



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*

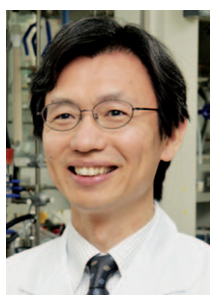
The Tale of Molecule VI, a Benchmark Sulfonimide for Crystal-Structure Prediction: Are Its Polymorphs Predictable?

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-Profil

Zhaomin Hou _____ 2476

Dudley H. Williams

Nachrufe

J. K. M. Sanders _____ 2477 – 2478

C–H Activation

Jin-Quan Yu, Zhangjie Shi

Bücher

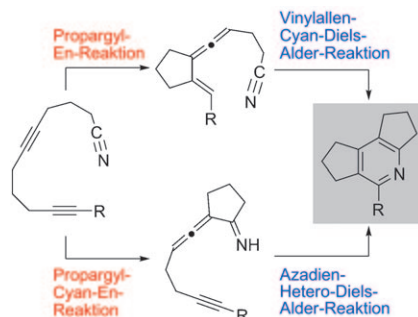
rezensiert von R. Martín Romo _____ 2479

Sprache, Lügen und Moral

Margery Arent Safir

rezensiert von S. Böschen _____ 2480

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.



Highlights

[2+2+2]-Cycloadditionen

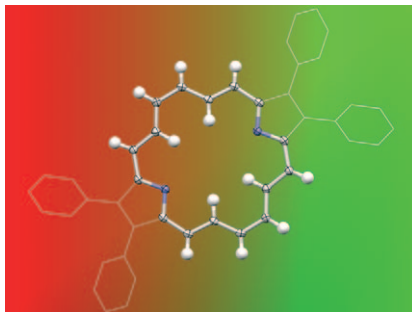
K. Kral, M. Hapke* _____ 2482 – 2483

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

Porphyrinoide

M. Bröring* _____ 2484 – 2486

Wie beschreibt man Aromatizität bei Porphyrinoiden?



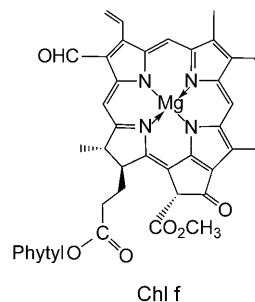
„Porphyrins Really Are the [18]Annulenes of Nature“ – mit diesem Titel beginnt ein Bericht über die Herstellung eines neuen Makrocyclus (siehe Struktur; grau C, weiß H, blau N), der sich ideal zwischen Porphyrin und [18]Annulen einordnet. Die spektroskopischen Daten weisen das neue Molekül als deutlich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

Ein neues Chlorophyll

B. Kräutler* _____ 2487 – 2489

Ein neuer Faktor im Kampf des Lebens um Energie

Ein Bakterium sieht rot: Chlorophyll f (Chlf) 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.



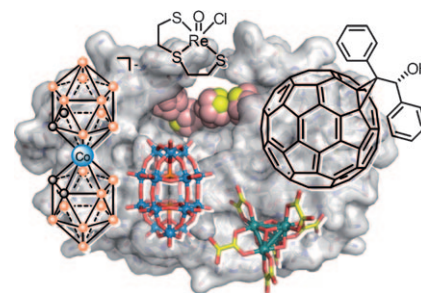
Kurzaufsätze

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.



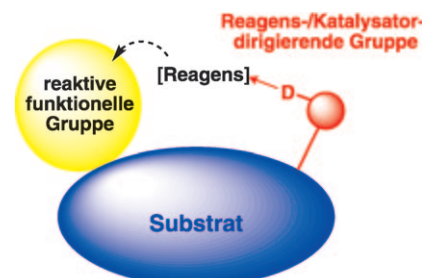
Aufsätze

Dirigierte Reaktionen

G. Rousseau, B. Breit* _____ 2498 – 2543

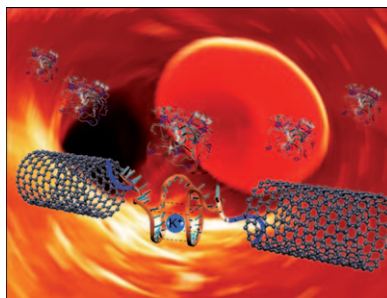
Entfern timer dirigierte Gruppen in der organischen Synthese und Katalyse

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 Katalysts zu ermöglichen, dann können geeignete maßgeschneiderte und wieder entfernbare 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 einwandigen Kohlenstoffnanoröhren als Punktkontakten.



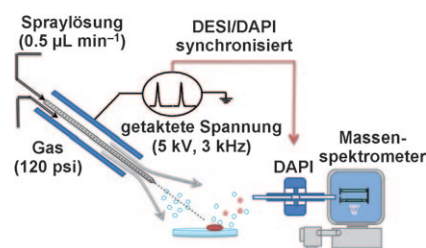
Biosensoren

S. Liu, X. Zhang, W. Luo, Z. Wang,
X. Guo,* M. L. Steigerwald,
X. Fang* 2544–2550

Single-Molecule Detection of Proteins
Using Aptamer-Functionalized Molecular
Electronic Devices



Fein abgestimmt: Ein neues massenspektrometrisches Protokoll (siehe Bild) synchronisiert die Mikrotropfenbildung, 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.



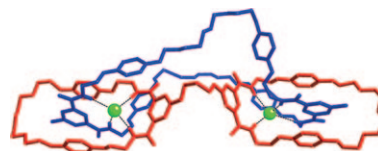
Massenspektrometrie

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

Synchronized Inductive Desorption
Electrospray Ionization Mass
Spectrometry



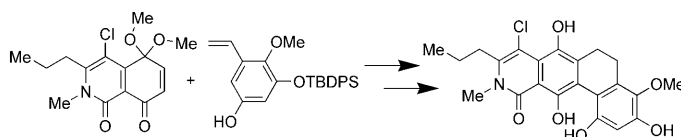
Chlorid, du bist geschnappt! Ein neuartiges „Handsellen“-Catenan wurde durch Anionentemplatierung und π - π -Stapelwechselwirkungen hergestellt. Die erste Kristallstruktur eines solchen Catenans wird beschrieben (siehe Bild).



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



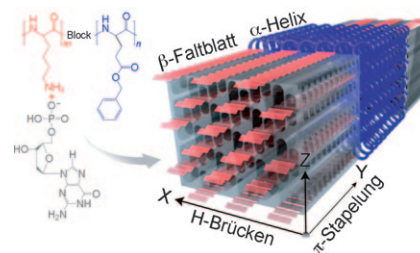
Supramolekulare Chemie

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-Copolyketids 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.

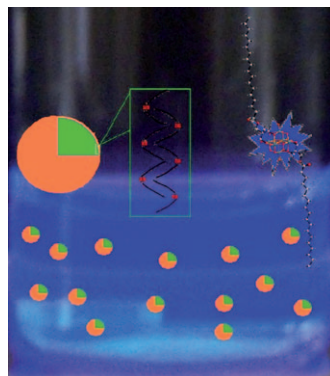


Polyoxometallate

P. Yin, P. Wu, Z. Xiao, D. Li, E. Bitterlich,
J. Zhang, P. Cheng, D. V. Vezhenov, 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 C_{18} -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.

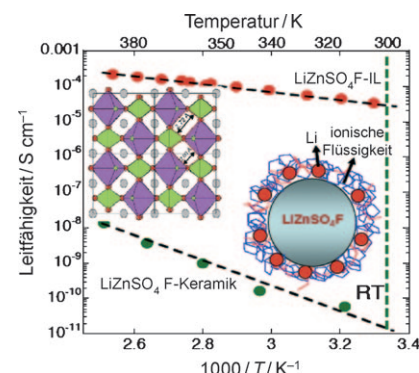
Feste Elektrolyte

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



LiZnSO_4F 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 LiZnSO_4F , 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.



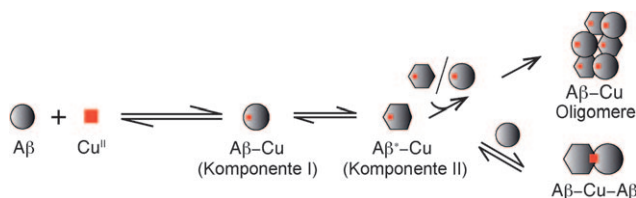
Amyloid- β -Peptide

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



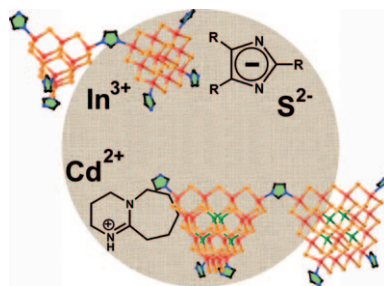
Rapid Formation of a Preoligomeric
Peptide-Metal-Peptide Complex
Following Copper(II) Binding to Amyloid
 β Peptides

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



tik im Millisekundenbereich aufgeklärt. Zwei monomere $\text{Cu-A}\beta$ -Spezies und eine dimere $\text{A}\beta\text{-Cu-A}\beta$ -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.



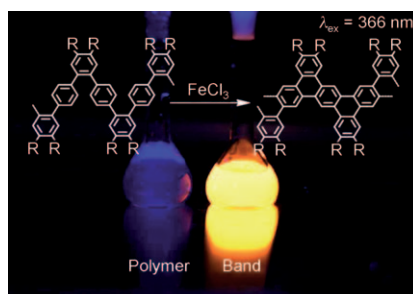
Kovalente 3D-Anordnungen

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

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



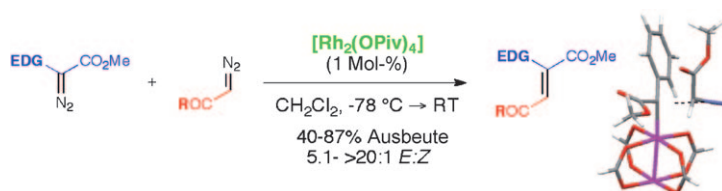
Den Reißverschluss schließen: Bei dem hier vorgestellten Verfahren zur organischen Bottom-up-Synthese defektfreier Graphen-Nanobänder in Lösung ermöglichen Polyphenylenvorstufen mit einem einzigartigen geknickten Gerüst durch eine intramolekulare Scholl-Reaktion mit FeCl_3 eine vollständige Cyclodehydrierung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

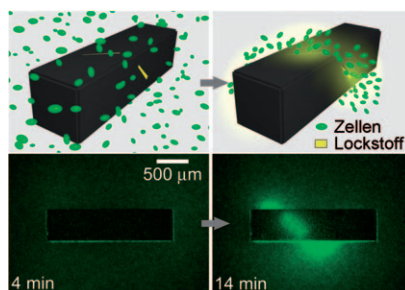
Diazo-Kreuzkupplung

J. H. Hansen, B. T. Parr, P. Pelphrey,
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 Schlitzten, 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



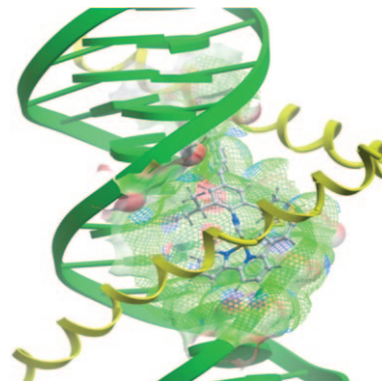
DNA-Erkennung

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.

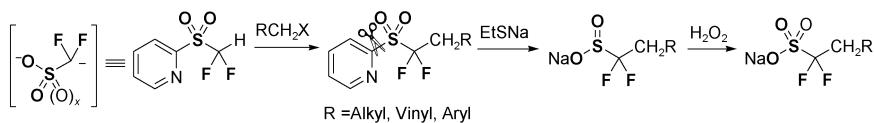


Fluorierte Sulfonate

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 Aryl-substituent am Sulfon (siehe Schema). Der Anwendungsbereich fluorierter Sul-

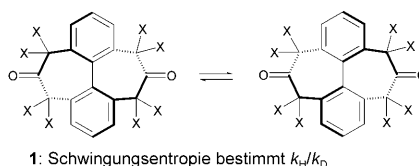
fone in Synthesen wird erweitert, und für ein lange bestehendes Problem bei nucleophilen Difluor(sulfonato)methylierungen wird eine einzigartige Lösung präsentiert.

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** ($X = \text{D}$ oder H) sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten und wurden mithilfe der Bigeleisen-Mayer- und ΔH - ΔS -Ansätze partitioniert. In $[\text{D}_8]\text{-1}$ ist der KIE durch

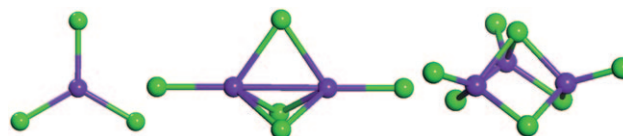
einen normalen entropischen Beitrag bestimmt, der den enthalpischen Beitrag (bestimmt durch H_{vib} , nicht H_{ZPE}) überdeckt. Der inverse Isotopeneffekt in $[\text{D}_6]\text{-2}$ wird durch die enthalpische Nullpunktenergie H_{ZPE} bestimmt, die dem normalen entropischen Beitrag entgegenwirkt.

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

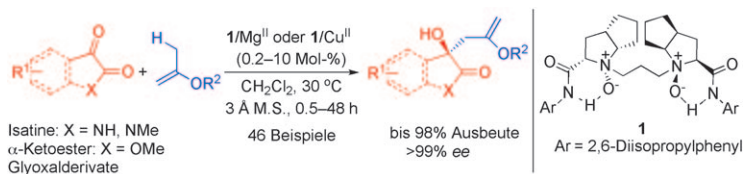


Manganese-Based Magnetic
Superhalogens



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

von Photoelektronenspektroskopie und Massenspektrometrie sowie durch theoretische Studien charakterisiert.



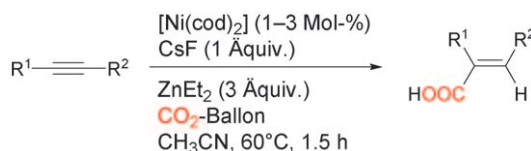
Addition an den Ring: In einer effizienten katalytischen asymmetrischen Hetero-En-Reaktion von 1,2-Dicarbonylverbindungen (z. B. Isatine, α-Ketoester und Glyoxalderivate) setzen Katalysatorsysteme mit

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



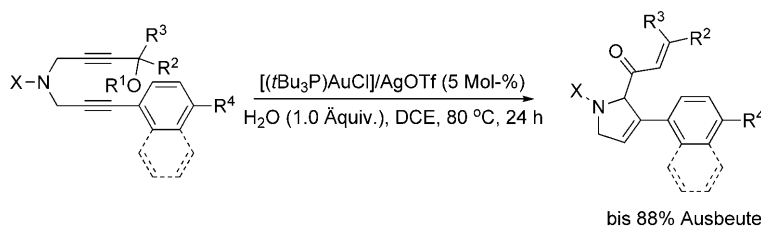
Eine nickeltatalysierte Hydrozinkierung von Alkinen führt zu stereochemisch definierten Hydrocarboxylierungsprodukten (siehe Schema; cod = Cycloocta-1,5-dien). Das verwendete Katalysatorsystem

aktiviert CO₂ effizient, und die Dreikomponentenreaktion ergibt Produkte, die in wichtige Oxindol- oder γ-Butyrolactam-Derivate umgewandelt werden können.

CO₂-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



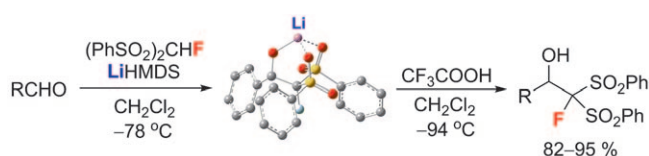
Ein neuartiger Zugang zu den Titelverbindungen nutzt die goldkatalysierte Cycloisomerisierung von 1,6-Diinen, die eine Propargylester- und eine Aren-In-Einheit enthalten. Die fünfgliedrigen Stickstoffheterocyclen wurden in akzeptab-

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 Fluorbis(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 Fluorsubstituent.

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

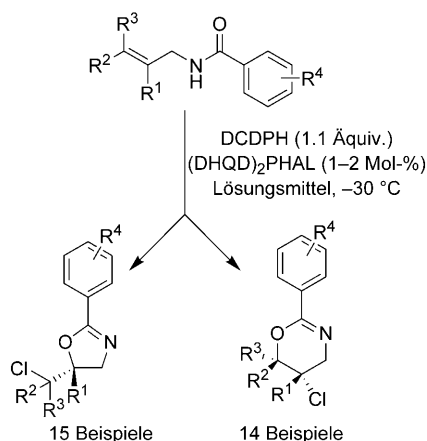


Asymmetrische Synthese

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-phthalazindiether) und toleriert sowohl unterschiedliche Substitutionsmuster des Olefins als auch aromatische und aliphatische Olefinsubstituenten. DCDPH = N,N-Dichlor-5,5-diphenylhydantoin.

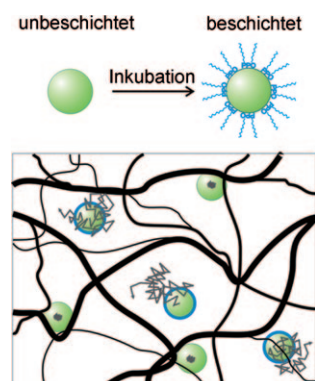
Wirkstofftransport

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).



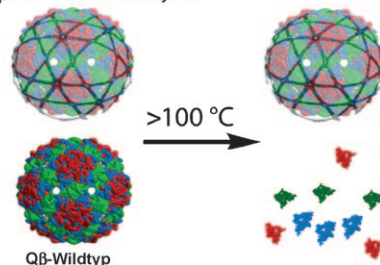
Polymerummantelte Nanopartikel

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



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

Q β -POx-Kern-Schale-Hybrid



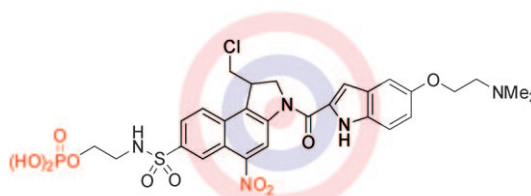
Sicher verpackt: Durch hoch effiziente Kupfer-katalysierte Klick-Reaktionen können virusähnliche Partikel mit funktionalisierten Poly(2-oxazolin)-Ketten bedeckt werden, wobei ein Aggregieren der Partikel vermieden wird. Die entstehenden Kern-Schale-Strukturen sind deutlich temperaturstabiler als die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

Tumortheraeutika

M. Terce,* 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

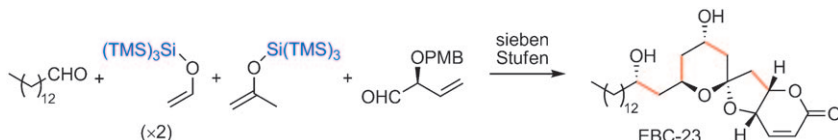


Selective Treatment of Hypoxic Tumor
Cells In Vivo: Phosphate Pre-Produgs of
Nitro Analogues of the Duocarmycins



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 Tumorstoffe 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.



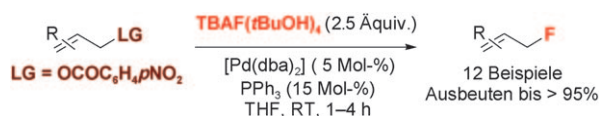
Auf kurzem Weg: Die bislang kürzesten Totalsynthesen des Naturstoffs EBC-23 (siehe Schema, PMB = *para*-Methoxybenzyl, TMS = Trimethylsilyl) und eines Polymethoxy-1-alkens erforderten ausgehend

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



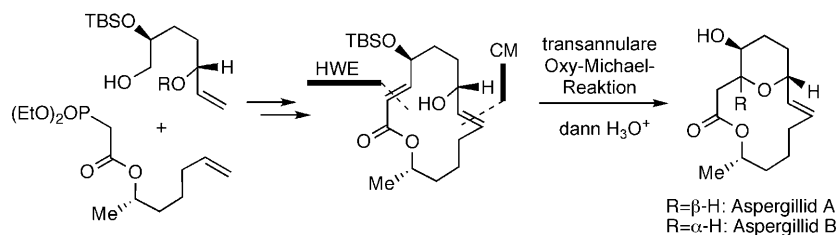
Schnell und mild: Die Titelreaktion, die eine Fülle von Allylfluoriden zugänglich macht, beruht auf dem Einsatz der *p*-Nitrobenzoat-Abgangsgruppe (siehe Schema; TBAF = Tetra-*n*-butylammo-

niumfluorid, THF = Tetrahydrofuran, dba = Dibenzylidenacetone). Das katalytische metallorganische Fluorierungsverfahren eignet sich für radioaktive Markierungen mit ^{18}F .

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 transannulare 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).

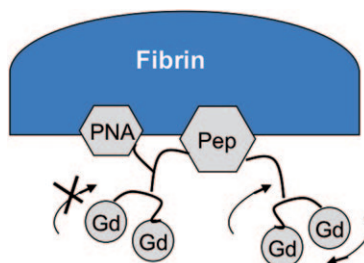
Naturstoffsynthese

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 peptidgerichteten Kontrastmitteln beschränken interne Strukturbewegungen die Relaxivitätsverstärkung. Mithilfe einer fokussierten Bibliothek wurde eine N-terminale Thymineptidnukleinsäure (PNA) identifiziert, die eine zusätzliche Bindungstasche 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

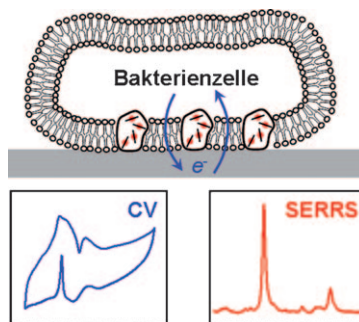


Mikrobieller Elektronentransfer

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 oberflächenverstärkter 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.

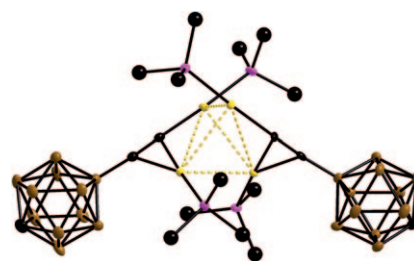
Clusterverbindungen

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



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

Im Festkörper und in Lösung dimerisieren die neutralen zweikernigen Gold(I)-Komplexe $[12-(R_3PAu)_2C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}]$ ($R = Me, Et$) 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 Tetragold(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 Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

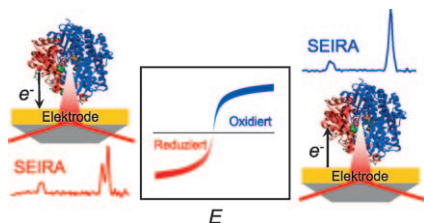
Dem Chemie-Nobelpreisträger von 1953, Hermann Staudinger, sind zum 80. Geburtstag mehrere Aufsätze gewidmet, die sich konsequenterweise polymerchemischen Themen wie Polyoxymethylenen oder makromolekularen metallorganischen Verbindungen widmen.

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 Pappelglucomannan 3:2 beträgt und nicht 3:1 wie beim Fichten-glucomannan.

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

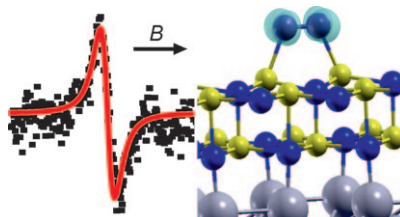
Biokatalyse

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



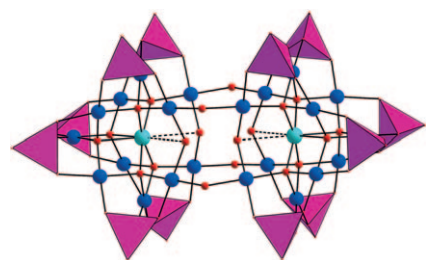
Mit In-situ-EPR-Spektroskopie wurde erstmals experimentell bestätigt, dass die Adsorption von Sauerstoff auf einem ultradünnen MgO-Film auf Mo(001) zur spontanen Bildung von $O_2^{\cdot-}$ -Radikalen führt. Aus den Ergebnissen folgt, dass die Stabilisierung des Sauerstoffradikalanions auf eine polaronische 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

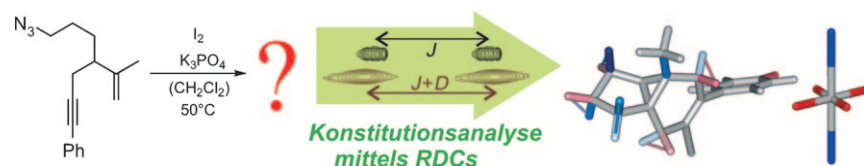


Edel umhüllt: Ein diskretes Dikupfer(II)-haltiges 22-Palladat(II) wurde hergestellt und in Form des hydratisierten Natriumsalzes $Na_{20}[Cu^{II}_2Pd^{II}_{22}P^{V}_{12}O_{60}(OH)_8] \cdot 58 H_2O$ isoliert (siehe Struktur des Anions; Cu türkis, Pd blau, O rote Kugeln, $\{PO_4\}$ lila Tetraeder). Die 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. Nadjjo, 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)

Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

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

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften
der Angewandten _____ 2472 – 2474

Vorschau _____ 2697

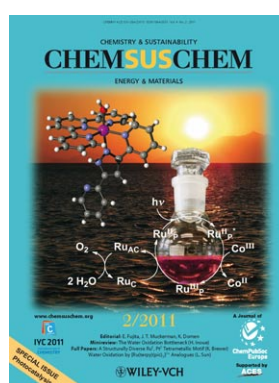
Weitere Informationen zu:



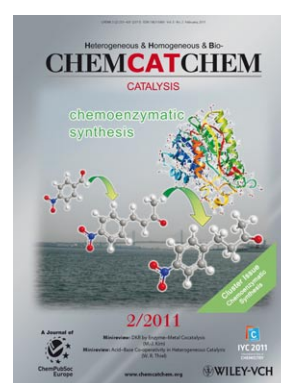
www.chemasianj.org



www.chemmedchem.org



www.chemsuschem.org



www.chemcatchem.org