



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

Y. Muramatsu, T. Harada*

Catalytic Asymmetric Alkylation of Aldehydes with Grignard Reagents

V. P. Denysenkov, D. Biglino, W. Lubitz, T. F. Prisner, M. Bennati*

Structure of the Tyrosyl Biradical in mouse R2 Ribonucleotide Reductase from High-Field PELDOR

M. D. Eelman, J. M. Blacquiere, M. M. Moriarty, D. E. Fogg*

Shining New Light on an Old Problem: Retooling MALDI Mass Spectrometry for Organo-Transition-Metal Catalysis

L. Soderholm,* P. M. Almond, S. Skanthakumar, R. E. Wilson, P. C. Burns*

The Structure of a 38-Plutonium Oxide Nanocluster: $[Pu_{38}O_{56}Cl_{54}(H_2O)_8]^{14+}$

T. Dohi, M. Ito, K. Morimoto, M. Iwata, Y. Kita*

Single Electron Transfer Induced Oxidative Cross-Coupling of Arenes Leading to Biaryls by the Use of Organiodine(III) Oxidants

Y. Filinchuk,* D. Chernyshov, A. Nevidomskyy, V. Dmitriev

High-Pressure Polymorphism as a Step towards Destabilization of LiBH₄

Autoren

Bioorganische Chemie: Auszeichnungen für C. Bertozzi, M. Movassaghi und K. A. Scheidt

9302

Renewable Resources and Renewable Energy

Mauro Graziani, Paolo Fornasiero

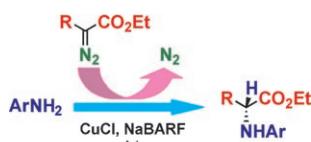
On Chirality and the Universal Asymmetry

Georges H. Wagnière

Bücher

rezensiert von M. Pagliaro 9303

rezensiert von P. Cintas 9303



Zurück zu Kupfer: Rh-katalysierte Reaktionen von Diazocarbonylverbindungen mit Aminen zu N-H-Insertionsprodukten haben vielzählige Anwendungen gefunden; eine enantioselektive Variante konnte man bisher allerdings nicht. Mithilfe der bereits vor 50 Jahren für Carben-Insertionen in N-H-Bindungen beschriebenen Kupferkatalyse gelang nun in Gegenwart chiraler Liganden und eines großen nichtkoordinierenden Gegenions die enantioselektive N-H-Insertion in Aniline.

Highlights

Carben-Insertion

C. J. Moody* 9308–9310

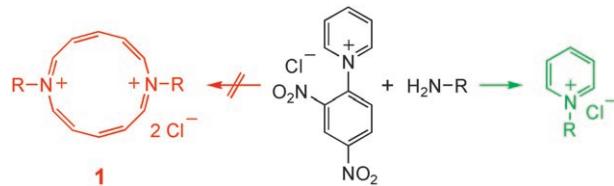
Enantioselektive Insertion von Metallcarbenen in N-H-Bindungen: ein potenziell vielseitiger Weg zu chiralen Aminderivaten

Korrespondenz

Pyridiniumsalze

M. Christl* **9312–9313**

1,7-Diaza[12]annulen-Derivate?
100 Jahre alte Pyridiniumsalze!



Die 103 Jahre alte Reaktion von *N*-(2,4-Dinitrophenyl)pyridiniumchlorid mit primären Aminen wurde jüngst von zwei Forschungsgruppen wiederentdeckt. Weil weder Autoren noch Gutachter die ein-

schlägige Literatur kannten, wurde den Produkten die Struktur der Diaza[12]annulene **1** zugeschrieben, obwohl es sich um nichts anderes als *N*-substituierte Pyridiniumsalze handelt.

Essays

Chemiegeschichte

E. Vaupel* **9314–9338**

Vernetzungen und Freiräume: Heinrich Wieland (1877–1957) und seine Zeit

Die dramatischen gesellschaftlichen Umbrüche und radikaler Wertewandel in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts wirkten sich auf alle Lebensbereiche aus, auch auf das Wissenschafts- und Forschungssystem. Eine in die Zeitgeschichte eingebettete Biographie Heinrich Wielands, des Nobelpreisträgers 1927 für Chemie, verdeutlicht, wie dieser sich auf das mehrfach so drastisch verändernde Umfeld einstellte.



Aufsätze

Schwach koordinierende Anionen

M. Finze,* E. Bernhardt,
H. Willner **9340–9357**

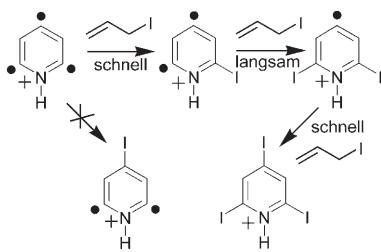
Trifluormethylborane und -borate – neue Synthesestrategien und Anwendungen



Attraktiv bei schwacher Koordination: Die Synthese des $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anions durch Fluorierung des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions eröffnete neue Möglichkeiten in der $\text{B}-\text{CF}_3$ -Chemie. In konzentrierter Schwefelsäure wird eine der CF_3 -Gruppen in einen CO -

Liganden umgewandelt. Das reaktive Produkt $(\text{CF}_3)_3\text{BC}\equiv\text{O}$ ist Ausgangsmaterial für zahlreiche andere $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ -Derivate. Beispiele sind die Pnicogenethinylkomplexe $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}\equiv\text{Pnic}]^-$ ($\text{Pnic} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$).

Zuschriften

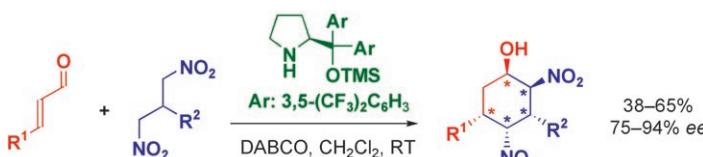


Tri-, Di- und Monoradikale: Die Reaktivität des σ,σ,σ -Triradikals 2,4,6-Tridehydropyridinium wurde mit derjenigen verwandter Mono- und Diradikale in einem Fourier-Transformations-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer verglichen. Das Triradikal hat einen Dublett-Grundzustand und geht an drei Positionen Radikalreaktionen ein. Bezüglich der Reaktivität steht es verwandten Monoradikalen näher als Diradikalen.

Tridehydrobenz-ine

B. J. Jankiewicz, A. Adeuya,
M. J. Yorkovich, N. R. Vinuela,
S. J. Gardner, III, M. Zhou, J. J. Nash,*
H. I. Kenttämaa* **9358–9361**

Reactivity of an Aromatic σ,σ,σ -Triradical:
The 2,4,6-Tridehydropyridinium Cation



Asymmetrische Organokatalyse

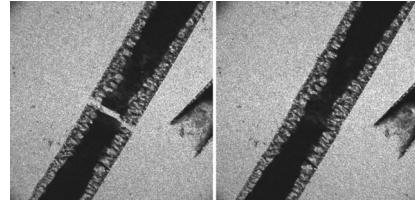
E. Reyes, H. Jiang, A. Milelli, P. Elsner,
R. G. Hazell,
K. A. Jørgensen* **9362–9365**

How to Make Five Contiguous
Stereocenters in One Reaction:
Asymmetric Organocatalytic Synthesis
of Pentasubstituted Cyclohexanes

Give me five! In einer organokatalytischen Zweikomponenten-Dominoreaktion werden zwei C-C-Bindungen geknüpft und fünf Stereozentren aufgebaut (siehe Schema; DABCO = 1,4-Diazabicyclo-

[2.2.2]octan, TMS = Trimethylsilyl). Die Transformation zeichnet sich durch die starke Bevorzugung eines Diastereomers (aus 32 möglichen Isomeren) und Enantioselektivitäten bis 94 % aus.

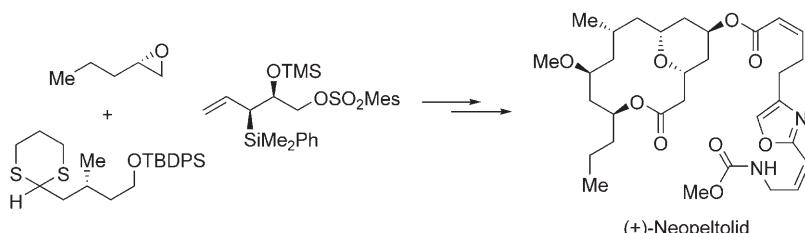
Hin und her: Das reversible Ausdehnen und Zusammenziehen eines $[\text{Cu}(\text{TCNQ})]$ -Einkristalls kann durch einen Nahinfrarot-Laserpuls ausgelöst und durch ultraschnelle Elektronenmikroskopie verfolgt werden (TCNQ = 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan). Unter Bestrahlung dehnt sich der Kristall entlang der π -Stapelachse der TCNQ-Moleküle aus, nicht aber senkrecht zu dieser. Nach dem Abschalten des Lasers kehrt der Kristall in die Ausgangsstruktur zurück.



Ultraschnelle Elektronenmikroskopie

D. J. Flannigan, V. A. Lobastov,
A. H. Zewail* **9366–9370**

Controlled Nanoscale Mechanical Phenomena Discovered with Ultrafast Electron Microscopy



Naturstoffsynthese

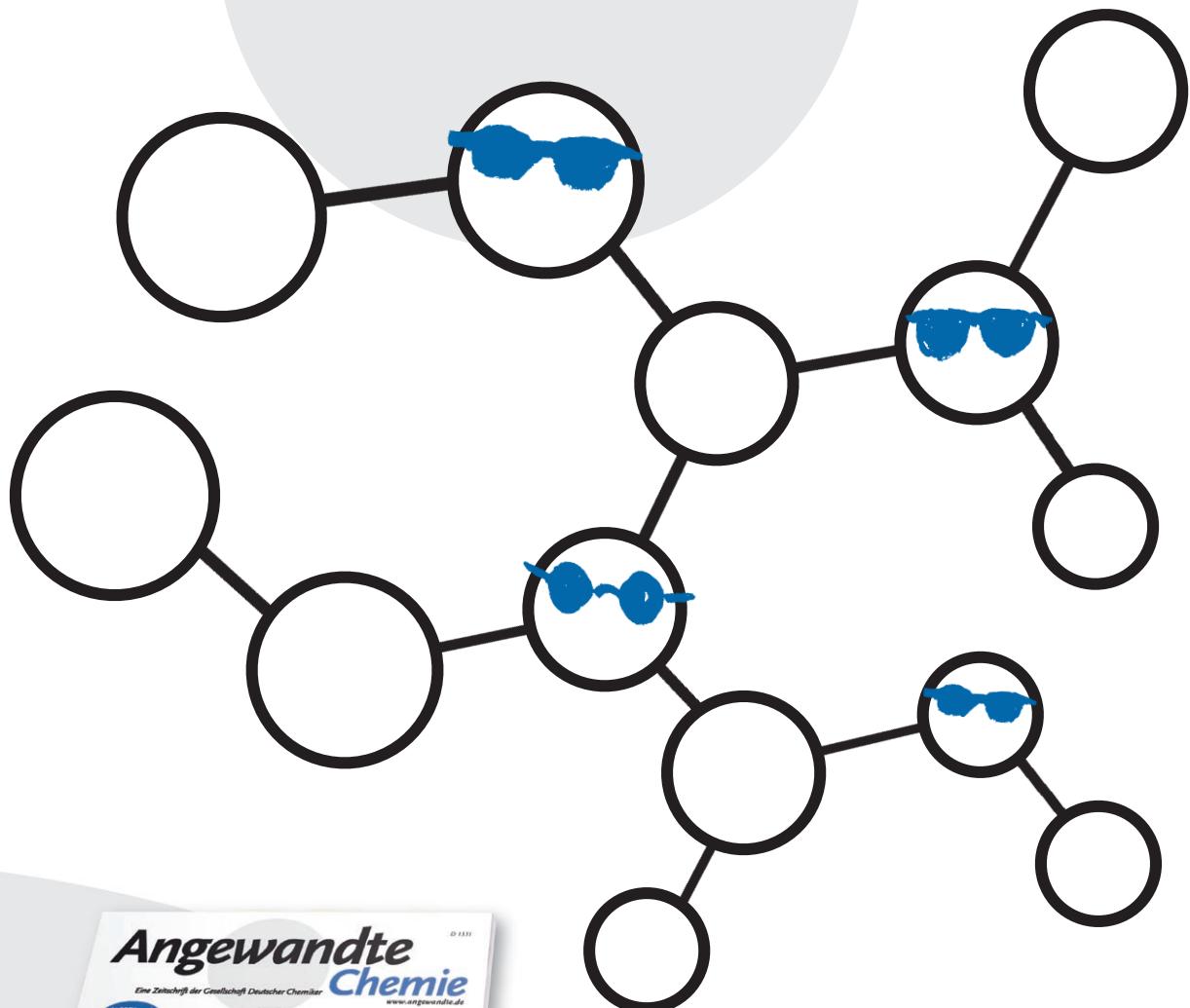
W. Youngsaye, J. T. Lowe, F. Pohlki,
P. Ralifo, J. S. Panek* **9371–9374**

Total Synthesis and Stereochemical Reassignment of (+)-Neopeltolid

Näher betrachtet: Die erste enantioselektive Totalsynthese, eine neuerliche stereochemische Zuordnung und die absolute Konfiguration des Metaboliten Neopeltolid werden beschrieben (siehe Bild). Als Höhepunkte der Synthese sind zu

nennen: eine modifizierte Evans-Tischtschenko-Reduktion zur Einführung des Stereozentrums C11, eine [4+2]-Anellierung zum Pyransystem und eine Still-Gennari-Olefinition zum Aufbau der Oxazol-Seitenkette.

Unglaublich unbekannt!



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



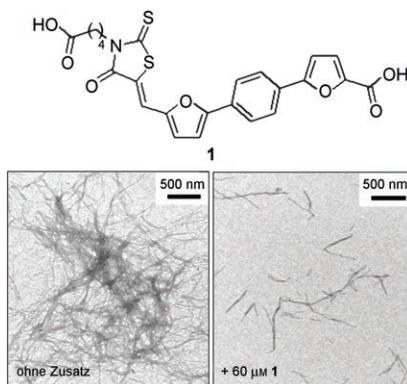
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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

 WILEY-VCH

Versammlungsverbot für Tau-Proteine:

Die pathologische Aggregation von Tau-Proteinen hängt eng mit dem Fortschreiten der Alzheimer-Krankheit zusammen. Von Rhodanin abgeleitete Inhibitoren (z. B. 1) hemmen die Tau-Aggregation in einem Zellmodell reversibel und in nanomolaren Konzentrationen (siehe SEM-Bilder).



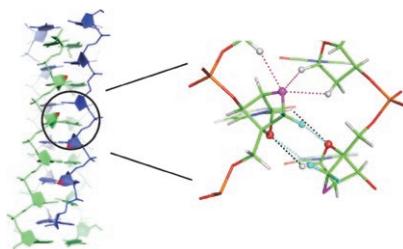
Aggregationshemmer

- B. Bulic, M. Pickhardt, I. Khlistunova,
J. Biernat, E.-M. Mandelkow,
E. Mandelkow,*
H. Waldmann* **9375–9379**

Rhodanine-Based Tau Aggregation Inhibitors in Cell Models of Tauopathy



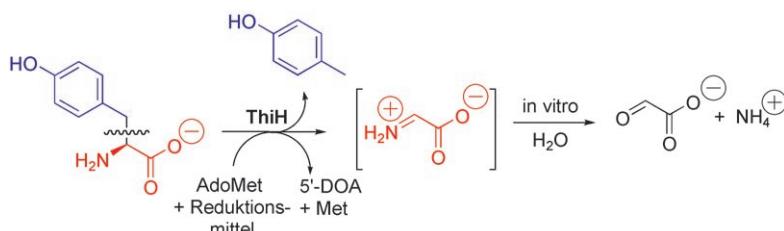
Tüpfchen auf dem i: Das i-Motiv ist eine viersträngige DNA-Struktur bestehend aus interkalierten halbprotonierten C:C⁺-Basenpaaren. Wie durch CD-, UV- und NMR-Spektroskopie gezeigt wird, sind LNA-modifizierte TC₅-Oligonukleotide in der Lage, stabile tetramere i-Motive bei niedrigen pH-Werten zu bilden (siehe Einblick in eine der schmalen Furchen einer solchen Struktur). Dies ist das erste Beispiel für die Stabilisierung eines i-Motivs durch ein Nucleinsäureanalogon, das ein 2'-ribo-Sauerstoffatom enthält.



DNA-Strukturen

- N. Kumar, J. T. Nielsen, S. Maiti,*
M. Petersen* 9380-9382

i-Motif Formation with Locked Nucleic Acid (LNA)



Thiamin-Biosynthese

- M. Kriek, F. Martins, M. R. Challand,
A. Croft, P. L. Roach* 9383–9386

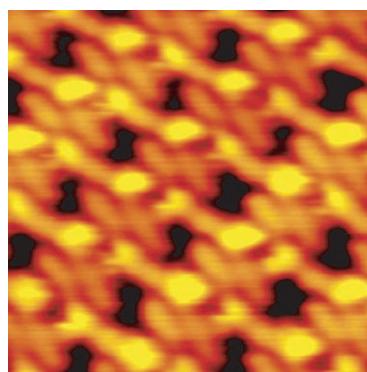
Thiamine Biosynthesis in *Escherichia coli*: Identification of the Intermediate and By-Product Derived from Tyrosine

In anaeroben Organismen wie *E. coli* ist die Tyrosinlyase ThiH, ein AdoMet-Enzym mit radikalischer Mechanismus, essentiell für die Biosynthese der Thiazol-Einheit des Vitamins Thiamin. Die Pro-

dukte der Tyrosinspaltung in vitro sprechen für eine radikalvermittelte Spaltung zu *p*-Cresol und Dehydroglycin, das zu Glyoxylat hydrolysiert wird.

Zweidimensionale organische Synthese:

Coadsorbiert an einer Au(111)-Oberfläche wurden ein Dialdehyd und ein Amin im Ultrahochvakuum in einer Kondensationsreaktion umgesetzt. Das Produkt, ein Diimin, bildet selbstorganisierte Strukturen auf der Oberfläche, die rastertunnelmikroskopisch untersucht wurden (siehe Aufnahme). Anhand von Dichtefunktionalrechnungen wird ein Vorschlag für einen lösungsmittelfreien Reaktionsweg gemacht.



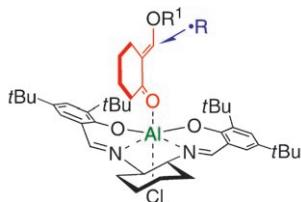
Rastertunnelmikroskopie

- S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis,
M. M. Knudsen, K. V. Gothelf,*
T. Strunkus, C. Wöll, M. Dahlbom,
B. Hammer, E. Lægsgaard,
F. Besenbacher,
T. R. Linderoth* **9387–9390**

Covalent Interlinking of an Aldehyde and an Amine on a Au(111) Surface in Ultrahigh Vacuum

Enantioselektive Radikalreaktionen

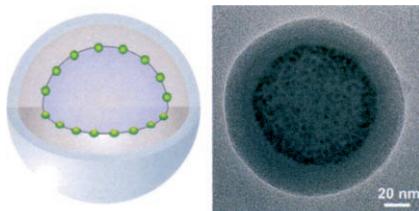
M. P. Sibi,* S. Nad _____ 9391–9394



Radikalisch zu Aldolen: Enone mit festgelegter *s-cis*-Konformation können enantioselektive Radikalreaktionen eingehen, wie durch die Synthese der Aldolprodukte aus cyclischen Ketonen mit ausgezeichneten Ausbeuten und Enantioselektivitäten bestätigt wurde. Die Addition eines nucleophilen Radikals an die *si*-Seite könnte den stereochemischen Verlauf der Reaktion erklären (siehe Bild).

Nanostrukturen

B. L. Sanchez-Gaytan, W. Cui, Y. Kim, M. A. Mendez-Polanco, T. V. Duncan, M. Fryd, B. B. Wayland, S.-J. Park* _____ 9395–9398



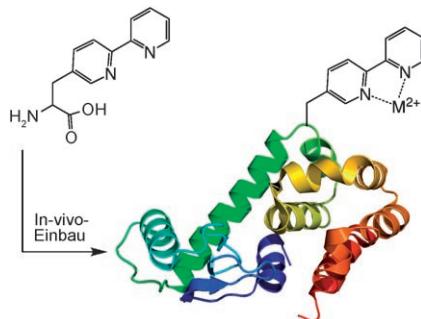
In Nanosphären: Die kooperative Selbstorganisation von CdSe-ZnS-Nanopartikeln und einem amphiphilen Blockcopolymer ergibt einzigartige sphärische Aggregate, in denen die Nanopartikel (grüne Kreise) zwischen einer Polymer-Außenhülle und einem Polymerkern eingeschlossen sind (siehe Bild).

Nichtnatürliche Aminosäuren

J. Xie, W. Liu, P. G. Schultz* 9399–9402

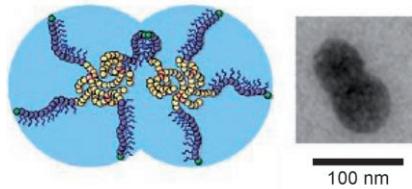
█ A Genetically Encoded Bidentate, Metal-Binding Amino Acid

Bipy-Mutante: Um die Entwicklung von Metalloproteinen zu vereinfachen, wurde die zweizähnige, metallbindende Aminosäure Bipyridylalanin (BpyAla) in *E. coli* encodiert. Hierzu wurde eine BpyAla-spezifische Aminoacyl-tRNA-Synthetase genutzt, die stufenweise evolviert wurde und BpyAla mit hoher Genauigkeit und Ausbeute am Amber-Nonsensecodon einbaut. Die strukturelle Grundlage der selektiven Erkennung von BpyAla durch diese Synthetase wurde ebenfalls geklärt.



Polymernanostrukturen

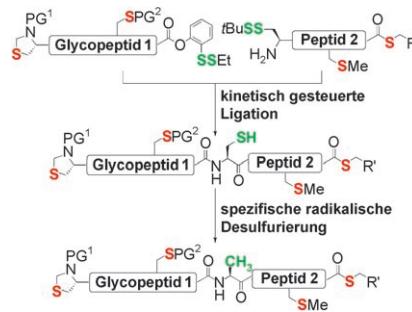
T. He, D. J. Adams, M. F. Butler, C. T. Yeoh, A. I. Cooper,* S. P. Rannard* 9403–9407



█ Direct Synthesis of Anisotropic Polymer Nanoparticles

Keine (Selbst-)Organisation erforderlich: Sphärische und anisotrope hantelförmige Polymernanopartikel mit maßgeschneiderter Form und einer Größe von weniger als 100 nm wurden über eine direkte Synthese hergestellt, die nicht auf einer Selbstorganisation beruht. Atomtransferpolymerisation bei hohen Konzentrationen liefert die Nanopartikel direkt aus einfachen Vinylmonomeren im Gramm-Maßstab.

Die spezifische Umwandlung von Cys (Seleno-Cys) in Ala gelingt durch eine radikalische Reduktion in wässrigem Medium unter milden Bedingungen (siehe Schema, PG = Schutzgruppe) und in Gegenwart aller 20 natürlichen Aminosäuren sowie einer Vielzahl funktioneller Gruppen. Die native chemische Ligation mit anschließender Umwandlung von Cys in Ala wird sich bei der Synthese komplexer Peptide und Glycopeptide als hilfreich erweisen.

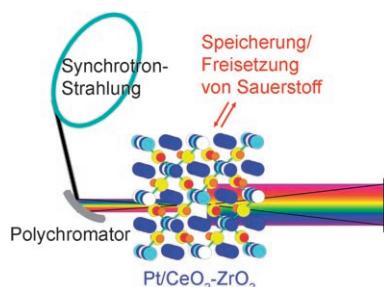


Radikalreaktionen

Q. Wan, S. J. Danishefsky* — 9408–9412

Free-Radical-Based, Specific Desulfurization of Cysteine: A Powerful Advance in the Synthesis of Polypeptides and Glycopolypeptides

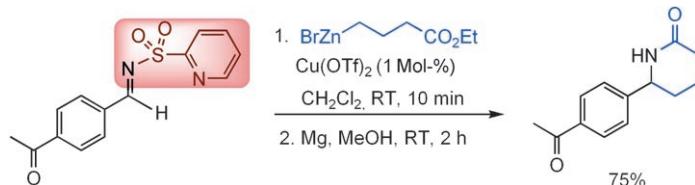
Elektronen- und Strukturdynamik eines industriell genutzten Pt/CeO₂-ZrO₂-Katalysators, bei dem die Speicherung und Freisetzung von Sauerstoff bei 573–773 K mit einer Ausrichtung der Ce- und Zr-Ionen einhergeht, wurden durch zeitauf lösende energiedispersive XAFS an der K-Kante von Zr und der L₃-Kante von Ce in Echtzeit untersucht (siehe die experimentelle Anordnung). Die Ergebnisse geben Aufschluss über die katalytische Rolle der Ce- und Zr-Ionen.



Heterogene Katalyse

T. Yamamoto, A. Suzuki, Y. Nagai, T. Tanabe, F. Dong, Y. Inada, M. Nomura, M. Tada, Y. Iwasawa* — 9413–9416

Origin and Dynamics of Oxygen Storage/Release in a Pt/Ordered CeO₂-ZrO₂ Catalyst Studied by Time-Resolved XAFS Analysis



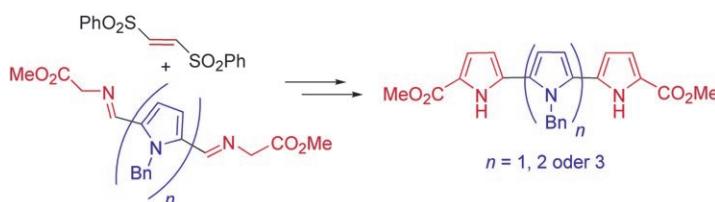
Zielgerichtete Reaktivität: Aromatische Aldimine reagieren bereitwillig in der Cu(OTf)₂-katalysierten direkten Addition von Alkylzinkbromiden, wenn sie einen koordinationsfähigen 2-Pyridylsulfonyl-Substituenten als aktivierende Gruppe

tragen. Das Reaktionssystem ist mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen verträglich, sodass eine Bandbreite funktionalisierter Benzylaminderivate zugänglich ist (siehe Beispiel). Tf = Trifluormethansulfonyl.

Additionsreaktionen

J. Esquivias, R. Gómez Arrayás,*
J. C. Carretero* — 9417–9420

Alkylation of Aryl N-(2-Pyridylsulfonyl)aldimines with Organozinc Halides: Conciliation of Reactivity and Chemoselectivity



Einzeln oder paarweise: Eine allgemeine iterative Oligopyrrolsynthese verläuft über die Cycloaddition von Azomethine-Yliden aus Pyrrolyl- α -iminoestern mit 1,2-Bis-(phenylsulfonyl)ethen und anschließende

Eliminierung der Sulfonylgruppen *in situ* unter basischen Bedingungen. Die Strategie kann pro Zyklus einen oder zwei Pyrrolringe einführen.

Heterocyclensynthese

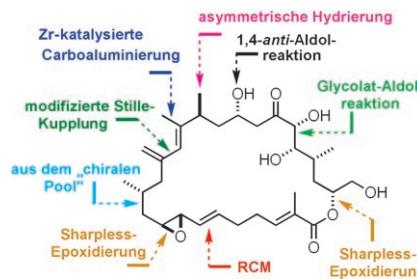
A. López-Pérez, R. Robles-Machín, J. Adrio, J. C. Carretero* — 9421–9424

Oligopyrrole Synthesis by 1,3-Dipolar Cycloaddition of Azomethine Ylides with Bis(sulfonyl) Ethylenes

Naturstoffsynthese

A. Fürstner,* L. C. Bouchez, J.-A. Funel,
V. Liepins, F.-H. Porée, R. Gilmour,
F. Beaufils, D. Laurich,
M. Tamiya ————— 9425–9430

Total Syntheses of Amphidinolide H and G



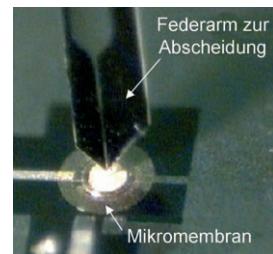
Eureka! Die erste Synthese des außerordentlich zytotoxischen Amphidinolids H, das in pikomolaren Konzentrationen gegen humane Hautkrebszellen aktiv ist, war lange überfällig. Die erfolgreiche Route beruht auf gründlich optimierten Fragmentkupplungen (siehe Bild; RCM = Ringschlussmetathese) und sorgfältig ausgewählten peripheren Schutzgruppen.

Biosensoren

C. Ayela,* F. Vandevelde, D. Lagrange,
K. Haupt,* L. Nicu ————— 9431–9434

Combining Resonant Piezoelectric Micromembranes with Molecularly Imprinted Polymers

Chips mit Schichtung: Resonante mikroelektromechanische Systeme wurden erstmals experimentell mit molekular geprägten Polymeren (MIPs) kombiniert. Dazu wurden Mikromembranen mit dünnen piezoelektrischen Filmen versehen, und auf die Oberfläche dieser gravimetrischen Sensoren wurden mit einem Federarm MIPs geprägt (siehe Bild). Mithilfe solcher Chips gelingt die spezifische und zuverlässige Detektion unmarkierter Zielmoleküle.

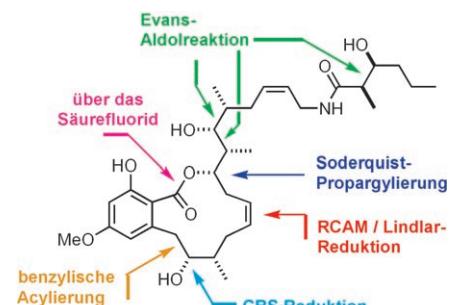


Naturstoffsynthese

A. Fürstner,* M. Bindl,
L. Jean ————— 9435–9438

Concise Total Synthesis of Cruentaren A

Konvergent zum Ziel: Der stark zytotoxische F-ATPase-Inhibitor Cruentaren A ist eine vielversprechende Leitstruktur für neue Chemo- und Tumortherapeutika. Eine konvergente Synthese mit einer Alkin-Ringschlussmetathese (RCAM) zur Bildung des Makrocyclus ergab die Verbindung in 3 % Gesamtausbeute (siehe Strukturformel).

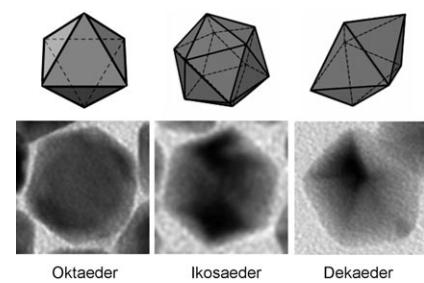


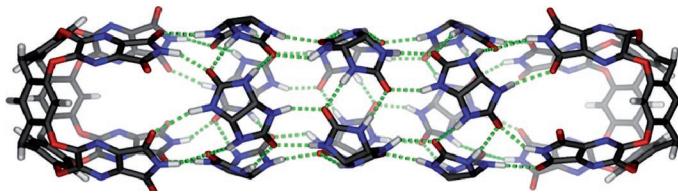
Maßgeschneiderte Nanopartikel

B. Lim, Y. Xiong, Y. Xia* ————— 9439–9442

A Water-Based Synthesis of Octahedral, Decahedral, and Icosahedral Pd Nanocrystals

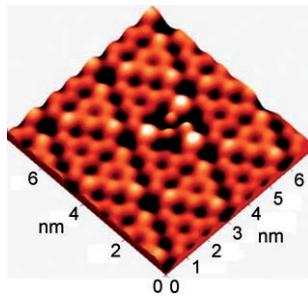
Gestaltbildung in Wasser: Pd-Nanokristalle mit gezielt einstellbaren Formen werden durch Reduktion eines Pd-Salzes mit Zitronensäure in wässriger Lösung erhalten. Ursache für die bevorzugte Bildung von Oktaedern, Ikosaedern oder Dekaedern (siehe Bild) ist die starke Bindung der Zitronensäure an die {111}-Flächen von Pd. Die Nanokristallform kann einfach über den Anteil von Na₂PdCl₄ und Zitronensäure im Reaktionsgemisch gesteuert werden.





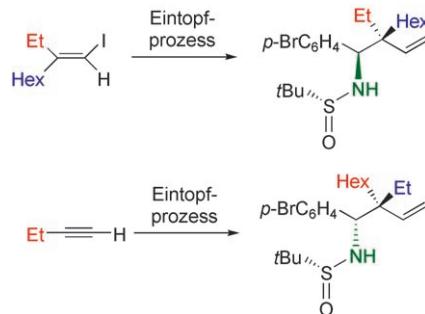
Überlänge: Ein kapselförmiges wasserstoffverbrücktes Dimer kann durch Einbau von vier, acht oder zwölf Glycoluril-Einheiten (siehe Bild) verlängert werden, sodass ein Hohlraum von maximal 21 Å Länge und 530 Å³ Volumen resultiert. Die

ausgedehnten Strukturen sind chiral und können eine Reihe geradkettiger Alkane einlagern. Durch die Verlängerung mit gekrümmten oder Wasserstoffbrücken bildenden Einheiten sollten komplexere Kapseln zugänglich sein.



Chirale Aggregate aus achiralen Molekülen: Hochauflöste STM-Bilder von zwitterionischen organischen Dipolen auf Si(111)-7×7 lassen eine chirale Molekül-anordnung erkennen (siehe Bild). Dichte-funktionalrechnungen belegen, dass eine Sulfonatogruppe als „elektrostatische Abschirmung“ fungieren kann, die das π-Gerüst organischer Moleküle vor freien Valenzen (dangling bonds) auf Halbleiteroberflächen schützt und so deren Abscheidung erleichtert.

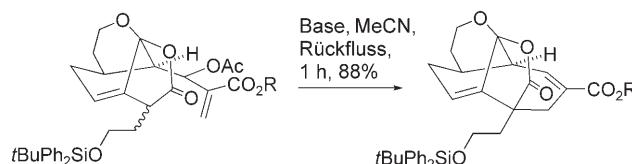
Freie Wahl: Beide Enantiomere freier Homoallylamine mit zwei stereogenen Zentren (darunter ein quartäres) können nach Wunsch aus Vinylkupferintermediaten hergestellt werden, die sich von einem Vinyliodid oder einem Alkin ableiten (siehe Beispiele; die Sulfinylgruppe wird unter mild sauren Bedingungen einfach abgespalten). In diesem Eintopfprozess folgt auf die Homologisierung der Vinylkupferspezies mit Zink die Behandlung mit einem Sulfinyliminderivat.



Molekulare Kapseln

D. Ajami, J. Rebek, Jr.* — 9443–9446

Longer Guests Drive the Reversible Assembly of Hyperextended Capsules



Kooperation: Durch Michael-Addition und S_N2'-Reaktion können stabilisierte Carbanionen oder nucleophile Kohlenstoffatome von Enaminen intramolekular an α,β-ungesättigte Esterfunktionen addieren, die in Allylstellung eine Abgangsgruppe

tragen (siehe Schema); als Produkte entstehen ungesättigte Carbocyclen. Die benötigten Ester sind durch eine Selen-vermittelte Alternative zur klassischen Baylis-Hillman-Reaktion zugänglich.

Synthesemethoden

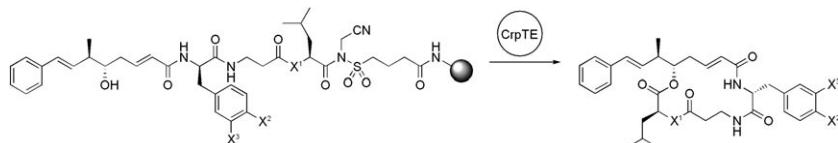
B. Prabhudas, D. L. J. Clive* — 9455–9457

All-Carbon Intramolecular Conjugate Displacement Reactions: An Effective Route to Carbocycles



Festphasensynthese

W. Seufert, Z. Q. Beck,
D. H. Sherman* **9458–9460**



- Enzymatic Release and
Macrolactonization of Cryptophycins
from a Safety-Catch Solid Support

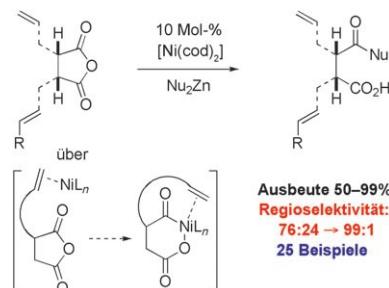
Es müssen nicht immer Thioester sein:
Cryptophycin-Thioesterase (CrpTE) spaltet lineare Cryptophycine, die an aktivierte PEGA-Harze gebunden sind, und überführt sie in Makrolactone. Diese neuartige

enzymatische Umwandlung an der Festphase wurde verwendet, um die Toleranz von Crp TE in Bezug auf Änderungen in der Substratstruktur zu untersuchen.

Regioselektive Kreuzkupplungen

R. L. Rogers, J. L. Moore,
T. Rovis* **9461–9464**

- Alkene-Directed Regioselective Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Cyclic Anhydrides with Diorganozinc Reagents



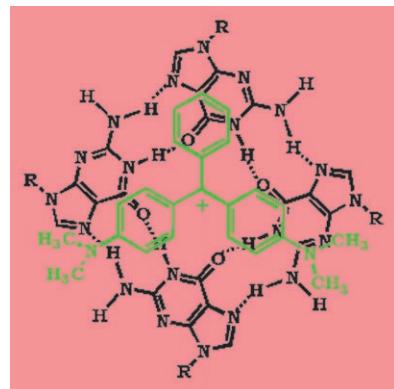
Periphere Alkengruppen steuern die nickelkatalysierte Kreuzkupplung von cyclischen Anhydrienen mit Diorganozinkreagentien. Die dirigierende Wirkung korreliert mit der Stabilität der Nickel-Alken-Komplexe: Weniger gehinderte, terminale Doppelbindungen sind gegenüber internen Doppelbindungen bevorzugt.

Farbstoffbindung

A. C. Bhasikuttan,* J. Mohanty,
H. Pal **9465–9467**

- Interaction of Malachite Green with Guanine-Rich Single-Stranded DNA: Preferential Binding to a G-Quadruplex

Die starke Komplexierung des Chromophors Malachitgrün (MG, grün) mit dem G-Quadruplex (schwarz) des guaninreichen Einzelstrangoligomers $d(\text{G}_2\text{T})_{13}\text{G}$ erhöht die Fluoreszenzausbeute von MG um den Faktor 100. Ob ein G-Quadruplex innerhalb eines Strangs oder aus mehreren Strängen gebildet wird, hängt von der Oligomerkonzentration und der Ionenstärke der Lösung ab.

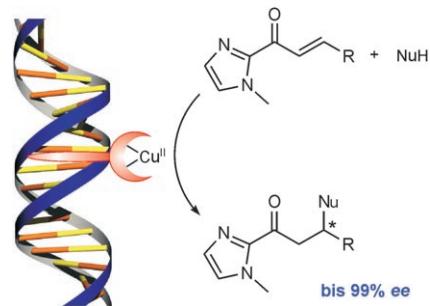


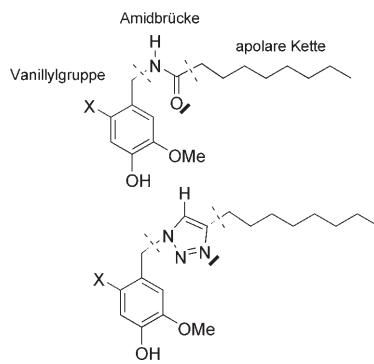
Asymmetrische Katalyse

D. Coquière, B. L. Feringa,
G. Roelfes* **9468–9471**

- DNA-Based Catalytic Enantioselective Michael Reactions in Water

Ein Hoch auf die DNA: Hoch enantioselektive Michael-Reaktionen in Wasser gelingen mit einem einfachen DNA-Katalysator. Mit Nitromethan oder Dimethylmalonat als Nucleophil und α,β -ungesättigten 2-Acylimidazolen als Michael-Akzeptoren wurden Enantioselektivitäten bis 99% ee erhalten. Die Reaktionen lassen sich präparativ ausführen, und der Katalysator ist wiederverwendbar.



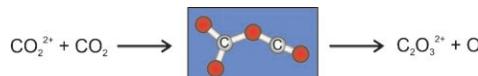


Die Natur überlistet: Der Austausch von Amid- und Alkengruppen durch 1,2,3-Triazol führte zu neuartigen Verbindungen mit gemischem vanilloidem/cannabinoidem Wirkungsprofil. So zeigen die abgebildeten Amide (Bild oben) und ihre Triazol-Mimetika (unten) ähnliche agonistische ($X=H$) oder antagonistische ($X=I$) Aktivitäten gegen den TRPV1-Rezeptor, allerdings zeigt nur das Triazol-derivat auch cannabinomimetische Aktivität.

Wirkstoffentwicklung

G. Appendino,* S. Bacchiega, A. Minassi, M. G. Cascio, L. De Petrocellis, V. Di Marzo* **9472–9475**

The 1,2,3-Triazole Ring as a Peptido- and Olefinomimetic Element: Discovery of Click Vanilloids and Cannabinoids



100 Jahre nach Berthelots Vorhersage der Existenz von C_2O_3 wurde das doppelt geladene $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$ als ein Produkt der Reaktion von CO_2^{2+} mit neutralem CO_2 erhalten (siehe Schema). Diese Beobach-

tung legt nahe, dass solche Bindungsbildungen einen höheren Stellenwert bei Reaktionen von Dikationen einnehmen als bisher vermutet.

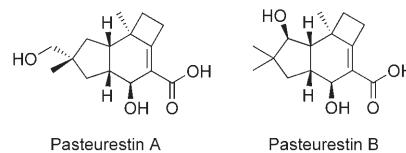
Dikationen

J. Roithová, C. L. Ricketts, D. Schröder,* S. D. Price **9476–9479**

Bindungsbildung unter Erhalt der zweifachen Ladung: Erzeugung von $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$ aus CO_2^{2+} und CO_2



Neue Nahrung für die [2+2+2]-Cycloaddition: Die basidiomyceten Sesquiterpenoide Pasteurestin A und B, die selektive antibakterielle Wirkung gegen *Pasteurella haemolytica* zeigen, wurden über eine [2+2+2]-Cycloaddition nach Vollhardt synthetisiert. Ihre bis dato unbekannten absoluten und relativen Konfigurationen wurden aufgeklärt, zudem wurden ihre biologischen Eigenschaften untersucht.



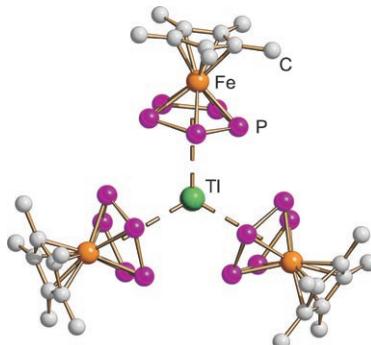
Naturstoffsynthese

M. Kögl, L. Brecker, R. Warrass, J. Mulzer* **9480–9482**

Totalsynthese und Strukturaufklärung von Pasteurestin A und B



Pentaphosphaferrocen koordiniert als π -Ligand an das große Kation Tl^+ . Zusätzlich bindet ein Phosphoratom jeder *cyclo-P₅*-Einheit zum benachbarten Tl^+ -Ion, sodass ein eindimensionales Koordinationspolymer entsteht. In Lösung und im Festkörper wird auch bei tiefen Temperaturen eine schnelle Rotation der P_5 -Ringe beobachtet.



Koordinationspolymere

S. Welsch, L. J. Gregoriades, M. Sierka, M. Zabel, A. V. Virovets, M. Scheer* **9483–9487**

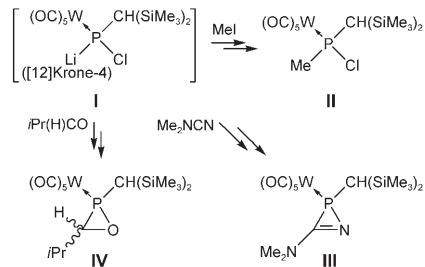
Ungewöhnliches Koordinationsverhalten von P_n -Ligandkomplexen gegenüber Tl^+



Phosphinidenoid-Komplexe

A. Özbolat, G. von Frantzius, J. M. Pérez,
M. Nieger, R. Streubel* — 9488–9491

Chemischer Nachweis eines transienten Phosphinidenoid-Komplexes



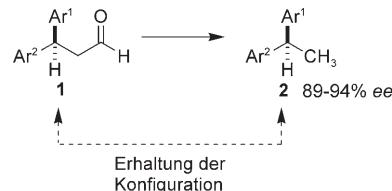
Abgefangen: Zwei Wege führen unter sehr milden Bedingungen zum Phosphinidenoid-Komplex **I**, einem neuartigen Intermediat, das sich durch selektive Reaktionen, z. B. mit Methyliodid, Dimethylcyanamid oder Butyraldehyd nachweisen lässt; Reaktionsprodukte sind die Komplexe **II**, **III** und **IV** (siehe Schema).

Asymmetrische Katalyse

T. C. Fessard, S. P. Andrews,
H. Motoyoshi,
E. M. Carreira* — 9492–9495

Enantioselektive Synthese von 1,1-Diarylethanen: Aldehyde als entfernbarer Steuerungsgruppen in der asymmetrischen Synthese

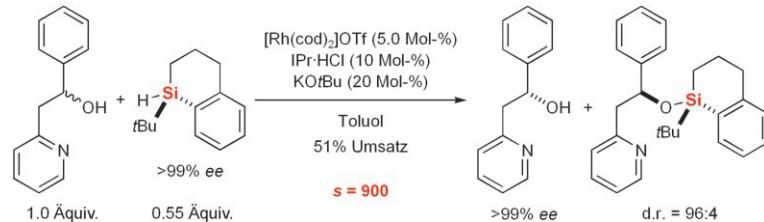
Selektiv decarbonyliert: Für die Synthese optisch aktiver funktionalisierter 1,1-Diarylethane durch Decarbonylierung von β,β -Diarylpropionaldehyden wurde eine praktische Vorschrift ausgearbeitet (siehe Schema). Der Prozess kann als „Eintopf“-Sequenz aus 1,4-Addition und Decarbonylierung ausgeführt werden. Bei dieser neuen Synthesestrategie für optisch aktive Bausteine werden Aldehydfunktionen als entfernbarer Steuerungsgruppen genutzt.



Kinetische Racematspaltung

H. F. T. Klare, M. Oestreich* — 9496–9499

Chirale Erkennung mit siliciumstereogenen Silanen: außergewöhnliche Selektivitätsfaktoren bei der kinetischen Racematspaltung von donorfunktionalisierten Alkoholen



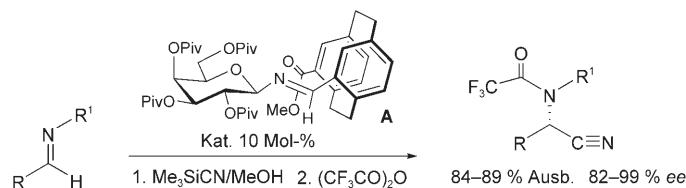
Wählerisches Silicium: Ein niedermolekulares Silan ($C_{13}H_{20}Si$, 204.38 g mol^{-1}) mit einem stereogenen Siliziumzentrum kann in dehydrierenden Si-O-Kupplungen

enantiomere Rhodium-Substrat-Komplexe mit hervorragenden Selektivitätsfaktoren unterscheiden (siehe Schema; s = Selektivitätsfaktor).

Organokatalyse

M. Negru, D. Schollmeyer,
H. Kunz* — 9500–9502

Enantioselektive Strecker-Reaktion mit einem Organokatalysator ohne Wasserstoffbrückendonator-Funktion



Katalysator durch Selbstaktivierung: N-Glycosylimine **A** von planar-chiralen [2.2]Paracyclocphancarbaldehyden bewirken eine effiziente Organokatalyse der Strecker-Synthese von α -Aminonitriilen, obwohl sie weder Wasserstoffbrückendono-

nor- noch Brønsted-Säure-Funktionen enthalten. Sie aktivieren sich durch De-protonierung von Blausäure selbst und katalysieren die Bildung sowohl aliphatischer als auch aromatischer Aminonitride in hohen Enantiomerenüberschüssen.



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.

Angewandte

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten 9298–9299

Stichwortregister 9504

Autorenregister 9505

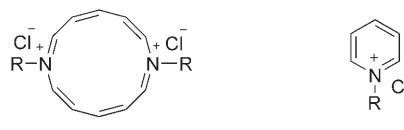
Vorschau 9613

Berichtigung

Die Autoren dieser Zuschrift berichtigen einen Strukturvorschlag, den sie in einer kürzlichen Studie über das Annulen **1** präsentiert haben. Das System war zuvor bereits von Yamaguchi et al. beschrieben worden.^[1]

Die Bewertung der damals verfügbaren analytischen Daten (¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, Elementaranalyse und ESI-MS-Daten) durch einen der Autoren (F.M.M.) führte zu dem Schluss, dass diese mit dem Annulensystem in Einklang waren (und es noch immer sind). Im Besonderen entsprechen die Molekülpeaks im Massenspektrum bei 531.44353, 587.50648 und 643.56867 für die Derivate mit R=C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉ bzw. C₁₆H₃₃ einer Spezies der Masse [1-Cl]⁺. Allerdings wurden wir von Professor M. Christl in einer persönlichen Mitteilung darauf aufmerksam gemacht, dass das Pyridiniumsalz **2** eine alternative und wahrscheinlichere Möglichkeit darstellt.^[2] Die analytischen Daten sind insofern zweideutig, als die NMR-Spektren und die Elementaranalyse von **1** und **2** nicht unterscheidbar sind und unser [1-Cl]²⁺-Basispeak zufällig der gleichen Masse entspricht wie der [2-Cl]⁺-Stammpeak. Wir sind nun in der Lage, die beiden Strukturen anhand schwacher MS-Signale von ¹³C-Spezies zu unterscheiden. Es zeigt sich, dass die Signale gegenüber denen der reinen ¹²C-Spezies um eine Masseneinheit verschoben sind (im Einklang mit [2-Cl]⁺), während für [1-Cl]²⁺ eine Verschiebung um 0.5 Einheiten zu erwarten wäre. In Anbetracht dieser neuen Daten müssen wir vermuten, dass unsere Signale bei m/z > 500 von Dimeren von **2** in der Gasphase stammen.

Die revidierte Strukturzuordnung hat keine Auswirkungen auf die in unserer Zuschrift präsentierte Berechnung der Annulenstruktur. Unser anhand der NMR-Daten gezogener Schluss, dass sich in micellarer Phase die terminalen Methylgruppen in Richtung des Rings biegen, bleibt gültig, obwohl die Micellen natürlich klassischere Spezies sind als zuvor angenommen.



R=C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉ und C₁₆H₃₃

1

2

[1] I. Yamaguchi, Y. Gobara, M. Sato, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4279.

[2] M. Christl, persönliche Mitteilung.

Berichtigung

Metal-Free Catalytic Hydrogenation

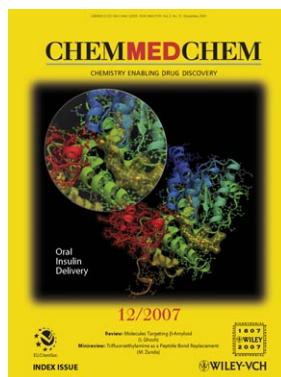
P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca,
D. W. Stephan* **8196–8199**

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

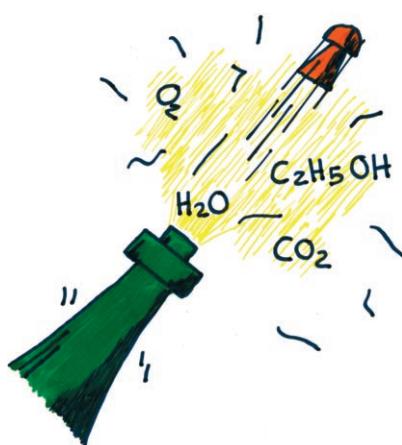
DOI 10.1002/ange.200702908

Die Autoren möchten der Literaturliste dieser Zuschrift einige Beispiele für Hydrierungen mit Nicht-Übergangsmetall-Systemen anfügen, die unter harscheren Bedingungen ablaufen: DeWitt, Ramp und Trapasso beschrieben Hydrierungen mit iPr_3B unter 67 atm (1000 psi) H_2 bei $220^\circ C$.^[1] Haenel und Mitarbeiter^[2] und andere^[3] hydrierten Kohle unter knapp 148 atm (15 MPa) H_2 bei 280 – $350^\circ C$ mithilfe von Bi_3 oder Alkylboranen. Mit supersauren Systemen gelingt die Hydrierung von Alkenen bei H_2 -Drücken von 35 atm oder mehr.^[4]

- [1] a) E. J. DeWitt, F. L. Ramp, L. E. Trapasso, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4672–4672;
b) F. L. Ramp, E. J. DeWitt, L. E. Trapasso, *Org. Chem.* **1962**, *27*, 4368–4372.
- [2] a) E. Osthaus, M. W. Haenel in *Coal Science and Technology*, Vol. 11, Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 765–768 (Proc. 1987 Intern. Conf. Coal Sci., Eds.: J. A. Moulijn, K. A. Nater, H. A. G. Chermin); b) M. Yalpani, R. Köster, M. W. Haenel, *Erdoel Kohle Erdgas Petrochem.* **1990**, *43*, 344–347; c) M. W. Haenel, J. Narangerel, U.-B. Richter, A. Rufinska, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1077–1082; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1061–1066;
d) M. W. Haenel, J. Narangerel, U.-B. Richter, A. Rufinska, *Prep. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **2006**, *51*, 741–742.
- [3] a) M. Yalpani, T. Lunow, R. Köster, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 687–693; b) M. Yalpani, R. Köster, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 719–724.
- [4] a) M. Siskin, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3641; b) J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4312.



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



Die Redaktion und der Verlag danken allen Lesern, Autoren und Inserenten für ihr Interesse und ihre Unterstützung während des vergangenen Jahres und wünschen ihnen allen ein glückliches neues Jahr.