



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

H. Ishikawa, M. Honma, Y. Hayashi*

One-Pot Synthesis of a DPP4 Inhibitor by a Four-Component Coupling Reaction Mediated by Diphenylprolinol Silyl Ether

A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, A. Y. Rogachev,
M. A. Petrukhina*

Strain-Releasing Trap for Highly Reactive Electrophiles: Structural Characterization of Bowl-Shaped Arenium Carbocations

F. E. Zilly, J. P. Acevedo, W. Augustyniak, A. Deege, U. W. Häusig,
M. T. Reetz*

Tuning a P450 Enzyme for Methane Oxidation

H. C. S. Chan, J. Kendrick, F. J. J. Leusen*

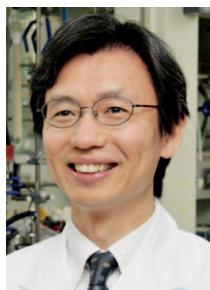
The Tale of Molecule VI, a Benchmark Sulfonimide for Crystal-Structure Prediction: Are Its Polymorphs Predictable?

A. Nagy, J. Fulara, I. Garkusha, J. P. Maier*

On the Benzylum/Tropylium-Ion Dichotomy: Electronic Absorption Spectra in Neon Matrices

R. P. Sonawane, V. Jheengut, C. Rabalakos, R. Larouche-Gauthier,
H. K. Scott, V. K. Aggarwal*

Enantioselective Construction of Quaternary Stereogenic Centers from Tertiary Boronic Esters: Methodology and Applications



„Wenn ich aufwache mache ich ein paar einfache Dehnübungen vor dem Frühstück.
Ein guter Arbeitstag beginnt mit einem „Guten Morgen“...“
Dies und mehr von und über Zhaomin Hou finden Sie auf Seite 2476.

Autoren-Profile

Zhaomin Hou 2476

Dudley H. Williams

C–H Activation

Jin-Quan Yu, Zhangjie Shi

Nachrufe

J. K. M. Sanders 2477–2478

Sprache, Lügen und Moral

Margery Arent Safir

Bücher

rezensiert von R. Martín Romo 2479

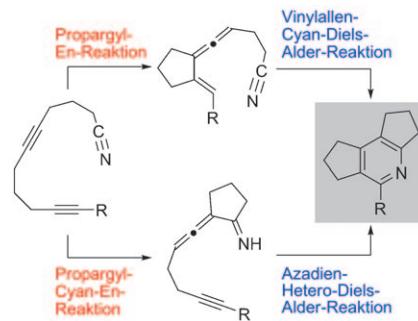
rezensiert von S. Böschens 2480

Highlights

[2+2+2]-Cycloadditionen

K. Kral, M. Hapke* 2482–2483

Metall-freie Cyclotrimerisierung zur De-novo-Synthese von Pyridinen

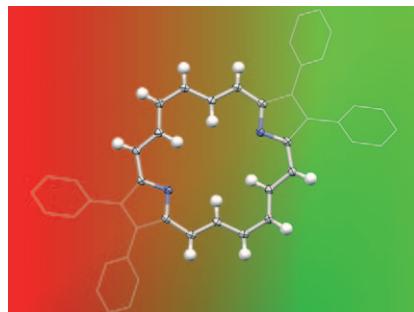


Zwei Pfade, ein Ziel: Die metallfreie, unkatalysierte [2+2+2]-Cycloaddition von Cyandiinen kann über zwei unterschiedliche Kaskadenreaktionen verlaufen, die beide zu Pyridinen als Produkten führen (siehe Schema). Die nichtaktivierte Cyangruppe kann dabei entweder als Enophil in der Alder-En-Reaktion oder als Dienophil in der Hetero-Diels-Alder-Reaktion agieren – beides bislang eher ungewöhnliche Einsatzbereiche dieser bekannten funktionellen Gruppe.

Porphyriinoide

M. Bröring* 2484–2486

Wie beschreibt man Aromatizität bei Porphyriinoiden?



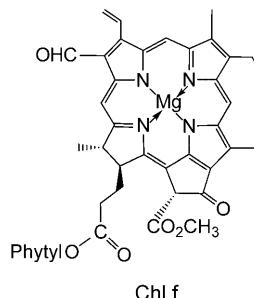
„Porphyrins Really Are the [18]Annulenes of Nature“ – mit diesem Titel beginnt ein Bericht über die Herstellung eines neuen Makrocyclus (siehe Struktur; grau C, weiß H, blau N), der sich ideal zwischen Porphyrin und [18]Annulen einordnet. Die spektroskopischen Daten weisen das neue Molekül als deutlich aromatisch aus und stützen das einfache Konzept des $(4n+2)\pi$ -Hauptkonjugationswegs als entscheidendes Kriterium für porphyriinoide Hückel-Aromatizität.

Ein neues Chlorophyll

B. Kräutler* 2487–2489

Ein neuer Faktor im Kampf des Lebens um Energie

Ein Bakterium sieht rot: Chlorophyll f (Chl f) ist ein in Cyanobakterien entdecktes Tetrapyrrol mit beispiellos rotverschobenen Absorptionsbanden. Seine Struktur wurde spektroskopisch abgeleitet. Sein Chromophor dürfte ein Resultat der biologischen Adaption der Bakterien und der biochemischen Optimierung in ihrem Überlebenskampf sein und ist auch ein Zeichen für den stetigen Bedarf des Lebens an Energie, die durch die Photosynthese gewonnen wird.



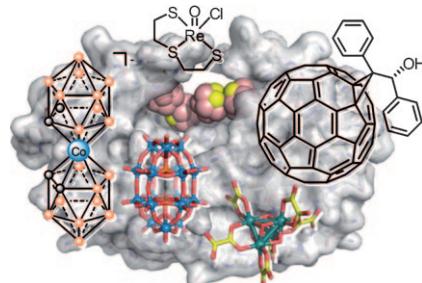
Kurzaufsätze

Enzyminhibitoren

E. Meggers* 2490–2497

Von konventionellen zu ungewöhnlichen Gerüsten für Enzyminhibitoren: das Streben nach Spezifität

Kreativität gefragt: Enzyminhibitorgerüste, angefangen bei den üblichen kleinen organischen Molekülen über anorganische Cluster bis hin zu Polymeren, zeigen, dass das ganze Repertoire der organischen, anorganischen und makromolekularen Chemie verfügbar ist, um die Herausforderung der spezifischen molekularen Erkennung in komplexen biologischen Systemen in Angriff zu nehmen.



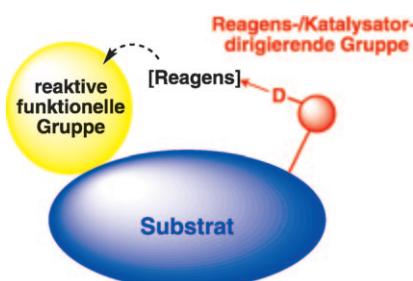
Aufsätze

Dirigierte Reaktionen

G. Rousseau, B. Breit* 2498–2543

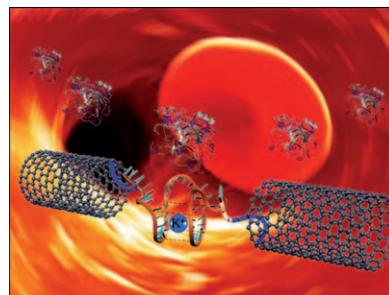
Entfernbare dirigierende Gruppen in der organischen Synthese und Katalyse

Hilfe für den Helfer: Dirigierende Gruppen werden vielfach genutzt, um chemische Reaktionen zu steuern. Wenn vorhandene funktionelle Gruppen im Substrat ungeeignet sind, um eine intramolekulare Übertragung des Reagens oder Katalysators zu ermöglichen, dann können geeignete maßgeschneiderte und wieder entfernbar reagensdirigierende Gruppen eine Lösung dieses Problems bieten (siehe Schema).

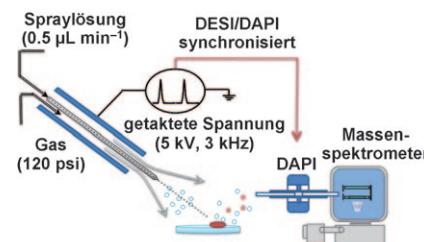


Zuschriften

Lückenfüller: Der markierungsfreie elektrische Nachweis von Proteinen in Echtzeit gelingt mit hoher Selektivität und wirklicher Einzelmolekülempfindlichkeit mithilfe einer aptamerfunktionalisierten molekularen elektronischen Einheit mit einwändigen Kohlenstoffnanoröhren als Punktkontakte.



Fein abgestimmt: Ein neues massenspektrometrisches Protokoll (siehe Bild) synchronisiert die Mikrotröpfchenbildung, die Taktung des Zerstäubergases und das Öffnen der DAPI-Schnittstelle. Dies hat gleich mehrere Vorteile: Die Detektionsgrenze wird 100-fach verbessert, Positiv- und Negativionenspektren können simultan aufgenommen werden, und die Desorptions-Elektrosprayionisation (DESI) kommt mit geringerem Sprayvolumen aus.

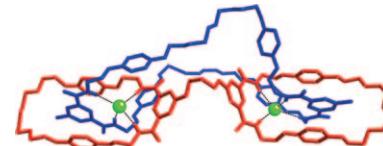


Massenspektrometrie

G. Huang, G. Li, J. Duan, Z. Ouyang, R. G. Cooks* **2551–2554**

Synchronized Inductive Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry

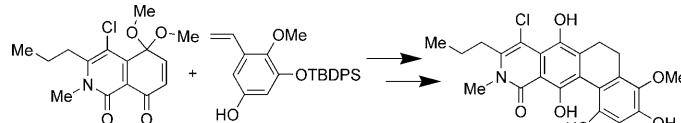
Chlorid, du bist geschnappt! Ein neuartiges „Handschellen“-Catenan wurde durch Anionentemplatierung und π - π -Stapelwechselwirkungen hergestellt. Die erste Kristallstruktur eines solchen Catenans wird beschrieben (siehe Bild).



Catenane

N. H. Evans, C. J. Serpell, P. D. Beer* **2555–2558**

Chloride Anion Templated Synthesis and Crystal Structure of a Handcuff Catenane



Arylierungen jetzt auch mit Platin: Die Synthese des Titelsystems gelang durch eine neuartige Pt^{IV} -katalysierte Arylierung eines Chinonmonoketals und anschließende Photocyclisierung (siehe Schema). Nach ersten biologischen Tests an Krebs-

zelllinien sind die verkürzten Kibdelon-Analoga rund 2000-mal weniger aktiv als die Kibdelone B und C, was darauf hinweist, dass die Tetrahydroxanthonstruktur der Kibdelone entscheidend für die Zytotoxizität ist.

Naturstoffsynthese

D. L. Sloman, B. Mitasev, S. S. Scully, J. A. Beutler, J. A. Porco, Jr.* **2559–2563**

Synthesis and Biological Evaluation of ABCD Ring Fragments of the Kibdelones

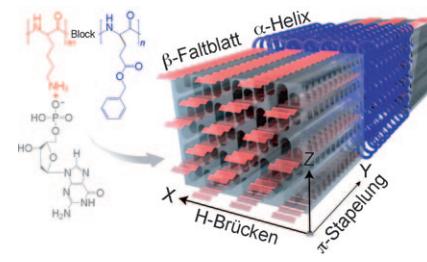
Supramolekulare Chemie

N. Houbenov,* J. S. Haataja, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, J. Ruokolainen, C. F. J. Faul,* O. Ikkala* — **2564–2568**



Self-Assembled Polymeric Supramolecular Frameworks

Die ionische Komplexierung des Diblock-Copolyptides Poly(γ -benzyl-L-glutamat)-block-poly(L-lysin) (PBLG- b -PLL) mit 2'-Desoxyguanosin-5'-monophosphat (dGMP, grau) führt zur Bildung eines polymeren supramolekularen Gerüsts aus selbstorganisierten Käfigen mit zwei orthogonalen formtreuen Motiven: PBLG- α -Helices (blau) und PLL- β -Faltblätter (rot), die wiederum von wasserstoffverbrückten G-Bändern zusammengehalten werden.

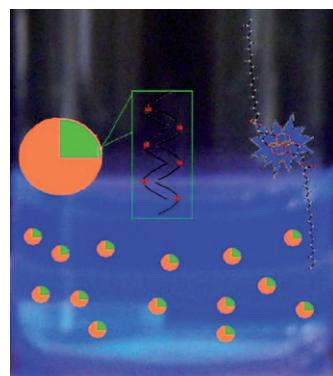


Polyoxometallate

P. Yin, P. Wu, Z. Xiao, D. Li, E. Bitterlich, J. Zhang, P. Cheng, D. V. Vesenov, T. Liu,* Y. Wei* — **2569–2573**



A Double-Tailed Fluorescent Surfactant with a Hexavanadate Cluster as the Head Group



Blaues Wunder: Ein hybrides Tensid aus einem Hexavanadatcluster und zwei C₁₈-Alkylketten zeigt unerwartete blaue Lumineszenz (siehe Bild). Die Lumineszenz resultiert aus der Wechselwirkung zwischen den Gegenionen und den Hexavanadatclustern und variiert mit der Art des Gegenions. Dieses Verhalten wurde durch die Untersuchung der Selbstorganisation der Hybride mit verschiedenen Gegenionen in unterschiedlichen Lösungsmitteln bestätigt.

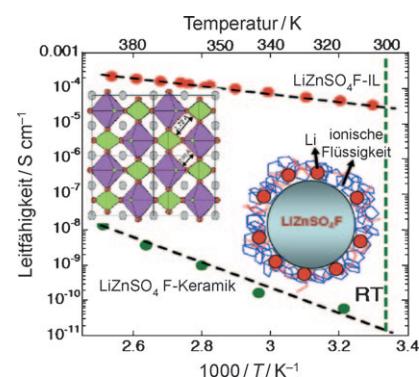
Feste Elektrolyte

P. Barpanda, J.-N. Chotard, C. Delacourt, M. Reynaud, Y. Filinchuk, M. Armand, M. Deschamps, J.-M. Tarascon* — **2574–2579**



LiZnSO₄F Made in an Ionic Liquid: A Ceramic Electrolyte Composite for Solid-State Lithium Batteries

Maßgeschneidert: Feste Elektrolyte sind der Schlüssel für sicherere Lithiumbatterien. Das neuartige Fluorosulfat LiZnSO₄F, das mithilfe einer ionischen Flüssigkeit (IL) hergestellt wurde, zeigt eine hohe Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur (siehe Bild). Mithilfe der Lithium-IL-Schicht kann über einen Oberflächeneffekt die Ionenleitfähigkeit anorganischer Komponenten gezielt eingestellt werden. Der Befund könnte von Nutzen sein, um feste Elektrolyte mit hoher Ionenleitfähigkeit zu entwerfen.

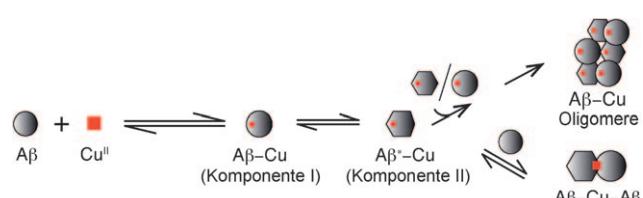


Amyloid- β -Peptide

J. T. Pedersen, K. Teilum, N. H. H. Heegaard, J. Østergaard, H.-W. Adolph, L. Hemmingsen* — **2580–2583**



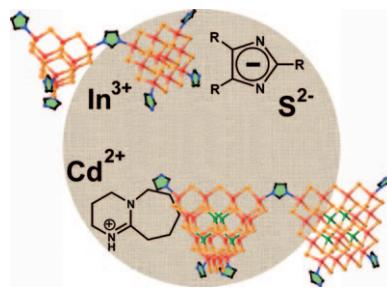
Rapid Formation of a Preoligomeric Peptide–Metal–Peptide Complex Following Copper(II) Binding to Amyloid β Peptides



Cu^{II} verbindet Proteine: Der Mechanismus der Anbindung von Cu^{II} an Amyloid- β -Peptide (A β), die mit der Alzheimer-Krankheit einhergeht, wurde durch Stopped-flow-Spektroskopie, NMR-Relaxation und Simulation der Reaktionskine-

tik im Millisekundenbereich aufgeklärt. Zwei monomere Cu-A β -Spezies und eine dimere A β -Cu-A β -Spezies konnten identifiziert werden (siehe Bild). Eine abweichende Aggregation geschieht offensichtlich ausgehend von der monomeren Spezies.

Eine ungewöhnliche Kombination zwischen Chalkogenidclustern und Imidazolaten führt zu einer Familie von dreidimensionalen kovalenten Anordnungen aus supertetraedrischen Chalkogenidclustern und Imidazolatliganden (siehe Bild). Dies sind die ersten Beispiele für supertetraedrische Cluster, die mit anionischen Liganden aggregieren.



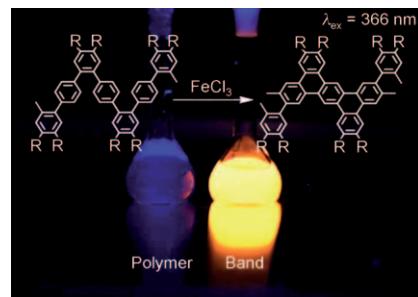
Kovalente 3D-Anordnungen

T. Wu, R. Khazhakyan, L. Wang, X. Bu, S.-T. Zheng, V. Chau, P. Feng* **2584–2587**

Three-Dimensional Covalent Co-Assembly between Inorganic Supertetrahedral Clusters and Imidazolates



Den Reißverschluss schließen: Bei dem hier vorgestellten Verfahren zur organischen Bottom-up-Synthese defektfreier Graphen-Nanobänder in Lösung ermöglichen Polyphenylenvorstufen mit einem einzigartigen geknickten Gerüst durch eine intramolekulare Scholl-Reaktion mit FeCl_3 eine vollständige Cyclodehydrierung in einem einzigen Reaktionsschritt (siehe Schema).

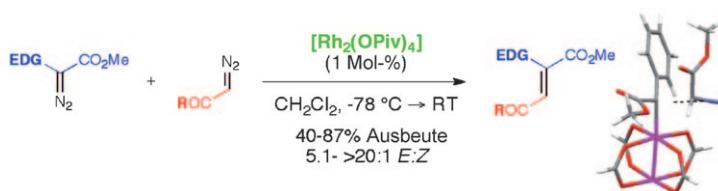


Nanobändersynthese

L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng, K. Müllen* **2588–2591**



Graphene Nanoribbons by Chemists: Nanometer-Sized, Soluble, and Defect-Free



Nichts bleibt dem Zufall überlassen: Ein einfaches Protokoll für die selektive Kreuzkupplung von Diazoverbindungen zur Synthese von Alkenen wurde entwickelt (siehe Schema; EDG = Aryl, Heteroaryl, Vinyl; R = O-Alkyl, Aryl). Mithilfe

von DFT-Rechnungen und der ReaktIR-Methode wurden die entscheidenden Faktoren für den Reaktionsverlauf ermittelt, die zum gezielten Entwurf von Diazo-Kupplungsreaktionen dienen können.

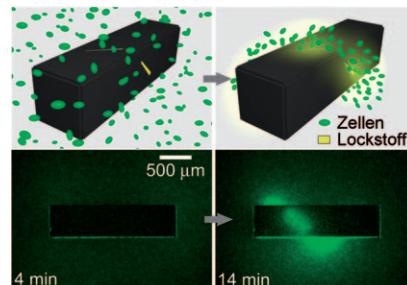
Diazo-Kreuzkupplung

J. H. Hansen, B. T. Parr, P. Pelpfrey, Q. Jin, J. Autschbach, H. M. L. Davies* **2592–2596**



Rhodium(II)-Catalyzed Cross-Coupling of Diazo Compounds

Zur chemotaktischen Selbstorganisation lebender Zellen wird eine Methode für die präzise Erzeugung beständiger chemischer 3D-Muster in stationären Medien genutzt. Dabei steuert ein Behälter mit einer Anordnung von Schlitten, durch die ein chemischer Lockstoff (gelb) diffundieren kann, die Selbstorganisation von *Escherichia coli*-Zellen (grüne Ellipsoide), die das grün fluoreszierende Protein exprimieren, in Form helicaler Muster (siehe Fluoreszenzbilder).



Dreidimensionale chemische Muster

Y. V. Kalinin, J. S. Randhawa, D. H. Gracias* **2597–2601**



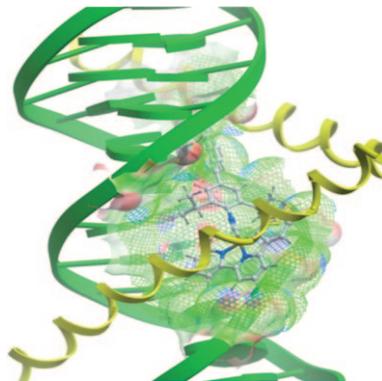
Three-Dimensional Chemical Patterns for Cellular Self-Organization

DNA-Erkennung

P. Wang, C.-H. Leung, D.-L. Ma,
R. W.-Y. Sun, S.-C. Yan, Q.-S. Chen,
C.-M. Che* **2602–2606**

Specific Blocking of CREB/DNA Binding
by Cyclometalated Platinum(II)
Complexes

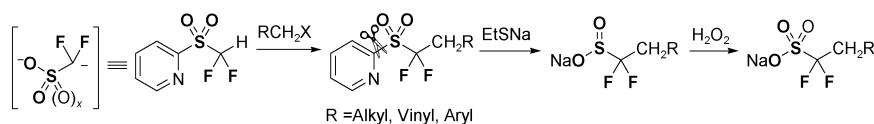
Blockadefunktion: Die einzigartige Bindung eines Pt^{II}-Komplexes in der großen Furche kann genutzt werden, um die Wechselwirkung zwischen dem Transkriptionsfaktor CREB und DNA zu blockieren (siehe Bild). Durch Veränderung der Liganden um das Pt^{II}-Zentrum lässt sich der DNA-Bindemodus ändern, was zu spezifischen Genregulatoren mit höherer Wirksamkeit und Selektivität führt.



Fluorierte Sulfonate

G. K. S. Prakash,* C. Ni, F. Wang, J. Hu,
G. A. Olah* **2607–2611**

From Difluoromethyl 2-Pyridyl Sulfone to
Difluorinated Sulfonates: A Protocol for
Nucleophilic Difluoro(sulfonato)-
methylation



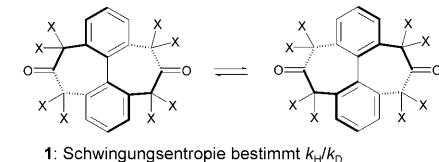
Eine effiziente Synthesemethode für α,α -difluorierte Alkylsulfonate beruht auf dem Einsatz einer 2-Pyridyl-Gruppe als Arylsubstituent am Sulfon (siehe Schema). Der Anwendungsbereich fluorierter Sul-

fone in Synthesen wird erweitert, und für ein lange bestehendes Problem bei nucleophilen Difluor(sulfonato)methylierungen wird eine einzigartige Lösung präsentiert.

Deuteriumisotopeneffekte

D. J. O'Leary,* P. R. Rablen,
M. P. Meyer* **2612–2615**

On the Origin of Conformational Kinetic
Isotope Effects



Säuberlich zerlegt: Die berechneten kinetischen Isotopeneffekte (KIEs) für den Konformationswechsel der Biphenyle **1** und **2** (X=D oder H) sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten und wurden mithilfe der Bigeleisen-Mayer- und ΔH - ΔS -Ansätze partitioniert. In $[D_6]-\mathbf{1}$ ist der KIE durch

einen normalen entropischen Beitrag bestimmt, der den enthalpischen Beitrag (bestimmt durch H_{vib} , nicht H_{ZPE}) überdeckt. Der inverse Isotopeneffekt in $[D_6]-\mathbf{2}$ wird durch die enthalpische Nullpunktenergie H_{ZPE} bestimmt, die dem normalen entropischen Beitrag entgegenwirkt.

Magnetische Superhalogene

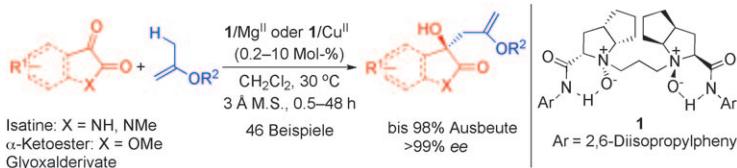
M. M. Wu, H. Wang, Y. J. Ko, Q. Wang,
Q. Sun, B. Kiran, A. K. Kandalam,
K. H. Bowen,* P. Jena* **2616–2620**

Manganese-Based Magnetic
Superhalogens



Magnetische Superoxidantien: Ein Reihe magnetischer Superhalogene aus $(\text{Mn}_x\text{Cl}_{2x+1})^-$ -Einheiten (siehe Beispiele; Mn blauviolett, Cl grün) wurde mithilfe

von Photoelektronenspektroskopie und Massenspektrometrie sowie durch theoretische Studien charakterisiert.



Addition an den Ring: In einer effizienten katalytischen asymmetrischen Hetero-En-Reaktion von 1,2-Dicarbonylverbindungen (z. B. Isatine, α -Ketoester und Glyoxal-derivate) setzen Katalysatorsysteme mit

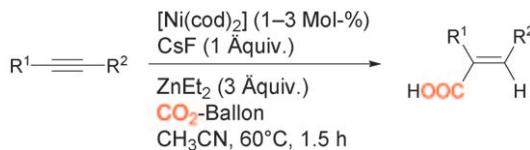
dem Liganden **1** eine breite Palette an Substraten um, wobei die Produkte in guten Ausbeuten und ausgezeichneten Enantioselektivitäten erhalten werden. M.S. = Molekularsieb.

Asymmetrische Katalyse

K. Zheng, C. K. Yin, X. H. Liu, L. L. Lin,
 X. M. Feng* ————— 2621–2625



Catalytic Asymmetric Addition of Alkyl Enol Ethers to 1,2-Dicarbonyl Compounds: Highly Enantioselective Synthesis of Substituted 3-Alkyl-3-Hydroxyoxindoles



Eine nickelkatalysierte Hydrozinkierung von Alkinen führt zu stereochemisch definierten Hydrocarboxylierungsprodukten (siehe Schema; cod = Cycloocta-1,5-dien). Das verwendete Katalysesystem

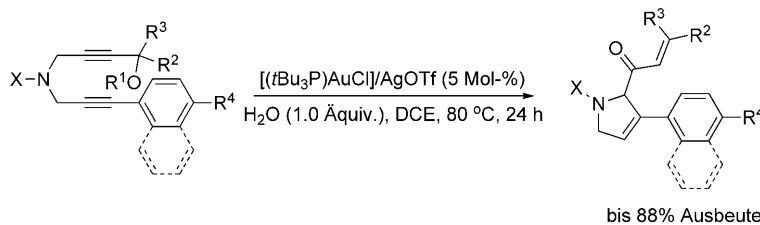
aktiviert CO_2 effizient, und die Dreikomponentenreaktion ergibt Produkte, die in wichtige Oxindol- oder γ -Butyrolactam-Derivate umgewandelt werden können.

CO_2 -Aktivierung

S. Li, W. Yuan, S. Ma* ————— 2626–2630



Highly Regio- and Stereoselective Three-Component Nickel-Catalyzed *syn*-Hydrocarboxylation of Alkynes with Diethyl Zinc and Carbon Dioxide



Ein neuartiger Zugang zu den Titelverbindungen nutzt die goldkatalysierte Cycloisomerisierung von 1,6-Diinen, die eine Propargylester- und eine Aren-In-Einheit enthalten. Die fünfgliedrigen Stickstoffheterocyclen wurden in akzeptab-

len bis guten Ausbeuten erhalten (siehe Schema; Tf = Triflat). Aus Deuterium-Markierungsexperimenten wurde ein wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus abgeleitet.

Goldkatalyse

D.-H. Zhang, L.-F. Yao, Y. Wei,
 M. Shi* ————— 2631–2635



Gold(I)-Catalyzed Cycloisomerization of 1,6-Diynes: Synthesis of 2,3-Disubstituted 3-Pyrroline Derivatives



Je fester, je besser: Entgegen früheren Befunden reagiert Fluorobis(phenylsulfonyl)methan mit Aldehyden bereitwillig und in hohen Ausbeuten zu Additionsprodukten (siehe Schema; LiHMDS =

Lithiumhexamethyldisilazid). Zwei Faktoren sind entscheidend, damit die C–C-Bindung geknüpft wird: eine starke Li–O-Koordination bei niedrigen Temperaturen und der Fluorosubstituent.

Fluormethylierung

X. Shen, L. Zhang, Y. Zhao, L. Zhu, G. Li,
 J. Hu* ————— 2636–2640

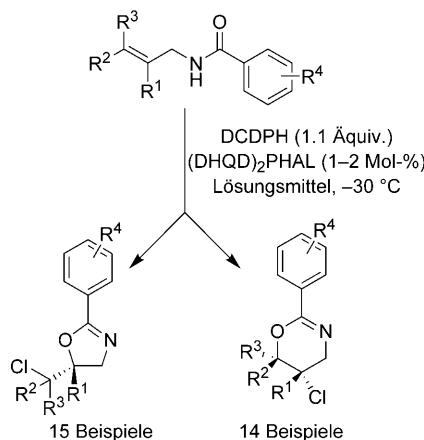


Nucleophilic Fluoromethylation of Aldehydes with Fluorobis(phenylsulfonyl)-methane: The Importance of Strong Li–O Coordination and Fluorine Substitution for C–C Bond Formation

Asymmetrische Synthese

A. Jaganathan, A. Garzan,
D. C. Whitehead, R. J. Staples,
B. Borhan* **2641–2644**

 A Catalytic Asymmetric Chlorocyclization of Unsaturated Amides



Die asymmetrische Chlorcyclisierung

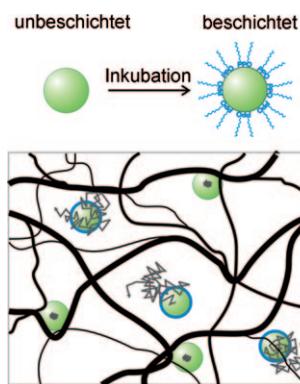
ungesättigter Amide liefert Oxazolin- und Dihydrooxazinderivate (siehe Schema). Die Reaktion lässt sich einfach durchführen, nutzt 1–2 Mol-% des käuflichen Katalysators $(DHQD)_2PHAL$ (Hydrochinidin-1,4-phthalazindiydiether) und toleriert sowohl unterschiedliche Substitutionsmuster des Olefins als auch aromatische und aliphatische Olefinsubstituenten. $DCDPH = N,N$ -Dichlor-5,5-diphenylhydantoin.

Wirkstofftransport

M. Yang, S. K. Lai, Y.-Y. Wang, W. Zhong,
C. Happe, M. Zhang, J. Fu,
J. Hanes* **2645–2648**

 Biodegradable Nanoparticles Composed Entirely of Safe Materials that Rapidly Penetrate Human Mucus

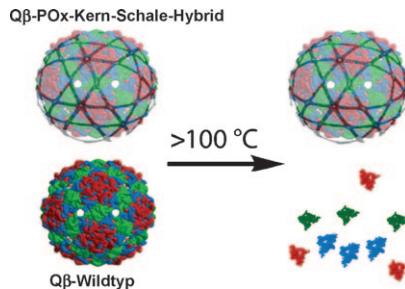
Elegant durchgeschlüpft: Pluronic-Moleküle adsorbieren mit ihren Polypropylenoxid(PPO)-Segmenten an der Oberfläche von Nanopartikeln, sodass die flankierenden Polyethylenglycol(PEG)-Segmente eine dichte Schleim-inerte Bürstenstruktur bilden (siehe Schema; oben). Während unbeschichtete Partikel durch adhäsive Wechselwirkungen mit dem Netzwerk einer Schleimprobe immobilisiert werden, können die beschichteten Partikel rasch durch die Lücken diffundieren (unten).



Polymerummantelte Nanopartikel

F. Manzenrieder, R. Luxenhofer,
M. Retzlaff, R. Jordan,
M. G. Finn* **2649–2653**

 Stabilization of Virus-like Particles with Poly(2-oxazoline)s

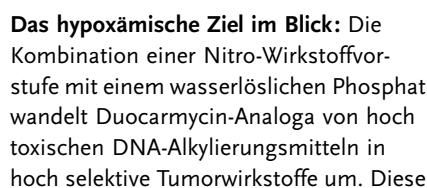


Sicher verpackt: Durch hoch effiziente Kupfer-katalysierte Klick-Reaktionen können virusähnliche Partikel mit funktionalisierten Poly(2-oxazolin)-Ketten bedeckt werden, wobei ein Aggregieren der Partikel vermieden wird. Die entstehenden Kern-Schale-Strukturen sind deutlich temperaturstabilier als die nativen Proteinpartikel.

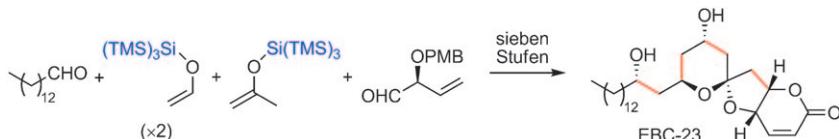
Tumortherapeutika

M. Tercel,* G. J. Atwell, S. Yang,
A. Ashoorzadeh, R. J. Stevenson,
K. J. Botting, Y. Gu, S. Y. Mehta,
W. A. Denny, W. R. Wilson,
F. B. Pruijn **2654–2657**

 Selective Treatment of Hypoxic Tumor Cells In Vivo: Phosphate Pre-Produgs of Nitro Analogues of the Duocarmycins



Das hypoxämische Ziel im Blick: Die Kombination einer Nitro-Wirkstoffvorstufe mit einem wasserlöslichen Phosphat wandelt Duocarmycin-Analoga von hoch toxischen DNA-Alkylierungsmitteln in hoch selektive Tumorwirkstoffe um. Diese Wirkstoffvorstufen (siehe Schema) sind *in vivo* außergewöhnlich wirksam gegen hypoxämische Tumorzellen – die Zellen, die allgemein als am schlechtesten durch herkömmliche Therapiemethoden erreichbar gelten.



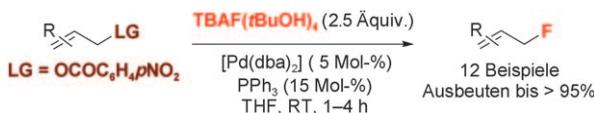
Auf kurzem Weg: Die bislang kürzesten Totalsynthesen des Naturstoffs EBC-23 (siehe Schema, PMB = *para*-Methoxybenzyl, TMS = Trimethylsilyl) und eines Poly-methoxy-1-alkens erforderten ausgehend

von kommerziell erhältlichen Chemikalien jeweils nur zehn Stufen. Dabei wurden hoch diastereoselektive Supersilyl-gesteuerte Aldolreaktionskaskaden genutzt.

Synthesemethoden

B. J. Albert, Y. Yamaoka,
H. Yamamoto* 2658–2660

Rapid Total Syntheses Utilizing
„Supersilyl“ Chemistry



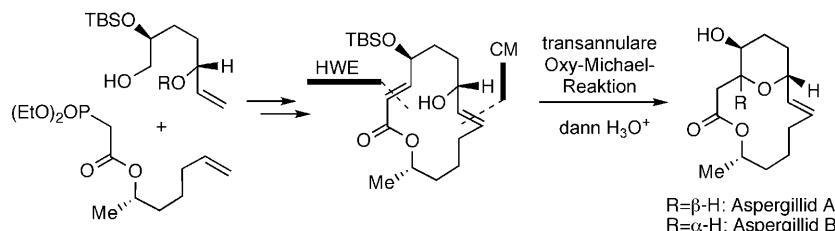
Schnell und mild: Die Titelreaktion, die eine Fülle von Allylfluoriden zugänglich macht, beruht auf dem Einsatz der *p*-Nitrobenzoat-Abgangsgruppe (siehe Schema; TBAF = Tetra-*n*-butylammonium-

fluorid, THF = Tetrahydrofuran, dba = Dibenzylidenaceton). Das katalytische metallorganische Fluorierungsverfahren eignet sich für radioaktive Markierungen mit ¹⁸F.

Katalytische Fluorierung

C. Hollingworth, A. Hazari,
M. N. Hopkinson, M. Tredwell,
E. Benedetto, M. Huiban,
A. D. Gee, J. M. Brown,*
V. Gouverneur* 2661–2665

Palladium-Catalyzed Allylic Fluorination



Über den Ring hinweg: Eine hocheffiziente und diastereoselektive trans-annulare Oxy-Michael-Reaktion zum Aufbau der *syn*- und *anti*-Tetrahydropyran-Einheiten ausgehend von einem gemeinsamen 14-gliedrigen Makrolacton ist der

Schlüsselschritt in der Totalsynthese von Aspergillid A und B (siehe Schema; CM = Kreuzmetathese, HWE = Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl).

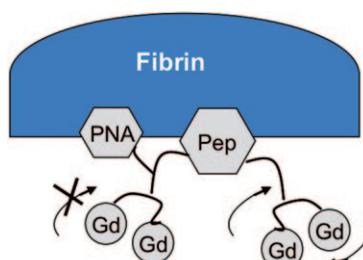
Naturstoffsynthese

M. Kanematsu, M. Yoshida,
K. Shishido* 2666–2668

Total Synthesis of Aspergillide A and B
Based on the Transannular Oxy-Michael
Reaction



In die Schranken gewiesen: Bei peptid-gerichteten Kontrastmitteln beschränken interne Strukturbewegungen die Relaxivitätsverstärkung. Mithilfe einer fokussierten Bibliothek wurde eine N-terminale Thyminpeptidnukleinsäure (PNA) identifiziert, die eine zusätzliche Bindungssäule im Protein Fibrin erreicht. Die heteroditope Bindung macht das Molekül starr, und die Relaxivität im protein gebundenen Zustand wird erhöht.



Bildgebungsagentien

Z. Zhang, A. F. Kolodziej, M. T. Greenfield,
P. Caravan* 2669–2672

Heteroditopic Binding of Magnetic
Resonance Contrast Agents for Increased
Relaxivity

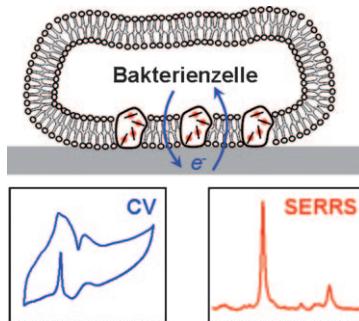


Mikrobieller Elektronentransfer

D. Millo,* F. Harnisch,* S. A. Patil,
H. K. Ly, U. Schröder,
P. Hildebrandt **2673 – 2675**



Spektroelektrochemische In-situ-
Untersuchung von elektrokatalytischen
mikrobiellen Biofilmen mit oberflächen-
verstärkter Resonanz-Raman-
Spektroskopie



Ein aus Mischkulturen gewonnener und auf Silberelektroden gezüchteter mikrobieller Biofilm wurde mithilfe einer Kombination aus oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie (SERRS) und Cyclovoltammetrie (CV) *in vivo* untersucht. Der experimentelle Ansatz liefert erstmals Strukturinformationen über die auf der äußeren Membran befindlichen Cytochrome (OMCs), die am direkten Elektronentransfer entlang der Bakterium-Elektroden-Grenzfläche beteiligt sind.

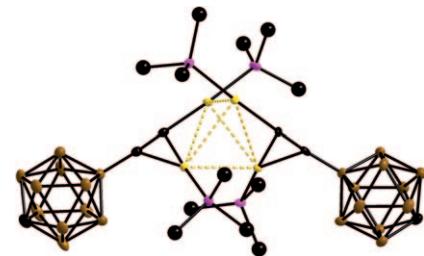
Clusterverbindungen

A. Himmelsbach, M. Finze,*
S. Raub **2676 – 2679**



Tetraedrische Gold(I)-Cluster mit Carba-
clos-dodecaboranyliden-Liganden:
[$\{12-(R_3PAu)_2C\equiv C-clos-1-CB_{11}H_{11}\}_2$]

Im Festkörper und in Lösung dimerisieren die neutralen zweikernigen Gold(I)-Komplexe $[12-(R_3PAu)_2C\equiv C-clos-1-CB_{11}H_{11}]$ ($R = \text{Me, Et}$) zu vierkernigen Gold(I)-Clustern. Für den Et_3P -Komplex wird in Lösung bei 25°C ein Dimer-Monomer-Gleichgewicht beobachtet, während der Me_3P -Komplex auch bei 75°C als Tetra-gold(I)-Cluster vorliegt (siehe Struktur: C schwarz, B braun, P rosa, Au gelb).



DOI: 10.1002/ange.201100966

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, und in diesem Jahr gibt es auch die International Edition schon 50 Jahre. Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

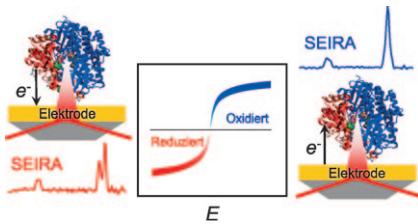
Dem Chemie-Nobelpreisträger von 1953, Hermann Staudinger, sind zum 80. Geburtstag mehrere Aufsätze gewidmet, die sich konsequenterweise polymerchemischen Themen wie Polyoxymethylenen oder makromolekularen metallorganischen Verbindungen widmen.

Die meisten Zuschriften behandeln organische Synthesemethoden, doch auch

eine Raman-spektroskopische Untersuchung an Hydrazin und Phenylhydrazin ist zu finden sowie ein Beitrag mit dem Titel „Fraktionierung von Fichtenholz-Hemicellulosen“. Diesem ist zu entnehmen, dass das Verhältnis von Mannose zu Glucose in Pappelglucomann 3:2 beträgt und nicht 3:1 wie beim Fichten-glucomann.

In den Versammlungsberichten wird ein Vortrag über kondensierte Molekularstrahlen zusammengefasst, deren Verwendung für die Injektion von Kernbrennstoffen in Kernfusionsapparaturen vorgeschlagen wird.

Lesen Sie mehr in Heft 6, 1961



Effektiv und unbeeinflusst: Oberflächenverstärkte Infrarotspektroskopie (SEIRA)-Spektroskopie wurde verwendet, um eine auf Goldelektroden immobilisierte [NiFe]-Hydrogenase auf Strukturänderungen am aktiven Zentrum in Abhängigkeit vom angelegten Potential zu untersuchen. Die Redoxtitration des Enzyms ergab ein Mitelpunktpotential, das dem des gelösten Enzyms entspricht. Dies belegt, dass die Struktur des aktiven Zentrums nicht durch die Proteinimmobilisierung beeinflusst wird.

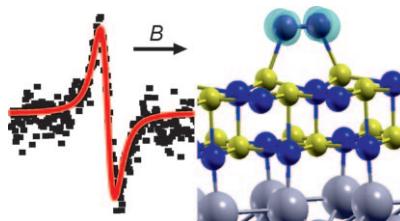
Bioaktivierung

D. Millo, P. Hildebrandt, M.-E. Pandelia, W. Lubitz, I. Zebger* — 2680–2683

SEIRA-spektroskopische Untersuchung der elektrochemischen Aktivierung einer immobilisierten [NiFe]-Hydrogenase unter Turnover- und Non-Turnover-Bedingungen



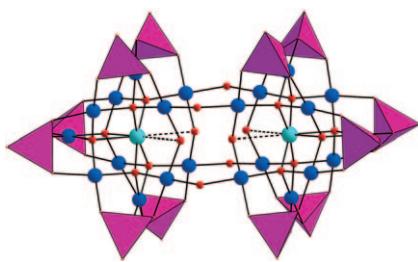
Mit In-situ-EPR-Spektroskopie wurde erstmals experimentell bestätigt, dass die Adsorption von Sauerstoff auf einem ultradünnen MgO-Film auf Mo(001) zur spontanen Bildung von $O_2^{\cdot-}$ -Radikalen führt. Aus den Ergebnissen folgt, dass die Stabilisierung des Sauerstoffradikal anions auf eine polaronische Verzerrung des MgO-Gitters, die nur bei sehr dünnen Filmen stattfindet, zurückzuführen ist.



Heterogene Katalyse

A. Gonchar, T. Risse,* H.-J. Freund, L. Giordano, C. Di Valentin, G. Pacchioni — 2684–2687

Aktivierung von molekularem Sauerstoff auf MgO: Bildung von $O_2^{\cdot-}$ auf dünnen, trägerfixierten MgO(001)-Filmen

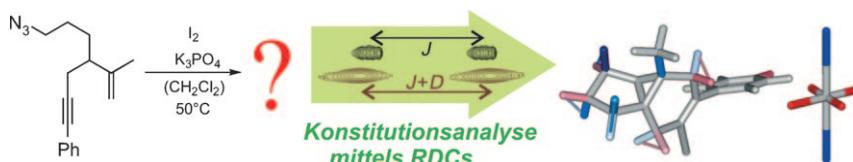


Edel umhüllt: Ein diskretes Dikupfer(II)-haltiges 22-Palladat(II) wurde hergestellt und in Form des hydratisierten Natriumsalzes $Na_{20}[Cu^{II}_2Pd^{II}_{22}P^V_{12}O_{60}(OH)_8] \cdot 58H_2O$ isoliert (siehe Struktur des Anions; Cu türkis, Pd blau, O rote Kugeln, $\{PO_4\}$ lila Tetraeder). Die beiden Cu^{II}-Zentren sind stark verzerrt kubisch koordiniert und zeigen eine unerwartet große magnetische Austauschkopplung. Das 22-Palladat ist das gegenwärtig größte Edelmetallat.

Edelmetallate

M. Barsukova-Stuckart, N. V. Izarova, G. B. Jameson, V. Ramachandran, Z. Wang, J. van Tol, N. S. Dalal,* R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, U. Kortz* — 2688–2692

Synthese und Charakterisierung des Dikupfer(II)-haltigen 22-Palladats(II) $[Cu^{II}_2Pd^{II}_{22}P^V_{12}O_{60}(OH)_8]^{20-}$



Analysieren Sie dies! Dipolare Restkopplungen (RDCs) können entscheidend zur Konstitutionsbestimmung beitragen, wenn klassische Methoden der Strukturaufklärung versagen. In einer Fallstudie

wurde eine kompakte tricyclische Substanz untersucht, die bei der elektrophilen Cyclisierung eines 1,5-Enins mit Azidgruppe entstand.

Strukturbestimmung

G. Kummerlöwe, B. Crone, M. Kretschmer, S. F. Kirsch,* B. Luy* — 2693–2696

Dipolare Restkopplungen als effektives Instrument der Konstitutionsanalyse: die unerwartete Bildung tricyclischer Verbindungen



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access)

Angewandte Chemie

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 **2472 – 2474**

Vorschau **2697**

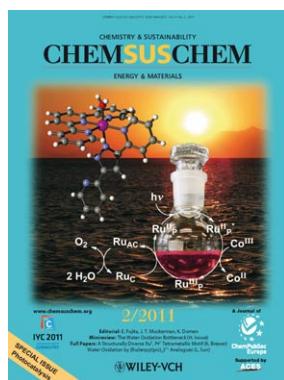
Weitere Informationen zu:



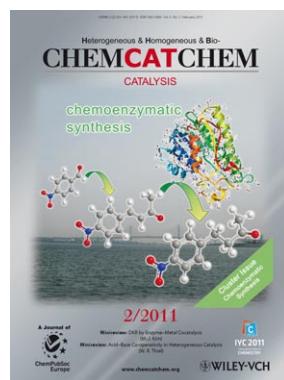
www.chemasianj.org



www.chemmedchem.org



www.chemsuschem.org



www.chemcatchem.org