



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

P. Mukhopadhyay, G. Zuber, P. Wipf, D. N. Beratan*
Contribution of a Chiral Solvent Imprint of a Solute to Optical Rotation

J. Fölling, V. Belov, R. Kunetsky, R. Medda, A. Schöne, A. Egner, C. Eggeling, M. Bossi, S. Hell*
Photochrome Rhodamine ermöglichen Fluoreszenz-Nanoskopie mit optischer Schnittbildung

O. Vendrell, F. Gatti, H.-D. Meyer*
Dynamics and Infrared Spectroscopy of the Protonated Water Dimer

J. L. Stymiest, G. Dutheil, 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. Szterenberga
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

Tagungsberichte

Chemistry Unprotected

M. Köck,* T. Lindel* 5362

Bücher

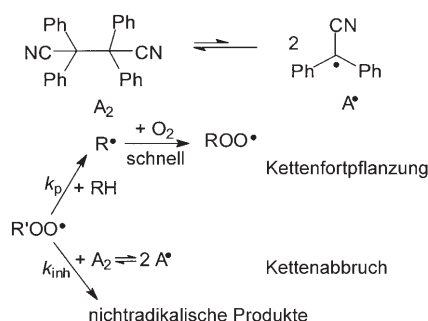
Anion Receptor Chemistry

Jonathan L. Sessler, Philip A. Gale
Won-Seob Cho

rezensiert von O. Reinaud 5366

Highlights

Radikale (als) Antioxidantien: Die mit ihren Dimeren im Gleichgewicht befindlichen C-Radikale A* zeigten sich unerwartet wenig reaktiv gegen molekularen Sauerstoff. Hoch ist allerdings ihre Reaktivität gegen Peroxylradikale, was sie zu einer vielversprechenden neuen Klasse von Ketten brechenden Antioxidantien macht (siehe Schema).



C-Radikale

H.-G. Korth* 5368 – 5370

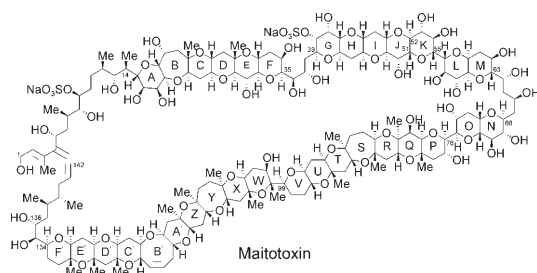
Gegen Sauerstoff wenig reaktive C-Radikale: radikal andere Antioxidantien

Essays

Strukturaufklärung

K. C. Nicolaou,*
M. O. Frederick 5372 – 5376

Zur Struktur des Maitotoxins



Richtig rum? Betrachtungen zur Biosynthese ließen jüngst Zweifel bezüglich der ursprünglich vorgeschlagenen Struktur des Maitotoxins aufkommen, und speziell die Konfiguration an der Verknüpfungsstelle der J- und K-Ringe (C51/C52, siehe

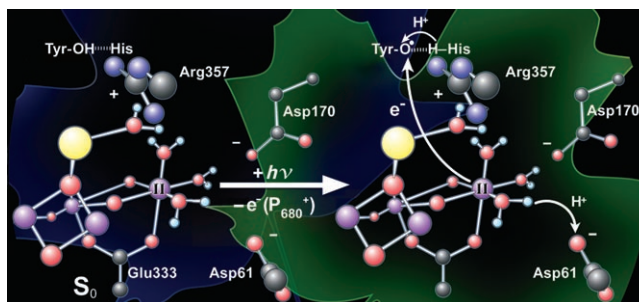
Strukturformel) geriet unter Verdacht. Weitergehende Überlegungen zur Struktur sowie Rechnungen lassen jedoch den Schluss zu, dass der ursprüngliche Strukturvorschlag höchstwahrscheinlich richtig ist.

Aufsätze

Photosystem II

T. J. Meyer,* M. H. V. Huynh,
H. H. Thorp _____ 5378 – 5399

Zur möglichen Rolle des protonen-gekoppelten Elektronentransfers (PCET) bei der Oxidation von Wasser durch das Photosystem II



In grünen Pflanzen hat die Absorption von Licht im Photosystem II die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff am Sauerstoff entwickelnden Komplex zur Folge. Jetzt kann dem protonengekoppelten Elektronentransfer eine wichtige Rolle in diesem

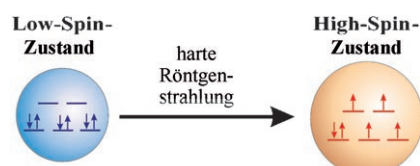
Mechanismus zugewiesen werden (siehe Bild). Entscheidend ist dabei eine Kombination aus gekoppeltem Elektronen-Protonen-Transfer und weitreichendem Protonentransport durch sequenzielle lokale Protonenübertragungen.

Zuschriften

Spinübergänge

G. Vankó,* F. Renz,* G. Molnár, T. Neisius,
S. Kárpáti _____ 5400 – 5403

Induktion langlebiger angeregter Spinzustände durch harte Röntgenstrahlung



Zwei Wege, ein Ziel: Harte Röntgenstrahlen können bei tiefer Temperatur lichtschaltbare molekulare Spinübergangsverbindungen in metastabile High-Spin-Zustände anregen (siehe Bild). Diese haben ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie die bekannten LIESST-Zustände, und die Bildungs- und Zerfallsreaktionen deuten auf ähnliche Mechanismen hin. Damit wären harte Röntgenstrahlen eine effiziente Anregungsquelle mit hoher Eindringtiefe.

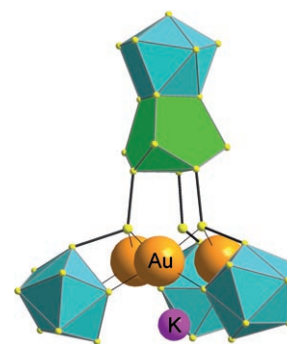
Clusterverbindungen

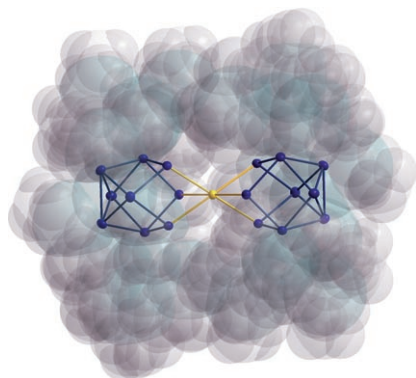
A. Spiekermann, S. D. Hoffmann,
T. F. Fässler,* I. Krossing,
U. Preiss _____ 5404 – 5407



$[\text{Au}_3\text{Ge}_{45}]^{9-}$ – ein binäres Cluster-Anion mit einer $\{\text{Ge}_{45}\}$ -Einheit

Goldene Zeiten für Germanium: Der bislang größte Germaniumcluster besteht aus 45 Germaniumatomen und drei Goldatomen. Man erhält das Anion $[\text{Au}_3\text{Ge}_{45}]^{9-}$ aus der Reaktion von K_4Ge_9 mit $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$. DFT-Rechnungen belegen, dass in der $\{\text{Ge}_{45}\}$ -Einheit eine große Bandbreite an chemischen Bindungsarten realisiert wird: Lokalisierte Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen treten neben delokalisierten und Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen auf.





Gold verbindet Germanium: Die erste erfolgreiche Umsetzung einer metalliden Gruppe-14-Clusterverbindung führt zu der im Bild gezeigten neuen Clusterspezies $[\text{AuGe}_{18}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^-$, die als erstes Glied auf dem Weg hin zu einem molekularen Kabel angesehen werden kann.

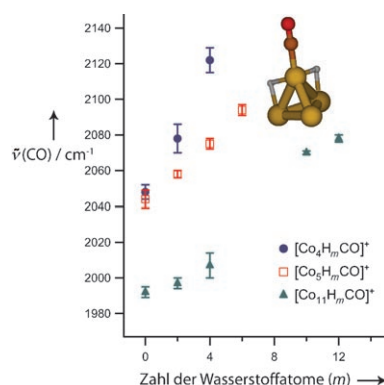
Clusterverbindungen

C. Schenk, A. Schnepf* — 5408 – 5410

Die Synthese des löslichen Au-Ge-Clusters $[\text{AuGe}_{18}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^-$ – ein Schritt auf dem Weg zu einem molekularen Kabel?



H als Elektronenverwalter: Die Bindungsstärke von CO auf kleinen kationischen Cobaltclustern, ablesbar an der Lage der C-O-Streckschwingung im IR-Spektrum, kann durch Coadsorption von H_2 gesteuert werden. Jedes coadsorbierte H-Atom verringert die zur Rückbindung verfügbare Elektronendichte, je nach Clustergröße, um ca. 0.09–0.25 Elektronen.



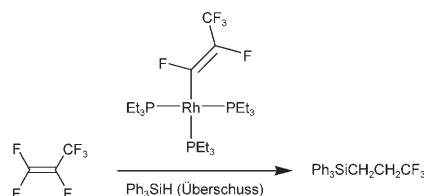
Oberflächenchemie von Clustern

I. Swart, A. Fielicke,* D. M. Rayner, G. Meijer, B. M. Weckhuysen, F. M. F. de Groot* — 5411 – 5414

Steuerung der Bindungsstärke von CO auf Cobaltclustern durch Coadsorption von H_2



Problemlose C-F-Spaltung: In neuartigen katalytischen Umsetzungen gelingt die Synthese von (3,3,3-Trifluorpropyl)silanen durch C-F-Aktivierung von Hexafluorpropen (siehe Schema). Die Reaktionen werden durch den Rhodiumkomplex $[\text{Rh}\{(\text{Z})\text{-CF}=\text{CF}(\text{CF}_3)\}(\text{PEt}_3)_3]$ katalysiert und verlaufen bei Raumtemperatur hochselektiv.



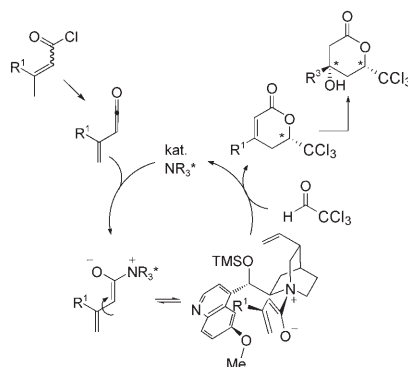
Kohlenstoff-Fluor-Aktivierung

T. Braun,* F. Wehmeier, K. Altenhöner — 5415 – 5418

Katalytische C-F-Aktivierung von Hexafluorpropen an Rhodium: Synthese von (3,3,3-Trifluorpropyl)silanen



Mit einem tertiären Amin als Katalysator liefert die asymmetrische [4+2]-Cycloaddition von Chloral an α,β -ungesättigte Säurechloride δ -Lactone, die als nützliche Synthesebausteine für weitere Umsetzungen dienen können (siehe Schema). Ausgehend von silylsubstituierten Säurechloriden ($\text{R}^1 = \text{R}_3\text{Si}$) gelang die diastereoselektive Herstellung von β -Hydroxy- δ -lactonen mit quartären Stereozentren.



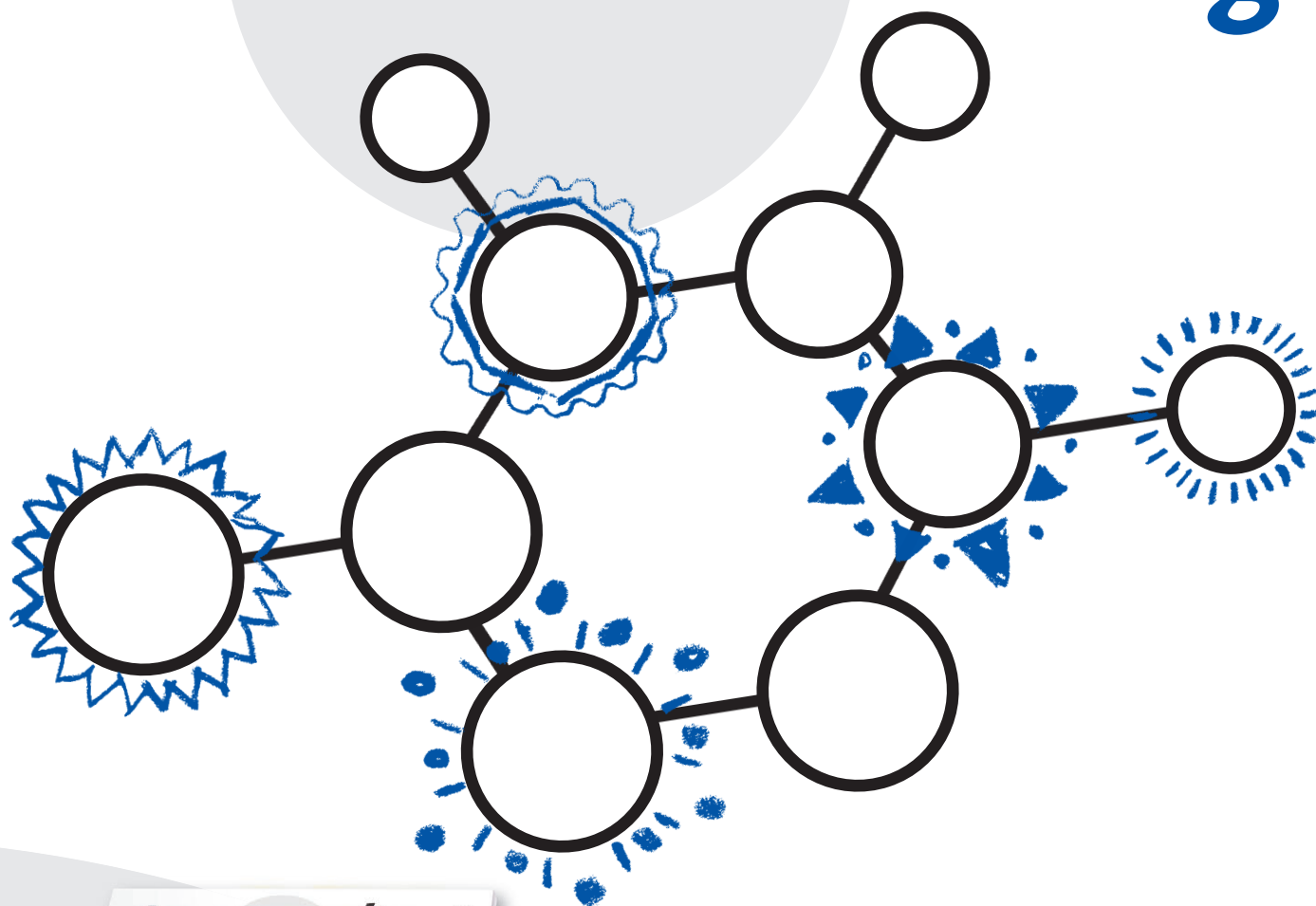
Asymmetrische Cycloaddition

P. S. Tiseni, R. Peters* — 5419 – 5422

Katalytische asymmetrische Synthese von δ -Lactonen durch [4+2]-Cycloaddition von zwitterionischen Dienolaten, erzeugt aus α,β -ungesättigten Säurechloriden



Unglaublich vielseitig!



Themenvielfalt ist das eine: Viele Beiträge in der *Angewandten Chemie* beschäftigen sich mit klassischen Themen wie organischer Synthese und Koordinationschemie. Daneben nehmen aktuelle Themen wie die (Bio)Nanotechnologie, die chemische Biologie und die Grüne Chemie breiten Raum ein - und dann gibt es noch die „Hingucker-Beiträge“, z. B. über den Nachweis von Anthrax-Sporen* oder den typischen Geruch von Eisen.**

Rubrikenvielfalt ist das andere: Zuschriften, Aufsätze, Highlights, Essays, Nachrufe, Tagungsberichte sowie Webseiten- und Buchbesprechungen finden Sie regelmäßig in der *Angewandten Chemie*.

* M. Tamborini, D. B. Werz, J. Frey, G. Pluschke, P. H. Seeberger, *Angew. Chem.* 2006, 118, 6731-6732.

** D. Glindemann, A. Dietrich, H.-J. Staerk, P. Kusch, *Angew. Chem.* 2006, 118, 7163-7166.



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

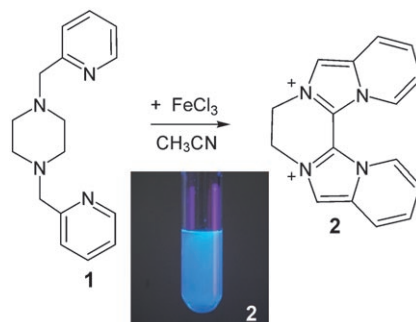


 **WILEY-VCH**

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



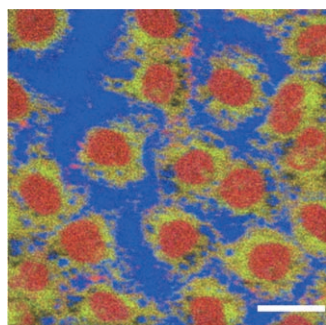
Blaumachen einmal anders: Der potenzielle Ligand **1** koordiniert in Dichlormethan in erwarteter Weise an FeCl_3 . Dagegen treten bei der Reaktion in Acetonitril Redoxprozesse auf, die C-H-Aktivierungen und C-N-Verknüpfungen zur Folge haben und schließlich zum wasserlöslichen blauen Fluorophor **2** führen.



Oxidationen

M. Ostermeier, C. Limberg,* B. Ziemer, V. Karunakaran — 5423 – 5426

Die lösungsmittelabhängige Oxidation eines (Pyridylmethyl)amino-Liganden durch FeCl_3 unter Bildung eines wasserlöslichen blauen Fluorophors

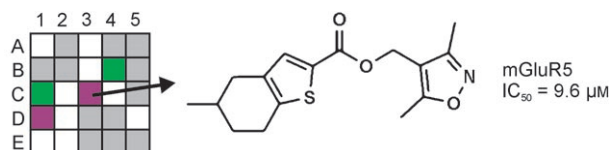


Massenweise Informationen: Eine in ein ToF-Sekundärionen-Massenspektrometer integrierte C_{60}^+ -Sputter-Quelle ermöglicht die schichtweise Abtragung tierischer Zellen und die orts aufgelöste Analyse der chemischen Zusammensetzung der nach jedem Sputter-Zyklus freigelegten Probenoberfläche. Wiederholung der Sputter- und Analyse-Schritte liefert molekulare, markerfreie Informationen aus dem Zellinneren (siehe Bild; rot: Aminosäuren, grün: Phospholipide, blau: Substrat).

Massenspektrometrie

D. Breitenstein, C. E. Rommel, R. Möllers, J. Wegener,* B. Hagenhoff — 5427 – 5431

Chemische Analyse tierischer Zellen und ihrer intrazellulären Kompartimente durch 3D-Massenspektrometrie



Der chemische Raum – unendliche Weiten: Ein virtuelles Screening zur Kartierung des chemischen Raums mithilfe überwachter und nichtüberwachter neu-

ronaler Netze ermöglichte es, neue Grundgerüste für allosterische mGluR5-Inhibitoren zu identifizieren (siehe Schema).

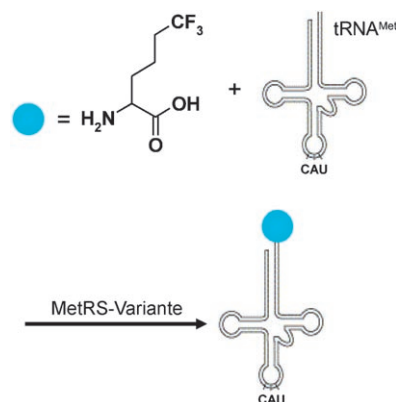
Virtuelles Screening

S. Renner, M. Hechenberger, T. Noeske, A. Böcker, C. Jatzke, M. Schmuker, C. G. Parsons, T. Weil,* G. Schneider* — 5432 – 5435

Suche nach Wirkstoff-Grundgerüsten mit 3D-Pharmakophorhypothesen und Ensembles neuronaler Netze



Einfacher Einbau: Eine effiziente Methode zur Identifizierung von Mutanten-Methionyl-tRNA-Synthetasen (MetRS) wurde entwickelt, mit der nichtkanonische Aminosäuren global in rekombinante Proteine eingebaut werden können. Mithilfe dieser Methode wurde eine MetRS-Variante identifiziert, die den nahezu quantitativen Ersatz von Methionin durch 6,6-Trifluornorleucin ermöglicht (siehe Schema).



Protein-Engineering

T. H. Yoo, D. A. Tirrell* — 5436 – 5439

High-Throughput Screening for Methionyl-tRNA Synthetases that Enable Residue-Specific Incorporation of Noncanonical Amino Acids into Recombinant Proteins in Bacterial Cells

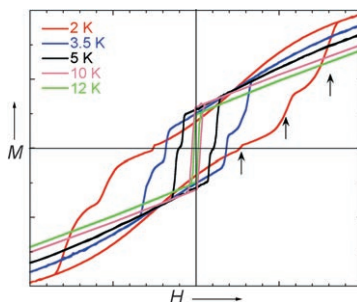


Magnetische Materialien

W. L. Queen, S.-J. Hwu,*
L. Wang — 5440 – 5443



A Low-Dimensional Iron(II) Phosphate Exhibiting Field-Dependent Magnetization Steps



Eine Stufe weiter: Große Einkristalle des neuen magnetischen Festkörpers $\text{RbNa}_3\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ können in einer Salzsäuremelze gezüchtet werden. Unterhalb von 6 K, der Temperatur des Ferromagnetisch-antiferromagnetisch-Übergangs, zeigte die Magnetisierung (M) in Abhängigkeit vom Feld (H) für einen orientierten Kristall Stufen in gleichem Abstand (Pfeile im Diagramm), die vermutlich auf eine Spinfrustration zurückzuführen sind.

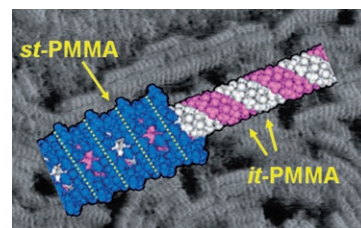
Helicale Strukturen

J. Kumaki,* T. Kawauchi, K. Okoshi,
H. Kusanagi, E. Yashima* — 5444 – 5447



Supramolecular Helical Structure of the Stereocomplex Composed of Complementary Isotactic and Syndiotactic Poly(methyl methacrylate)s as Revealed by Atomic Force Microscopy

Eine alte Frage in der Polymerchemie wurde durch AFM-Messungen beantwortet, die die helicale Konformation, Händigkeit und Ganghöhe (0.92 nm) des aus einer 1:2-Mischung von *it*- und *st*-PMMA erzeugten Stereokomplexes aufzeigten. Die Ergebnisse liefern überzeugende Belege für das Vorliegen einer dreisträngigen Helix (siehe Struktur mit AFM-Bild im Hintergrund).

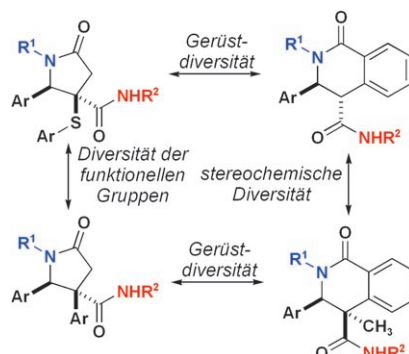


Kombinatorische Chemie

P. Y. Ng, Y. Tang, W. M. Knosp,
H. S. Stadler,* J. T. Shaw* — 5448 – 5451



Synthesis of Diverse Lactam Carboxamides Leading to the Discovery of a New Transcription-Factor Inhibitor



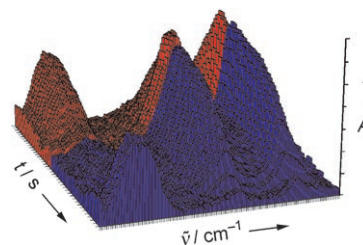
Vielfalt ist der Schlüssel: Gerüstdiversität eignet sich als Ausgangspunkt für die Suche nach Verbindungen, die Protein-Biopolymer-Wechselwirkungen modulieren. Eine Bibliothek aus 400 Lactamcarboxamiden wurde auf einem kurzen Weg synthetisiert, und eine neue Verbindung wurde entdeckt, die die Wechselwirkung eines Transkriptionsfaktors (HOXA13) mit seiner Ziel-DNA inhibiert. Die Inhibition der Transkription wurde in Zellen nachgewiesen.

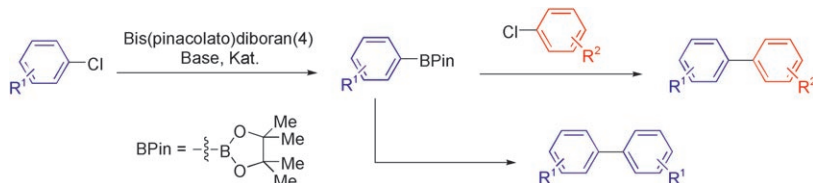
Katalysatorstrukturen

A. J. Dent, J. Evans,* S. G. Fiddy, B. Jyoti,
M. A. Newton, M. Tromp — 5452 – 5454

Rhodium Dispersion during NO/CO Conversions

In stetem Wandel: Simultane zeitaufauflösende EXAFS- und IR-spektroskopische Studien unter den Bedingungen der katalytischen NO/CO-Umsetzung zeigen, dass die Rhodiumatome in $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5 Gew.-%) je nach Gaszusammensetzung schnell zwischen CO-besetzten Rh-Partikeln und einkernigen Rh-NO-Positionen wechseln. Bei niedriger Temperatur (473 K) wandeln sich einkernige $\text{Rh}(\text{CO})_2^-$ und $\text{Rh}(\text{NO})$ -Zentren ineinander um.





Von Chlorid zu Boronat: Biarylmonophosphan-Palladium-Katalysatoren zeichnen sich durch hohe Aktivität bei der Borylierung von Aryl- und Heteroarylchloriden aus (siehe Schema). Symmetrische und unsymmetrische Biaryle können auch

direkt aus zwei Arylchloriden hergestellt werden, ohne dass die Boronatester-Zwischenprodukte isoliert werden müssen. Rechnungen geben Einblicke in die Rolle des Biarylphosphan-Liganden und der Base KOAc im Katalysezyklus.

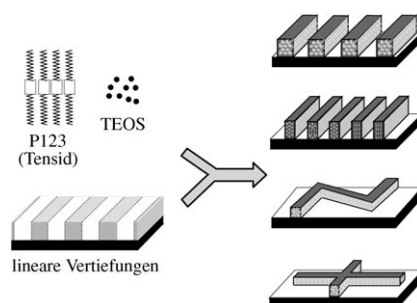
C-C-Kupplung

K. L. Billingsley, T. E. Barder,
S. L. Buchwald* 5455 – 5459

Palladium-Catalyzed Borylation of Aryl Chlorides: Scope, Applications, and Computational Studies



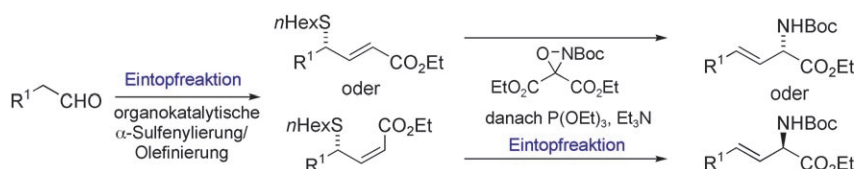
Ein „Top-down/Bottom-up“-Ansatz für die Herstellung von mesoporösem Siliciumdioxid mit ausgerichteten Mesokanälen (siehe Beispiele) beruht auf der kooperativen Assoziation eines amphiphilen Triblockcopolymers (P123) und einer Siliciumoxidspezies in lithographisch erzeugten nanoskaligen Räumen. TEOS = Tetraethoxysilan.



Mesoporöse Materialien

C.-W. Wu, T. Ohsuna, T. Edura,
K. Kuroda* 5460 – 5464

Orientalional Control of Hexagonally Packed Silica Mesochannels in Lithographically Designed Confined Nanospaces



Freie Wahl: Enantiomerenangereicherte E-Vinylglycine lassen sich aus Aldehyden in einer einfachen Sequenz herstellen, die eine organokatalytische α -Sulfenylierung mit einer stereoselektiven Olefinierung, einer Sulfimidierung und einer [2,3]-sig-

matropen Umlagerung kombiniert (siehe Schema, Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, *n*Hex = *n*-Hexyl). Über das Einstellen der Doppelbindungskonfiguration im Olefinierungsschritt sind beide Enantiomere zugänglich.

Asymmetrische Synthese

A. Armstrong,* L. Challinor,
J. H. Moir 5465 – 5468

Exploiting Organocatalysis: Enantioselective Synthesis of Vinyl Glycines by Allylic Sulfimide [2,3] Sigmatropic Rearrangement



Mit Chiralitätstransfer: Eine in situ erzeugte Titanspezies mit (*S*)-Binol als dem chiralen Liganden katalysiert neuartige asymmetrische Arylübertragungen

von $[AlAr_3(thf)]$ auf Ketone. Die Reaktion liefert tertiäre Alkohole mit Enantioselektivitäten bis 97% *ee* (siehe Schema). Binol = 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl.

Asymmetrische Arylierung

C.-A. Chen, K.-H. Wu,
H.-M. Gau* 5469 – 5472

Highly Enantioselective Aryl Additions of $[AlAr_3(thf)]$ to Ketones Catalyzed by a Titanium(IV) Catalyst of (*S*)-Binol

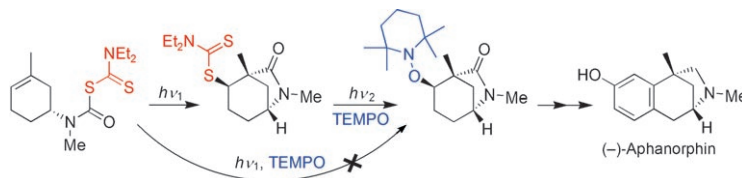


Alkaloidsynthese

R. S. Grainger,* E. J. Welsh 5473 – 5476



Formal Synthesis of (–)-Aphanorphine Using Sequential Photomediated Radical Reactions of Dithiocarbamates



Zeit zum Lampenwechsel: Ein Alkyl-dithiocarbamat, selbst das Produkt der lichtinduzierten Gruppentransfercyclisierung eines Carbamoylradikals, geht einen zweiten lichtvermittelten Radikalprozess ein, der durch eine andere Lichtquelle

ausgelöst wird. Diese Reaktionen, die über das gleiche Cyclohexenylradikal verlaufen, sind Schlüsselschritte in einer neuen asymmetrischen Synthese des Alkaloids Aphanorphin. TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinoxylradikal.

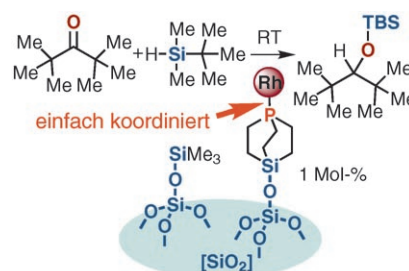
Ligandenimmobilisierung

G. Hamasaka, A. Ochida, K. Hara, M. Sawamura* 5477 – 5479



Monocoordinating, Compact Phosphane Immobilized on Silica Surface: Application to Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Hindered Ketones

Aktiv ohne sich zu bewegen: Ein kompaktes Trialkylphosphan, das chemisch auf einer Kieselgeloberfläche immobilisiert ist (siehe Bild), bildet einen einzigartigen 1:1-Rh/P-Komplex. Die Monophosphan-{RhCl(cod)}-Oberflächenspezies ist ein sehr aktiver Katalysator für die Hydrosilylierung von Ketonen und ermöglichte die Umwandlung von Di(*tert*-butyl)-keton in den TBS-geschützten Alkohol. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl; cod = 1,5-Cyclooctadien.

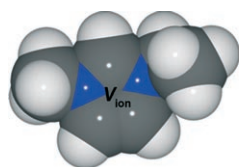


Ionische Flüssigkeiten

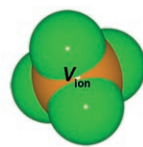
J. M. Slattery,* C. Daguenet, P. J. Dyson, T. J. S. Schubert, I. Krossing* 5480 – 5484



How to Predict the Physical Properties of Ionic Liquids: A Volume-Based Approach



+



= V_m $\rightarrow$ Viskosität
 $\rightarrow$ Leitfähigkeit
 $\rightarrow$ Dichte

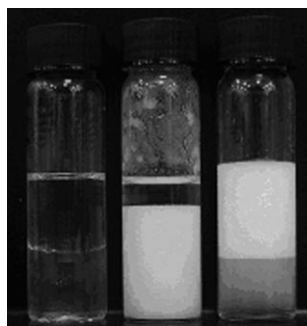
Das Molekylvolumen V_m (d. h. die Summe der Ionenvolumina V_{ion} der Bausteine) einer ionischen Flüssigkeit (IL) und eine anionenabhängige empirische Beziehung genügen, um physikalische Eigenschaften

wie Viskosität, Leitfähigkeit und Dichte von ILs mit $[N(CN)_2]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$ und $[N(SO_2CF_3)_2]^-$ als Anionen vorherzusagen – auch von ILs, die bisher nur auf dem Papier existieren.

Emulsionen

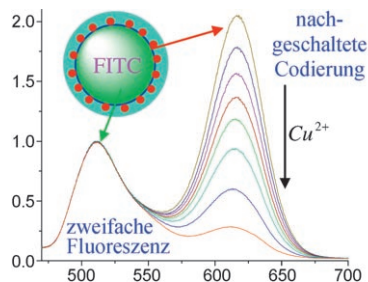
B. P. Binks,* J. A. Rodrigues 5485 – 5488

Double Inversion of Emulsions By Using Nanoparticles and a Di-Chain Surfactant



Gut geschüttelt: Die Tensidkonzentration genügt, um eine doppelte Phaseninversion bei Emulsionen auszulösen, die durch eine Mischung aus Silica-Nanopartikeln und einem kationischen Zweikettentensid stabilisiert werden. Im Bild sind Emulsionen von Dodecan und Wasser zu sehen, die durch Silica-Nanopartikel (links, instabil), das kationische Zweikettentensid (rechts, Öl in Wasser) und ein Gemisch beider (Mitte, Wasser in Öl) stabilisiert sind.

Doppelte Kontrolle: Überstrukturen aus einem mit Fluoresceinisothiocyanat (FITC) dotierten SiO_2 -Kern, CdTe-Nanokristallen und einer SiO_2 -Schale zeigen eine hochaufgelöste zweifache Fluoreszenzemission. Die Hybridpartikel können leicht in Mehrfarbenfluoreszenzsonden überführt werden, indem man das Intensitätsverhältnis der beiden Fluoreszenzemissionen durch nachgeschaltete Codierung mit Cu^{2+} -Ionen abstimmt (siehe Bild).



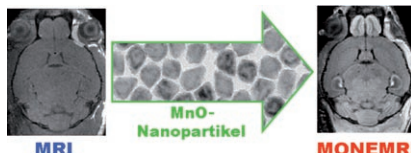
Fluoreszenzsonden

C. Wu, J. Zheng, C. Huang, J. Lai, S. Li, C. Chen, Y. Zhao* — 5489 – 5492

Hybrid Silica–Nanocrystal–Organic Dye Superstructures as Post-Encoding Fluorescent Probes



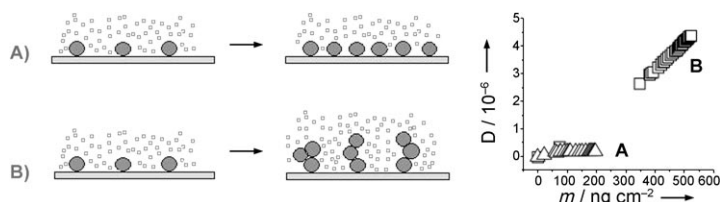
Kontrastreich: Ein T_1 -Kontrastmittel für die Kernspintomographie (MRI), das auf MnO-Nanopartikeln beruht, bewirkt eine große Signalverstärkung und macht aufgelöste anatomische Strukturen im T_1 -gewichteten MR-Bild eines Maushirns sichtbar (siehe Bild; links: MRI, rechts: MnO-verstärkte MRI (MONEMRI)). Mit einem tumorspezifischen Antikörper konjugierte MnO-Nanopartikel wurden zudem genutzt, um Brustkrebszellen in einer Metastase im Hirn selektiv abzubilden.



Bildgebungsagentien

H. B. Na, J. H. Lee,* K. An, Y. I. Park, M. Park, I. S. Lee, D.-H. Nam, S. T. Kim, S.-H. Kim, S.-W. Kim, K.-H. Lim, K.-S. Kim, S.-O. Kim, T. Hyeon* — 5493 – 5497

Development of a T_1 Contrast Agent for Magnetic Resonance Imaging Using MnO Nanoparticles



Zugedeckt: Eine Erklärung dafür, dass Kälteschutzproteine (AFPs) die Bildung von Gashydraten besser verhindern als Polyvinylpyrrolidon (PVP), obwohl ihre Adsorptionsmasse kleiner ist, wurde mithilfe einer Quarzmikrowaage gefun-

den, mit der zusätzlich der Dissipationsfaktor (D) gemessen werden konnte. Während AFPs einen starren und kompakten Film auf der Keimbildungsoberfläche bilden (A), erzeugt PVP einen porösen und lockeren Film (B).

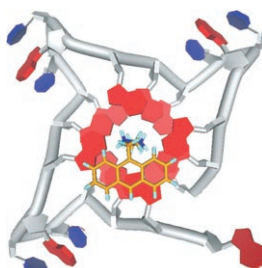
Oberflächenchemie

H. Zeng, V. K. Walker, J. A. Ripmeester* — 5498 – 5500

Approaches to the Design of Better Low-Dosage Gas Hydrate Inhibitors



Unter Kontrolle: Ein Anthracenpolyammonium-Derivat löst mithilfe einer ungewöhnlichen Wechselwirkungsart das Falten der polymorphen humanen telomeren DNA in ein einziges Konformer mit parallelen G-Quadruplexen aus. Die wiederholte Verwendung dieses Liganden und eines Porphyrzins ermöglicht die kontrollierte Schaltung der Quadruplexkonformation zwischen parallel und antiparallel.



DNA-Faltung

R. Rodriguez, G. D. Pantoş, D. P. N. Gonçalves, J. K. M. Sanders, S. Balasubramanian* — 5501 – 5503

Ligand-Driven G-Quadruplex Conformational Switching By Using an Unusual Mode of Interaction

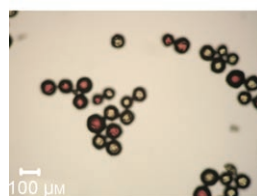


Substratspezifität von Kinasen

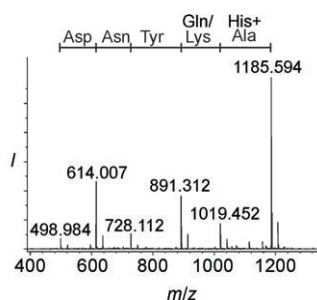
Y.-G. Kim, D.-S. Shin, E.-M. Kim, H.-Y. Park,
C.-S. Lee, J.-H. Kim, B.-S. Lee, Y.-S. Lee,
B.-G. Kim* — 5504 – 5507



High-Throughput Identification of
Substrate Specificity for Protein Kinase by
Using an Improved One-Bead-One-
Compound Library Approach



MALDI-TOF-MS



Auf der Spur der Spezifität: Das Erkennen der Substratspezifität einer Proteinkinase ist entscheidend, um ihr ihre Rolle in der zellulären Signalübertragung zuzuweisen. Ein Hochdurchsatzverfahren identifizierte

die Substratspezifität von Tyrosin-Kinase mithilfe einer Leitereptid-Bibliothek (mit einer Verbindung pro Kügelchen) und MALDI-TOF-Massenspektrometrie.

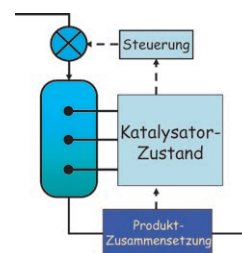
Heterogene Katalyse

S. M. Bennici, B. M. Vogelaar, T. A. Nijhuis,
B. M. Weckhuysen* — 5508 – 5512



Real-Time Control of a Catalytic Solid in a
Fixed-Bed Reactor Based on In Situ
Spectroscopy

Reaktorsteuerung durch Online-Spektroskopie wurde an einem Cr/Al₂O₃-Katalysator zur Alkandehydrierung und einem Vanadiumphosphoroxid-Katalysator zur selektiven Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid demonstriert. Statt nur die Produktzusammensetzung zu kontrollieren, überwacht die Methode den Zustand des Katalysators im Reaktor und ändert die Reaktionsbedingungen zur Aufrechterhaltung des optimalen Zustands (siehe Bild).

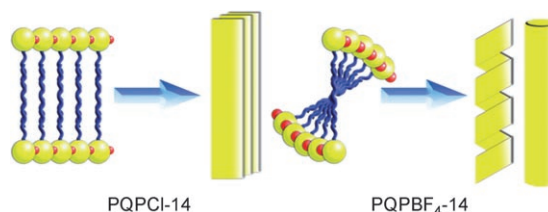


Nanostrukturen

D. Wu, L. Zhi,* G. J. Bodwell, G. Cui,
N. Tsao, K. Müllen* — 5513 – 5516



Self-Assembly of Positively Charged
Discotic PAHs: From Nanofibers to
Nanotubes



Variable Steuerung: 1D-Nanostrukturen wurden durch die Selbstorganisation amphiphiler zentral geladener diskotischer 9-Alkyl-2-phenylbenzo[8,9]-chinolizino[4,5,6,7-*fed*]phenanthridinium(PQP)-Salze erhalten. Längere Alkylketten in den PQP-Salzen führten zu nanoskaligen lamellaren Strukturen, der Wechsel des Gegenions der PQP-Salze von Cl⁻ zu BF₄⁻ dagegen verwandelte die Nanobänder in Nanohelices und -röhren.

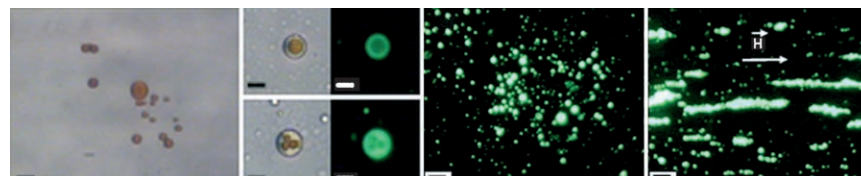
gere Alkylketten in den PQP-Salzen führten zu nanoskaligen lamellaren Strukturen, der Wechsel des Gegenions der PQP-Salze von Cl⁻ zu BF₄⁻ dagegen verwandelte die Nanobänder in Nanohelices und -röhren.

Hybridvesikel

G. Beaune, B. Dubertret, O. Clément,
C. Vayssettes, V. Cabuil,
C. Ménager* — 5517 – 5520

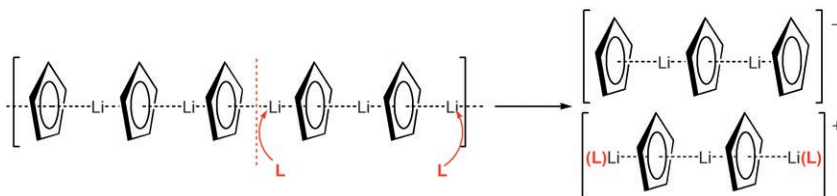


Giant Vesicles Containing Magnetic
Nanoparticles and Quantum Dots:
Feasibility and Tracking by Fiber Confocal
Fluorescence Microscopy



Hybridvesikel: Magnetische Nanopartikel (γ-Fe₂O₃) und Quantenpunkte (CdSe/ZnS) können durch Emulsionsprozesse in stabile Vesikel eingeschlossen werden. Die Hybridvesikel (HVs) haben bemerkenswerte magnetische und Fluoreszenzeigenschaften (siehe die Bilder; Maßstab: 10 μm). Die Detektion der Fluoreszenz ermöglicht die magnetische Manipulation und das Verfolgen der HVs in vivo durch magnetische Resonanz und Fluoreszenzbildgebung.

eigenschaften (siehe die Bilder; Maßstab: 10 μm). Die Detektion der Fluoreszenz ermöglicht die magnetische Manipulation und das Verfolgen der HVs in vivo durch magnetische Resonanz und Fluoreszenzbildgebung.



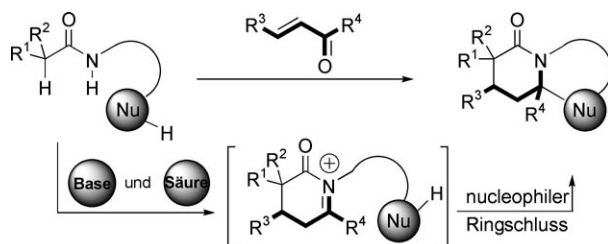
Cyclopentadienylliganden

C. Fernández-Cortabitarte, F. García,
J. V. Morey, M. McPartlin, S. Singh,
A. E. H. Wheatley,*
D. S. Wright* 5521 – 5523

Trapping of Oligomeric
Cyclopentadienyllithium Cationic and
Anionic Fragments by a V≡V-Bonded
Ligand

Aufbruch-Stimmung: Das erste Tripel-
decker-Sandwichanion $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Li}(\eta^5\text{-Cp})\text{-}$
 $\text{Li}(\eta^5\text{-Cp})]^-$ von Lithocen ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$)
entsteht bei der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{V}]$ mit
 hppLi ($\text{hppH} = 1,3,4,6,7,8\text{-Hexahydro-2H-}$

pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin). Der $\text{V}\equiv\text{V}$ -Kom-
plex $[\text{V}_2(\text{hpp})_4]$ (L) bricht als Ligand effek-
tiv die polymere Struktur von $[\text{CpLi}]_\infty$ auf
(siehe Schema).



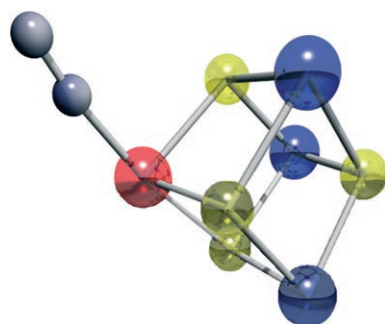
Michael-Addition

A. W. Pilling, J. Boehmer,
D. J. Dixon* 5524 – 5526

Site-Isolated Base- and Acid-Mediated
Michael-Initiated Cyclization Cascades

Eins führt zum anderen: Räumlich
getrennte Basen- und Säurekatalysatoren
wurden für Kaskadenreaktionen aus
Michael-Addition und *N*-Acyliminiumion-
Cyclisierung zwischen Amidpronucleo-
philen und α,β -ungesättigten Carbonyl-

verbindungen genutzt. Die Reaktions-
sequenz ist breit anwendbar, nutzt kom-
merziell erhältliche Katalysatoren, ist
atomeffizient und kann mithilfe eines
Flussreaktors in größerem Maßstab
durchgeführt werden.

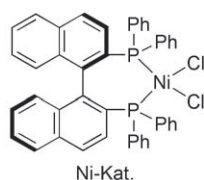
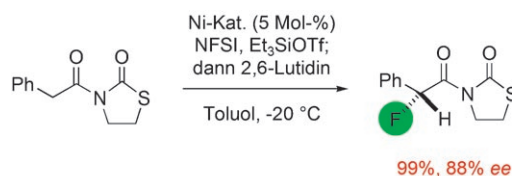


Ein terminaler N_2 -Ligand ist das heraus-
ragende Merkmal von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}\text{Ir}]_3\text{-}$
 $\{\text{Ru}(\text{tmeda})(\text{N}_2)\}(\mu_3\text{-S})_4]$ ($\text{tmeda} =$
 $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$), das als erster Sul-
fidometall-Cubanecluster mit Distickstoff-
ligand isoliert und durch eine Einkristall-
Röntgenstrukturanalyse charakterisiert
werden konnte. Das Bild zeigt den Clus-
terkern mit dem rutheniumgebundenen
 N_2 -Liganden (Ir blau, N grau, Ru rot,
S gelbgrün).

Stickstoff-Fixierung

H. Mori, H. Seino, M. Hidai,
Y. Mizobe* 5527 – 5530

Isolation of a Cubane-Type Metal Sulfido
Cluster with a Molecular Nitrogen Ligand



Asymmetrische Katalyse

T. Suzuki, Y. Hamashima,
M. Sodeoka* 5531 – 5535

Asymmetric Fluorination of α -Aryl Acetic
Acid Derivatives with the Catalytic System
 $\text{NiCl}_2\text{-Binap/R}_3\text{SiOTf/2,6-Lutidine}$

Zwei sind nicht genug: Das binäre System
aus einem $\text{Ni}(\text{OTf})_2\text{-Binap}$ -Komplex und
2,6-Lutidin war ungeeignet für die asym-
metrische Fluorierung von Esteräquiva-
lenten, auf Zusatz einer substöchiometri-
schen Menge an Et_3SiOTf katalysierte das

System $\text{NiCl}_2\text{-Binap/2,6-Lutidin}$ hingegen
die Bildung der monofluorierten Produkte
in guten Ausbeuten und mit hohen
Enantioselektivitäten (siehe Beispiel).
 $\text{NFSI} = N\text{-Fluorbenzolsulfonimid}$, $\text{Tf} = \text{Tri-}$
fluormethansulfonyl.

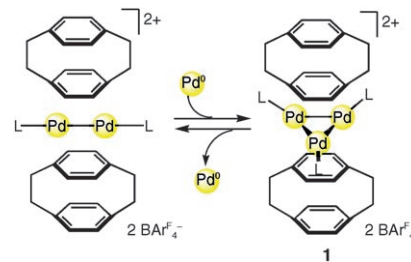
Sandwichkomplexe

T. Murahashi,* M. Fujimoto, Y. Kawabata,
R. Inoue, S. Ogoshi,
H. Kurosawa _____ **5536 – 5539**



Discrete Triangular Tripalladium
Sandwich Complexes of Arenes

Sandwich-Dreiecke: Ein Bis([2.2]para-cyclophan)tripalladium-Komplex (**1**) wurde isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert, und ein Derivat mit zwei verschiedenen Liganden wurde strukturell charakterisiert. Bei diesen Komplexen handelt es sich um die ersten isolierten μ_3 -Arentrimetallkomplexe von Gruppe-10-Metallen. Der Komplex **1** setzt leicht ein Pd^0 -Atom frei (siehe Schema) und könnte daher als Pd^0 -Reservoir genutzt werden.



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



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

Angewandte Chemie **WILEY InterScience®**
DISCOVER SOMETHING GREAT

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

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

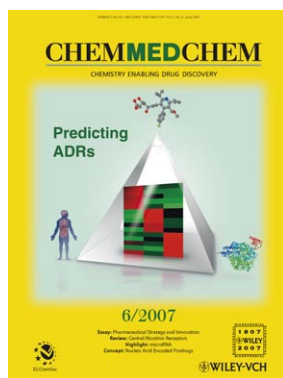
Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften
der Angewandten _____ **5358 – 5359**

Stichwortregister _____ **5540**

Autorenregister _____ **5541**

Vorschau _____ **5543**



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

Berichtigungen

Die verwendeten Peptidkonzentrationen wurden in dieser Zuschrift falsch angegeben. Alle A β -Konzentrationen müssen mit dem Faktor 10 multipliziert werden: [Cu²⁺]/[A β] = 1, 4 und 6 (anstelle von 0.1, 0.4 bzw. 0.6). Die Autoren entschuldigen sich für dieses Versehen, weisen aber daraufhin, dass die ESR- und TEM-Ergebnisse dennoch eine Korrelation zwischen der spezifischen Cu²⁺-Ionenkoordination und der Morphologie der Aggregate anzeigen.

The Aggregated State of Amyloid- β Peptide In Vitro Depends on Cu²⁺ Ion Concentration

S. Jun, S. Saxena* ——— 4033–4035

Angew. Chem. 2007, 119

DOI 10.1002/ange.200700318

In dieser Zuschrift sind die Substituenten der P-heterocyclischen Carbodiphosphorane **2** in Schema 2 falsch markiert und in Tabelle 1 für die Protonenaffinitäten falsch aufgelistet. Die richtige Struktur für **2** und der korrigierte Teil von Tabelle 1 mit den Angaben für **2** sind hier gezeigt. Die Autoren entschuldigen sich für dieses Versehen, möchten aber herausstellen, dass ihre Schlussfolgerungen dadurch nicht beeinträchtigt werden.

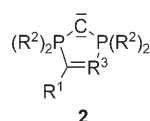


Tabelle 1: Berechnete (RI-MP2/TZVPP//RI-BP86/SVP) erste und zweite Protonenaffinitäten (PAs) in kcal mol⁻¹.

				1. PA	2. PA
P-heterocyclische CDPs					
	R ¹	R ³	R ²		
2a	H	N	H	251.5	110.5
2b	H	N	Me	270.8	143.3
2c	H	N	NH ₂	271.4	138.1
2d	H	N	NMe ₂	275.3	157.8
2e	Me	N	NMe ₂	277.6	160.3
2f	Ph	N	NiPr ₂	284.2	188.3
2g	Ph	N	NiPr ₂ , <i>i</i> Pr ₂ N(CH ₂) ₂ NiPr ₂	284.5	179.0
	R ²	R ³	R ¹		
2h	H	CH	H	261.8	119.1
2i	H	CH	Me	278.2	149.7
2k	H	CH	NH ₂	277.5	144.6
2l	H	CH	NMe ₂	280.0	162.6
2m	Me	CH	NiPr ₂	287.3	190.5

Carbodiphosphorane: die Chemie von zweibindigem Kohlenstoff(0)

R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller,*
W. Petz,* G. Frenking* ——— 8206–8211

Angew. Chem. 2006, 118

DOI 10.1002/ange.200602552

Zurückziehung

Nach der Online-Publikation dieser Zuschrift (30. März 2007) wurden die Autoren darauf hingewiesen, dass die ¹³C-NMR-Spektren, die einem synthetisierten Azepinoazepin zugeschrieben wurden, praktisch identisch mit denjenigen der Viologen-Struktur sind.^[1] ¹H-NMR-Spektren stützen diese Vermutung, obgleich sie in verschiedenen Lösungsmitteln und bei abweichenden Feldstärken aufgenommen wurden.^[2] Aus diesem Grund ziehen die Autoren ihre Zuschrift zurück und entschuldigen sich für eventuelle Unannehmlichkeiten.

Ring Expansion of a 4,4'-Bipyridyl Derivative into π -Conjugated Azepinoazepines

I. Yamaguchi,* S. Tsutsui, M. Sato

DOI 10.1002/ange.200700170

[1] W. W. Porter III, T. P. Vaid, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5028.

[2] H. Kamogawa, S. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 321.

Ring Expansion of a 4,4'-Bipyridyl Derivative into π -Conjugated Azepinoazepines**

Isao Yamaguchi,* Saori Tsutsui, and Moriyuki Sato

Azepine derivatives fused with aromatic rings represent an important class of compounds as they display potential or proven pharmacologic activity.^[1] A large number of reports on synthetic approaches towards these compounds have been published.^[2] Metal-complex-catalyzed intramolecular cyclization reactions are useful for the synthesis of azepine derivatives fused with aromatic rings such as benzene, imidazole, and pyridine rings.^[3] However, these cyclization reactions sometimes cause undesirable side reactions. Ring-expansion reactions are also utilized for the preparation of azepine derivatives, and they proceed without side reactions.^[4] It has been reported that the photolysis of diazo-naphthalenes causes ring expansion to yield azepinoazepines.^[4d] These azepinoazepines are not fully unsaturated, and attempts to convert them into fully unsaturated diazaheptalene have been unsuccessful. Fully unsaturated azepinoazepine should show interesting optical and electrochemical properties as a result of its π -conjugated electron system. To the best of our knowledge, there has been only one report on the azepinoazepines^[4d] and fully unsaturated azepinoazepines have not been prepared so far.

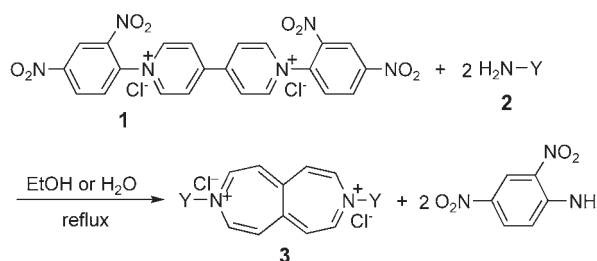
Recently, we reported the ring expansion of the pyridyl group of *N*-(2,4-dinitrophenyl)pyridinium chloride into diaza[12]annulene by reaction with an amine.^[5] According to this reaction, the reaction of 1,1'-bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium dichloride (**1**) with an amine may provide a diaza[12]annulene dimer. However, we found that the reaction yields unexpected products, namely *N*-substituted azepinoazepines. These products are a new type of azepine derivative with an expanded π -conjugation system.

Organic reactions in aqueous media have received considerable attention because of their potential advantages with regard to costs, safety, and environmental concerns.^[6] In contrast to many reports on organic reactions in mixtures of water and organic solvents, organic syntheses in water, except for simple hydrolysis reactions, are limited as a result of the poor solubility of organic reactants in water. Compound **1** and certain amines used as starting materials in this work are

soluble in water, and the previously reported reaction of water-soluble *N*-(2,4-dinitrophenyl)pyridinium chloride with amines proceeds smoothly in water to provide *N*-substituted diaza[12]annulene through ring expansion of the pyridyl group. These results urged us to carry out the reaction of **1** with amines in water.

Herein, we report the results of the reaction of **1** with various amines **2** in ethanol and water, as well as the structures and optical and electrochemical properties of the obtained azepinoazepines **3**. A plausible reaction pathway is also proposed.

Reaction of **1** with substituted amines **2** (1:2) in refluxing EtOH (Scheme 1) gave rise to *N*-substituted azepinoazepine dichlorides **3**. Use of water-soluble amines **2a–2d** under



Scheme 1. Reaction of 1,1'-bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium dichloride (**1**) with amines **2**. See Table 1 for Y groups.

aqueous conditions also yielded the azepinoazepines **3a–3d**. The results of these reactions are summarized in Table 1. The obtained azepinoazepines **3** were soluble in water and in organic solvents such as methanol, *N,N*-dimethylformamide, and dimethyl sulfoxide. Their structures were determined by FAB mass spectrometry, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, and elemental analysis.

Figure 1 depicts the ¹H NMR spectra of **3d–3g** in D₂O. Peaks at approximately δ = 9.3 and 8.7 ppm are assigned to H^a and H^b of the azepinoazepine ring, respectively. The observation of the two signals of the azepinoazepine ring suggests that π electrons are delocalized along the azepinoazepine ring, as shown in Figure 1. ¹³C NMR spectroscopy data also support this view, showing three signals attributed to the azepinoazepine ring.^[7] The ¹H NMR peak positions of the azepinoazepine ring of **3a–3h** are essentially the same, independent of the structure of the *N* substituents. The difference in the chemical shifts between the two halophenyl hydrogen atoms H^c and H^d of **3d**, **3f**, and **3g** are δ = 0.38, 0.11, and 0.57 ppm, respectively, whereas the two signals of chlorophenyl hydrogen atoms of **3e** are located at essentially the same position. These data suggest that the azepinoazepine

[*] Prof. Dr. I. Yamaguchi, S. Tsutsui, Prof. Dr. M. Sato
Department of Material Science
Faculty of Science and Engineering
Shimane University
1060 Nishikawatsu, Matsue 690-8504 (Japan)
Fax: (+81) 852-32-6421
E-mail: iyamaguchi@riko.shimane-u.ac.jp

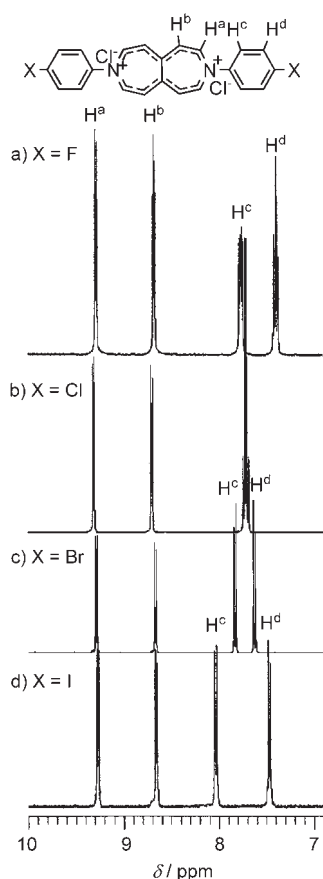
[**] The authors wish to thank Prof. Dr. T. Yamamoto and Dr. H. Fukumoto (Tokyo Institute of Technology) for help with mass spectrometry measurements.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author.

Table 1: Reaction of 1,1'-bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium dichloride **1** with amines **2**.^[a]

Entry	Y (amine)	2	Solvent	Product	Yield [%] ^[b]
1	C ₆ H ₅	2a	EtOH	3a	91
2			H ₂ O		75
3	4-MeOC ₆ H ₄	2b	EtOH	3b	90
4			H ₂ O		69
5	2,5-MeC ₆ H ₃	2c	EtOH	3c	84
6			H ₂ O		45
7	4-FC ₆ H ₄	2d	EtOH	3d	91
8			H ₂ O		71
9	4-ClC ₆ H ₄	2e	EtOH	3e	78
10	4-BrC ₆ H ₄	2f	EtOH	3f	88
11	4-IC ₆ H ₄	2g	EtOH	3g	84
12	<i>p</i> -terphenyl	2h	EtOH	3h	95
13	<i>n</i> -hexyl	2i	EtOH	3i	38

[a] A solution of **1** and **2** in 1:2 molar ratio in either ethanol (entries 1, 3, 5, 7, and 9–13) or water (entries 2, 4, 6, and 8) was heated at reflux for 12 h under nitrogen (see Scheme 1 for details). [b] Yield of isolated product.

**Figure 1.** ¹H NMR spectra of **3d–3g** in D₂O.

ring has an electron-withdrawing property similar to that of the chloro group.

The absorption peaks of **3** are influenced by the structures of the N substituents, as summarized in Table 2. Azepinoazepine dichloride **3h** with *p*-terphenyl substituents shows absorptions at longer wavelengths as compared to the other

Table 2: Absorption and electrochemical data for azepinoazepines **3**.

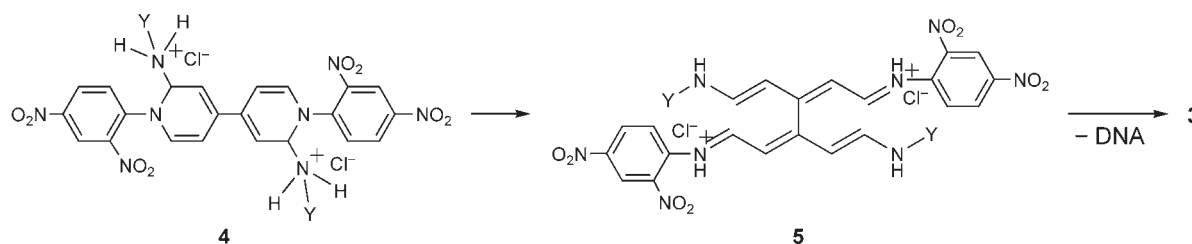
Entry	3	$\lambda_{\max}^{[a]}$ [nm] (log ϵ)	$E_{\text{pc}}(1), E_{\text{pc}}(2)$ [V] ^[b]	$E_{\text{pa}}(1), E_{\text{pa}}(2)$ [V] ^[b]
1	3a	245 (4.11), 320 (4.49)	−1.53	−0.48, 0
2	3b	253 (4.26), 380 (4.67)	−1.51	−0.84, −0.45
3	3c	255 (4.05), 268 (4.07), 299 (3.97)	−1.84	−0.92, −0.44
4	3d	255 (4.02), 299 (4.09), 321 (4.08)	−1.48	−0.57, −0.05
5	3e	259 (4.12), 290 (4.13), 326 (4.16)	−1.23, −1.74	−1.10, −0.61
6	3f	254 (4.05), 329 (4.19)	−1.17, −1.73	−1.11, −0.13
7	3g	240 (4.07), 342 (4.27)	−1.06, −1.88	−0.15
8	3h	289 (4.35), 385 (3.99)	−1.47	−0.88, −0.31
9	3i	261 ($\approx$ 3.8)	−2.02	−1.75, −1.19

[a] Absorption in ethanol. [b] Film cast on a Pt plate, measured in a CH₂Cl₂ solution of (Et₄N)BF₄ (0.1 M). The sweep rate was 50 mV s^{−1}. E_{pc} = Peak cathode potential versus Ag⁺/Ag. E_{pa} = Peak anode potential versus Ag⁺/Ag.

azepinoazepines, and the absorptions of **3i** with non-aromatic substituents lie at the shortest wavelength among the azepinoazepine dichlorides. These data suggest that the π -conjugation system is expanded from the azepinoazepine ring to the aromatic N substituents. The observation of the absorption of **3b** at a wavelength longer than that of **3c** is explained by the steric effect of the methyl group at the 2-position of the 2,5-dimethylphenyl ring that may hinder the expansion of the π -conjugation system.

Cyclic voltammetry measurements suggested that the film of the azepinoazepines cast on a Pt plate underwent two-step electrochemical reduction of the azepinoazepine ring in a dichloromethane solution containing 0.1 M (NEt₄)BF₄. The electrochemical data also are summarized in Table 2. Azepinoazepines **3e–3g** with N-halophenyl substituents showed two reduction peaks, which were coupled with anodic peaks $E_{\text{pa}}(1)$ and $E_{\text{pa}}(2)$. Although the peaks attributed to the two-step electrochemical reduction of the other azepinoazepines **3a–3d**, **3h**, and **3i** were duplicated, the two anodic peaks were separately observed. The reduction potential was dependent on the N substituent; product **3i** with its electron-donating *n*-hexyl substituents (Table 2, entry 9) showed a peak at higher reduction potential as compared to **3d–3g**, which have electron-withdrawing substituents (entries 4–7). The yellow film of the azepinoazepines changed to green after the electrochemical reduction and returned to yellow after crossing the $E_{\text{pa}}(2)$ peak.

Scheme 2 shows a plausible reaction mechanism for formation of the N-substituted azepinoazepine dichlorides. The nucleophilic addition of an amine to the pyridinium rings of **1** occurs first to provide the intermediate **4**. Subsequently, ring opening of the dihydropyridyl rings of **4** gives an



Scheme 2. Possible reaction mechanism for the formation of N-substituted azepinoazepine dichlorides **3**.

intermediate **5**, which undergoes cyclization by elimination of 2,4-dinitroaniline (DNA) to provide **3**.

The product from expansion of one pyridinium ring of **1** was not obtained. On the other hand, nucleophilic addition of the NH group of the intermediate **5** to **1** followed by ring opening of the dihydropyridyl ring and elimination of 2,4-dinitroaniline may yield N-substituted diaza[13]annulenoannulene tetrachloride. However, such a product is not formed in the reaction of **1** with **2** as the lower basicity of the NH group of the intermediate **5** prevents nucleophilic addition to the pyridinium ring. These results indicate that the nucleophilic addition of an amine to the pyridyl group is a crucial step for the generation of the azepinoazepine ring.

In conclusion, N-substituted azepinoazepines were obtained in high yields by the one-pot reaction of **1** with amines. ^1H NMR spectra of the products revealed that the π electrons are delocalized along the azepinoazepine ring. Cyclic voltammetry analysis indicated that the azepinoazepines are electrochemically active in films, and the electrochemical reaction was accompanied by electrochromism. Polymerization of **1** with aromatic diamines could provide π -conjugated polymers with the azepinoazepine ring in the main chain. In addition, the azepinoazepines **3d–3g** with 4-halophenyl substituents could be useful starting materials for functional compounds and polymers. These topics are currently under investigation in our laboratory.

Experimental Section

Representative procedure. Preparation of **3a** in EtOH (Table 1, entry 1): 1,1'-Bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium dichloride (**1**; 1.12 g, 2.0 mmol) and aniline (**2a**; 0.37 g, 4.0 mmol) were dissolved in dry ethanol (8 mL) under N_2 . The solution was heated at reflux for 12 h under nitrogen, and then the brown precipitate from the reaction solution was separated by filtration. The precipitate was washed with acetone (150 mL) and dried under vacuum to give the title compound **3a** (0.59 g, 77%) as a brown solid. Compound **3a** was also obtained from the filtrate: Evaporation of the solvent from the filtrate gave a brown solid, which was washed with acetone (150 mL) and dried in vacuo to further afford compound **3a** (0.11 g, 14%). Total yield: 91%.

Preparation of 3a in water (Table 1, entry 2): An aqueous solution (4 mL) of **1** (0.56 g, 1.0 mmol) and **2a** (0.19 g, 2.0 mmol) was heated at reflux for 12 h, and then the 2,4-dinitroaniline precipitated from the reaction solution was filtered. Evaporation of water gave a brown solid, which was washed with acetone (150 mL) and dried under vacuum to afford compound **3a** (0.29 g, 75%). ^1H NMR (400 MHz, D_2O): δ = 9.30 (d, J = 7.2 Hz, 4H), 8.67 (d, J = 7.2 Hz, 4H), 7.63–7.73 ppm (m, 10H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 148.9, 146.0, 142.2, 131.6, 130.2, 126.7, 124.8 ppm. FAB-MS: m/z 345 $[\text{M}-\text{Cl}]^-$, 310 $[\text{M}-2\text{Cl}]^-$; elemental analysis (%)

calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$: C 64.71, H 5.18, N 6.86; found: C 64.86, H 5.13, N 6.40.

Received: January 13, 2007

Published online: ■ ■ ■ ■, 2007

Keywords: amines · annulenes · fused-ring systems · nitrogen heterocycles · ring expansion

- a) H. V. Wikström, M. M. Mensonides-Harsema, T. I. F. H. Cremers, E. K. Moltzen, J. Arnt, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 3280–3285; b) R. A. Cunha, J. E. Coelho, A. R. Costenla, L. V. Lopes, A. Parada, A. de Mendonça, A. M. Sebastião, J. A. Ribeiro, *Pharmacol. Toxicol.* **2002**, *90*, 208–213; c) A. Link, C. Kunick, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 1299–1305; d) T. D. Boer, F. Neffkens, A. van Helvoirt, A. M. L. van Delft, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1996**, *277*, 852–860; e) N. Haddjeri, P. Blier, C. D. Montiguy, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1996**, *277*, 861–871; f) T. D. Boer, *J. Clin. Psychiatry* **1996**, *57*, 19–25.
- Selected examples: a) A. F. Yépez, A. Palma, E. Stashenko, A. Bahsas, J. M. Amaro-Luis, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5825–5828; b) A. H. Lewin, J. Szweczyk, J. W. Wilson, F. I. Carroll, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7144–7152; c) J. I. Andrés, J. Alcázar, J. M. Alonso, A. Díaz, J. Fernández, P. Gil, L. Iturrino, E. Matesanz, T. F. Meert, A. Megens, V. K. Sipido, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 243–248; d) K. Kumar, R. Kapoor, A. Kapur, M. P. S. Ishar, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2023–2025; e) C. Kunick, A. Link, *J. Heterocycl. Chem.* **1995**, *32*, 803–805.
- a) X. Beebe, V. Gracías, S. W. Djuric, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3225–3228; b) S. K. Chattopadhyay, S. P. Roy, D. Ghosh, G. Biswas, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6895–6898; c) V. Gracías, A. F. Gasiecki, S. W. Djuric, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 9049–9052; d) J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, M. K. Gunpta, A. Prabhakar, B. Jagadeesh, *Chem. Commun.* **2004**, 2124–2125; e) L. A. Arnold, W. Luo, R. K. Guy, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3005–3007; f) K. H. Bleicher, F. Gerber, Y. Wüthrich, A. Alanine, A. Capretta, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7687–7690; g) B. H. Yang, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 35–38.
- a) H. Cho, K. Murakami, H. Nakanishi, A. Fujisawa, H. Isoshita, M. Niwa, K. Hayakawa, Y. Hase, I. Uchida, H. Watanabe, K. Wakitani, K. Aisaka, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 101–109; b) J. S. Yadav, C. Srinivas, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10325–10329; c) H.-S. Chong, B. Ganguly, G. A. Broker, R. D. Rogers, M. W. Brechbiel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2002**, 2080–2086; d) H. Sawanishi, H. Muramatsu, T. Tsuchiya, *Chem. Commun.* **1990**, 628–630; e) T. K. Hansen, H. Thøgersen, B. S. Hansen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, *7*, 2951–2954.
- I. Yamaguchi, Y. Gobara, M. Sato, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4279–4281.
- For recent reviews, see: a) C.-J. Li, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3095–3165; b) U. M. Lindström, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2751–2772.
- See Supporting Information.

Zuschriften

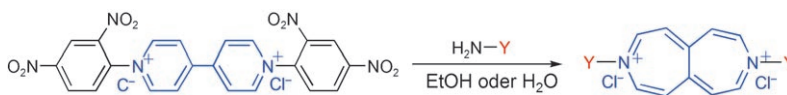


Stickstoffheterocyclen

I. Yamaguchi,* S. Tsutsui,
M. Sato



Ring Expansion of a 4,4'-Bipyridyl
Derivative into π -Conjugated
Azepinoazepines



Aus sechs mach sieben: N-substituierte Azepinoazepine entstehen in hohen Ausbeuten aus 1,1'-Bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium-dichlorid und Aminen. Die ^1H -NMR-Spektren der Produkte belegten, dass die π -Elektronen

über das Azepinoazepin-Ringsystem delokalisiert sind. In der cyclovoltammetrischen Analyse erwiesen sich dünne Filme der Azepinoazepine als elektrochemisch aktiv und elektrochrom.