



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

M. J. D. Bosdet, W. E. Piers,* T. S. Sorensen, M. Parvez
10a-Aza-10b-borapyrenes: 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:
 Pilen ausgezeichnet _____ **2402**

Katalyse:
 Preise für Dixneuf _____ **2402**

Autoren

Theoretische Chemie:
 Kutzelnigg geehrt _____ **2402**

Frontiers in Crystal Engineering
 Cyclodextrins and Their Complexes

Edward R. T. Tiekink, Jagadese Vittal
 Helena Dodziuk

Bücher

rezensiert von H. Krautscheid _____ **2403**

rezensiert von F. Djedāini-Pilard,
 V. Bonnet _____ **2404**

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

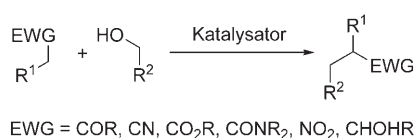
Eine andere Welt: Das zentrale Thema der präbiotischen Chemie ist die Suche nach Prozessen, die unbelebte organische Materie in biologische Systeme umwandeln. Jüngste experimentelle Arbeiten befassten sich mit informationstragenden Oligomeren als möglichen Ursystemen, die sich in ihrer Rückgratstruktur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

Highlights

Präbiotische Chemie

J. D. Sutherland* _____ **2406 – 2408**

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



Kurz ausgeborgt: Der Wasserstoff-Autotransfer („Wasserstoff-Ausleihe“) umfasst als Reaktionsschritte eine Wasserstoffabstraktion, 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.

Kurzaufsätze

Syntheseverfahren

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

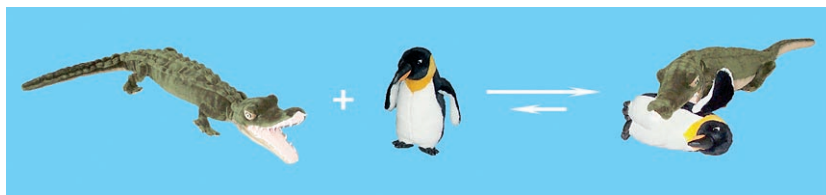
C-C-Kupplungen mit Alkoholen als Elektrophilen: der Wasserstoff-Autotransfer

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

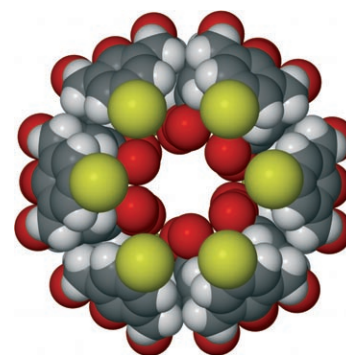
Calixarene

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



A Hydrogen-Bonded Hexameric Nanotoroidal Assembly

Mmm, Donuts! Sechs Calix[4]arenmoleküle 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.



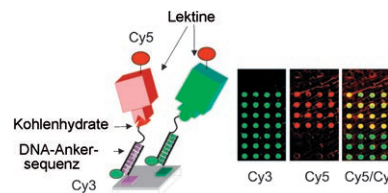
Kohlenhydrat-Mikroarrays

Y. Chevolot,* 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 Oligonucleotid-Kohlenhydrat-Konjugaten, die auf einem DNA-Chip hybridisiert sind, kann für die Immobilisierung von Oligosacchariden bei extrem niedrigen Konzentrationen genutzt werden (1 μM). Für Lektin lag die untere Nachweisgrenze des Systems bei 2–20 nM. Die relative Oberflächendichte der Konjugate wurde anhand der Cy3-Fluoreszenz bestimmt.

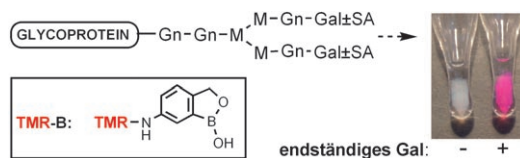


Glycosylierungsanalyse

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

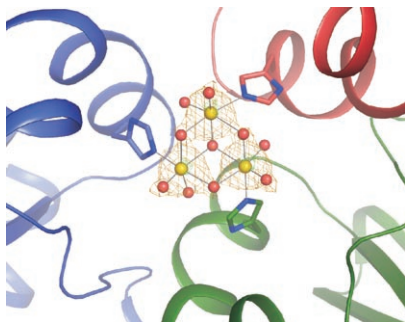


Assessing the Terminal Glycosylation of a Glycoprotein by the Naked Eye



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

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



Erzeugen und schützen: Die Hohlräumhülle 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.

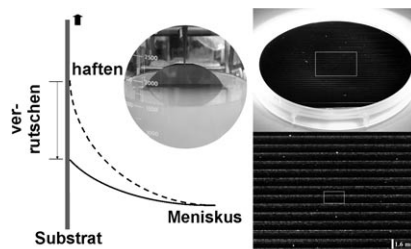
Metallspeicherproteine



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 Lösungsmittelmensiskus auszurichten. Nanodrähte können so in vorgegebenem Abstand auf ein großes Substrat „gedruckt“ werden (siehe Bild), was entsprechende Funktionseinheiten einfach zugänglich macht.



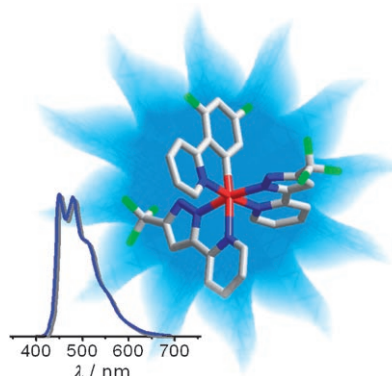
Musterbildungstechniken

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

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



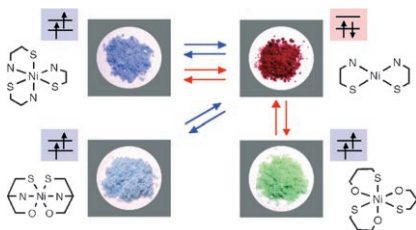
In der Wolle gefärbt blau: Blau phosphoreszierende organische Leuchtdioden wurden mit einem Ir^{III}-Dotierungsmittel hergestellt (siehe Bild; grau C, blau N, rot Ir, grün F). Im Ir-Komplex ist der Metall-Ligand-Charge-Transfer-Beitrag größer und damit die Strahlungslebensdauer des angeregten Zustands 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^{II}Au^I-Komplex mit quadratisch-planarer NiN₂S₂-Konfiguration entsteht durch pH-Senkung ein grüner oktaedrischer NiO₃S₃-Komplex (siehe Schema; rote Pfeile zeigen pH-Änderungen an). Eine Erhöhung des Ni/Au-Verhältnisses (blaue Pfeile) führt zum hellblauen oktaedrischen NiN₂O₂S₂-Komplex; pH-Erhöhung oder eine Verringerung von Ni/Au ergibt die blaue oktaedrische NiN₃S₃-Konfiguration.

Koordinationschemie

M. Taguchi, A. Igashira-Kamiyama, T. Kajiura, T. Konno* _____ **2474–2477**

A Nickel(II) Gold(I) D-Penicillamine Coordination System with Multiple Switching in Color, Magnetism, and Chirality

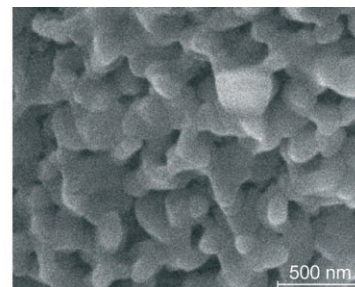
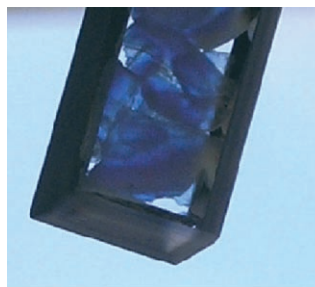


Metallorganisches Amphiphil

S. Polarz,* R. Regenspürger,
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 [MeZnOPEG_n]-Gele (PEG: Poly-

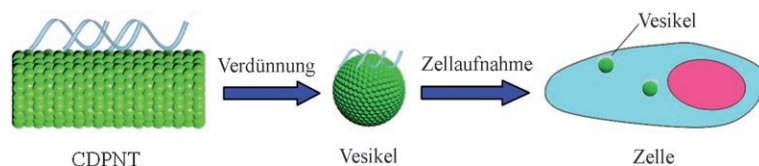
ethylenglycol; $n = 400$; Bild links), die wiederum als Vorstufe für die Herstellung von nanoporösem ZnO (rechts) dienen können.

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).

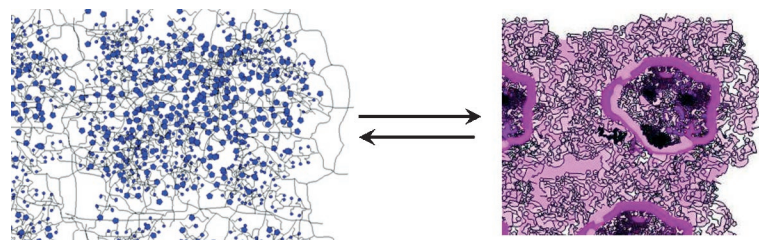


Poröse Materialien

F. Yan, J. Texter* ————— 2492 – 2495

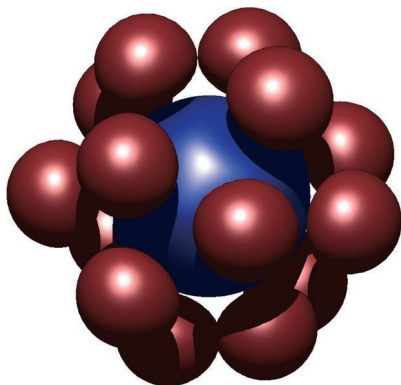


Solvent-Reversible Poration in Ionic Liquid Copolymers



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).

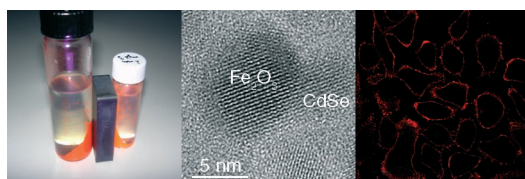


Das Gregory-Newton-Problem sich berührender harter Kugeln kann – auf die Chemie übertragen – folgendermaßen formuliert werden: Was ist die höchstmögliche Koordinationszahl eines Atoms? Quantenchemische First-Principles-Simulationen der Pb^{2+} -He-Wechselwirkungen führten zu einem erstaunlich stabilen 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



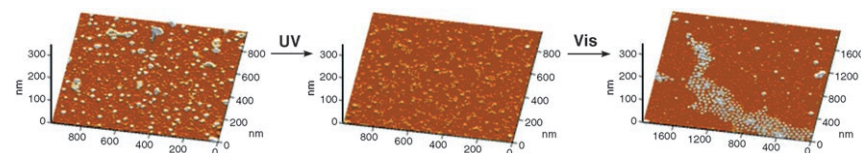
Difunktionelle Nanokomposite aus halbleitenden und magnetischen Nanopartikeln interessieren in biologischen Anwendungen zum Markieren, zur Bildgebung und zum Trennen von Zellen. Deshalb wurde ein Nanokompositsystem aus magnetischen Fe_2O_3 -Nanopartikeln

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-

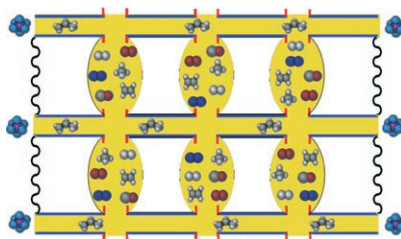
Bestrahlung aus den ursprünglichen Micellen freigesetzt werden und lagerte sich überraschend bei der Regenerierung der Micellen durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht teilweise wieder ein.

Polymericellen

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 Gasspeicherkammern getrennt werden (siehe Bild).



Mikroporöse Materialien

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

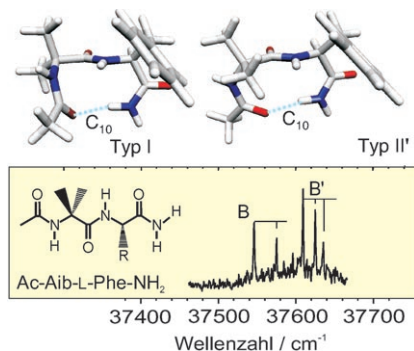
A Mesh-Adjustable Molecular Sieve for General Use in Gas Separation

Konformationsanalyse

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



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



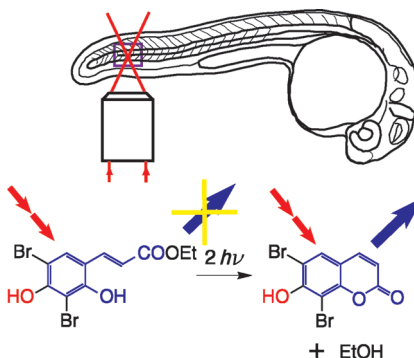
Die spontane Bildung von Sekundärstrukturen (β -Schleifen) bei einzelnen blockierten Dipeptiden in der Gasphase wurde durch Laser-Spektroskopie nach Überschallexpansion und quantenchemische Rechnungen untersucht. Die beiden stabilsten berechneten β -Schleifen I und II' eines der Dipeptide konnten den 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-Dibrom-2,4-dihydroxycinnamoyl-Gruppe. Eine Zweiphotonenanregung setzt das Substrat (hier Ethanol) frei; dabei entsteht ein fluoreszierendes Coumarinderivat, 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).

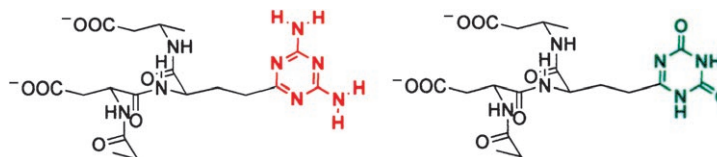


Basenpaarung

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-Diaminotriazin markiert wurden, bilden starke Paare mit komple-

mentärer DNA und RNA. Der 2,4-Dioxotriazinring fungiert dagegen in diesen Systemen nicht als Nucleobase.

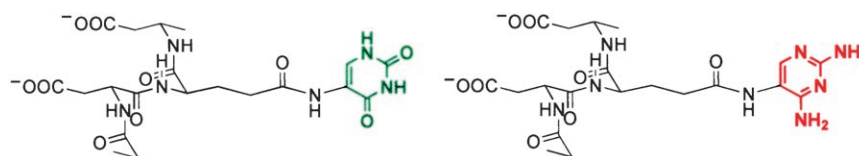


Basenpaarung

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



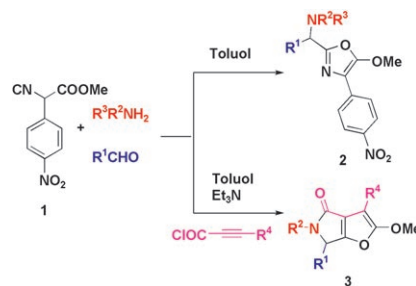
Mapping the Landscape of Potentially
Primordial Informational Oligomers:
Oligodipeptides Tagged with 2,4-
Disubstituted 5-Aminopyrimidines as
Recognition Elements



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 Triazininderivate. Das Verhalten der

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

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

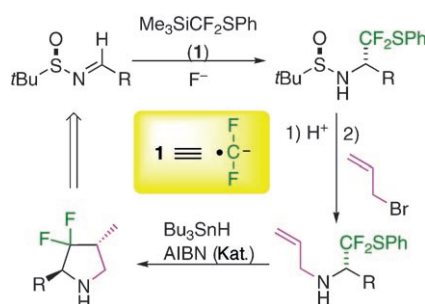


Synthesemethoden

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

Modulating the Reactivity of α -Isocyanacetates: Multicomponent Synthesis of 5-Methoxyoxazoles and Furopyrrolones

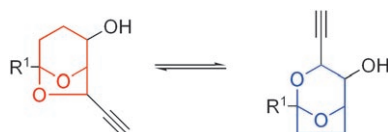
Ein Radikalsynthon: Die nucleophile (Phenylthio)difluormethylierung von (*R*)-*N*-(*tert*-Butylsulfinyl)imininen mit **1**, einem Difluormethylenradikalanion-Äquivalent, liefert die Produkte in guten Ausbeuten und mit hoher Diastereoselektivität (d.r. $\geq 98:2$). Die erhaltenen $PhSCF_2$ -substituierten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



Difluormethylierung

Y. Li, J. Hu* _____ 2541–2544

Stereoselective Difluormethylation Using Me_3SiCF_2SPh : Synthesis of Chiral 2,4-Disubstituted 3,3-Difluoropyrrolidines

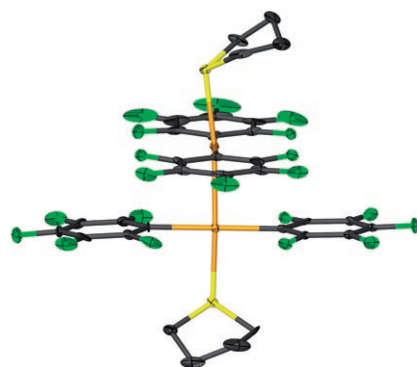


Ein Hinweis der Natur: Kann das bicyclische Acetalgerüst, das in vielen strukturell verschiedenen, biologisch aktiven Naturstoffen vorkommt, als bevorzugtes Gerüst gelten? Einige niedermolekulare Derivate mit diesem Gerüst wurden zu potenziell oral bioverfügbaren Leitsubstanzen weiterverarbeitet, und 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. Coetzee, W. F. Gabrielli, K. Coetzee, 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

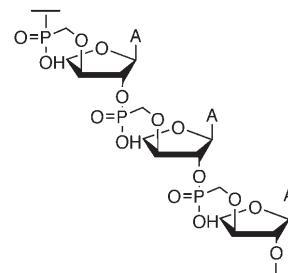
Synthetische Biologie

M. Renders, G. Emmerechts, J. Rozenski,
M. Krecmerová, A. Holý,
P. Herdewijn* — 2553 – 2556



Enzymatic Synthesis of Phosphonomethyl
Oligonucleotides by Terminator
Polymerase

Ein Terminator als Held bei der enzymatischen Produktion von Phosphonomethyl-Threosyl-Oligonucleotiden mit nichtnatürlicher 3'-2'-Verknüpfung (siehe Bild): Die Terminator-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.

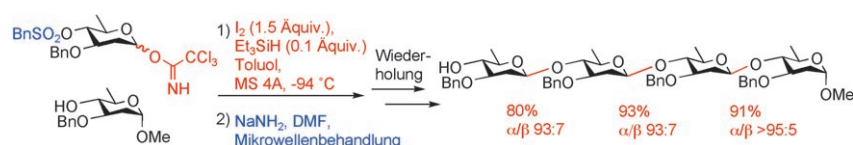


Oligosaccharide

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



Direct and Stereoselective Synthesis of
β-Linked 2,6-Deoxyoligosaccharides



Kurz und süß: Die im Schema beschriebene Glycosidierung von 2-Desoxyglycosylimidaten mit I_2 (Bn = Benzyl, MS = Molekularsieb) verläuft glatt und liefert selektiv die entsprechenden β-verknüpften 2-Desoxyglycoside in ausge-

zeichneter Ausbeute. Diese Kupplungsmethode ließ sich für die Synthese vieler β-verknüpfter Oligosaccharide mit 2,6-Didesoxy- und 2,3,6-Tridesoxyglycosideinheiten anpassen.

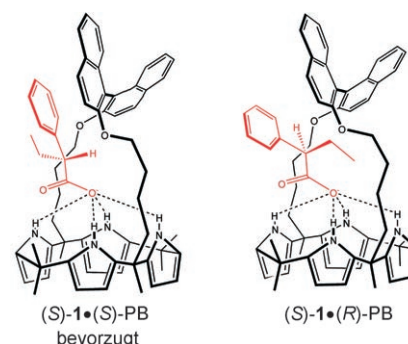
Enantioselektive Anionenbindung

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.



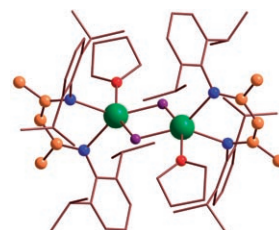
Calciumverbindungen

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

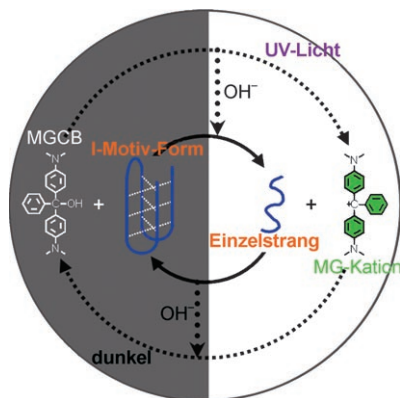


A Well-Defined Hydrocarbon-Soluble
Calcium Monofluoride, $[CaF(thf)_2]_2$:
The Application of Soluble Calcium
Derivatives for Surface Coating

Durchsichtige Hüllen: Ein in Kohlenwasserstoffen lösliches dimeres Calciummonofluorid 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_2 durch Tauchbeschichtung bei Raumtemperatur dienen.



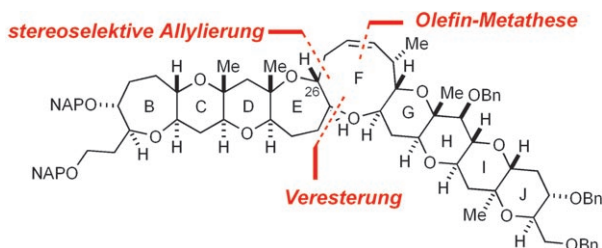
DNA-Schalter: Durch die Kombination mit einem reversiblen, durch Bestrahlung auslösbaren pH-Sprung gelang der photoinduzierte Wechsel einer DNA-Konformation zwischen I-Motiv- und Knäuelstrukturen (siehe Bild; MGCB: Malachitgrün-Carbinolbase, MG: Malachitgrün). Der Schaltvorgang konnte mehrmals wiederholt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

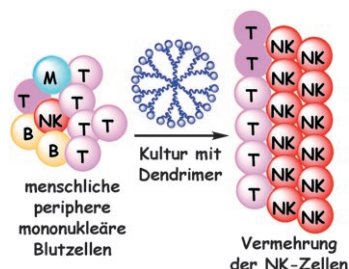
Aufbau des E-Rings in Form eines Lactons, eine stereoselektive Allylierung zur Erzeugung des C26-Stereozentrums und die Bildung des F-Rings durch Ringchlussmetathese (siehe Schema; Bn: Benzyl, NAP: 2-Naphthylmethyl).

Naturstoffsynthese

K. Sato, M. Sasaki* — 2570 – 2574

Studies toward the Total Synthesis of Gambieric Acids A and C: Convergent Assembly of the Nonacyclic Polyether Skeleton

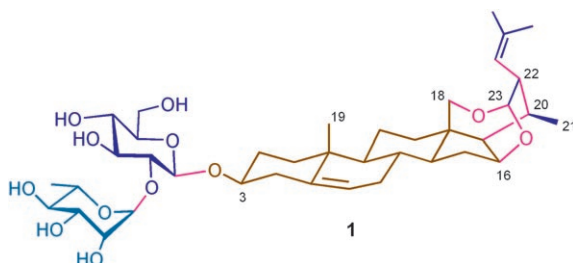
Nichtnatürlich geborene Killer: Die Zugabe von phosphorhaltigen Dendrimeren mit Phosphonat-Endgruppen zu Kulturen menschlicher peripherer mononukleärer Blutzellen (weiße Blutzellen) regt die selektive Vermehrung funktioneller natürlicher Killer(NK)-Zellen stark an (siehe Bild), die eine Schlüsselrolle 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 Candicanosid A (1), einem potenten Tumortheraeutikum mit einzigartiger Differenzierung, wurde nun ausgehend von billigen

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

Naturstoffsynthese

P. Tang, B. Yu* — 2579 – 2582

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

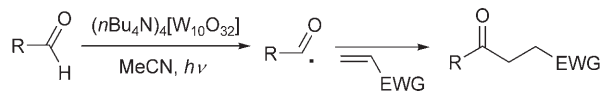


Synthesemethoden

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



Acylation of Electrophilic Olefins through Decarboxylation-Photocatalyzed Activation of Aldehydes



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

decauwolframat ist auch bei niedrigen Temperaturen (–20 bis –50 °C) effektiv, was die Decarboxylierung 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 Alkyns 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?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

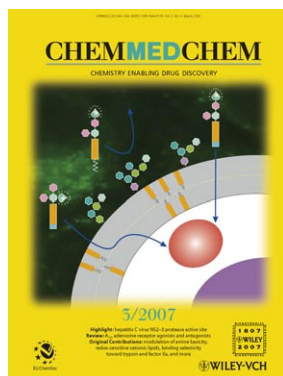
E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Stichwortregister ————— 2592

Autorenregister ————— 2593

Vorschau ————— 2595



Weitere Informationen zu
ChemMedChem
finden Sie auf
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 Scheme 2 therein and in line with the procedure and assignment reported by Vicario et al.,^[1] does not give the diastereomer shown but rather its C2 epimer as the major product (see revised Scheme 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.

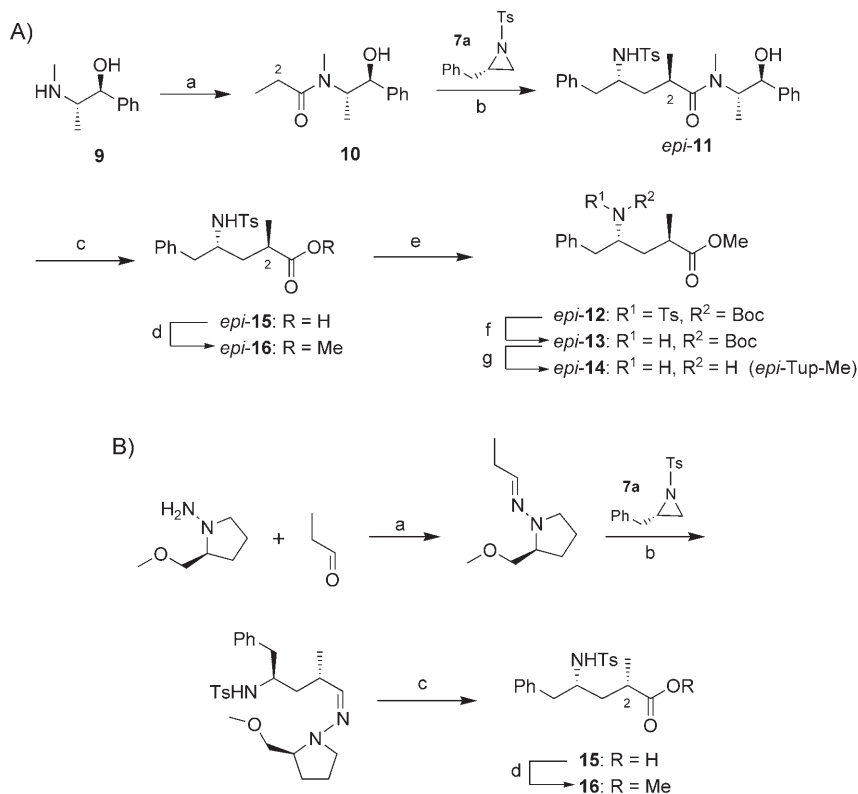
To be absolutely sure that the obtained stereochemistry is different from that expected from the report of Vicario et al.,^[1] we also synthesized **15** and **16** again through a different pathway, using Enders' SAMP as auxiliary. This approach gave the correct diastereomer of the common intermediate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

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



Scheme 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, Et₃N, CH₂Cl₂; 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 H₂SO₄/dioxane, reflux; d) MeOH, conc. HCl, reflux; e) Boc₂O, DMAP, CH₃CN; 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. O₃, acetone, –78 °C; 2. Jones reagent, –78 °C → RT, 55%; d) CH₂N₂, Et₂O/MeOH, 100%. Ts: toluene-4-sulfonyl, Boc: *tert*-butoxycarbonyl, SAMP: (S)-(-)-1-amino-2-methoxymethylpyrrolidine, LDA: lithium diisopropylamide, Jones reagent: chromic acid in acetone.

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 nOe 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^[4] 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
 Vinylogous 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.