



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

J. L. Stymiest, G. Dutheuil, A. Mahmood, V. K. Aggarwal*
Lithiated Carbamates: Chiral Carbenoids for Iterative Homologation of Boranes and Boronic Esters

M. Stępień, L. Latos-Grażyński,* N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenberg
Expanded Porphyrin with a Split Personality: A Hückel Möbius Aromaticity Switch

Z. Su, Y. Xu*
Hydration of a Chiral Molecule: The Gas-Phase Study of the Propylene Oxide-(Water)₂ Ternary Cluster

A. E. Vaughn, C. L. Barnes, P. B. Duval*
A cis Dioxido Uranyl Complex: Fluxional Carboxylate Activation from a Reversible Polymer

L. Shi, D. Lundberg, D. G. Musaev, F. M. Menger*
[12]Annulene Gemini Compounds: Structure and Self-Assembly

M. Taoufik,* E. Le Roux, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset*
Discovery of a Catalytic Reaction of Direct Transformation of Ethylene to Propylene, Catalyzed by a Tungsten Hydride Supported on Alumina WH/Al₂O₃

Nachruf

Nils Wiberg (1934–2007)

H. Nöth, P. Paetzold 5140

Bücher

The Investigation of Organic Reactions and their Mechanisms Howard Maskill

rezensiert von H. Mayr 5141

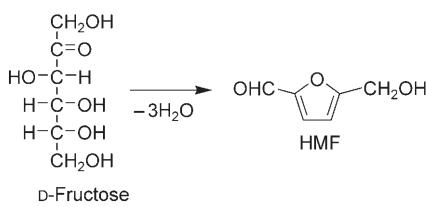
From Alchemy to Chemistry in Picture and Story Arthur Greenberg

rezensiert von H. Hopf 5142

Stille Kräfte, große Fülle Ernst P. Fischer

rezensiert von B. Cornils 5143

Highlights



Nachwachsende Rohstoffe gewinnen in der industriellen Chemie zunehmend an Bedeutung, wozu der Ausbau der Bioraffinerie-Technologie einen wichtigen Beitrag leistet. Der Schwerpunkt der Forschung liegt derzeit auf der Herstellung von Plattformchemikalien und Synthesegas aus Biomasse. Aktuelle Beispiele sind die Reaktion von Fructose zu Hydroxymethylfurfural (HMF; siehe Schema) und die Herstellung von Synthesegas aus Glycerin an Pt-Al₂O₃.

Bioraffinerie

B. Kamm* 5146–5149

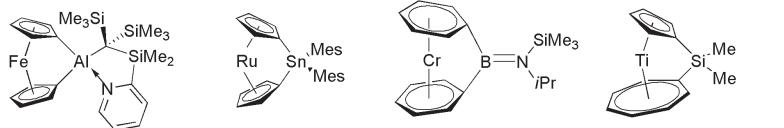
Produktion von Plattformchemikalien und Synthesegas aus Biomasse

Aufsätze

Ansa-Komplexe

D. E. Herbert, U. F. J. Mayer,
I. Manners* 5152–5173

Gespannte Metallocenophane und ähnliche metallorganische Ringe mit π -Kohlenwasserstoffliganden und Übergangsmetallzentren



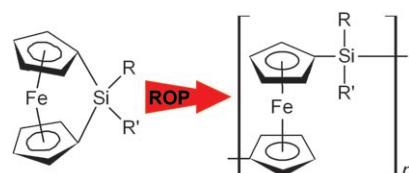
Reichlich Spannung: Während der vergangenen 40 Jahre sind Metallocenophane und verwandte Spezies als erste große Klasse gespannter metallorganischer Ringe systematisch untersucht worden (Beispiele siehe Schema; Mes = 2,4,6-Tri-

methylphenyl). Der Aufsatz befasst sich mit Synthese, Struktur und Reaktivität dieser interessanten Verbindungen, in denen Übergangsmetallzentren von π -Kohlenwasserstoffliganden koordiniert sind.

Metallocenophanpolymerisation

V. Bellas, M. Rehahn* 5174–5197

Polyferrocenylsilan-basierte Polymersysteme



Den Kinderschuhen entwachsen ist die Polyferrocenylsilan(PFS)-Chemie, die zunehmend eine führende Rolle im Bereich der metallorganischen Polymere einnimmt. Die Ringöffnungspolymerisation (ROP) gespannter Ferrocenophane (siehe Schema) eröffnet den Zugang zu einer Fülle von PFS-Materialien mit spezifischen physikalischen Eigenschaften und Funktionen. Selbstorganisation der PFS-Blockcopolymere und Erzeugung von Nanostrukturen werden ebenfalls diskutiert.

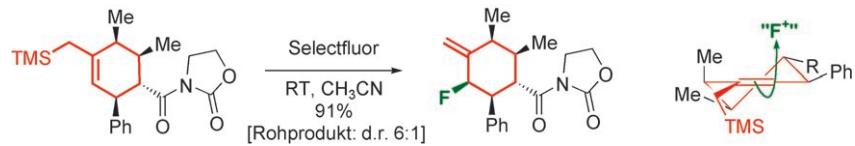
Zuschriften

Chirale allylische Fluoride

Y.-h Lam, C. Bobbio, I. R. Cooper,
V. Gouverneur* 5198–5202



A Concise Synthesis of Enantioenriched Fluorinated Carbocycles



Eine „umgekehrte“ Strategie aus Cycloaddition und Fluorierung liefert enantiomerenangereicherte fluorierte Verbindungen mit bis zu fünf stereogenen Zentren, von denen eines fluoriert ist. Teil

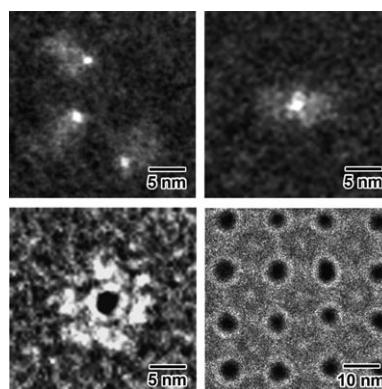
dieses hoch konvergenten Prozesses ist eine milde Fluorierung, die mit hoher Ausbeute gelingt und hinsichtlich Richtung und Ausmaß der Stereokontrolle getestet wurde.

Nanopartikel-Protein-Assoziate

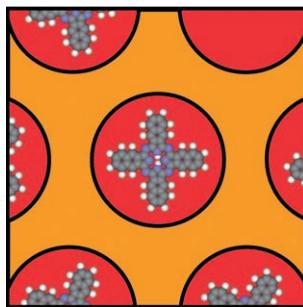
M. Hu, L. Qian, R. P. Briñas, E. S. Lymar,
J. F. Hainfeld* 5203–5206



Assembly of Nanoparticle–Protein Binding Complexes: From Monomers to Ordered Arrays



Gut definierte Monomere, Dimere, Trimere, dreidimensionale kugelförmige Schalen und zweidimensionale geordnete Anordnungen gentechnisch erzeugter Proteine wurden mithilfe funktionalisierter Goldnanopartikel hergestellt. Größe und Funktionalität der Nanopartikel sowie das Proteinmotiv tragen zur einzigartigen Geometrie und Orientierung, zur genauen stöchiometrischen Zusammensetzung und zur hohen Spezifität dieser Nanopartikel-Protein-Hybridstrukturen bei.



Eine Nanotemplatoberfläche, die als regelmäßige Anordnung von Molekülfallen z. B. für Naphthalocyanin fungiert (siehe Bild), ist das Nanogitternetz von hexagonalem BN auf Rh(111), das als eine einzelne, vollständige Monoschicht identifiziert wurde. Die 2 nm großen Poren bilden sich dort, wo die Monoschicht fest an den Metallträger bindet, während das regelmäßige Netzwerk von Maschen Bereichen zuzuordnen ist, in denen die Monoschicht nicht an das Substrat gebunden ist.

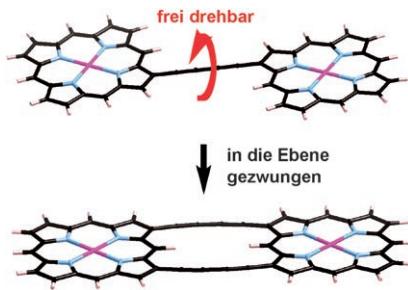
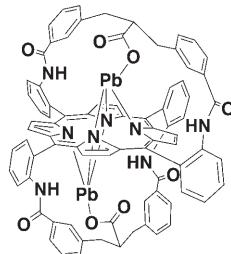
Nanostrukturen

S. Berner, M. Corso, R. Widmer, O. Groening, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, A. Goriachko, H. Over, S. Gsell, M. Schreck, H. Sachdev, T. Greber, J. Osterwalder* ————— 5207–5211

Boron Nitride Nanomesh: Functionality from a Corrugated Monolayer



Eingefangen: Das Einfügen von Pb^{II} in ein Porphyrin mit 5,15-Brücken mit angehängter Carboxylatgruppe ergab den ersten Homodimetallporphyrin-Komplex eines zweiwertigen Metallions, der in Buchlers Klassifikation von Metalloporphyrinen als Klasse III/Typ M zu bezeichnen ist (siehe Bild). Da der Ligand auch leicht an das isoelektronische Bi^{III}-Ion koordiniert, könnte er als Chelator für ²¹²Pb/²¹²Bi-Isotopenerzeuger fungieren.



Einfach flach! Doppelt β-β-1,3-Butadiin-verbrückte Diporphyrine wurden effizient durch metallkatalysierte Reaktionen synthetisiert. Die Doppelbrücke zwingt die beiden Porphyrine in eine perfekt ebene Konformation (siehe Bild), was eine Zunahme im Zweiphotonenabsorptions-Querschnitt um fast 100% bewirkt.

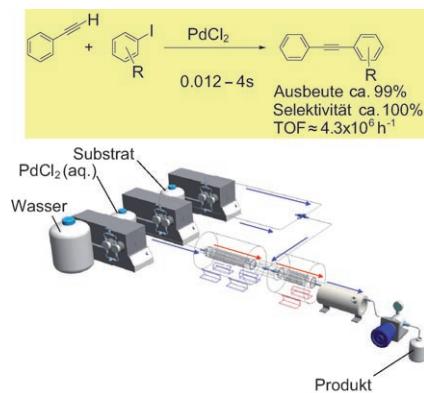
Metalloporphyrine

Z. Halime, M. Lachkar, T. Roisnel, E. Furet, J.-F. Halet, B. Boitrel* ————— 5212–5216

Bismuth and Lead Hanging-Carboxylate Porphyrins: An Unexpected Homobimetallic Lead(II) Complex



Verwirbelt: Ein Reaktionssystem, das auf einem „schrittweisen raschen Mischen und Erhitzen“ mit Hochdruck-Hochtemperatur-Wasser beruht, wurde für eine hoch effiziente Sonogashira-Kupplung eingesetzt (siehe Bild). Die Reaktion erfordert weder organische Lösungsmittel noch organische Liganden für den Pd-Katalysator. R = Me, OMe, NH₂, OH, CF₃.



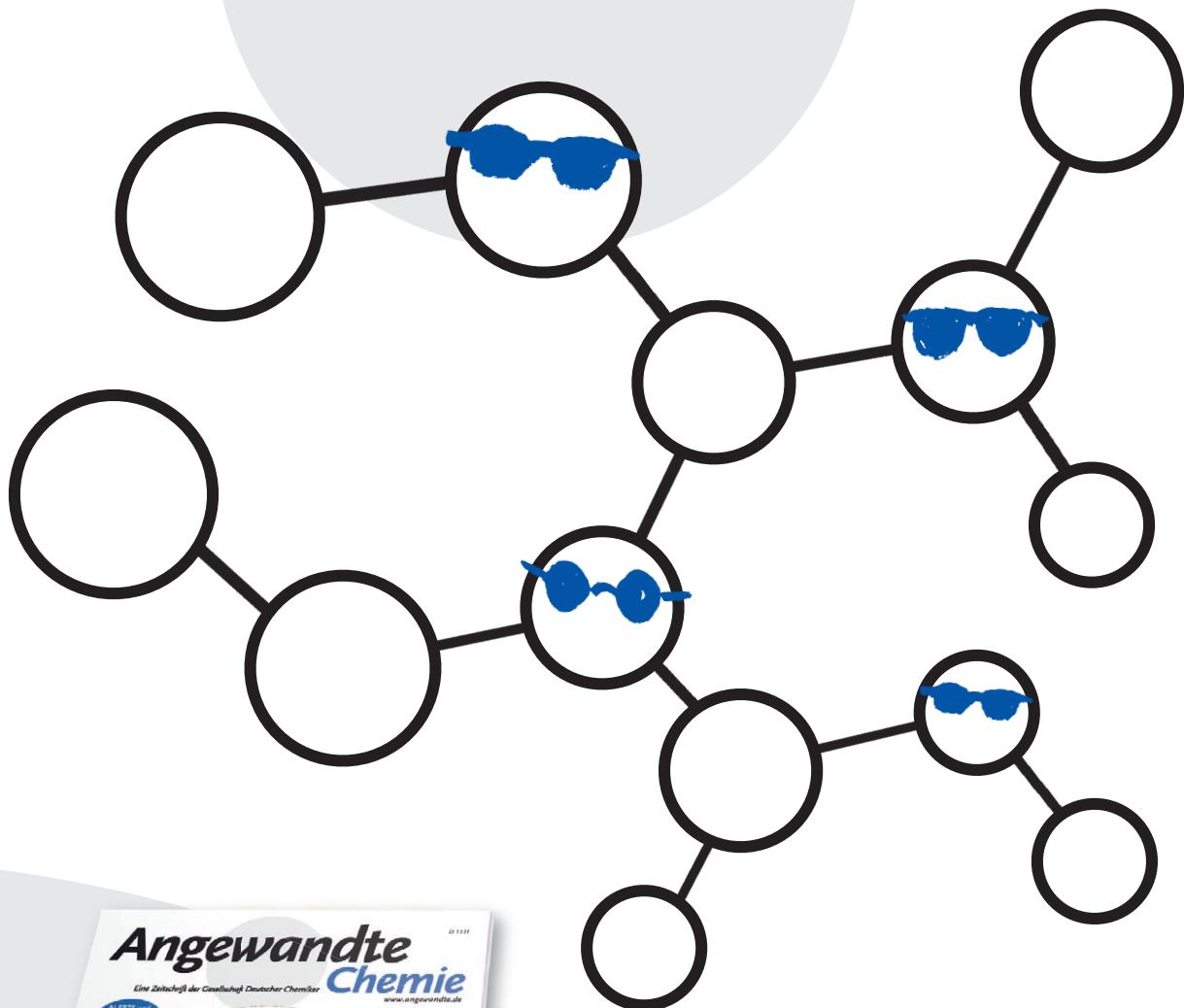
Diporphyrine

I. Hisaki, S. Hiroto, K. S. Kim, S. B. Noh, D. Kim,* H. Shinokubo,* A. Osuka* ————— 5217–5220

Synthesis of Doubly β-to-β 1,3-Butadiyne-Bridged Diporphyrins: Enforced Planar Structures and Large Two-Photon Absorption Cross Sections



Unglaublich unbekannt!



Wussten Sie eigentlich, dass die *Angewandte Chemie* der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) gehört? Sie ist mit knapp 30000 Mitgliedern die größte chemiewissenschaftliche Gesellschaft in Kontinentaleuropa und hat die volle Verantwortung für den Inhalt der Angewandten Chemie. Die GDCh ernennt die Mitglieder des Kuratoriums und des internationalen Beirats; der Chefredakteur wird gemeinsam von GDCh und Verlag bestimmt. Übrigens: Wiley-VCH kooperiert mit über 50 wissenschaftlichen Gesellschaften und Institutionen, die Muttergesellschaft John Wiley & Sons mit noch viel mehr.

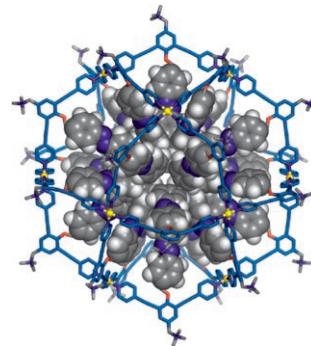


GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

service@wiley-vch.de
www.angewandte.de

 WILEY-VCH

Synergieeffekt: Ein hoch kationischer sphärischer $Pd_{12}L_{24}$ -Komplex trägt 24 photoresponsive Azobenzoleinheiten in seinem Innern (siehe Bild; Hülle blau, N dunkelblau, Pd gelb, O rot, C grau, H weiß; Azobenzol als Kalottenmodell). Die konzentrierten Azobenzole bieten in der Kugel eine Umgebung, deren Hydrophobiegrad reversibel durch die Isomerisierung der Azobenzole geändert wird.



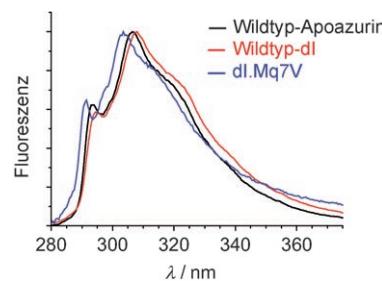
Molekulare Nanopartikel

T. Murase, S. Sato,
M. Fujita* **5225 – 5228**

Switching the Interior Hydrophobicity of a Self-Assembled Spherical Complex through the Photoisomerization of Confined Azobenzene Chromophores



Hoch empfindlich: Tryptophanreste in starren und hydrophoben Proteinmatrices, wie Azurin und die Domäne 1 einer Transhydrogenase (dl), liefern blauverschobene Emissionsspektren mit Schwingungsfeinstruktur, die typisch sind für eine Emission aus dem 1L_b -Zustand von Indol (und nicht aus dem 1L_a -Zustand). Dennoch emittieren die Proteine aus 1L_a – ausgenommen eine Mutante der Domäne 1 (dl.M97V), die die am stärksten blauverschobene Emission zeigt, die bisher für ein Protein beschrieben wurde.



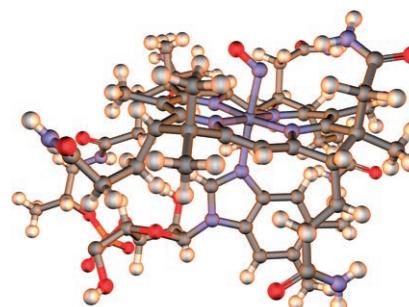
Tryptophan-Fluoreszenz

J. Broos,* K. Tveen-Jensen, E. de Waal,
B. H. Hesp, J. B. Jackson,* G. W. Canters,
P. R. Callis **5229 – 5231**

The Emitting State of Tryptophan in Proteins with Highly Blue-Shifted Fluorescence



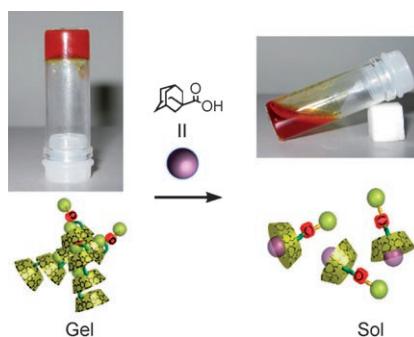
Geheimnis enthüllt: Eine Kristallstrukturanalyse von Nitrosylcobalamin (NOCbl) ergibt einen Co-N-O-Winkel von 117.4–121.4°. Somit wird NOCbl im festen Zustand am besten als Nitroxylcob(III)alamin beschrieben (siehe Bild: Co violett, N blau, O rot, P orange, C grau, H weiß). Die Länge der Co-N-Bindung in *trans*-Stellung zum NO-Liganden ist typisch für Systeme mit starken β-axialen Liganden *trans* zur 5,6-Dimethylbenzimidazol-Einheit.



Cobalamine

L. Hannibal, C. A. Smith, D. W. Jacobsen,
N. E. Brasch* **5232 – 5235**

Nitroxylcob(III)alamin: Synthesis and X-ray Structural Characterization



Rückgrat unnötig: Aus einem gastmodifizierten Cyclodextrin (CD) ohne Polymerrückgrat wurde ein supramolekulares Hydrogel synthetisiert. Das β-CD bildet als Folge von Wirt-Gast-Wechselwirkungen supramolekulare Fibrillen, und Wasserstoffbrücken zwischen den CDs vernetzen die Fibrillen zum Hydrogel. Gel-Sol-Übergänge werden durch Zugabe eines weiteren Gasts oder eines Denaturierungsagens ausgelöst (siehe Beispiel).

Supramolekulare Chemie

W. Deng, H. Yamaguchi, Y. Takashima,
A. Harada* **5236 – 5239**

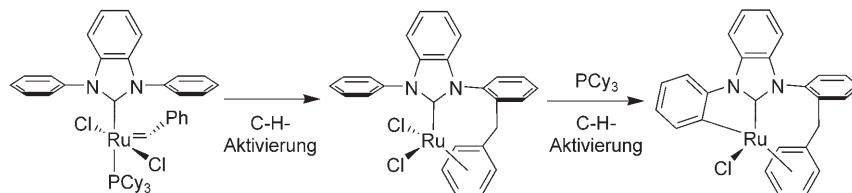
A Chemical-Responsive Supramolecular Hydrogel from Modified Cyclodextrins



C-H-Aktivierung

S. H. Hong, A. Chlenov, M. W. Day,
R. H. Grubbs* ————— 5240–5243

Double C–H Activation of an N-Heterocyclic Carbene Ligand in a Ruthenium Olefin Metathesis Catalyst



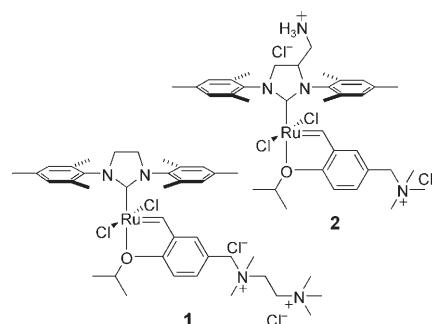
Partnerwechsel: Beim Zersetzen des Olefinmetathesekatalysators [(biphenyl)- $(PCy_3)_2Cl_2Ru=C(H)Ph$] (biphenyl = *N,N'*-Diphenylbenzimidazol-2-yliden, Cy = Cyclohexyl) wird der Benzylidenligand in eine *ortho*-C–H-Bindung einer *N*-Phenyl-

gruppe des biphenyl-Liganden eingeschoben. Außerdem inseriert das Rutheniumzentrum in eine *ortho*-C–H-Bindung des anderen *N*-Phenylrings, wobei ein fünfgliedriger Metallacyclus mit Ru–C-Bindung entsteht (siehe Schema).

Olefinmetathese-Katalysatoren

J. P. Jordan, R. H. Grubbs* ————— 5244–5247

Small-Molecule N-Heterocyclic-Carbene-Containing Olefin-Metathesis Catalysts for Use in Water

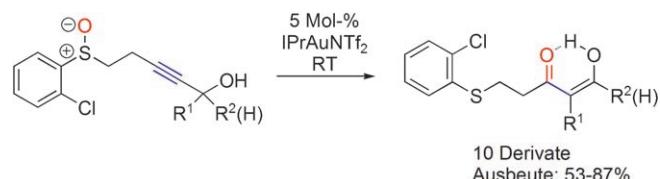


Metathese in Wasser: Zwei gut definierte Olefinmetathesekatalysatoren (**1** und **2**) werden vorgestellt. Sie sind zwar nicht ausreichend stabil für die meisten Kreuzmetathesereaktionen in Wasser, vermitteln aber sehr erfolgreich Ringöffnungs-metathesepolymerisationen und Ringschlussmetathesereaktionen.

Goldcarbenoide

G. Li, L. Zhang* ————— 5248–5251

Gold-Catalyzed Intramolecular Redox Reaction of Sulfinyl Alkynes: Efficient Generation of α -Oxo Gold Carbenoids and Application in Insertion into R–CO Bonds



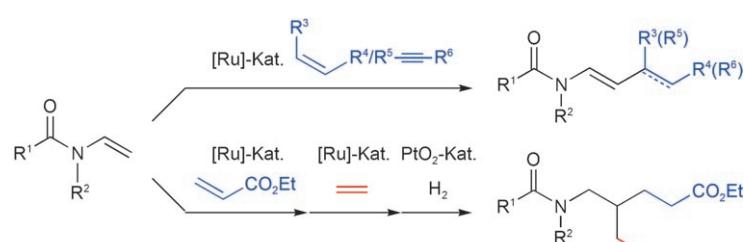
Pinakol-Umlagerungen teilnehmen, die zu einer zweistufigen Insertion einer latenten Vinylcarbonylmethylengruppe in einen Aldehyd oder ein Keton führen (siehe Schema für die zweite Stufe).

Goldenes Händchen: Durch Gold-katalysierte intramolekulare Redoxreaktionen von Sulfinylalkinen werden α -Oxo-Au-Carbenoide erhalten. Diese können – neben ihrer Cyclisierung zu kondensierten Ringsystemen – an aufeinanderfolgenden

VIP Cooligomerisierung

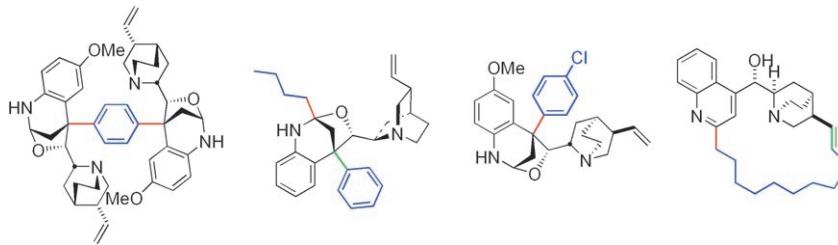
H. Tsujita, Y. Ura,* S. Matsuki, K. Wada,
T. Mitsudo, T. Kondo* ————— 5252–5255

Regio- and Stereoselective Synthesis of Enamides and Dienamides by Ruthenium-Catalyzed Co-Oligomerization of *N*-Vinylamides with Alkenes or Alkynes



Der nullwertige Rutheniumkomplex (η^6 -1,3,5-Cyclooctatrien)bis(η^2 -dimethylfumarat)ruthenium katalysiert die hoch selektive Codimerisierung von *N*-Vinylamiden mit Alkenen oder Alkinen und ermöglicht die Cotrimersierung von *N*-

Vinylamiden mit Ethylacrylat und Ethen (siehe Schema). Auf diese Art gelingt die rasche und atomökonomische Synthese von biologisch und für die Synthesechemie wichtigen Enamiden und Dienamiden.



Synthesemethoden

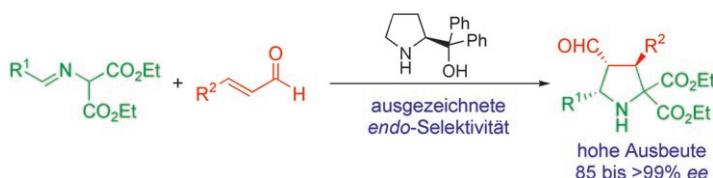
L. Hintermann,* M. Schmitz,
U. Englert ————— 5256–5259

Nucleophilic Addition of Organometallic Reagents to Cinchona Alkaloids: Simple Access to Diverse Architectures



Aminale à la carte: Grignard-Reagentien gehen mit China-Alkaloiden eine überraschende nucleophile aromatische Addition ein, bei der stereoselektiv cyclische Aminale entstehen. Dieses simple Ver-

fahren zur nucleophilen Alkylierung macht eine Vielzahl strukturell unterschiedlicher Alkaloiderivate mit starren Gerüsten und reaktiven funktionellen Gruppen (Beispiele sind gezeigt) einfach zugänglich.



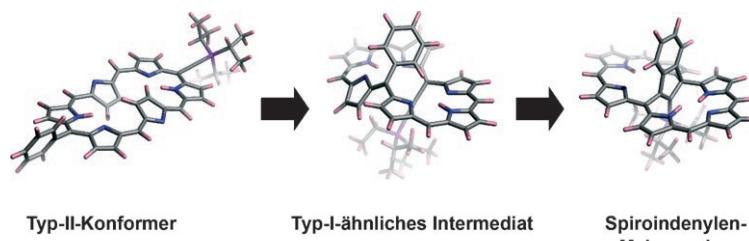
Eines von 16 möglichen Regioisomeren entsteht hoch diastereo- und enantioselektiv bei der [3+2]-Cycloaddition von α,β -ungesättigten Aldehyden mit Azomethin-Yliden (aus den Iminen) zu den Pyrrolidinen, wenn das käufliche α,α -

Diphenylprolinol als Katalysator eingesetzt wird (siehe Schema; R¹=Aryl; R²=Alkyl, Aryl, 2-Furyl). In der Folge kann stereoselektiv ein vierter Stereozentrum eingeführt werden.

Asymmetrische Katalyse

J. L. Vicario,* S. Reboreda, D. Badía,
L. Carrillo ————— 5260–5262

Organocatalytic Enantioselective [3+2] Cycloaddition of Azomethine Ylides and α,β -Unsaturated Aldehydes



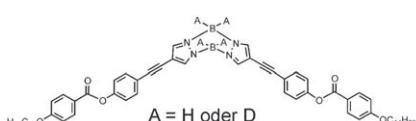
Die Kluft überbrückt: Substituenten, die sich in meso-Positionen an einem [26]Hexaphyringerüst gegenüberliegen, werden durch eine dynamische Konformationsänderung in engen Kontakt gebracht. So platzierte Aryl- und Ethinyl-

gruppen liefern bei thermischer Anregung oder spontan in einer [3+2]-Annellierung indenylenüberbrückte Makrocyclen, die als Liganden für gemischtvalente Komplexe dienen können (siehe Strukturen).

Porphyrinoide

M. Suzuki, A. Osuka* ————— 5263–5266

Intramolecular [3+2] Annulation of 5-Aryl-, 20-Ethynyl-Substituted [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1) Triggered by Molecular Compression through a Dynamic Conformational Change



Borkoordinationsverbindungen mit einer dachartigen Morphologie (siehe Struktur) zeigen ein ungewöhnliches flüssigkristallines Verhalten mit einem Übergang (roter Pfeil) von einer nematischen Mesophase

(ähnlich zu einigen Flüssigkristallen aus Bananenmesogenen; links) zu einer kompakten lamellaren Phase mit chiraler Organisation (rechts).

Flüssigkristalle

E. Cavero, D. P. Lydon, S. Uriel,
M. R. de la Fuente, J. L. Serrano,
R. Giménez* ————— 5267–5269

Roof-Shaped Pyrazaboles as a Structural Motif for Bent-Core Liquid Crystals

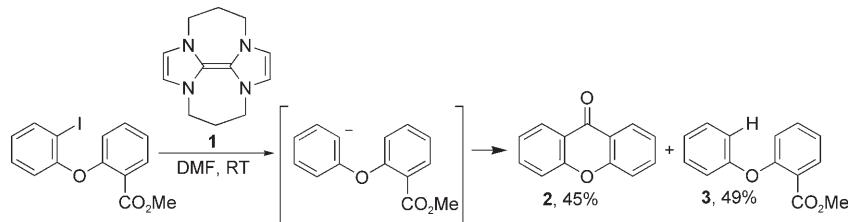


Elektronentransfer

J. A. Murphy,* S. Z. Zhou, D. W. Thomson, F. Schoenebeck, M. Mahesh, S. R. Park, T. Tuttle,* L. E. A. Berlouis — **5270–5275**



The Generation of Aryl Anions by Double Electron Transfer to Aryl Iodides from a Neutral Ground-State Organic Super-Electron Donor



Zum Cyclisieren braucht es zwei: Arylhalogenide werden durch doppelten Elektronentransfer vom Elektronendonator **1** mit neutralem Grundzustand zu Aryl-anionen reduziert (siehe Schema), wie die Bildung eines cyclischen Ketons (**2**)

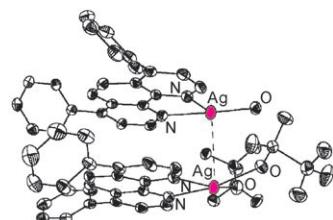
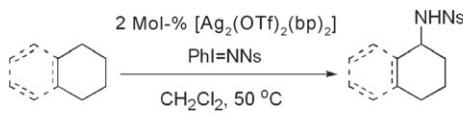
belegt. Daneben entsteht die reduzierte Verbindung **3**. Rechnungen zufolge ist die Abgabe zweier Elektronen von **1** sowohl thermodynamisch als auch kinetisch möglich und liefert eine planare, resonanzstabilisierte Struktur.

Übergangsmetallkatalyse

Z. Li, D. A. Capretto, R. Rahaman, C. He* — **5276–5278**



Silver-Catalyzed Intermolecular Amination of C–H Groups



Teamwork: Der Zweikernkomplex [Ag₂(OTf)₂(bp)₂] katalysiert die intermolekulare Aminierung gesättigter C–H-Bindungen mit der Nitrenvorstufe PhI=NNs (siehe Schema; Ns = *p*-Nitrosulfonyl,

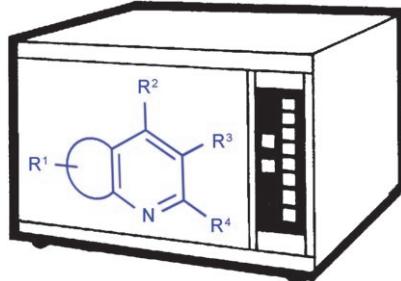
OTf = Trifluormethansulfonat, bp = Bathophenanthrolin). Dabei scheint das Zweikern-Strukturmotiv entscheidend für die katalytische Aktivität zu sein.

Heterocyclensynthese

D. D. Young, A. Deiters* — **5279–5282**



A General Approach to Chemo- and Regioselective Cyclotrimerization Reactions



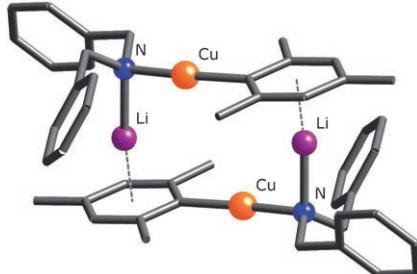
Heterocyclen aus der Mikrowelle: Die Cobalt-katalysierte [2+2+2]-Cyclotrimerisierung von Nitrilderivaten mit Diinen an einem festen Träger unter Mikrowellenbestrahlung eröffnet einen allgemeinen Zugang zu Pyridinen, Pyridonen und Iminopyridinen. Die Reaktion verläuft vollständig chemo- und regioselektiv, und die Produkte werden in ausgezeichneter Ausbeute und hoher Reinheit erhalten.

Organokupferreagentien

R. P. Davies,* S. Hornauer, P. B. Hitchcock — **5283–5286**



Structural Studies on a Lithium Organo-Amidocuprat in the Solid State and in Solution



Kopf-Schwanz oder Kopf-Kopf? Ein Lithiumamidocupratkomplex weist im Festkörper eine Kopf-Schwanz-Konformation auf (siehe Bild). Nach 2D-NMR-spektroskopischen Untersuchungen liegen dagegen in Lösung als Folge des Schlenk-Gleichgewichts mehrere Strukturisomere vor, darunter ein Kopf-Kopf-Isomer. Das Vorliegen dieser Isomere sollte einen deutlichen Einfluss auf die Reaktivität des Heterocuprats haben.



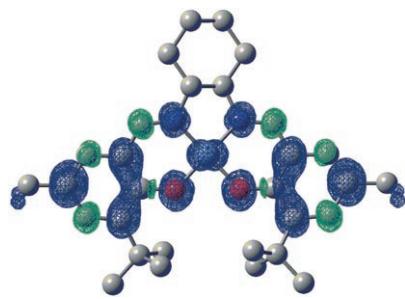
Sogar kondensierte Furane sind durch die Cycloisomerisierung substituierter Allenylketone zugänglich. Schlüsselschritt der Kaskadenreaktion ist die [1,2]-Wanderung von Alkyl- oder Arylgruppen in Allenylketonen. Die einfache Reaktion in

Gegenwart kationischer Komplexe sowie die Eignung für die Cycloisomerisierung unsymmetrisch substituierter Allene sprechen überzeugend für einen elektrophilen Mechanismus dieser Umwandlung.

Furansynthese

A. S. Dudnik, V. Gevorgyan* 5287–5289

Metal-Catalyzed [1,2]-Alkyl Shift in Allenyl Ketones: Synthesis of Multisubstituted Furans

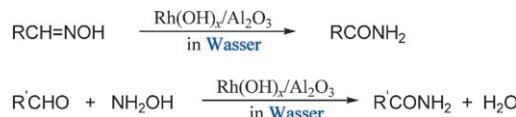


Klasse-III-Delokalisierung? Änderungen der Bindungssituation und das Ausmaß an Delokalisierung im Titelkomplex, der einen radikalischen Liganden trägt, wurden durch dessen Isolierung und Charakterisierung beschreibbar. Die intensive niederenergetische Absorption des oxidierten Komplexes kann als Übergang im radikalischen Liganden einer hochdelokalisierten gemischtdvalenten Klasse-III-Verbindung interpretiert werden.

Metallradikalkomplexe

T. Storr, E. C. Wasinger, R. C. Pratt,
T. D. P. Stack* 5290–5293

The Geometric and Electronic Structure of a One-Electron-Oxidized Nickel(II) Bis(salicylidene)diamine Complex



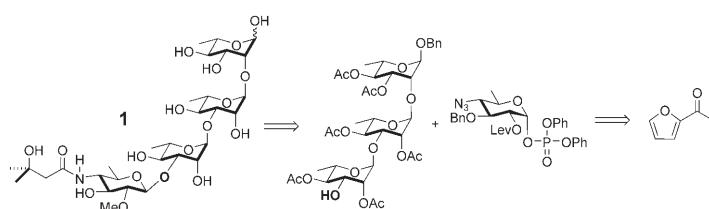
Dehydratisierung und Rehydratisierung in Wasser: Mit dem Rhodiumhydroxid-Trägerkatalysator $\text{Rh(OH)}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ gelingt die effiziente Synthese von primären Amiden

aus Aldoximen und Aldehyden in Wasser ohne Verwendung problematischer organischer Lösungsmittel (siehe Schema).

Katalytische Amidsynthese

H. Fujiwara, Y. Ogasawara, K. Yamaguchi,
N. Mizuno* 5294–5297

A One-Pot Synthesis of Primary Amides from Aldoximes or Aldehydes in Water in the Presence of a Supported Rhodium Catalyst



Freie Giftwahl: In der asymmetrischen De-novo-Synthese des Anthraxtetrasaccharids **1** (25 Stufen ausgehend von Acetylfurran) wurden die Absolutkonfigurationen dreier L-Zucker und des D-Zuckers durch die Noyori-Reduktion von

Acetylfurran mit dem S,S- bzw. R,R-Reagens gesteuert. Die Konfiguration der letzten Kohlenhydrateinheit wurde durch eine hoch diastereoselektive palladium-katalysierte Glycosylierung und anschließende Umwandlungen festgelegt.

Tetrasaccharid-Synthese

H. Guo, G. A. O'Doherty* 5298–5300

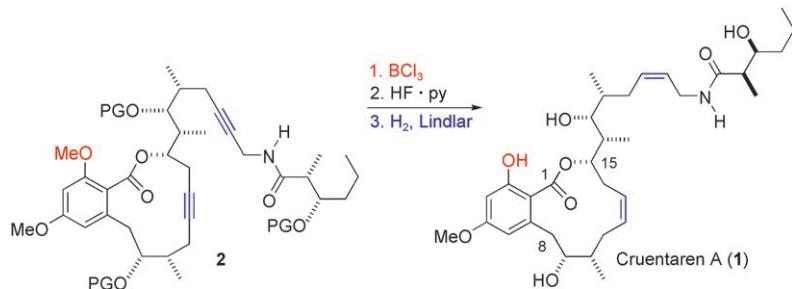
De Novo Asymmetric Synthesis of the Anthrax Tetrasaccharide by a Palladium-Catalyzed Glycosylation Reaction



Naturstoffsynthese

V. V. Vintonyak, M. E. Maier* 5301–5303

Total Synthesis of Cruentaren A



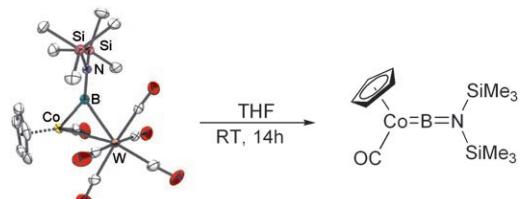
Dreifachhilfe: Die Dreifachbindung im Makrolactonring von **2** soll als Sperre die unerwünschte Translactonisierung zum δ -Lacton während des Aufbaus der Seitenkette des Makrolids Cruentaren A (**1**) verhindern. Die Spaltung des Methylethers und der Si-Schutzgruppen (PG) und die anschließende Lindlar-Reduktion der beiden Dreifachbindungen vervollständigen die Synthese.

VIP

Borylenkomplexe

H. Braunschweig,* M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell 5304–5306

Stufenweiser Intermetallborylentransfer:
Synthese und Struktur von ein- und zweikernigen Cobaltborylenkomplexen



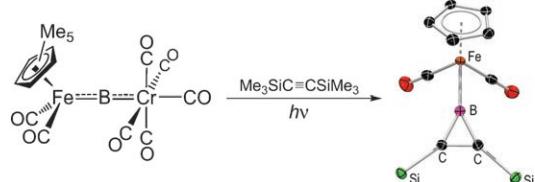
Schritt für Schritt: Die stufenweise Übertragung des Borylenliganden $\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ von $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ auf $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ führt zu den ersten ein- und zweikernigen Cobaltborylenver-

bindungen. Dieser Intermetallborylentransfer erfolgt als assoziativer Prozess über einen Heterozweikernkomplex (siehe Struktur), ohne dass ein freies Borylen als Zwischenstufe auftritt.

Borliganden

H. Braunschweig,* I. Fernández, G. Frenking,* K. Radacki, F. Seeler 5307–5310

Synthese und Elektronenstruktur eines Ferroborirens



Der photochemisch induzierte Transfer eines Ferroborylens lieferte das erste metallgebundene Boriren (siehe Schema und Struktur des Produkts ohne Methylsub-

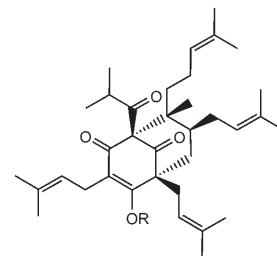
stituenten). Experimentelle und theoretische Daten belegen eine deutliche π -Delokalisierung innerhalb des BC_2 -Dreirings.

Inhibitoren

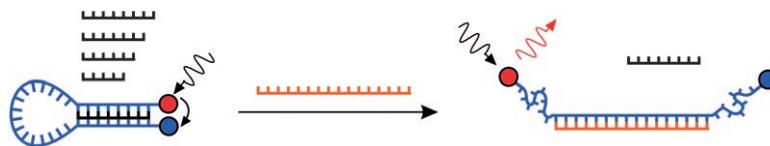
C. Gey, S. Kyrylenko, L. Hennig, L.-H. Nguyen, A. Büttner, H. D. Pham, A. Giannis* 5311–5314

Phloroglucinolderivate Guttiferon G, Aristoforin und Hyperforin: Inhibitoren der menschlichen Sirtuin SIRT1 und SIRT2

Die Naturstoffe Guttiferon G und Hyperforin (**1**) sowie das synthetische Aristoforin (**2**) sind Inhibitoren der menschlichen Sirtuine SIRT1 und SIRT2. Zudem sind Guttiferon G und **2** weniger toxisch sowie stärkere Inhibitoren der Zellproliferation als **1**. Diese Verbindungen können wertvoll für die Epigenetik sowie zur Aufklärung der Rolle von Sirtuinen bei Krebs, Alterungsprozessen, neurodegenerativen Erkrankungen, Adipositas oder Diabetes sein.



1 R = H
2 R = CH_2COOH



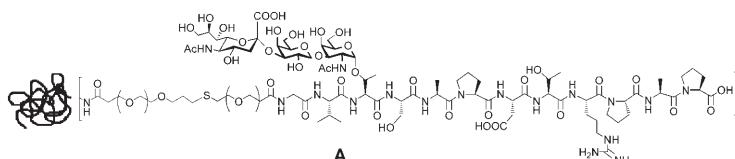
Einstellbare „Signalfeuer“: Eine Triplexbildung wurde zur Konstruktion einer Haarnadelsonde genutzt, die sich bei Bindung der Ziel-DNA (rot) öffnet. Der Triplex-basierte „molecular beacon“ besteht aus einem einzelnen DNA-Strang (blau), einem Fluorophor/Fluoreszenzlöscher-

Paar (rote, blaue Kreise) und einem stammbildenden Oligomer (schwarz). Der modulare Aufbau ermöglicht den Einbau weiterer Funktionalitäten, z. B. von Löschern, zur Konstruktion von „super-quenched beacons“.

Fluoreszenzsonden

T. N. Grossmann, L. Rögl, O. Seitz* **5315 – 5318**

Triplex-basierte „molecular beacons“ als modulare Sonden zur DNA-Detektion



Eine immunologisch unbedenkliche Thioetherverknüpfung von Trägerprotein (Rinderserumalbumin) und synthetischem tumorassoziiertem Glycopeptidantigen aus dem Mucin MUC1 wie in A ist eine wichtige Voraussetzung für den Ein-

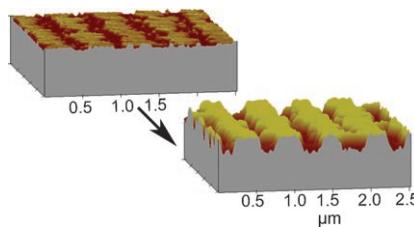
satz synthetischer Vakzine zur Aktivimmunisierung. Die Verknüpfung kann in Wasser durch photochemisch induzierte Thioladdition an Vinylgruppen erreicht werden, wobei keines der empfindlichen Strukturelemente beeinträchtigt wird.

Antitumorvakzine



S. Wittrock, T. Becker, H. Kunz* **5319 – 5323**

Synthetische Vakzine aus tumor-assoziierten Glycopeptidantigenen durch immunkompatible Verankerung über Thioether an Rinderserumalbumin



Strukturierte Polymerbürsten lassen sich leicht durch ortsselektive Immobilisierung von Polymerinitiatoren mit Langmuir-Blodgett-Lithographie und anschließender Polymerisation herstellen. Die Kraftmikroskopiebilder zeigen einen Di-

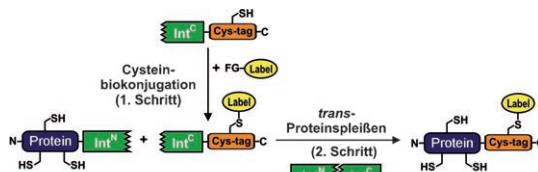
palmitoylphosphatidylcholin/Alkoxyamin-Film vor und nach der kontrollierten Nitroxid-vermittelten Polymerisation. Die Methode ermöglicht die Strukturierung großer Flächen (mehrere cm²).

Polymerbürsten



M. K. Brinks, M. Hirtz, L. Chi,* H. Fuchs, A. Studer* **5324 – 5326**

Ortsselektive Polymerisationen an Oberflächen durch Langmuir-Blodgett-Lithographie



Orthogonale Cysteine: Die chemische Modifikation von Cysteinresten ist eine der wichtigsten Methoden zur chemoselektiven Biokonjugation von Proteinen, sie verläuft allerdings in der Regel nicht regioselektiv. Durch das Zusammensetzen

eines Proteins mithilfe von *trans*-Proteinspleißen kann ein einzelner Cysteinrest gezielt markiert werden. Dieser Ansatz ist sogar in komplexen Gemischen wie Zellextrakten durchführbar.

Proteinmodifikation



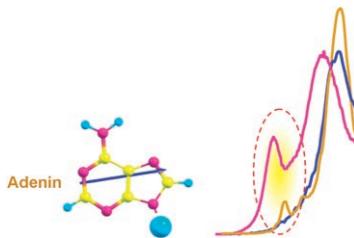
T. Kurpiers, H. D. Mootz* **5327 – 5330**

Regioselektive Cysteinbiokonjugation durch Anhängen eines modifizierten Cystein-tags an ein Protein mithilfe von *trans*-Proteinspleißen

Dissoziative Elektronenanlagerung

S. Denifl, P. Sulzer, D. Huber, F. Zappa,
M. Probst, T. D. Märk, P. Scheier,*
N. Injan, J. Limtrakul, R. Abouaf,
H. Dunet **5331–5334**

Einfluss funktioneller Gruppen auf den
ortselektiven Bindungsbruch von Adenin,
induziert durch Anlagerung
niederenergetischer Elektronen



Kleine Ursache, große Wirkung: Durch dissoziative Elektronenanlagerung (DEA) können feine Reaktivitätsunterschiede zwischen Purinderivaten aufgezeigt werden. Ein Wechsel des Substituenten an C6 von Adenin führt zu einer starken Änderung des Ionensignals für das geschlossenschalige dehydrogenierte Anion (siehe Bild), obwohl ausschließlich das Wasserstoffatom am gegenüberliegenden N9 abgespalten wird.



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

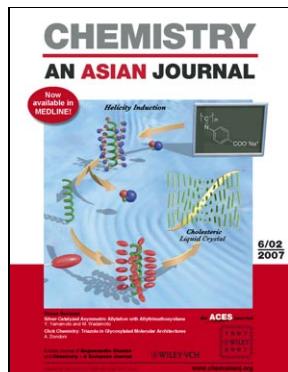
**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften
der Angewandten** **5138–5139**

Stichwortregister **5336**

Autorenregister **5337**

Stellenanzeigen **5145**

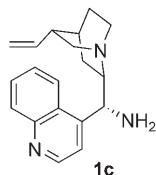
Vorschau **5339**



Weitere Informationen zu
Chemistry—An Asian Journal
finden Sie auf
www.chemasianj.org

Berichtigungen

Schema 2 dieser Zuschrift zeigt eine fehlerhafte Struktur für den Katalysator **1c**. Die korrekte Struktur dieses chiralen primären Amins ist hier abgebildet.



Highly Asymmetric Michael Addition to α,β -Unsaturated Ketones Catalyzed by 9-Amino-9-deoxyepiquinone

J.-W. Xie, W. Chen, R. Li, M. Zeng, W. Du, L. Yue, Y.-C. Chen,* Y. Wu, J. Zhu, J.-G. Deng* **393–396**

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

DOI 10.1002/ange.200603612

In unserem Aufsatz haben wir lediglich eine Arbeit von D. M. Adams et al. (*J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8221–8229) als Beispiel für eine Valenztautomerisierung im Festzustand erwähnt (S. 2202). Wir weisen darauf hin, dass auch G. A. Abakumov et al. über Valenztautomerisierung im Festzustand berichteten (*Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1993**, *328*, 332–335). Des Weiteren wurden bahnbrechende Arbeiten von G. A. Abakumov et al., in denen erstmals über den Metall-Ligand-Elektronentransfer in *o*-Semichinon-Kupferkomplexen berichtet wurde, nicht zitiert (*Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1982**, *266*, 361–363; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1989**, *304*, 107–111).

Wir haben Hinweise erhalten, dass unsere Interpretation des photomechanischen Effekts auf S. 2206 falsch sein könnte. Wir hatten erklärt, dass eine bei Bestrahlung auftretende Bindungsdehnung ein Verbiegen des Kristalls hervorruft. Wäre dies der Fall, müsste eine Bestrahlung von der gegenüberliegenden Kristallseite ein Verbiegen in die andere Richtung verursachen. Tatsächlich jedoch ist die Verbiegungsrichtung unabhängig von der Bestrahlungsrichtung.

Die Überschrift zum Abschnitt 3.1 auf S. 2210 sollte lauten: „Metall-Metall-Ladungs-transfer in fünfkernigen FeCo-Komplexen“.

Gleichung (2) wurde in dieser Zuschrift fehlerhaft wiedergegeben. Die Autoren entschuldigen sich für dieses Versehen, weisen aber darauf hin, dass es keine Auswirkungen auf die diskutierten Resultate hat, da in ihren Rechnungen die korrekte Gleichung verwendet wurde [Gl. (2)].

$$P_{\text{aus}}(\Delta t) = e^{-k_d \Delta t} = e^{-v_{\text{aus}} \Delta t} \quad (2)$$

Magnetische Molekülverbindungen:
Schaltung magnetischer Eigenschaften durch externe Stimuli

O. Sato,* J. Tao, Y.-Z. Zhang **2200–2236**

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

DOI 10.1002/ange.200602205

Einzelmolekülfloreszenzspektroskopische Beobachtung der Bildung und des Zerfalls individueller Metallkomplexe

A. Kiel, J. Kovacs, A. Mokhir, R. Krämer, D.-P. Herten* **3427–3430**

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

DOI 10.1002/ange.200604965