



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

M. J. D. Bosdet, W. E. Piers,\* T. S. Sorensen, M. Parvez  
**10a-Aza-10b-borapyrrenes: Heterocyclic Analogues of Pyrene with Internalized BN Moieties**

M. Lingenfelder,\* G. Tomba, G. Costantini, L. C. Ciacchi, A. De Vita, K. Kern  
**Tracking the Chiral Recognition of Adsorbed Dipeptides at the Single-Molecule Level**

H. Miyamura, R. Matsubara, Y. Miyazaki, S. Kobayashi\*  
**Aerobic Oxidation of Alcohols at Room Temperature under Atmospheric Conditions Catalyzed by Reusable Gold Nano-clusters Stabilized by Benzene Rings of Polystyrene Derivatives**

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**

Nanowissenschaften:  
 Pilieri ausgezeichnet **2402**

Katalyse:  
 Preise für Dixneuf **2402**

Theoretische Chemie:  
 Kutzelnigg geehrt **2402**

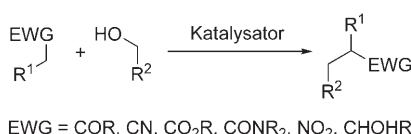
Frontiers in Crystal Engineering  
 Cyclodextrins and Their Complexes

Edward R. T. Tiekkink, Jagadese Vittal  
 Helena Dodziuk

**Bücher**  
 rezensiert von H. Krautscheid **2403**  
 rezensiert von F. Djedaini-Pillard,  
 V. Bonnet **2404**

Rückgrat	Erkennungs-elemente	informations-tragende Oligomere
Zucker-phosphat	Purine + Pyrimidine	RNA, DNA, p-RNA, TNA, ...
Oligo(dipeptid)/Oligo(dipeptoid)	Triazine	?
Oligo(dipeptid)	5-Aminopyrimidine	?

**Eine andere Welt:** Das zentrale Thema der präbiotischen Chemie ist die Suche nach Prozessen, die unbelebte organische Materie in biologische Systeme umwandeln. Jüngste experimentelle Arbeiten befassten sich mit informationstragenden Oligomeren als möglichen Ursystemen, die sich in ihrer Rückgratstruktur und ihren Erkennungselementen von den Nucleinsäuren unterscheiden.



**Kurz ausgeborgt:** Der Wasserstoff-Auto-transfer („Wasserstoff-Ausleihe“) umfasst als Reaktionsschritte eine Wasserstoff-abstraktion, eine C-C-Kupplung und eine Wasserstoffanlagerung. Mithilfe dieser Sequenz gelingt die Alkylierung von Nukleophilen mit primären Alkoholen als Elektrophilen (siehe Schema; EWG = elektronenziehende Gruppe). Die Reaktion verläuft mit hohen chemischen Ausbeuten und Atomeffizienzen, und als einziges Beiprodukt entsteht Wasser.

## Highlights

### Präbiotische Chemie

J. D. Sutherland\* **2406 – 2408**

Die Suche nach einem genetischen Ursystem: jenseits RNA-verwandter Strukturen

## Kurzaufsätze

### Syntheseverfahren

G. Guillena, D. J. Ramón,\*  
 M. Yus\* **2410 – 2416**

C-C-Kupplungen mit Alkoholen als Elektrophilen: der Wasserstoff-Auto-transfer

## Aufsätze

### Molekulare Erkennung

G. V. Oshovsky, D. N. Reinhoudt,  
W. Verboom\* **2418–2445**

Supramolekulare Chemie in Wasser



**Man hat sich zum Fressen gern:** Ganz so rabiat wie im Schema geht es bei der supramolekularen Chemie in wässrigen Medien nicht zu. Doch auch in Gegenwart von konkurrierenden, polaren Lösungsmitteln können feste Wirt-Gast-Komplexe

entstehen, die den Produkten natürlicher Aggregationsprozesse in wässrigem Milieu ähnlich sind. Vielfältige Beispiele verdeutlichen die Prinzipien der beteiligten Komplexierungs- und Selbstorganisationsvorgänge.

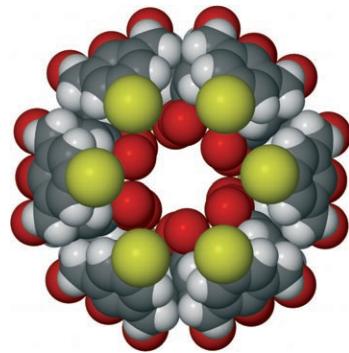
## Zuschriften

### Calixarene

R. M. McKinlay,  
J. L. Atwood\* **2446–2449**

 A Hydrogen-Bonded Hexameric Nanotoroidal Assembly

**Mmm, Donuts!** Sechs Calix[4]arenemoleküle bilden mithilfe von Wasserstoffbrücken eine große, hexamere, ringförmige Struktur (siehe Bild; Br gelb, O rot, C grau, H weiß). Das Donut-Gebilde hat im festen Zustand eine bemerkenswerte strukturelle Ähnlichkeit mit Cucurbit[6]uril und kann deshalb als ein nichtkovalentes Analogon gesehen werden.

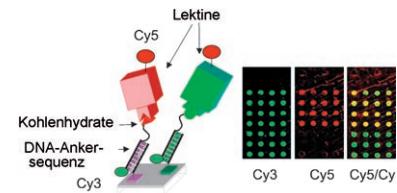


### Kohlenhydrat-Mikroarrays

Y. Chevrolot,\* C. Bouillon, S. Vidal,  
F. Morvan, A. Meyer, J.-P. Cloarec,  
A. Jochum, J.-P. Praly, J.-J. Vasseur,  
E. Souteyrand **2450–2454**

 DNA-Based Carbohydrate Biochips:  
A Platform for Surface Glyco-Engineering

**Hoch empfindliche Chips:** Eine Anordnung von Oligonukleotid-Kohlenhydrat-Konjugaten, die auf einem DNA-Chip hybridisiert sind, kann für die Immobilisierung von Oligosacchariden bei extrem niedrigen Konzentrationen genutzt werden ( $1 \mu\text{M}$ ). Für Lektin lag die untere Nachweisgrenze des Systems bei 2–20 nm. Die relative Oberflächendichte der Konjugate wurde anhand der Cy3-Fluoreszenz bestimmt.



### Glycosylierungsanalyse

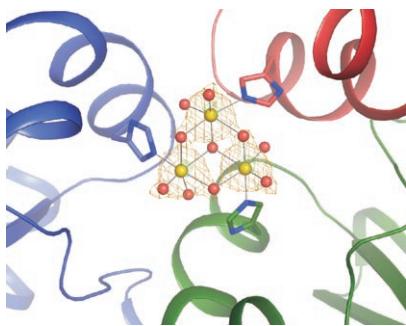
M. D. Sørensen, R. Martins,  
O. Hindsgaul\* **2455–2459**

 Assessing the Terminal Glycosylation of a Glycoprotein by the Naked Eye

**Ein rotes Signal:** Bei der Behandlung eines Glycoproteins mit  $\beta$ -Galactosidase wird endständige Galactose (Gal) freigesetzt, die von hydroxylaminierten Glaskugelchen eingefangen wird. Das neuartige rot fluoreszierende Reagens TMR-B bindet an



immobilisiertes Gal, was zu einer hellroten Farbe der Kugelchen führt, wobei die Farbintensität proportional zur Gal-Menge ist. Gln: GlcNAc, M: Man, SA: Sialinsäure, TMR: Tetramethylrhodamin.



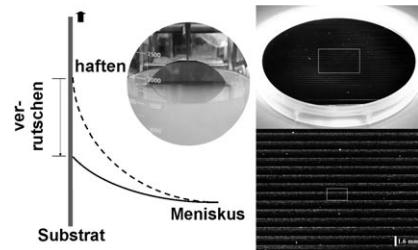
**Erzeugen und schützen:** Die Hohlraumhülle eines Molybdän/Wolfram-Speicherproteins fungiert als polytoper Wirt für eine Vielzahl an Polyoxowolframatgästen, von denen die meisten nichtkovalent gebunden sind und als einzelne getrennte Cluster erscheinen (einer ist gezeigt: gelb W, rot O, Band: Protein), während ihre Bildung durch die spezifischen Funktionalitäten der Proteintaschen bestimmt wird.

## Metallspeicherproteine

J. Schemberg, K. Schneider, U. Demmer, E. Warkentin, A. Müller,\* U. Ermler\* **2460–2465**

Towards Biological Supramolecular Chemistry: A Variety of Pocket-Templated, Individual Metal Oxide Cluster Nucleations in the Cavity of a Mo/W-Storage Protein

**Eintauchen, haften, rutschen:** Die Tauchbeschichtung, ein gängiger industrieller Prozess zur Herstellung dünner Filme, wurde verwendet, um Nanodrähte mithilfe der Haft-Rutsch-Bewegung des Lösungsmittelmeniskus auszurichten. Nanodrähte können so in vorgegebenem Abstand auf ein großes Substrat „gedrückt“ werden (siehe Bild), was entsprechende Funktionseinheiten einfach zugänglich macht.

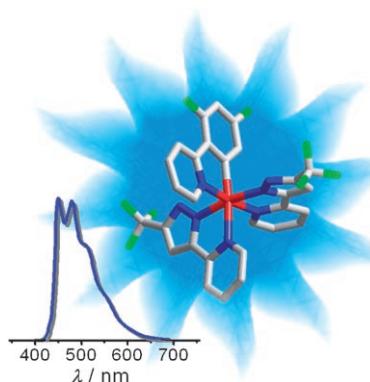


## Musterbildungstechniken

J. Huang, R. Fan, S. Connor, P. Yang\* **2466–2469**

One-Step Patterning of Aligned Nanowire Arrays by Programmed Dip Coating

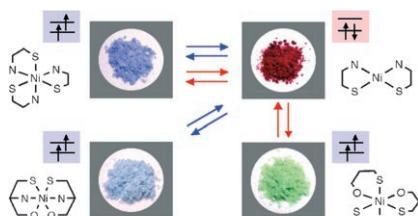
**In der Wolle gefärbt blau:** Blau phosphoreszierende organische Leuchtdioden wurden mit einem Ir<sup>III</sup>-Dotierungsmittel hergestellt (siehe Bild; grau C, blau N, rot Ir, grün F). Im Ir-Komplex ist der Metall-Ligand-Charge-Transfer-Beitrag größer und damit die Strahlungslbensdauer des angeregten Zustands kürzer. Die maximale äußere Quantenausbeute der Funktionseinheit ist 8.5 %, und die Hauptemission liegt bei etwa 450 nm.



## Lumineszenz

C.-H. Yang, Y.-M. Cheng, Y. Chi,\* C.-J. Hsu, F.-C. Fang, K.-T. Wong, P.-T. Chou,\* C.-H. Chang, M.-H. Tsai, C.-C. Wu\* **2470–2473**

Blue-Emitting Heteroleptic Iridium(III) Complexes Suitable for High-Efficiency Phosphorescent OLEDs



**Rot, blau, grün im Wechsel:** Aus dem roten Ni<sup>II</sup>Au<sup>I</sup>-Komplex mit quadratisch-planarer NiN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Konfiguration entsteht durch pH-Senkung ein grüner oktaedrischer NiO<sub>3</sub>S<sub>3</sub>-Komplex (siehe Schema; rote Pfeile zeigen pH-Änderungen an). Eine Erhöhung des Ni/Au-Verhältnisses (blaue Pfeile) führt zum hellblauen oktaedrischen NiN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Komplex; pH-Erhöhung oder eine Verringerung von Ni/Au ergibt die blaue oktaedrische NiN<sub>3</sub>S<sub>3</sub>-Konfiguration.

## Koordinationschemie

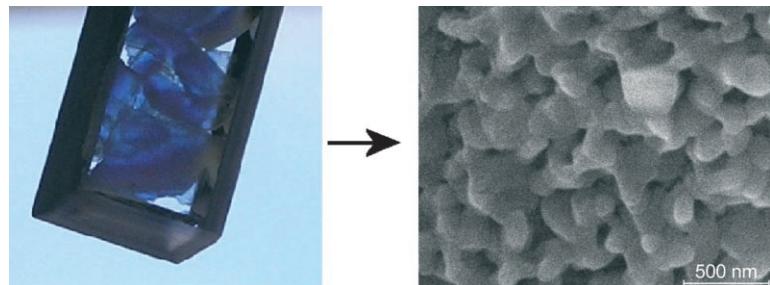
M. Taguchi, A. Igashira-Kamiyama, T. Kajiwara, T. Konno\* **2474–2477**

A Nickel(II) Gold(I)  $\alpha$ -Penicillamate Coordination System with Multiple Switching in Color, Magnetism, and Chirality

## Metallorganisches Amphiphil

S. Polarz,\* R. Regenspurger,  
J. Hartmann **2478–2482**

Self-Assembly of Methylzinc–Polyethylene Glycol Amphiphiles and Their Application to Materials Synthesis



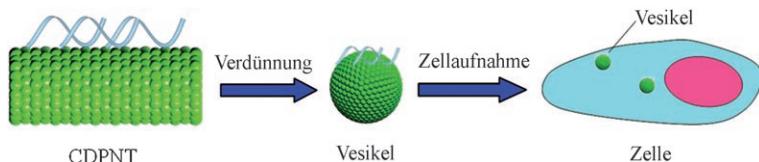
Eine neue Art von Amphiphilen mit metallorganischer Kopfgruppe, einem Alkylzinkalkoxid, bildet durch Selbstorganisation  $[\text{MeZnOPEG}_n]$ -Gele (PEG: Poly-

ethylenglycol;  $n=400$ ; Bild links), die wiederum als Vorstufe für die Herstellung von nanoporösem ZnO (rechts) dienen können.

## Bionanotechnologie

X. Yan, Q. He, K. Wang, L. Duan, Y. Cui,  
J. Li\* **2483–2486**

Transition of Cationic Dipeptide Nanotubes into Vesicles and Oligonucleotide Delivery



**Passwort? – Vesikel!** Ein kationisches Dipeptid lagert sich bei physiologischen pH-Werten zu Nanoröhren zusammen. Diese kationischen Dipeptidnanoröhren (CDPNTs) wandeln sich beim Verdünnen

einer Dispersion spontan in Vesikel um und können dadurch Einzelstrang-DNA über die Membran in HeLa-Zellen transportieren (siehe Schema).

## Helicale Strukturen

H. Katagiri, Y. Tanaka, Y. Furusho,\*  
E. Yashima\* **2487–2491**

Multicomponent Cylindrical Assemblies Driven by Amidinium–Carboxylate Salt-Bridge Formation

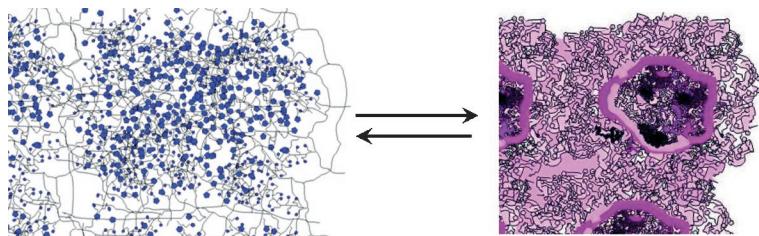
**Eine unerwartete Wendung:** Drei chirale amidinfunktionalisierte Stränge und zwei Benzoltricarbonsäuremoleküle bilden Amidinium-Carboxylat-Salzbrücken aus, wobei ein zylindrischer 3:2-Komplex mit definierter Helicität entsteht. Ein verwandter zylindrischer 4:2-Komplex aus zwei Zinkporphyrineinheiten und vier chiralen Strängen verdreht sich beim Einschluss von 4,4'-Bipyridin durch dessen Koordination an die Zinkzentren in eine Richtung (siehe Bild).



## Poröse Materialien

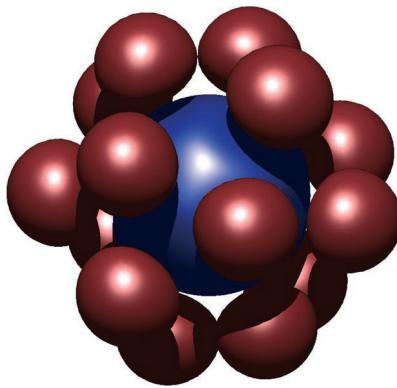
F. Yan, J. Texter\* **2492–2495**

Solvent-Reversible Poration in Ionic Liquid Copolymers



**Mal offen, mal geschlossen:** Bei der Polymerisation von Mikroemulsionen, die durch Tenside auf der Basis von ionischen Flüssigkeiten stabilisiert sind, entstehen vernetzte Polymergele, die durch Anionenaustausch bei der ionischen Flüssigkeit in

poröse Polymere überführt werden können. Deren Eintauchen in organische Lösungsmittel ergibt wieder Polymergele, und das Eintauchen dieser Gele in Wasser liefert dann wieder die porösen Polymere (siehe Schema).

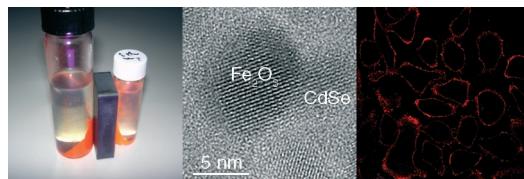


**Das Gregory-Newton-Problem** sich berührender harter Kugeln kann – auf die Chemie übertragen – folgendermaßen formuliert werden: Was ist die höchstmögliche Koordinationszahl eines Atoms? Quantenchemische First-Principles-Simulationen der  $\text{Pb}^{2+}$ -He-Wechselwirkungen führten zu einem erstaunlich stabilen  $\text{PbHe}_{15}^{2+}$ , in dem sich alle He-Atome in der ersten Koordinationssphäre befinden. Im Bild ist das HOMO dieses Ions zu sehen.

## Koordination in der Gasphase

A. Hermann, M. Lein,  
P. Schwerdtfeger\* **2496–2499**

The Search for the Species with the Highest Coordination Number



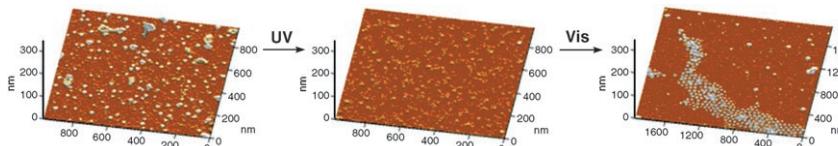
**Difunktionelle Nanokomposite** aus halbleitenden und magnetischen Nanopartikeln interessieren in biologischen Anwendungen zum Markieren, zur Bildgebung und zum Trennen von Zellen. Deshalb wurde ein Nanokompositssystem aus magnetischen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln

und CdSe-Quantenpunkten, das Superparamagnetismus mit einstellbaren Emissionseigenschaften vereint, für die Markierung der Membranen unterschiedlicher lebender Zellen entwickelt (siehe Bild).

## Nanokomposite

S. T. Selvan, P. K. Patra, C. Y. Ang,  
J. Y. Ying\* **2500–2504**

Synthesis of Silica-Coated Semiconductor and Magnetic Quantum Dots and Their Use in the Imaging of Live Cells



**Der reversible Bruch und die erneute Bildung** von Blockcopolymer-Micellen wurden rasterkraftmikroskopisch verfolgt (siehe Bild). Ein eingekapselter hydrophober Farbstoff konnte durch UV-

Bestrahlung aus den ursprünglichen Micellen freigesetzt werden und lagerte sich überraschend bei der Regenerierung der Micellen durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht teilweise wieder ein.

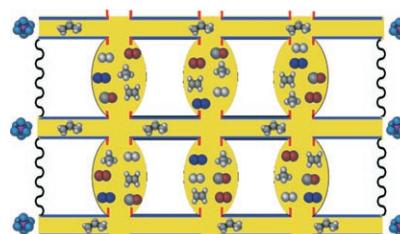
## Polymermicellen

H.-i. Lee, W. Wu, J. K. Oh, L. Mueller,  
G. Sherwood, L. Peteanu, T. Kowalewski,  
K. Matyjaszewski\* **2505–2509**

Light-Induced Reversible Formation of Polymeric Micelles



**Speicherplatz:** Ein Molekularsieb mit einstellbarer Maschenweite, in dem Dreierschichten zu einem graphitischen metallorganischen Gerüst gepackt sind, wurde hergestellt und charakterisiert. Durch temperaturgesteuertes Öffnen und Schließen der Maschen können zwei oder mehr beliebige Gase mit kinetischen Durchmessern zwischen 2.9 und 5.0 Å mithilfe hydrophober Gaspeicherkammern getrennt werden (siehe Bild).



## Mikroporöse Materialien

S. Ma, D. Sun, X.-S. Wang,  
H.-C. Zhou\* **2510–2514**

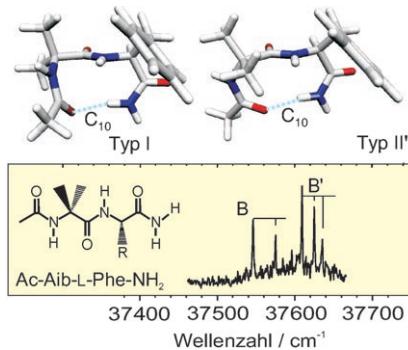
A Mesh-Adjustable Molecular Sieve for General Use in Gas Separation



## Konformationsanalyse

V. Brenner, F. Piuzzi, I. Dimicoli,  
B. Tardivel, M. Mons\* — 2515–2518

 Chirality-Controlled Formation of  $\beta$ -Turn Secondary Structures in Short Peptide Chains: Gas-Phase Experiment versus Quantum Chemistry

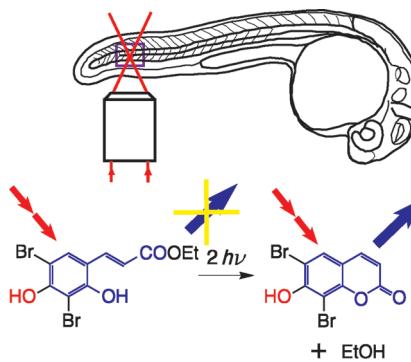


Die spontane Bildung von Sekundärstrukturen ( $\beta$ -Schleifen) bei einzelnen blockierten Dipeptiden in der Gasphase wurde durch Laser-Spektroskopie nach Überschallexpansion und quantenchemische Rechnungen untersucht. Die beiden stabilsten berechneten  $\beta$ -Schleifen I und II' eines der Dipeptide konnten den im Nah-UV-Spektrum identifizierten Spezies B und B' zugeordnet werden (siehe Bild).

## Photoaktivierbare Verbindungen

N. Gagey, P. Neveu,  
L. Jullien\* — 2519–2521

 Two-Photon Uncaging with the Efficient 3,5-Dibromo-2,4-dihydroxycinnamic Caging Group

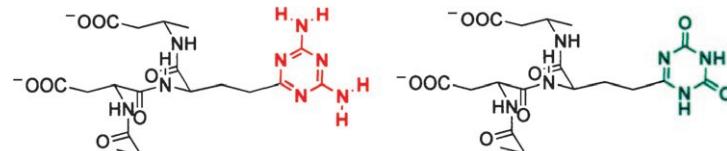


Eine optische Spritze für den Transport eines Substrats *in vivo* beruht auf der lichtaktivierbaren 3,5-Dibromo-2,4-dihydroxycinnamsäure-Gruppe. Eine Zweiphotonenanregung setzt das Substrat (hier Ethanol) frei; dabei entsteht ein fluoreszierendes Cumarinderivat, mit dessen Hilfe die Konzentration an freigesetztem Substrat ermittelt werden kann. Mit einem fokussierten Laser gelingt die gezielte Freisetzung in einzelnen Zellen (schematisch für ein Zebrafischembryo gezeigt).

## VIP Basenpaarung

G. K. Mittapalli, K. R. Reddy, H. Xiong,  
O. Munoz, B. Han, F. De Riccardis,  
R. Krishnamurthy,\*  
A. Eschenmoser\* — 2522–2529

 Mapping the Landscape of Potentially Primordial Informational Oligomers: Oligodipeptides and Oligodipeptoids Tagged with Triazines as Recognition Elements

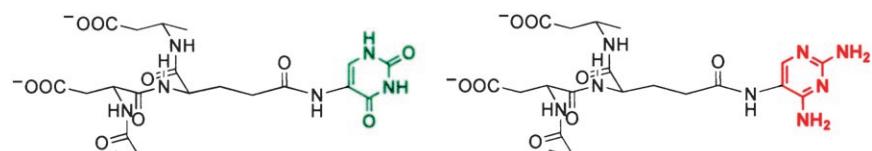


**Paarbildung:** Oligodipeptid-, Oligodesoxydipeptid- oder Oligodipeptoidgerüste, die mit dem 2,4-Diaminotriazinkern markiert wurden, bilden starke Paare mit komplementärer DNA und RNA. Der 2,4-Dioxotriazinkern fungiert dagegen in diesen Systemen nicht als Nucleobase.

## VIP Basenpaarung

G. K. Mittapalli, Y. M. Osornio,  
M. A. Guerrero, K. R. Reddy,  
R. Krishnamurthy,\*  
A. Eschenmoser\* — 2530–2536

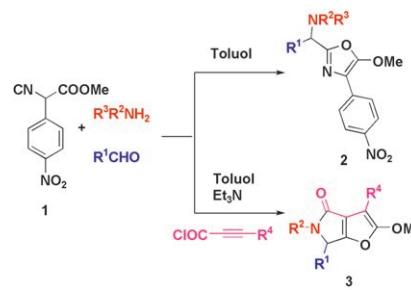
 Mapping the Landscape of Potentially Primordial Informational Oligomers: Oligodipeptides Tagged with 2,4-Disubstituted 5-Aminopyrimidines as Recognition Elements



**Krass verschieden:** 2,4-Dioxo- und 2,4-Diamino-5-aminopyrimidinkerne, die an Oligodipeptidgerüste gebunden sind, unterscheiden sich in ihrer Fähigkeit zur Basenpaarung umgekehrt wie entsprechende Triazinderivate. Das Verhalten der

beiden heterocyclischen Systeme weist auf eine bemerkenswerte Korrelation zwischen der Paarungsstärke und den  $\Delta pK_a$ -Werten von Paaren komplementärer Basen hin.

**Einfacher Ansatz, komplexe Produkte:** Die Reaktivität von  $\alpha$ -Isocyanacetaten kann abgestimmt werden, indem man die Acidität der  $\alpha$ -C-H-Bindung gegen die Nucleophilie der konjuguierten Base moduliert. Das  $\alpha$ -(*p*-Nitrophenyl)- $\alpha$ -isocyanacetat **1** konnte als Substrat für die einfache Dreikomponentensynthese von 5-Methoxyoxazolen **2** und die Vierkomponentensynthese von Europyrrolonen **3** genutzt werden.  $R^1, R^2, R^3$  = Alkyl, Aryl, Benzyl;  $R^4$  = Aryl.



## Synthesemethoden

D. Bonne, M. Dekhane,  
J. Zhu\* 2537–2540

Modulating the Reactivity of  
 $\alpha$ -Isocyanacetates: Multicomponent  
Synthesis of 5-Methoxyoxazoles and  
Euopyrrolones

**Ein Radikalsynthon:** Die nucleophile (Phenylthio)difluormethylierung von (*R*)-*N*-(*tert*-Butylsulfinyl)iminen mit **1**, einem Difluormethylenradikal anion-Äquivalent, liefert die Produkte in guten Ausbeuten und mit hoher Diastereoselektivität (d.r.  $\geq 98:2$ ). Die erhaltenen  $PhSCF_2$ -substituierten Sulfinamide können durch intramolekulare radikalische Cyclisierung in chirale 2,4-*trans*-disubstituierte 3,3-Difluorpyrrolidine überführt werden.



## Difluormethylenierung

Y. Li, J. Hu\* 2541–2544

Stereoselective Difluoromethylation  
Using  $Me_3SiCF_2Ph$ : Synthesis of Chiral  
2,4-Disubstituted 3,3-Difluoropyrrolidines

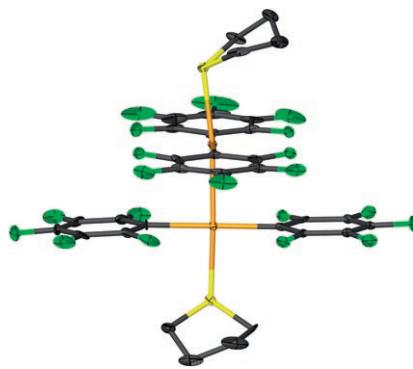


**Ein Hinweis der Natur:** Kann das bicyclische Acetalgerüst, das in vielen strukturell verschiedenen, biologisch aktiven Naturstoffen vorkommt, als bevorzugtes Gerüst gelten? Einige niedermolekulare Derivate mit diesem Gerüst wurden zu potenziell oral bioverfügbaren Leitsubstanzen weiterverarbeitet, und erste biologische Tests lieferten ermutigende Ergebnisse.

## Wirkstoffdesign

L.-G. Milroy, G. Zinzalla, G. Prencipe,  
P. Michel, S. V. Ley,\* M. Gunaratnam,  
M. Beltran, S. Neidle 2545–2548

Chemical Variation of Natural-Product-Like Scaffolds: Design, Synthesis, and Biological Activity of Fused Bicyclic Acetal Derivatives



**Eine goldene Gelegenheit** wurde ergriffen, um eine nicht überbrückte zweikernige Gold(II)-Verbindung,  $[Au_2(C_6F_5)_4(tht)_2]$  ( $tht$  = Tetrahydrothiophen), ohne stabilisierende Chelatliganden herzustellen (siehe Bild; Au orange, S gelb, F grün, C schwarz) und die an dieser Umwandlung beteiligten Gold(I)- und Gold(III)-Komplexe kristallographisch zu charakterisieren. Der Gold(III)-Komplex zeigt in Lösung eine einzigartige Umordnung der Liganden.

## Goldverbindungen

J. Coetze, W. F. Gabrielli, K. Coetze,  
O. Schuster, S. D. Nogai, S. Cronje,  
H. G. Raubenheimer\* 2549–2552

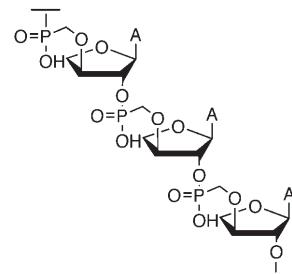
Structural Studies of Gold(I, II, and III) Compounds with Pentafluorophenyl and Tetrahydrothiophene Ligands

## Synthetische Biologie

M. Renders, G. Emmerechts, J. Rozenski, M. Krcmerová, A. Holý, P. Herewijn\* **2553–2556**

 Enzymatic Synthesis of Phosphonomethyl Oligonucleotides by Therminator Polymerase

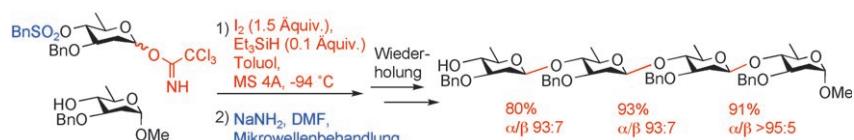
**Ein Terminator als Held** bei der enzymatischen Produktion von Phosphonomethyl-Threosyl-Oligonucleotiden mit nichtnatürlicher 3'-2'-Verknüpfung (siehe Bild): Die Therminator-Polymerase scheint die Kondensation von Diphosphatderivaten von Nucleosiden zu modifizierten Oligomeren allgemein zu katalysieren. Solche Oligonucleotide sind für die synthetische Biologie wegen ihrer stabilen Phosphonatbrücke wichtig.



## Oligosaccharide

H. Tanaka,\* A. Yoshizawa, T. Takahashi\* **2557–2559**

 Direct and Stereoselective Synthesis of  $\beta$ -Linked 2,6-Deoxyoligosaccharides



**Kurz und süß:** Die im Schema beschriebene Glycosidierung von 2-Desoxyglycosylimidaten mit I<sub>2</sub> (Bn = Benzyl, MS = Molekularsieb) verläuft glatt und liefert selektiv die entsprechenden  $\beta$ -verknüpften 2-Desoxyglycoside in ausge-

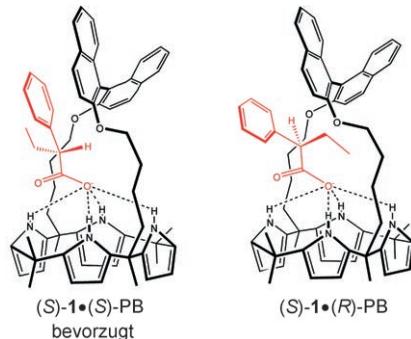
zeichneter Ausbeute. Diese Kupplungsmethode ließ sich für die Synthese vieler  $\beta$ -verknüpfter Oligosaccharide mit 2,6-Didesoxy- und 2,3,6-Tridesoxyglycosid-einheiten anpassen.

## Enantioselektive Anionenbindung

H. Miyaji, S.-J. Hong, S.-D. Jeong, D.-W. Yoon, H.-K. Na, J. Hong, S. Ham, J. L. Sessler, C.-H. Lee\* **2560–2563**

 A Binol-Strapped Calix[4]pyrrole as a Model Chirogenic Receptor for the Enantioselective Recognition of Carboxylate Anions

**In der Brücke steckt die Tücke:** Chirale Calix[4]pyrrole **1** mit einer (R)- oder (S)-Binol-Brücke über eine Seite des Tetrapyrrolrings (siehe Bild) wurden synthetisiert und charakterisiert. Die Systeme binden chirale Carboxylatanionen (rot) selektiv und mit hoher Affinität in Acetonitril unter gleichzeitiger Enantiomeren-diskriminierung. PB = 2-Phenylbutyrat.

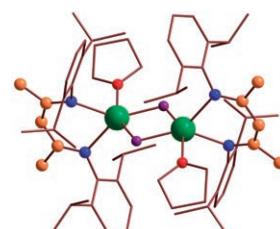


## Calciumverbindungen

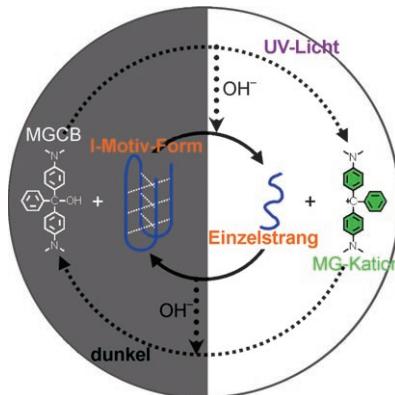
S. Nembenna, H. W. Roesky,\* S. Nagendran, A. Hofmeister, J. Magull, P.-J. Wilbrandt, M. Hahn **2564–2566**

 A Well-Defined Hydrocarbon-Soluble Calcium Monofluoride,  $\{[\text{LCaF}(\text{thf})_2]\}_2$ : The Application of Soluble Calcium Derivatives for Surface Coating

**Durchsichtige Hölle:** Ein in Kohlenwas-serstoffen lösliches dimeres Calcium-monofluorid wurde hergestellt (siehe Struktur; grün Ca, violett F, rot O, blau N, orange C). Diese Verbindung kann als Vorstufe für die Erzeugung dünner Schichten aus transparentem CaF<sub>2</sub> durch Tauchbeschichtung bei Raumtemperatur dienen.



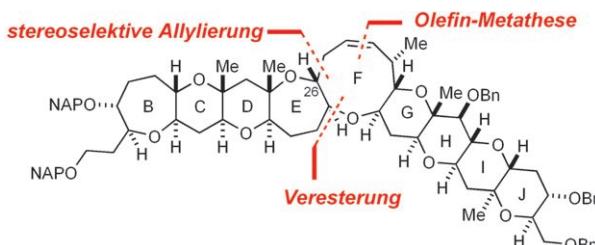
**DNA-Schalter:** Durch die Kombination mit einem reversiblen, durch Bestrahlung auslösbarer pH-Sprung gelang der photoinduzierte Wechsel einer DNA-Konformation zwischen I-Motiv- und Knäuelstrukturen (siehe Bild; MGCB: Malachitgrün-Carbinolbase, MG: Malachitgrün). Der Schaltvorgang konnte mehrmals wiederholt werden.



## DNA-Konformationen

H. Liu, Y. Xu, F. Li, Y. Yang, W. Wang, Y. Song, D. Liu\* ————— 2567–2569

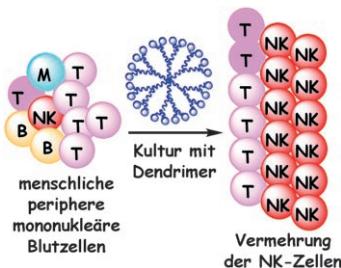
Light-Driven Conformational Switch of i-Motif DNA



**Cyclische Ether noch und noch:** Die zentralen Elemente einer hochkonvergenten Synthese des nonacyclischen Polyethergerüsts der Gambierinsäuren A und C sind die Verknüpfung der BCD- und GHIJ-Ringsysteme durch Veresterung, der

Aufbau des E-Rings in Form eines Lactons, eine stereoselektive Allylierung zur Erzeugung des C26-Stereozentrums und die Bildung des F-Rings durch Ringschlussmetathese (siehe Schema; Bn: Benzyl, NAP: 2-Naphthylmethyl).

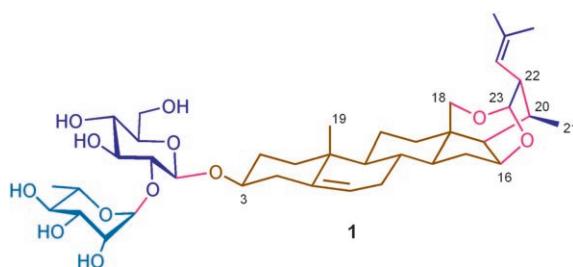
**Nichtnatürlich geborene Killer:** Die Zugabe von phosphorhaltigen Dendrimeren mit Phosphonat-Endgruppen zu Kulturen menschlicher peripherer mononukleärer Blutzellen (weiße Blutzellen) regt die selektive Vermehrung funktioneller natürlicher Killer (NK)-Zellen stark an (siehe Bild), die eine Schlüsselrolle bei der Immunität gegen Krebs spielen. Sowohl die Erzeugung des Dendrimers als auch die Art der Endgruppen sind wichtige Kriterien für die Aktivität.



## Zellvermehrung

L. Griffe, M. Poupot, P. Marchand, A. Maraval, C.-O. Turrin, O. Rolland, P. Métivier, G. Bacquet, J.-J. Fournié, A.-M. Caminade,\* R. Poupot,\* J.-P. Majoral\* ————— 2575–2578

Multiplication of Human Natural Killer Cells by Nanosized Phosphonate-Capped Dendrimers



**Das kondensierte Gerüst** von Candicanol A (1), einem potenzen Tumortheraeutikum mit einzigartiger Differenzierung, wurde nun ausgehend von billigen

Reaktanten aufgebaut. Verbindung 1 könnte als Leitstruktur für die Synthese von Tumortheraeutikum mit neuem Wirkmechanismus dienen.

## Naturstoffsynthese

P. Tang, B. Yu\* ————— 2579–2582

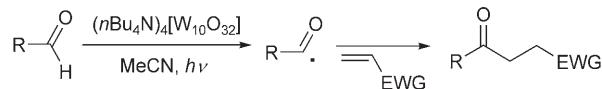
Total Synthesis of Candicanol A, a Potent Antitumor Saponin with a Rearranged Steroid Side Chain



## Synthesemethoden

S. Esposti, D. Dondi, M. Fagnoni,\*  
A. Albini 2583–2586

 Acylation of Electrophilic Olefins through Decatungstate-Photocatalyzed Activation of Aldehydes



**Mit Wolfram und Lampe:** Einen Zugang zu Ketonen bietet die photokatalytische Erzeugung von Acylradikalen aus Aldehyden und deren Abspaltung mit äquimolaren Mengen elektrophiler Alkene. Die Photokatalyse mit Tetrabutylammonium-

decarbonylat ist auch bei niedrigen Temperaturen (–20 bis –50 °C) effektiv, was die Decarbonylierung der Radikale minimiert und die Acylierung mit hoch substituierten Aldehyden ermöglicht.

## Kreuzkupplung

Z. Liu, R. C. Larock\* 2587–2590

 Palladium-Catalyzed, Sequential, Three-Component Cross-Coupling of Aryl Halides, Alkynes, and Arynes



**Traute „Dreisamkeit“:** Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen in hoher Ausbeute bei der ersten palladiumkatalysierten, sequenziellen Dreikomponentenkupplung von Alkinen und

Arinen mit Arylhalogeniden (siehe Schema). Dieser Prozess scheint über die katalytische schrittweise Carbopalladierung eines Alkins und eines Arins zu den Dreikomponentenprodukten zu führen.

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



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

## Wer? Was? Wo? ande Chem 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](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

## Service

**Stichwortregister** 2592

**Autorenregister** 2593

**Vorschau** 2595

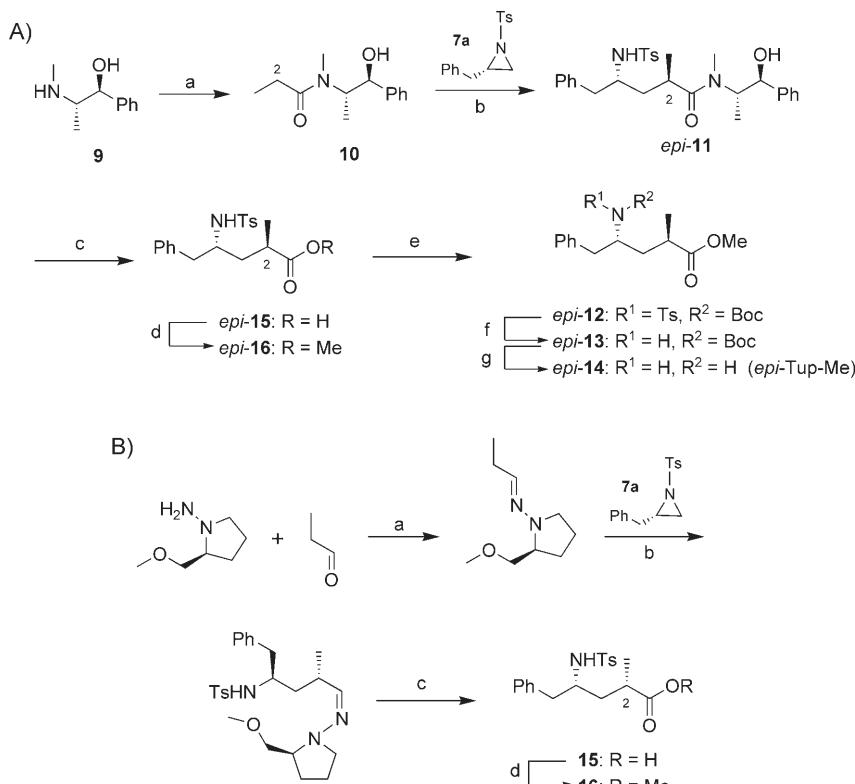


**Weitere Informationen zu  
ChemMedChem  
finden Sie auf  
[www.chemmedchem.org](http://www.chemmedchem.org)**

# Berichtigungen

A recent evaluation of the biological activity of the tubulysin U and V diastereomers, shown in the Experimental Section and Supporting Information of our recent Communication, suggest that the wrong diastereomers were selected for data presentation. Re-evaluation of the other diastereomers obtained confirmed that the assignment of the tubuvaline spectra shown in the Supporting Information therein need to be inverted. More importantly, it appears that the synthesis of the first building block, tubuphenylalanine (Tup), shown in Schème 2 therein and in line with the procedure and assignment reported by Vicario et al.,<sup>[1]</sup> does not give the diastereomer shown but rather its C2 epimer as the major product (see revised Schème 2 below, part A). Careful repetitions of the synthesis of Tup using the original unmodified procedure of Vicario et al. or our variation and also using different batches of the auxiliary to exclude mislabeled reagents always led to production of the wrong C2 diastereomers **epi-11–epi-16** as the major components, with only some of the correct diastereomers (**11–16**) formed.

To be absolutely sure that the obtained stereochemistry is different from that expected from the report of Vicario et al.,<sup>[1]</sup> we also synthesized **15** and **16** again through a different pathway, using Enders' SAMP as auxiliary. This approach gave the correct diastereomer of the common intermediate **15** in four steps (Schème 2 B).<sup>[2]</sup> In the meantime the syntheses by the groups of Ellman<sup>[3]</sup> and Zanda<sup>[4]</sup> also emanated, and comparison of the specific rotation values of **14** and **epi-14** with those reported by Zanda



**Schema 2.** A) Synthesis of the methyl ester of *epi*-tubuphenylalanine (*epi*-Tup) as the major product by the pseudoephedrine route. Reagents and conditions: a) Propionic anhydride, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; b) 1. LDA, LiCl, THF, -78°C; 2. (S)-(+)-2-benzyl-1-(toluene-4-sulfonyl)aziridine, THF, -20°C (Tup is only formed as a minor isomer in step b); c) 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/dioxane, reflux; d) MeOH, conc. HCl, reflux; e) Boc<sub>2</sub>O, DMAP, CH<sub>3</sub>CN; f) Mg (powder), MeOH, ultrasound; g) 4N HCl in dioxane. B) Synthesis of Tup derivatives **15** and **16** using Enders' SAMP auxiliary to give the correct diastereomer as the major product. Reagents and conditions: a) neat, 99%; b) 1. LDA, 0°C; 2. (S)-(+)-2-benzyl-1-(toluene-4-sulfonyl)aziridine, THF, -100°C → RT, 85% major isomer (separated and processed further); c) 1. O<sub>3</sub>, acetone, -78°C; 2. Jones reagent, -78°C → RT, 55%; d) CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O/MeOH, 100%. Ts: toluene-4-sulfonyl, Boc: *tert*-butyloxycarbonyl, SAMP: (S)-(-)-1-amino-2-methoxymethylpyrrolidine, LDA: lithium diisopropylamide, Jones reagent: chromic acid in acetone.

## Total Synthesis of Tubulysin U and V

A. Dömling,\* B. Beck, U. Eichelberger, S. Sakamuri, S. Menon, Q.-Z. Chen, Y. Lu, L. A. Wessjohann\* **7393–7397**

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

DOI 10.1002/ange.200601259

and co-workers confirmed our findings. It appears that NMR spectroscopy is not ideal to determine the stereochemistry of Tup. Tup and its C2 epimer can display almost identical behavior and spectra, depending considerably on the conditions used. The same is true for the Tuv and Tup diastereomers and the final products, most of which often behave very similarly with respect to NMR spectroscopy and chromatography. Spectra of both Tup epimers and a mixed spectrum are provided in the Supporting Information herein. Vicario et al. used NMR spectroscopy, including *n*OE studies on a cyclized five-membered ring derivative, for their assignment. Specific rotation and X-ray analyses are more conclusive, but the relevant data were not known at the time of our first synthesis, which was based on analogy and the assignments in reference [1]. More details will be discussed in an upcoming full paper.

Experimental data for the correct diastereomers are hereby provided in the revised Supporting Information. The previously reported diastereomers also have been updated with the corrected names, stereochemical descriptors, and formulas. Finally, in Table 1, column 1, G should read H.

We thank Prof. G. Höfle and Dr. F. Sasse for the biological evaluation of the tubulysins, Prof. M. Zanda for providing reference spectra prior to publication of his manuscript<sup>[4]</sup> to additionally verify the correct diastereomers, and Dr. Simon Dörner and Gisela Schmidt (IPB) for experimental support. We apologize for any inconvenience caused by our misassignment.

- 
- [1] J. L. Vicario, D. Badia, L. Carrillo, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5801–5807.
  - [2] D. Enders, C. F. Janeck, G. Raabe, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3337–3345.
  - [3] H. M. Peltier, J. P. McMahon, A. W. Patterson, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16018–16019.
  - [4] M. Sani, G. Fossati, F. Huguenot, M. Zanda, *Angew. Chem.* **2007**, DOI: 10.1002/ange.200604557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, DOI: 10.1002/anie.200604557.
- 

A Highly Regio- and Stereoselective  
Vinylous Horner–Wadsworth–  
Emmons Route to Densely Substituted  
1,3-Butadienes

S. M. Date, S. K. Ghosh\* **390–392**

*Angew. Chem.* **2007**, *119*

DOI 10.1002/ange.200604013

---

Nach der Veröffentlichung ihrer Zuschrift wurden die Autoren auf einige Fehler aufmerksam. In Tabelle 2, Nr. 10, ist die R-Gruppe 3-Pyridyl, und Lit. [20] sollte auf Lit. [8h] verweisen. Die Autoren entschuldigen sich für diese Versehen.