



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

A. M. Brizard, M. C. Stuart, K. J. van Bommel, A. Friggeri, M. R. de Jong, J. H. van Esch*

Nanostructures by Orthogonal Self-Assembly of Hydrogelators and Surfactants

H.-C. Chiu,* Y.-W. Lin, Y.-F. Huang, C.-K. Chuang, C.-S. Chern
Polymer Vesicles Containing Small Vesicles within Interior Aqueous Compartments and pH-Responsive Transmembrane Channels

M. J. Hangauer, C. R. Bertozzi*

A FRET-Based Fluorogenic Phosphine for Live-Cell Imaging with the Staudinger Ligation

A. Baumgartner, K. Sattler, J. Thun, J. Breu*

A Novel Route to Microporous Materials: Oxidative Pillaring of Micas

T. Amaya, H. Sakane, T. Hirao*

A Concave-Bound CpFe Complex of Sumanene as a Dished-Up Metal in a π -Bowl

M. Kirchmann, K. Eichele, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, L. Wesemann*

Octahedral Coordination Compounds of the Ni, Pd, Pt Triad

Autoren

Organische Chemie:

C.-H. Wong geehrt _____ 30

Materialwissenschaften:

Preis für N. Martín _____ 30

Biochemie:

F. H. Arnold ausgezeichnet _____ 30

Bücher

Sensory-Directed Flavor Analysis

Ray Marsili

rezensiert von K. Breme, X. Fernandez,
U. J. Meierhenrich _____ 31

The Way of Synthesis

Tomáš Hudlický, Josephine W. Reed

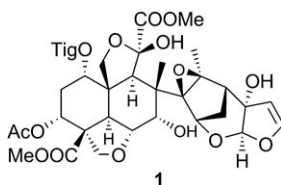
rezensiert von U. Rinner, J. Mulzer _____ 32

Highlights

Azadirachtin

J. Jauch* _____ 34–37

Totalsynthese von Azadirachtin – nach 22 Jahren endlich am Ziel

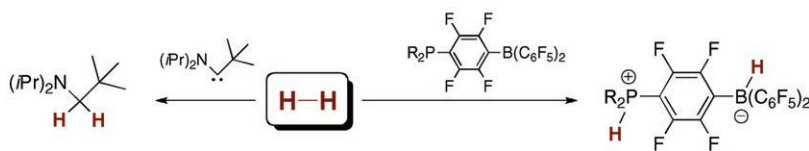


Durchhalten lohnt sich! Vor 22 Jahren haben Ben Ley et al. mit ihrem Projekt der Herstellung von Azadirachtin (siehe Bild; Tig = Tigloyl = (E)-2-Methyl-2-butenoyl) begonnen – und konnten es nun mit der ersten Totalsynthese des komplexen Naturstoffs erfolgreich abschließen. Dieser Meilenstein der Naturstoffsynthese soll in diesem Highlight gewürdigt werden.

H₂-Aktivierung

A. L. Kenward, W. E. Piers* _____ 38–42

Heterolytische H₂-Aktivierung durch Nichtmetalle



Aktiv dank Frustration: Mit zwei innovativen Strategien lassen sich σ -Bindungen übergangsmetallfrei aktivieren: Bei der Methode nach Bertrand et al. wird Diwasserstoff durch Carbene aktiviert (links

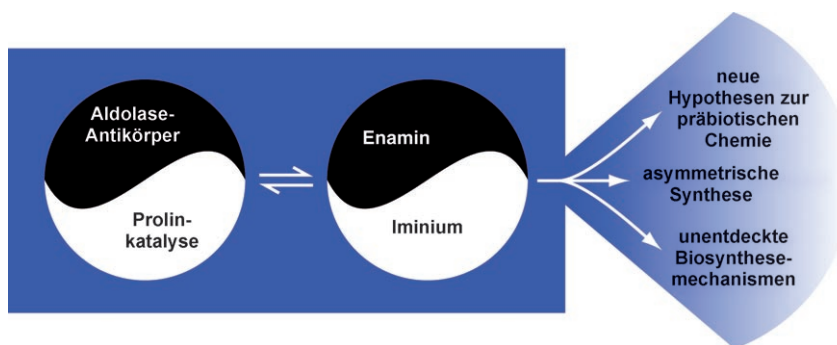
im Schema), bei der Methode nach Stephan et al. durch „frustrierte Lewis-Säure-Base-Paare“ (rechts im Schema; R = Me₃C₆H₂).

Essays

Organokatalyse

C. F. Barbas III* _____ 44–50

Die verlorene Organokatalyse: moderne Chemie, klassische Chemie und ein unbemerkter Biosynthesemechanismus



Ein Weg mit drei Abzweigen: Die Hajos-Wiechert-Reaktion gab ein Rätsel auf, das über drei Jahrzehnte ungelöst blieb. Heute, wo wir diese Reaktion verstehen, kommt der Organokatalyse eine zentrale Rolle bei der Entwicklung von effizienten katalytischen asymmetrischen Methoden

zu. Der Mechanismus der Organokatalyse gibt auch Aufschluss über die Ursprünge der Homochiralität und über bis dato unbekannte Biosynthesemechanismen, die in heutigen Organismen aktiv sein könnten.

Kurzaufsätze

Diversitätsorientierte Synthese

T. E. Nielsen, S. L. Schreiber* — 52–61

Der optimale Molekülsatz für Screening-Anwendungen: eine Synthesestrategie

Vielseitigkeit ist Trumpf: Eine neuartige Strategie zur Synthese von Kleinmolekülen wird beschrieben, die aus drei Phasen besteht: der Herstellung chiraler Bausteine, deren intermolekularer Kupplung und der intramolekularen cyclisierenden Umsetzung der strategisch platzierten funktionellen Gruppen. Diese Aufbau/Kupplung/ Paarung-Strategie bietet effizienten Zugang zu stereochemisch und gerüstdiversifizierten Kleinmolekülen und ist ein vielversprechender Weg bei der Suche nach molekularen Sonden und Wirkstoffen.

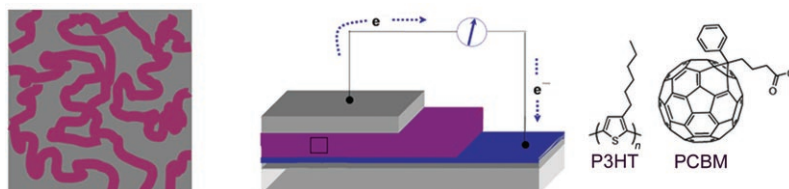


Aufsätze

Organische Photovoltaik

B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet* 62–82

Polymer-Fulleren-Solarzellen



Energie aus der Sonne: Polymer(P3HT)-Fulleren(PCBM)-Solarzellen werden seit einigen Jahren intensiv erforscht, nachdem Wirkungsgrade bis 5 % erzielt worden waren. Der Stand der Technik und die bisherigen Erkenntnisse über die

elektronischen und morphologischen Wechselwirkungen zwischen der Polymer- und der Fullerenkomponente werden zusammengefasst, und es werden Bereiche aufgezeigt, die Spielraum für weitere Verbesserungen bieten.

Zuschriften

Quasiracemische Materialien

K. A. Wheeler,* R. C. Grove, R. E. Davis,
W. S. Kassel — 84–87



Rediscovering Pasteur's Quasiracemates

Neu aufgerollt: Durch Wiederholung eines von Pasteur 1853 beschriebenen Experiments gelang es, zwei kristalline Phasen als Ammonium-(+)-hydrogentartrat (Mittelteil der gezeigten Kristalle) und quasiracemisches Ammonium-(+)-hydrogentartrat/(–)-hydrogenmalat (Stirnseiten der Kristalle) zu identifizieren. Das Quasiracemat besteht aus annähernd inversionssymmetrischen Molekülanordnungen, in denen die Hydrogentartrat- und Hydrogenmalat-Komponenten ein homomeres Catemermotiv bilden.

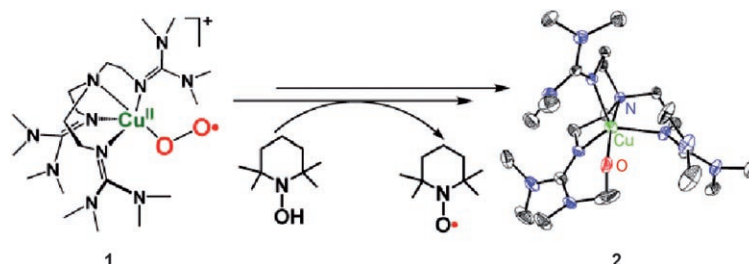


Kupfer-Superoxo-Komplexe

D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova,
C. Würtele, M. C. Holthausen,
A. A. Narducci Sarjeant, J. Sundermeyer,
S. Schindler, K. D. Karlin* — 88–91



Reactions of a Copper(II) Superoxo Complex Lead to C–H and O–H Substrate Oxygenation: Modeling Copper-Monooxygenase C–H Hydroxylation



Der Donor macht den Unterschied: Der Disauerstoff-Ligand des einkernigen η^1 -Superoxo-Kupfer(II)-Komplexes **1** wird durch Wasserstoffatomdonoren aktiviert. Der resultierende Einschub eines O-Atoms aus der O_2 -Gruppe in die

N-gebundene Methylgruppe des Chelatliganden führt zu dem Kupfer(II)-alkoxid **2**. Ohne Zusatz des Donors ist die Superoxospezies **1** nicht in der Lage, die beobachtete Hydroxylierung einzugehen.

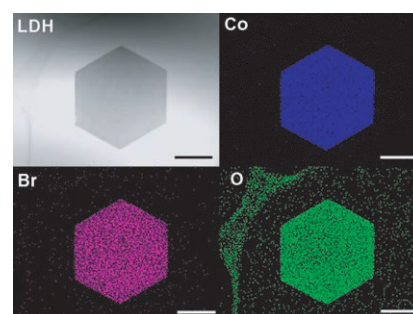
Phasenübergänge

R. Ma,* K. Takada, K. Fukuda, N. Iyi,
Y. Bando, T. Sasaki — 92–95



Topochemical Synthesis of Monometallic ($Co^{2+}-Co^{3+}$) Layered Double Hydroxide and Its Exfoliation into Positively Charged $Co(OH)_2$ Nanosheets

Von Plättchen zu Schichten: Eine topochemische Phasenumwandlung mit Brom in Acetonitril überführt $\beta-Co(OH)_2$ in monometallisches Co^{2+}, Co^{3+} -Schichtdoppelhydroxid (LDH) mit einem Co^{2+}/Co^{3+} -Verhältnis von 2:1 (siehe die Elementkarten für Co, Br und O in einem Co^{2+}, Co^{3+} -LDH-Plättchen mit intercaliertem Br^-). Weitere Behandlung führt unter Ablättern von Co^{2+}, Co^{3+} -LDH zu positiv geladenen $Co(OH)_2$ -Nanoschichten. Längenskala: 2 μm .

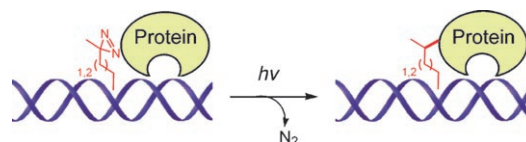


Protein-DNA-Wechselwirkungen

U. K. Shigdel, J. Zhang, C. He* — 96–99

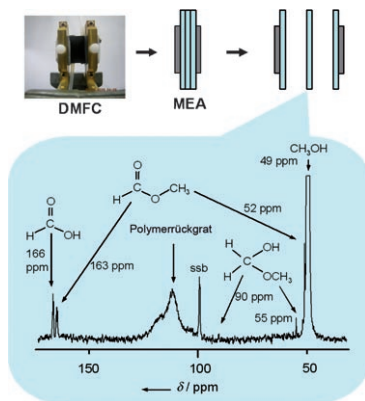


Diazirine-Based DNA Photo-Cross-Linking Probes for the Study of Protein-DNA Interactions



Kleine Veränderung, große Wirkung: Diazirine kann schnell und einfach in der großen und kleinen Furche der DNA verankert werden, um so eine wirksame photoinduzierte Vernetzung der DNA mit

Proteinen zu bewirken (siehe Bild). Die Methode sollte zur Kartierung von Protein-DNA-Wechselwirkungen geeignet sein, insbesondere solchen, die gegen sterische Hinderungen empfindlich sind.



Methanoldurchtritt und Reaktionszwischenstufen in einer Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) wurden durch ^2D - und ^{13}C -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Eine Membranelektrodeninheit (MEA) bestehend aus drei Schichten einer Polymerelektrolytmembran (PEM) wurde für die DMFC verwendet, wobei der mittlere PEM-Film separiert und zur NMR-Analyse herangezogen wurde (siehe Bild).

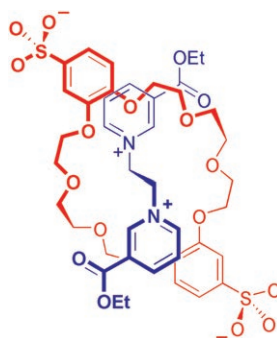
Brennstoffzellen

Y. Paik, S.-S. Kim, O. H. Han* 100–102

Methanol Behavior in Direct Methanol Fuel Cells



Anionische Räder für kationische Achsen: Elektrostatische Ion-Ion-Wechselwirkungen führen zu beträchtlich stabilen Rotaxankomplexen. In hochpolaren Lösungsmitteln wird die Bildung von [2]Pseudorotaxanen beobachtet, in denen Kronenether-Räder (siehe Bild, rot) mit anionischen Sulfonatgruppen die Pyridiniumkationen der Achse (blau) ausgleichen.

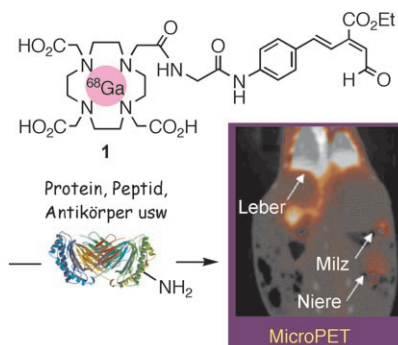


[2]Pseudorotaxane

D. J. Hoffart, J. Tiburcio,* A. de la Torre, L. K. Knight, S. J. Loeb* 103–107

Cooperative Ion-Ion Interactions in the Formation of Interpenetrated Molecules

Lysinreste in pikomolaren Proben eines Peptids, von Proteinen und eines monoklonalen Antikörpers wurden schnell und selektiv mit einer DOTA-basierten Sonde (1) markiert. Durch Positronenemissionstomographie von [^{68}Ga]DOTA-markiertem Orosomucoid und Asialorosomucoid konnte erstmals ein Unterschied bei der Glycoprotein-Clearance in An- oder Abwesenheit des Sialinsäurerestes sichtbar gemacht werden.

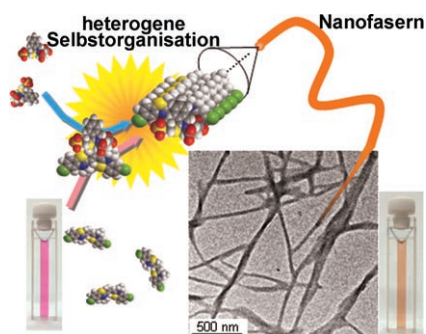


Molekulare Bildgebung

K. Tanaka, T. Masuyama, K. Hasegawa, T. Tahara, H. Mizuma, Y. Wada, Y. Watanabe, K. Fukase* 108–111

A Submicrogram-Scale Protocol for Biomolecule-Based PET Imaging by Rapid 6π -Azaelectrocyclization: Visualization of Sialic Acid Dependent Circulatory Residence of Glycoproteins

Ein schönes Paar: Eine Selbstorganisation wurde genutzt, um Strukturinformationen von Aminosäuren in spektroskopische und morphologische Informationen zu übersetzen (siehe Schema). Verschiedene Aminosäuren wurden in situ modifiziert und auf ihre spezifische Aggregation mit einem Cyanin-Farbstoff untersucht. Die Umwandlung der Aminosäuren in Isoindolderivate erhöht die intermolekularen Wechselwirkungen der Aminosäure-Farbstoff-Paare, sodass spontan Nanostrukturen entstehen.

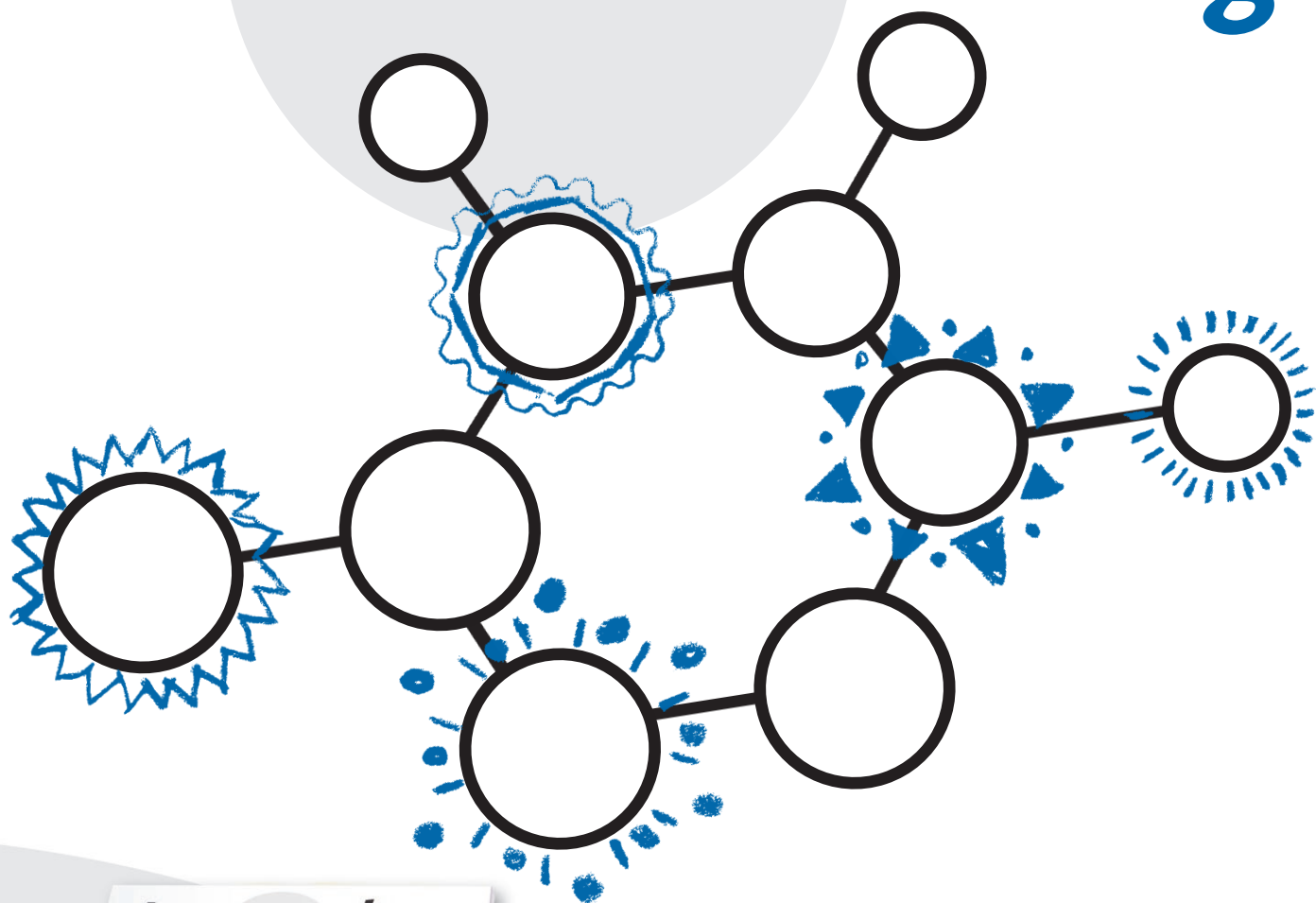


Molekülaggregate

T. Shiraki, M.-a. Morikawa, N. Kimizuka* 112–114

Amplification of Molecular Information through Self-Assembly: Nanofibers Formed from Amino Acids and Cyanine Dyes by Extended Molecular Pairing

Unglaublich vielseitig!



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

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

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

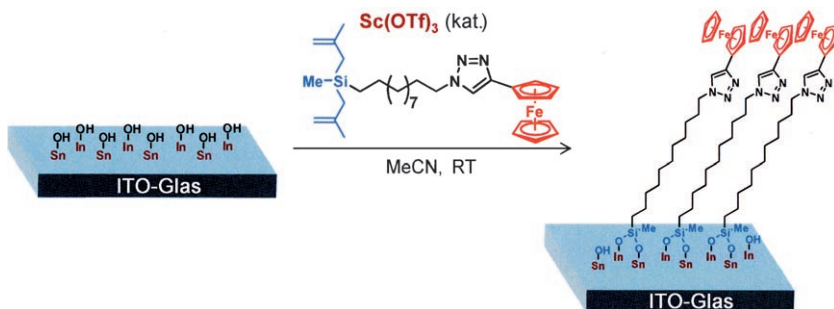
** D. Glindemann, A. Dietrich, H.-J. Staerk, P. Kusch, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7163-7166.



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



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



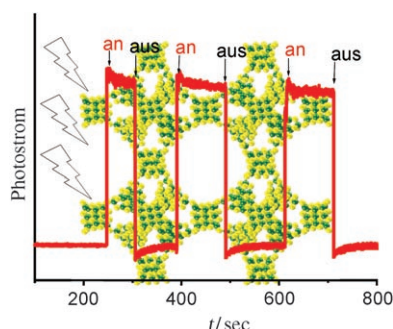
Fest verankert: Eine einfache katalytische Pfropfmethode ermöglicht die Anbringung unterschiedlichster funktioneller Gruppen an Glas- oder Indiumzinnoxid-

(ITO)-Oberflächen. Methallylsilane dienen als Pfropfreagentien, und die Oberflächen weisen eine bemerkenswerte chemische Stabilität auf.

Oberflächenmodifikation

Y.-R. Yeon, Y. J. Park, J.-S. Lee, J.-W. Park, S.-G. Kang, C.-H. Jun* 115–118

Sc(OTf)₃-Mediated Silylation of Hydroxy Functional Groups on a Solid Surface: A Catalytic Grafting Method Operating at Room Temperature



Lichtschalter: Das gezeigte photoelektrische Chalkogenid (Cd grün, S gelb; Ar-Reste weggelassen) hat eine (3,4)-verknüpfte offene Gerüststruktur, die aus großen Cd-S-SAr-Clustern aufgebaut ist, und weist eine Borazit-Topologie auf. Es wurde strukturell und hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften charakterisiert, und das Übergitter erzeugt reproduzierbar einen transienten Photostrom bei Anregung mit sichtbarem Licht (siehe Bild). SAr = 3-Methylbenzothiolat.

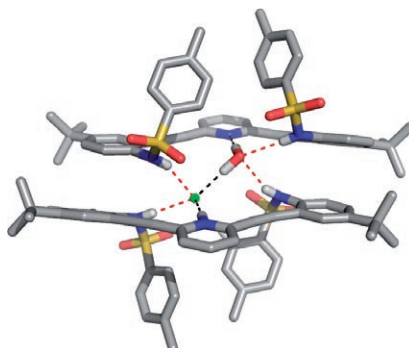
Metall-Chalkogenid-Gerüste

Q. Zhang, Y. Liu, X. Bu, T. Wu, P. Feng* 119–122

A Rare (3,4)-Connected Chalcogenide Superlattice and Its Photoelectric Effect



Gemeinsam stark: Eine neue Serie von Rezeptoren bildet ungewöhnliche wasserstoffverbrückte 2+2-Dimere mit Wasser oder Halogenwasserstoffen, wobei H₂O und Halogenwasserstoff zu fast identischen Dimerstrukturen führen. Bemerkenswert ist ein gemischter Komplex mit einem Wasser- und einem Chloridmolekül (siehe Bild; Cl grün, O rot, N blau, S gelb), der durch sieben Wasserstoffbrücken stabilisiert ist.



Selbstorganisierte Dimere

O. B. Berryman, C. A. Johnson II, L. N. Zakharov, M. M. Haley,* D. W. Johnson* 123–126

Water and Hydrogen Halides Serve the Same Structural Role in a Series of 2+2 Hydrogen-Bonded Dimers Based on 2,6-Bis(2-anilinoethynyl)pyridine Sulfonamide Receptors



Sieht komplizierter aus, als es ist: Eine organokatalytische Tandemreaktion aus Michael- und Morita-Baylis-Hillman-Reaktion mit einem sekundären Amin als Katalysator führt selektiv zu hoch substituierten optisch aktiven Cyclohexanonon (siehe Schema, TMS = Trimethylsilyl). Mechanistischen Studien zufolge ist der Katalysator an der Morita-Baylis-Hillman-Reaktion beteiligt.

Organokatalytische Tandemreaktionen

S. Cabrera, J. Alemán, P. Bolze, S. Bertelsen, K. A. Jørgensen* 127–131

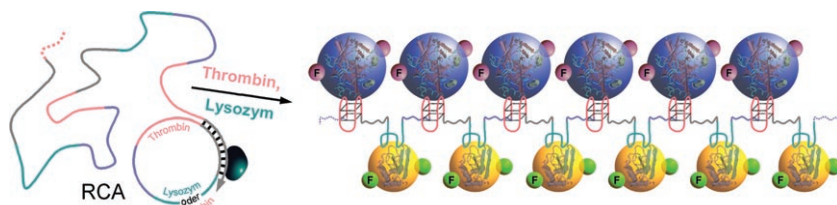
An Unexpected Organocatalytic Asymmetric Tandem Michael/Morita-Baylis-Hillman Reaction



Nanostrukturen

Z. Cheglakov, Y. Weizmann,
A. B. Braunschweig, O. I. Wilner,
I. Willner* 132–136

Increasing the Complexity of Periodic Protein Nanostructures by the Rolling-Circle-Amplified Synthesis of Aptamers



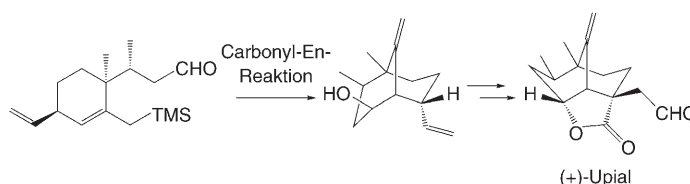
Die biochemische Amplifizierung am rollenden Ring (rolling-circle amplification, RCA) beruht auf Protein-Aptamer-Wechselwirkungen auf DNA-Gerüsten. Dieses Prinzip wurde genutzt, um hierarchische

eindimensionale DNA-Protein/DNA-Protein-Nanopartikel-Aggregate zu erhalten. Die Konjugate können selbst als Matrizen zur Immobilisierung von Goldnanopartikeln dienen.



Naturstoffsynthese

K. Takahashi, M. Watanabe,
T. Honda* 137–139



Zwei auf einen Streich: (+)-Upial, isoliert aus dem hawaiischen Schwamm *Dysidea fragilis*, ist ein nichtisoprenoides Sesquiterpen mit einer Aldehyd- und einer Lactonfunktion. Schlüsselstufe bei seiner Synthese war eine intramolekulare Car-

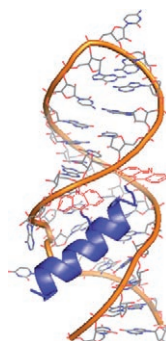
bonyl-En-Reaktion, bei der der stereokontrollierte Aufbau eines Bicyclo[3.3.1]nonan-Rings mit fünf asymmetrischen Kohlenstoffzentren und die leichte Einführung der *exo*-Methyleinheit in einem Schritt gelangen (siehe Schema).



Highly Efficient Stereocontrolled Total Synthesis of (+)-Upial

Amphiphile Peptide

Y. Lee, S. Hyun, H. J. Kim,
J. Yu* 140–143



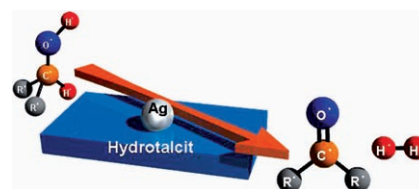
Amphiphilic Helical Peptides Containing Two Acridine Moieties Display Picomolar Affinity toward HIV-1 RRE and TAR

Halt dich fest! Amphiphile α -helicale Peptide mit Acridingruppen wurden synthetisiert und auf ihre Bindungsaffinitäten gegenüber Haarnadel-RNAs untersucht. Die deutlich erhöhten Bindungsaffinitäten (40-fach für RRE, 170-fach für TAR) zeigen, dass Intercalatoren, die über unterschiedliche Bindungsweisen konjugieren (ionisch oder über H-Brücken), zu den am stärksten bindenden Pharmakophoren gegen Ziel-RNAs zählen.

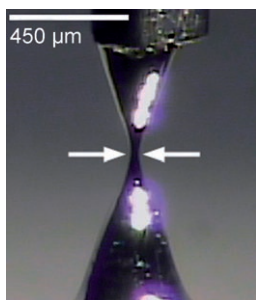
Heterogene Katalyse

T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Funai,
T. Mizugaki, K. Jitsukawa,
K. Kaneda* 144–147

Ohne Zusätze: Silbrenanopartikel auf Hydrotalcit-Trägern wirken hoch effizient in der heterogenkatalysierten Dehydrierung von Alkoholen (siehe Bild), wobei auf Akzeptoren wie molekularen Sauerstoff, Wasserstoffperoxid oder ungesättigte organische Verbindungen verzichtet werden kann. Der Katalysator kann ohne Aktivitäts- und Selektivitätsverlust wiederverwendet werden.



Oxidant-Free Alcohol Dehydrogenation Using a Reusable Hydrotalcite-Supported Silver Nanoparticle Catalyst

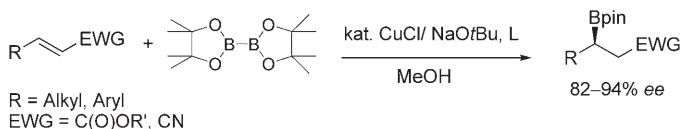


Mikroelektroden aus der Titelverbindung erweisen sich als ideal für die Messung der elektrischen Eigenschaften selbstorganisierter Monoschichten. Im Bild ist gezeigt, wie sich das EGaIn zwischen einer Metalnadel und einer Ag-Oberfläche (nicht erkennbar) teilt. Aus dem Teil oberhalb der weißen Pfeile wird später die EGaIn-Elektrode.

Selbstorganisierte Monoschichten

R. C. Chiechi, E. A. Weiss, M. D. Dickey, G. M. Whitesides* 148–150

Eutectic Gallium–Indium (EGaIn): A Moldable Liquid Metal for Electrical Characterization of Self-Assembled Monolayers



Die asymmetrische β -Borierung

acyclischer α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen führt glatt zu enantiomerenangereicherten funktionalisierten Organoborverbindungen. Verschiedenste

acyclische ungesättigte Ester und Nitrile reagierten bei Raumtemperatur hoch enantioselektiv und mit guten Ausbeuten in Gegenwart eines Kupferkatalysators und planar-chiraler Diphosphanliganden.

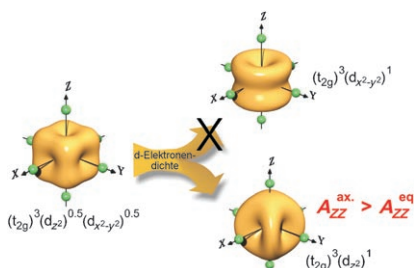
Asymmetrische Katalyse

J.-E. Lee, J. Yun* 151–153

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



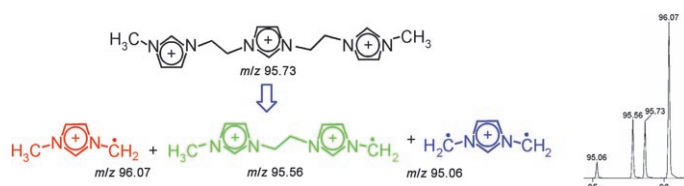
Endlich aufgelöst: Ein konventionelles Spektrometer erbrachte das erste EPR-Spektrum eines Mangan(III)-Komplexes – $[\text{MnF}_6]^{3-}$ – mit hochaufgelöster Superhyperfineinstruktur. Es wird gezeigt, wie die Art der Jahn-Teller-Verzerrung und die elektronische Struktur (siehe Bild) aus einem einzelnen EPR-Spektrum ermittelt werden können und wie sich die elektronische Struktur des Zentralions in der Superhyperfineinteraktion mit den umgebenden Liganden widerspiegelt.



EPR-Spektroskopie

Q. Scheifele, T. Birk, J. Bendix,*
P. L. W. Tregenna-Piggott,*
H. Weihe* 154–156

Superhyperfine Interaction in $[\text{MnF}_6]^{3-}$



Dicht gedrängte Fragmente: Mehrfach geladene Radikale und Diradikale wurden aus ionischen Flüssigkeiten in der Gasphase durch ESI-MS/MS-Techniken erzeugt, wobei die ionischen Imidazoliumzentren als „Griffstücke“ agierten.

Die Dissoziation $(\text{CH}_2)_n$ -verbrückter Tri-imidazoliumionen führte zu Serien mehrfach geladener Radikale in einem schmalen m/z -Fenster (1 Einheit, siehe Spektrum).

Gasphasenchemie

F. M. Nachtigall, Y. E. Corilo, C. C. Cassol, G. Ebeling, N. H. Morgon, J. Dupont,*
M. N. Eberlin* 157–160

Multiply Charged (Di-)Radicals

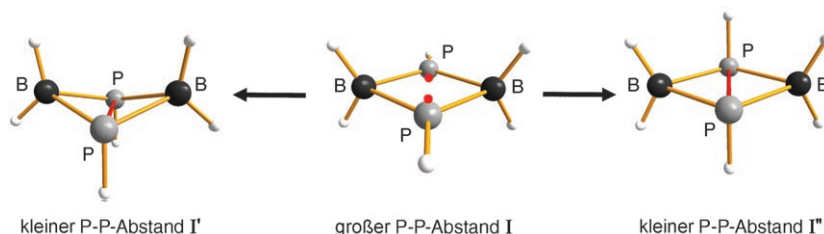


Bindungsdehnungsisomere

V. Gandon, J.-B. Bourg, F. S. Tham,
W. W. Schoeller,* G. Bertrand* **161–165**



The Existence of Two Short-Bond Isomers for Bicyclo[1.1.0]butane Derivatives Based on Boron and Phosphorus



(Di)radikal in Reinkultur: Rechnungen zufolge hat die Stammverbindung 2,4-Diborata-1,3-diphosphoniocyclobutan-1,3-diyl (I) eine vernachlässigbare Energielücke zwischen Singulett- und Triplettform ($1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) und könnte als per-

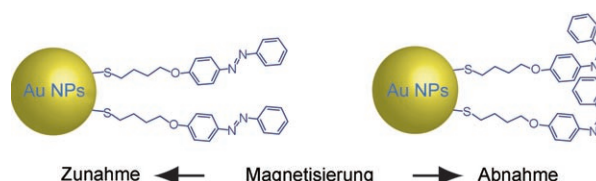
fektes Diradikal sowohl disrotatorische als auch konrotatorische Ringschlüsse zu den Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten I' und I'' eingehen. Ein Derivat vom Typ I' wurde synthetisiert.

Photomagnetischer Effekt

M. Suda, N. Kameyama, M. Suzuki,
N. Kawamura, Y. Einaga* **166–169**



Reversible Phototuning of Ferromagnetism at Au–S Interfaces at Room Temperature



Wie aus dem Nichts: Starke photoinduzierte Änderungen des Ferromagnetismus wurden an der Grenzfläche zwischen Goldnanopartikeln (Au-NPs) und ankonjugierten Azobenzolthiolen beobachtet. Die photomagnetischen Effekte können

einem Wechsel des bei der Photoisomerisierung des Azoliganden auftretenden Ladungsverlustes und der damit einhergehenden Umkehr des Oberflächendipols zugeschrieben werden.

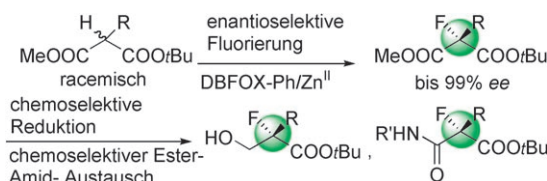


Asymmetrische Synthese

D. S. Reddy, N. Shibata,* J. Nagai,
S. Nakamura, T. Toru,*
S. Kanemasa **170–174**



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



Hoch stereoselektiv lassen sich chirale Fluormalonate durch eine enantioselective Fluorierung racemischer Malonate unter Verwendung eines $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{DBFOX-Ph}$ -Katalysators herstellen (siehe Schema). Dieses Verfahren bietet eine

effiziente Alternative zur mikrobiellen Desymmetrisierung für die Synthese fluorierter chiraler Bausteine. Mithilfe dieser Methode wurde eine Reihe pharmazeutisch interessanter Verbindungen hergestellt.

P₄-Aktivierung

B. M. Cossairt,
C. C. Cummins* **175–178**

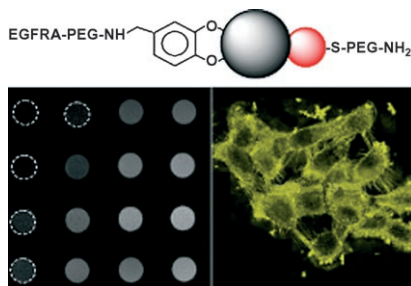


A Reactive Niobium Phosphinidene P₈ Cluster Obtained by Reductive Coupling of White Phosphorus



4 + 4 = 8: Die Disproportionierung von $[\text{Nb}(\text{OC}^{\text{Ad}}\text{Mes})_3(\text{thf})]$ in Gegenwart von weißem Phosphor (P_4) resultiert in der reduktiven Kupplung zweier P_4 -Moleküle. Der entstehende Dimetallkomplex enthält eine reaktive Niobphosphiniden-

Einheit; ein einkerniges Hydrolyseprodukt konnte strukturanalytisch charakterisiert werden (siehe Bild: P orange, Nb violett, O rot). $^{\text{Ad}}$ = 2-Adamantyliden, Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂.

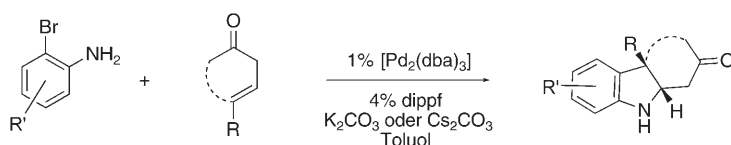


Anhängliche Nanopartikel: Bioverträgliche hantelförmige Au-Fe₃O₄-Nanopartikel wurden an A431-Zellen konjugiert. Die Nanopartikel sind für die simultane magnetische und optische Detektion geeignet (links: Resonanzbild (MRI), rechts: Reflexionsbild) und bilden eine vielversprechende Klasse multifunktionaler Sonden für Anwendungen in der Diagnostik und Therapie.

Multifunktionelle Nanosonden

C. Xu, J. Xie, D. Ho, C. Wang, N. Kohler, E. G. Walsh, J. R. Morgan, Y. E. Chin, S. Sun* — 179–182

Au-Fe₃O₄ Dumbbell Nanoparticles as Dual-Functional Probes



Indoline in kurzer Reihenfolge: Ein Katalysatorsystem für die effiziente γ -Arylierung von β,γ -ungesättigten Ketonen (siehe Schema; dippf = 1,1'-Bis(diisopropylphosphanyl)ferrocen,

dba = *trans,trans*-Dibenzylidenacetone) kann zur zweistufigen Eintopfsynthese von polycyclischen Indolinen aus einfachen Ausgangsverbindungen genutzt werden.

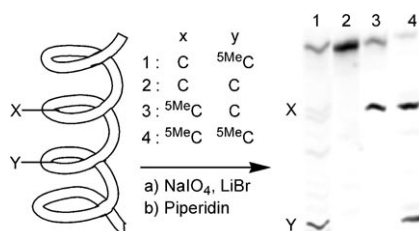
Tricyclische Indoline

A. M. Hyde, S. L. Buchwald* — 183–186

Palladium-Catalyzed γ -Arylation of β,γ -Unsaturated Ketones: Application to a One-Pot Synthesis of Tricyclic Indolines



Schnitt-Stelle: 5-Methylcytosin kann von allen übrigen DNA-Nucleobasen unterschieden werden, da es eine selektive Umwandlung der C5-C6-Doppelbindung in eine Bromhydrineinheit mit anschließender piperidininduzierter Strangspaltung am Reaktionsort eingeht (siehe Bild). Mithilfe dieses Prozesses wurde der Methylierungszustand des p16-Promotors in vitro bestimmt.



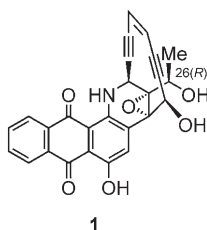
Epigenetische Sequenzierung

S. Bareyt, T. Carell* — 187–190

Selective Detection of 5-Methylcytosine Sites in DNA



Der hoch potente DNA-spaltende Wirkstoff Uncialamycin (**1**) wurde durch asymmetrische Totalsynthese mit einer enantioselektiven Noyori-Reduktion erhalten. Die Verbindung **1** und das C26-Epimer sind Antibiotika mit imposanter Breitbandwirkung und zeichnen sich durch hohe Aktivitäten gegen zahlreiche Tumorzelllinien aus.



Naturstoffsynthese

K. C. Nicolaou,* J. S. Chen, H. Zhang, A. Montero — 191–195

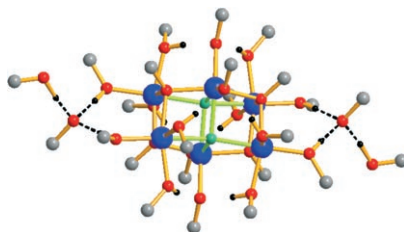
Asymmetric Synthesis and Biological Properties of Uncialamycin and 26-*epi*-Uncialamycin



Magnesiumalkoxidfluorid

A. Dimitrov, S. Wuttke, S. Troyanov,
E. Kemnitz* 196–198

$\text{Mg}_6\text{F}_2(\text{OMe})_{10}(\text{MeOH})_{14}$ – ein
Alkoxidfluorid eines Erdalkalimetalls



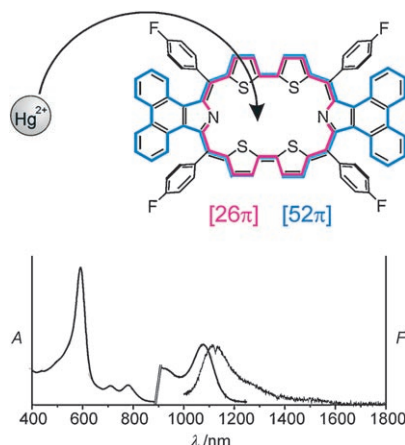
μ_4 -F-verbrücktes Dicuban: Bei der Fluorolyse von Magnesiumalkoxid mit Fluorwasserstoff konnte unerwartet ein kristallines Magnesiumalkoxidfluorid als Intermediat isoliert werden. Die sechskernige kationische Dicubanstruktur mit ungewöhnlicher μ_4 -Verbrückung der Fluoratome ist über Wasserstoffbindungen mit zwei Methoxidionen zu einer Tripelionenstruktur verbunden (siehe Struktur; F grün, Mg blau, O rot, C grau, H schwarz).

Expandierte Porphyrine

D. Wu, A. B. Descalzo, F. Weik,
F. Emmerling, Z. Shen,* X.-Z. You,*
K. Rurack* 199–203



Ein kernmodifiziertes Rubyrin mit *meso*-Aryl-Substituenten und Phenanthrenanellierten Pyrrolringen als hoch konjugierter NIR-Farbstoff und Hg^{2+} -Sonde



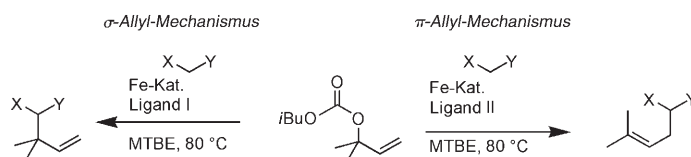
„Am anderen Ende der Leitung“ ist das erste kernmodifizierte expandierte Porphyrin, an dessen Pyrrolringe polycyclische aromatische Substituenten anelliert sind, das bis weit ins nahe Infrarot hinein absorbiert und im Bereich des zweiten optischen Telekommunikationsfensters fluoresziert. Die Einbettung des Farbstoffs in eine Polyurethanmembran ergibt einen Teststreifen zum Hg^{2+} -Nachweis.

Allylische Substitution

B. Plietker,* A. Dieskau, K. Möws,
A. Jatsch 204–207



Ligandenabhängige mechanistische Dichotomie in Eisen-katalysierten allylischen Substitutionen: σ -Allyl- kontra π -Allyl-Mechanismus



Eisen am Scheideweg: Ein ungewöhnlicher Wechsel des Mechanismus der Fe-katalysierten allylischen Substitution je nach eingesetztem Liganden vergrößert nicht nur die Anwendungsbreite der re-

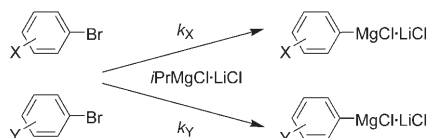
gioselektiven Allylierung, sondern könnte auch der Ausgangspunkt zur Entwicklung einer asymmetrischen allylischen Substitution sein (siehe Schema; MTBE = Methyl-*tert*-butylether).

Grignard-Reagentien

L. Shi, Y. Chu, P. Knochel,
H. Mayr* 208–210

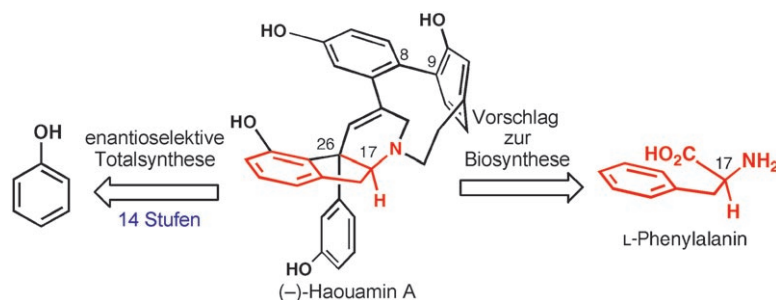


Relative Geschwindigkeiten der Brom-Magnesium-Austauschreaktionen an substituierten Brombenzolderivaten



Ungewöhnliche Substituenteneffekte:

Lässt sich der Ort des Br-Mg-Austauschs an mehrfach bromierten Benzolderivaten vorhersagen? Konkurrenzexperimente mit unterschiedlichen Substituenten X und Y (siehe Schema; X, Y = H, F, Cl, Br, CF_3 , CO_2tBu , CN) belegen eine unerwartete Reihung der Substituenteneffekte. Ziel der Untersuchungen ist die Vorhersagbarkeit der Selektivität von Halogen-Magnesium-Austauschreaktionen an mehrfach funktionalisierten Verbindungen.



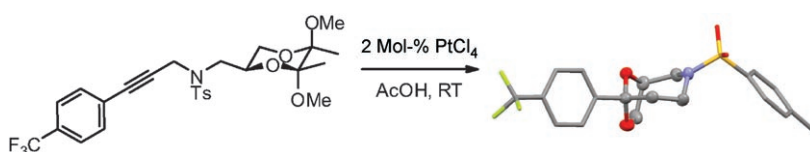
Anders als angenommen: Eine neuerliche Betrachtung der klassischen Tschitschibabin-Pyridinsynthese ergab Hinweise, die gegen eine spontane Tetramerisierung in der Biosynthese der Haouamin-

Alkaloide sprechen. Durch eine einfache enantioselective Synthese wurde die absolute Konfiguration von Haouamin A bestimmt, dessen Biosynthese von Phenylalanin ausgehen könnte.

Naturstoffe

N. Z. Burns, P. S. Baran* — 211–215

Über den biologischen Ursprung der Haouamin-Alkaloide



Sechs oder sieben: Die doppelte intramolekulare Alkoxylierung von Alkendiolen führt zu [4.2.1]- und [3.2.1]bicyclischen Acetalen, wobei der Reaktionsverlauf vom Substitutionsmuster der Dreifachbindung

abhängt. Terminale Alkine ergeben nach dem 6-*exo*-Modus [3.2.1]Bicyclen, Arylalkine reagieren fast ausschließlich unter 7-*endo*-Cyclisierung zu den [4.2.1]Bicyclen (siehe Schema, Ts = Toluol-4-sulfonyl).

Dominoreaktionen

A. Diéguez-Vázquez, C. C. Tzschucke, W. Y. Lam, S. V. Ley* — 216–219

PtCl_4 -Catalyzed Domino Synthesis of Fused Bicyclic Acetals



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



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

Die Dezemberhefte 2007 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:
Heft 45: 8. November • Heft 46: 16. November • Heft 47: 23. November • Heft 48: 5. Dezember

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 — 24–25

Stichwortregister — 220

Autorenregister — 221

Stellenanzeigen — 22

Vorschau — 223