



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. Manoli, R. D. L. Johnstone, S. Parsons, M. Murrie, M. Affronte, M. Evangelisti*, E. K. Brechin*

A Ferromagnetic Mixed-Valent Mn Supertetrahedron: Towards Low-Temperature Magnetic Refrigeration with Molecular Clusters

S. Wittrock, T. Becker, H. Kunz*

Synthetische Vakzine aus tumorassoziierten

Glycopeptid-Antigenen durch immunkompatible Verankerung über Thioether an Rinderserumalbumin

J.-D. Ye, N.-S. Li, Q. Dai, J. A. Piccirilli*

The Mechanism of RNA Strand Scission: An Experimental Measure of β_{nuc}

X. Lou, G. Zhang, I. Herrera, R. Kinach, O. Ornatsky, V. Baranov*, M. Nitz*, M. A. Winnik*

Polymer-Based Elemental Tags for Sensitive Bioassays

Y. Sawada, K. Matsumoto, T. Katsuki*

Titanium-Catalyzed Asymmetric Epoxidation of Nonactivated Olefins with Hydrogen Peroxide

L. Alaerts, C. E. A. Kirschhock, M. Maes, M. A. v. d. Veen, V. Finsy, A. Depla, J. A. Martens, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. F. M. Denayer, D. E. De Vos*

Selective Adsorption and Separation of Xylene Isomers and Ethylbenzene with the Microporous Vanadium(IV) Terephthalate MIL-47

Autoren

Medizinische Chemie:

M. Brimble ausgezeichnet 3466

Organische Chemie:

Preise für D. W. C. MacMillan und K. Tanino 3466

Biochemie:

P. G. Harran geehrt 3466

Bücher

Carbon Nanotubes

Michael J. O'Connell

rezensiert von S. Campidelli,

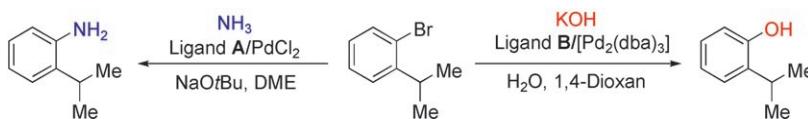
M. Prato 3467

Immunoassays

Arnold M. Raem, Peter Rauch

rezensiert von L. Fruk, S. Brakmann 3468

Highlights



Zurück zum Einfachen: Durch gezieltes Ligandendesign gelang es, zwei seit langem bestehende Beschränkungen von Pd-katalysierten C-N- und C-O-Kupplungen zu überwinden. Bestimmte sterisch anspruchsvolle und elektronenreiche

Phosphanliganden schufen die Voraussetzung dafür, dass Ammoniak und Kaliumhydroxid als Kupplungspartner in Palladium-katalysierten Kupplungen mit Arylhalogeniden fungieren können.

NH₃- und KOH-Kupplungen

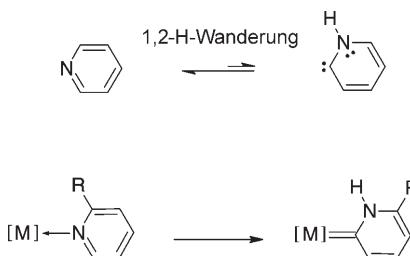
M. C. Willis* 3470–3472

Palladium-katalysierte Kupplung von Ammoniak und Hydroxid mit Arylhalogeniden: die direkte Synthese von primären Anilinen und Phenolen

Pyridin-Carben-Tautomerisierung

D. Kunz* **3473 – 3476**

Synthesewege zu N-heterocyclischen Carbenkomplexen: Pyridin-Carben-Tautomerisierungen



Bereits vor 70 Jahren wurde die Existenz des 2-Carbenisomers von Pyridin postuliert, das aus einer Pyridin-Carben-Tautomerisierung hervorgeht (siehe Schema). Nun gelang seine Herstellung in Form eines stabilen Carbenkomplexes ausgehend von Pyridin über eine metallinduzierte C-H-Aktivierung. Diese Pyridin-Carben-Tautomerisierung wird vorgestellt und im Zusammenhang mit analogen Carben-Tautomerisierungen diskutiert.

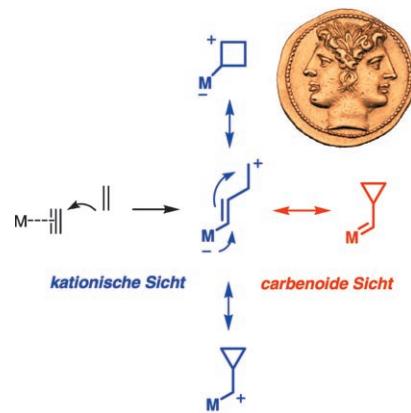
Aufsätze

Synthesemethoden

A. Fürstner,* P. W. Davies* **3478 – 3519**

Katalytische carbophile Aktivierung: Platin- und Gold- π -Säuren als Katalysatoren

Die Reaktivität π -acider Metallkatalysatoren wird mit den bekannten Strukturdaten korreliert. Diese übergreifende Behandlung führt scheinbar widersprüchliche Erklärungsmodelle, in denen die metallorganischen Derivate entweder als elektrophile Metallcarbene oder als „nichtklassische“ Carbokationen angesehen werden, zu einem einheitlichen Schema zusammen, mit dessen Hilfe sich der Anwender leicht im enormen Strukturraum und in der Fülle vermeintlich komplexer Reaktivitätsmuster zurechtfindet.

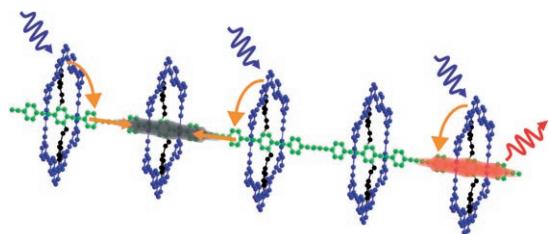


Zuschriften

Energietransfersysteme

K. Becker, P. G. Lagoudakis, G. Gaefke, S. Höger,* J. M. Lupton* **3520 – 3525**

Exciton Accumulation in π -Conjugated Wires Encapsulated by Light-Harvesting Macrocycles



Isolierte Drähte: Eine makrocyclische „Röhre“ sammelt Licht für kovalent gebundene π -konjugierte Polymere, die sie umschließt (siehe Bild). Der multi-chromophore Polymerkern kann Anre-

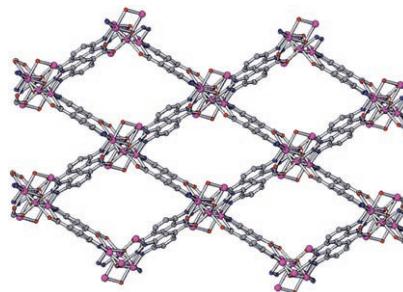
gungsenergie akkumulieren, und die hohe intramolekulare Beweglichkeit dieser Anregungen führt zu einer Abhängigkeit der Emissionsdynamik von der Kettenlänge.

Poröse magnetische Materialien

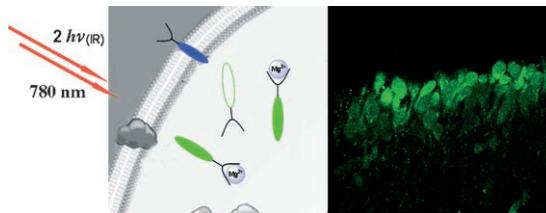
X.-M. Zhang,* Z.-M. Hao, W.-X. Zhang, X.-M. Chen **3526 – 3529**



Dehydration-Induced Conversion from a Single-Chain Magnet into a Metamagnet in a Homometallic Nanoporous Metal-Organic Framework



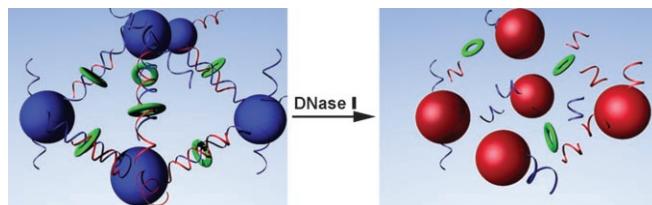
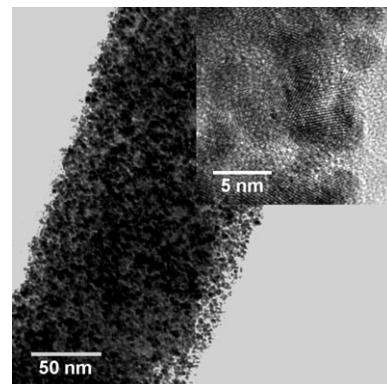
Auf Wasserentzug: Bei der Dehydratisierung geht ein poröses organisch-anorganisches 3D-Gerüst (siehe Struktur, Co rosa, O rot, N blau, C grau) aus $\{\text{Co}_3(\text{OH})_2\}$ -Ketten vom Einzelkettenmagneten in einen Metamagneten über. Abgesehen vom Verlust des solvatisierenden Wassers bleibt das Gerüst dabei weitgehend unverändert.



„Grüne“ Emission: Mit einer neuartigen Zweiphotonen-Fluoreszenzsonde gelingt der Nachweis von intrazellulären freien Mg^{2+} -Ionen in lebendem Gewebe in einer Tiefe von einigen hundert Mikrometern.

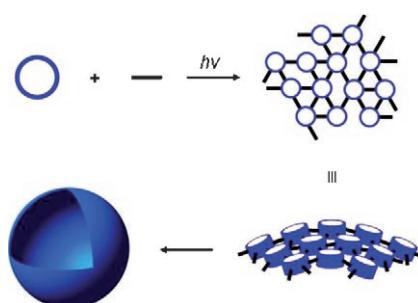
Die Emission des Mg^{2+} -Sonden-Komplexes (grün) wird kaum durch die Assoziation der Sonde mit anderen intrazellulären Metallionen oder mit der Zellmembran (blau) gestört.

Klein, aber fein: Die Kombination einer Templatmethode mit elektrochemischen Verfahren ermöglichte die gezielte Synthese von nanoskaligen eindimensionalen Kohlenstoff-Platin-Elektroden mit großen Oberflächen und kleinen Platinnanopartikeln, die homogen in der vernetzten porösen Kohlenstoffmatrix dispergiert sind (siehe TEM-Bilder). Die Elektroden zeigen eine ausgezeichnete katalytische Aktivität bei der Sauerstoff-Elektroreduktion.



Farbnachweis: Aggregate von Goldnanopartikeln, die durch DNA-Duplexe verknüpft sind (siehe Schema, links), sind violett. Beim Spalten der Duplexe durch die Desoxyribonuclease I (DNase I) werden die Nanopartikel freigesetzt

(rechts), was eine Farbänderung von Violett nach Rot zur Folge hat. Diese Farbänderung kann zum Verfolgen der Aktivität (und Inhibition) des Enzyms genutzt werden.



Hohle Kapseln leicht gemacht: Polymerkapseln mit einem Durchmesser von etwa 100 nm wurden in Abwesenheit von präorganisierten Strukturen oder Templayern direkt synthetisiert. Die Methode scheint auf jedes Monomer mit einem flachen Kern und mehreren polymerisierbaren Gruppen an der Peripherie anwendbar zu sein (siehe Bild). Die Oberflächeneigenschaften der Polymerbeschichtung, die Cucurbituril enthält, lassen sich einfach durch Wirt-Gast-Chemie anpassen.

Fluoreszenzsonden

H. M. Kim, C. Jung, B. R. Kim, S.-Y. Jung, J. H. Hong, Y.-G. Ko, K. J. Lee, B. R. Cho* — **3530–3533**

Environment-Sensitive Two-Photon Probe for Intracellular Free Magnesium Ions in Live Tissue



Nanostrukturen

G. Cui, L. Zhi,* A. Thomas, U. Kolb, I. Lieberwirth, K. Müllen* — **3534–3537**

One-Dimensional Porous Carbon/Platinum Composites for Nanoscale Electrodes



Kolorimetrisches Screening

X. Xu, M. S. Han, C. A. Mirkin* — **3538–3540**

A Gold-Nanoparticle-Based Real-Time Colorimetric Screening Method for Endonuclease Activity and Inhibition



Polymernanokapseln

D. Kim, E. Kim, J. Kim, K. M. Park, K. Baek, M. Jung, Y. H. Ko, W. Sung, H. S. Kim, J. H. Suh, C. G. Park, O. S. Na, D.-k. Lee, K. E. Lee, S. S. Han, K. Kim* — **3541–3544**

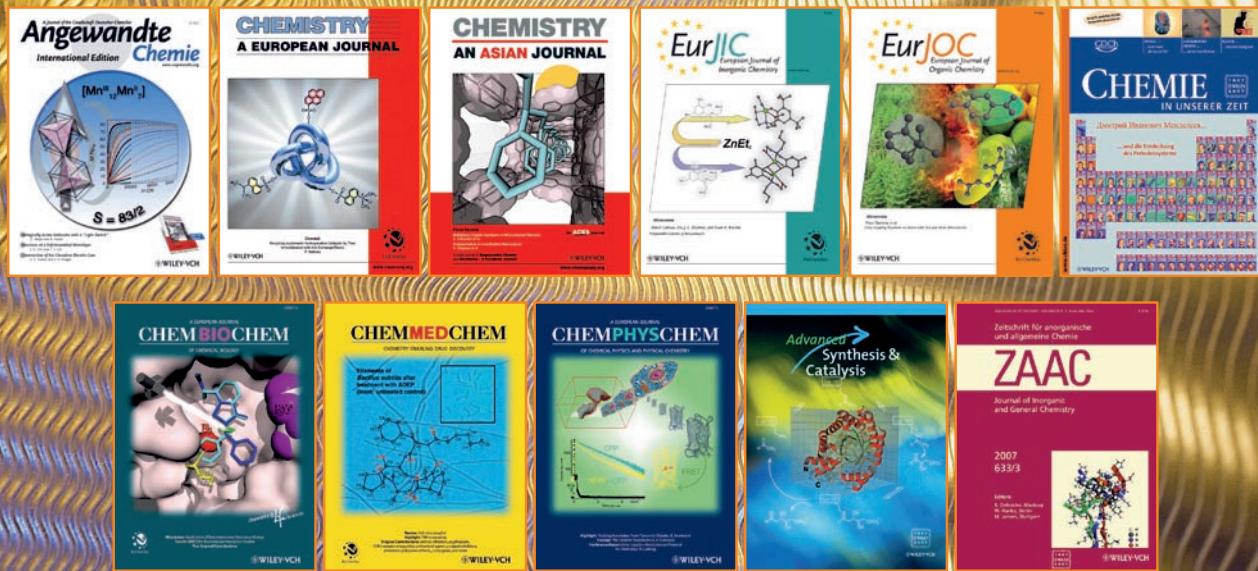
Direct Synthesis of Polymer Nanocapsules with a Noncovalently Tailorable Surface



For a Professional Touch

NALIZED • POPULAR • FAST • PERSONALIZED • POPULA

- Reprints of your Article
- High-Resolution PDF
- Personalized Reprints – for example, a bound volume of all your Wiley-VCH articles
 - with your company logo and your advertisement

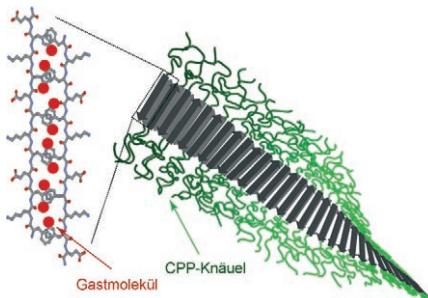


REPRINTS - YOUR TICKET TO SUCCESS! - TO ORDER AT ANY TIME!

 **WILEY-VCH**

 www.wiley-vch.de

Please contact: Carmen Leitner
Chem-reprints@wiley-vch.de



Eingewickelt: Nanobänder, die mit zellgängigen Peptiden (CPPs) bedeckt sind, können hydrophobe Gastmoleküle einschließen. Das Nanoassoziat wird mit hoher Effizienz in Säugerzellen aufgenommen und zeigt, abhängig von der Lösungsumgebung, eine selektive intrazelluläre Kompartimentierung.

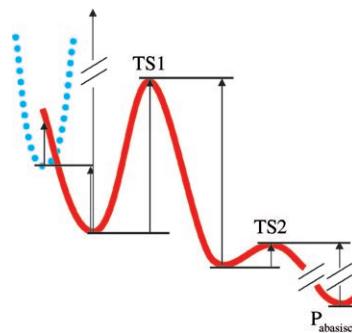
Zellgängige Peptide

Y.-b. Lim, E. Lee, M. Lee* — 3545–3548

Cell-Penetrating-Peptide-Coated Nanoribbons for Intracellular Nanocarriers



Große Wirkung: Aus der Potentialenergiefläche für die Bildung einer abasischen Stelle (P_{abasisch}) lässt sich schließen, dass niedrigerenergetische Elektronen (LEEs) möglicherweise die Bildung einer solchen Stelle am 3'-Ende einer DNA-Doppelhelix mit einem Cytidinrest als Strangende induzieren. Die Aufnahme dieser LEEs durch die DNA-Helix könnte zu strahlungsinduzierten DNA-Schäden beitragen. TS = Übergangszustand.

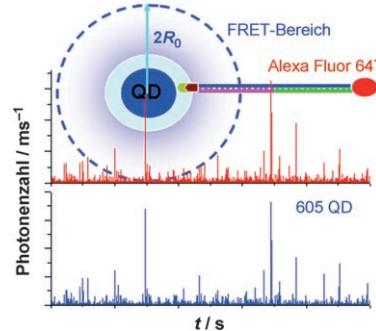


Abasische DNA-Stellen

J. Gu,* J. Wang, J. Rak,
J. Leszczynski* — 3549–3551

Findings on the Electron-Attachment-Induced Abasic Site in a DNA Double Helix

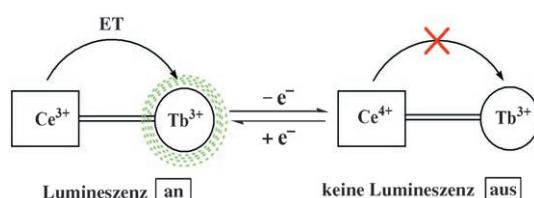
FRET-Grenzen überschreitend: Der resonante Fluoreszenzenergietransfer (FRET) kann mikrofluid gesteuert werden. Dabei wurde das FRET-Limit mit einem Quantenpunkt (QD)-basierten DNA-Nanosensor in einem mikrofluiden Fluss überwunden. Der Nanosensor kann lange Nukleinsäuren mit Abständen weit jenseits des FRET-Bereichs detektieren, die mit entsprechenden Tests üblicherweise nicht nachgewiesen werden.



DNA-Sensoren

C. Y. Zhang, L. W. Johnson* — 3552–3555

Microfluidic Control of Fluorescence Resonance Energy Transfer: Breaking the FRET Limit



An, aus und wieder an: Hochwertige CePO₄:Tb³⁺-Nanodrähte, die auf einfache Weise und in hohen Ausbeuten bei Raumtemperatur erhalten wurden, zeigen eine Ce³⁺-sensibilisierte Terbium(III)-Lumineszenz (grün). Nach Oxidation von

Ce³⁺ findet kein Energietransfer (ET) von Ce⁴⁺ zu Tb³⁺ statt, sodass die grüne Emission der Probe gelöscht wird (siehe Bild). Der Effekt kann durch Reduktion wieder umgekehrt werden, sodass ein reversibler Lumineszenzschalter vorliegt.

Funktionelle Nanomaterialien

Q. Li, V. W.-W. Yam* — 3556–3559

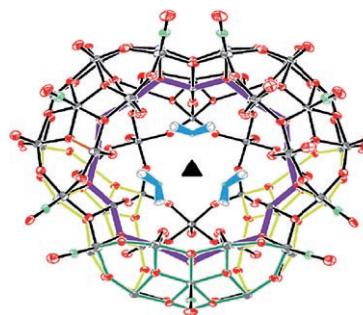
Redox Luminescence Switch Based on Energy Transfer in CePO₄:Tb³⁺ Nanowires



Polyoxometallate

S. Wang,* X. Lin, Y. Wan, W. Yang,
S. Zhang, C. Lu, H. Zhuang **3560–3563**

A Large, Bowl-Shaped $\{Mo_{51}V_9\}$
Polyoxometalate



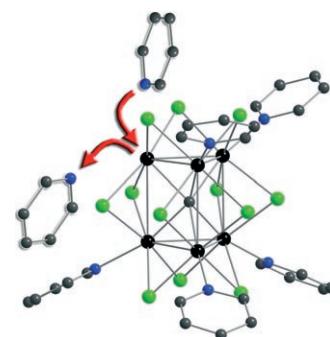
Schwer einzuordnen: Ein schalenförmiges $\{Mo_{51}V_9\}$ -Polyoxometallat (siehe Bild) entsteht in einer Hydrothermalsynthese durch Redox-Selbstorganisation. Die Spezies weist andere Baueinheiten und Verknüpfungsmuster auf als bekannte Polyoxometallate (siehe Struktur; N grün, O rot, Mo/V grau).

Ligandensubstitution

E. J. Welch, J. R. Long* **3564–3566**

Synthesis and Ligand-Exchange Kinetics of the Solvated Trigonal-Prismatic Clusters $[W_6CCl_{12}L_6]^{2+}$ ($L = dmf, py$)

Tauschgeschäfte: Die ersten Substitutionen an den terminalen Liganden des trigonal-prismatischen Clusters $[W_6CCl_{18}]^{2-}$ werden beschrieben. Der neue Cluster $[W_6CCl_{12}(SO_3CF_3)_6]^{2-}$ eignet sich als Vorstufe für solvatisierte $[W_6CCl_{12}]^{2+}$ -Clusterkerne. Kinetikexperimente zum Selbsttausch an einer pyridinsubstituierten Variante (siehe Bild; schwarz W, grün Cl, blau N, grau C) ergaben, dass der Kern als inert klassifiziert werden kann.

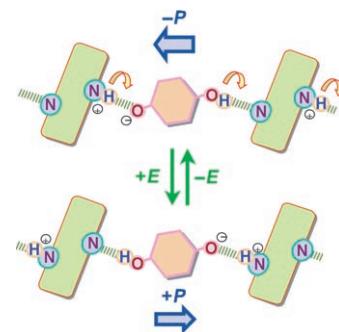


Organische Ferroelektrika

S. Horiuchi,* R. Kumai,
Y. Tokura **3567–3571**

A Supramolecular Ferroelectric Realized by Collective Proton Transfer

Kooperative Kristalle: In ferroelektrischen Cokristallen von Iodanilsäure (siehe Bild, orange) und 5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (grün) sind die Moleküle durch OH...N- und N+H...O- Wasserstoffbrücken zu polaren Ketten verknüpft. Anlegen eines kleinen elektrischen Feldes E bewirkt einen kooperativen Protonentransfer über die Wasserstoffbrücken, der mit einer Umkehrung der Polarität P einhergeht.

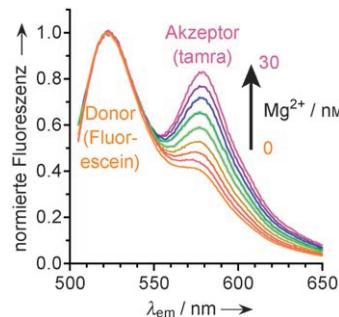


RNA-Modifizierung

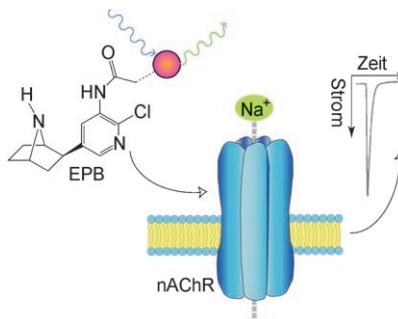
D. A. Baum,
S. K. Silverman* **3572–3574**

Deoxyribozyme-Catalyzed Labeling of RNA

Markierungsteam: Mit einem Desoxyribozym wird in einer allgemeinen Strategie RNA positionsspezifisch kovalent modifiziert. Auf diese Art wurde das FRET-Paar Fluorescein und Tetramethylrhodamin (tamra) an die 160 Nukleotide lange P4-P6-RNA angehängt, was FRET-Experimente mit dieser RNA ermöglichte (FRET: resonanter Fluoreszenzenergietransfer).



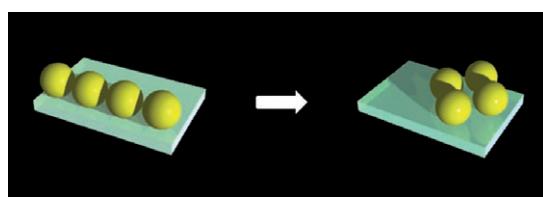
Ausgewählt: Spezifisches hochaffines Binden an und Aktivieren von Nikotinrezeptoren (nAChRs) durch fluoreszierende Epibatidin (EPB)-Agonisten wird durch Fluoreszenzmikroskopie und Elektrophysiologie nachgewiesen (siehe Bild). Die optischen und pharmakologischen Eigenschaften dieser Verbindungen ermöglichen Einzelkanal/Individuum-Experimente an der Oberfläche lebender Zellen und Untersuchungen zum Kanalschaltverhalten und Rezeptortransport.



Rezeptor-Agonisten

J. Grandl, E. Sahr, F. Kotzyba-Hibert, F. Krieger, S. Bertrand, D. Bertrand, H. Vogel,* M. Goeldner,* R. Hovius _____ **3575–3578**

Fluorescent Epibatidine Agonists for Neuronal and Muscle-Type Nicotinic Acetylcholine Receptors



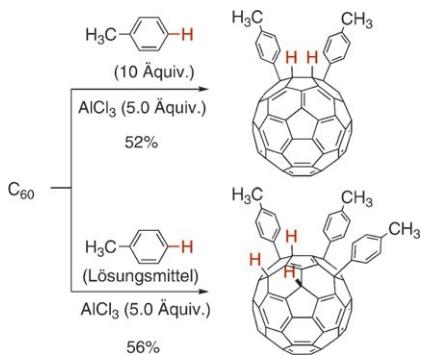
Positionswechsel: Eine Pd_4 -Gruppierung geht von der Ketten- in die Rautenanordnung über (siehe Bild; Kugeln: Pd, Träger: organischer Ligand), wenn ein Perylen- oder Fluoranthenligand in Bis(perylen)- bzw. Bis(fluoranthen)-Tetrapalladium-

Sandwichkomplexen gegen 1,3,5,7-Cyclooctatetraen ausgetauscht wird. Die Ergebnisse beruhen auf Röntgenstrukturanalysen und NMR-spektroskopischen Daten.

Mehrkerlige Sandwich-Komplexe

T. Murahashi,* N. Kato, T. Uemura, H. Kurosawa _____ **3579–3582**

Rearrangement of a Pd_4 Skeleton from a 1D Chain to a 2D Sheet on the Face of a Perylene or Fluoranthen Ligand Caused by Exchange of the Binder Molecule



Die Funktionalisierung von Fullerenen gelingt preiswert durch Friedel-Crafts-Reaktion. So liefert die Behandlung von [60]Fullerenen mit $AlCl_3$ in Toluol Mono-, Di- und Tritolytrihydro[60]fullerene in mäßigen bis guten Ausbeuten (siehe Schema). Die Strukturen der Produkte wurden durch Kristallographie und Derivatisierung bestimmt.

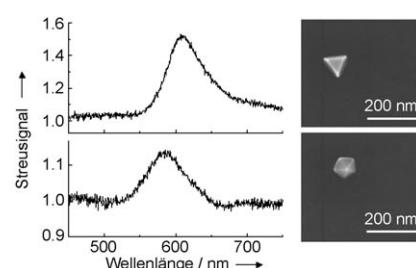
Fullerenchemie

A. Iwashita, Y. Matsuo,* E. Nakamura* _____ **3583–3586**

$AlCl_3$ -Mediated Mono-, Di-, and Trihydroarylation of [60]Fullerene



Aussagekräftig: Die Bestimmung der genauen Größe und Form eines Nanopartikels ist für den direkten Vergleich experimenteller Befunde mit theoretischen Vorhersagen essenziell. Der Einsatz einer Methode mit fokussiertem Ionenstrahl ermöglicht die routinemäßige Durchführung spektroskopischer und hochauflösender mikroskopischer Experimente am selben Nanopartikel (siehe Bild).



Einzelpartikel-Spektroskopie

C. Novo, A. M. Funston, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney* _____ **3587–3590**

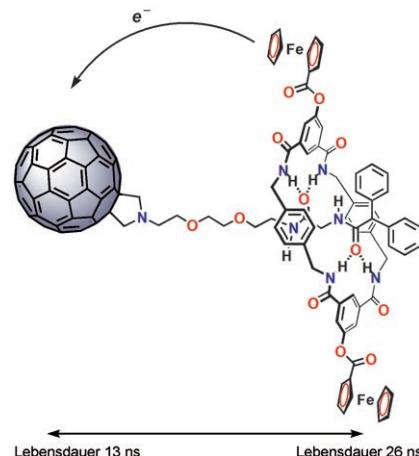
Spectroscopy and High-Resolution Microscopy of Single Nanocrystals by a Focused Ion Beam Registration Method

Elektronentransfer

A. Mateo-Alonso,* C. Ehli,
G. M. A. Rahman, D. M. Guldin,*
G. Fioravanti, M. Marcaccio, F. Paolucci,*
M. Prato* **3591–3595**

 Tuning Electron Transfer through
Translational Motion in Molecular
Shuttles

Ein bistabiles molekulares Shuttle mit einem Fulleren-Stopper und zwei Ferrocen-Elektronendonoren am Makrocyclus wurde synthetisiert. Eine kontrollierte Positionsänderung der Ferrocengruppen entlang des Fadens führt zu unterschiedlichen räumlichen Anordnungen der elektroaktiven Einheiten und ermöglicht es, die Kinetik des Elektronentransfers und die Lebensdauer des ladungsgtrennten Zustands einzustellen (siehe Bild).

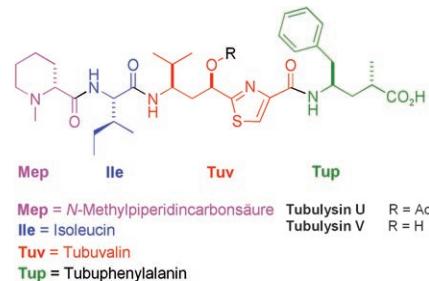


Totalsynthese

M. Sani, G. Fossati, F. Huguenot,
M. Zanda* **3596–3599**

 Total Synthesis of Tubulysins U and V

Der Herausforderung gestellt: Eine zuverlässige und modulare Synthese des komplexen Tubulysingerüsts wurde entwickelt. Mit dieser Methode lassen sich Hunderte Milligramm der stereochemisch reinen Tetrapeptide (siehe Bild) herstellen, die von zwei unterschiedlichen Myxobakterienspezies in kleinen Mengen produziert werden. Damit ist die vollständige biologische Beurteilung der Tubulysine und ihrer Analoga möglich.

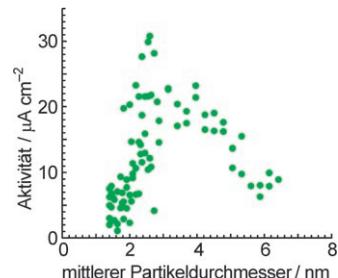


Elektrokatalyse

B. E. Hayden,* D. Pletcher,
J.-P. Suchsland **3600–3602**

Enhanced Activity for Electrocatalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Titania-Supported Gold Nanoparticles

Träger machen den Unterschied: Die Untersuchung der partikelgrößen- und substratabhängigen Aktivität bei der elektrochemischen Oxidation von CO bietet eine Gelegenheit, den Ursprung der einzigartigen Aktivität von trägerfixierten Goldnanopartikeln in neuem Licht zu betrachten. Zudem hilft die Manipulation der katalytischen Aktivität über die Partikelgröße und den Träger künftig bei der Optimierung von Elektrokatalysatoren.

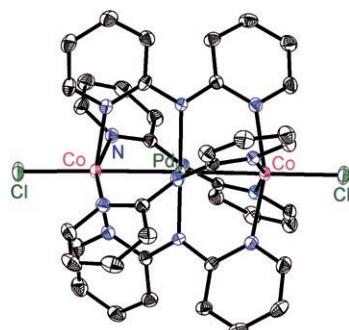


Metall-Metall-Wechselwirkungen

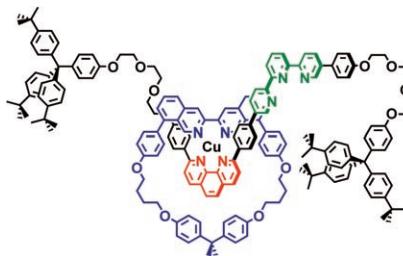
M.-M. Rohmer,* I. P.-C. Liu, J.-C. Lin,
M.-J. Chiu, C.-H. Lee, G.-H. Lee,
M. Bénard, X. López,
S.-M. Peng* **3603–3606**

 Structural, Magnetic, and Theoretical Characterization of a Heterometallic Polypyridylamide Complex

Ein heterometallisches Rückgrat wurde erstmals in einem dreikernigen Komplex des Liganden Bis(2-pyridyl)amid (dpa) erhalten ($[\text{Co}_2\text{PdCl}_2(\text{dpa})_4]$; **1**). Die Kristallstruktur (siehe Bild), magnetische Messungen und DFT-Rechnungen lassen den Schluss zu, dass im Grundzustand zwei High-Spin-Co^{II}-Ionen über ein magnetisch inaktives Pd-Zentrum koppeln. Das magnetische Verhalten von **1** weicht daher stark von dem des homologen Tricobalt-Komplexes ab.



Auf der Überholspur: Ein molekulares Shuttle wurde synthetisiert, dessen Ring eine chelatisierende 8,8'-Diphenyl-3,3'-bisoquinolin-Einheit enthält. Diese Einheit ist sowohl endocyclisch als auch nicht sterisch gehindert (siehe Bild) und bewirkt erstaunlich schnelle Shuttle-Bewegungen des kupferkomplexierten Rings zwischen zwei Stationen im Millisekundenbereich.

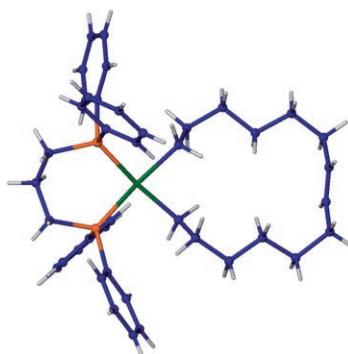


Molekulare Funktionseinheiten

F. Durola, J.-P. Sauvage* — 3607–3610

Fast Electrochemically Induced Translation of the Ring in a Copper-Complexed [2]Rotaxane: The Biisoquinoline Effect

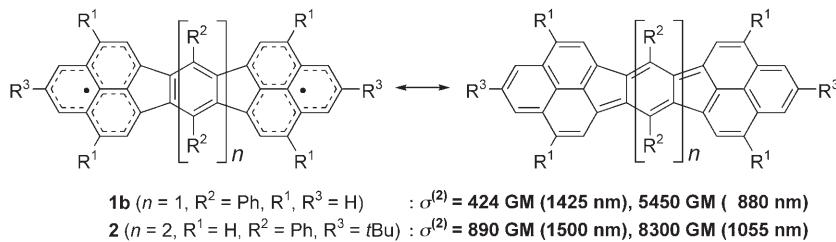
Den Kreis geschlossen: Die Bis-(alkenyl)platin(II)-Komplexe *cis*-[L₂Pt{(CH₂)_nCH=CH₂}₂] (L = PPh₃ oder L₂ = Ph₂P(CH₂)₃PPh₂; n = 3–6) wurden hergestellt und vollständig charakterisiert. Durch Ringschlussmetathese entstanden neue Platinacycloalkene, die zu Platinacycloalkanen mit 9-, 11-, 13- und 15-gliedrigen Ringen hydriert wurden (im Bild ist der 15-gliedrige Ring gezeigt; Pt grün, P orange, C blau, H weiß).



Platinacyclen

A. Sivaramakrishna, H. Su,
J. R. Moss* — 3611–3613

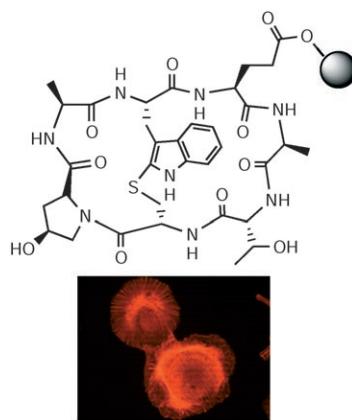
High-Yield Synthesis of Medium and Large Platinacycloalkanes from Bis(alkenyl) Precursors



Um eine Größenordnung oder mehr sind die Zweiphotonenabsorptionsquerschnitte ($\sigma^{(2)}$) von Kohlenwasserstoff-Singulett-diradikalen mit peripheren Phenalenylgruppen (siehe Schema) größer als die geschlossenschaliger aromatischer Koh-

lenwasserstoffe; sie ähneln denen π -konjugierter Verbindungen mit starken Elektronendonator- oder -akzeptorsubstituenten. Auch im resonanzverstärkten Bereich wurde eine deutliche Zunahme des Querschnitts festgestellt.

Einfache Synthese einer leistungsfähigen Sonde: Eine effiziente Festphasensynthese von Glu⁷-Phalloidin (das harzbundene cyclische Peptid ist gezeigt) beruht auf dem I₂-vermittelten Entschützen von S-Tritylcystein und der Bildung der Thioetherbrücke zwischen Cys und Trp. Ein fluoreszierendes Konjugat des resultierenden Phalloidin-Analogons färbt F-Actin (filamentöses Actin) in fixierten Säugerepithelzellen spezifisch an (siehe Fluoreszenzbild). Fmoc = 9-Fluorenylmethoxycarbonyl.



Radikale

K. Kamada,* K. Ohta, T. Kubo, A. Shimizu,
Y. Morita, K. Nakasui, R. Kishi, S. Ohta,
S. Furukawa, H. Takahashi,
M. Nakano — 3614–3616

Strong Two-Photon Absorption of Singlet Diradical Hydrocarbons



Cyclische Peptide

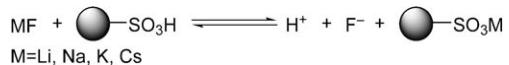
L. A. Schuresko,
R. S. Lokey* — 3617–3619

A Practical Solid-Phase Synthesis of Glu⁷-Phalloidin and Entry into Fluorescent F-Actin-Binding Reagents



Elektrolytische Fluorierung

T. Tajima,* A. Nakajima, Y. Doi,
T. Fuchigami **3620–3622**



 Anodic Fluorination Based on Cation Exchange between Alkali-Metal Fluorides and Solid-Supported Acids

Ein nützlicher Austausch: Der Kationenaustausch zwischen Alkalimetallfluoriden und trägerfixierten Säuren (siehe Bild) in einem Elektrolysesystem ermöglicht die

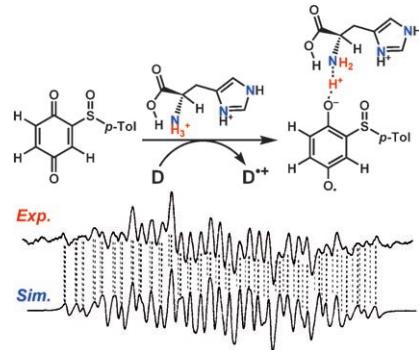
anodische Fluorierung organischer Verbindungen zu den entsprechenden fluorierten Produkten in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten.

Komplexe mit Wasserstoffbrücken

J. Yuasa, S. Yamada,
S. Fukuzumi* **3623–3625**

 Direct EPR Detection of a Hydrogen-Bonded Complex between a Semiquinone Radical Anion and a Protonated Amino Acid, and Electron Transfer Driven by Hydrogen Bonding

Starke Wasserstoffbrücken: im Komplex eines Semichinon-Radikal anions mit protoniertem Histidin ($\text{His}\cdot 2\text{H}^+$) wurden erstmals EPR-spektroskopisch beim photoinduzierten Elektronentransfer von 10,10'-Dimethyl-9,9'-biacridin (D) auf 1-(*p*-Toluolsulfinyl)-2,5-benzochinon in Gegenwart von $\text{His}\cdot 2\text{H}^+$ beobachtet (oben). Die Wechselwirkung gab sich durch eine Superhyperfeinaufspaltung zu erkennen, die durch die NH_3^+ -Gruppe verursacht wird.

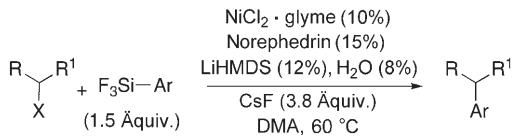


Homogene Katalyse

N. A. Strotman, S. Sommer,
G. C. Fu* **3626–3628**

 Hiyama Reactions of Activated and Unactivated Secondary Alkyl Halides Catalyzed by a Nickel/Norephedrine Complex

Ein aktiver Partner: Ein Aminoalkohol-Ligand (Norephedrin) ist ein Bestandteil des effizientesten bekannten Katalysators für Hiyama-Kreuzkupplungen von Alkyl-elektrophilen. Mit dem System gelangen

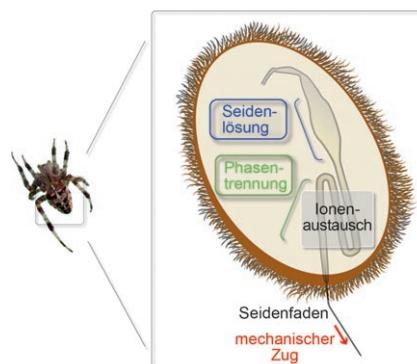


neuartige Hiyama-Reaktionen mit aktivierte sekundären Alkylbromiden und die ersten Hiyama-Kupplungen mit (aktivierten) Alkylchloriden (siehe Schema; X = Br, Cl).

Biomaterialien

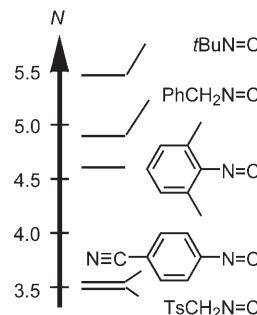
J. H. Exler, D. Hümmrich,
T. Scheibel* **3629–3632**

Die amphiphilen Eigenschaften von Spinnenseidenproteinen sind entscheidend für ihr Verspinnen



Die Faszination des Biomaterials Spinnenseide liegt in seiner unübertrifftenden Reißfestigkeit, Dehnbarkeit und Zähigkeit begründet. Beim Spinnen von Spinnenseide findet ein Übergang von einer Seidenlösung in einen Seidenfaden statt. Der Mechanismus dieses Übergangs wurde nun mithilfe rekombinant hergestellter Spinnenseidenproteine untersucht.

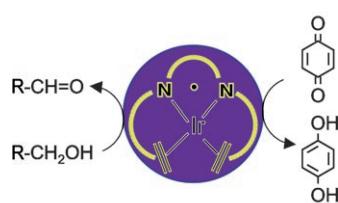
Wie nucleophil sind Isocyanide? Die Kinetik der Reaktionen von Alkyl- und Arylisocyaniden mit Benzhydrylium-Ionen zeigt, dass Isocyanide um zehn Größenordnungen weniger reaktiv sind als das Cyanid-Ion und eine ähnliche nucleophile Reaktivität wie Allylsilane und silylierte Enolether aufweisen (siehe Diagramm zum Vergleich der Nucleophilie N verschiedener Isocyanide; Ts = Toluol-4-sulfonyl).



Nucleophilie

V. V. Tumanov, A. A. Tishkov,
H. Mayr* 3633–3636

Nucleophilie-Parameter von Alkyl- und Arylisocyaniden

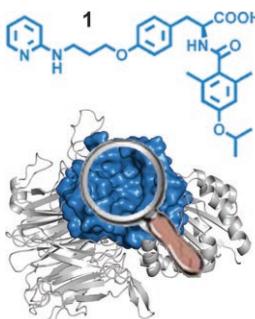


Nicht nur die Menge macht's: Ein Iridium-Stickstoffradikal-Komplex ist ein hoch aktiver und selektiver Katalysator für die Dehydrierung (Oxidation) von primären Alkoholen zu Aldehyden (siehe vereinfachtes Schema). Mit nur 0.01 Mol-% des Komplexes werden TOF-Werte bis 150000 s^{-1} erzielt.

Katalytische Oxidation

M. Königsmann, N. Donati, D. Stein,
H. Schönberg, J. Harmer, A. Sreekanth,
H. Grützmacher* 3637–3640

Katalyse nach dem Vorbild von Metalloenzymen: selektive Oxidation von primären Alkoholen mit einem Iridium-Aminyliradikal-Komplex



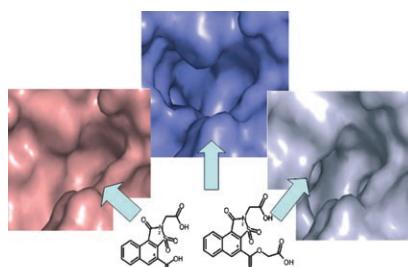
Auf einem Homologiemodell für das Integrin $\alpha 5\beta 1$ (unten im Bild) basiert eine Strategie zum rationalen Design von $\alpha 5\beta 1$ -Liganden, die sich für den Entwurf von Leitstrukturen und in biologischen Studien zur Selektivität von Integrinen einsetzen lassen. Ligand **1** kann mit Aktivitäten im subnanomolaren Bereich hoch selektiv $\alpha 5\beta 1$ binden. Geringe Modifizierungen ergeben einen Liganden mit Selektivität für den verwandten $\alpha v\beta 3$ -Rezeptor.

Integrinliganden

D. Heckmann, A. Meyer, L. Marinelli,
G. Zahn, R. Stragies,
H. Kessler* 3641–3644

Rationales Design von hoch aktiven und selektiven Liganden für $\alpha 5\beta 1$ - und $\alpha v\beta 3$ -Integrine

Zwei ähnliche Inhibitoren wurden flexibel in unterschiedliche Komformere der Aldose-Reduktase gedockt (siehe Bild). Während die Bindungsgeometrien in ihrer Gesamtheit richtig vorhergesagt wurden, ergeben sich signifikante Abweichungen im Detail, wie durch die nachträglich bestimmten Kristallstrukturen der Komplexe aufgeklärt wurde. Dagegen konnten durch anschließendes flexibles Docking in die kristallographisch erhaltenen Protein-Komformere die Bindungspositionen perfekt vorhergesagt werden.



Docking-Studien

M. Zentgraf, H. Steuber, C. Koch,
C. La Motta, S. Sartini, C. A. Sottriffer,
G. Klebe* 3645–3649

Wie verlässlich sind aktuelle Docking-Ansätze für strukturbasiertes Wirkstoffdesign? – Fallstudie zur Aldose-Reduktase

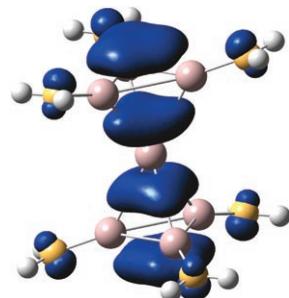
Metalloide Cluster

P. Yang, R. Köppe, T. Duan, J. Hartig,
G. Hadiprono, B. Pilawa, I. Keilhauer,
H. Schnöckel* **3650–3654**



[Al(Al₃R₃)₂] (R=N(SiMe₂Ph)₂): Prototyp eines metalloiden Al-Clusters oder ein sandwichstabilisiertes Al-Atom?

Nanometerseparierte, perfekt geordnete p¹-Spinsysteme finden sich in Kristallen aus radikalischen [Al(Al₃R₃)₂]-Molekülen (R=N(SiMe₂Ph)₂; Bild: Spindichte der Modellverbindung [Al(AlNH₂)₆]). Im Kristall ist [Al(Al₃R₃)₂] unerwartet stabil. Es wird diskutiert, ob die Bindungssituation von [Al(Al₃R₃)₂] mit seiner einzigartigen Topologie aus sieben Metallatomen als Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Al, d. h. als einfachster metalloider Cluster, zu beschreiben ist.



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



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

Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?
...Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren,
Verkaufsrepräsentanten...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa
sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65, Fax: 0 62 01 – 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

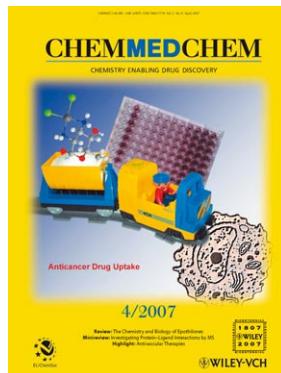
Service

Stichwortregister **3658**

Autorenregister **3659**

**Inhalt der Schwesterzeitschriften
der Angewandten** **3464, 3656**

Vorschau **3661**



Weitere Informationen zu
ChemMedChem
finden Sie auf
www.chemmedchem.org