



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

S.-T. Wu, Y.-R. Wu, Q.-Q. Kang, H. Zhang, L.-S. Long,* Z. Zheng,* R.-B. Huang, L.-S. Zheng

Chiral Symmetry Breaking by Chemically Manipulating Statistical Fluctuation in Crystallization

F. Arnesano, S. Scintilla, G. Natile*

Interaction between Platinum Complexes and a Methionine Motif Found in Copper Transport Proteins

F. Akagi, T. Matsuo, H. Kawaguchi*

Dinitrogen Cleavage by a Diniobium Tetrahydride Complex: Formation of a Nitride and Its Conversion to Imide Species

J.-H. Jang, D. Dendukuri, T. A. Hatton, E. L. Thomas,* P. S. Doyle*
A Route to Three-Dimensional Structures in a Microfluidic Device: Stop-Flow Interference Lithography

Y. Zhao, A. W. Mitra, A. H. Hoveyda,* M. L. Snapper*
Kinetic Resolution of 1,2-Diols through Highly Site- and Enantioselective Catalytic Silylation

X. Wang, L. Andrews,* S. Riedel, M. Kaupp*

Mercury is a Transition Metal: The First Experimental Evidence for HgF_4

Nachruf

Makoto Kumada (1920–2007)

K. Tamao _____ 7682

Calculated Risks

Joseph V. Rodricks

rezensiert von H. Greim _____ 7684

Colloidal Particles at Liquid Interfaces

Bernard P. Binks, Tommy S. Horozov

rezensiert von T. Hellweg _____ 7685

Highlights



Selektiv in vielerlei Hinsicht: In Gegenwart von Ru-Katalysatoren gelang erstmals die selektive Codimerisierung von Enamiden mit anderen Alkenen zu alkylierten Enamiden. Die zugrundeliegende Strategie, unterschiedliche Koordinati-

onsweisen zweier Olefine an ein Metallzentrum zu ihrer selektiven Verknüpfung zu nutzen, könnte einen atomökonomischen Zugang zu funktionalisierten Alknen eröffnen.

C-C-Verknüpfungen

L. J. Goosse,* N. Rodríguez 7688–7690

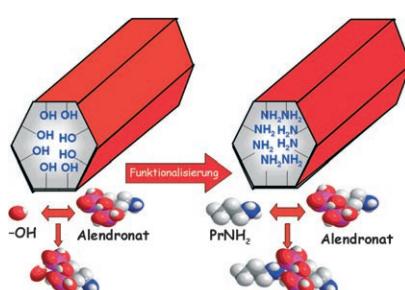
Heterodimerisierung von Olefinen: Eine vielversprechende Strategie zur selektiven Synthese funktionalisierter Alkene

Kurzaufsätze

Wirkstoff-Transportsysteme

M. Vallet-Regí,* F. Balas, D. Arcos 7692–7703

Mesoporöse Materialien für den Wirkstofftransport



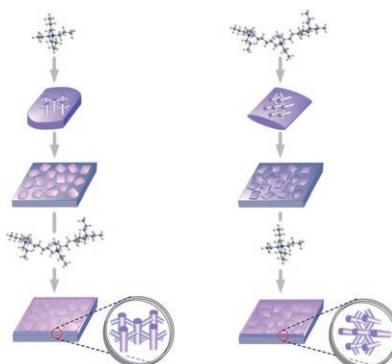
Sonderlieferung: Geordnete mesoporöse Materialien auf Siliciumdioxid-Basis und metall-organische Systeme sind als Trägermaterial für die kontrollierte Freisetzung von Wirkstoffen vorgeschlagen worden. Optimierung der Textureigenschaften mesoporöser Matrices und Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Porenwände führen zu besseren Wirkstoff-Transportsystemen sowie zu stimuliresponsiven Materialien.

Aufsätze

Zeolithmembranen

M. A. Snyder, M. Tsapatsis* 7704–7717

Hierarchische Nanofertigung: von geformten Zeolithnanopartikeln zu hochleistungsfähigen Trennmembranen

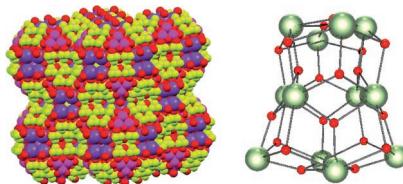


Verständnis vertieft: Neueste Erkenntnisse zum Zeolithwachstum zusammen mit jüngsten Fortschritten beim Aufbau von Kristallmikrostrukturen und -morphologien, bei der Konstruktion kristalliner Monoschichten und beim Wachstum geordneter Filme mit kontrollierter Mikrostruktur haben die Fertigung industriell nutzbarer Zeolithmembranen und komplexer Funktionsmaterialien durch hierarchische Verfahren in greifbare Nähe gebracht.

Zuschriften

Uranoxocluster

G. Nocton, F. Burdet, J. Pécaut,
M. Mazzanti* 7718–7722

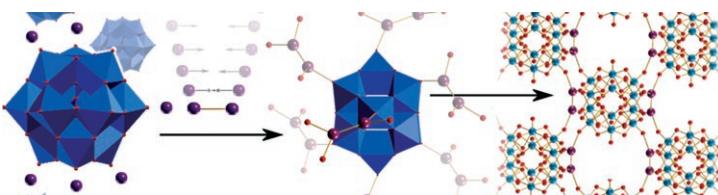


Self-Assembly of Polyoxo Clusters and Extended Frameworks by Controlled Hydrolysis of Low-Valent Uranium

Gemischtvalente diskrete U^{IV}/U^V-Cluster mit dem U₆O₈-Kern und dem neuartigen U₁₂O₂₀-Kern (siehe Bild, rechts; U grün, O rot) entstehen neben ausgedehnten 3D-Netzwerken aus U₆O₈-Clustern mit Zeolith-Topologie und nanometergroßen Hohlräumen (links, U rosa, K violett, O rot, F grün) bei der Hydrolyse dreiwertiger Uranverbindungen mit stöchiometrischen Wassermengen.

Funktionelle Polyoxometallate

C. Streb, C. Ritchie, D.-L. Long, P. Kögerler,
L. Cronin* 7723–7726



Modular Assembly of a Functional Polyoxometalate-Based Open Framework Constructed from Unsupported Ag⁺...Ag⁺ Interactions

Ohne Ligandenunterstützung: Der Aufbau des Titelsystems (siehe Bild; Ag violett, W blau, O rot) gelang mit den Bausteinen {H₃W₁₂O₄₀}⁵⁻ und {Ag₂}²⁺. Dabei wurde ein mikroporöses Material

mit [Ag(CH₃CN)₄]⁺-Ionen in seinen Kanälen erhalten. Einfache Ag⁺...Ag⁺-Wechselwirkungen sind maßgeblich für die Bildung des Gerüsts, das bis zu 10 Gew.-% Acetonitril reversibel adsorbieren kann.

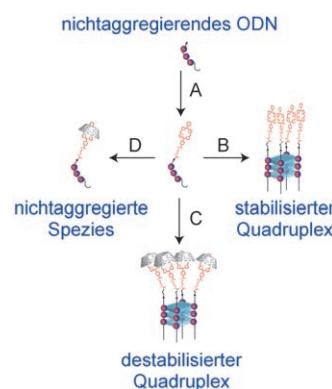
Quadruplex-Selbstorganisation

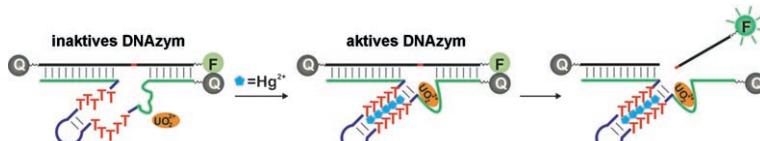
J. Jayawickramarajah, D. M. Tagore,
L. K. Tsou, A. D. Hamilton* 7727–7730



Allosteric Control of Self-Assembly: Modulating the Formation of Guanine Quadruplexes through Orthogonal Aromatic Interactions

Stabilisatoren: Die kovalente Anbindung (A) einer Porphyrinkopfgruppe an einen guaninreichen Oligonucleotidstrang kann die Selbstorganisation zu DNA-Quadruplexen durch π-π-Wechselwirkungen der Porphyrine (B) verstärken. Über die Modulation dieser allosterischen Wechselwirkungen durch die Zugabe eines porphyrinkomplexierenden Cyclodextrinderivats ist ein hohes Maß an Kontrolle über die Bildung und Zersetzung der Guaninequadruplex möglich (C und D).





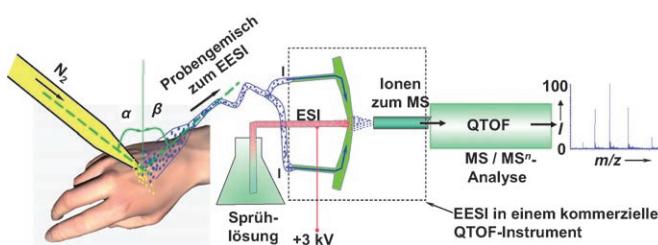
Quecksilbernachweis: Ein DNAzym mit mehreren Thyminresten nahe dem katalytischen Zentrum ist inaktiv, doch Thymin-Hg²⁺-Thymin-Wechselwirkungen überführen es in ein aktives Enzym. Durch Anbinden eines Fluorophor-Fluoreszenz-

löscher-Paars kann das DNAzym in einen hoch empfindlichen und selektiven Quecksilbersensor mit einer Nachweigrenze von 2.4 nM und einem Selektivitätsverhältnis über 100 000 gegenüber anderen Metallionen überführt werden.

Quecksilbersensoren

J. Liu, Y. Lu* ————— 7731–7734

Rational Design of „Turn-On“ Allosteric DNAzyme Catalytic Beacons for Aqueous Mercury Ions with Ultrahigh Sensitivity and Selectivity



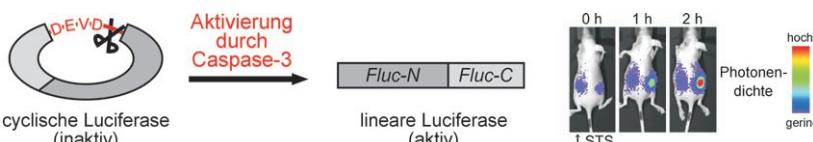
Lebendige Massenspektrometrie: Eine neue Methode zur Probennahme von lebenden biologischen Objekten für die direkte EESI-massenspektrometrische Analyse nutzt einen Neutralgasstrahl (siehe Bild; QTOF steht für Quadrupol-Flugzeit-Messung). Auf diese Weise

gelingen schnelle Analysen mit geringerer Ionenunterdrückung und ohne chemische Kontamination. Die Strategie eignet sich für die Kontrolle von Nahrungsmitteln, die Terrorabwehr, die Metabolomik und die klinische Diagnostik.

Analytische Methoden

H. Chen,* S. Yang, A. Wortmann, R. Zenobi* ————— 7735–7738

Neutral Desorption Sampling of Living Objects for Rapid Analysis by Extractive Electrospray Ionization Mass Spectrometry



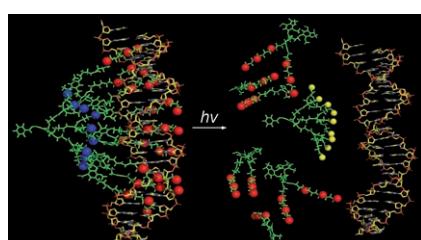
Erhellendes zur Apoptose: Leuchtkäfer-Luciferase wurde mit der Caspase-3-Substratsequenz DEVD verknüpft und durch ein Intein DnaE cyclisiert. Nach der Expression in lebenden Zellen ist die Aktivität dieser cyclischen Luciferase aus sterischen Gründen stark verringert. Akti-

vierte Caspase-3 spaltet die Substratsequenz und stellt so die Luciferase-Aktivität wieder her. Der zeitliche Verlauf der Caspase-3-Aktivität nach einem extrazellulären Reiz konnte in lebenden Zellen und Mäusen quantitativ verfolgt werden (siehe Bild).

In-vivo-Bildgebung

A. Kanno, Y. Yamanaka, H. Hirano, Y. Umezawa, T. Ozawa* ————— 7739–7743

Cyclic Luciferase for Real-Time Sensing of Caspase-3 Activities in Living Mammals



Fassen und Loslassen: Multivalente Dendrone mit Spermin-Endgruppen, die über o-Nitrobenzyl-Brücken angebracht sind, binden DNA effizient durch mehrfache Wechselwirkungen. Die Abspaltung der o-Nitrobenzyl-Gruppen vom Dendron mit kurzwelliger UV-Strahlung führt zur schnellen Freisetzung der DNA durch Zersetzung der Dendrone und Ladungsänderung (siehe Bild).

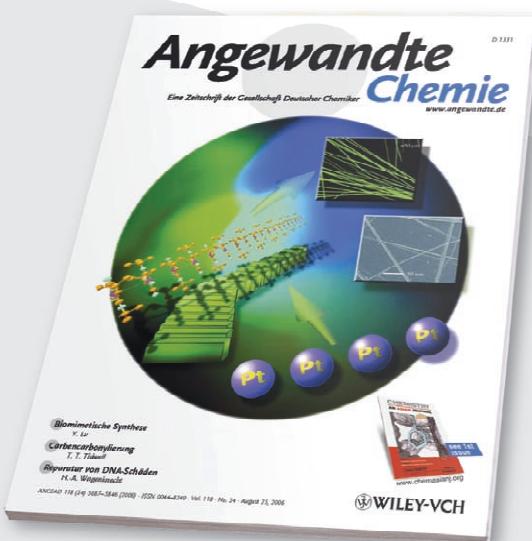
Gesteuerte DNA-Bindung

M. A. Kostiainen,* D. K. Smith,* O. Ikkala ————— 7744–7748

Optically Triggered Release of DNA from Multivalent Dendrons by Degrading and Charge-Switching Multivalency



Unglaublich international!



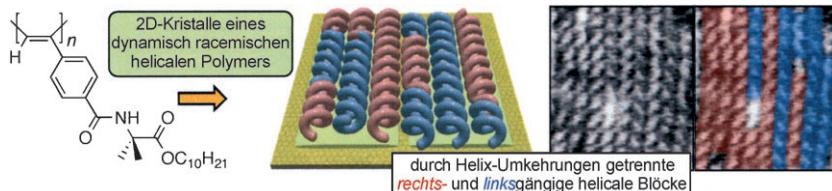
Die *Angewandte Chemie* gehört zwar der Gesellschaft Deutscher Chemiker und wird bei Wiley-VCH in Weinheim publiziert, doch sie ist durch und durch international: Autoren und Gutachter aus der ganzen Welt tragen zu ihrem Erfolg bei. Die meisten Artikel werden aus China, den USA und Japan eingereicht - erst danach folgt Deutschland. Die meisten Gutachten kommen aus Deutschland und den Vereinigten Staaten, aber auch Japan und Westeuropa sind stark vertreten.



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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

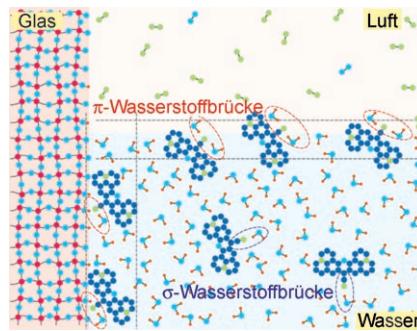
 WILEY-VCH



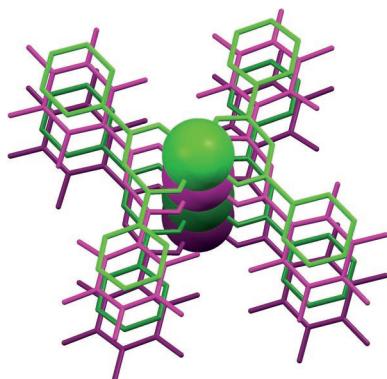
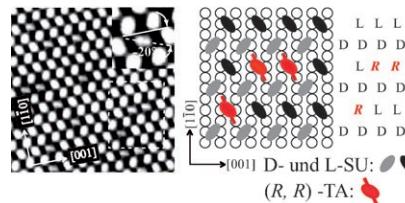
Sauber getrennt: Ein dynamisch racemisches helicales Polymer kristallisiert in Gegenwart von gasförmigem organischem Lösungsmittel auf Graphit zu zweidimensionalen Helixbündeln. Die

durch Helix-Umkehrungen getrennten enantiomeren rechts- und linksgängigen helicalen Blöcke können direkt und mit molekularer Auflösung mit AFM sichtbar gemacht werden.

π-Wasserstoffbrücken treten im Unterschied zu σ -Wasserstoffbrücken nicht in flüssigen Volumenphasen auf, wurden aber für den Farbstoff Rhodamin 800 an Luft-Wasser- und Quarzglas-Wasser-Grenzflächen beobachtet (siehe Bild). Die Methode der Wahl – die grenzflächenselektive nichtlineare $\chi^{(4)}$ -Raman-Spektroskopie in der Frequenzdomäne – liefert Schwingungsspektren von gelösten Stoffen an Grenzflächen über den gesamten Fingerprint-Bereich ($200\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$).



Ortspezifische chirale Erkennung in einer zweidimensionalen heterochiralen Struktur führt zu hoch enantiospezifischer Substitution durch einen chiralen Gast, wie rastertunnelmikroskopisch (STM) beobachtet wurde. Im Fall von Bernsteinsäure (SU) auf Cu(110), die zwei chirale Motive bildet (D- und L-SU), tritt (*R,R*)-Weinsäure ((*R,R*)-TA = *R*) nur in L-Positionen ein (siehe Bild; im STM-Bild erscheint *R* als „Schlitze“ -20° zur [001]-Richtung).



Gut gestapelt: Zwei Koordinationskomplexe – der eine ein Perfluoraren-funktionalisierter β -Diketonat-Kupferkomplex (violett), der andere ein Aren-funktionalisierter Metallkomplex ($M = \text{Cu, Pd, Pt}$; grün) – ordnen sich aufgrund von Aren-Perfluoraren-Wechselwirkungen abwechselnd an, sodass 1:1-Cokristalle in Form eindimensionaler Metalldrähte mit Metall-Metall-Abständen nahe den Van-der-Waals-Abständen entstehen.

Helicale Strukturen

S.-i. Sakurai,* S. Ohnawa, K. Nagai,
K. Okoshi, J. Kumaki,*
E. Yashima* **7749–7752**

Two-Dimensional Helix-Bundle Formation of a Dynamic Helical Poly(phenylacetylene) with Achiral Pendant Groups on Graphite

Grenzflächen

S. Yamaguchi, T. Tahara* **7753–7756**

$\chi^{(4)}$ Raman Spectroscopy for Buried Water Interfaces

Chirale Erkennung

N. Liu, S. Haq, G. R. Darling,
R. Raval* **7757–7760**

Direct Visualization of Enantiospecific Substitution of Chiral Guest Molecules into Heterochiral Molecular Assemblies at Surfaces

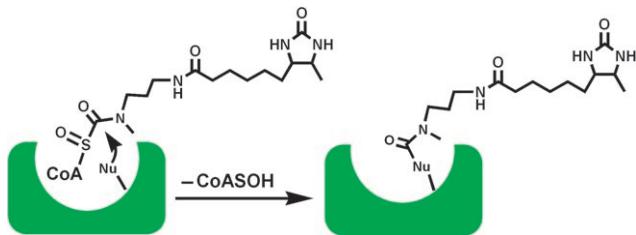
Metallanordnungen

A. Hori,* A. Shinohe, M. Yamasaki,
E. Nishibori, S. Aoyagi,
M. Sakata **7761–7764**

1:1 Cross-Assembly of Two β -Diketonate Complexes through Arene–Perfluoroarene Interactions

Affinitätssonden

Y. Hwang, P. R. Thompson, L. Wang,
L. Jiang, N. L. Kelleher,
P. A. Cole* **7765–7768**



- A Selective Chemical Probe for Coenzyme A-Requiring Enzymes

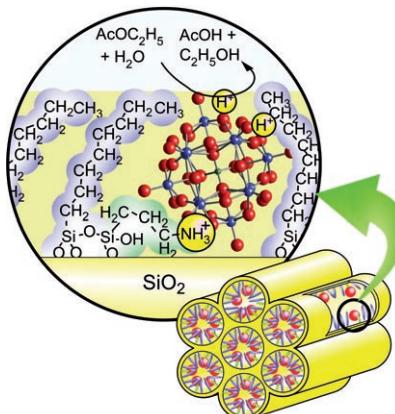
Transferasen markiert: Eine auf dem Coenzym A (CoA) basierende Affinitätssonde mit einer Sulfoxycarbamat-Funktion erkennt eine Reihe von Acetyltransferasen selektiv gegenüber anderen Enzy-

men und Proteinen. Es verbleibt eine Desthiobiotin-Markierung, die für Western-Blots und die massenspektrometrische Charakterisierung genutzt werden kann (siehe Bild; Nu = Nucleophil).

Nanostrukturierte Katalysatoren

K. Inumaru,* T. Ishihara, Y. Kamiya,
T. Okuhara, S. Yamanaka **7769–7772**

- Water-Tolerant, Highly Active Solid Acid Catalysts Composed of the Keggin-Type Polyoxometalate $H_3PW_{12}O_{40}$ Immobilized in Hydrophobic Nanospaces of Organomodified Mesoporous Silica

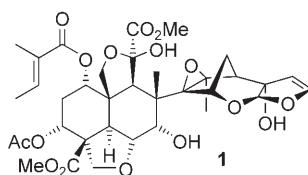


Hoch aktiv auf engem Raum: Das Polyoxometallat $H_3PW_{12}O_{40}$, das in den Kanälen von mesoporösem Siliciumoxid von hydrophoben Alkylgruppen umgeben ist (siehe Bild), zeigt eine außergewöhnlich hohe katalytische Aktivität bei der Esterhydrolyse in Wasser. Wegen der auf mesoporösem Siliciumoxid basierenden Nanostruktur kann die wässrige Reaktionsmischung die aktiven Zentren einfach erreichen, obwohl sie von hydrophoben Einheiten umgeben sind.

VIP Totalsynthese

G. E. Veitch, E. Beckmann, B. J. Burke,
A. Boyer, S. L. Maslen,
S. V. Ley* **7773–7776**

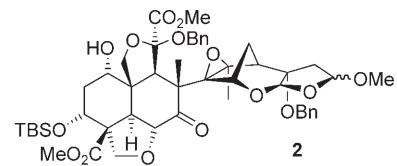
- Synthesis of Azadirachtin: A Long but Successful Journey



VIP Totalsynthese

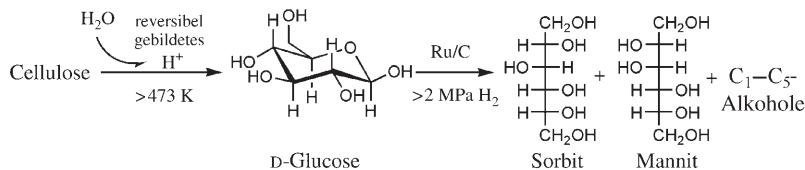
G. E. Veitch, E. Beckmann, B. J. Burke,
A. Boyer, C. Ayats, S. V. Ley* **7777–7779**

- A Relay Route for the Synthesis of Azadirachtin



Nach 22 Jahren konnte die Totalsynthese von Azadirachtin (**1**) zum Abschluss gebracht werden. Die hoch konvergente Syntheseroute setzte auf eine Claisen-Umlagerung und eine radikalische Cyclisierung in den Schlüsselschritten. Die

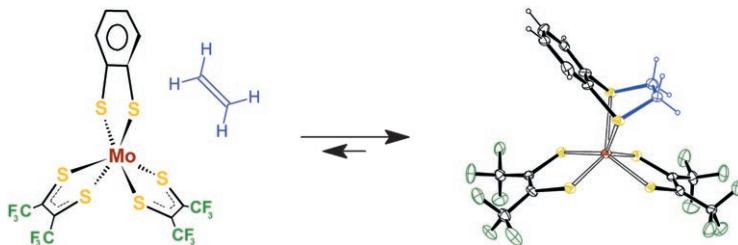
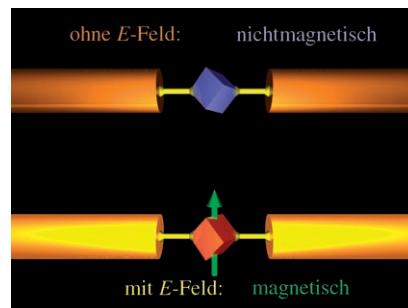
Endphase der Synthese stützte sich auf das Intermediat **2**, das sowohl auf präparative Weise als auch durch Abbau von **1** erhalten werden konnte. Bn = Benzyl, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.



Eine „grüne“ Methode zur Umwandlung von Cellulose in Hexite und leichtere Alkohole umfasst zwei Schritte: Zunächst wird Cellulose durch Säuren, die in situ reversibel bei der Behandlung mit heißem Wasser entstehen, zu Glucose umgesetzt,

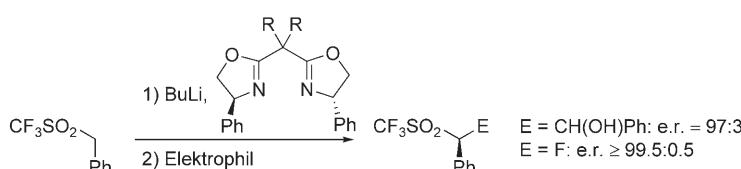
die dann an Ru/C hydriert wird. Mit derartigen wässrigen Katalysesystemen könnte die effizientere Umwandlung von Cellulose in Brennstoffe und Chemikalien gelingen.

Mesmerisierte Moleküle: Ein Prinzip für die direkte Manipulation molekularer Spinzustände (Elektronenspins) mit einem elektrischen Feld wird beschrieben. Dieses Konzept ist für Chemie wie Physik von fundamentalem Interesse und ebnet den Weg zur molekularen Spintronik und zum Quantenrechnen. Das magnetische Schalten eines Moleküls mit einem elektrischen Feld (siehe Schema) wird mit quantenchemischen Rechnungen gezeigt.



Gemischte Dithiolenmolybdänkomplexe wie $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ binden Ethylen rasch und in ungewöhnlicher Weise an den Schwefelatomen (siehe Schema). In Gegenwart weiterer Donor-

liganden wird das metallgebundene 2,3-Dihydro-1,4-dithiin verdrängt, was einen neuen Zugang zu gemischten Bis- und Tris(dithiolen)molybdänkomplexen eröffnet.



Chirale Sulfone: Die katalytischen Umsetzungen von lithiiertem Benzyltrifluormethylsulfon mit Aldehyden verlaufen mit ausgezeichneter Diastereo-selektivität und hoher Enantioselektivität.

Auch die Fluorierung des Sulfons mit *N*-Fluorbenzolsulfonimid in Gegenwart stöchiometrischer Mengen an Bis(oxazolinen) war außerordentlich enantioselektiv (bis 99 % ee).

Nachhaltige Chemie

C. Luo, S. Wang, H. Liu* — 7780–7783

Cellulose Conversion into Polyols Catalyzed by Reversibly Formed Acids and Supported Ruthenium Clusters in Hot Water



Magnetische Eigenschaften

M. Diefenbach,* K. S. Kim* — 7784–7787

Towards Molecular Magnetic Switching with an Electric Bias



Dithiolenliganden

D. J. Harrison, A. J. Lough, N. Nguyen, U. Fekl* — 7788–7791

Push–Pull Molybdenum Trisdithiolenes Allow Rapid Nonconventional Binding of Ethylene at Ligand Sulfur Atoms



Homogene Katalyse

S. Nakamura,* N. Hirata, T. Kita, R. Yamada, D. Nakane, N. Shibata, T. Toru* — 7792–7794

Highly Enantioselective Reactions of α -Sulfonyl Carbanions of Trifluoromethyl Sulfones

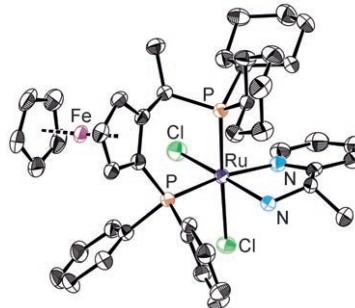


Asymmetrische Katalyse

W. Baratta,* G. Chelucci, E. Herdtweck,
S. Magnolia, K. Siega,
P. Rigo ————— 7795–7798



Highly Diastereoselective Formation of Ruthenium Complexes for Efficient Catalytic Asymmetric Transfer Hydrogenation



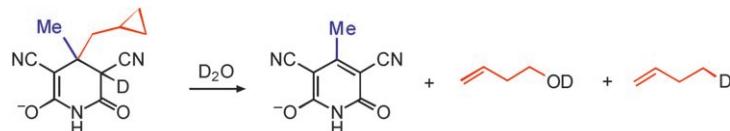
Alles passt! *cis*-Dichlororutheniumkomplexe mit passenden chiralen Diphosphan- und Aminopyridinliganden (siehe Struktur) sind einfach durch eine Eintopfreaktion von $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ mit einem Josiphos-Diphosphan und racemischen 1-substituierten 1-(Pyridin-2-yl)methanaminliganden zugänglich. Diese Komplexe sind sehr aktive Katalysatoren der Transferhydrierung von Ketonen mit Umsatzfrequenzen bei 60°C bis $70\,000 \text{ h}^{-1}$ und ee-Werten bis 99 %.

Radikale in Wasser

B. Nguyen, K. Chernous, D. Endlar,
B. Odell, M. Piacentini, J. M. Brown,*
A. S. Dorofeev, A. V. Burasov ————— 7799–7802



Alkyl Radical Generation in Water under Ambient Conditions—A New Look at the Guareschi Reaction of 1897



Chemische und biochemische Bedeutung
einer lange vergessenen Beobachtung des 19. Jahrhunderts: Die Kohlenwasserstofferzeugung aus quartären Glutarimiden bei der Neutralisierung in Wasser verläuft

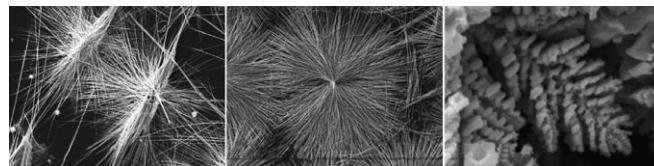
über Alkylradikale, was bedeutet, dass Alkylradikale unter milden Bedingungen erzeugt werden können. Das Auffangen mit Sauerstoff konkurriert mit der Wasserstoffabstraktion (siehe Schema).

Nanoarchitekturen

X.-F. Shen, X.-P. Yan* ————— 7803–7807



Facile Shape-Controlled Synthesis of Well-Aligned Nanowire Architectures in Binary Aqueous Solution



Nanobukett: Spindelförmige Bündel von (L-Cystein)-Pb-Nanodrähten spreizen auseinander und bilden pustulomenartige Strukturen mit hoch orientierter Morphologie (siehe Bild). Das Verfahren

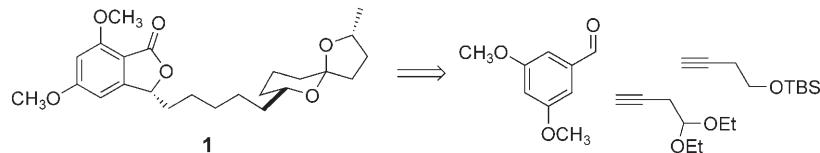
dient zur einfachen kontrollierten Synthese von Nanodrähten und führt darüber hinaus zur Bildung von hierarchischen PbS-Mikrostrukturen.

Naturstoffsynthese

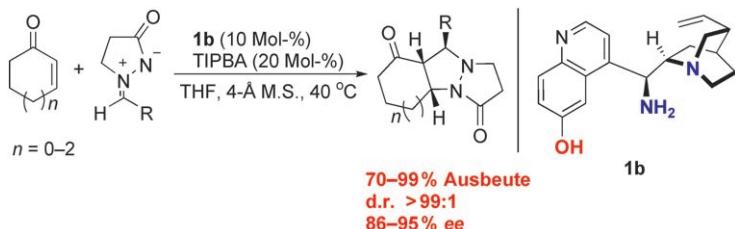
B. M. Trost,* A. H. Weiss ————— 7808–7810



An Alkyne Strategy for the Asymmetric Synthesis of Natural Products: Application to (+)-Spirolaxine Methyl Ether



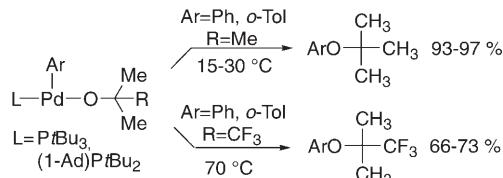
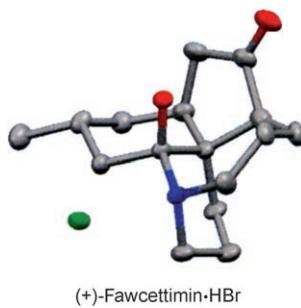
Magische Alkine: Eine effiziente Synthese von (+)-Spirolaxinemethylether (**1**) nutzt Alkine als vielseitige Bausteine. Besonders hervorzuheben sind dabei zwei Pro-Phenol-katalysierte asymmetrische Alkinierungen und eine palladiumkataly-
sierte Spiroketalisierung (siehe Schema; TBS = *tert*-Butyldiphenylsilyl). Der Einsatz von Alkinen umgeht die Chemospezifitätsprobleme bei Umsetzungen mit Ketonen und ist daher in vielen Naturstoffsynthesen erwägungswert.



Die H-Brücke macht den Unterschied: Primäre Amine mit Cinchona-Alkaloid-Gerüst katalysieren die hoch enantioselektive 1,3-dipolare Cycloaddition von cyclischen Enonen und Azomethiniminen (siehe Schema; R=Aryl, Alkyl;

TIPBA=2,4,6-Triisopropylbenzolsulfinsäure). Die synergistische Wasserstoffbrücke zwischen dem Katalysator und dem 1,3-Dipol steuert den stereochemischen Verlauf der Reaktion.

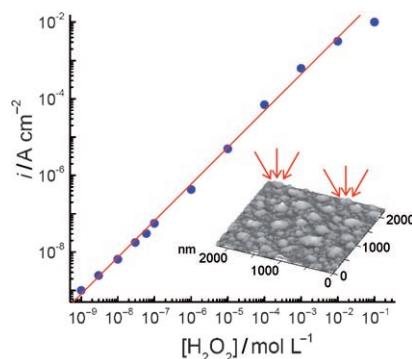
Eine effektive Kombination: Die erste asymmetrische Totalsynthese von Fawcettimin (**1**) beweist, dass die Kombination aus organokatalytischer Anellierung und Gold(I)-katalysierter Cyclisierung eine effektive Synthese komplexer Verbindungen ermöglicht. Die absolute Konfiguration von **1** wurde anhand einer Röntgenstrukturanalyse des Hydrobromids ermittelt.



Sperrig isolierbar: Synthese, Strukturen und Reaktionen (reduktive Eliminierung) von Phenoxid- und Alkoxidaryl-palladium(II)-Komplexen mit sperrigen Phosphanliganden werden beschrieben. Die isolierten Komplexe sind echte Intermediate in palladiumkatalysierten Ver-

etherungen von Arylhalogeniden und gehen direkte Eliminierungen der Alkylarylether ein (siehe Schema). Die Geschwindigkeiten dieser reduktiven Eliminierungen sind niedriger als bei verwandten Amidoaryl palladium-Komplexen.
Ad=Adamantyl.

Nanoelektrodenanordnungen entstehen bei der Abscheidung des Elektrokatalysators Preußischblau auf einem inerten Kohlenstoffsubstrat. Diese Strukturen wirken als hoch selektive Sensoren für Wasserstoffperoxid mit niedriger Detektionsgrenze ($1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ oder 0.03 ppb). Der Bereich linearer Kalibration erstreckte sich über sieben Größenordnungen (10^{-9} bis $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, siehe Graph).



Organokatalyse

W. Chen, W. Du, Y.-Z. Duan, Y. Wu,
S.-Y. Yang, Y.-C. Chen* ————— 7811–7814

Enantioselective 1,3-Dipolar Cycloaddition of Cyclic Enones Catalyzed by Multifunctional Primary Amines: Beneficial Effects of Hydrogen Bonding



Lycopodium-Alkaloide

X. Linghu, J. J. Kennedy-Smith,
F. D. Toste* ————— 7815–7817

Total Synthesis of (+)-Fawcettimine



C-O-Kupplung

J. P. Stambuli, Z. Weng, C. D. Incarvito,
J. F. Hartwig* ————— 7818–7821

Reductive Elimination of Ether from T-Shaped, Monomeric Arylpalladium Alkoxides



Elektrochemische Sensoren

A. A. Karyakin,* E. A. Puganova,
I. A. Bolshakov,
E. E. Karyakina ————— 7822–7824

Electrochemical Sensor with Record Performance Characteristics



Synthesemethoden

G. C. Clososki, C. J. Rohbogner,
P. Knochel* **7825–7828**



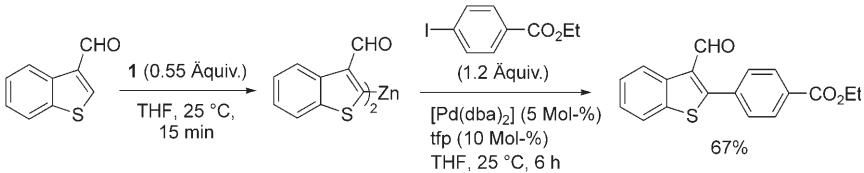
Direkte Magnesierung funktionalisierter Arene und Heteroarene mit $(\text{tmp})_2\text{Mg}\cdot 2\text{LiCl}$

Wertvolle Zwischenstufen: Zahlreiche funktionalisierte Aryl- und Heteroaryl-magnesiumreagentien wurden in THF durch eine direkte Magnesierung mit der aktiven Base $(\text{tmp})_2\text{Mg}\cdot 2\text{LiCl}$ erhalten. Folgereak-

tionen können zur Synthese von Naturstoffen genutzt werden, wie die abgebildete palladiumkatalysierte Kreuzkupplung zeigt. $\text{tmp} = 2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidinyl}$.

Synthesemethoden

S. H. Wunderlich,
P. Knochel* **7829–7832**



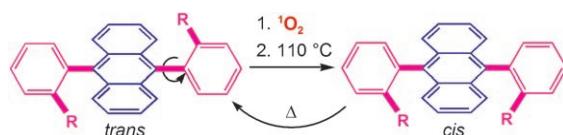
$(\text{tmp})_2\text{Zn}\cdot 2\text{MgCl}_2\cdot 2\text{LiCl}$: eine chemoselektive Base für die gezielte Zinkierung von empfindlichen Arenen und Heteroarenen

Zink und Konsorten: Eine große Zahl an funktionalisierten Aryl- und Heteroaryl-zinkreagentien wurde effizient in THF durch eine direkte Zinkierung mit der aktiven Base $(\text{tmp})_2\text{Zn}\cdot 2\text{MgCl}_2\cdot 2\text{LiCl}$ (**1**)

hergestellt. Ester- und Cyanfunktionen werden ebenso wenig angegriffen wie Aldehyd- oder Nitrogruppen (siehe Schema). $\text{tmp} = 2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidinyl}$.

Molekulare Bauteile

D. Zehm, W. Fudickar,
T. Linker* **7833–7836**



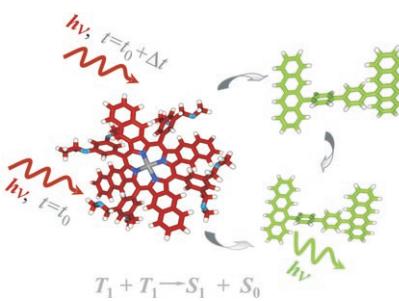
Sauerstoff steuert molekulare Schalter

Singuletsauerstoff heizt Anthracenen ein und erzwingt eine Achsenrotation von Arylsubstituenten während der Oxidation (siehe Schema). Der molekulare Schalter ist in einer Stufe aus käuflichen Reaktanten zugänglich. Die thermische Spaltung

der gebildeten Endoperoxide verläuft quantitativ und ergibt einen 180° -Schalter mit Sauerstoff als einzigem Abfallprodukt. Der *trans*-Ausgangszustand wird durch Erhitzen erreicht, was wiederholte Schaltprozesse ermöglicht.

Fluoreszenz

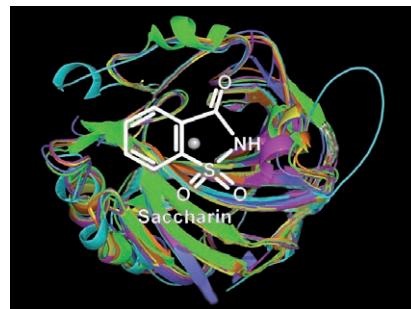
S. Baluschev,* V. Yakutkin, T. Miteva,* Y. Avlasevich, S. Chernov, S. Aleshchenkov, G. Nelles, A. Cheprakov, A. Yasuda, K. Müllen, G. Wegner **7837–7840**



Aufkonversion nach Blau-Grün durch nichtkohärente Anregung mittels NIR-Licht

Ein Molekülpaar aus Emitter und Sensibilisator (siehe Bild; rot/grün C, weiß H, blau N, hellblau O, grau Pd) wurde speziell für den Prozess der nichtkohärenten Aufkonversion hergestellt. Zwischen der Energie der zur Anregung genutzten Photonen und der des emittierten Lichtes tritt eine hypsochrome Verschiebung von ca. 0.7 eV auf. Als Quelle der nichtkohärenten Anregung wird der Nah-Infrarot(NIR)-Anteil des Sonnenlichts genutzt.

Der Süßstoff Saccharin wird im Körper fast vollständig absorbiert und über den Urin ausgeschieden, wodurch er in Kontakt mit zahlreichen Proteinen kommt. Als cyclisches Sulfimid bindet Saccharin nanomolar an einige Carboanhydrasen, weshalb zu prüfen ist, ob es sich wirklich inert verhält. Wie man weiß, nimmt der Plasmaspiegel nach oraler Gabe langsam ab, und eine Hemmung der Carboanhydrase CAVI könnte den metallischen Nachgeschmack von Saccharin erklären.

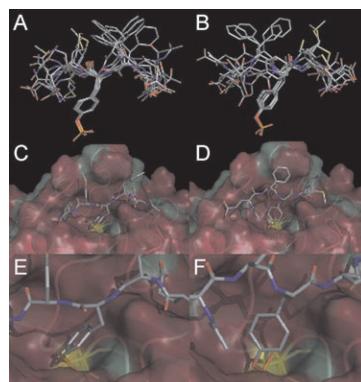
**Süßstoffe**

K. Köhler, A. Hillebrecht,
J. Schulze Wischeler, A. Innocenti,
A. Heine, C. T. Supuran,
G. Klebe* **7841–7843**



Saccharin hemmt Carboanhydrasen:
eine mögliche Erklärung für seinen
unangenehmen metallischen
Nachgeschmack

Welches Substrat darf's sein? Phosphotyrosin-Peptid-Mikroarrays ermöglichen die Zuordnung der Substratspezifitäten von zwei prototypischen Protein-Tyrosin-Phosphatasen (PTPs): PTP1B und PTP μ . Die erhaltenen Informationen wurden für molekulare Dockingstudien (Bild: Docking eines Peptids in die katalytische Tasche von PTP μ) und zum Design eines Inhibitors für PTP μ genutzt.

**Mikroarrays**

M. Köhn, M. Gutierrez-Rodriguez,
P. Jonkheijm, S. Wetzel, R. Wacker,
H. Schroeder, H. Prinz, C. M. Niemeyer,
R. Breinbauer, S. E. Szedlacsek,
H. Waldmann* **7844–7847**

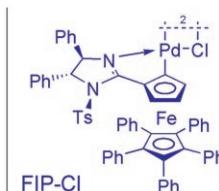


Eine Mikroarray-Strategie zur
Untersuchung der Substratspezifitäten
von Protein-Tyrosin-Phosphatasen



Mit dem Ferrocenyl-Imidazolin-Pallada-cyclus FIP-Cl als Katalysator können quartäre N-substituierte Stereozentren in einer asymmetrischen Aza-Claisen-Umlagerung aufgebaut werden (siehe Schema).

Selbst wenn R und R' eine ähnliche oder identische Größe aufweisen, werden hervorragende Enantioselektivitäten erhalten (z. B. 96 % ee für CH₃/CD₃).

**Asymmetrische Umlagerungen**

D. F. Fischer, Z.-q. Xin,
R. Peters* **7848–7851**



Asymmetrische Synthese von Allylaminen mit N-substituierten quartären
Stereozentren durch Palladium(II)-katalysierte Aza-Claisen-Umlagerungen



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



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

„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.

Angewandte Chemie

Service

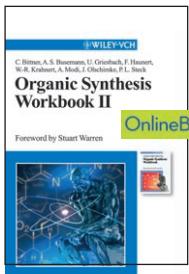
Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten 7680–7681

Stichwortregister 7852

Autorenregister 7853

Vorschau 7857

Durchblick mit Wiley-VCH Lehrbüchern Organische Synthese



BITTNER, C. et al. **Organic Synthesis Workbook II**

2001. XI, 291 S. Broschur.
€ 42,90/sFr 69,-
ISBN 978-3-527-30415-8

Mit diesem Wissen sind Sie bestens auf Diplomprüfung oder Rigorosum vorbereitet.



GEWERT, J.-A. et al. **Organic Synthesis Workbook**

2000. XII, 274 S., 284 Abb.
Broschur. € 42,90/sFr 69,-
ISBN 978-3-527-30187-4

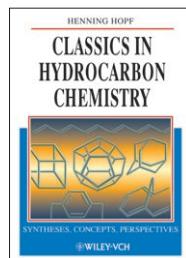
Folgen Sie mit diesem Buch einer erfolgreichen Methode, Ihr Wissen um Synthesestrategien und Reaktivitäten zu festigen. Lösen Sie bekannte Totalsynthesen bekannter Naturstoffe und erarbeiten Sie sich damit Schritt für Schritt und Synthesestufe für Synthesestufe das Wissen, das Sie fit für Diplomprüfung oder Rigorosum macht.



HOPF, H. **Classics in Hydrocarbon Chemistry**

Syntheses, Concepts,
Perspectives

2000. XIII, 547 S.,
434 Abb. Broschur.
€ 69,-/sFr 110,-
ISBN 978-3-527-29606-4



Rezensionen:

„Jedem, der sich für die Synthese organischer Verbindungen interessiert, ist dieses Buch zu empfehlen...“
Chemistry in Britain

„...Diese schier unerschöpfliche Informationsquelle, gleichermaßen für Forschende und Lehrende, kann ich wärmstens empfehlen...“
Journal of the Chemical Society

Besuchen Sie unsere Homepage:
www.wiley-vch.de



Wiley-VCH · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim
Tel: +49 (0) 62 01- 606 4 00 · Fax: +49 (0) 62 01- 606 184
E-mail: service@wiley-vch.de

WILEY-VCH