



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

N. Suzuki*, D. Hashizume, H. Koshino, T. Chihara
Transformation of 1-Zirconacyclopent-3-yne, a Five-Membered Cycloalkyne, into 1-Zirconacyclopent-3-ene and Formal 1-Zirconacyclopenta-2,3-dienes

S.-Y. Yu,* Q.-F. Sun, T. K.-M. Lee, E. C.-C. Cheng, Y.-Z. Li,* V. W.-W. Yam*

Au₃₆ Crown: Macrocyclization Directed by Metal–Metal Bonding Interactions

A. Fürstner*, L. Morency

The Nature of the Reactive Intermediates in Gold-Catalyzed Cycloisomerization Reactions

G. Pasparakis, C. Alexander*

Sweet-Talking Double Hydrophilic Block Copolymer Vesicles

H.-Y. Kim, M.-K. Cho, D. Riedel, C. O. Fernandez, M. Zweckstetter*
Dissoziation amyloider Fibrillen des Proteins α -Synuklein in unterkühltem Wasser

Autoren

Anorganische Chemie:

G. Férey ausgezeichnet _____ 4705

Metallorganische Chemie:

Knochel geehrt _____ 4705

Materialwissenschaften:

Preis für Mallouk _____ 4705

Bücher

Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy

Jerry Workman, Jr., Lois Weyer

rezensiert von R. Salzer _____ 4706

Highlights



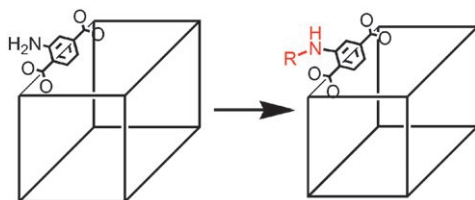
Großer Schritt, kleines Molekül: Acetaldehyd ist die einfachste enolisierbare Carbonylverbindung und die Organokatalyse über Enamin-/Iminiumionen die eleganteste und ökonomischste Methode, um chirale Verbindungen zu synthetisieren. Trotz dieser Bedeutung ist es erst

kürzlich gelungen, die ersten direkten katalytischen asymmetrischen Reaktionen von Acetaldehyd mit Elektrophilen zu entwickeln (siehe Schema; Boc = *tert*-Butoxycarbonyl). Die Addukte der Reaktion dienen als Vorstufen zur Synthese von Pharmazeutika.

Organokatalyse

B. Alcaide,* P. Almendros* _____ 4710–4712

Organokatalytische Reaktionen mit Acetaldehyd



MOF-Tuning: Jüngste Fortschritte bei der postsynthetischen kovalenten Modifizierung von metall-organischen Gerüsten (MOFs) haben zu neuen porösen anorganischen Materialien mit breitem An-

wendungspotenzial geführt. Der entscheidende Aspekt ist die gezielte Umwandlung von organischen Gruppen innerhalb der MOF-Hohlräume ohne dabei die Gerüststruktur zu verändern.

Metall-organische Gerüste

Y.-F. Song, L. Cronin* _____ 4713–4715

Postsynthetische kovalente Modifizierung von metall-organischen Gerüsten (MOFs)

Aufsätze

Organokatalyse

A. Dondoni,* A. Massi* — 4716–4739

Asymmetrische Organokatalyse: Eintritt in die Reifezeit



So wie Berninis David, in der Blüte seiner Jugend, nur mit einer Steinschleuder bewaffnet gegen Goliath antrat, nutzt die Organokatalyse simple organische Moleküle, um grundlegende Probleme der organischen Synthesechemie zu lösen. Wichtige Fragen betreffen unter anderem die chemische Effizienz solcher Prozesse und die Entwicklung von leistungsfähigen und zugleich einfachen Synthesen von Naturstoffen und Wirkstoffkandidaten.

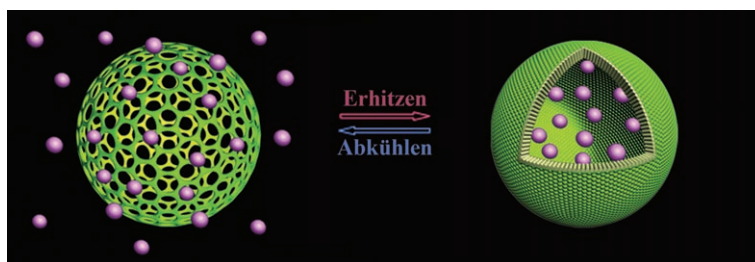
Zuschriften

Poröse Nanostrukturen

J.-K. Kim, E. Lee, Y.-b. Lim, M. Lee* — 4740–4744



Supramolecular Capsules with Gated Pores from an Amphiphilic Rod Assembly



Lass' mich hier raus! Hantelförmige Amphiphile aggregieren zu Hohlkugeln (siehe Bild) mit aktivierbaren Nanoporen in ihrer Schale. Die Poren öffnen und

schließen sich reversibel beim Erhitzen, sodass in den Kügelchen – ähnlich wie in viralen Kapsiden – Stoffe eingelagert werden können.

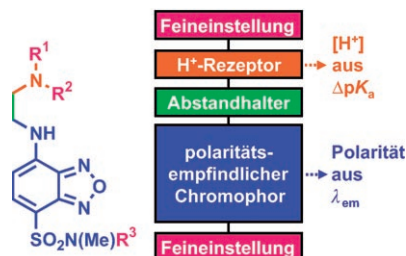


Molekulare Sensoren

S. Uchiyama,* K. Iwai, A. P. de Silva* — 4745–4747



Multiplexing Sensory Molecules Map Protons Near Micellar Membranes



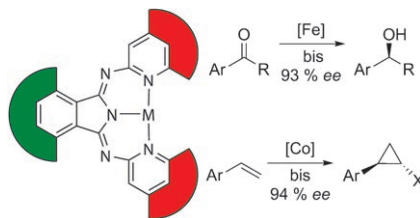
Fluoreszenzsensoren, die gleichzeitig die Protonenkonzentration und die Polarität registrieren, bewegen sich in Nanomicellen, nehmen gezielt Positionen ein und geben durch ihre pK_s -Werte und Emissionswellenlängen den Einfluss ihrer Umgebung wieder. Mithilfe dieser Informationen können Protonengradienten in der Nähe micellarer Membranen kartiert werden.

Asymmetrische Katalyse

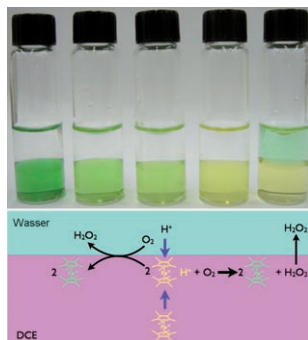
B. K. Langlotz, H. Wadepohl, L. H. Gade* — 4748–4752



Chiral Bis(pyridylimino)isoindoles: A Highly Modular Class of Pincer Ligands for Enantioselective Catalysis



Hinten geschützt, vorne aktiv: Bis(2-pyridylimino)isoindol(bpi)-Pinzettenliganden, die ein Metallzentrum gegen einen Angriff von der Rückseite abschirmen (durch die grünen Gruppen, siehe Schema), können an der Peripherie durch chirale Gruppen (rot) funktionalisiert werden. Damit wurden effiziente Katalysatoren erhalten, die in der Fe-katalysierten Hydrosilylierung von Arylketonen und der Co-katalysierten Cyclopropanierung von Alkenen hervorragende Enantioselektivitäten erzielten.

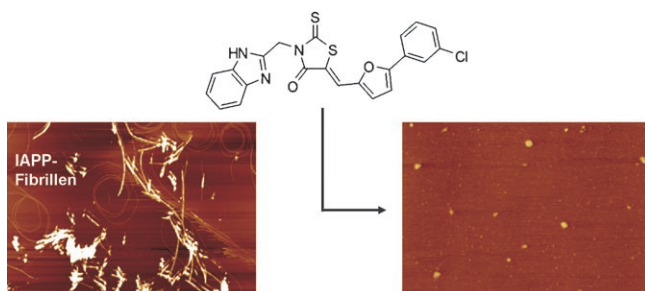


Die Erzeugung von Wasserstoffperoxid an einer Flüssig-flüssig-Grenzfläche verläuft mit einer Ausbeute von 20% bezogen auf die Konzentration des Reduktionsmittels Decamethylferrocen (gelbe Struktur; siehe Bild). Zur Umwandlung von O_2 in H_2O_2 führt die Flüssig-flüssig-Grenzfläche Elektronen aus dem Reduktionsmittel und Protonen aus der wässrigen Phase zu. Das H_2O_2 wird im Verlauf der Reaktion in die wässrige Phase extrahiert. DCE = 1,2-Dichlorethan.

Wasserstoffperoxid-Produktion

B. Su, R. P. Nia, F. Li, M. Hojeij, M. Prudent, C. Corminboeuf, Z. Samec, H. H. Girault* — 4753 – 4756

H_2O_2 Generation by Decamethylferrocene at a Liquid | Liquid Interface



Klein und zackig: Die pathologische Aggregation von Amylin (IAPP), die bei Diabetes mellitus Typ II auftritt, wird durch nanomolare Konzentrationen an

niedermolekularen Inhibitoren auf Rhodaninbasis effektiv gehemmt. Diese Wirkung ließ sich rasterkraftmikroskopisch nachweisen (siehe AFM-Bild).

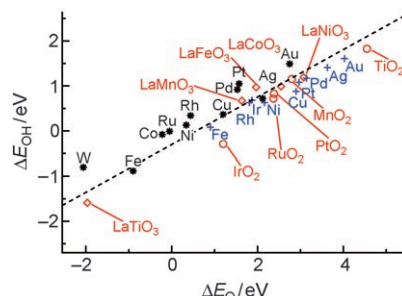
Niedermolekulare Inhibitoren

R. Mishra, B. Bulic, D. Sellin, S. Jha, H. Waldmann, R. Winter* — 4757 – 4760

Small-Molecule Inhibitors of Islet Amyloid Polypeptide Fibril Formation



Die Adsorptionsenergien von O, OH, S, SH, N, NH und NH_2 auf den Oberflächen von Übergangsmetalloxiden, -sulfiden und -nitriden wurden durch DFT-Methoden berechnet. Dabei bestand ein Zusammenhang zwischen den Adsorptionsenergien für Intermediate und Atome, der nicht von der Art des Metalls, sondern lediglich von der Zahl an H-Atomen im Molekül abhängt (siehe Kurve).

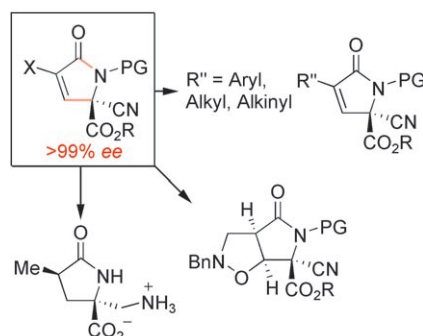


Adsorption an Oberflächen

E. M. Fernández, P. G. Moses, A. Toftelund, H. A. Hansen, J. I. Martínez, F. Abild-Pedersen, J. Kleis, B. Hinnemann, J. Rossmeisl, T. Bligaard, J. K. Nørskov* — 4761 – 4764

Scaling Relationships for Adsorption Energies on Transition Metal Oxide, Sulfide, and Nitride Surfaces

Gute Ausgangsposition: Optisch reine γ -Lactame sind durch eine organokatalytische enantioselective vinyliche Substitution zugänglich. In der Peripherie der ursprünglichen Lactamstruktur können systematisch Funktionalitäten eingeführt werden, um neue Derivate dieser wichtigen Stoffklasse zu erhalten. Bn = Benzyl, PG = Schutzgruppe.



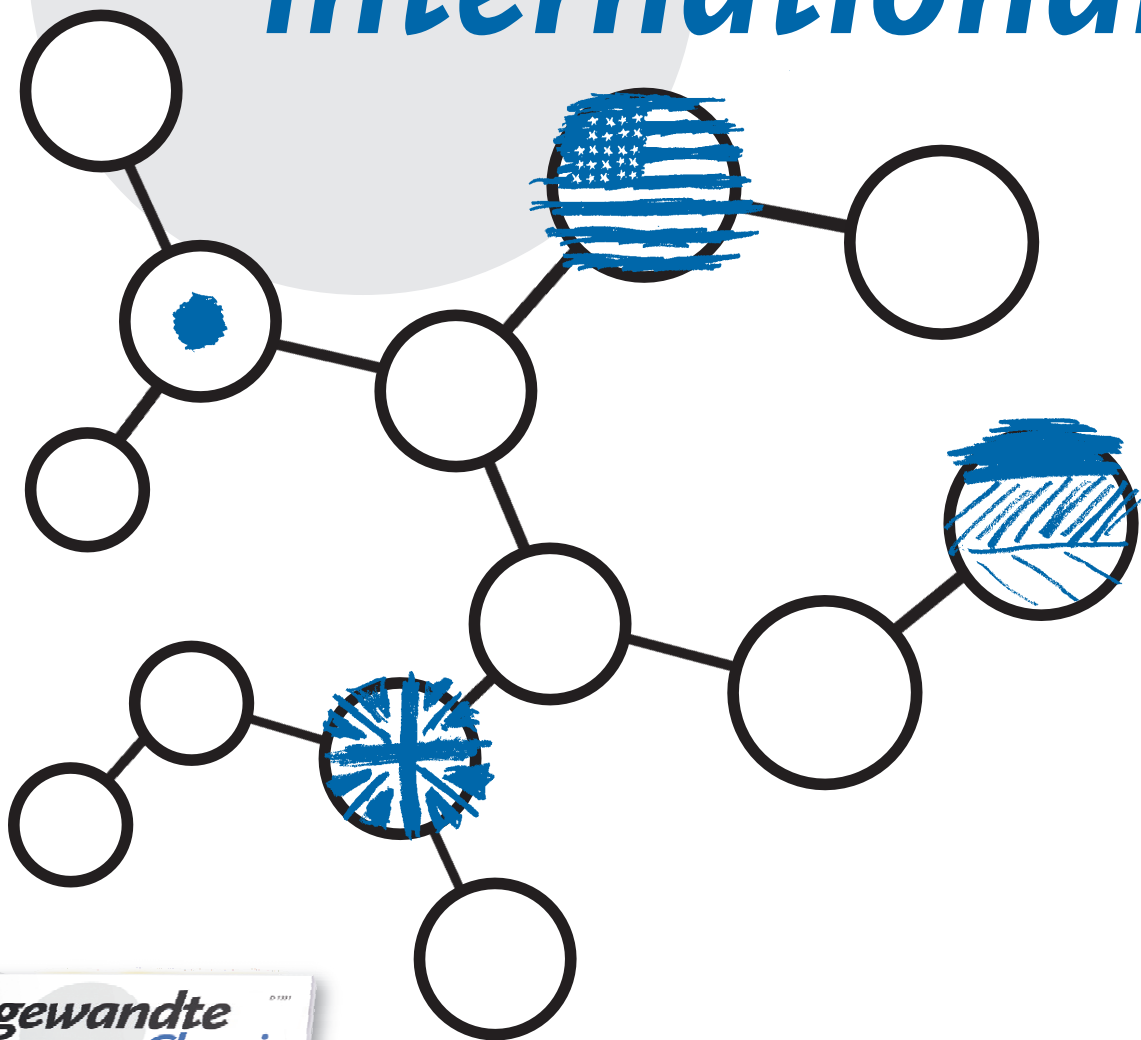
Asymmetrische Synthese

T. B. Poulsen, G. Dickmeiss, J. Overgaard, K. A. Jørgensen* — 4765 – 4768

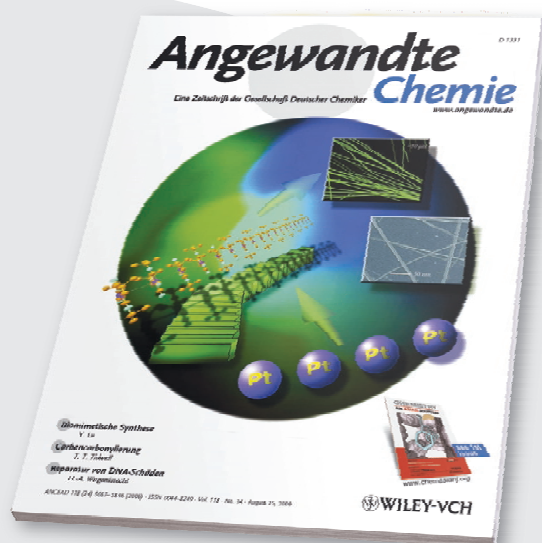
Organocatalytic Asymmetric Synthesis of Versatile γ -Lactams



Unglaublich international!



38641711_st



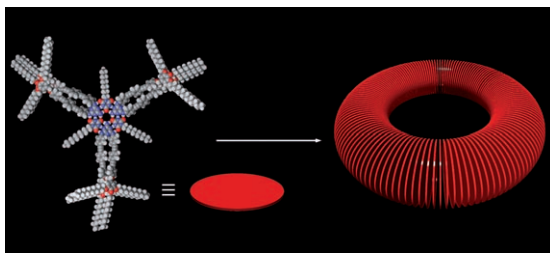
Die *Angewandte Chemie* gehört zwar der Gesellschaft Deutscher Chemiker und wird bei Wiley-VCH in Weinheim publiziert, doch sie ist durch und durch international: Autoren und Gutachter aus der ganzen Welt tragen zu ihrem Erfolg bei. Die meisten Artikel werden aus China, den USA und Japan eingereicht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

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



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER





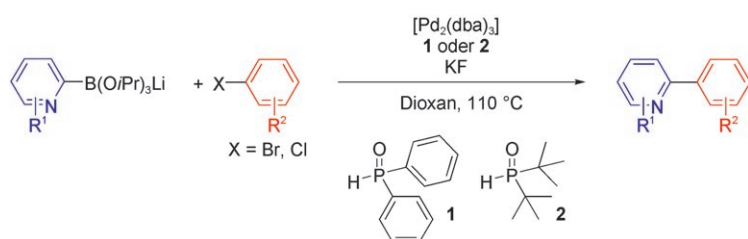
Nanodonuts: Die hierarchische Selbstorganisation eines Melaminderivats mit π -konjugierten Oligo(*p*-phenylenethinyl)-Substituenten mit einem Cyanurat führt in verdünnter Decanolösung zu wasserstoff-

verbrückten cyclischen Rosetten (links), die sich zu toroidalen Nanostrukturen (rechts) mit 40 nm Durchmesser zusammenlagern.

Selbstorganisation

S. Yagai,* S. Mahesh, Y. Kikkawa, K. Unoike, T. Karatsu, A. Kitamura, A. Ajayaghosh* — 4769 – 4772

Toroidal Nanoobjects from Rosette Assemblies of Melamine-Linked Oligo-(*p*-phenyleneethynylene)s and Cyanurates



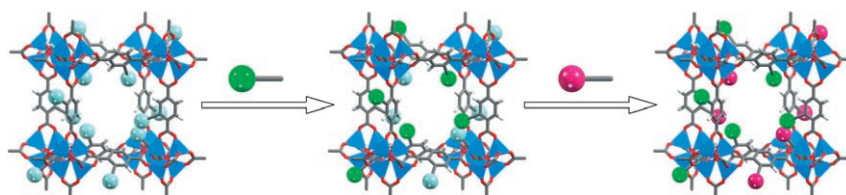
Eines der allgemeinsten Systeme für die Kreuzkupplung von Aryl- und Heteroaryl-bromiden und -chloriden mit 2-Pyridyl-Nucleophilen wird vorgestellt. Als idealer

Katalysator erwies sich $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ in Kombination mit Diaryl- (1) oder Dialkylphosphanoxiden (2) als Liganden (siehe Schema).

Kreuzkupplungen

K. L. Billingsley, S. L. Buchwald* — 4773 – 4776

A General and Efficient Method for the Suzuki–Miyaura Coupling of 2-Pyridyl Nucleophiles



Mehr als einen Trick auf Lager: Bei der Modifizierung nach der Synthese durchlaufen metall-organische Gerüste (MOFs) mit reaktiven funktionellen Gruppen eine festgelegte Umwandlungs-

sequenz, ohne dass sich die Struktur und Mikroporosität ändern. Auf diese Weise werden MOFs mit mehreren funktionellen Gruppen (im Schema als grüne und rosafarbene Kugeln dargestellt) erhalten.

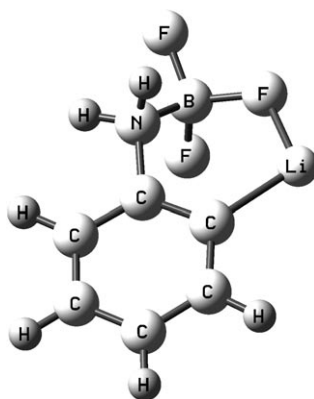
Metall-organische Gerüste

Z. Wang, S. M. Cohen* — 4777 – 4780

Tandem Modification of Metal–Organic Frameworks by a Postsynthetic Approach



Überraschende Hilfe: Aus der bei der *ortho*-Metallierung kaum steuernd wirkenden Dimethylaminogruppe wird durch die Komplexbildung mit BF_3 eine stärker als Methoxy- und Chlorguppen aktivierende Gruppe. Nach DFT-Rechnungen an vereinfachten lithiierten Intermediaten spielt der induktive Effekt kaum eine Rolle, während eine deutliche F...Li-Wechselwirkung zu einem F–Li-Abstand führt, der dem C–Li-Abstand erstaunlich nahekommt.



C-H-Aktivierung

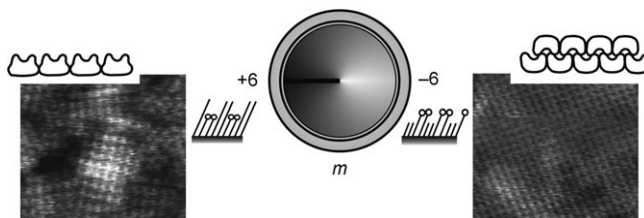
S. V. Kessar,* P. Singh,* K. N. Singh,* P. V. Bharatam,* A. K. Sharma, S. Lata, A. Kaur — 4781 – 4784

A Study of BF_3 -Promoted *ortho* Lithiation of Anilines and DFT Calculations on the Role of Fluorine–Lithium Interactions



Proteinkristalle

S. Moreno-Flores, A. Kasry, H.-J. Butt,
C. Vavilala, M. Schmitt, D. Pum,
U. B. Sleytr,
J. L. Toca-Herrera* — 4785 – 4788

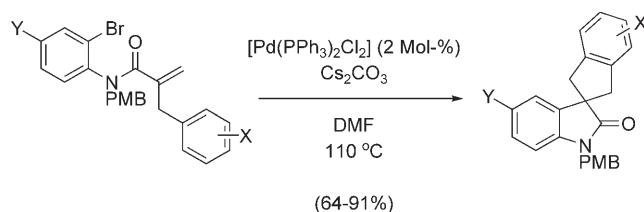


Aufs Ende kommt's an: Durch Feineinstellung der Protein-Substrat-Wechselwirkungen lässt sich ein Übergang von nativen zu nichtnativen Proteinkristallen erreichen (siehe AFM-Bilder), da sich abhängig von m , dem Kettenlängen-

unterschied, der entscheidet, ob die äußerste Schicht hydroxy- oder methylo-funktionalisiert ist, die nicht ionenvermittelten Wechselwirkungen allmählich von assoziativ (H-Brücken) zu hydrophob ändern.

Synthesemethoden

R. T. Ruck,* M. A. Huffman, M. M. Kim,
M. Shevlin, W. V. Kandur,
I. W. Davies — 4789 – 4792

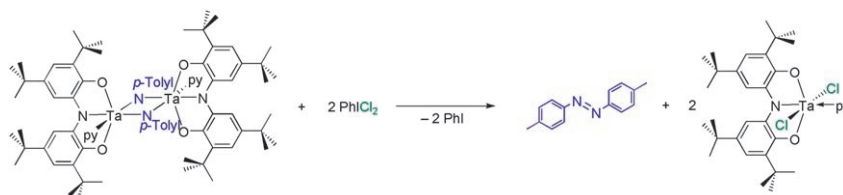


Verknotet: Eine neuartige Tandemsequenz aus intramolekularer Heck-Reaktion und anschließender Funktionalisierung einer

nichtaktivierten C-H-Bindung ergibt spirocyclisch verknüpfte Indan-Oxindole (siehe Schema; PMB = *p*-Methoxybenzyl).

Redoxaktive Liganden

R. A. Zarkesh, J. W. Ziller,
A. F. Heyduk* — 4793 – 4796

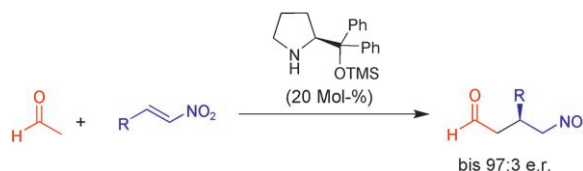


Ligand mit Sammeleidenschaft: Das Bis-(μ -imido)tantal-Dimer $\{[\text{ONO}^{\text{red}}]\text{Ta}(\mu\text{-}N\text{-}p\text{-tolyl})(\text{py})\}_2$ setzt bei der Vierelektronen-oxidation mit PhICl_2 das Aryldiazon ($p\text{-Tolyl})\text{N}=\text{N}(p\text{-Tolyl})$ frei (siehe Schema;

py = Pyridin). Vermutlich sammeln die redoxaktiven $[\text{ONO}^{\text{red}}]^{3-}$ -Liganden Ein-elektronenoxidationsäquivalente, bis dann die Mehrelektronenreaktion ausgeführt werden kann.

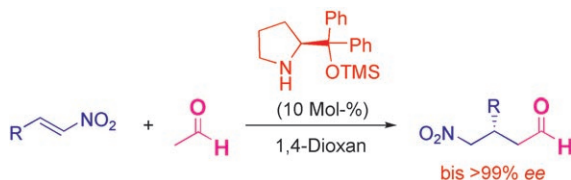
Organokatalyse

P. García-García, A. Ladépêche, R. Halder,
B. List* — 4797 – 4799



Acetaldehyd als Nucleophil in der asymmetrischen Katalyse: Ein Silylprolinol-Derivat (TMS = Trimethylsilyl) katalysiert die Michael-Addition von Acetaldehyd mit aromatischen und aliphatischen Nitro-

olefinen in hervorragenden Enantioselektivitäten. Die Reaktion wurde zur Synthese dreier pharmazeutischer Wirkstoffe und eines enantiomerenreinen 3-substituier-ten Pyrrolidins angewendet.



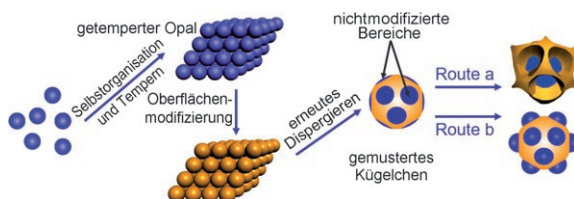
Die **asymmetrische Michael-Addition** von Acetaldehyd an Nitroalkene verläuft in Gegenwart eines chiralen Diphenylprolinolsilyl ethers als Organokatalysator (siehe Schema; TMS = Trimethylsilyl). Als

Produkte der 1,4-Addition werden α -unsubstituierte γ -Nitroaldehyde in guten Ausbeuten und mit ausgezeichneten Enantioselektivitäten erhalten.

Organokatalyse

Y. Hayashi,* T. Itoh, M. Ohkubo,
H. Ishikawa ————— 4800 – 4802

Asymmetric Michael Reaction of Acetaldehyde Catalyzed by Diphenylprolinol Silyl Ether



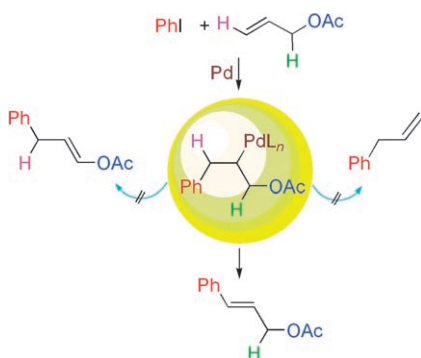
Unrund aus gutem Grund: Gemusterte Mikrokügelchen entstehen durch Oberflächenmodifizierung selbstorganisierter Kolloidkristalle und erneute Dispersion

der einzelnen Partikel. Die gemusterten Kügelchen wirken als Keime für die Bildung zweier Arten nichtsphärischer Partikel durch Kristallisationsprozesse.

Oberflächenmuster

L. Wang, L. Xia, G. Li, S. Ravaine,
X. S. Zhao* ————— 4803 – 4806

Patterning the Surface of Colloidal Microspheres and Fabrication of Nonspherical Particles

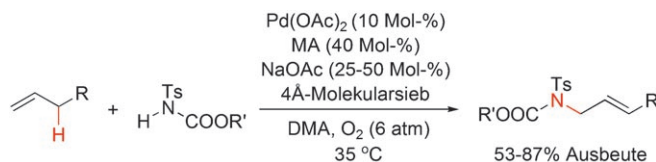


Welche Abgangsgruppe? Organohalogenide und Allylester bilden in einer effizienten Pd-katalysierten Heck-Reaktion unter milden Bedingungen an Luft eine neue C-C-Bindung, ohne dass die β -OAc-Gruppe des intermediären Palladiumkomplexes eliminiert wird. Stattdessen findet eine regioselektive β -H-Eliminierung statt, die zu substituierten Derivaten von Allylalkoholen führt (siehe Schema).

Heck-Reaktion

D. Pan, A. Chen, Y. Su, W. Zhou, S. Li,
W. Jia, J. Xiao, Q. Liu, L. Zhang,
N. Jiao* ————— 4807 – 4810

Ligand-Free Pd-Catalyzed Highly Selective Arylation of Allylic Esters with Retention of the Traditional Leaving Group



O₂ – eine große Hilfe: Die vorgestellte palladiumvermittelte intermolekulare aerobe oxidative allyliche Aminierung liefert mit hoher Regioselektivität lineare (E)-Allylimide (siehe Schema; MA = Maleinsäureanhydrid). Als Mechanismus

wird eine allylische C-H-Aktivierung und anschließende Substitution mit dem Stickstoffnucleophil vorgeschlagen. Mit diesem Katalysesystem gelingt ohne Cokatalysatoren ein effizienter Disauerstoff-gekoppelter Umsatz.

Aerobe Oxidation

G. Liu,* G. Yin, L. Wu ————— 4811 – 4814

Palladium-Catalyzed Intermolecular Aerobic Oxidative Amination of Terminal Alkenes: Efficient Synthesis of Linear Allylamine Derivatives

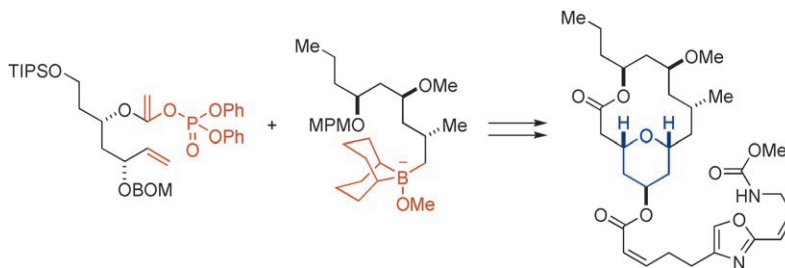


Naturstoffsynthese

H. Fuwa,* S. Naito, T. Goto,
M. Sasaki* 4815–4817



Total Synthesis of (+)-Neopeltolide



Zügig cyclisiert: (+)-Neopeltolid, ein neuartiger mariner Metabolit, der gegen zahlreiche Krebszelllinien wirkt, ist über eine effiziente Totalsynthese zugänglich (siehe Schema). Der 2,4,6-trisubstituierte

Tetrahydropyranring wird dabei durch eine Sequenz aus Suzuki-Miyaura-Kupplung und Ringschlussmetathese aufgebaut. BOM = Benzyloxymethyl, MPM = 4-Methoxyphenylmethyl, TIPS = Triisopropylsilyl.

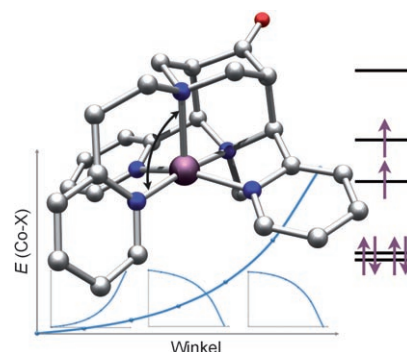
Chelatliganden

P. Comba,* M. Kerscher, G. A. Lawrance,
B. Martin, H. Wadepohl,
S. Wunderlich 4818–4821



Stabile fünf- und sechsfach koordinierte Cobalt(III)-Komplexe mit einem fünfzähligen Bispandinliganden

Coliganden unerwünscht: Ein fünfzähliger Bispandinligand mit zwei tertiären Amin- und drei Pyridin-Donoren stabilisiert die außergewöhnliche „Intermediate-spin“-Konfiguration für Co^{III} ($S = 1$; siehe Bild: C grau, N blau, O rot, Co violett). Durch Dissoziation eines einzähligen Coliganden entsteht eine katalytisch aktive fünffach koordinierte Spezies.

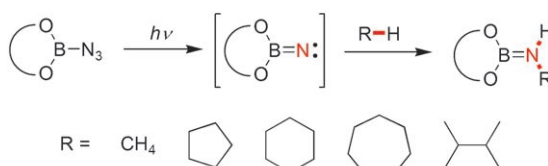


Alkanaktivierung

H. F. Bettinger,* M. Filthaus,
H. Bornemann, I. M. Oppel 4822–4825



Metallfreie Umwandlung von Methan und Cycloalkanen in Amine oder Amide mithilfe eines Borylnitrens



C-H-Insertion: Borylnitrene, die in situ durch Photolyse der Azide erzeugt werden, wandeln durch intermolekulare C-H-Insertion nichtaktivierte Alkane in Aminoborane um (siehe Schema), die wiederum in Amine und Amide überführt

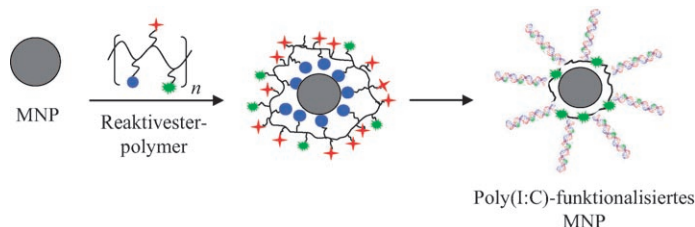
werden können. Die Borylgruppe erfüllt zwei Zwecke: Sie verwandelt das Nitren in ein hochreaktives BN-Vinylidenanalogon, und sie lässt sich leicht unter Freisetzung des Produkts wieder abspalten.

Magnetische Nanopartikel

M. I. Shukoor, F. Natalio, N. Metz,
N. Glube, M. N. Tahir, H. A. Therese,
V. Ksenofontov, P. Theato, P. Langguth,
J.-P. Boissel, H. C. Schröder,
W. E. G. Müller, W. Tremel* 4826–4830

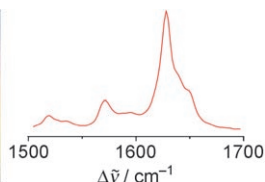
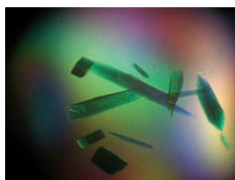


dsRNA-funktionalisierte $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanokristalle: ein Instrument zur gezielten Adressierung von Rezeptoren an der Zelloberfläche



Spezifische Zellerkennung: Magnetische $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanokristalle (MNPs), die mit einem fluoreszenzmarkierten Polymer und Polyinosin-Polycytidylsäure [Poly(I:C)] funktionalisiert wurden (siehe Schema), dienen zur spezifischen Visua-

lisierung von TLR3-Rezeptoren an der Oberfläche von Caki-1-Zellen. Die Expression von TLR3 an Caki-1-Zellen wurde unabhängig mit RT-PCR und Immun-detecktionstechniken nachgewiesen.



Kristalle des Photorezeptors Phytochrom wurden zerstörungsfrei mithilfe der Resonanz-Raman-Spektroskopie untersucht (siehe Bild). Die Spektren der Chromophorbindungsdomäne (CBD) des Phytochroms aus *Deinococcus radiodurans*, von dem die dreidimensionale Struktur be-

stimmt wurde, zeigen im Kristall und in Lösung dieselbe Struktur. Im Unterschied zur CBD gehen Kristalle des Phytochroms aus *Agrobacterium tumefaciens*, das die CBD- und die PHY-Domäne enthält, lichtinduziert in einen Meta-Rc-ähnlichen Zustand über.

Photorezeptoren

D. von Stetten, M. Günther, P. Scheerer, D. H. Murgida, M. A. Mroginiski, N. Krauß, T. Lamparter, J. Zhang, D. M. Anstrom, R. D. Vierstra, K. T. Forest, P. Hildebrandt* _____ **4831–4833**

Resonanz-Raman-spektroskopische Untersuchung der Chromophorheterogenität und Photokonversion in Phytochromkristallen und -lösungen



Hintergrundinformationen sind unter www.angewandte.de erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de 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 _____ **4702–4703**

Stichwortregister _____ **4834**

Autorenregister _____ **4835**

Stellenanzeigen _____ **4701**

Vorschau _____ **4837**

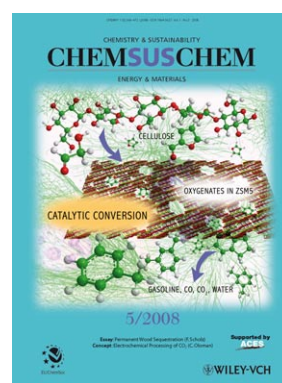
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemmedchem.org



www.chemsuschem.org