



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

K. Tedsree, A. T. Kong, S. C. Tsang*

Formate as a Surface Probe for Ru Nanoparticles in Liquid ^{13}C NMR Spectroscopy

A. Asati, S. Santra, C. Kaittanis, S. Nath, J. M. Perez*

Oxidase-Like Activity of Polymer-Coated Cerium Oxide Nanoparticles

K. M. Gericke, D. I. Chai, N. Bieler, M. Lautens*

The Norbornene Shuttle: Multicomponent Domino Synthesis of Tetrasubstituted Helical Alkenes through Multiple C–H Functionalization

J.-Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fässler*

[Co@Ge₁₀]³⁻: An Intermetalloid Cluster with an Archimedean Pentagonal Prismatic Structure

A. Mukherjee, M. Martinho, E. L. Bominaar, E. Münck,* L. Que Jr.* Shape-Selective Interception by Hydrocarbons of the O₂-Derived Oxidant of a Biomimetic Nonheme Iron Complex

A. Katranidis, D. Atta, R. Schlesinger, K. H. Nierhaus, T. Choli-Papadopoulou, I. Gregor, M. Gerrits, G. Büldt,* J. Fitter* Fast Biosynthesis of Green Fluorescent Protein Molecules—A Single-Molecule Fluorescence Study

Jun-ichi Yoshida

Autoren-Profile

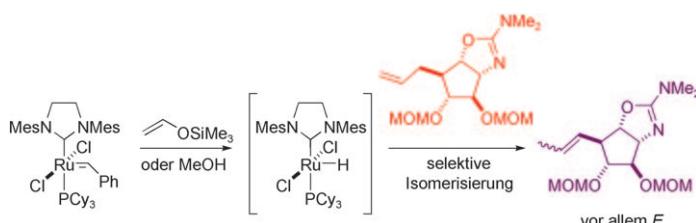
1029

Highlights

Olefinisomerisierung

T. J. Donohoe,* T. J. C. O'Riordan, C. P. Rosa _____ 1032–1035

Ruthenium-katalysierte Isomerisierung von terminalen Olefinen: Anwendungen in der Synthese



Von außen nach innen: Ein vom Grubbs-Metathesekatalysator der zweiten Generation abgeleiteter Rutheniumhydridkomplex ist ein wirksamer Katalysator für die selektive Isomerisierung terminaler Olefine zu Propenylderivaten (siehe Schema).

Diese Methode wurde bei einer Reihe von Synthesen angewendet, um Zugang zu komplexen Naturstoffen zu erhalten. Cy = Cyclohexyl, Mes = Mesityl, MOM = Methoxymethyl.

Ein Schritt nach oben im Periodensystem führte von hypervalenten Iodverbindungen zu den nun zugänglichen hypervalenten Bromverbindungen (siehe Schema). Diese Substanzen sind reaktiver als ihre schon lange bekannten schweren Analoga und gehen andere Reaktionen ein.



Bromreagentien

U. Farooq, A. A. Shah, T. Wirth* _____ 1036–1038

Hypervalente Bromverbindungen: kleine Analoga von hypervalenten Iodverbindungen oder „Enfants Terribles“?

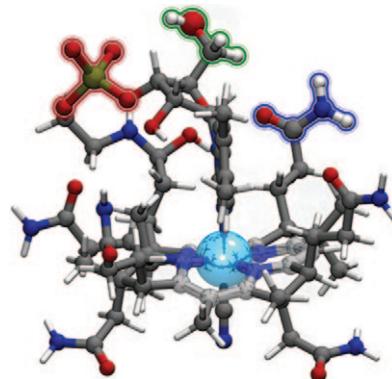
Kurzaufsätze

Medizinische Chemie

A. K. Petrus, T. J. Fairchild,*
R. P. Doyle* **1040–1047**

Orale Verabreichung von Protein- und Peptidwirkstoffen entlang der Vitamin-B₁₂-Route

Zwei größere Hindernisse stehen der orale Verabreichung therapeutischer Peptide und Proteine entgegen: der proteolytische Abbau im Magen und eine unzulängliche Absorption von Polypeptiden aus dem Darmlumen. Diese Übersicht konzentriert sich auf die orale Verabreichung von Peptiden und Proteinen wie Insulin auf dem Weg, über den Vitamin B₁₂ (siehe Bild, die Konjugationsstellen im oberen Molekülteil sind umrahmt) aus der Nahrung aufgenommen wird.

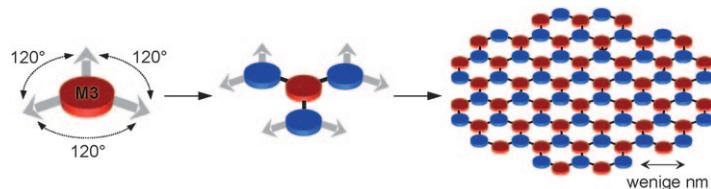


Aufsätze

Zweidimensionale Polymere

J. Sakamoto, J. van Heijst, O. Lukin,
A. D. Schlüter* **1048–1089**

Zweidimensionale Polymere: nur ein Traum von Synthetikern?



Als „molekulare Teppiche“ kann man zweidimensionale (2D)-Polymere bezeichnen. Echte 2D-Polymere haben die Dicke einer Monomereinheit und eine regelmäßige Struktur. Dieser Aufsatz stellt Versuche vor, solche Polymere herzustel-

len (siehe Schema; M3: Monomer mit drei funktionellen Gruppen). Der Schwerpunkt liegt dabei auf den Faktoren, die zu betrachten sind, wenn ein echtes 2D-Polymer erhalten werden soll.

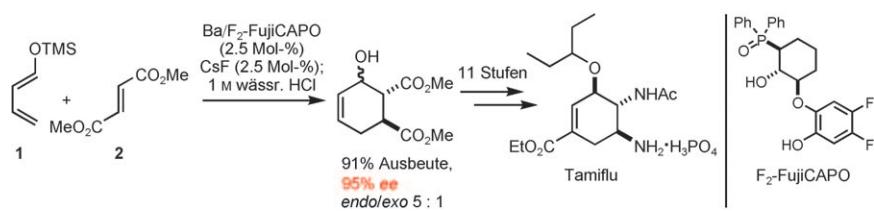
Zuschriften

Asymmetrische Synthese

K. Yamatsugu, L. Yin, S. Kamijo,
Y. Kimura, M. Kanai,*
M. Shibasaki* **1090–1096**



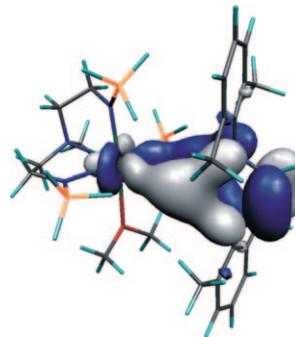
A Synthesis of Tamiflu by Using a Barium-Catalyzed Asymmetric Diels–Alder-Type Reaction



Auf der Suche nach einem besseren Weg: Bei einer neuen asymmetrischen Synthese von Tamiflu entsteht durch asymmetrische Diels–Alder-Reaktion von **1** und **2** mit einem Barium-(F₂-FujiCAPO)-Komplex als

Katalysator und CsF als Cokatalysator das Ringsystem (TMS = Trimethylsilyl). Vom Produkt dieses Schritts aus war Tamiflu in 11 Stufen im Gramm-Maßstab zugänglich.

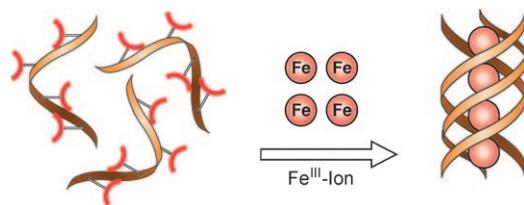
Eine wohlätige „Spende“: Das Galliumzentrum in einer Uran-Gallium-Bindung fungiert sowohl als π - als auch als σ -Donor (im Bild sind die Ergebnisse von Rechnungen gezeigt). Es ist isolobal zu CO und N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) und weist darauf hin, dass ein NHC- π -Donorverhalten häufiger sein könnte als bisher angenommen. Die Uran-Gallium-Bindung kann als Modell für die noch unbekannte Einheit $\text{U}^{\text{IV}}-\text{CO}^-$ gesehen werden.



Uran-Metall-Bindungen

S. T. Liddle,* J. McMaster, D. P. Mills,
A. J. Blake, C. Jones,*
W. D. Woodul _____ 1097–1100

σ and π Donation in an Unsupported Uranium–Gallium Bond



Im Dreierpack: In dreisträngiger künstlicher DNA, die Hydroxypyridon-Nucleobasen als Metallliganden enthält, tritt eine diskrete Selbstorganisation von Fe^{III} -Ionen mit oktaedrischer Koordinationsumgebung auf, indem nichtplanare Basentri-

plets gebildet werden. Ein solches neuartiges Strukturmotiv in DNA könnte zu einer steuerbaren Anordnung von sechsfach koordinierten Übergangsmetallen führen.

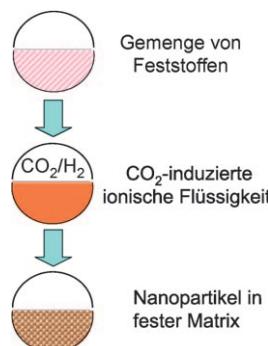
DNA-Strukturen

Y. Takezawa, W. Maeda, K. Tanaka,
M. Shionoya* _____ 1101–1104

Discrete Self-Assembly of Iron(III) Ions inside Triple-Stranded Artificial DNA



In der Falle: Katalytisch aktive Nanopartikel lassen sich mithilfe von überkritischem CO_2 in festen ionischen Matrices herstellen und stabilisieren. Als Matrix finden dabei einfache Ammoniumsalze Verwendung, die durch CO_2 -induziertes Schmelzen ionische Flüssigkeiten bilden. Die so hergestellten festen und leicht handhabbaren Materialien katalysieren selektiv die Hydrierung sterisch stark gehinderter aromatischer Olefine.



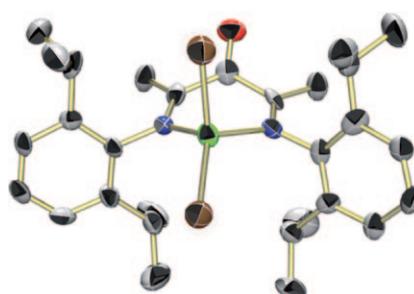
Nanopartikelkatalysatoren

V. Cimpeanu, M. Kočevar,
V. I. Parvulescu,*
W. Leitner* _____ 1105–1108

Preparation of Rhodium Nanoparticles in Carbon Dioxide Induced Ionic Liquids and their Application to Selective Hydrogenation



Aktivierung aus der Distanz: Eine neuartige Katalysatorvorstufe, die kationisch ist und vom zusätzlichen Abzug von Elektronendichte durch Einwirkung einer Lewis-Säure auf das Ligandengerüst profitiert (siehe Bild, Ni grün, Br braun, N blau, O rot, C grau), ist in Gegenwart einer Vielzahl an Aktivatoren hoch aktiv bei der Ethylenpolymerisation und überführt α -Olefine in hochmolekulare Polymere.



Homogene Katalyse

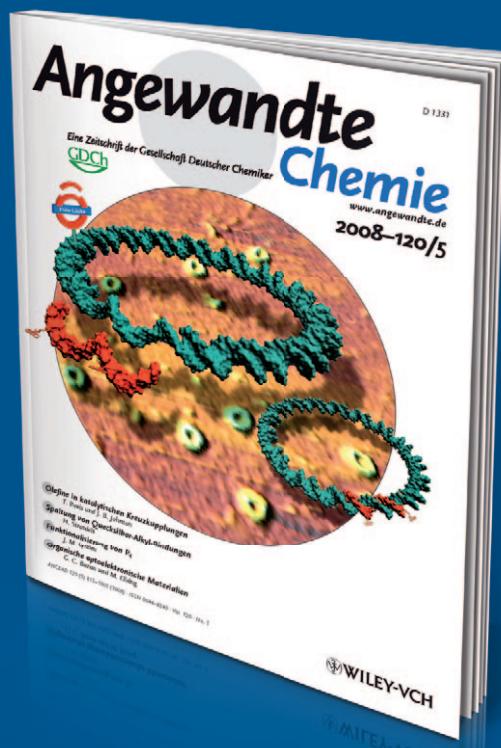
J. D. Azoulay, R. S. Rojas, A. V. Serrano,
H. Ohtaki, G. B. Galland, G. Wu,
G. C. Bazan* _____ 1109–1112

Nickel α -Keto- β -Diimine Initiators for Olefin Polymerization



Unglaublich unbekannt

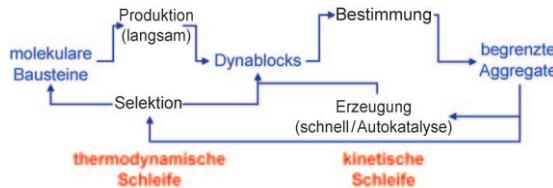
• • •



!

Wussten Sie eigentlich, dass die *Angewandte Chemie* der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) gehört?

Diese ist mit knapp 30000 Mitgliedern die größte chemiewissenschaftliche Gesellschaft in Kontinentaleuropa und hat die volle Verantwortung für den Inhalt der Angewandten Chemie. Die GDCh ernennt die Mitglieder des Kuratoriums und des internationalen Beirats; der Chefredakteur wird gemeinsam von GDCh und Verlag bestimmt. Wiley-VCH kooperiert mit über 50 wissenschaftlichen Gesellschaften und Institutionen, die Muttergesellschaft John Wiley & Sons mit noch viel mehr.



Harte Konkurrenz: Aggregate aus Copolymeren mit dynamischen Blöcken (Dynablocks) können sich selbst replizieren, indem sie die Bildung ihrer eigenen Bausteine katalysieren. In Konkurrenzexperimenten führen die unterschiedlichen

thermodynamischen Stabilitäten und Autokatalyseeffizienzen dieser Aggregate zu sigmoidalem Wachstum des effizientesten Selbstreplikators unter gleichzeitiger Abreicherung seiner Konkurrenten.

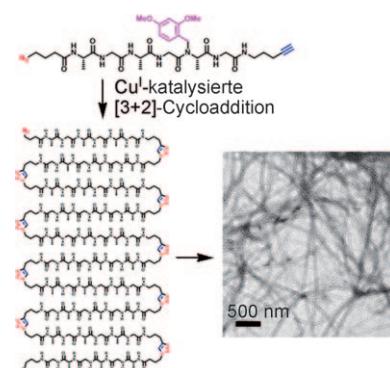
Dynamische kombinatorische Chemie

R. Nguyen, L. Allouche, E. Buhler,
N. Giuseppone* — 1113–1116

Dynamic Combinatorial Evolution within Self-Reproducing Supramolecular Assemblies



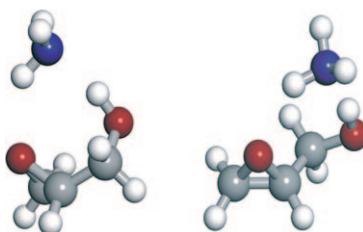
Mit einem Klick zur Faltung: Bei der Cu^I-katalysierten Azid-Alkin-Cycloadditions-polymerisation eines Peptidmonomers faltet sich das gebildete Polymer in gut definierte β -Faltblätter, die sich zu hierarchischen Nanofibrillen zusammenlagern. Die antiparallele β -Faltblattstruktur wurde auf mehreren Wegen bestätigt, und mit Rastersondenverfahren wurde die Bildung hierarchischer amyloidartiger Nanofibrillen belegt.



Cycloadditionspolymerisation

T. Yu, J. Z. Bai, Z. Guan* — 1117–1121

Cycloaddition-Promoted Self-Assembly of a Polymer into Well-Defined β Sheets and Hierarchical Nanofibrils



Zwei Schlosser und ein Hauptschlüssel: Zwei Komplexe von Ammoniak mit zwei Glycidolkonformeren wurden durch Fourier-Transformations-Mikrowellen-spektroskopie charakterisiert (siehe Bild; grau C, blau N, rot O, weiß H). In beiden Komplexen ist NH₃ über eine OH···N- (stärker) und eine NH···O-Brücke (schwächer) an das Alkoholmolekül gebunden. Strukturelle und energetische Eigenschaften der H-Brücken werden vorgestellt.

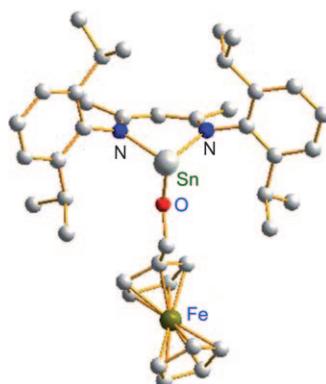
Ammoniak-Addukte

B. M. Giuliano, S. Melandri, A. Maris,
L. B. Favero, W. Caminati* — 1122–1125

Adducts of NH₃ with the Conformers of Glycidol: A Rotational Spectroscopy Study



Nützliches Zinn: Das Zinn(II)-hydrid [LSnH] ($L = HC\{CMeN(2,6-iPr_2C_6H_3)\}_2$) reagiert mit einer Vielzahl an Verbindungen, die ungesättigte C-O-, C-C- oder C-N-Bindungen enthalten, unter gleichzeitiger Übertragung von Wasserstoff und {LSn} auf das organische Substrat – ein eleganter Zugang zu Zinn(II)-Verbindungen. Diese einzigartigen Stannylene verfügen über ein freies Elektronenpaar, das sich für die Komplexbildung mit Übergangsmetallen eignet.



Hydrostannylierung

A. Jana, H. W. Roesky,* C. Schulzke,
A. Döring — 1126–1129

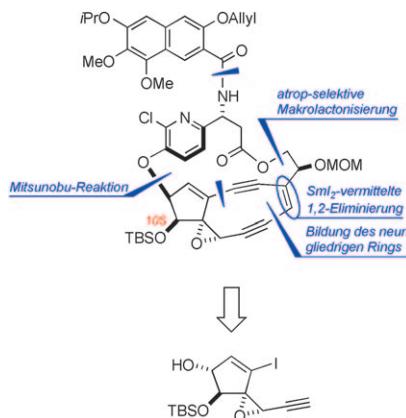
Reactions of Tin(II) Hydride Species with Unsaturated Molecules



Naturstoffe

K. Ogawa, Y. Koyama, I. Ohashi, I. Sato,
M. Hirama* — 1130–1133

Total Synthesis of a Protected Aglycon of the Kedarcidin Chromophore

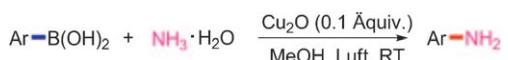


Überzeugende Belege für die kürzlich vorgeschlagene Struktur des Kedarcidin-Chromophors lieferte die konvergente Synthese des Aglycons. Wesentliche Merkmale der Synthese sind ein effizienter Zusammenbau der vier Fragmente, eine neuartige Strategie über ein Alkinylepoxid, eine Ceramid-gestützte Bildung des neungliedrigen Rings und eine Sml_2 -vermittelte reduktive 1,2-Eliminierung. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl, MOM = Methoxymethyl.

Heterogene Katalyse

H. Rao, H. Fu,* Y. Jiang,
Y. Zhao — 1134–1136

Easy Copper-Catalyzed Synthesis of Primary Aromatic Amines by Coupling Aromatic Boronic Acids with Aqueous Ammonia at Room Temperature



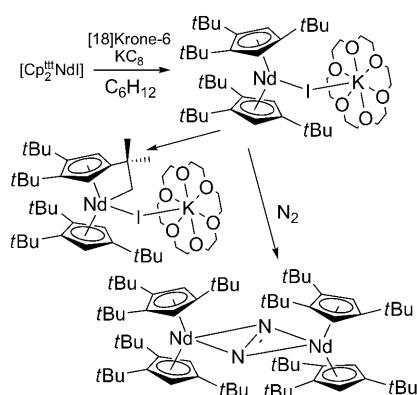
Umsetzung gelingt an Luft und bei Raumtemperatur, und – was besonders wichtig ist – sie benötigt weder Base noch Ligand oder ein Additiv (siehe Schema).

Lanthanoidkomplexe

F. Jaroschik, A. Momin, F. Nief,*
X.-F. Le Goff, G. B. Deacon,
P. C. Junk* — 1137–1141

Dinitrogen Reduction and C–H Activation by the Divalent Organoneodymium Complex $[(\text{C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3)_2\text{Nd}(\mu-\text{l})\text{K}([18]\text{-crown-6})]$

Eine Reaktion ohne Extras: Aromatische Boronsäuren wurden unter Kupferkatalyse mit billigem wässrigem Ammoniak zu primären aromatischen Aminen gekuppelt. Diese einfache und hoch effiziente



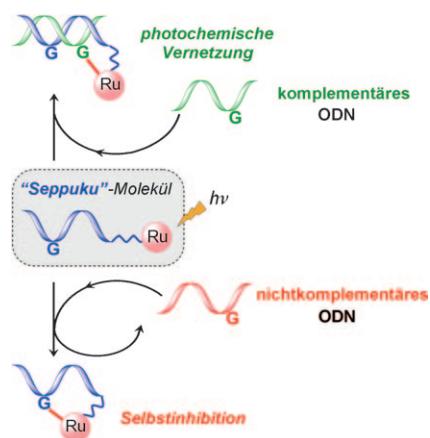
Hochreaktiv: Der erste metallorganische Komplex mit zweiwertigem Neodym wurde isoliert und röntgenkristallographisch charakterisiert. Er reagiert sofort mit allen üblichen aromatischen und Etherlösungsmittern, reduziert N_2 unter Bildung eines isolierbaren Distickstoffkomplexes und geht eine C–H-Aktivierung ein, bei der ein kristallisierbarer Komplex entsteht, in dem ein Ligand zusätzlich über eine Methylengruppe an das Nd-Zentrum gebunden ist („tuck-in“-Komplex).

Oligonukleotidmarkierungen

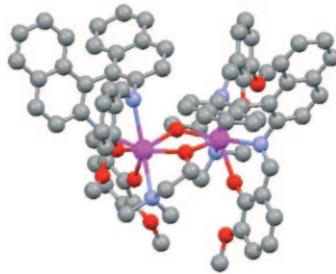
S. Le Gac, S. Rickling, P. Gerbaux,
E. Defrancq, C. Moucheront,
A. Kirsch-De Mesmaeker* — 1142–1145

A Photoreactive Ruthenium(II) Complex Tethered to a Guanine-Containing Oligonucleotide: A Biomolecular Tool that Behaves as a „Seppuku Molecule“

Selbstzerstörung: Durch das Anhängen eines photoreaktiven Ruthenium(II)-Komplexes an ein guaninhaltiges Oligonukleotid entsteht ein neuartiges Hilfsmittel für Studien zur Genstummschaltung. Das Konjugat wird mit dem komplementären Strang selektiv photochemisch verknüpft, führt aber in Gegenwart eines nichtkomplementären Strangs eine Selbstinhibition aus („Seppuku“; siehe Bild). Auf diese Weise lassen sich unerwünschte sekundäre Photoeffekte vermeiden.



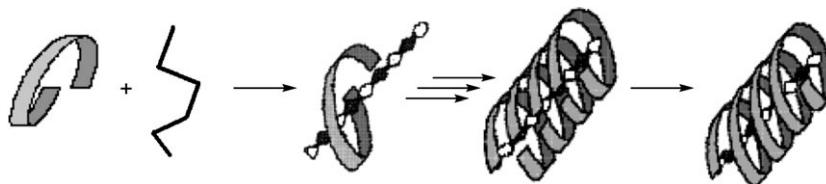
Yttrium-Salen-Komplexdimere (siehe Struktur; N blau, O rot, Y magenta) katalysieren die hoch enantioselektiven Ringöffnungen von *meso*-Aziridinen durch TMSCN und TMSN₃. Die großen Selektivitätsunterschiede zwischen mono- und dimeren Katalysatoren werden mithilfe eines Mechanismus erklärt, der auf der Struktur des Dimers im Festkörper beruht.



Enantioselektive Ringöffnungen

B. Wu, J. C. Gallucci, J. R. Parquette,*
T. V. RajanBabu* ————— 1146–1149

Enantioselective Desymmetrization of *meso*-Aziridines with TMSN₃ or TMSCN Catalyzed by Discrete Yttrium Complexes



Helices von der Stange: Lineare Oligosaccharid-Wirtmoleküle sind helical um ein polymeres Gastmolekül als Achse gestapelt. Zwischen Wirt und Gast werden molekulare Informationen, z. B. über die

Substratgröße und -chiralität, ausgetauscht. Dabei bildet sich eine supramolekulare Anordnung, die eine effiziente templatgesteuerte Kettenverlängerung der gestapelten Oligosaccharide ermöglicht.

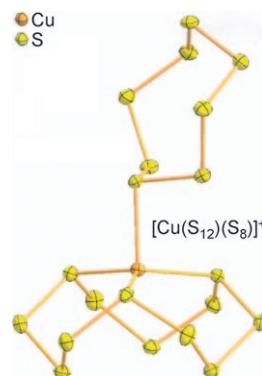
Selbstorganisation

T. Sanji,* N. Kato,
M. Tanaka* ————— 1150–1152

Size-Selective Helical Stacking and Template Polymerization of Oligosaccharides around a Linear Polymeric Guest Molecule



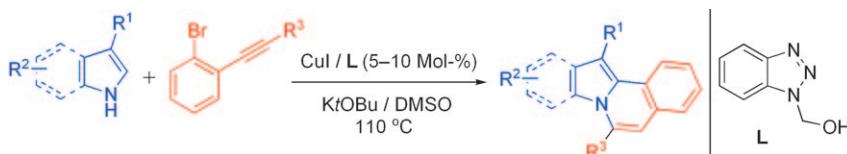
Sag einfach S: Während massenspektrometrische Experimente für das Vorliegen von Cu¹-Komplexen mit Cycloeschwefelliganden in der Gasphase sprachen, wurden solche Komplexe bisher in kondensierter Phase nicht nachgewiesen. Mithilfe von Quellen für „nacktes“ Cu¹ mit schwach koordinierenden Anionen gelang nun die Synthese der ersten Cyclododecaschwefelkomplexe eines Metalls.



Cycloeschwefelliganden

G. Santiso-Quiñones, R. Brückner,
C. Knapp, I. Dionne, J. Passmore,
I. Krossing* ————— 1153–1157

Cyclododecasulfur as a Ligand: From Gas-Phase Experiments to the Crystal Structures of [Cu(S₁₂)(S₈)]⁺ and [Cu(S₁₂)(CH₂Cl₂)]⁺



Immer der Reihe nach: Eine neuartige Strategie für die Titelreaktion setzt auf *ortho*-Halogenarylalkine, die eine Sequenz aus intermolekularer Addition eines N-Heterocyclus an das Alkin und intramo-

lekularem Ringschluss durch Arylierung eingehen. Dabei findet Hydroxymethylbenzotriazol L als effizienter und kostengünstiger Ligand für die C-N- und C-C-Kupplungen Verwendung.

Heterocyclen

A. K. Verma,* T. Kesharwani, J. Singh,
V. Tandon, R. C. Larock* ————— 1158–1163

A Copper-Catalyzed Tandem Synthesis of Indolo- and Pyrrolo[2,1-*a*]isoquinolines

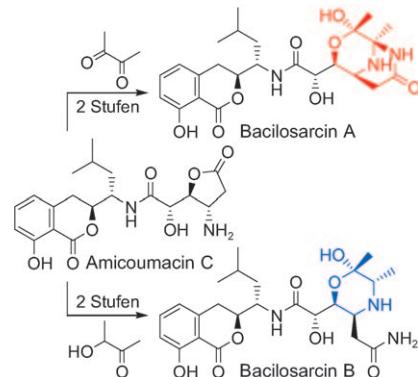


Naturstoffsynthese

M. Enomoto, S. Kuwahara* 1164–1168

Total Synthesis of Bacilosarcins A and B

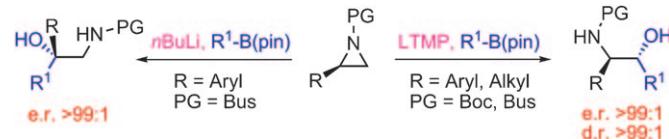
Zwei Stufen zum Ziel: Die thermodynamische Stabilität von N-Heterocyclen wurde bei der ersten enantioselektiven Totalsynthese von Bacilosarcin A und B genutzt. Die Synthese beruht auf einfachen Zweistufensequenzen ausgehend von Amicoumacin C. Bacilosarcin A enthält einen zuvor unbekannten Heterobicyclus und zeigt eine bemerkenswerte Herbizidaktivität.



Aminoalkohole

F. Schmidt, F. Keller, E. Vedrenne,
V. K. Aggarwal* 1169–1172

Stereocontrolled Synthesis of β -Amino Alcohols from Lithiated Aziridines and Boronic Esters



β -Aminoalkohole wurden hoch selektiv durch die Addition von lithiierten Aziridinen an Boronsäureester erhalten. Die Regioselektivität der Lithiierung hängt bei Arylaziridinen von den Reaktionsbedingungen und der verwendeten Base ab.

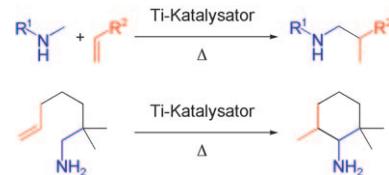
Diese Beobachtung wurde genutzt, um zwei Arten von β -Aminoalkoholen aufzubauen (siehe Schema; Boc = *tert*-Butyloxycarbonyl, Bus = *tert*-Butylsulfonyl, LTMP = Lithium-2,2,6,6-tetramethyl-piperidid, pin = Pinacolato).

C-H-Aktivierung

R. Kubiak, I. Prochnow,
S. Doye* 1173–1176

Titankatalysierte Hydroaminoalkylierung von Alkenen durch C-H-Aktivierung an sp^3 -Zentren in der α -Position zum Stickstoffatom

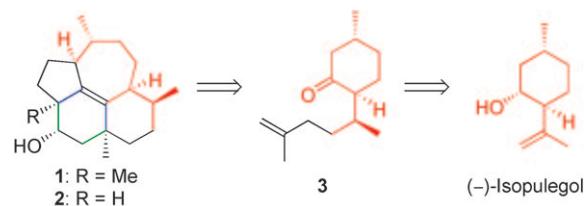
Für primäre und sekundäre Amine geeignet: Hydroaminoalkylierungen von Alkenen, die unter C-H-Aktivierung in der α -Position zum N-Atom verlaufen, werden von verschiedenen neutralen Titankomplexen katalysiert (siehe Schema). Als Substrate eignen sich hierfür sowohl primäre als auch sekundäre Amine. Die Reaktionen können intra- und intermolekular durchgeführt werden.



Diterpene

R. Hennig, P. Metz* 1177–1179

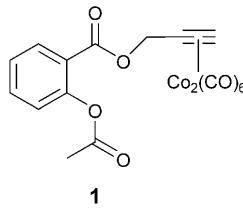
Enantioselektive Synthese von 4-Desmethyl-3 α -hydroxy-15-ripperten



Eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion und zwei intramolekulare Aldolkondensationen ermöglichen die effiziente Synthese der Titelverbindung **2**, ein nahees Analogon des aus dem Abwehrsekret von

Termitensoldaten isolierten Diterpens **1**, ausgehend vom Cyclohexanon **3**, das seinerseits rasch aus (-)-Isopulegol erhältlich ist.

Cobalt sorgt für Abwechslung: Die Derivatisierung mit metallorganischen Gruppen moduliert die pharmakologischen Eigenschaften biologisch aktiver Verbindungen. In Studien zum Einfluss auf tumorrelevante Eigenschaften zeigte ein $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Derivat von Aspirin signifikante Unterschiede in der Beeinflussung mehrerer wichtiger Stoffwechselwege, die vermutlich auf einer veränderten Wechselwirkung mit dem Zielenzym COX-2 basieren.



Aspirinderivate

I. Ott,* B. Kircher, C. P. Bagowski,
D. H. W. Vlecken, E. B. Ott, J. Will,
K. Bensdorf, W. S. Sheldrick,
R. Gust _____ 1180–1184

Modulierung der biologischen
Eigenschaften von Aspirin durch Bildung
eines Bioorganometallderivats



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



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter
www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Die Dezemberhefte 2008 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:

Heft 48: 12. November · Heft 49: 21. November · Heft 50: 26. November · Heft 51: 4. Dezember · Heft 52: 12. Dezember

Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften
der Angewandten** _____ 1026–1027

Stichwortregister _____ 1186

Autorenregister _____ 1187

Vorschau _____ 1189

Berichtigung

In dieser Zuschrift wurden Beiträge der Gruppe um Prof. Ebbinghaus zu strukturell verwandten Iridaten nicht erwähnt. Eine entsprechend ergänzte Version von Lit. [55] wird daher hier nachgereicht. Die Autoren entschuldigen sich für dieses Versehen.

[55] Y. Wang, J. Lin, Y. Du, R. Qin, B. Han, C. Loong, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2842; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2730; T. Goetzfried, A. Reller, S. G. Ebbinghaus, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6550; P. Lunkenheimer, T. Goetzfried, R. Fichtl, S. Weber, T. Rudolf, A. Loidl, A. Reller, S. G. Ebbinghaus, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 3965.

$\text{Nd}_2\text{K}_2\text{IrO}_7$ und $\text{Sm}_2\text{K}_2\text{IrO}_7$:
Normaldrucksynthese komplexer
Iridium(VI)-oxide

S. J. Mugavero, III, M. D. Smith, W.-S. Yoon, H.-C. zur Loye* _____ 221–224

Angew. Chem. **2009**, *121*

DOI 10.1002/ange.200804045