



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

M. Mascali\*, E. B. Nikitin

Direct, High-Yield Conversion of Cellulose into Biofuel

P. García-Álvarez, D. V. Graham, E. Hevia, A. R. Kennedy, J. Klett,  
R. E. Mulvey,\* C. T. O'Hara, S. Weatherstone

Unmasking Representative Structures of TMP-Active Hauser and  
Turbo Hauser Bases

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. Friedman, 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

K. W. Eberhardt, C. L. Degen, A. Hunkeler, B. H. Meier\*

One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy with a  
Magnetic-Resonance Force Microscope

S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihée, D. Jiang\*

A Belt-Shaped, Blue-Luminescent and Semiconducting Covalent  
Organic Framework

N. Ziemert, K. Ishida, A. Liaimer, C. Hertweck,\* E. Dittmann\*

Ribosomal Synthesis of Tricyclic Depsipeptides in  
Bloom-Forming Cyanobacteria

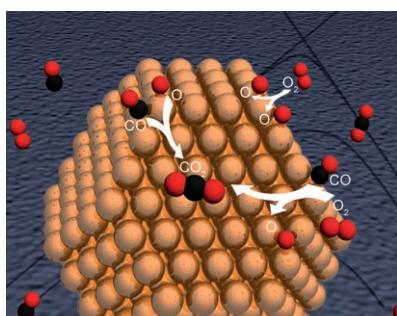
Candid Science VI

István Hargittai, Magdolna Hargittai

## Bücher

rezensiert von G. B. Kauffman,

L. M. Kauffman \_\_\_\_\_ 7498



**Nicht nur Gold allein:** Eine leistungsfähige Rechenmethode auf der Grundlage von Dichtefunktionaltheorie und kinetischer Modellierung könnte eine neue Ära der Nanopartikelkatalyse einleiten. Nicht nur Gold zeigt im nanoskaligen Bereich besondere Eigenschaften: Auch andere Edel- und Übergangsmetalle sollten bei vielen katalytischen Reaktionen ähnliche Effekte zeigen.

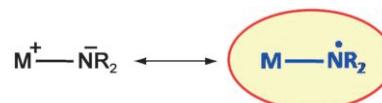
## Highlights

### Nanokatalyse

L. C. Grabow,  
M. Mavrikakis\* \_\_\_\_\_ 7500–7502

Nanokatalyse: Nach dem Goldrausch

**Unschuldig oder nicht?** Anders als die verbreitete valenzisomere Metallamid-form konnten Metallkomplexe von neutralen Aminylradikalen bis vor kurzem nicht isoliert werden. Einige neuere Veröffentlichungen diskutieren nun die Synthese und Strukturaufklärung solcher Metallkomplexe und die Eigenschaften der radikalischen Aminylliganden.



### Radikalische Liganden

R. G. Hicks\* \_\_\_\_\_ 7503–7505

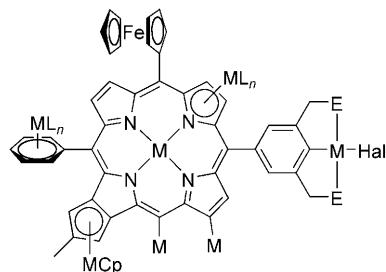
Metallkomplexe von Aminylradikalen

## Aufsätze

### Metallierte Porphyrine

B. M. J. M. Suijkerbuijk,  
R. J. M. Klein Gebbink\* — 7506–7532

Porphyrine mit metallorganischen Gruppen: Synthese und Anwendungen



**Im Ring und um den Ring herum:** Die Anknüpfung von metallorganischen Strukturelementen an Porphyrinsysteme hat zu vielen molekularen Metalloporphyrinen mit interessanten Eigenschaften geführt. Dieser Aufsatz befasst sich mit der Synthese und den vielfältigen Strukturen solcher Verbindungen.

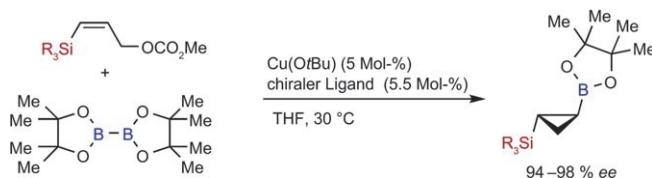
## Zuschriften

### Asymmetrische Cyclopropanierung

H. Ito,\* Y. Kosaka, K. Nonoyama,  
Y. Sasaki, M. Sawamura\* — 7534–7537



Synthesis of Optically Active Boron–Silicon Bifunctional Cyclopropane Derivatives through Enantioselective Copper(I)-Catalyzed Reaction of Allylic Carbonates with a Diboron Derivative



**Zweierlei Substituenten:** Die Kupfer(I)-katalysierte Reaktion von  $\gamma$ -silylierten Allylcarbonaten mit einem Diboran ergibt Cyclopropanederivate mit Bor- und Siliciumsubstituenten (siehe Schema). In Gegenwart eines chiralen Bisphosphan-

liganden kann die Umsetzung hoch enantioselektiv verlaufen. Der stereo-elektronische Einfluss der Silylgruppe bedingt eine ungewöhnliche Regioselektivität bei der Borylkupfer(I)-Addition an die C-C-Doppelbindung.

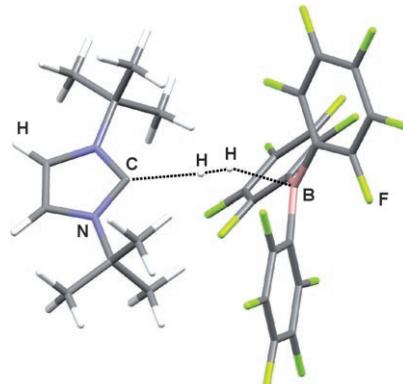
### $H_2$ -Aktivierung

D. Holschumacher, T. Bannenberg,  
C. G. Hrib, P. G. Jones,  
M. Tamm\* — 7538–7542



Heterolytic Dihydrogen Activation by a Frustrated Carbene–Borane Lewis Pair

**Ein Weg aus der Frustration:** Das „frustrierte“ Lewis-Paar aus dem sterisch anspruchsvollen Carben 1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-yliden und  $B(C_6F_5)_3$  eignet sich für die Aktivierung von C–O-, H–H- und C–H-Bindungen. Die langsame Umlagerung in ein anomales Carben–Boran-Addukt führt allerdings zur irreversiblen Bildung einer starken B–C-Bindung und eröffnet dem System einen Ausweg aus der Frustration auf Kosten der Aktivität.

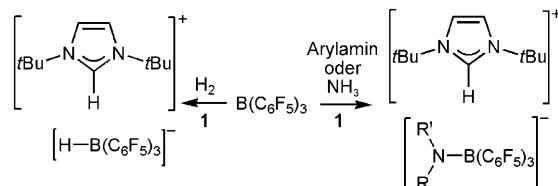


### $H_2$ -Aktivierung

P. A. Chase, D. W. Stephan\* — 7543–7547

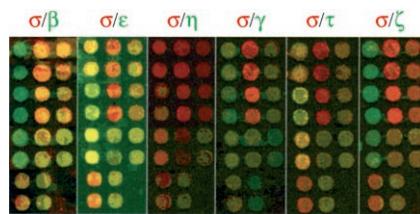
Hydrogen and Amine Activation by a Frustrated Lewis Pair of a Bulky N-Heterocyclic Carbene and  $B(C_6F_5)_3$

**Die Größe ist wichtig:** Das frustrierte Lewis-Paar, das aus  $B(C_6F_5)_3$  und dem sterisch anspruchsvollen N-heterocyclischen Carben  $N,N'$ -*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (**1**) entsteht, spaltet Diwasserstoff heteroly-



tisch zum Imidazoliumborat (links im Schema) und Amin-N–H-Bindungen unter Bildung von Aminoboratsalzen (rechts) oder Aminoboranen.

**Spezifizieren von 14-3-3:** Ein fragmentbasierter kombinatorischer Peptid-Mikroarray erzeugt affinitätsbasierte Fingerprints von sieben Säuger-14-3-3-Isoformen. Motive mit hoher Affinität für die hoch homologen Isoformen wurden identifiziert. Wahrscheinliche 14-3-3 $\sigma$ -spezifische Peptide wurden zudem durch radiometrisches Zwei-Farben-Screening identifiziert (siehe Bild).



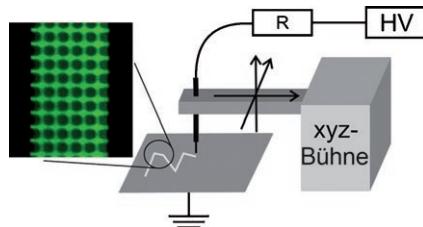
### Peptid-Mikroarrays

C. H. S. Lu, H. Sun, F. B. Abu Bakar, M. Uttamchandani, W. Zhou, Y.-C. Liou, S. Q. Yao\* **7548–7551**



Rapid Affinity-Based Fingerprinting of 14-3-3 Isoforms Using a Combinatorial Peptide Microarray

**Gemusterte Chips:** Organische selbstorganisierte Monoschichten auf Si/SiO<sub>2</sub>-Oberflächen werden mithilfe einer elektrischen Entladung zwischen einer Spalte und dem Siliciumsubstrat erzeugt (siehe Bild). Die apparativ einfache Methode ermöglicht die schnelle Musterbildung auf ebenen, gebogenen und texturierten Oberflächen und wird zur Herstellung von Mikrofluidikstrukturen für die mikrochip-basierte massenspektrometrische Wirkstoffanalyse genutzt.

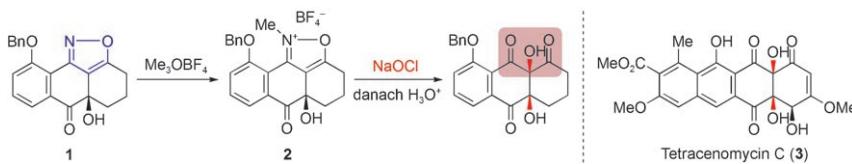


### Musterbildung auf Oberflächen

N. M. Suni, M. Haapala, A. Mäkinen, L. Sainiemi, S. Franssila, E. Färm, E. Puukilainen, M. Ritala, R. Kostiainen\* **7552–7555**



Selective Surface Patterning with an Electric Discharge in the Fabrication of Microfluidic Structures



**Nur zwei Schritte** sind für die neuartige Oxidation von Isoxazolen notwendig. Die stereokontrollierte Einführung einer angulären *cis*-Diol-Einheit in polyketidartige polycyclische Naturstoffe wie **3**

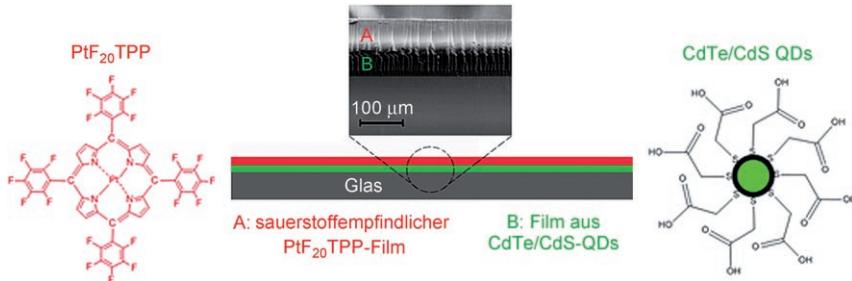
gelingt durch a) die N-Methylierung des Isoxazols **1**, b) die stereoselektive Epoxidierung des Isoxazoliumsalzes **2** mit Natriumhypochlorit und anschließende Hydrolyse. Bn = Benzyl.

### Oxidation von Heteroarenen

H. Takikawa, A. Takada, K. Hikita, K. Suzuki\* **7556–7559**



Formation of  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -diketones through Hydroxylation of Isoxazolium Salts: Stereoselective Approach to Angular *cis*-Diols in Polycyclic Systems



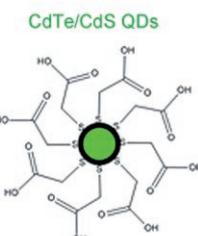
### Sauerstoffsensoren

X. Wang, X. Chen,\* Z. Xie, X. Wang **7560–7563**

Reversible Optical Sensor Strip for Oxygen

**Man sieht rot:** Mit einem optischen Sensor auf der Grundlage von CdTe-Quantenpunkten (QDs) und [meso-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato]-platin(II) ( $\text{PtF}_{20}\text{TPP}$ ;  $\lambda_{\text{em,max}} = 648 \text{ nm}$ , rot)

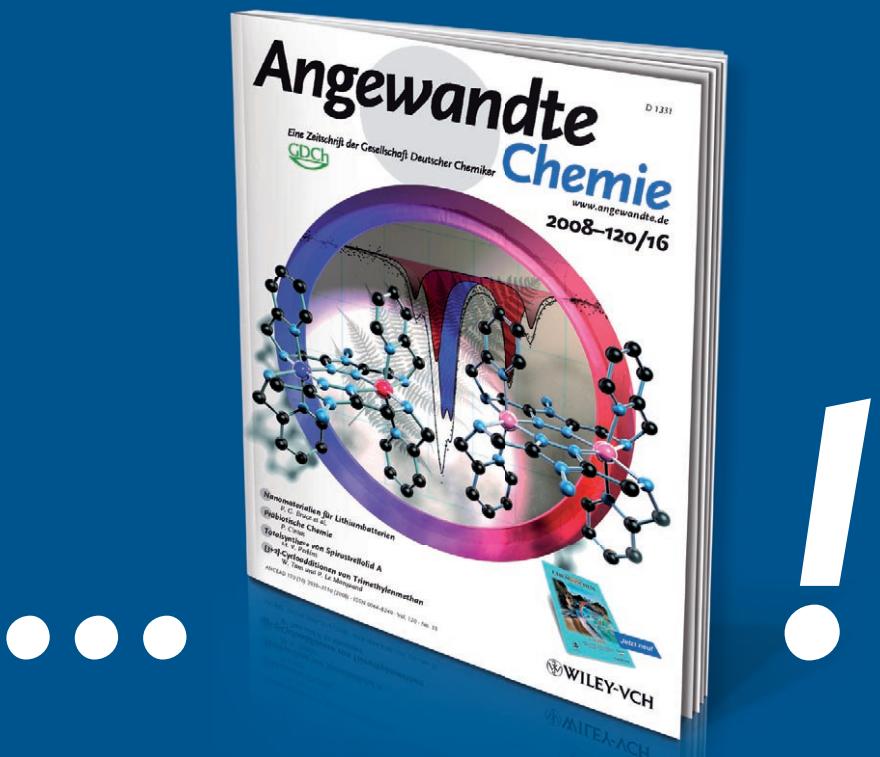
gelingt sowohl die kolorimetrische als auch die quantitative Sauerstoffbestimmung. Der Sensorstreifen reagiert reversibel und kann wiederverwendet werden.



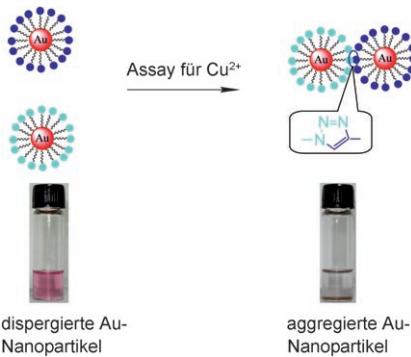
# Unglaublich

## LESER FREU NDL

I C H



Ein ansprechendes **Titelbild**, ein übersichtliches **Inhaltsverzeichnis**, sorgfältig ausgewählte und kompetent redigierte Beiträge verleihen der *Angewandten Chemie* ihren einzigartigen Charakter. Fast 20 Chemiker sowie acht weitere Redaktions- und Herstellungsmitarbeiter sorgen Woche für Woche für leserfreundliche Hefte und täglich für neue Beiträge online.

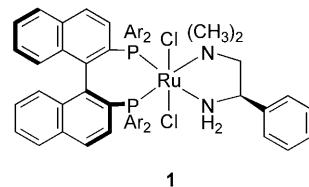
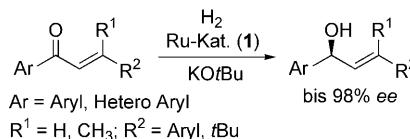


**Nur ein Klick, und die Farbe ist weg:** In Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$  mit Natriumascorbat als Reduktionsmittel aggregieren Gold-nanopartikel mit Azid- und Alkin-Endgruppen in einer  $\text{Cu}^{\text{l}}$ -katalysierten Klick-Reaktion. Der Prozess lässt sich mit bloßem Auge ohne Zuhilfenahme von irgendwelchen Geräten verfolgen.

### Klick-Chemie

Y. Zhou, S. Wang, K. Zhang,  
X. Jiang\* ————— 7564–7566

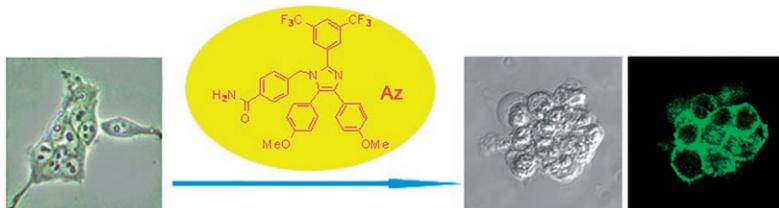
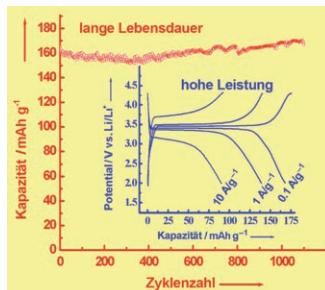
Visual Detection of Copper(II) by Azide- and Alkyne-Functionalized Gold Nanoparticles Using Click Chemistry



**Unter Basenzusatz** katalysiert  $[\text{RuCl}_2\{(\text{S})\text{-Tol-binap}\}\{(\text{R})\text{-dmapen}\}]$  (**1**, siehe Schema, Ar = 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) in 2-Propanol die hoch enantioselektive Hydrierung von Arylvinylketonen. Die Allylalkohole werden

in guten Ausbeuten erhalten, und die Bildung gesättigter Ketone und Alkohole lässt sich durch Zugabe von Triphenylphosphan im Bedarfsfall verhindern.

**Auf ein langes Leben:** Ein  $\text{LiFePO}_4$ -Kohlenstoff-Komposit, bestehend aus einem hochkristallinen, 20–40 nm großen  $\text{LiFePO}_4$ -Kern und einer 1–2 nm dicken Semigraphit-Schale, ergibt hohe Batterieleistungen bei sehr langer Zykluslebensdauer (siehe Diagramm). Die verwendete Synthesemethode kann auf die Herstellung anderer Materialien wie  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Kohlenstoff- und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Kohlenstoff-Komposite übertragen werden.



**Ein zellbasiertes Screening** mit Annexin V als Färbemittel identifizierte Annexin V (Az; siehe Schema) als ein Imidazolderivat, das Apoptose auslöst. Az bindet an Hsc70 und Hsp70 (antiapoptotische

Chaperonproteine) mit Dissoziationskonstanten von 0.21 bzw. 0.14  $\mu\text{M}$  und inhibiert so deren Funktion. Somit zeigt Az Antitumoraktivität und ist daher ein potenzielles Krebstherapeutikum.

### Lithiumbattieren

Y. G. Wang, Y. R. Wang, E. Hosono,  
K. X. Wang, H. Zhou\* ————— 7571–7575

The Design of a  $\text{LiFePO}_4/\text{Carbon}$  Nanocomposite With a Core–Shell Structure and Its Synthesis by an In Situ Polymerization Restriction Method

### Bioorganische Chemie

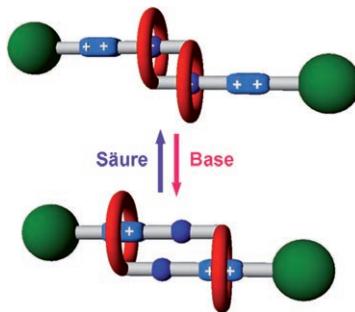
D. R. Williams, S.-K. Ko, S. Park, M.-R. Lee,  
I. Shin\* ————— 7576–7579

An Apoptosis-Inducing Small Molecule That Binds to Heat Shock Protein 70

## Verzahnte Moleküle

J. Wu, K. C.-F. Leung, D. Benítez, J.-Y. Han,  
S. J. Cantrill, L. Fang,  
J. F. Stoddart\* — 7580–7584

An Acid–Base-Controllable [c2]Daisy Chain

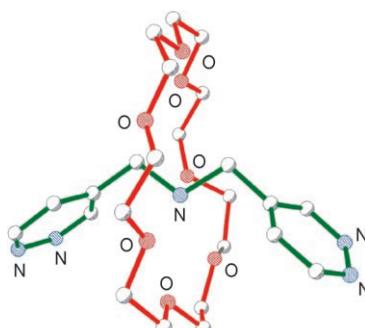


**Mal lang, mal kurz:** Ein bistabiler molekularer Muskel auf der Basis eines Janus-artigen „Doppel“-[2]Rotaxans ist das Ergebnis einer templatgesteuerten Selbstorganisation. Bei Änderung des pH-Werts gleiten die beiden identischen, zueinander passenden Komponenten mithilfe terminaler Kronenetherseinheiten aneinander entlang, was ein Verlängern und Verkürzen des Moleküls zur Folge hat.

## Supramolekulare Chemie

C.-C. Hsu, N.-C. Chen, C.-C. Lai, Y.-H. Liu,  
S.-M. Peng, S.-H. Chiu\* — 7585–7588

Solvent-Free Synthesis of the Smallest Rotaxane Prepared to Date

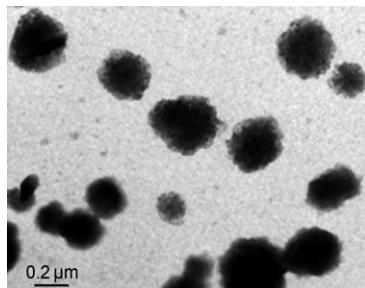


**Klein und fein:** Das auf  $\text{SiO}_2$  gebildete [2]Pseudorotaxan aus Dipropargylammonium-tetrafluoroborat und dem Kronenether [21]Krone-7 wurde in einem Kugelmahlverfahren mit 1,2,4,5-Tetrazin-Stoppern verschlossen (siehe Röntgenstrukturanalyse). Nach dieser effizienten lösungsmittelfreien Reaktion konnte das kleinste bekannte [2]Rotaxan in 81% Ausbeute isoliert werden.

## Zellerkennung

K. Cai,\* Y. Hu, Z. Luo, T. Kong, M. Lai,  
X. Sui, Y. L. Wang, L. Yang,  
L. H. Deng — 7589–7591

Cell-Specific Gene Transfection from a Gene-Functionalized Poly( $\text{D,L}$ -lactic acid) Substrate Fabricated by the Layer-by-Layer Assembly Technique



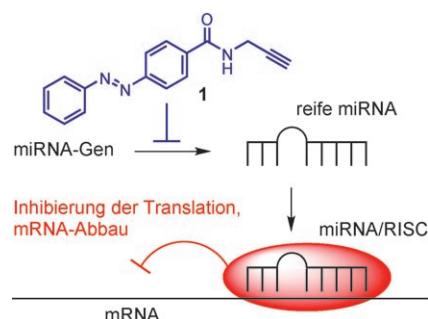
**Die Oberfläche gibt den Ausschlag:** Beim Zerfall einer Mehrschichtstruktur entstehen galactosylierte Chitosan-(DNA-Plasmid)-Komplexe (siehe Bild), die von Zellen aufgenommen werden. Dies ließ sich nutzen, um eine spezifische oberflächeninduzierte Zellerkennung und eine In-situ-Gentransfektion zu erreichen.

## Medizinische Chemie

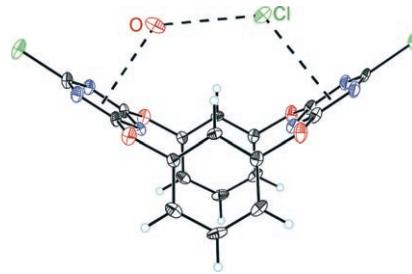
K. Gumireddy, D. D. Young, X. Xiong,  
J. B. Hogenesch, Q. Huang,\*  
A. Deiters\* — 7592–7594

Small-Molecule Inhibitors of MicroRNA miR-21 Function

**Kurz, aber wichtig:** microRNAs (miRNAs) spielen bei der Genregulierung eine bedeutende Rolle. Moleküle wie **1**, die die miRNA-Funktion verändern (siehe Schema), wurden in einem Zellscreening nach Inhibitoren des miRNA-Wegs identifiziert. Solche Verbindungen sollten bei der Aufklärung detaillierter Mechanismen der miRNA-Wirkung hilfreich sein und könnten als Leitstrukturen für die Entwicklung neuer Therapeutika dienen.



**Feineinstellbar** ist die  $\pi$ -elektronenarme Spalte von 1,3-dichlorsubstituiertem Tetraoxacalix[2]aren[2]triazin für nichtkovalente Wechselwirkungen mit den Halogeniden  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  sowie mit den freien Elektronenpaaren von Wasser, die zur Bildung ternärer Komplexe im festen Zustand führen (siehe Struktur, N blau). In Lösung bildet das Wirtmolekül nach einem anderen Mechanismus Komplexe mit Fluorid, die einen  $K_a$ -Wert (1:1)  $> 4000 \text{ M}^{-1}$  haben.



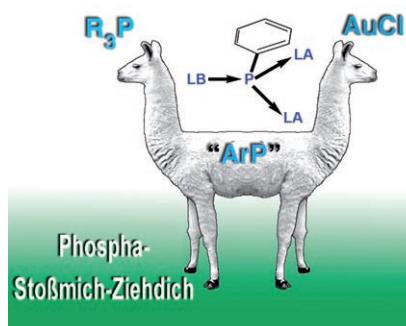
### Wirt-Gast-Komplexe

D.-X. Wang, Q.-Y. Zheng, Q.-Q. Wang,  
M.-X. Wang\* ————— 7595–7598

Halide Recognition by Tetraoxacalix[2]-arene[2]triazine Receptors: Concurrent Noncovalent Halide- $\pi$  and Lone-pair- $\pi$  Interactions in Host–Halide–Water Ternary Complexes



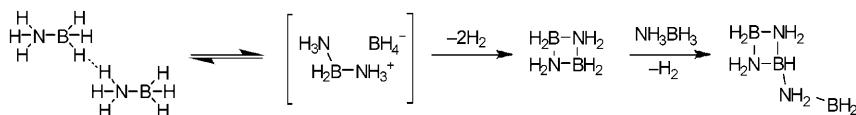
**Anders als Doktor Dolittles Stoßmich-Ziehdich** ist die Push-pull-Stabilisierung von Phosphinidenen real:  $[\text{ArP}(\text{AuCl})_2\text{PMe}_3]$ -Spezies ( $\text{Ar}=\text{Aryl}$ ) sind Phosphiniden ( $\text{RP}$ ), die gleichzeitig mit Lewis-Säuren (LA) und mit Lewis-Basen (LB) zu Addukten zusammenlagern (siehe Bild). Die Addukte haben längere P-P-Bindungen und sind stabiler als rein basenstabilisierte Phosphinidene.



### Phosphanylidene

D. V. Partyka, M. P. Washington,  
J. B. Updegraff III, R. A. Woloszynek,  
J. D. Protasiewicz\* ————— 7599–7602

Synergistic Binding of Both Lewis Acids and Bases to Phosphinidenes



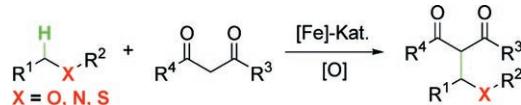
**Zukunftsperspektiven:** In-situ- $^{11}\text{B}$ - und Ex-situ- $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie wurden genutzt, um die Zersetzung des Ammonium-Boran-Addukts ( $\text{AB}$ ), eines potentiellen Wasserstoffspeichers, zu untersuchen. Die Reaktion ist zweiter Ordnung bezüg-

lich  $\text{AB}$  und hat eine Aktivierungsbarriere von  $(25 \pm 2) \text{ kcal mol}^{-1}$ . Diese Reaktionskinetik hat Folgen für den Einsatz von hochkonzentrierten  $\text{AB}$ -Lösungen für die Speicherung von Wasserstoff.

### Wasserstoffspeicherung

W. J. Shaw,\* J. C. Linehan, N. K. Szymczak,  
D. J. Heldebrant, C. Yonker,  
D. M. Camaioni, R. T. Baker,  
T. Autrey\* ————— 7603–7606

In Situ Multinuclear NMR Spectroscopic Studies of the Thermal Decomposition of Ammonia Borane in Solution



**Eisen + Oxidans bringen es zustande:** Die meisten Naturstoffe, Pharmazeutika und Materialien enthalten Heteroatome. Die Synthese solcher Verbindungen durch direkte C-H-Funktionalisierung ist beson-

ders wünschenswert. Die Titelreaktion eröffnet nun einen einfachen und effizienten Weg, der von 1,3-Dicarbonylverbindungen ausgeht (siehe Schema).

### Synthesemethoden

Z. Li,\* R. Yu, H. Li ————— 7607–7610

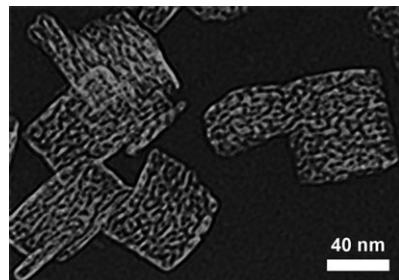
Iron-Catalyzed C–C Bond Formation by Direct Functionalization of C–H Bonds Adjacent to Heteroatoms



## Übergangsphasen von Aluminiumoxid

Z. Zhang, T. J. Pinnavaia\* — 7611–7614

Mesostructured Forms of the Transition Phases  $\eta$ - and  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

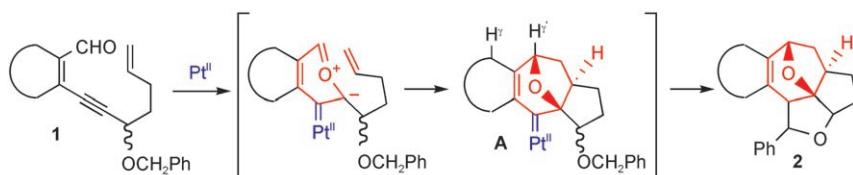


An einem Tensidtemplat werden mesostrukturierte Formen der Übergangsphasen  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhalten. In Bezug auf die Oberfläche und die Porengrößenverteilung sind die neuartigen Strukturen bekannten Aluminiumoxidformen überlegen. Das TEM-Bild von mesostrukturiertem  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigt die unregelmäßigen Kanäle.

## Synthesemethoden

C. H. Oh,\* J. H. Lee, S. J. Lee, J. I. Kim, C. S. Hong — 7615–7617

Intramolecular Huisgen-Type Cyclization of Platinum-Bound Pyrylium Ions with Alkenes and Subsequent Insertion into a Benzylic C–H Bond



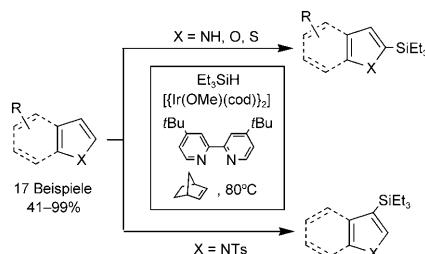
Wege zu Polycyclen: Eine platinkatalysierte [3+2]-Cycloaddition der Eninale **1**, deren Seitenketten eine zusätzliche C=C-Bindung enthalten, ergibt tetracyclische Platincarbenkomplexe **A**, die anschlie-

ßend durch eine C-H-Insertion in  $\delta$ -Stellung in die komplexen Strukturen **2** übergehen. Diese Polycyclen und verwandte Produkte der Titelreaktion sind anderweitig nur schwer herstellbar.

## Synthesemethoden

B. Lu, J. R. Falck\* — 7618–7620

Efficient Iridium-Catalyzed C–H Functionalization/Silylation of Heteroarenes

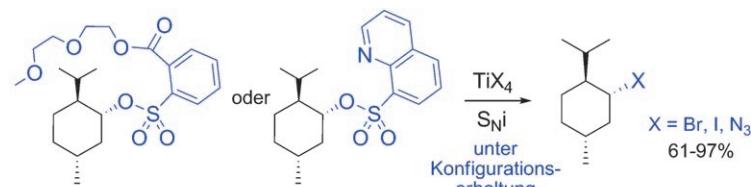


Selektive Silylierung: Die effiziente iridiumkatalysierte C-H-Funktionalisierung von zahlreichen N-, S- und O-Heteroarenen, auch von Indolen mit unsubstituiertem N-Atom, verläuft hoch regioselektiv und wird durch 2-Norbornen vermittelt (siehe Schema; cod = Cyclooctadien, Ts = *p*-Toluolsulfonyl).

## Synthesemethoden

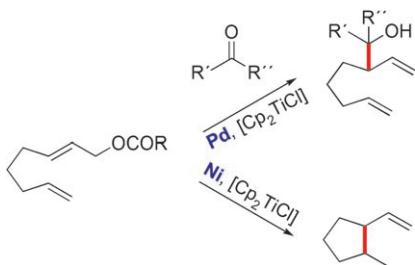
S. D. Lepore,\* D. Mondal, S. Y. Li, A. K. Bhunia — 7621–7624

Stereoretentive Halogenations and Azidations with Titanium(IV) Enabled by Chelating Leaving Groups



Titan in zentraler Rolle: Alkylbromide, -iodide und erstmals auch Azide sind unter Konfigurationserhaltung aus Sulfonyaten zugänglich. Entscheidend für diese neuen Titan(IV)-vermittelten Reaktionen ist der Einsatz von Abgangsgruppen mit

nucleophilen Substituenten, die eine chelatisierende Bindung an die Lewis-Säure im Übergangszustand ermöglichen und dadurch einen  $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$ -Mechanismus begünstigen.

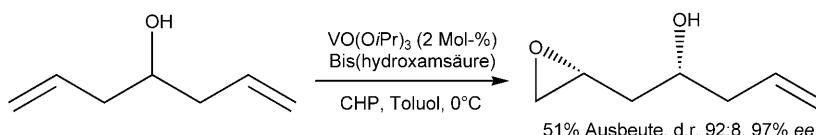


**Kombiniere:** Pd oder Ni wurden zusammen mit Titanocen(III)-Komplexen für selektive Allylierungen von Carbonylverbindungen bzw. Alkenen eingesetzt. Die Pd/Ti-katalysierte Allylierung von Ketonen verläuft diastereoselektiv unter milden Bedingungen, während Ni/Ti-vermittelte Cyclisierungen mehrfach alkalierte Carbo- und Heterocyclen mit hervorragender Regio- und Stereoselektivität liefern.

## Synthesemethoden

A. G. Campaña, B. Bazdi, N. Fuentes,  
R. Robles, J. M. Cuerva,\* J. E. Oltra,\*  
S. Porcel,  
A. M. Echavarren\* **7625–7629**

Divergent Titanium-Mediated Allylations with Modulation by Nickel or Palladium



**Desymmetrisierung leicht gemacht:** Die Substratbreite der vanadiumkatalysierten Epoxidierung wurde erweitert; nun können nicht nur Allylalkohole, sondern

auch Homoallylalkohole mithilfe von Vanadium-Bis(hydroxamsäure)-Komplexen desymmetrisiert werden (siehe Schema; CHP = Cumolhydroperoxid).

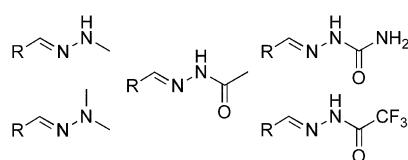
## Asymmetrische Katalyse

Z. Li, W. Zhang,  
H. Yamamoto\* **7630–7632**

Vanadium-Catalyzed Enantioselective Desymmetrization of *meso* Secondary Allylic Alcohols and Homoallylic Alcohols



Hydrolysestabilität:



**O toppt N, nicht aber N<sup>+</sup>:** Hydrazone und Oxime sind gängige, doch leicht hydrolysierbare Verbindungen. Die Hydrolysestabilitäten isostruktureller Hydrazone und von einem Oxim wurden bei pH 5.0–9.0 untersucht. Die Geschwindigkeits-

konstante der säurekatalysierten Hydrolyse war beim Oxim fast 10<sup>3</sup>-mal kleiner als bei einfachen Hydrazonen, und ein Trialkylhydrazoniumion (durch Kondensation gebildet) war noch stabiler als das Oxim.

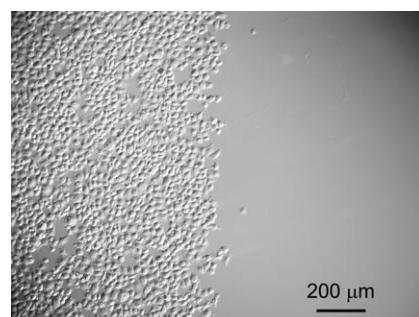
## Stabilitätsunterschiede

J. Kalia, R. T. Raines\* **7633–7636**

Hydrolytic Stability of Hydrazones and Oximes



**Zeit- und ortsgebunden:** Die Zelladhäsion auf einer photoresponsiven Kulturschale lässt sich raumzeitlich photosteuern, wenn diese mit einem photoaktivierbaren Zelladhäsionsmotiv – einem nitrobenzyl-substituierten Argin-Glycin-Aspartat-Peptid – funktionalisiert ist. Die Photolyse der Schale spaltet die Nitrobenzylgruppen ab und setzt so das aktive Peptid frei, an das sich HeLa-Zellen heften können (siehe Mikrograph; die linke Hälfte wurde bestrahlt).



200 µm

## Zelladhäsion

Y. Ohmuro-Matsuyama,  
Y. Tatsu\* **7637–7639**

Photocontrolled Cell Adhesion on a Surface Functionalized with a Caged Arginine-Glycine-Aspartate Peptide

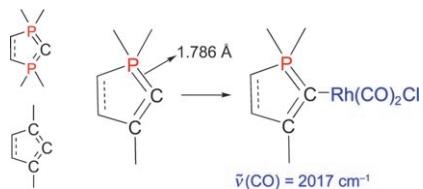


## Cyclische Heteroallene

M. Asay, T. Kato, N. Saffon-Merceron,  
F. P. Cossío, A. Baceiredo,\*  
G. Bertrand\* **7640–7643**

Synthesis and Ligand Properties of a Stable Five-Membered-Ring Vinylideneephosphorane

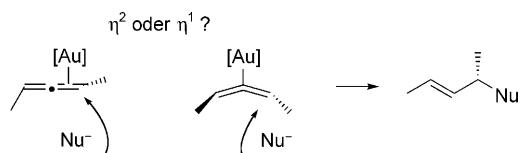
**Guter Kompromiss:** Ein cyclisches Vinylidenphosphoran – verwandt mit Carbodi-phosphoranan und Carbodicarbenen (gebogenen Allenen) – ist bei Raumtemperatur stabil und konnte isoliert werden (siehe Schema). Wegen der deutlich längeren Phosphor-Ylid-Bindung als in acyclischen Analoga ist das freie Elektronenpaar am Kohlenstoffatom gut zugänglich, und die Spezies bildet als stark elektro-nenschiebender Ligand sehr stabile Übergangsmetallkomplexe.



## Goldkatalyse

V. Gandon,\* G. Lemière, A. Hours,  
L. Fensterbank,\*  
M. Malacia\* **7644–7648**

The Role of Bent Acyclic Allene Gold Complexes in Axis-to-Center Chirality Transfers



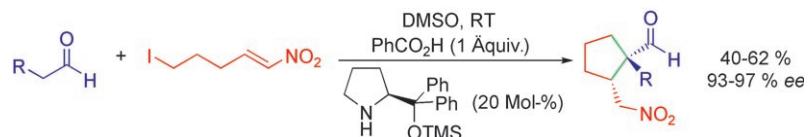
**Die Aktivierung von Allenen** durch Goldkomplexe ([Au], siehe Schema) für einen nucleophilen Angriff geht oft mit einem Chiralitätstransfer von einer Chiralitätsachse auf ein Chiralitätszentrum einher.

Die stereochemische Information bleibt nicht nur bei der Bildung von  $\eta^2$ -Allenkomplexen, sondern auch bei der Entstehung gewinkelten  $\eta^1$ -Allenkomplexe erhalten.

## Organokatalyse

D. Enders,\* C. Wang,  
J. W. Bats **7649–7653**

Organokatalytische asymmetrische Dominoreaktionen: eine Kaskade aus Michael-Addition und Aldehyd- $\alpha$ -Alkylierung



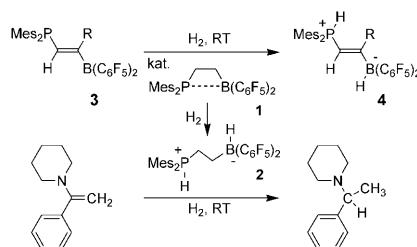
Einen direkten Zugang zu cyclischen  $\gamma$ -Nitroaldehyden mit einem vollständig aus Kohlenstoffatomen bestehenden, quartären Stereozentrum eröffnet eine neue organokatalytische diastereo- und enan-

tioselektive Kaskade aus Michael-Addition und Aldehyd- $\alpha$ -Alkylierung (siehe Schema). Die entsprechenden  $\gamma$ -Aminosäuren sind in zwei Stufen zugänglich.

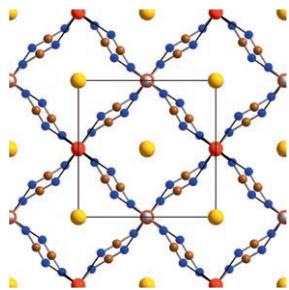
## $H_2$ -Aktivierung

P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange,  
G. Kehr, R. Fröhlich,  
G. Erker\* **7654–7657**

Metalfreie katalytische Hydrierung von Enaminen, Iminen und konjugierten Phosphinoalkenylboranen



**Frustbewältigung:** Der metallfreie Wasserstoffaktivator **1** katalysiert die ungewöhnliche P/B-Hydrierung des „frustrierten“ Lewis-Paars **3**, das unter den Reaktionsbedingungen selbst nicht mit  $H_2$  reagiert, und liefert das zwitterionische Produkt **4**. Das System **1/2** (5 Mol-%) katalysiert auch die Hydrierung eines sperrigen Ketimins und von Enaminen unter milden Bedingungen (2.5 bar  $H_2$ ) zu den entsprechenden Aminen.



**Modulierbare Netzwerke:** Die Tetracyanamidosilicate ASE $[Si(CN_2)_4]$  entstehen durch Festkörpermetathesereaktionen und enthalten das neuartige  $[Si(CN_2)_4]^{4-}$ -Ion. Bedingt durch die Alkalimetallionen ( $A=K$  oder  $Rb$ ) entstehen orthorhomatische bzw. tetragonale Netzwerkstrukturen, in denen die Seltenerdionen verschiedenartig verzerrte trigonal-dodekaedrische Umgebungen haben. Gezeigt ist die Kristallstruktur von  $RbLa[Si(CN_2)_4]$  ( $Rb$  gelb, La rot, Si grau, C braun, N blau).

### Festkörperreaktionen

J. Glaser, H.-J. Meyer\* — 7658–7661

Multilaterale Festkörpermetathesereaktionen zur Herstellung von Materialien mit Heteroanionen: das  $[Si(CN_2)_4]^{4-}$ -Ion

### tumorassoziiertes MUC1-Antigen



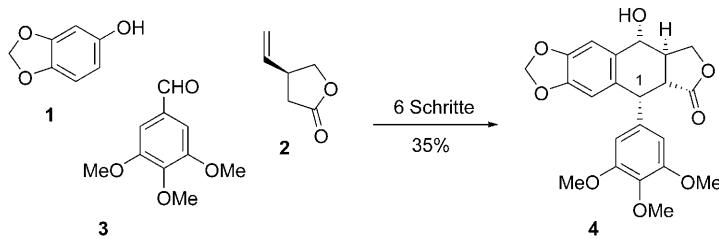
**Selektive Impfreaktion:** Die gezeigte, vollsynthetische Vakzine mit einem Glycopeptidantigen aus dem tumorassoziierten Mucin MUC1 und einem immunstimulierenden T-Zellepitop aus Ovalbumin ( $R^1, R^2 = H$ ,  $T_N$ ) löst in transgenen Mäusen eine hochspezifische humorale

Immunantwort aus. Der induzierte Antikörper reagiert nur mit dem Glycopeptidantigen selbst und mit Analoga, die weitere tumorassoziierte  $T_N$ -Antigen-Monosaccharide in der gleichen Peptidsequenz tragen.

### Synthetische Vakzine

U. Westerlind, A. Hobel, N. Gaidzik, E. Schmitt, H. Kunz\* — 7662–7667

Synthetische Vakzine aus tumorassoziierten MUC1-Glycopeptidantigenen und einem T-Zellepitop für die Induzierung einer hochspezifischen humoralen Immunantwort



Ohne große Umschweife werden in drei C-C-Verknüpfungsreaktionen die Bausteine **1–3** zum enantiomerenreinen Naturstoff  $(-)$ -Podophyllotoxin (**4**) zusammengefügt. In der Schlüsselreaktion, einer

diastereoselektiven Fe<sup>III</sup>-katalysierten intermolekularen Friedel-Crafts-Alkylierung, wird das stereogene Zentrum an C1 aufgebaut.

### Naturstoffsynthese

D. Stadler, T. Bach\* — 7668–7670

Kurze stereoselektive Synthese von  $(-)$ -Podophyllotoxin durch eine intermolekulare Eisen(III)-katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierung



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

**Die Septemberhefte 2008 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:**  
**Heft 35: 18. August · Heft 36: 25. August · Heft 37: 27. August · Heft 38: 3. September**

Angewandte Chemie

WILEY InterScience® DISCOVER SOMETHING GREAT

„Hot Papers“ werden von der Redaktion wegen ihrer Bedeutung für ein aktuelles Gebiet der Chemie ausgewählt. Eine Vorschau mit den Inhaltsverzeichniseinträgen dieser Artikel finden Sie auf der Homepage der *Angewandten Chemie* unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) in Wiley InterScience.

Alle Beiträge in der *Angewandten Chemie* erscheinen online mehrere Wochen vor dem gedruckten Heft. Sie finden Sie unter dem Link „EarlyView“ auf der Angewandten-Homepage in Wiley InterScience.

# Angewandte

## Service

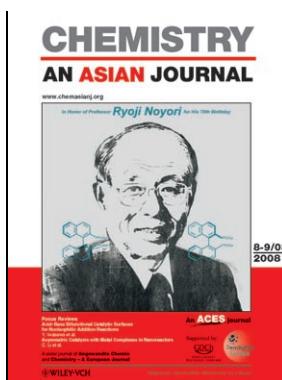
Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der *Angewandten* — 7496–7497

Stichwortregister — 7672

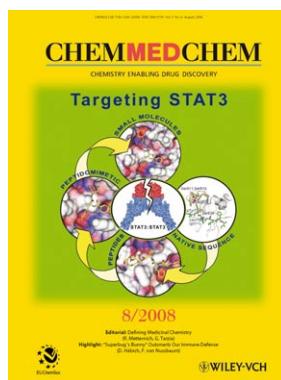
Autorenregister — 7673

Vorschau — 7675

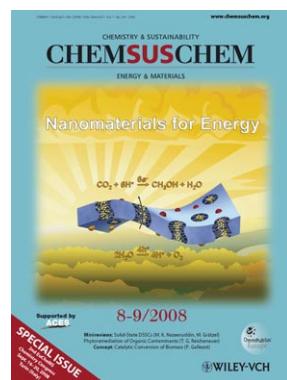
### Weitere Informationen zu:



[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



[www.chemmedchem.org](http://www.chemmedchem.org)



[www.chemsuschem.org](http://www.chemsuschem.org)