



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

D. S. Reddy, N. Shibata,* J. Nagai, S. Nakamura, T. Toru,*
S. Kanemasa

Desymmetrization-like Catalytic Enantioselective Fluorination of Malonates and Its Application to Pharmaceutically Attractive Molecules

M. D. Pluth, R. G. Bergman,* K. N. Raymond*

Catalytic Deprotection of Acetals in Basic Solution Using a Self-Assembled Supramolecular "Nanozyme"

H. Herrmann, J. L. Fillol, H. Wadepohl, L. H. Gade*

Atom-by-Atom Assembly of EN_2^{2-} Units (E=S, Se) by Chalcogen Atom Transfer in the Coordination Sphere of a Transition Metal

J.-E. Lee, J. Yun*

Catalytic Asymmetric Boration of Acyclic α,β -Unsaturated Esters and Nitriles

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

Self-Doped Conducting Polymers

Michael S. Freund, Bhavana Deore

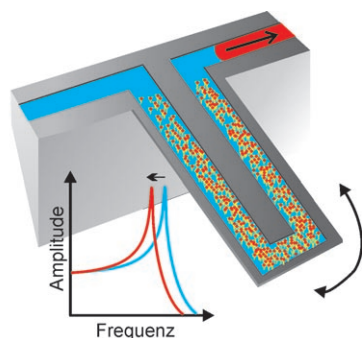
Enzymatic Reaction Mechanisms

Perry A. Frey, Adrian D. Hegeman

Bücher

rezensiert von J. Heinze _____ 8068

rezensiert von A. J. Kirby _____ 8068



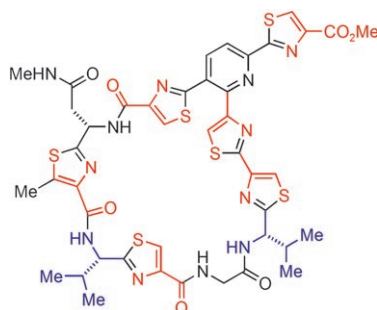
Wiegen von Biomolekülen: Resonante Blattfedern ermöglichen das hoch empfindliche Wiegen anhand einer Veränderung der Resonanzfrequenz, wenn Masse auf die Blattfeder hinzugefügt wird. Durch das Einbringen der Probe in Mikrokanäle innerhalb der Blattfeder können Teilchen unter biologischen Bedingungen und ohne externe Markierung gewogen werden. Darüber hinaus lässt sich das Gewicht von Zellen im Durchflussmodus ermitteln.

Highlights

Mikroelektromechanische Systeme

P. Tinnefeld* _____ 8072–8075

Hoch empfindliches und biokompatibles Wiegen in einer resonanten Blattfeder



Die Bausteine der Proteine, die Aminosäuren, sind auch Vorstufen vielzähliger anderer Naturstoffe. Die Thiopeptid-Antibiotika, Moleküle mit bemerkenswerten Strukturen, sind hervorragende Beispiele dafür, wie die Natur aus einfachen α -Aminosäuren komplexe Anordnungen von heteroaromatischen Ringen mit hoher biologischer Aktivität erzeugt. Das Bild zeigt die Struktur von Amythiamicin D; dessen Aminosäurebausteine sind dabei farblich hervorgehoben.

Aufsätze

Thiopeptid-Antibiotika

R. A. Hughes, C. J. Moody* 8076–8101

Von Aminosäuren zu Heteroarenen – Thiopeptid-Antibiotika als heterocyclische Peptide aus der Natur

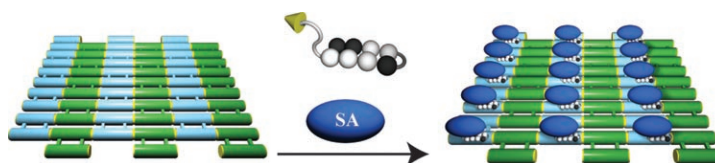
Zuschriften

DNA-Anordnungen

J. D. Cohen, J. P. Sadowski,
P. B. Dervan* ————— 8102–8105



Addressing Single Molecules on DNA Nanostructures



Molekularer Kleber: Ein Polyamid-Biotin-Konjugat ist in der Lage, an bestimmte Sequenzen in einer DNA-Nanostruktur zu binden. Dort rekrutieren diese Konjugate Streptavidin (SA) unter Bildung einer

zweidimensionalen DNA-Anordnung (siehe Bild), ohne dass eine vorausgehende Modifizierung der DNA erforderlich ist.



Mikroarrays

A. J. Vegas, J. E. Bradner, W. Tang,
O. M. McPherson, E. F. Greenberg,
A. N. Koehler,
S. L. Schreiber* ————— 8106–8110



Fluorous-Based Small-Molecule Microarrays for the Discovery of Histone Deacetylase Inhibitors



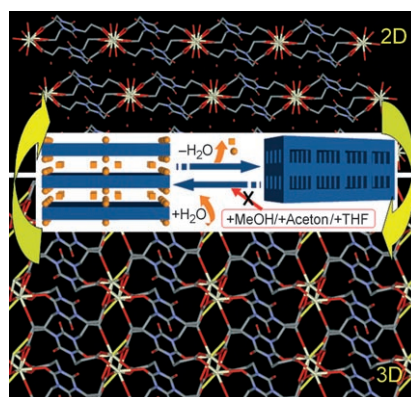
Nichtkovalente Immobilisierung ist eine attraktive Methode, um Inhibitoren von Histone-Desacetylasen (HDACs) zu identifizieren. Auf fluorigen kleinen Molekülen basierende Mikroarrays wurden als effektive Methode validiert. Drei Enzyme und drei Probensysteme (Mikroarray, biochemische Aktivität und Oberflächenplasmonenresonanz) wurden zur Identifizierung von HDAC-Inhibitoren und zu deren Vergleich genutzt.

Koordinationspolymere

S. K. Ghosh, J.-P. Zhang,
S. Kitagawa* ————— 8111–8114



Reversible Topochemical Transformation of a Soft Crystal of a Coordination Polymer



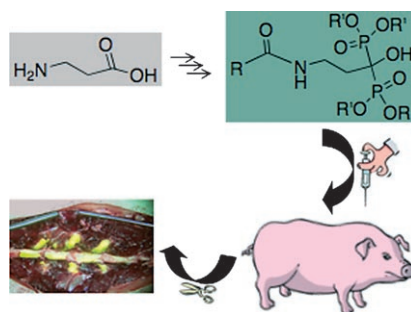
Formsache: Die beiden isomorphen 2D-Hybridnetzwerke $\{[\text{Ln}(\text{tci})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Ce}^{\text{III}}$ oder Pr^{III} , $\text{tciH}_3 = \text{Tris}-(2\text{-carboxyethyl})\text{isocyanurat}$) mit einem hoch flexiblen Liganden zeigen eine reversible topochemische Einkristall-Einkristall-Umwandlung zwischen einer zwei- (2D-) und einer dreidimensionalen (3D-) Struktur (siehe Bild). Die Netzwerke adsorbieren selektiv H_2O , ohne MeOH und EtOH einzulagern.

Kontrastmittel

K. R. Bhushan, E. Tanaka,
J. V. Frangioni* ————— 8115–8117

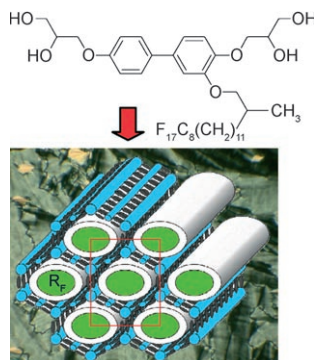


Synthesis of Conjugatable Bisphosphonates for Molecular Imaging of Large Animals



Schweinetest bestanden: Zielgerichtete Kontrastmittel helfen bei der Visualisierung von gewöhnlichen Knochen und Hydroxyapatitkristallen in Brustkrebs-Mikroverkalkungen. Die Synthese der Substanzen umfasst die Kupplung eines Nah-IR-Fluorophors an Pamidronat-Derivate mit Methylesterschutzgruppen. Chirurgische Schnitte an Großtieren bestätigen die Wirksamkeit der Verbindungen.

Bis zum Zerplatzen: Das gezeigte Molekül bildet eine komplexe flüssigkristalline Phase, in der Kern-Schale-Säulen in eine polygonale Honigwabe aus supramolekularen Zylindern eingebettet sind (siehe Bild; R_F = perfluorierte Endgruppen). Die Zylinder zeigen ein temperaturinduziertes anisotropes Schwellen, und ein Übergang in eine lamellare Phase wird durch das „Zerplatzen“ der Zylinder am theoretischen Grenzwert der umfangsbeschränkten Expansion induziert.



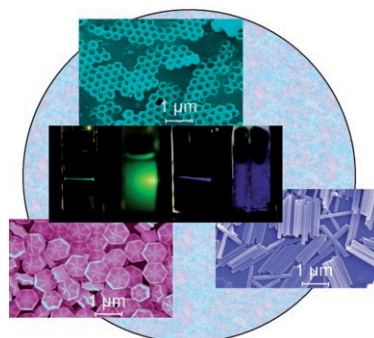
Flüssigkristalle

M. Prehm, F. Liu, U. Baumeister, X. Zeng, G. Ungar,* C. Tschierske* — **8118–8121**

The Giant-Hexagon Cylinder Network—A Liquid-Crystalline Organization Formed by a T-Shaped Quaternary Amphiphile



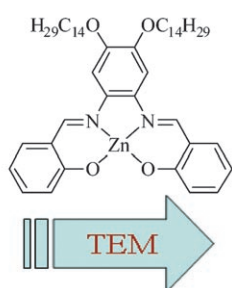
Lichtbündel: Nanostrukturierte Anordnungen von $NaMF_4$ (M = Seltenerdmetall) lassen sich mit einer Hydrothermalmethode herstellen. Sie bestehen aus Nanopartikeln mit gut einzustellenden Morphologien (Röhren, Scheiben oder Stäbe), Phasen (kubisch oder hexagonal) und Größen (80–900 nm). Ein $NaYF_4$ -System, das zusätzlich mit Er^{3+} und Yb^{3+} oder Tm^{3+} und Yb^{3+} dotiert ist, zeigt Mehrfarben-Hochkonversionsfluoreszenz (siehe Bild).



Hydrothermalsynthese

F. Zhang, Y. Wan, T. Yu, F. Q. Zhang, Y. F. Shi, S. H. Xie, Y. G. Li, L. Xu, B. Tu, D. Y. Zhao* — **8122–8125**

Uniform Nanostructured Arrays of Sodium Rare-Earth Fluorides for Highly Efficient Multicolor Upconversion Luminescence



Nanofasern und Gele

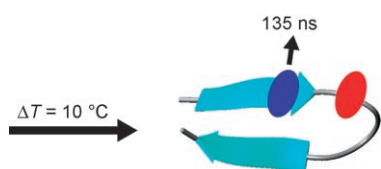
J. K.-H. Hui, Z. Yu, M. J. MacLachlan* — **8126–8129**

Supramolecular Assembly of Zinc Salphen Complexes: Access to Metal-Containing Gels and Nanofibers



Faserbildung: Zn(salphen)-Komplexe wie der im Bild gezeigte bilden im festen Zustand Nanofibrillen. Bei dieser Aggregatbildung werden intermolekulare $Zn \cdots O$ -Wechselwirkungen genutzt, die eine polymere Struktur mit einem $(ZnO)_n$ -

Rückgrat stabilisieren. Über die Wahl der peripheren Substituenten sind lumineszierende Gele zugänglich, und der Durchmesser der Fasern kann eingestellt werden.



Schnell und ungewöhnlich: Das künstliche Peptid PG12 bildet eine β -Haarnadel, die durch eine D-Pro-verstärkte Typ-II'- β -Schleife stabilisiert ist. Eine Kombination aus ^{13}C -Isotopenmarkierung und nichtlinearer Temperatursprung-IR-Spektroskopie enthüllt lokale Faltungsergebnisse auf einer Submikrosekundenzeitskala. Der Schleifenbereich bleibt während des Temperatursprungs strukturiert, und der Mittelstrangbereich öffnet sich auf einer 130-ns-Zeitskala.

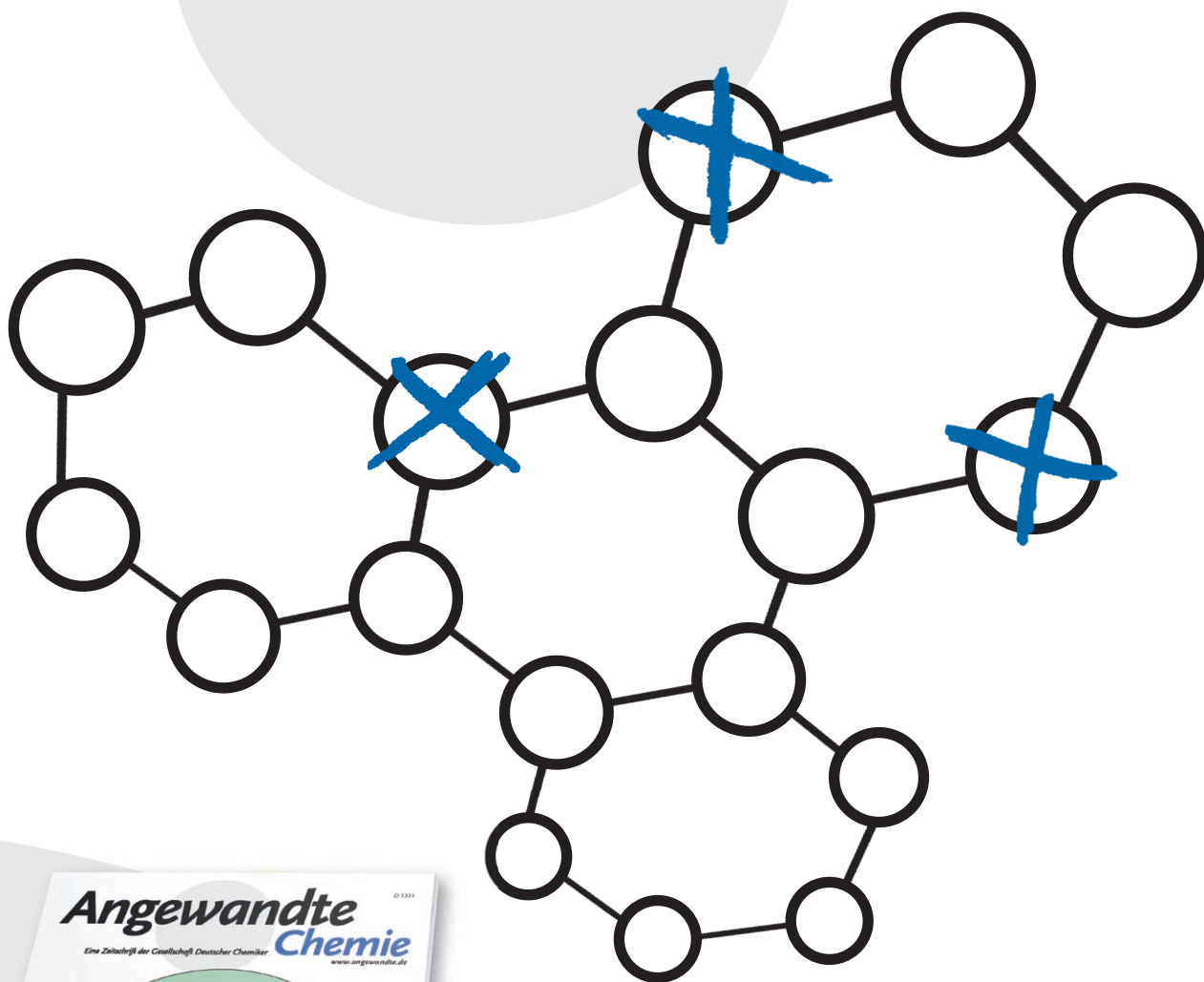
Dynamik von Peptidstrukturen

A. W. Smith, A. Tokmakoff* — **8130–8133**

Probing Local Structural Events in β -Hairpin Unfolding with Transient Nonlinear Infrared Spectroscopy



Unglaublich wählerisch!



Die *Angewandte Chemie* sucht ihre Beiträge sorgfältig aus. Die meisten Aufsätze, Essays und Highlights werden auf Einladung geschrieben, die Autoren gehören zu den Besten ihres Fachs. Bei den Zuschriften wurden 2006 nach Begutachtung nur 30% akzeptiert, d.h. rund 1400 von knapp 5000 eingereichten. Stufen die Gutachter eine Zuschrift als besonders wichtig für ein bestimmtes Fachgebiet ein, so wird diese als Very Important Paper (VIP) besonders empfohlen.



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

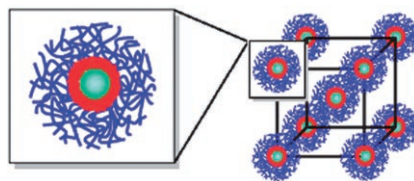


WILEY-VCH

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

Das Triblockcopolymer **PS-*b*-P2VP-*b*-PEO**

bildet Micellen und geliert. Dadurch entstehen Materialien für Hochleistungs-speichermodule, die schnell auf Änderungen des pH-Werts, der Temperatur und der Ionenstärke sowie auf Scherkräfte reagieren. Im hierarchisch aufgebauten Gel bilden sphärische Kern-Schale-Korona-Micellen eine dichtgepackte kubische Struktur (siehe Bild).

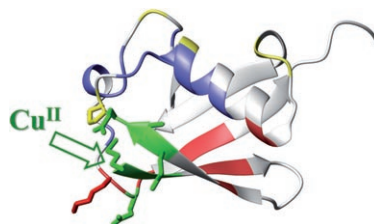


Gele

N. Willet, J.-F. Gohy, L. Lei, M. Heinrich, L. Auvray, S. Varshney, R. Jérôme,* B. Leyh _____ **8134–8138**

Fast Multiresponsive Micellar Gels from Smart ABC Triblock Copolymer

Appetit auf Kupfer: Ubiquitin ist ein Erkennungszeichen für toxische Proteinaggregate in neurodegenerativen Erkrankungen, bei denen die Beteiligung von Metallionen angenommen wird. Kupfer(II) bindet an einer bestimmten Stelle an Ubiquitin, wobei das N-terminale Stickstoffatom von Met1 und drei O-Donoren das Ion in einer tetragonalen Koordination umgeben. Die Affinität dieses Zentrums für Kupfer(II) entspricht derjenigen der amyloiden Proteine in neurodegenerativen Erkrankungen.

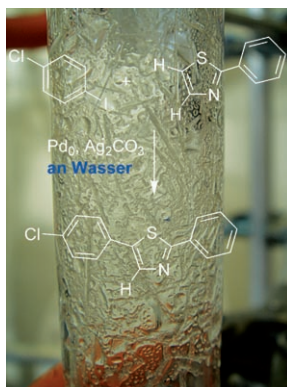


Kupfer-Ubiquitin-Bindung

D. Milardi, F. Arnesano, G. Grasso, A. Magrì, G. Tabbì, S. Scintilla, G. Natile,* E. Rizzarelli* _____ **8139–8141**

Ubiquitin Stability and the Lys 63-Linked Polyubiquitination Site Are Compromised on Copper Binding

Nässer ist besser: Die direkte Arylierung von Thiazolen an Wasser verläuft schneller, sauberer und mit höherer Ausbeute als Arylierungen in organischen Lösungsmitteln. Unter milden Bedingungen wird eine Vielzahl an Aryliodiden mit ausgezeichneten Ausbeuten zu 2,5-Diarylthiazolen umgesetzt. Wichtig ist auch, dass neuartige Biheteroarylverbindungen ohne den Einsatz stöchiometrischer Mengen an Organometall-Kupplungsreagentien erhalten werden.

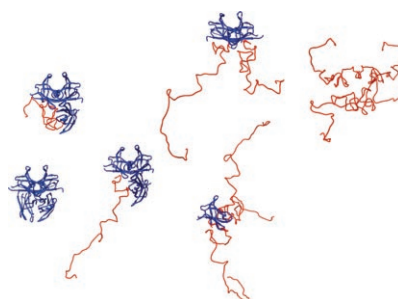


Arylierung von Heteroarenen

G. L. Turner, J. A. Morris, M. F. Greaney* _____ **8142–8146**

Direct Arylation of Thiazoles on Water

Gefaltet oder nicht gefaltet? Messungen der Ionenbeweglichkeit und Massenspektrometrie eines aktivierten Proteinkomplexes geben einen Einblick in die Strukturen der Dissoziationsintermediate. Die aktivierten Ionen von humanem tetramerem Transthyretin nehmen vor der Dissoziation partiell gefaltete Zwischenstufen ein (siehe Bild; gefaltete Untereinheiten: blau, partiell entfaltete Untereinheiten: rot).



Proteinstrukturen

B. T. Ruotolo, S.-J. Hyung, P. M. Robinson, K. Giles, R. H. Bateman, C. V. Robinson* _____ **8147–8150**

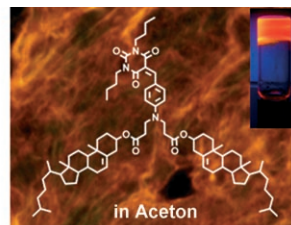
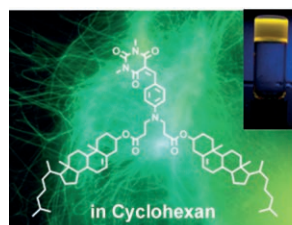
Ion Mobility–Mass Spectrometry Reveals Long-Lived, Unfolded Intermediates in the Dissociation of Protein Complexes

Farbstoffaggregate

S. Yagai,* M. Ishii, T. Karatsu,
A. Kitamura ————— 8151–8155



Gelation-Assisted Control over Excitonic
Interaction in Merocyanine
Supramolecular Assemblies



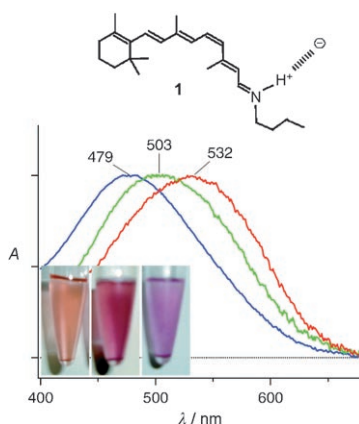
Solvatochrome Gele: Merocyanin-Farbstoffe mit einer gelbildenden Cholesterin-Gruppe aggregieren im unpolaren Cyclohexan und im polaren Aceton zu nanoskopischen Fasern und bilden Organo-gele, die infolge einer Exzitonenkopplung

deutlich veränderte optische Eigenschaften aufweisen. Der Wechsel resultiert aus einer unterschiedlichen Packung der Chromophore in den nanoskopischen Fasern (siehe die Fluoreszenzmikroskopiebilder und Photos der Gele).

Farbabstimmung

Y. Furutani, K. Ido, M. Sasaki, M. Ogawa,
H. Kandori* ————— 8156–8158

Clay Mimics Color Tuning in Visual
Pigments



Schaut und staunet! Die protonierte 11-*cis*-Retinal-Schiff-Base RSB-11 (**1**) ist ein Bestandteil der Blau- und Rotpigmente des Menschen. Bei der Adsorption von **1** auf Montmorillonit treten unterschiedliche Farben auf, die für Töne aus drei unterschiedlichen Quellen über den gesamten sichtbaren Spektralbereich variieren. Somit können Töne das Protein imitieren, das in unserem Sehsinn für die Farbabstimmung zuständig ist.

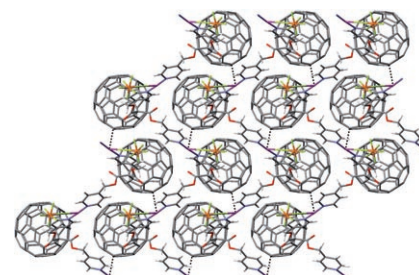
Supramolekulare Chemie

J. Fan, Y. Wang, A. J. Blake, C. Wilson,
E. S. Davies, A. N. Khlobystov,*
M. Schröder* ————— 8159–8162



Controlled Assembly of Silver(I)-
Pyridylfullerene Networks

Stapelfähig: Ag^I-Ionen bilden mit funktionalisierten C₆₀-Fullerenen entweder diskrete zweikernige Metallacyklen oder Polymernetzwerke (siehe Struktur). Welches Produkt gebildet wird, hängt von der Anordnung der funktionellen Gruppen am Fullerene sowie von Reaktionsbedingungen wie dem Lösungsmittel ab.

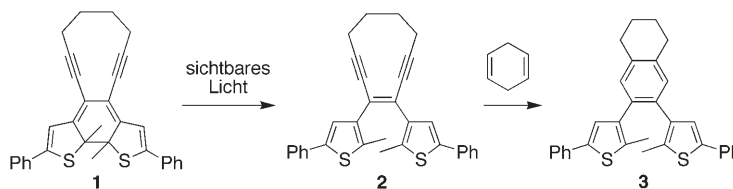


Photochemische Aktivierung

D. Sud, T. J. Wigglesworth,
N. R. Branda* ————— 8163–8165

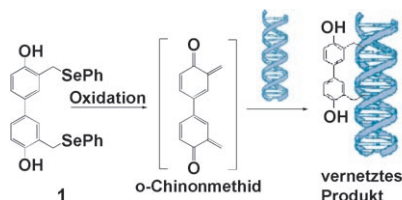


Creating a Reactive Eneidyne by Using
Visible Light: Photocontrol of the
Bergman Cyclization



Sichtbare Unterschiede: Sichtbares Licht erzeugt ein aktives Endiin für eine Bergman-Cyclisierung über einen bekannten photochemischen Schaltmechanismus. Einzig das Isomer **2** enthält die Endiin-Struktur und kann zum Diradikal reagieren,

das wiederum in Form der Verbindung **3** abgefangen werden kann. **2** entsteht aus dem thermisch stabilen Isomer **1** durch eine photochemisch induzierte Ringöffnung mit sichtbarem Licht.

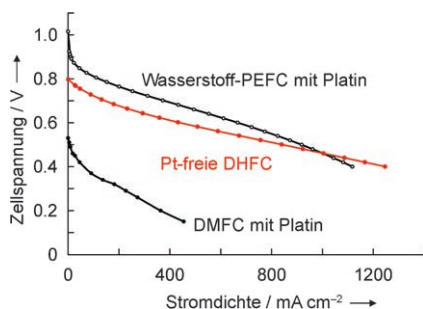


Auf DNA-Fang: Durch Oxidation mit Natriumperodat oder Bestrahlung entstehen aus Phenylseleniden wie **1** *ortho*-Chinonmethid-Intermediate, die Doppelstrang-DNA vernetzen. Die Kristallstrukturanalyse eines Derivats von **1** zeigt eine verdrehte Biphenyl-Einheit; diese Beobachtung könnte erklären, warum **1** effektiv mit dem DNA-Rückgrat wechselwirkt.

DNA-Vernetzung

X.-C. Weng, L.-G. Ren, L.-W. Weng,
J. Huang, S.-G. Zhu, X. Zhou,*
L.-H. Weng ————— **8166–8169**

Synthesis and Biological Studies of
Inducible DNA Cross-Linking Agents

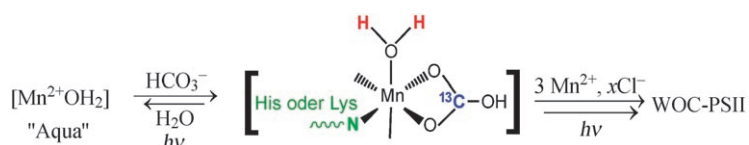


Mach Platz, Platin: Eine Pt-freie direkte Hydrazin-Brennstoffzelle (DHFC), in der ein anionenaustauschender Polymer-elektrolyt verwendet wird, zeigt eine maximale Krafterzeugung von 0.5 Wcm⁻² (1250 mAcm⁻² bei 0.4 V). Ihre Leistungsfähigkeit ähnelt der der Wasserstoff-Polymer-elektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC) und ist weit besser als die der direkten Methanol-Brennstoffzelle (DMFC).

Brennstoffzellen

K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka,*
A. Oka, M. Taniguchi,
T. Kobayashi ————— **8170–8173**

A Platinum-Free Zero-Carbon-Emission
Easy Fuelling Direct Hydrazine Fuel Cell
for Vehicles



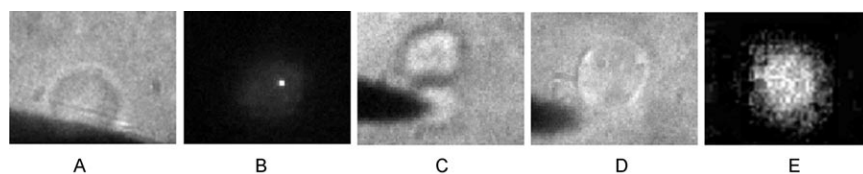
Belascht: Die strukturelle Rolle von Bicarbonat beim Zusammenbau des Mn₄Ca-Clusters im wasseroxidierenden Komplex (WOC) des Photosystems II (PSII) wurde mithilfe der ESEEM-Spektroskopie (ESEEM: electron spin echo

envelope modulation) aufgedeckt. Aus den Ergebnissen folgt eindeutig das Vorliegen von C (aus markiertem Carbonat) und N (aus einem Histidin- oder Lysinrest) in der inneren Koordinationssphäre des Mn²⁺-Zentrums im Intermediat.

Der Mn₄Ca-Cluster im PSII

J. Dasgupta, A. M. Tyryshkin,
G. C. Dismukes* ————— **8174–8177**

ESEEM Spectroscopy Reveals Carbonate
and an N-Donor Protein-Ligand Binding
to Mn²⁺ in the Photoassembly Reaction of
the Mn₄Ca Cluster in Photosystem II



Reaktion im Liposom: Reaktionen von einzelnen Molekülen wurden durch Einfang und Verschmelzung von Liposomen eingeleitet und mithilfe von Fluoreszenzmessungen verfolgt. Von links nach rechts: A) Liposom mit dem Enzym,

B) markiertes Enzymmolekül im Liposom, C) Enzym und Substratliposom vor der Elektrofusion, D) verschmolzenes Liposom, E) verschmolzenes Liposom nach der Inkubation.

Enzymkatalyse

T.-M. Hsin, E. S. Yeung* — **8178–8181**

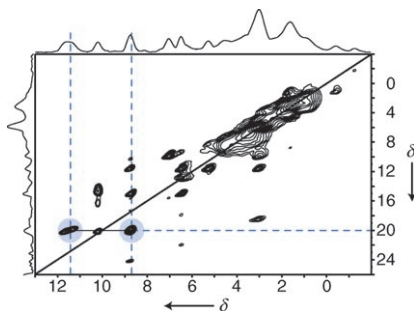
Single-Molecule Reactions in Liposomes



Festkörper-NMR-Spektroskopie

J. M. Griffin, D. R. Martin,
S. P. Brown* **8182–8184**

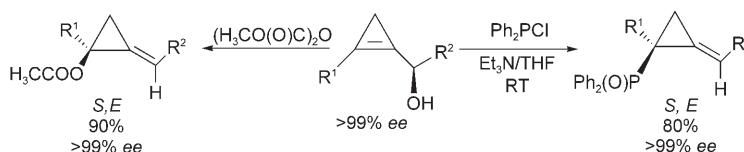
Distinguishing Anhydrous and Hydrated Forms of an Active Pharmaceutical Ingredient in a Tablet Formulation Using Solid-State NMR Spectroscopy



Mit oder ohne Wasser? Nach weniger als zwei Stunden beantwortet das in dieser Zuschrift vorgestellte NMR-Experiment die Frage, ob die wasserfreie Form einer aktiven pharmazeutischen Komponente in einer Tablettenformulierung vorliegt. Das Aufzeichnen eines solchen hoch aufgelösten Spektrums ist ein neues analytisches Werkzeug, das routinemäßig bei der Charakterisierung von Arzneimitteln genutzt werden sollte.

Synthesemethoden

A. Masarwa, A. Stanger,
I. Marek* **8185–8188**

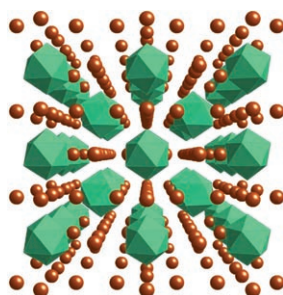


Ein Stups genügt (in Form von Kieselgel, einem sauren Ionenaustauscherharz oder Erwärmen auf etwa 40 °C), damit die Acetatderivate enantiomerenangereicherter Cyclopropenylalkohole eine sigma-trope Umlagerung mit hohen *ee*-Werten

zu Alkylidencyclopropanen eingehen (siehe Schema). Analog führt die Umlagerung von Phosphinitderivaten bei Raumtemperatur zu Phosphanoxid-Vorstufen ungewöhnlicher chiraler Phosphanliganden. R¹, R² = Alkyl, Aryl.

Actinoidchemie

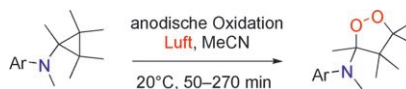
R. E. Wilson, S. Skanthakumar,
P. C. Burns, L. Soderholm* **8189–8191**



Ausschließlich Wasser: Der homoleptische Aquakomplex von Thorium(IV) ist der erste Aquakomplex eines vierwertigen Kations, der im festen Zustand isoliert wurde. Beugungsexperimente mit hoch-energetischen Röntgenstrahlen belegen, dass der Komplex seine zehnfache Aqua-Koordination in Lösung beibehält. Grüne Polyeder: [Th(H₂O)₁₀]⁴⁺, braune Kugeln: Br[−].

Elektrochemische Oxidation

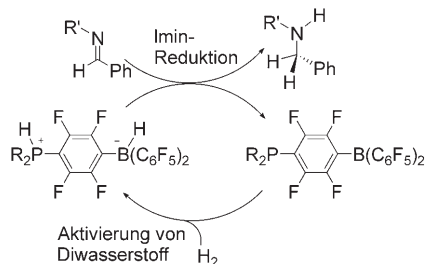
C. Madelaine, Y. Six,*
O. Buriez* **8192–8195**



Elektrochemische Synthese: Die Ergebnisse cyclovoltammetrischer Studien an Aminocyclopropanen mit oder ohne Sauerstoff bestätigen den zurzeit anerkannten Autokatalysemechanismus der aeroben Oxidation dieser Verbindungen.

Ein einfaches und effizientes elektrochemisches Syntheseverfahren liefert die entsprechenden Endoperoxide (siehe Schema), von denen einige moderate Antimalaria-Aktivität aufweisen.

Electrochemical Aerobic Oxidation of Aminocyclopropanes to Endoperoxides

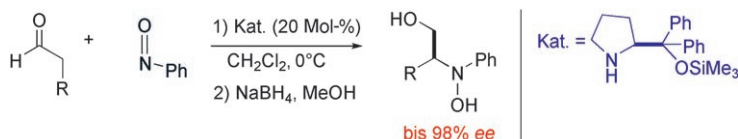


Phosphoniumborate wie $R_2PH(C_6F_4)BH(C_6F_5)_2$ sind effektive metallfreie Hydrierungskatalysatoren (siehe Schema) für die Reduktion sterisch gehinderter Iminen und Aziridine sowie $B(C_6F_5)_3$ -geschützter nichtgehinderter Iminen und Nitrile bei vergleichsweise niedrigen H_2 -Drücken und Temperaturen.

H_2 -Aktivierung

P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan* **8196–8199**

Metal-Free Catalytic Hydrogenation



Keine Donoren nötig: Für eine hoch regio- und enantioselective Oxyaminierung von Aldehyden mit Nitrosobenzol werden keine externen Wasserstoffbrückendonoren gebraucht (siehe Schema). Die Reak-

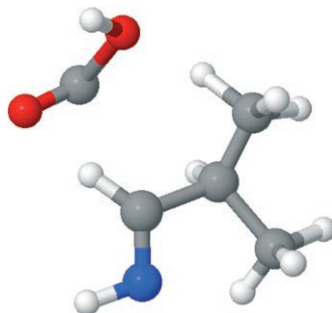
tion verläuft in Gegenwart des strukturell einfachen Organokatalysators (–)-(S)- α,α -Diphenylprolinol(trimethylsilyl)ether und liefert die oxyaminierten Verbindungen in guten Ausbeuten.

Organokatalyse

C. Palomo,* S. Vera, I. Velilla, A. Mielgo, E. Gómez-Bengoia **8200–8202**

Regio- and Enantioselective Direct Oxyamination Reaction of Aldehydes Catalyzed by α,α -Diphenylprolinol Trimethylsilyl Ether

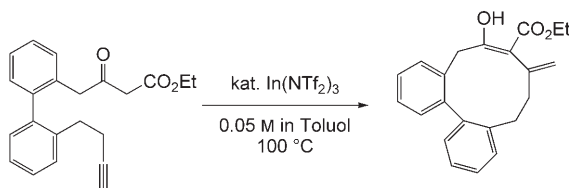
Auf der Suche nach der Bruchstelle: Bei einer dissoziativen Elektronenaufnahme (DEA) oder einer MALDI-Ionisation bilden Aminosäuren $[M-H]^-$ als das bevorzugte Negativionenfragment. Die Ergebnisse von drei experimentellen Techniken und Moleküldynamikrechnungen klären auf, an welcher Stelle Wasserstoff abgespalten wird und welche Zerfallswege anschließend beschrieben werden (Beispiel: Valin; N blau, O rot).



Fragmentierung von Ionen

H. D. Flosadóttir, S. Denifl, F. Zappa, N. Wendt, A. Mauracher, A. Bacher, H. Jónsson, T. D. Märk, P. Scheier, O. Ingólfsson* **8203–8205**

Combined Experimental and Theoretical Study on the Nature and the Metastable Decay Pathways of the Amino Acid Ion Fragment $[M-H]^-$



In vielen Größen erhältlich: Erhitzen von ω -Alkynyl- β -ketoestern in Gegenwart von $In(NTf_2)_3$ (Tf = Trifluormethansulfonyl) ergibt cyclische Produkte mit sechs- bis fünfzehngliedrigen Ringen in guten Ausbeuten. Die Reaktion gelingt mit niedrigen

Katalysatorbeladungen und bei mäßig verdünnten Bedingungen, und Ringe mittlerer Größe werden in einigen Fällen schneller gebildet als die entsprechenden sechsgliedrigen Ringe. Eine Synthese von (\pm)-Muscon wird ebenfalls beschrieben.

Mittelgroße Ringe

H. Tsuji, K.-i. Yamagata, Y. Itoh, K. Endo, M. Nakamura, E. Nakamura* **8206–8208**

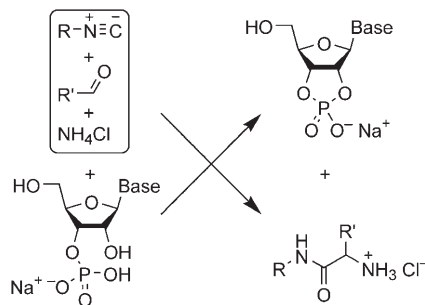
Indium-Catalyzed Cycloisomerization of ω -Alkynyl- β -ketoesters into Six- to Fifteen-Membered Rings

Mehrkomponentenreaktionen

L. B. Mullen,
J. D. Sutherland* — 8209–8212



Simultaneous Nucleotide Activation and Synthesis of Amino Acid Amides by a Potentially Prebiotic Multi-Component Reaction



Stelldichein für zwei präbiotische Bausteine: In nahezu pH-neutralem Wasser erleichtert ein Nucleotid den Aufbau von Aminosäureamiden aus einem Isocyanid, einem Aldehyd und Ammoniak. Bei diesem Prozess wird das Nucleotid aktiviert. Die Entstehung der Bausteine für sowohl RNA als auch Proteine in einer Reaktion mit hoher Ausbeute lässt einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Makromolekülen bei der Entstehung des Lebens plausibel erscheinen.

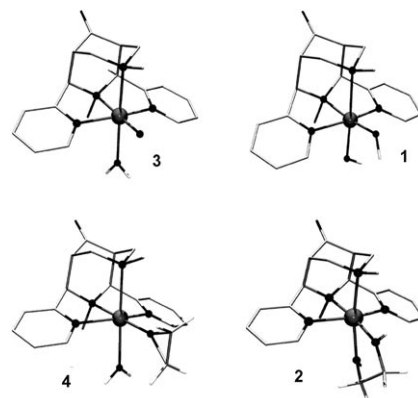
Oxidationskatalyse

J. Bautz, P. Comba,* C. Lopez de Laorden,
M. Menzel, G. Rajaraman — 8213–8216



Biomimetic High-Valent Non-Heme Iron Oxidants for the *cis*-Dihydroxylation and Epoxidation of Olefins

Spurenleser: Der Eisen(II)-Komplex des Bispidinliganden L^1 wird mit H_2O_2 zu $[(L^1)Fe^{IV}(OH)_2]^{2+}$ (**1**, siehe Bild) mit mittlerem Spin oxidiert und bildet mit Olefinen *cis*-Diole **2**; der High-Spin-Ferrylkomplex $[(L^1)Fe^{IV}=O(OH_2)]^{2+}$ (**3**) führt zur Epoxidierung (**4**). Anhand von Produktverteilungen (Diol/Epoxid) und ^{18}O -Markierungsstudien wird ein Mechanismus entwickelt, der durch DFT-Analysen vollkommen gestützt wird.

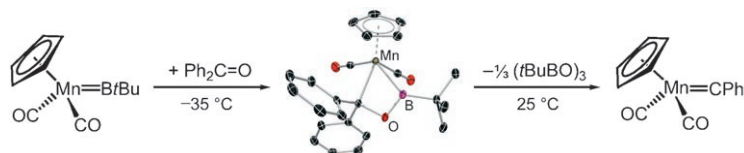


Borylenkomplexe

H. Braunschweig,* M. Burzler, K. Radacki,
F. Seeler — 8217–8219



Borylen-Metathese über eine [2+2]-Cycloaddition



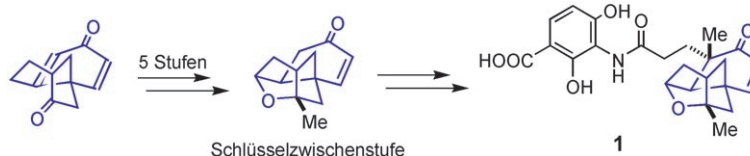
Von Mn=B zu Mn=C: Die erste konzentrierte Borylen-Metathese, die glatt über eine Cycloadditions-Cycloreversions-Sequenz verläuft (siehe Beispiel), unterstreicht den ausgeprägten Einfluss von

Substituenten am Borzentrum, insbesondere von Alkylgruppen, auf die Reaktivität von Borylenkomplexen. Cyclische Intermediate konnten strukturanalytisch charakterisiert werden.

Naturstoffsynthese

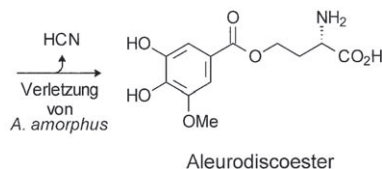
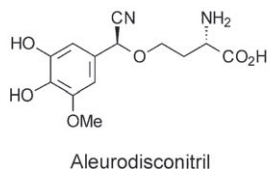
K. Tiefenbacher, J. Mulzer* — 8220–8221

Schutzgruppenfreie Formalsynthese von Platensimycin



Abkürzung: Bei einem neuen Zugang zu dem kürzlich entdeckten Antibiotikum Platensimycin (**1**) wird die späte Schlüs-

selzwischenstufe von Nicolaou schutzgruppenfrei in fünf Stufen aus einfach zugänglichen Verbindungen synthetisiert.



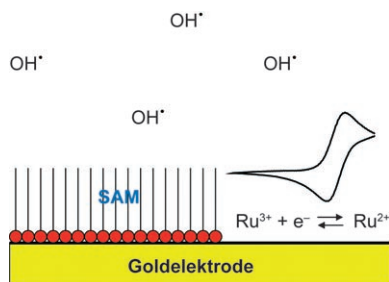
Klein, aber oho! Über einen bisher in der Natur unbekannten oxidativen Mechanismus setzt die Orangefarbene Mehlscheibe (*A. amorphus*; links im Bild) bei Verletzung der Fruchtkörper Blausäure frei (rechts). Anders als bei den Blausäure-

glycosiden, bei denen die leichte Hydrolysierbarkeit der glycosidischen Bindung wesentlich für die Blausäurefreisetzung ist, ist beim Aleurodisconitril die leichte Oxidierbarkeit des aromatischen Rings für diese Reaktion entscheidend.

Chemische Verteidigung

B. L. J. Kindler, P. Spiteller* 8222 – 8224

Die chemische Verteidigung des Rindenpilzes *Aleurodiscus amorphus* mithilfe eines maßgeschneiderten, Blausäure freisetzenden Cyanhydrinethers

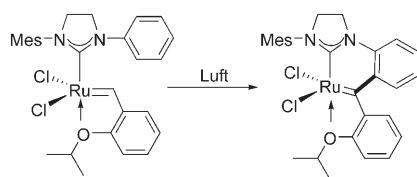


Verräterische Spuren hinterlassen Hydroxylradikale OH• in selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) von Hexanthiol auf Gold- und Quecksilberelektroden. Dadurch ermöglichen sie die Messung des elektrochemischen Signals des Redoxpaares $\text{Ru}^{2+/3+}$, das an einer vollständig bedeckten Elektrodenoberfläche nicht detektierbar ist. Dieses Signal ist ein zuverlässiges Maß für die Aktivität der Radikale.

Analytische Methoden

F. Scholz,* G. López de Lara González, L. Machado de Carvalho, M. Hilgemann, K. Z. Brainina, H. Kahlert, R. S. Jack, D. T. Minh 8225 – 8227

Der indirekte elektrochemische Nachweis von Radikalen und Radikalfängern in biologischen Matrices



Sauerstoff macht inaktiv: Metathesekatalysatoren mit sterisch ungehinderten *ortho*-Positionen im *N*-Aryl-Substituenten können durch C-H-Aktivierung zu inaktiven Ruthenium-Komplexen führen. Der Prozess verläuft vermutlich über eine pericyclische Reaktion und wird durch Sauerstoff irreversibel (siehe Schema).

Rutheniumalkylidene

K. Vehlows, S. Gessler, S. Blechert* 8228 – 8231

Desaktivierung von Ruthenium-Metathesekatalysatoren durch intramolekulare Carben-Aren-Verknüpfung



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



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

Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

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

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der Angewandten 8064 – 8065

Stichwortregister 8232

Autorenregister 8233

Vorschau 8235