



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:

H. Jiang, P. Elsner, K. L. Jensen, A. Falcicchio, V. Marcos, K. A. Jørgensen\*

**Achieving Molecular Complexity by Organocatalytic One-Pot Strategies: A Fast Entry for the De Novo Synthesis of Sphingoids, Amino Sugars, and Polyhydroxylated  $\alpha$ -Amino Acids**

T. J. Kucharski, Z. Huang, Q.-Z. Yang, Y. Tian, N. C. Rubin, C. D. Concepcion, R. Boulatov\*

**Kinetics of Thiol/Disulfide Exchange Correlates Weakly with the Restoring Force in the Disulfide Moiety**

W. Xu, X. Xue, T. Li, H. Zeng, X. Liu\*

**Ultrasensitive and Selective Colorimetric DNA Detection by Nicking Endonuclease-Assisted Nanoparticle Amplification**

H. Ueda, H. Satoh, K. Matsumoto, K. Sugimoto, T. Fukuyama,\* H. Tokuyama\*

**Total Synthesis of (+)-Haplophytine**

G. A. Zelada, J. Riu,\* A. Düzgün, F. X. Rius\*

**Immediate Detection of Living Bacteria at Ultra-Low Concentrations Using a Carbon-Nanotube-Based Potentiometric Aptasensor**

K. Fuchibe, T. Kaneko, K. Mori, T. Akiyama\*

**Expedient Synthesis of N-Fused Indoles: A C–F Activation and C–H Insertion Approach**

A. Giannis,\* P. Heretsch, V. Sarli, A. Stössel

**Synthese von Cyclopamin unter Anwendung biomimetischer und diastereoselektiver Transformationen**

W. A. Chalifoux, R. McDonald, M. J. Ferguson, R. R. Tykwinski  
***t*-Butyl Endcapped Polyyne: Crystallographic Evidence of Reduced Bond-Length Alternation**

F. Carniato, C. Bisio, G. Gatti, E. Boccaleri, L. Bertinetti, S. Coluccia, O. Monticelli, L. Marchese\*

**Titanosilsesquioxanes Embedded in Synthetic Clay as a Hybrid Material for Polymer Science**

W. Cheng, L. Ding, S. Ding, Y. Yin, H. Ju\*

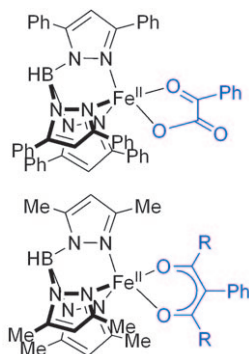
**A Facile Electrochemical Cytosensor Array for Dynamic Analysis of Carcinoma Cell Surface Glycans**



„Mein Lieblingsfach in der Schule war Mathematik. Morgens nach dem Aufstehen gehe ich ein wenig in den Garten und bewundere die Natur. ...“  
Dies und mehr von und über K. C. Nicolaou finden Sie auf Seite 5684.

## Autoren-Profil

K. C. Nicolaou \_\_\_\_\_ 5684



**Heißes Eisen:** Biomimetische Trispyrazolylborat-Eisen-Komplexe, wie die im Bild gezeigten, sind auch nach mehr als 15 Jahren noch immer für Überraschungen gut! Aktuelle Beispiele zum Einsatz von Abfangreaktionen für die  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Spezies sowie zur Verwendung substrat-analoger Verbindungen zeigen, dass bisher vernachlässigte biomimetische Modelle sehr erfolgreich sein können.

## Highlights

### Bioanorganische Chemie

N. Burzlaff\* \_\_\_\_\_ 5688 – 5690

Biomimetische Trispyrazolylborat-Eisen-Komplexe

## Molekulare Elektronik

M. Mayor\* \_\_\_\_\_ 5691 – 5693

Der Brücke beim Schließen zuschauen



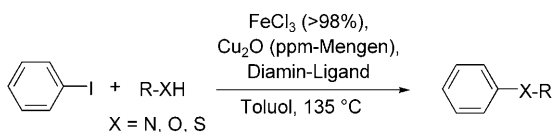
**Brückenbau im kleinen Maßstab:** Beinahe wie auf dem Photo dargestellt, gelang es Forschern an der Northwestern Universität, das chemische Schließen einer Nanobrücke zu beobachten. Dieses Verbrücken durch den schrittweisen Aufbau eines Oligomers konnte mithilfe von oberflächenverstärkter Raman-Streuung verfolgt werden.

## Korrespondenz

### Eisen oder doch Kupfer?

S. L. Buchwald,\* C. Bolm\* – 5694 – 5695

On the Role of Metal Contaminants in Catalyses with  $\text{FeCl}_3$



**Warnung:** Katalytische N-, O- und C-Arylierungen, die der Wirkung von  $\text{FeCl}_3$  zugeschrieben wurden, könnten stattdes-

sen durch Spuren von Kupfersalzen katalysiert sein.

## Aufsätze

### Grün fluoreszierendes Protein

O. Shimomura\* \_\_\_\_\_ 5698 – 5710

Die Entdeckung des grün fluoreszierenden Proteins (GFP) (Nobel-Vortrag)



**Ein Standardwerkzeug aus der Qualle:** Das grün fluoreszierende Protein (GFP) ist ein heutzutage kaum wegzudenkendes Werkzeug für die biochemische und medizinische Forschung. Es kann Tumore ebenso sichtbar machen wie Amyloidablagerungen bei Alzheimer oder pathogene Bakterien. Bahnbrechende Beiträge auf diesem Gebiet leisteten Osamu Shimomura, Martin Chalfie und Roger Tsien, die hierfür mit dem Chemie-Nobelpreis 2008 ausgezeichnet wurden. Die Preisträger berichten hier aus erster Hand über ihre Forschungen.

M. Chalfie\* \_\_\_\_\_ 5711 – 5720

GFP: Ein Protein bringt Licht ins Dunkel (Nobel-Vortrag)

R. Y. Tsien\* \_\_\_\_\_ 5721 – 5736

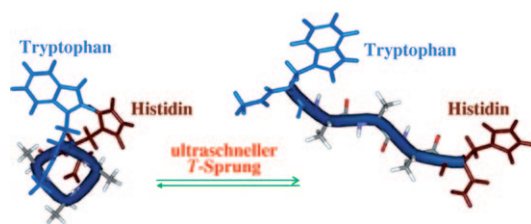
Die Farbpalette der fluoreszierenden Proteine (Nobel-Vortrag)

## Zuschriften

### Ultraschnelle Dynamik

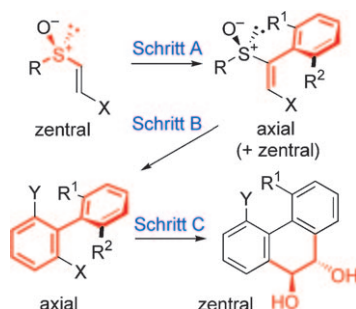
O. F. Mohammed, G. S. Jas, M. M. Lin,  
A. H. Zewail\* 5738–5742

Primary Peptide Folding Dynamics  
Observed with Ultrafast Temperature  
Jump



**Schnellste Faltung:** Ein ultraschneller laserinduzierter Temperatursprung (T-Sprung) bewirkt die Faltung und Entfaltung von Wh5 (siehe Bild), dem kürzestmöglichen  $\alpha$ -helicalen Peptid. Zeitaufauflösende Fluoreszenzspektroskopie zeigte,

dass die Faltung dieses Peptids von unter einer ns bis zu einigen ns dauert, was die Bedeutung der ultraschnellen Dynamik bei der Protein- und Peptidfaltung neu definiert.

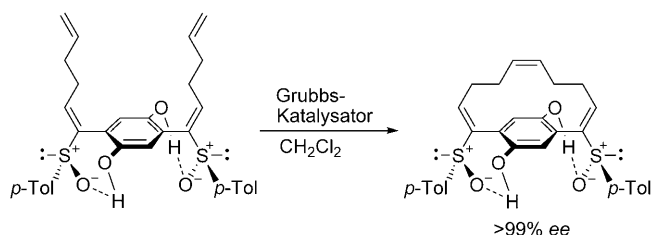


**Zwei Arten von Chiralität** (zentral  $\rightleftharpoons$  axial) wurden bei der Synthese von TAN-1085 in drei Chiralitätstransferschritten (A–C im Schema;  $R^1$ ,  $R^2$ : sperrige Gruppen) transkribiert. Die zentrale Chiralität einer Sulfinylgruppe induzierte die axiale Chiralität eines Styrolerivats, diese wiederum die axiale Chiralität eines Biarylintermediats und diese schließlich die Chiralität der beiden stereogenen Zentren im Aglycon von TAN-1085.

### Totalsynthese

K. Mori, K. Ohmori,  
K. Suzuki\* 5743–5747

Stereochemical Relay via Axially Chiral  
Styrenes: Asymmetric Synthesis of the  
Antibiotic TAN-1085



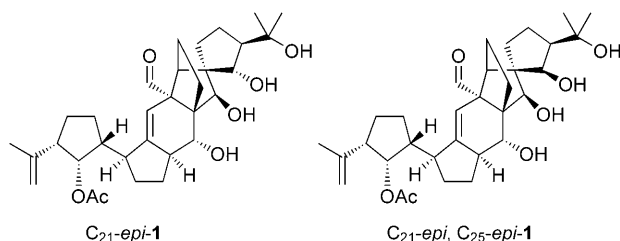
**Problem gelöst:** Eine H-Brücke zwischen einem Phenol- und einem Sulfinyl-O-Atom kann zu axialer Chiralität eines Styrolerivats führen. In einer  $C_2$ -symmetrischen Vorstufe mit zwei solchen Sulfinylstyrolmotiven und einem gemeinsamen

Diphenolring lässt sich stereoselektiv eine überbrückende Kette synthetisieren (siehe Schema). Auf diesem Weg ist eine Vielzahl an enantiomerenreinen [10]- und [12]Paracyclophanen mit Benzol- oder Naphthalingerüst zugänglich.

### Chirale Cyclophane

K. Mori, K. Ohmori,  
K. Suzuki\* 5748–5751

Hydrogen-Bond Control in Axially Chiral  
Styrenes: Selective Synthesis of  
Enantiomerically Pure  $C_2$ -Symmetric  
Paracyclophanes



**Zwei weitere vermutete Strukturen ausgeschlossen:** Die Totalsynthesen der gezeigten Verbindungen schufen die

Grundlage für die Aufklärung der wahren Struktur des marinen Naturstoffs Vannusal B und seines Verwandten, Vannusal A.

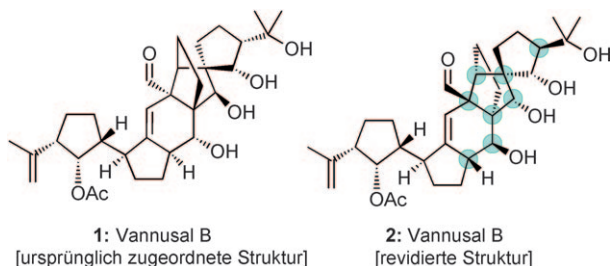
### Vannusal (1)

K. C. Nicolaou,\* H. Zhang,  
A. Ortiz 5752–5757

The True Structures of the Vannusals,  
Part 1: Initial Forays into Suspected  
Structures and Intelligence Gathering







**Die chemische Detektivgeschichte** um die Struktur von Vannusal, die das Wechselspiel zwischen chemischer Synthese und NMR-Spektroskopie nutzte, führte

schließlich über die Totalsynthese von **2** zur Revision der Struktur von Vannusal B von **1** zu **2**.

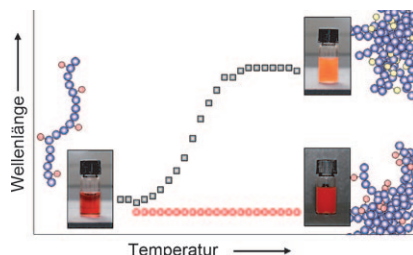
### Vannusal (2)

K. C. Nicolaou,\* A. Ortiz,  
H. Zhang \_\_\_\_\_ **5758 – 5762**

The True Structures of the Vannusals, Part 2: Total Synthesis and Revised Structure of Vannusal B



**Zwei Fliegen mit einer Klappe:** Ein thermoresponsives Copolymer (siehe Bild, blaue Kugeln), das einen pH-responsiven solvatochromen Farbstoff enthält (rote Kugeln), wirkt als Doppelsensor für Temperatur und pH-Wert (schwarze Kurve). Erhöht man die Hydrophilie des Copolymer – durch Verwendung eines Monomers mit hydrophileren Seitenketten –, so geht das Detektionsvermögen verloren (rote Kurve), was neue Erkenntnisse über den Hydratisierungsprozess thermoresponsiver Polymere liefert.



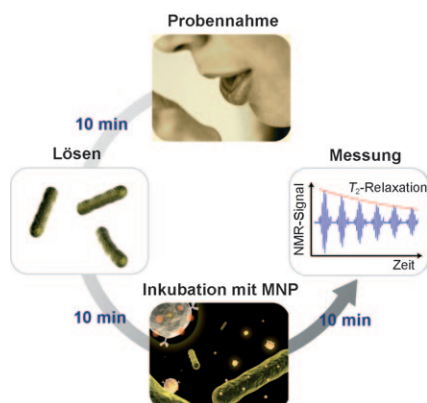
### Doppelsensorische Copolymere

C. Pietsch, R. Hoogenboom,\*  
U. S. Schubert \_\_\_\_\_ **5763 – 5766**

Soluble Polymeric Dual Sensor for Temperature and pH Value



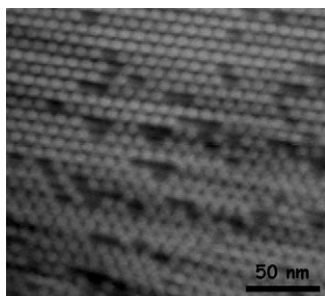
**Tröpfcheninfektion:** Ein hoch empfindliches und schnelles Analysesystem für Erreger wurde entwickelt. Dabei werden die Bakterien mit magnetischen Nanopartikeln (MNPs) inkubiert, in einer Mikrofluidikkammer konzentriert und durch ein miniaturisiertes NMR-Verfahren auf einem Chip detektiert. Die Methode war in der Lage, schon 20 Bakterien in 1 mL einer Auswurfprobe binnen 30 min nachzuweisen.



### Biosensoren

H. Lee, T. Yoon,  
R. Weissleder\* \_\_\_\_\_ **5767 – 5770**

Ultrasensitive Detection of Bacteria Using Core-Shell Nanoparticles and an NMR-Filter System



**Kohlenstoff-Vorstufen** in Form von Metallphthalocyaninen führen dazu, dass bei einer Pseudo-Festkörper-in-situ-CVD auf mesoporösem Silicat hoch graphitische mesoporöse Kohlenstoffmaterialien (siehe TEM-Bild) mit geordneter Porenstruktur, großer Oberfläche und großem Porenvolumen entstehen. Dieser einfache Syntheseansatz eignet sich für die Produktion größerer Mengen, und die Graphitisierung wird durch die katalytische Wirkung des Metalls verstärkt.

### Mesoporöse Materialien

K. T. Lee, X. Ji, M. Rault,  
L. F. Nazar\* \_\_\_\_\_ **5771 – 5775**

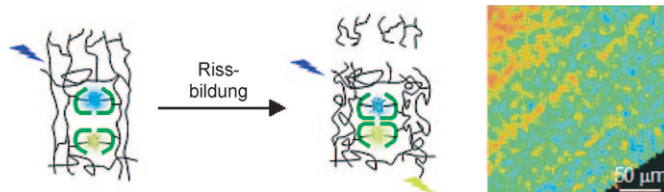
Simple Synthesis of Graphitic Ordered Mesoporous Carbon Materials by a Solid-State Method Using Metal Phthalocyanines





## Hybridmaterialien

N. Bruns, K. Pustelny,  
L. M. Bergeron, T. A. Whitehead,  
D. S. Clark\* — 5776–5779

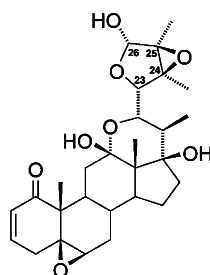


Mechanical Nanosensor Based on FRET within a Thermosome: Damage-Reporting Polymeric Materials

**Unter Spannung:** Ändert sich in einem Protein-Polymer-Hybridmaterial die mechanische Spannung der Polymermatrix, so löst dies eine Konformationsänderung des Proteinkomplexes aus: Das Material „meldet“ eine strukturelle Schädigung (siehe Bild). Die Reporterkomponente ist ein Chaperonin, das ein Paar fluoreszierender Proteine kovalent bindet. Wird das Chaperonin deformiert, ändert sich der Abstand zwischen den Fluorophoren und folglich auch das FRET-Signal.

## Stereochemie

M. E. García, S. Pagola,  
A. Navarro-Vázquez, D. D. Phillips,  
C. Gayathri, H. Krakauer, P. W. Stephens,  
V. E. Nicotra,\* R. R. Gil\* — 5780–5784



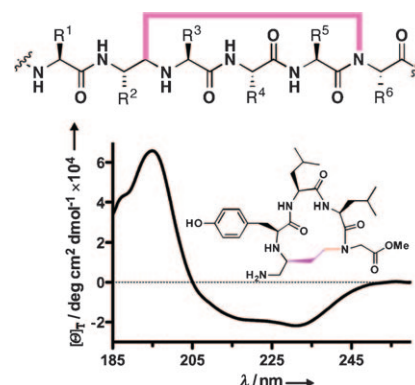
**Eine Frage der Technik:** Dieselbe Konfiguration an C23–C26 wurde für das neue Steroidlactol Jaborosalactol 24 (**1**), isoliert aus *Jaborosa parviflora*, auf zwei unabhängigen Wegen bestimmt: NMR-spektroskopisch aus dipolaren Restkopplungen und durch Röntgenpulverbeugung. Herkömmliche NMR-spektroskopische Techniken wie die Analyse von NOEs und  $^3J$ -Kopplungskonstanten lieferten keine eindeutigen Ergebnisse.

## $\alpha$ -Helix-Mimetika

A. J. Vernal, P. Cassidy,  
P. F. Alewood\* — 5785–5788

A Single  $\alpha$ -Helical Turn Stabilized by Replacement of an Internal Hydrogen Bond with a Covalent Ethylene Bridge

**Durch eine Kohlenstoffbrücke stabilisiert:**  $\alpha$ -Helix-Mimetika wurden hergestellt, in denen eine Ethylenbrücke die ( $i, i+4$ )-Wasserstoffbrücke ersetzt (siehe Struktur). Das kleinste denkbare Beispiel, ein modifiziertes Pentapeptid, zeigt die Charakteristika einer Helix (siehe CD-Spektrum). Der Einbau der Kohlenstoffbrücke stellt den ersten Austausch einer internen Wasserstoffbrücke in einem Peptidrückgrat dar.



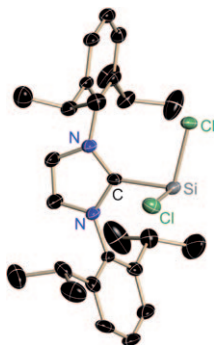
## Magnetische Nanopartikel

L. Yao, S. Xu\* — 5789–5792

Long-Range, High-Resolution Magnetic Imaging of Nanoparticles



**Aus weiter Entfernung** wird das Magnetfeld von Nanopartikeln durch eine Gruppe kohärenter Cäsiumatome wahrgenommen. Die Kohärenz wird mithilfe eines resonanzpolarisierten Laserstrahls hergestellt; als Signal wird eine Drehung der Polarisierung des Lichts erhalten. Abrastern der magnetischen Nanopartikel liefert exakte Ergebnisse bezüglich ihres Abstands und ihrer absoluten Magnetisierung.



**Stabil? Man kann es abfüllen!** Das basenstabilisierte Dichlorsilylen  $L^1SiCl_2$  (siehe Bild;  $L^1 = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imidazol-2-yliden}$ ) ist bei Raumtemperatur stabil und reagiert mit Diphenylacetylen zu einem Trisilacyclopenten-derivat. Beide Verbindungen wurden röntgenographisch und mithilfe von Computerstudien charakterisiert.

#### Siliciumchemie

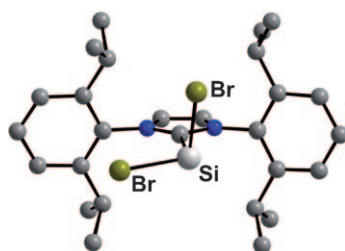
R. S. Ghadwal, H. W. Roesky,\* S. Merkel, J. Henn, D. Stalke\* — 5793 – 5796

Lewis Base Stabilized Dichlorosilylene



#### Ein Silylen mit einem Carben-Karabiner:

Synthese, Struktur und einige Reaktionen eines stabilen Carbenaddukts von Dibromsilylen,  $SiBr_2(\text{Idipp})$  (siehe Bild;  $\text{Idipp} = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imidazol-2-yliden}$ ), werden beschrieben.  $SiBr_2(\text{Idipp})$  wurde röntgenographisch, NMR-spektroskopisch und mithilfe theoretischer Studien charakterisiert.



#### Siliciumchemie

A. C. Filippou,\* O. Chernov, G. Schnakenburg — 5797 – 5800

$SiBr_2(\text{Idipp})$ : A Stable N-Heterocyclic Carbene Adduct of Dibromosilylene



**Homöopathische Dosen:** 0.001 Mol-% eines Kupfersalzes können genügen, um Arylierungen zahlreicher Nucleophile mit Phenyljodid zu katalysieren. Die zwei

wichtigsten Faktoren für den Reaktionsverlauf sind die Ligandenmenge und die Temperatur.

#### Kupferkatalyse

P.-F. Larsson, A. Correa, M. Carril, P.-O. Norrby,\* C. Bolm\* — 5801 – 5803

Copper-Catalyzed Cross-Couplings with Part-per-Million Catalyst Loadings



**Sulfon gegen Sulfon:** Arylsulfonylacetate sind Syntheseäquivalente für eine Vielzahl an  $\alpha$ -Carboxylatanionen. Durch Phasentransferkatalyse (PTC) gelangen ihre milde Deprotonierung und die katalytische asymmetrische Addition an hoch-

reaktive, in situ aus  $\alpha$ -Amidosulfonen erzeugte Imine (siehe Schema;  $\text{Pg} = \text{Schutzgruppe}$ ). Die Nützlichkeit der Produkte in der Synthese wurde mit ihrer einfachen Überführung in eine Reihe von  $\beta$ -Aminosäurederivaten gezeigt.

#### Asymmetrische Katalyse

C. Cassani, L. Bernardi,\* F. Fini, A. Ricci\* — 5804 – 5807

Catalytic Asymmetric Mannich Reactions of Sulfonylacetates



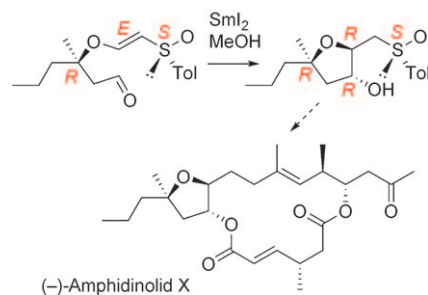
## Naturstoffe

J. H. Jung, E. Lee\* — 5808 – 5810



Expedient Synthesis of  
(–)-Amphidinolid X

**Spezifische Cyclisierungen:** Die Totalsynthese von (–)-Amphidinolid X gelang mithilfe der  $\text{SmI}_2$ -vermittelten 5-*exo*-Cyclisierung eines Aldehydo- $\beta$ -alkoxyvinylsulfids und einer Ringschlussmetathese als Schlüsselschritten (siehe Schema; Tol = Toly).

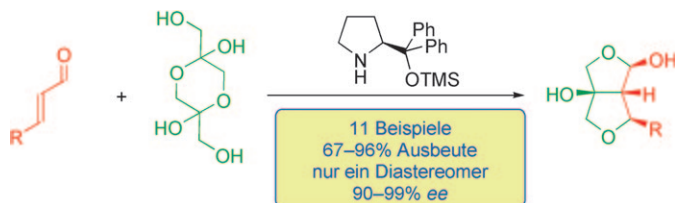


## Synthesemethoden

E. Reyes, G. Talavera, J. L. Vicario,\*  
D. Badía, L. Carrillo — 5811 – 5814



Enantioselective Organocatalytic Domino  
Oxa-Michael/Aldol/Hemiacetalization:  
Synthesis of Polysubstituted Furofuranes  
Containing Four Stereocenters



**Drei auf einmal:** Die Titelverbindungen sind in einem einzigen Schritt ausgehend von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden und dem Dihydroxyacetondimer mithilfe eines chiralen sekundären Amins als Katalysator zugänglich (siehe Schema, TMS = Tri-

methylsilyl). Die ablaufende Reaktionsfolge erzeugt vier stereogene Zentren und liefert die bicyclischen Verbindungen in guten Ausbeuten und mit ausgezeichneten Diastereo- und Enantioselektivitäten.

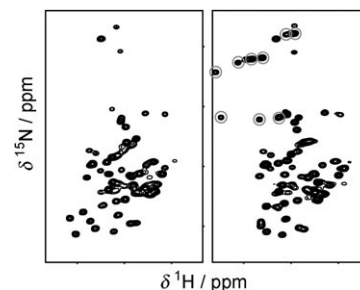
## Amyloidfibrillen

G. W. Platt, W.-F. Xue, S. W. Homans,\*  
S. E. Radford\* — 5815 – 5817



Probing Dynamics within Amyloid Fibrils  
Using a Novel Capping Method

**Twist and shout:** Die Dynamik von Amyloidfibrillen wird mit Lösungs-NMR-Spektroskopie analysiert (siehe  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -HSQC-NMR-Spektren von Wildtyp- $\beta_2$ -Mikroglobulin und einer Variante mit verlängerter N-terminaler Region). Ein neuartiges Verfahren wird angewendet, das die Herkunft der NMR-Signale sicherstellt und das Molekülrecycling von Fibrillen berücksichtigt.

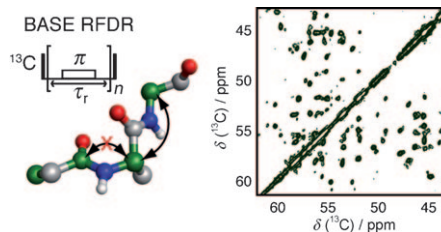


## Festkörper-NMR-Spektroskopie

M. J. Bayro, T. Maly, N. R. Birkett,  
C. M. Dobson,  
R. G. Griffin\* — 5818 – 5820



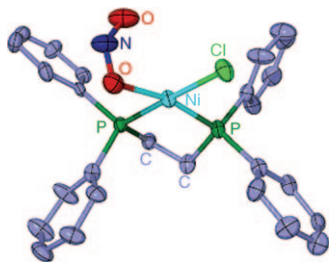
Long-Range Correlations between  
Aliphatic  $^{13}\text{C}$  Nuclei in Protein MAS NMR  
Spectroscopy



**Ein hocheffizienter Polarisations-transfer** in MAS-NMR-Experimenten (MAS: Rotation im magischen Winkel) ist möglich durch eine Kombination von alternierenden  $^{13}\text{C}$ -Markierungen und bandselektiver

Radiofrequenz(RF)-getriebener Wiedereinkopplung (BASE RFDR). Dabei wird die Bandselektivität schwacher RF-Strahlung genutzt, um die homonucleare Dipolwechselwirkung wieder einzuführen.





**Mal N, mal O:** Raman-spektroskopische und photokristallographische Studien an Einkristallen identifizierten den Komplex  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\eta^1\text{-NO}_2)\text{Cl}]$  als das erste System, das im Festkörper eine reversible und vollständige Umwandlung in ein metastabiles Isomer, in diesem Fall  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\eta^1\text{-ONO})\text{Cl}]$ , eingeht.

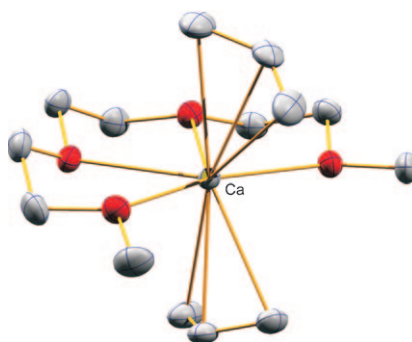
### Photokristallographie

M. R. Warren, S. K. Brayshaw, A. L. Johnson, S. Schiffrs, P. R. Raithby,\* T. L. Easun, M. W. George,\* J. E. Warren, S. J. Teat \_\_\_\_\_ **5821 – 5824**

Reversible 100 % Linkage Isomerization in a Single-Crystal to Single-Crystal Transformation: Photocrystallographic Identification of the Metastable  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\eta^1\text{-ONO})\text{Cl}]$  Isomer



**Bis(allyl)calcium** ist erstaunlich beständig und in THF gut löslich. Die Verbindung kristallisiert als Triglyme-Addukt (siehe Bild; C grau, O rot). Die Umsetzung mit Iod ergibt unter selektiver C-C-Kupplung 1,5-Hexadien.



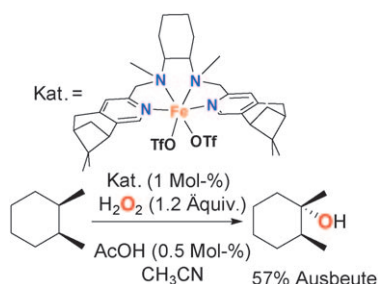
### Organocalciumchemie

P. Jochmann, T. S. Dols, T. P. Spaniol, L. Perrin, L. Maron,\* J. Okuda\* \_\_\_\_\_ **5825 – 5829**

Bis(allyl)calcium



**Sicher behütet:** Ein außergewöhnlich aktiver Nicht-Häm-Eisenkatalysator nutzt  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel für die stereospezifische Hydroxylierung von Alkanen (siehe Schema). Das Ligandengerüst erzeugt einen chemisch robusten Hohlraum für das Eisenzentrum.



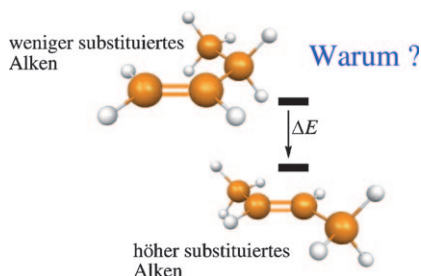
### Bioinspirierte Oxidationskatalyse

L. Gómez, I. Garcia-Bosch, A. Company, J. Benet-Buchholz, A. Polo, X. Sala, X. Ribas,\* M. Costas\* \_\_\_\_\_ **5830 – 5833**

Stereospecific C–H Oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$  Catalyzed by a Chemically Robust Site-Isolated Iron Catalyst



**Hyperkonjugation, Hybridisierung oder was sonst?** Mithilfe von Ab-initio-VB-Methoden wurde die Hyperkonjugation in primären, sekundären und tertiären Alkenen abgeschätzt, um den Ursprung der empirischen Saytzeff-Regel zu klären, nach der das höher substituierte Alken bevorzugt entsteht. Hyperkonjugation zwischen der  $\pi$ -Bindung und den  $\pi$ -Donorsubstituenten erklärt die Saytzeff-Regel, alle anderen Faktoren begünstigen einen Anti-Saytzeff-Weg.



### Alkene

B. Braida,\* V. Prana, P. C. Hiberty\* \_\_\_\_\_ **5834 – 5838**

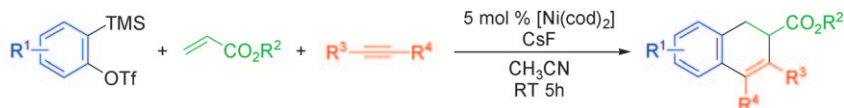
The Physical Origin of Saytzeff's Rule

## Mehrkomponentenreaktionen

Z. Qiu, Z. Xie\* 5839–5842



Nickel-Catalyzed Three-Component [2+2+2] Cycloaddition Reaction of Arynes, Alkenes, and Alkynes



**Drei in einem:** Nickelkatalysierte Dreikomponenten-Cycloadditionen von leicht zugänglichen Arinen, aktivierten Alkenen und Alkinen ermöglichen den Zugang zu einer Serie von substituierten 1,2-

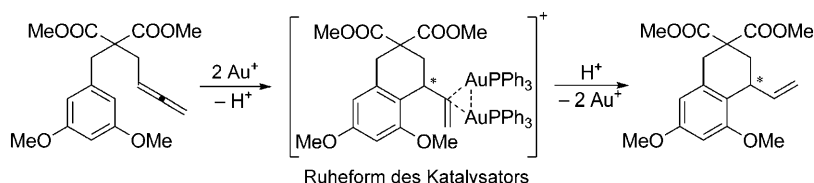
Dihydronaphthalinen in mittleren bis sehr guten Ausbeuten und mit ausgezeichneten Chemo- und Regioselektivitäten (siehe Schema; TMS = Trimethylsilyl, cod = 1,5-Cyclooctadien).

## Homogene Katalyse

D. Weber, M. A. Tarselli,  
M. R. Gagné\* 5843–5846



Mechanistic Surprises in the Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Hydroarylation of Allenes



**Zwei machen die Show:** Mechanistische Studien über die Cyclisierung von allenischen Arenen zeigen, dass die Ruheform des Katalysators ein zweikerniges ver-

brücktes Vinylsystem ist. Dieses wurde isoliert, und seine Reaktivität wurde untersucht.

## Asymmetrische Katalyse

H.-L. Cui, X. Feng, J. Peng, J. Lei, K. Jiang,  
Y.-C. Chen\* 5847–5850



Chemoselective Asymmetric N-Allylic Alkylation of Indoles with Morita–Baylis–Hillman Carbonates



**Einfach praktisch:** Die Titelreaktion gelingt durch metallfreie Katalyse mit modifizierten Chinaalkaloiden. Mäßige bis ausgezeichnete Enantioselektivitäten wurden für eine Vielzahl an Substraten

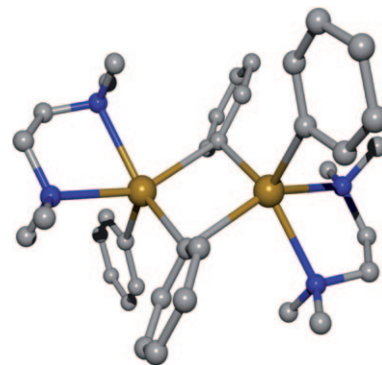
erreicht (siehe Schema). Die Reaktion bietet zudem einen bequemen Zugang zu mehrfach funktionalisierten Pyrrolo-[1,2-*a*]indol- und Pyrrolo[3,2,1-*ij*]chinolin-derivaten.

## Diarylcium

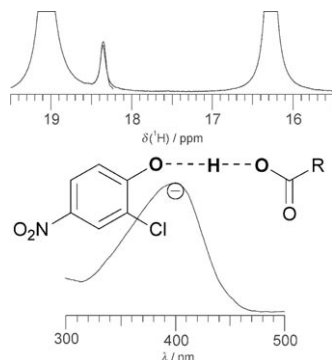
J. Langer, S. Kriek, H. Görls,  
M. Westerhausen\* 5851–5854

Ein effizientes, allgemeines Verfahren zur Synthese von Halogen-freiem Diarylcium

**Das Schlenk-Gleichgewicht** von  $\text{Ca}(\text{Ar})\text{I}$  kann durch Zugabe stöchiometrischer Mengen  $\text{K}(\text{OtBu})$  quantitativ zum löslichen  $\text{CaAr}_2$  verschoben werden. Die Kristallisation von  $\text{CaPh}_2$  gelingt nach Bildung des zweikernigen 1,2-Bis(dimethylamino)ethan-Komplexes (siehe Struktur; Ca braun, N blau, C grau). Die Transmetallierung ist hingegen keine Alternative, da bei der Reaktion von  $\text{MnPh}_2$  mit Calciumpulver kein vollständiger Metall-Metall-Austausch erfolgt.



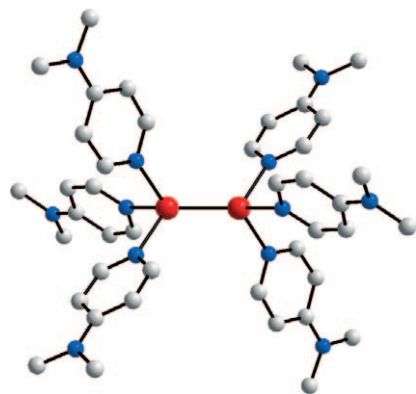
**Ein neuer Probenkopf** für die simultane Messung von NMR- und UV/Vis-Spektren wurde entwickelt.  $^1\text{H}$ -NMR- und UV/Vis-Spektren des gezeigten Komplexes wurden in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 175 K gemessen. Mithilfe der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren war es möglich, die Probenzusammensetzung so einzustellen, dass das Phenol ausschließlich als Teil des gewünschten Komplexes vorlag. Die UV/Vis-Spektren ermöglichten eine ungefähre Bestimmung der Position des Brückenprotons.



### Spektroskopiemethoden

P. M. Tolstoy,\* B. Koeppe, G. S. Denisov, H.-H. Limbach — 5855 – 5858

Kombinierte Flüssigkeits-NMR- und UV/Vis-Spektroskopie: Untersuchung der Struktur starker OHO-Wasserstoffbrücken von Phenolen mit Carbonsäuren

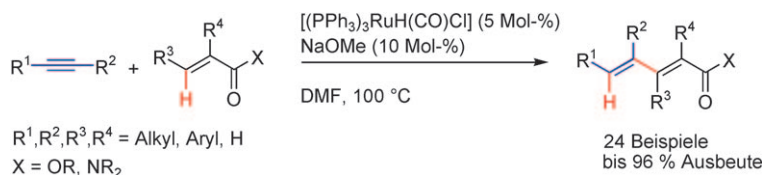


**Bruchfest:** Ein basenstabilisiertes  $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikation wurde durch Reaktion von  $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(\text{dmap})_2]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ,  $\text{dmap} = 4$ -Dimethylaminopyridin) mit zwei Äquivalenten  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  synthetisiert und erstmals strukturell charakterisiert (siehe Struktur; rot Zn, blau N, grau C; Zn–Zn: 2.419(1) Å).

### Zink-Zink-Bindung

S. Schulz,\* D. Schuchmann, I. Krossing,\* D. Himmel, D. Bläser, R. Boese — 5859 – 5862

Strukturelle Charakterisierung eines basenstabilisierten  $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Kations



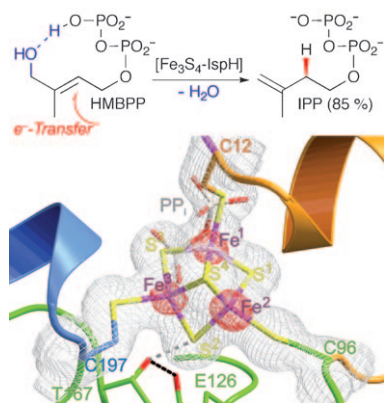
**Atomökonomie ganz leicht:** Ein aus  $\text{RuCl}_3$  und  $\text{PPh}_3$  leicht zugänglicher, luft- und feuchtigkeitsunempfindlicher Komplex wird nach Aktivierung in situ zur Hydrovinylierung terminaler und interner Alkine

genutzt (siehe Schema). Ein breites Spektrum von Alkinen und Acrylsäurederivaten kann miteinander zur Reaktion gebracht werden.

### C-H-Aktivierung

N. M. Neisius, B. Plietker\* – 5863 – 5866

Die Ruthenium-katalysierte Hydrovinylierung interner Alkine mit Acrylsäurederivaten – ein atomökonomischer Zugang zu hochsubstituierten 1,3-Dienen



**Der letzte Schritt** im Methylerythritolphosphat-Weg zur Biosynthese von Isoprenoiden wird durch das IspH-Protein katalysiert (siehe Schema). In der Kristallstruktur des Proteins aus *E. coli* besetzt anorganisches Diphosphat die Position der Diphosphateinheit des Substrats. Die Kristallstruktur in Verbindung mit Mutagenesestudien und Modellrechnungen spricht für einen Mechanismus, der analog zur Birch-Reduktion von Allylalkoholen ist.

### [3Fe-4S]-Cluster

T. Gräwert,\* F. Rohdich, I. Span, A. Bacher, W. Eisenreich, J. Eppinger,\* M. Groll\* — 5867 – 5870

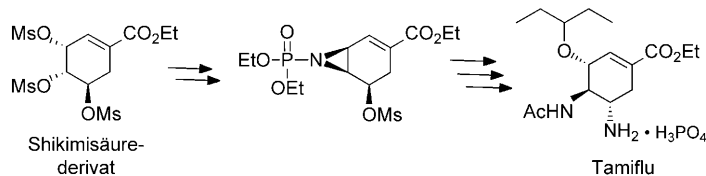
IspH-Protein von *Escherichia coli* – Struktur und Mechanismus

## Grippemittel

M. Karpf,\* R. Trussardi\* — 5871–5873



Effizienter Zugang zu Oseltamivir-phosphat (Tamiflu) über das O-Trimesylat von Shikimisäureethylester



Das gleiche Azid-Zwischenprodukt wie bei der zurzeit verwendeten technischen Synthese von Tamiflu entsteht in nur acht Schritten und nur drei Aufarbeitungsschritten auf dem hier vorgestellten Weg, der ohne Schutzgruppenumwandlungen

und chromatographische Trennungs- und Reinigungsschritte auskommt und zudem ein neues Konzept der Aziridinbildung unter Vermeidung der konkurrierenden Aromatisierung nutzt.



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.

## 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](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

## Service

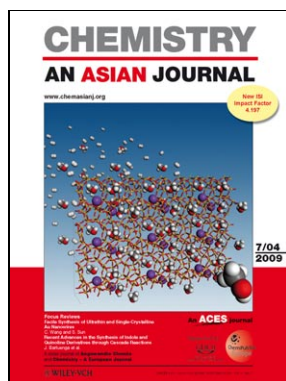
Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten* — 5682–5683

Stichwortregister — 5874

Autorenregister — 5875

Vorschau — 5877

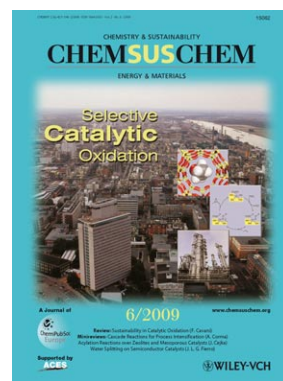
### Weitere Informationen zu:



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



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



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