



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

T. Robert, J. Velder, H.-G. Schmalz*

Enantioselective Copper-Catalyzed 1,4-Addition of Grignard Reagents to Cyclohexenone Using Taddol-Derived Phosphine–Phosphite Ligands and 2-Methyl-THF as a Solvent

A. D. Shaller, W. Wang, H. Gan, A. D. Q. Li*

Tunable Molecular Assembly Codes Direct Reaction Pathways

D. Staack, A. Fridman, A. Gutsol, Y. Gogotsi*, G. Friedman*

Nanoscale Corona Discharge in Liquids Enabling Nanosecond Optical Emission Spectroscopy

C. Hawner, K. Li, V. Cirriez, A. Alexakis*

Copper-Catalyzed Asymmetric Conjugate Addition of Aryl Aluminum Reagents to Trisubstituted Enones: Construction of Aryl-Substituted Quaternary Centers

Primary Processes of Photosynthesis

Gernot Renger

Electrochromism and Electrochromic Devices

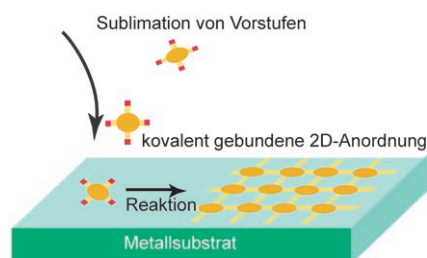
P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky

Bücher

rezensiert von M. O. Senge _____ 7052

rezensiert von J. R. Reynolds _____ 7053

Jenseits der supramolekularen Selbstorganisation: Die kovalente Kupplung organischer Vorstufen auf einer Oberfläche (siehe Bild) ist eine leistungsfähige Methode zur Herstellung robuster molekularer ein- oder zweidimensionaler Anordnungen auf einem Substrat, die zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten haben. Jüngst wurden wesentliche Fortschritte auf diesem Gebiet erzielt (Iminbildung, Dehydrierung von Boronsäure, Veresterung und Kupplungen von Radikalen und Carbenen).

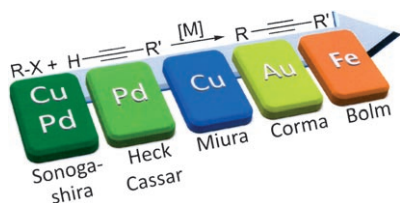


Highlights

Oberflächenchemie

A. Gourdon* _____ 7056 – 7059

Kovalente Kupplung auf Oberflächen im Ultrahochvakuum



Gehört den Unedlen die Zukunft? Im Zuge der Entdeckung neuer katalytischer Systeme mit einer Reihe von Metallen (siehe Bild) vergrößert sich die Anwendungsbreite der Sonogashira-Kupplung stetig. Mittlerweile wurden Edelmetalle in Katalysatoren durch kostengünstige, unedle Metalle ersetzt. Die Entwicklungen verschiedener katalytischer Systeme werden aufgezeigt und ihre Vor- und Nachteile diskutiert.

C-C-Kupplung

H. Plenio* _____ 7060 – 7063

Katalysatoren für die Sonogashira-Kupplung – unedle Metalle auf dem Vormarsch

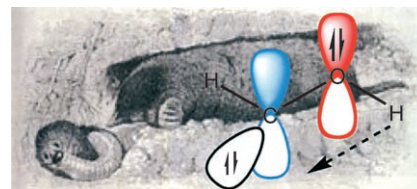
Tunneleffekt

G. Bucher* — 7064–7065

Hydroxycarben: einem molekularen Maulwurf bei der Arbeit zugeschaut

Auf der Suche nach dem Piko-Maulwurf:

Wie ein Maulwurf durchtunnelt das Hydroxycarben Barrieren. Erzeugt durch Blitzvakuumpyrolyse von Glyoxylsäure, lagert sich H–C–OH selbst bei Temperaturen von 10 K innerhalb von zwei Stunden in Formaldehyd um. Dieses Verhalten lässt sich am besten mit quantenmechanischem Tunneln erklären.

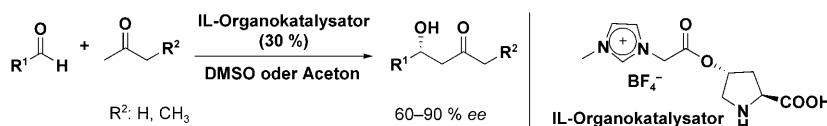


Kurzaufsätze

Ionische Flüssigkeiten

P. Domínguez de María* — 7066–7075

„Nonsolvens“-Anwendungen von ionischen Flüssigkeiten bei Biotransformationen und in der Organokatalyse



Nicht nur Lösungsmittel: Ionische Flüssigkeiten (ILs) gelten als vielversprechende Solventien für bio- und organokatalytische Reaktionen. Im Mittelpunkt dieses Kurzaufsatzes stehen jedoch „Nonsolvens“-Anwendungen von ILs; anhand einer Reihe von Beispielen wird gezeigt,

dass der Anwendungsbereich von ILs weit über ihre Verwendung als Lösungsmittel hinausgeht (siehe Beispiel im Schema). Viele dieser Konzepte lassen sich leicht auf andere chemische Gebiete übertragen.

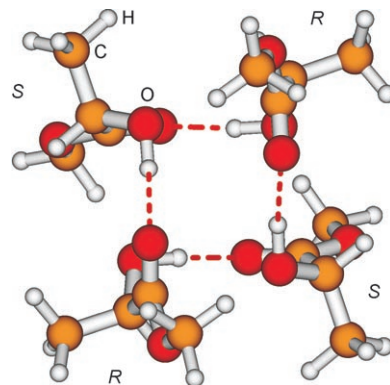
Aufsätze

Chiralität

A. Zehnacker,*
M. A. Suhm* — 7076–7100

Chiralitätserkennung zwischen neutralen Molekülen in der Gasphase

Relative Händigkeit zählt! Chiralitätserkennungsvorgänge lassen sich hinsichtlich der Lebensdauer chiraler Konfigurationen der Wechselwirkungspartner klassifizieren, was die Unterscheidung zwischen Chiralitätsdiskriminierung, Chiralitätsinduktion und Chiralitätssynchronisation ermöglicht. Diese Phänomene wurden im Vakuum bei tiefen Temperaturen mit Rotations-, Schwingungs-, elektronischer und Photoionisationsspektroskopie untersucht.



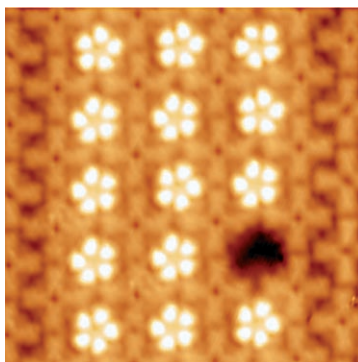
Zuschriften

Supramolekulare Chemie

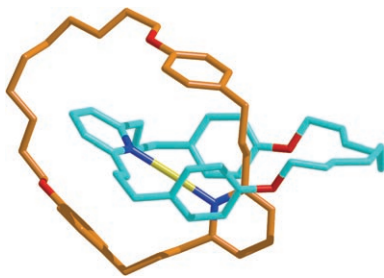
B. Calmettes,* S. Nagarajan, A. Gourdon,
M. Abel, L. Porte,
R. Coratger — 7102–7106



Bicomponent Supramolecular Packing in Flexible Phthalocyanine Networks



Zwischen den Zeilen lesen: Bei der Adsorption von Octachlorzinkphthalocyanin-Molekülen auf Ag(111) wird die Bildung dreier schwach gebundener Netzwerke beobachtet. Der Einbau von Corannulenmolekülen in diese Phasen – zur Bildung stabiler Reihen oder schachbrettartiger Muster – lässt sich raster-tunnelmikroskopisch nachweisen (siehe Bild). Nach dem Entfernen der Corannulenmoleküle bei 4.6 K verbleiben künstliche Muster auf der Oberfläche.



Dank Gold zum Ziel: Die letzte einfache Metallkoordinationsgeometrie (linear) gehört nun auch zur Familie der Metall-Ligand-Anordnungen, die für den gezielten Aufbau von mechanischen Bindungen genutzt werden. Sowohl Catenane als auch Rotaxane werden mithilfe eines Gold(I)-Templats erhalten. Im Bild ist die Molekülstruktur des Gold(I)-Catenats parallel zu seiner N-Au-N-Bindung gezeigt.

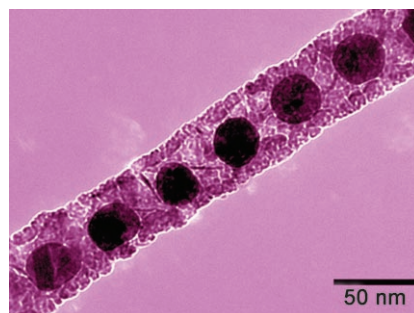
Templatsynthese mit Gold(I)

S. M. Goldup, D. A. Leigh,* P. J. Lusby, R. T. McBurney, A. M. Z. Slawin _____ **7107–7111**

Gold(I)-Template Catenane and Rotaxane Synthesis



Anorganische Nanoschoten der Zusammensetzung Pt@CoAl₂O₄ (siehe Bild) enthalten definierte Ketten von Pt-Nanopartikeln in CoAl₂O₄ und entstehen nach der gepulsten elektrochemischen Abscheidung von Co/Pt-Mehrschichtnanodrähten in eine Membran aus anodischem Aluminiumoxid (AAO) durch eine Festphasenreaktion zwischen den Co/Pt-Nanodrähten und AAO bei hoher Temperatur. Die Pulsdauer für die Abscheidung von Pt und Co bestimmt Größe und Abstand der Pt-Nanopartikel.



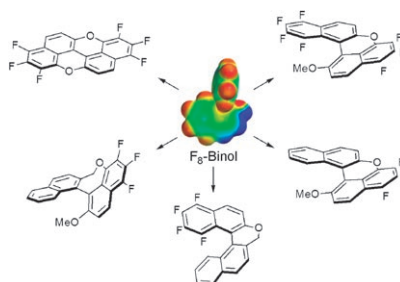
Nanopartikelketten

L. Liu,* W. Lee,* R. Scholz, E. Pippel, U. Gösele _____ **7112–7116**

Tailor-Made Inorganic Nanopeapods: Structural Design of Linear Noble Metal Nanoparticle Chains



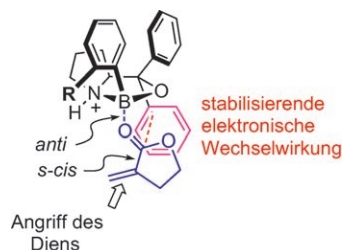
Teilweise fluorierte Binol-Gerüste (siehe Bild) sind die Grundlage vielseitiger helical-chiraler Materialien. Unterschiedliche Fluorierungsmuster führen zu einem deutlich abweichenden Kristallpackungsverhalten, was die Entwicklung neuartiger Materialien für Anwendungen von der Halbleitersynthese bis hin zur Katalyse erleichtern sollte.



Verdrillte Fluorarene

T. Rasmussen, L. J. P. Martyn, G. Chen, A. Lough, M. Oh, A. K. Yudin* _____ **7117–7120**

Aromatic Fluorine as a Versatile Control Element for the Construction of Molecules with Helical Chirality



Detaillierte Rechnungen zur Titelreaktion bewerten erstmals die beiden Vor-Übergangszustandsmodelle von Corey und postulieren für die Koordination der Lewis-Säure an Ester mit *s-cis*-konfigurierten C=C–C=O-Gruppen einen dritten Modus (siehe Bild). Das neue Vor-Übergangszustandsmodell beruht nicht auf einer C–H...O-Wasserstoffbrücke und erklärt die überraschende Enantioselektivität einiger Diels-Alder-Reaktionen.

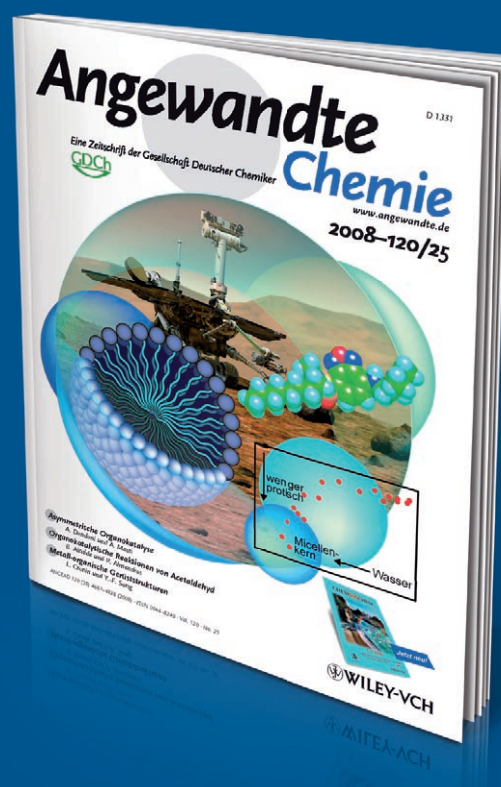
Cycloadditionen

M. N. Paddon-Row,* L. C. H. Kwan, A. C. Willis, M. S. Sherburn* _____ **7121–7125**

Enantioselective Oxazaborolidinium-Catalyzed Diels–Alder Reactions without CH...O Hydrogen Bonding



Unglaublich wählerisch



Die *Angewandte Chemie* sucht ihre Beiträge sorgfältig aus. Die meisten Aufsätze sowie die Beiträge für die kleineren Rubriken werden auf Einladung geschrieben, die Autoren gehören zu den Besten ihres Fachs. **Bei den Zeitschriften wurden 2007 nach Begutachtung nur 27 % akzeptiert, d.h. rund 1500 von knapp 5500.** Stufen zwei Gutachter eine Zeitschrift als extrem wichtig für ein bestimmtes Fachgebiet ein, so wird diese als **Very Important Paper (VIP)** besonders markiert.

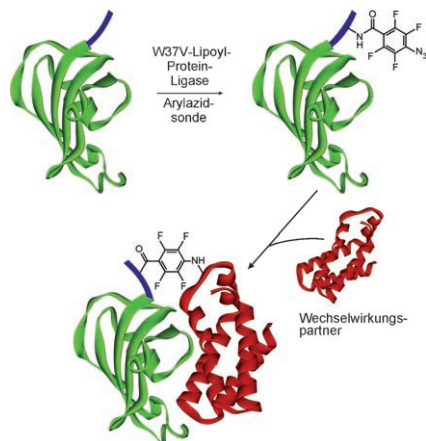


GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

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



WILEY-VCH

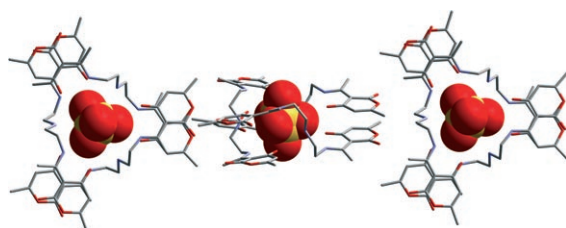


Markiert und verknüpft: Die Bindungsstelle für kleine Moleküle in der Lipoyl-Protein-Ligase von *Escherichia coli* wurde so verändert, dass sie eine fluoridierte Arylazidsonde statt Liponsäure akzeptiert. Mit dieser Mutante lassen sich LAP-Fusionsproteine hochspezifisch markieren. In Zelllysaten wurde das FK506-Bindeprotein markiert und die rapamycinabhängige Photovernetzung mit seinem Wechselwirkungspartner bewiesen.

Enzym-Engineering

H. Baruah, S. Puthenveetil, Y.-A. Choi, S. Shah, A. Y. Ting* — 7126–7129

An Engineered Aryl Azide Ligase for Site-Specific Mapping of Protein–Protein Interactions through Photo-Cross-Linking



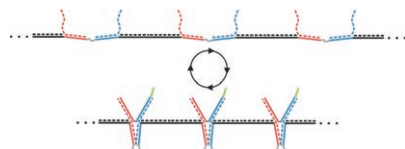
Ein Ring, sie zu binden: Die Präorganisation einfacher Polyaminpodanden in Gegenwart von Nitrat- oder Sulfationen liefert einen neuartigen C_3 -symmetrischen supramolekularen Ring. Dieser Ring ist zwar nicht starr, aber sein Innenraum wird

durch ein Netzwerk nichtkovalenter Wechselwirkungen stabilisiert und erwies sich als erstaunlich selektiv für die genannten zwei Anionen in einer Reihe kompetitiver Anion/Lösungsmittel-Umgebungen.

Supramolekulare Komplexe

K. Užarević, I. Dilović, D. Matković-Čalogović, D. Šišak, M. Cindrić* — 7130–7133

Anion-Directed Self-Assembly of Flexible Ligands into Anion-Specific and Highly Symmetrical Organic Solids

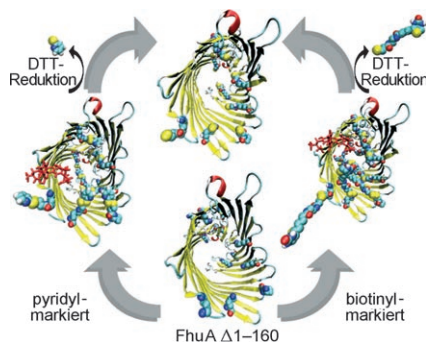


Ziehen und Strecken: Aus DNA wurde eine molekulare Maschine konstruiert, bei der durch das Zusammenwirken vieler molekularer Pinzetteneinheiten eine Bewegung über größere Distanzen erreicht wird. Diese Maschine ist dazu in der Lage, sich wiederholt auf 75 % ihrer vollständig gestreckten Form zusammenzuziehen (siehe Bild). Angetrieben wird diese Bewegung durch zwei „Treibstoff“-Stränge.

Molekulare Funktionseinheiten

D. Lubrich,* J. Lin, J. Yan — 7134–7136

A Contractile DNA Machine



Alles unter Kontrolle: Die entwickelten Synthosome sind eine Unterklasse der Polymersomen mit einer Block-Copolymer-Membran und einem modifizierten, eingebetteten Transmembran-Kanalprotein (FhuA $\Delta 1$ –160), das als selektiver Stofftransportkanal fungiert. Durch chemische Modifizierung der Lysinreste im Kanal von FhuA $\Delta 1$ –160 wurde ein durch Reduktion ausgelöstes und sterisch kontrolliertes Freisetzungssystem für verkapselte Verbindungen entwickelt.

Proteinmodifikationen

O. Onaca, P. Sarkar, D. Roccatano, T. Friedrich, B. Hauer, M. Grzelakowski, A. Güven, M. Fioroni, U. Schwaneberg* — 7137–7139

Functionalized Nanocompartments (Synthosomes) with a Reduction-Triggered Release System

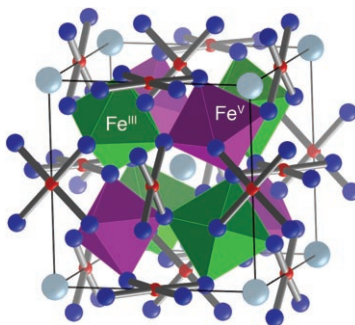


Magnetische Materialien

I. Yamada,* K. Takata, N. Hayashi,
S. Shinohara, M. Azuma, S. Mori,
S. Muranaka, Y. Shimakawa,
M. Takano _____ **7140–7143**



A Perovskite Containing Quadrivalent Iron as a Charge-Disproportionated Ferrimagnet



Unter 15 GPa bei 1300 K entsteht $\text{CaCu}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}$, das bei 210 K eine Ladungsdisproportionierung eingeht ($2\text{Fe}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + \text{Fe}^{\text{V}}$) und seine elektrischen und magnetischen Eigenschaften sowie seine Struktur verändert. Die $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$ - und $\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}_6$ -Oktaeder sind wie die Ionen einer Steinsalzstruktur angeordnet (siehe Bild; Ca grau, O blau, Cu rot); die Tieftemperaturphase $\text{Cu}^{\text{II}}(S=1/2, \downarrow)_3\text{Fe}^{\text{III}}(S=5/2, \uparrow)_2\text{Fe}^{\text{V}}(S=3/2, \uparrow)_2$ ist ferrimagnetisch.

Programmierte Nanoporen

D. C. Danila, L. T. Banner, E. J. Karimova,
L. Tsurkan, X. Wang,
E. Pinkhassik* _____ **7144–7147**



Directed Assembly of Sub-Nanometer Thin Organic Materials with Programmed-Size Nanopores



Nanosieb: Subnanometerdünnes organisches Material mit einheitlichen Poren entsteht durch kontrollierte Polymerisation in temporären selbstorganisierten Gerüsten. Die Porengröße wird mithilfe farbiger Größensonden bestimmt. Eine

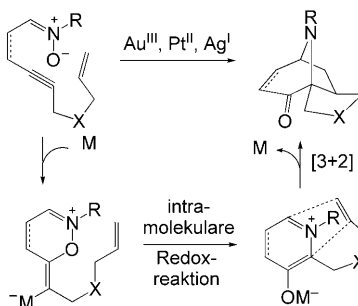
Nanokapsel ohne Poren hält gelbe, rote und blaue Proben zurück und ist daher braun; bei 0.8 nm großen Poren werden die gelben Sonden freigesetzt, und Kapseln mit 1.3 nm großen Poren halten nur die blauen Sonden zurück.

Goldkatalyse

H.-S. Yeom, J.-E. Lee,
S. Shin* _____ **7148–7151**



Gold-Catalyzed Waste-Free Generation and Reaction of Azomethine Ylides: Internal Redox/Dipolar Cycloaddition Cascade



Sicher und atomökonomisch: Die intramolekulare Redoxreaktion eines Alkin-Nitrons, katalysiert durch ein elektrophiles Metall, liefert Azomethin-Ylide (siehe Schema; M: Metall). Diese atomökonomische Synthese von Azomethin-Yliden kommt ohne explosionsgefährliche Diazoderivate aus. Die Azomethin-Ylide können über eine dipolare Cycloadditionskaskade in Azabicyclo[3.2.1]octane überführt werden.

Mehrkomponentenreaktionen

J. Barluenga,* A. Mendoza, F. Rodríguez,
F. J. Fañanás _____ **7152–7155**

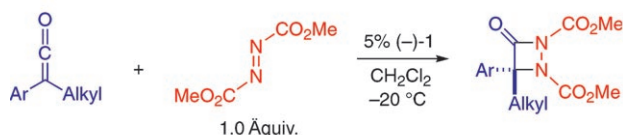


Synthesis of Spiroquinolines through a One-Pot Multicatalytic and Multicomponent Cascade Reaction



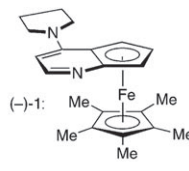
Drei Bausteine – Alkinol, Aldehyd und Anilin – werden in einem Eintopfverfahren zu funktionalisierten spirocyclischen Chinolinderivaten zusammengefügt (siehe

Schema). Der Prozess wird durch einen Platin(II)-Komplex und eine Protonensäure katalysiert.



Bereit zum Durchstarten: Ein planar-chirales Derivat von 4-Pyrrolidinopyridin (**1**) ermöglicht die Titelumwandlung (siehe Schema) in konvergenter Form und mit

guter Enantioselektivität und bietet damit die erste Möglichkeit zur katalytischen asymmetrischen Synthese von Aza- β -lactamen.

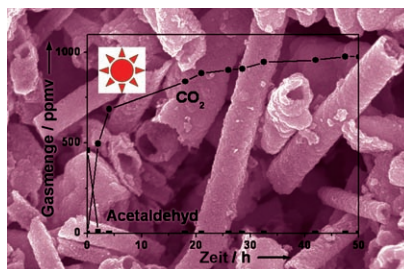


Asymmetrische Katalyse

J. M. Berlin, G. C. Fu* — 7156–7158

Enantioselective Nucleophilic Catalysis: The Synthesis of Aza- β -Lactams through [2 + 2] Cycloadditions of Ketenes with Azo Compounds

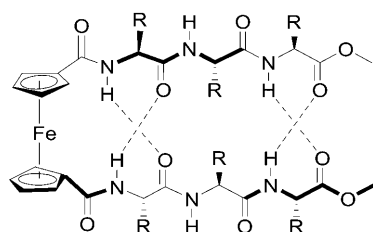
Unter Licht besehen: Hochreine Nanoröhren aus Wolframsäurehydrat ($\text{H}_2\text{W}_{1.5}\text{O}_{5.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$) sowie WO_3 -Nanoröhren mit nanoporösen Wänden (siehe Bild) wurden hergestellt. Beim Acetaldehydabbau zeigen die platinbeladenen WO_3 -Nanoröhren eine drei- bzw. achtmal höhere photokatalytische Aktivität als kommerzielle Pt-beladene WO_3 -Partikel und N-dotiertes TiO_2 .



Wolfram-Photokatalysatoren

Z.-G. Zhao, M. Miyauchi* — 7159–7163

Nanoporous-Walled Tungsten Oxide Nanotubes as Highly Active Visible-Light-Driven Photocatalysts

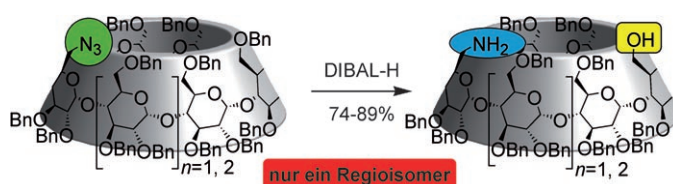


Falten erwünscht: Die ersten Tripeptid-Ferrocen-Foldamere, die in Lösung und im Festkörper eine ausgedehnte β -Faltblatt-artige Struktur einnehmen, wurden entwickelt. Bisher war man davon ausgegangen, dass die Beweglichkeit der Peptidsubstituenten in 1,1'-Ferrocen-Bispeptid-Konjugaten die Bildung ausgedehnter β -Faltblatt-Foldamere verhindert. Die neuen Befunde lassen nun den Schluss zu, dass Ferroceneinheiten nützlich für das Design von β -Faltblättern sind.

Peptidchemie

S. Chowdhury, G. Schatte, H.-B. Kraatz* — 7164–7167

How Useful Is Ferrocene as a Scaffold for the Design of β -Sheet Foldamers?



Wenn die Ausrichtung innerhalb der cyclischen Systeme bekannt ist, können funktionalisierte Cyclodextrine mit gegenüberstehenden Amino- und Hydroxygruppen durch eine Tandemsequenz aus Azidreduktion und Debenzylierung regio-spezifisch synthetisiert werden (siehe

Schema; DIBAL-H = Diisobutylaluminiumhydrid, Bn = Benzyl). Bemerkenswert an diesem Prozess ist die Unterscheidung zwischen zwei gleichermaßen weit entfernten Benzylgruppen an β -Cyclodextrin.

Asymmetrische Cyclodextrine

S. Guieu, M. Sollogoub* — 7168–7171

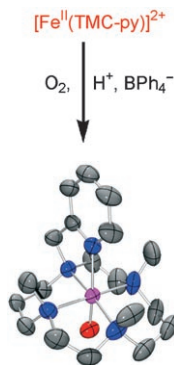
Regiospecific Tandem Azide-Reduction/Deprotection To Afford Versatile Amino Alcohol-Functionalized α - and β -Cyclodextrins

Disauerstoffaktivierung

A. Thibon, J. England, M. Martinho,
V. G. Young, Jr., J. R. Frisch, R. Guillot,
J.-J. Girerd, E. Münck,* L. Que, Jr.,*
F. Banse* **7172–7175**



Proton- and Reductant-Assisted Dioxxygen
Activation by a Nonheme Iron(II)
Complex to Form an Oxoiron(IV)
Intermediate



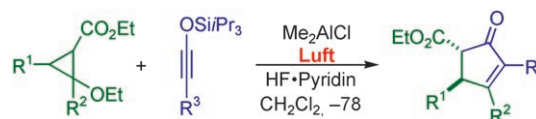
Unter freundlicher Mithilfe von HClO_4 als Protonen- und BPh_4^- als Elektronenquelle kann der Eisenkomplex eines fünfzähligen Cyclamliganden mit *N*-Pyridylrest Disauerstoff unter Bildung des Oxo-eisen(IV)-Komplexes aktivieren (siehe Schema; TMC-py = 1-(2'-Pyridylmethyl)-4,8,11-trimethyl-1,4,8,11-tetraazacyclo-tetradecan; C grau, Fe magenta, N blau, O rot). Die Umwandlung könnte über ein Hydroperoxoeisen(III)-Intermediat ver-laufen.

Cycloadditionen

X. Qi, J. M. Ready* **7176–7178**



Synthesis of Cyclopentenones from
Cyclopropanes and Silyl Ynol Ethers



Ringöffnung und Ringschluss: Die Ring-
öffnung Donor-Akzeptor-substituierter
Cyclopropane durch Lewis-Säuren erzeugt
1,3-Zwitterionen, die durch Cycloadditio-
nen mit Silylinoethern Cyclopentenone
zugänglich machen (siehe Schema). Am

Inol und an allen Positionen des Cyclo-
propanes können Substituenten vorliegen,
sodass drei-, vier- und fünffach substi-
tuierte Cyclopentenone in hohen Ausbeu-
ten erhalten werden.

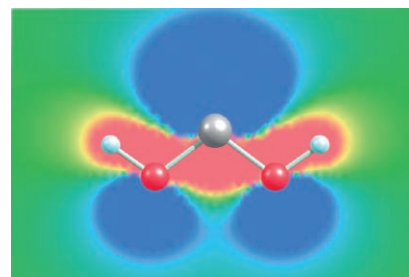
Reaktive Zwischenstufen

P. R. Schreiner,*
H. P. Reisenauer **7179–7182**



Spectroscopic Identification of
Dihydroxycarbene

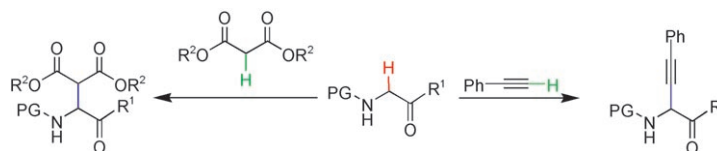
Klein, aber fein: Das Abspalten von CO_2
aus einfachen α -Ketocarbonsäuren lie-
ferte bisher unbekannte Hydroxycarbene.
Die Blitzpyrolyse von Oxalsäure oder
ihrem Monomethylester im Hochvakuum
machte die Synthese und Charakterisie-
rung von Dihydroxy- (**1**) bzw. Hydroxymeth-
oxycarben möglich; beide werden durch
eine Out-of-Plane-Konjugation vom π -Typ
und eine In-Plane- σ -Konjugation stabili-
siert (das HOMO von *s-trans*, *s-trans*-**1**
ist gezeigt).



Synthesemethoden

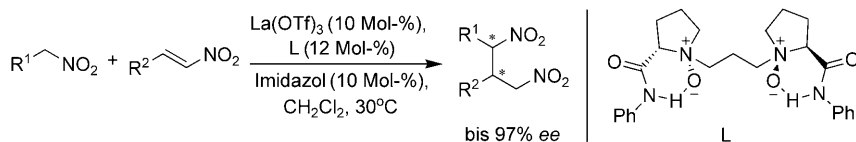
L. Zhao, C.-J. Li* **7183–7186**

Functionalizing Glycine Derivatives by
Direct C–C Bond Formation



Zweierlei Glycinderivate wurden durch
dehydrierende Kreuzkupplungen in α -
Stellung funktionalisiert. Dieses Verfahren

kuppelt Glycin effizient und unter sehr
milden Bedingungen mit Malonaten oder
Arylalkinen.



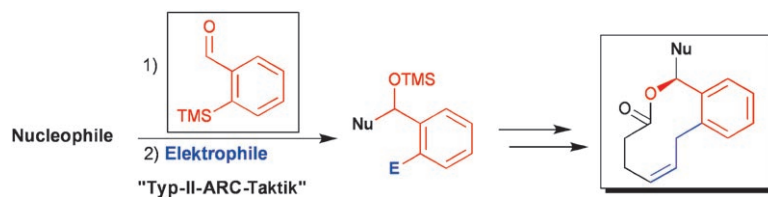
Eins kommt zum anderen: Ein chiraler La(OTf)_3 - N,N' -Dioxid-Komplex katalysiert die asymmetrische direkte Michael-Addition von Nitroalkanen an Nitroalkene. Die Reaktion liefert 1,3-Dinitroverbindungen

mit zwei Stereozentren unter milden Bedingungen in guten Ausbeuten und mit hohen Diastereo- und Enantioselektivitäten (d.r. 93:3, 97% ee; siehe Schema, Tf = Trifluormethansulfonyl).

Asymmetrische Katalyse

X. Yang, X. Zhou, L. Lin, L. Chang, X. Liu, X. Feng* **7187–7189**

Highly Enantioselective Direct Michael Addition of Nitroalkanes to Nitroolefins Catalyzed by $\text{La(OTf)}_3/N,N'$ -Dioxide Complexes



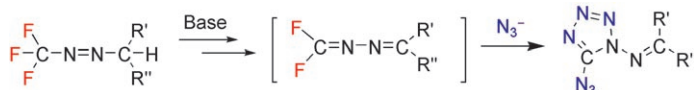
ARC de Triomphe: *Ortho*-TMS-Benzaldehyd ermöglicht die effiziente Mehrkomponentenvereinigung einer Vielzahl an Nucleophilen und Elektrophilen, unter anderem den ersten Pd-vermittelten ARC-Prozess vom Typ II. Eine Synthese-

sequenz als Beleg für das Konzept wurde entwickelt und für den Aufbau einer fokussierten Bibliothek „naturstoffartiger“ Verbindungen genutzt (siehe Schema). ARC: Anionen-Relais-Chemie.

Synthesemethoden

A. B. Smith, III,* W.-S. Kim, W. M. Wuest **7190–7194**

Ortho-TMS Benzaldehyde: An Effective Linchpin for Type II Anion Relay Chemistry (ARC)



N&Ns: Wenn Wasserstoff am α -Kohlenstoffatom vorliegt, wird die C-F-Bindung von Trifluormethylazoalkanen unter basischen Bedingungen aktiviert. Dabei entstehen Difluormethylen-Intermediate

mit konjugierten Doppelbindungen, die mit NaN_3 in guten Ausbeuten zu den entsprechenden 5-Azido-(1-dialkylimino)-tetrazolen reagieren.

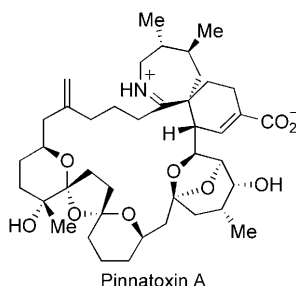
Synthesemethoden

T. Abe, G.-H. Tao, Y.-H. Joo, Y. Huang, B. Twamley, J. M. Shreeve* **7195–7198**

Activation of the C–F Bond: Transformation of $\text{CF}_3\text{N}=\text{N}-$ into 5-Azidotetrazoles



Ein vertrauter Ring: Die rutheniumkatalysierte Cycloisomerisierung eines Enins, das durch *exo*-selektive Diels-Alder-Reaktion mit einem α -Methylenlacton als Dienophil erhalten worden war, erwies sich als hocheffektiv für den Aufbau des 27-gliedrigen Carbocyclus von Pinnatoxin A. Die Totalsynthese wurde nach Bildung des siebengliedrigen cyclischen Imins durch selbstkatalysierte Dehydratisierung abgeschlossen.



Naturstoffsynthese

S. Nakamura,* F. Kikuchi, S. Hashimoto* **7199–7202**

Total Synthesis of Pinnatoxin A



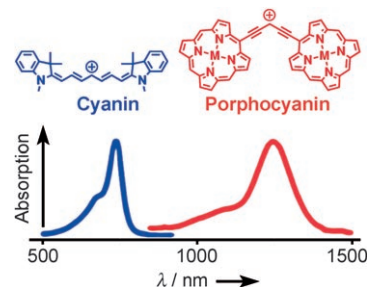
Nichtlineare optische Eigenschaften

K. J. Thorley, J. M. Hales, H. L. Anderson,*
J. W. Perry* 7203 – 7206



Porphyrin Dimer Carbocations with Strong Near Infrared Absorption and Third-Order Optical Nonlinearity

Jenseits des Sichtbaren: Im Carbokation eines Porphyrindimers findet eine effektive Delokalisierung über 18 konjugierte Bindungen statt. Das Platzieren des carbokationischen Zentrums zwischen zwei konjugierte Porphyrineinheiten verschiebt die Absorption in den Infrarotbereich und resultiert in außergewöhnlichen nichtlinearen optischen Eigenschaften.

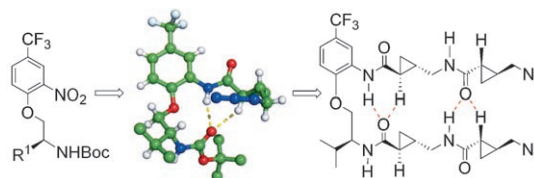


Foldamere

C. R. Jones, M. K. N. Qureshi,
F. R. Truscott, S.-T. D. Hsu, A. J. Morrison,
M. D. Smith* 7207 – 7210



A Nonpeptidic Reverse Turn that Promotes Parallel Sheet Structure Stabilized by C–H...O Hydrogen Bonds in a Cyclopropane γ -Peptide



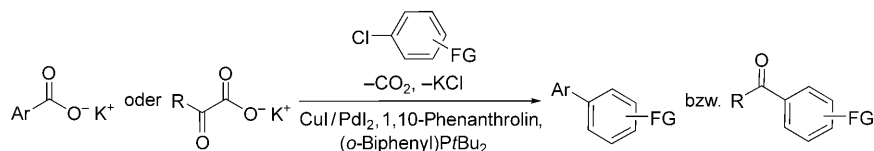
Kehrt, marsch! Ein von einer Aminosäure abgeleiteter Alkohol und ein Arylamid wurden zu einem Kehrenbaustein für Peptidkonformationen kombiniert. Cyclopropananaloge von Tetra- und Hexapep-

tiden bilden parallele Faltblattstrukturen, die durch C–H...O-Wasserstoffbrücken stabilisiert werden (siehe Schema). NMR-spektroskopische Studien bestätigen das Vorliegen von Wasserstoffbrücken.

Synthesemethoden

L. J. Gooßen,* B. Zimmermann,
T. Knauber 7211 – 7214

Pd/Cu-katalysierte decarboxylierende Kreuzkupplung von Arylchloriden und Kaliumcarboxylaten



Auch nichtaktivierte Arylchloride gehen decarboxylierende Kreuzkupplungen ein, wenn ein Katalysatorsystem aus CuI, 1,10-Phenanthrolin, PdI₂ und Di(*tert*-butyl)biphenylphosphan eingesetzt wird. Mit

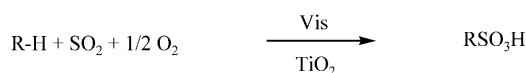
diesem System gelingen sowohl die Synthese von Biarylen aus Arenocarboxylaten als auch die Synthese von Arylketonen aus α -Oxocarbonsäuren (FG = funktionelle Gruppe; R = Aryl, Alkyl).

Alkanaktivierung

F. Parrino, A. Ramakrishnan,
H. Kisch* 7215 – 7217

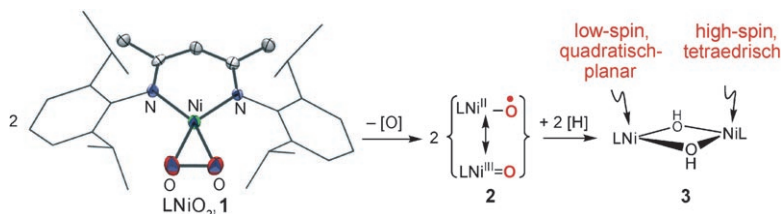


Sulfoxidation von Alkanen durch Halbleiterphotokatalyse



Die C-H-Aktivierung von Alkanen durch sichtbares Licht gelingt mit einem Halbleiter als Photokatalysator: Eine Mischung aus Titandioxid, Schwefeldioxid und Sau-

erstoff überführt Alkane unter Bestrahlung in die entsprechenden Sulfonsäuren (siehe Schema).



Radikal mild: Der erste bei Raumtemperatur isolierbare, strukturell charakterisierte Superoxonickel(II)-Komplex **1** mit quadratisch-planarem, vierfach koordiniertem Ni^{II}-Zentrum ist zu milden Sauerstoffübertragungen über das postu-

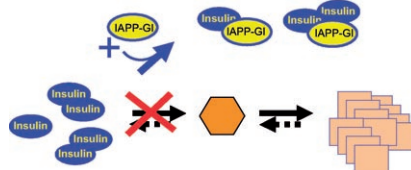
lierte Intermediat **2** in der Lage, das unter H-Abstraktion zum homovalenten Komplex **3** mit einem quadratisch-planar und einem tetraedrisch koordinierten Ni^{II}-Zentrum dimerisiert. L = CH{C(Me)N-2,6-*i*Pr₂C₆H₃}₂.

Superoxonickel-Komplexe

S. Yao, E. Bill, C. Milsman, K. Wieghardt, M. Driess* 7218 – 7221

Ein Side-on-Superoxonickel-Komplex [LNi(O₂)] mit quadratisch-planarem, vierfach koordiniertem Nickel(II)-Zentrum und seine Umwandlung in [LNi(μ-OH)₂NiL]

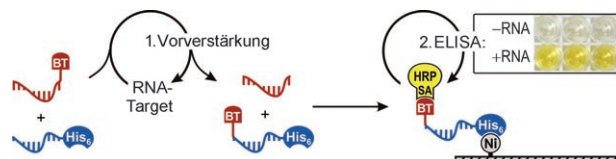
Ganz gezielt inhibiert das synthetische Peptid IAPP-GI die nichtnative Aggregation von Insulin, ohne dessen Funktion zu beeinträchtigen. Da dieses Peptid auch die Aggregation der amyloidogenen Schlüsselpeptide der Alzheimer-Krankheit und des Typ-2-Diabetes blockiert, ist es ein vielversprechender Kandidat für die Medikamentenentwicklung.



Inhibierung der Amyloidbildung

A. Velkova, M. Taterek-Nossol, E. Andreetto, A. Kapurniotu* 7222 – 7227

Amyloid-Kreuzwechselwirkung zur Inhibierung der Proteinaggregation, nicht aber der Proteinfunktion: Inhibierung der Insulinaggregation im nanomolaren Bereich durch ein IAPP-Mimetikum



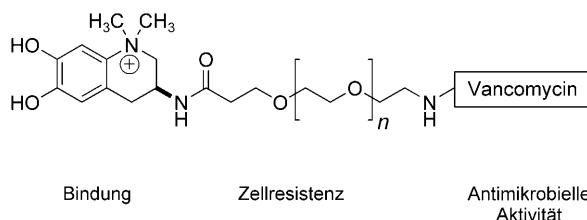
Ein starkes Signal: Der RNA-katalysierte Transfer eines Biotin-Reporters wurde genutzt, um das Signal eines Enzym-basierten Nucleinsäurenachweises zu verstärken und so dessen Empfindlichkeit zu erhöhen. Die Effizienz der Kombination

aus Vorverstärkung und kovalentem Anbinden des Biotin-Reporters belegt der Nachweis von 500 attomol einer HIV-RNA-Sequenz. Auch die Abhängigkeit der Transferreaktion von der Flexibilität am Reaktionszentrum wurde untersucht.

Nucleinsäurenachweis

T. N. Grossmann, L. Röglin, O. Seitz* 7228 – 7231

Target-katalysierte Transferreaktionen für den signalverstärkten RNA-Nachweis



Die Kraft der Zwei! Der im Bild gezeigte Naturstoffhybrid aus einem Siderophor und einem Antibiotikum, die durch eine Polyethylenglycolbrücke verbunden sind, ermöglicht durch ein einfaches Eintauchverfahren die Herstellung antimikrobieller

und zellresistenter Oberflächen. Der Anachelin-Siderophor (links) dient dabei der starken Bindung an TiO₂-Oberflächen, und Vancomycin ergibt die antimikrobielle Aktivität.

Naturstoffhybride

J.-Y. Wach, S. Bonazzi, K. Gademann* 7232 – 7235

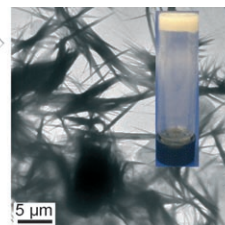
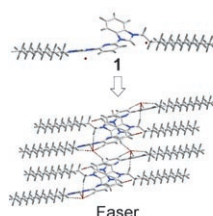
Antimikrobielle Oberflächen durch Naturstoffhybride

Phasentransferkatalyse

T. Tu,* W. Assenmacher, H. Peterlik,
G. Schnakenburg,
K. H. Dötz* 7236 – 7240



Pyridin-verbrückte
Benzimidazoliumsalze: Synthese,
Aggregation und Anwendung als
Phasentransferkatalysatoren

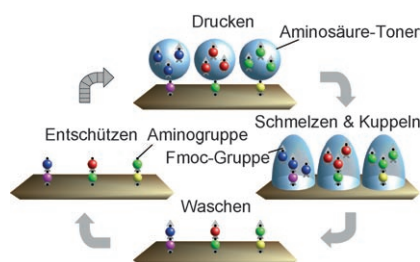


Einfach strukturierte Benzimidazoliumsalze können vielfältige polare organische Lösungsmittel gelieren. π -Stapelung, Wasserstoffbrücken und Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind wohl für die Selbstorganisation maßgeblich. Aus der

Einkristallstruktur des Gelators **1** wird ein Packungsmodell abgeleitet. Faseraggregate der Benzimidazoliumsalze in MeCN sind effiziente Phasentransferkatalysatoren (PTCs) für die N-Alkylierung.

Peptidlaserdrucker

V. Stadler,* T. Felgenhauer, M. Beyer,
S. Fernandez, K. Leibe, S. Güttler,
M. Gröning, K. König, G. Torralba,
M. Hausmann, V. Lindenstruth,
A. Nesterov, I. Block, R. Pipkorn,
A. Poustka, F. R. Bischoff,*
F. Breitling* 7241 – 7244



Peptidarrays mit einem Laserdrucker: Das „Einfrieren“ von aktivierten Aminosäurederivaten in festen Partikeln ermöglicht es einem Laserdrucker, diese „Synthesepakete“ in hoher Auflösung zu verdrucken. Die nachfolgende Kupplungsreaktion wird einfach durch das Schmelzen einer ganzen Schicht der zwanzig verschiedenen Aminosäurepartikel gestartet.



Kombinatorische Synthese von
Peptidarrays mit einem Laserdrucker



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 7050 – 7051

Stichwortregister 7246

Autorenregister 7247

Bezugsquellen A49

Vorschau 7249