



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

T. Lewis, M. Faubel, B. Winter, J. C. Hemminger*
CO₂ Capture in an Aqueous Solution of an Amine: Role of the Solution Interface

Y. H. Kim, S. Banta*
Complete Oxidation of Methanol in an Enzymatic Biofuel Cell by a Self-Assembling Hydrogel Created from Three Modified Dehydrogenases

A. W. Fay, M. A. Blank, C. C. Lee, Y. Hu,* K. O. Hodgson,*
B. Hedman,* M. W. Ribbe*
Spectroscopic Characterization of a Precursor Isolated from NifEN of an Iron–Molybdenum Cofactor

P. G. Cozzi,* A. Gualandi, E. Emer, M. G. Capdevila
Highly Enantioselective α Alkylation of Aldehydes with 1,3-Benzodithiolylium Tetrafluoroborate: A General Formal Organocatalytic α Alkylation of Aldehydes by Carbenium Ions

V. Zinth, T. Dellmann, H.-H. Klauss, D. Johrendt*
Kompensation der Dotierung in Ba_{1-x}K_xFe_{1.86}Co_{0.14}As₂

I. Coin, M. H. Perrin, W. W. Vale, L. Wang*
Photo-Cross-Linkers Incorporated into G-Protein-Coupled Receptors in Mammalian Cells: A Ligand Comparison

C. Nilewski, N. R. Deprez, T. C. Fessard, D. Bo Li, R. W. Geisser, E. M. Carreira*
Synthese von Undecachlorsulfolipid A: Reevaluierung der nominalen Struktur

S. Kawamorita, H. Ohmiya, T. Iwai, M. Sawamura*
Palladium-Catalyzed Borylation of Sterically Demanding Aryl Halides with a Silica-Supported Compact Phosphane Ligand

F. Freire, A. M. Almeida, J. D. Fisk, J. D. Steinkruger, S. H. Gellman*
Impact of Strand Length on the Stability of Parallel- β -Sheet Secondary Structure

K. A. B. Austin, E. Herdtweck, T. Bach*
Intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition von substituierten Isochinolonen: Templat-vermittelte Enantioselektivität und kinetische Racematspaltung

Editorial



Die Bedeutung der Chemie für die Zukunft der Pharmaindustrie

H. Wild,* D. Heimbach,
C. Huwe 7590–7592

Autoren-Profile



„Das größte Problem, dem Wissenschaftler gegenüberstehen, ist absichtlicher wissenschaftlicher Analphabetismus.
Wenn ich nicht Wissenschaftler wäre, wäre ich leitender Bibliothekar (Jorge de Burgos in Umberto Ecos, *Der Name der Rose*) ...“
Dies und mehr von und über Emmanuel Lacôte finden Sie auf Seite 7612.

Emmanuel Lacôte 7609

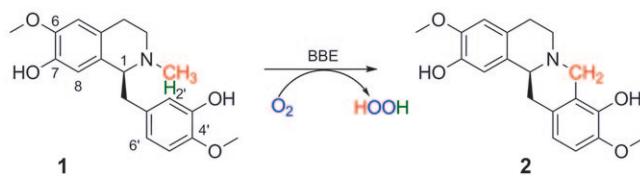
Bücher

Vom Mikrofilm zur Wissensmaschine

Michael Buckland

rezensiert von H. Hennig 7613

Highlights



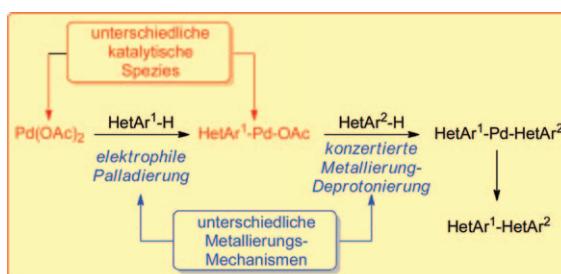
Talentiert: Das Spektrum der Enzymaktivität wird ständig durch Enzyme mit neuartigen katalytischen Fähigkeiten erweitert, wie das Berberin-Brücken-Enzym (BBE) veranschaulicht. Bioaktive Analoga

von **2** konnten mithilfe von BBE aus Analoga von **1** hergestellt werden. Solche neuartigen Enzyme lassen auf eine einfache Synthese potenziell nützlicher nicht-natürlicher Stoffe hoffen.

Enzyme

J. E. Vick,
C. Schmidt-Dannert* — 7614–7617

Neue Enzymwerkzeuge für die Biokatalyse



Eine hübsche Verbindung: Zwei nicht eigens zu diesem Zweck funktionalisierte Heteroarene können durch Pd^{II}-Katalyse effizient zu Biheteroarylen gekuppelt

werden. Die Selektivität dieser Transformation kann dabei auf zwei mechanistisch unterschiedliche Metallierungs-schritte zurückgeführt werden.

Oxidative Kreuzkupplungen

X. Bugaut, F. Glorius* — 7618–7620

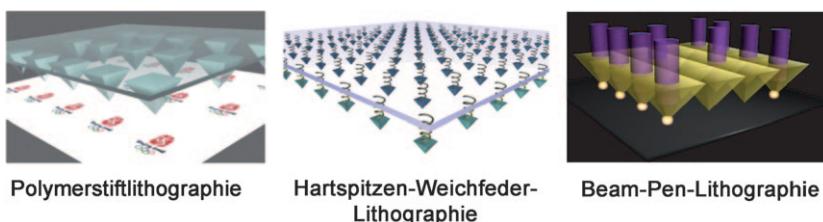
Palladium-katalysierte selektive dehydrierende Kreuzkupplung von Heteroarenen

Essays

Oberflächenstrukturierung

L. R. Giam, C. A. Mirkin* — 7622–7625

Molekärdrucken mit auslegerlosen Rastersondentechniken



25 bzw. 30 Jahre nach der Erfindung der Rasterkraft- und Rastersondenmikroskopie markieren auslegerlose Rastersondenlithographietechniken wie die Polymerstiftlithographie (siehe Bild) eine wichtige Stufe in der Entwicklung von

Molekärdrucktechniken. Mit diesen einfachen, robusten und preiswerten Methoden können nahezu beliebige nano- und mikroskalige Strukturen organischer und anorganischer Materialien auf Oberflächen erzeugt werden.

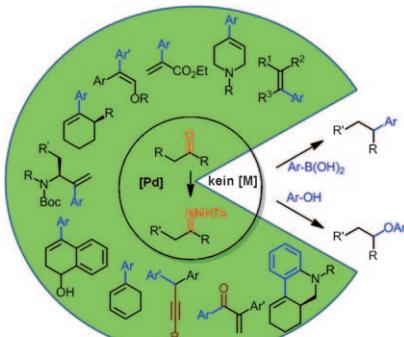
Kurzaufsätze

Kreuzkupplungen

J. Barluenga,* C. Valdés* — **7626–7640**

Tosylhydrazone – neue Anwendungen klassischer Reagentien in palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen und metallfreien Umsetzungen

Klassiker im neuen Gewand: Die Untersuchung von Tosylhydrazenen – weit verbreiteten Zwischenverbindungen in der organischen Synthese – als Reaktionspartner in palladiumkatalysierten und metallfreien Kreuzkupplungsreaktionen führte zur Entdeckung effizienter C-C- und C-O-Bindungsbildungen. Die Reaktionen bieten neue Ansätze für ungewöhnliche Modifizierungen von Carbonylverbindungen (siehe Produktbeispiel; Ts = *p*-Toluolsulfonyl).



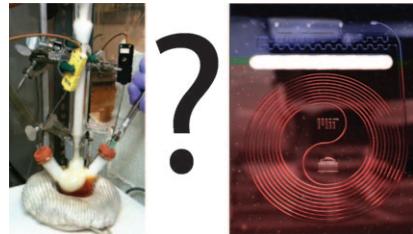
Aufsätze

Strömungsschemie

R. L. Hartman, J. P. McMullen,
K. F. Jensen* — **7642–7661**

Pro und kontra Strömungsreaktoren in der Synthese

Strömung oder Batch? In der chemischen und pharmazeutischen Industrie gibt es Bestrebungen, Produktionsverfahren – wo immer möglich – vom Batchbetrieb auf kontinuierliche Verfahren umzustellen. Diese Entwicklung hat Auswirkungen auf die Synthesechemie jeglicher Größenskala, vom Labormaßstab bis hin zu großtechnischen Anlagen. Dieser Aufsatz diskutiert die Vor- und Nachteile von Batch-Reaktoren und Mikroströmungsreaktoren für die Durchführung chemischer Synthesen im Labor.

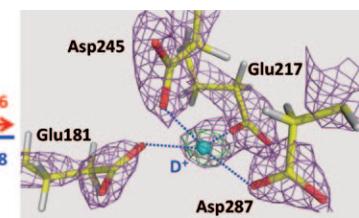
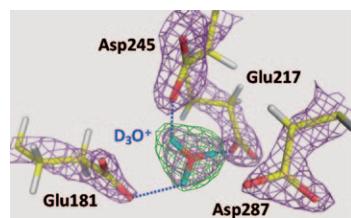


Zuschriften

Röntgen-/Neutronenkristallographie

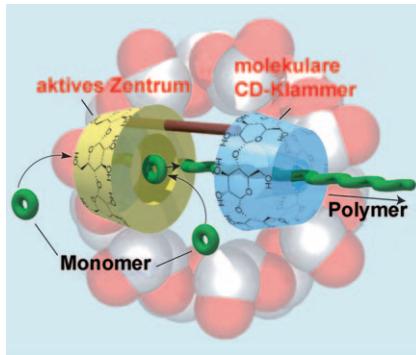
A. Y. Kovalevsky,* B. L. Hanson,
S. A. Mason, T. Yoshida, S. Z. Fisher,
M. Mustyakimov, V. T. Forsyth,
M. P. Blakeley, D. A. Keen,
P. Langan* — **7662–7665**

Identification of the Elusive Hydronium Ion Exchanging Roles with a Proton in an Enzyme at Lower pH Values



Sichtbar für Neutronen: Hydroniumionen wurden nie in Strukturen von Biomakromolekülen nachgewiesen, obwohl man stets angenommen hat, dass sie an biologischen Prozessen beteiligt sind. Durch Neutronen- und Röntgenkristallographie wurde nun ein Hydroniumion

gefunden, das mit Metall-Cofaktoren im aktiven Zentrum eines Enzyms wechselwirkt. Unter acideren Bedingungen wird das Hydronium zu einem Proton dehydratisiert, und das Bindungszentrum bricht zusammen (siehe Bild).

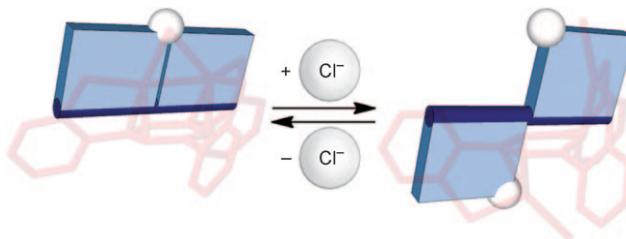


Mit synthetischen Polymerasen, die aus einem Cyclodextrin(CD)-Dimer bestehen, werden Polymere hohen Molekulargewichts aus cyclischen Estern ohne Lösungsmittel und Cokatalysator hergestellt. Eine CD-Einheit wird als molekulare Klammer am aktiven Zentrum eines supramolekularen Katalysators angebracht und führt dort die Polymerisation fort. Die andere CD-Einheit initiiert die ringöffnende Polymerisation (siehe Bild).

Supramolekulare Katalyse

Y. Takashima, M. Osaki, Y. Ishimaru, H. Yamaguchi, A. Harada* — 7666–7670

Artificial Molecular Clamp: A Novel Device for Synthetic Polymerases



Die Dinickel-Chlorid-Affaire: Die Zugabe von Chlorid zu einem zweikernigen Tris(phosphanylaryl)benzol-Nickel(I)-Komplex, der durch Metal-Aren-Wechselwirkungen stabilisiert ist, verursacht einen reversiblen Ni-Ni-Bindungsbruch, der

eine 180°-Drehung um eine Aryl-Aryl-Bindung auslöst (siehe Schema). Dabei dreht eine Dinickel-Chlorid-Einheit unter Spaltung und Bildung von Ni-P-Bindungen um die verbrückende Aren.

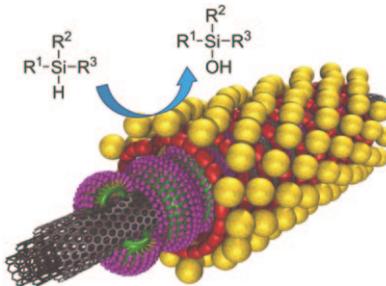
Dinickelkomplexe

S. T. Chao, N. C. Lara, S. Lin, M. W. Day, T. Agapie* — 7671–7674

Reversible Halide-Modulated Nickel–Nickel Bond Cleavage: Metal–Metal Bonds as Design Elements for Molecular Devices



Veredelte Nanoröhren: Das erste nanoröhrenbasierte katalytische System für die Silan-Oxidation wird beschrieben (siehe Schema). Das wiederverwendbare Gold-Nanoröhren-Hybrid oxidiert unter milden Bedingungen sowohl Alkyl- als auch Arylsilane in hohen Ausbeuten und ist hinsichtlich Gesamteffizienz und Umsatzgrad anderen katalytischen Systemen überlegen.



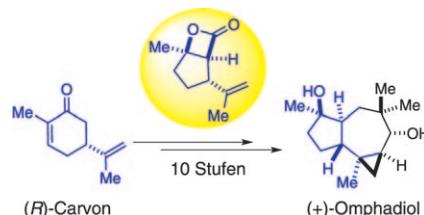
Heterogene Katalyse

J. John, E. Gravel, A. Hagège, H. Li, T. Gacoin, E. Doris* — 7675–7678

Catalytic Oxidation of Silanes by Carbon Nanotube–Gold Nanohybrids



Eine glatte Umwandlung von (R)-Carvon in ein β -Lacton und dann in (+)-Omphadiol kennzeichnet die erste Totalsynthese dieses Sesquiterpens in 10 Stufen und 18% Gesamtausbeute. Alle sechs benachbarten Stereozentren wurden hoch diastereoselektiv eingeführt. Schlüsselschritte waren eine Nucleophil-vermittelte Aldollactonisierung, eine sequenzielle intra-/intermolekulare Eintopfalkylierung, eine Tandem-Olefinisomerisierung/RCM und eine Cyclopropanierung mit ungewöhnlicher Seitenselektivität.



Totalsynthese

G. Liu, D. Romo* — 7679–7682

Total Synthesis of (+)-Omphadiol

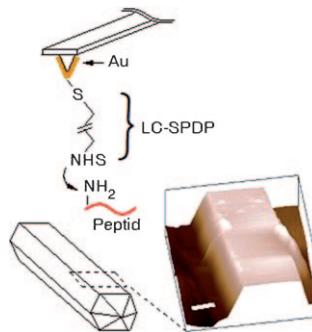
Protein-Mineral-Wechselwirkungen

R. W. Friddle, K. Battle, V. Trubetskoy, J. Tao, E. A. Salter, J. Moradian-Oldak, J. J. De Yoreo,* A. Wierzbicki* — **7683–7687**



Single-Molecule Determination of the Face-Specific Adsorption of Amelogenin's C-Terminus on Hydroxyapatite

Mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops, die mit dem Protein Amelogenin (Amel) funktionalisiert ist, kann die Freie Energie der Bindung einzelner Amel-Moleküle an verschiedene Flächen von kristallinem Hydroxyapatit direkt bestimmt werden (siehe Bild). Die experimentellen Werte stimmen gut mit Ergebnissen aus Moleküldynamiksimulatio-nen überein; somit konnten die Schlüs-selwechselwirkungen für die flächenspe-zifische Bindung identifiziert werden.

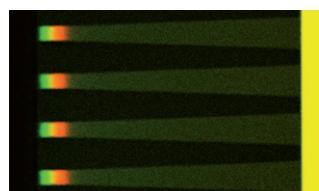


Nanotechnologie

D. W. Inglis,* E. M. Goldys, N. P. Calander — **7688–7692**



Simultaneous Concentration and Separation of Proteins in a Nanochannel



Die Fokussierung des Leitfähigkeitsgra-dienten in einem Nanokanal ermöglicht die gleichzeitige Trennung und Aufkon-zentrierung von Proteinen ohne Tem-pe-raturgradient, Membran, Matrix, Ampho-lyten oder externe Pumpe. Die elektro-

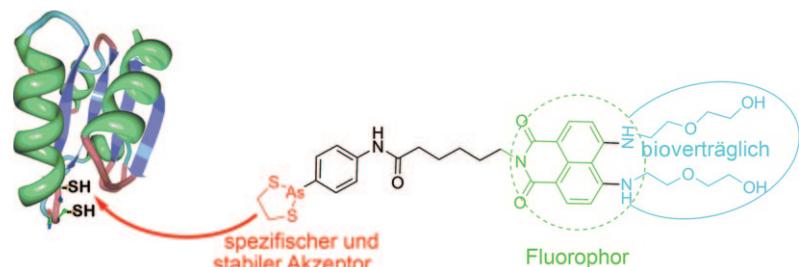
phoretische Kraft (siehe Bild, roter Pfeil), die die Seite mit niedriger Salzkonzentra-tion (–) dominiert, bildet ein Gegenge-wicht zur elektroosmotischen Kraft (blau) auf der Seite mit hoher Salzkonzentra-tion (+).

Redoxproteomik

C. Huang, Q. Yin, W. Zhu,* Y. Yang,* X. Wang, X. Qian, Y. Xu* — **7693–7698**

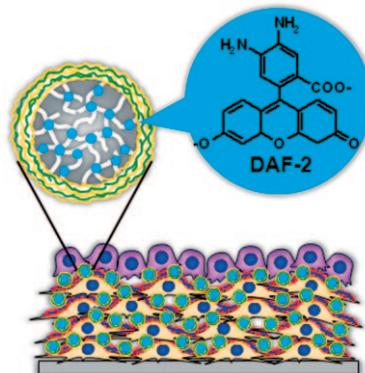


Highly Selective Fluorescent Probe for Vicinal-Dithiol-Containing Proteins and In Situ Imaging in Living Cells



Direkter Ansatz: Bei einem schnellen und spezifischen Nachweis für Proteine mit vicinalen Dithiolgruppen (VDPs) ermöglicht eine Fluoreszenzsonde (siehe Bild) eine direkte Fluoreszenzanalyse. In diesem Ansatz gelingt durch Fluoreszen-

zpolarisation, Elektrophorese und direkte Bildgebung von VDPs deren nichtinvasive Verfolgung in vitro und in lebenden Zellen. Ferner erhält man einen Einblick in ihre mögliche Bedeutung für Zellfunktionen.

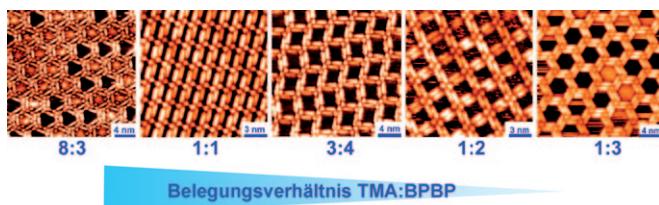


Ein Modell tut es auch: Eine 3D-Analyse der Stickstoffmonoxid(NO)-Diffusion in Blutgefäßen nach Wirkstoffstimulation wurde mithilfe von Arterienmodellen mit Sensorpartikeln für NO realisiert. Die Mengen und Diffusionslängen von NO, die mithilfe der fünfflagigen Modelle ermittelt wurden, waren nahezu gleich zu den In-vivo-Werten in Blutgefäßen. Die Methode ermöglicht den Einsatz von In-vitro-Tests von Gewebereaktionen anstelle von Tierexperimenten.

Biosensoren

M. Matsusaki, S. Amemori, K. Kadokawa, M. Akashi* **7699–7703**

Quantitative 3D Analysis of Nitric Oxide Diffusion in a 3D Artery Model Using Sensor Particles



Belegungsverhältnis TMA:BPBP

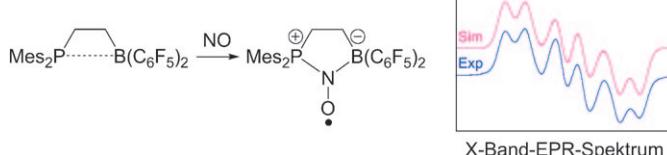
Poren nach Wunsch: Die Porengröße und -form (einschließlich „rechteckig“, dreieckig, tetragonal, rautenförmig, pentagonal und hexagonal) in binären molekularen porösen Netzwerken aus Trimesinsäure-

(TMA)- und 4,4'-Bis(4-pyridyl)biphenyl-(BPBP)-Molekülen auf Au(111) lassen sich ganz einfach über das TMA/BPBP-Verhältnis einstellen (siehe Bild).

Poröse Netzwerke

H. Liang, W. Sun, X. Jin, H. Li, J. Li, X. Hu,* B. K. Teo,* K. Wu* **7704–7708**

Two-Dimensional Molecular Porous Networks Formed by Trimesic Acid and 4,4'-Bis(4-pyridyl)biphenyl on Au(111) through Hierarchical Hydrogen Bonds: Structural Systematics and Control of Nanopore Size and Shape



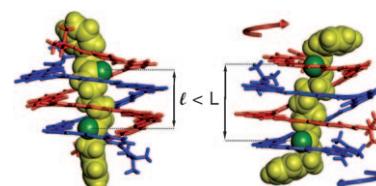
Mit NO gegen Frustration: Das intramolekulare frustrierte Lewis-Paar (FLP) $\text{Mes}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ fängt NO unter Bildung des neuartigen *N*-Oxylradikals P/B-FLP-NO* ab (siehe Schema). Nach

der Koordination von NO an das FLP kann dieses H-Atome aus Cyclohexen und Ethylbenzol abspalten, was zu P/B-FLP-NOH und der O-funktionalisierten Spezies P/B-FLP-NOR führt.

Frustrierte Lewis-Paare

A. J. P. Cardenas, B. J. Culotta, T. H. Warren,* S. Grimme,* A. Stute, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker* **7709–7713**

Capture of NO by a Frustrated Lewis Pair: A New Type of Persistent *N*-Oxyl Radical



Eingewickelt: Ein antiparalleles doppelhelikales aromatisches Oligoamid-Foldamer bindet stabförmige Gastspezies verschiedener Länge durch Umwinden (siehe Schema). Kristallstrukturanalysen der Wirt-Gast-Komplexe im Festkörper zeigen, dass die beiden Stränge eine Schraubenbewegung gegeneinander ausführen, um den Abstand zwischen Wasserstoffbrücken-Donoren an jeweils einem ihrer Enden so einzustellen, dass sie an Wasserstoffbrücken-Akzeptoren des Gastes binden können.

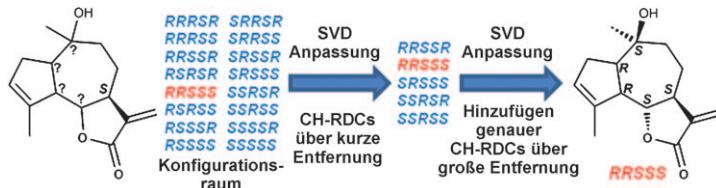
Molekulare Maschinen

Y. Ferrand, Q. Gan, B. Kauffmann, H. Jiang,* I. Huc* **7714–7717**

Template-Induced Screw Motions within an Aromatic Amide Foldamer Double Helix

NMR-Spektroskopie

P. Trigo-Mouriño, A. Navarro-Vázquez,
J. Ying, R. R. Gil,* A. Bax* — **7718–7722**



Structural Discrimination in Small Molecules by Accurate Measurement of Long-Range Proton–Carbon NMR Residual Dipolar Couplings

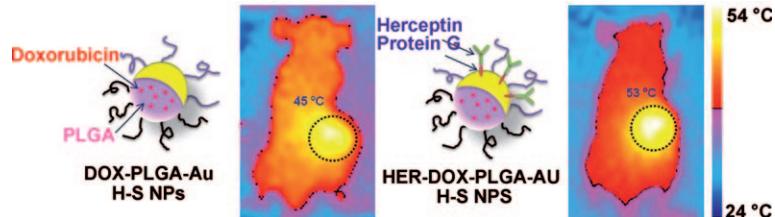
Die genaue Bestimmung von dipolaren CH-Restkopplungen (RDCs; $^2D_{CH}$ und $^3D_{CH}$) in einem selektiven *J*-skalierten HSQC-Experiment verbessert die Möglichkeiten der Strukturunterscheidung von niedermolekularen Verbindungen mit mehreren Stereozentren auf der Grund-

lage von RDCs deutlich. Die Anwendung dieses Ansatzes auf 10-Epi-8-desoxy-cumambrin B, einen tricyclischen Naturstoff mit fünf Stereozentren, wird vorgestellt (siehe Bild; SVD = „singular value decomposition“).

Krebstherapie

S.-M. Lee, H. Park, J.-W. Choi, Y. N. Park, C.-O. Yun, K.-H. Yoo* — **7723–7728**

Multifunctional Nanoparticles for Targeted Chemophotothermal Treatment of Cancer Cells



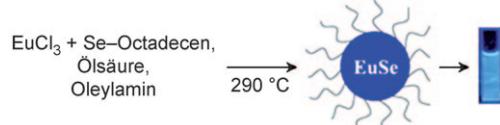
Aktive Teilnahme: Der Wirkstofftransport zu Tumoren durch aktives Targeting mit Herceptin-konjugierten Doxorubicin-beladenen Poly(ethylenglycol)-Poly(lactid-co-glycolid)-Au-Halbschalennanopartikeln (HER-DOX-PLGA-Au H-S NPs) ist effektiver als passives Targeting mit den HER-

freien Partikeln (DOX-PLGA-Au H-S NPs). Demzufolge wurden mit dem hypothermischen HER-System bei NIR-Bestrahlung von Tumormäusen höhere intratumorale Temperaturen erreicht (siehe Bild).

Funktionelle Nanokristalle

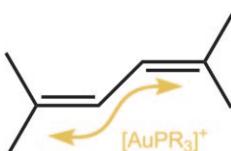
C. Wang, D. Zhang, L. Xu, Y. Jiang, F. Dong, B. Yang, K. Yu,* Q. Lin* — **7729–7733**

A Simple Reducing Approach Using Amine To Give Dual Functional EuSe Nanocrystals and Morphological Tuning



Ein injektionsfreier Ansatz unter Verwendung eines Amins als Reduktionsmittel liefert sphärische EuSe-Nanokristalle (EuSe-NCs) mit blauer Emission (Maximum bei 403 nm mit 2.8% Quan-

tenausbeute) und einer magnetischen Koerzitivfeldstärke bei Raumtemperatur von 80.2 Oe. Auf einfache Weise lassen sich gezielt hohle, sphärische oder stabförmige NCs erhalten.



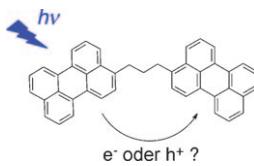
VIP Goldkationen

R. A. Sanguramath, T. N. Hooper, C. P. Butts, M. Green,* J. E. McGrady, C. A. Russell* — **7734–7737**

The Interaction of Gold(I) Cations with 1,3-Dienes

Einfacher Platzwechsel: Gold(I)-Kationen binden nur an eine Doppelbindung einer 1,3-Dieneinheit, können aber auf einem Weg mit geringer Aktivierungsenergie über das C₄-Gerüst gleiten. Doch die Bindungsart wird von Substituenten am Diengerüst beeinflusst, was auch zu deutlich höheren Barrieren für die Wanderung führt.

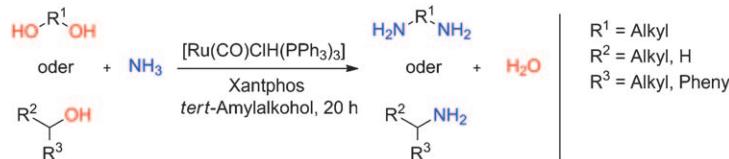
In polaren Lösungsmitteln kommt es in einer 1,3-Bis(perylen)propan-Diade binnen weniger Pikosekunden zu einer lichtinduzierten Ladungstrennung unter Symmetriebruch. Polarisierte Transienten-Absorptionsmessungen zeigen, dass die Ladung dabei in zufälliger Richtung fließt, nur gesteuert durch Fluktuationen der Lösungsmittel-Orientierung in der Umgebung der Diade.



Ultraschnelle dynamische Prozesse

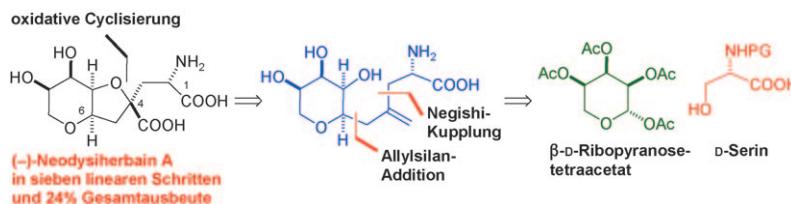
V. Markovic, D. Villamaina, I. Barabanov, L. M. Lawson Daku, E. Vauthey* [7738–7740](#)

Photoinduced Symmetry-Breaking Charge Separation: The Direction of the Charge Transfer



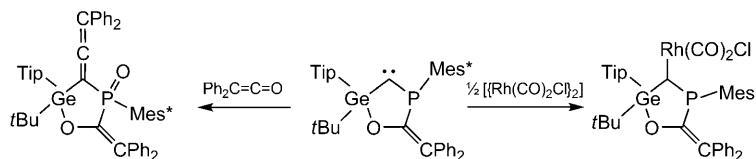
Aus O wird N: Die erste homogen katalysierte Diaminierung primärer und sekundärer Diole mit Ammoniak liefert die entsprechenden Diamine. Auch primäre und sekundäre Alkohole einschließlich hydroxysubstituierter Ester

werden effizient in primäre Amine überführt. Dieses atomeffiziente und selektive Aminierungsverfahren läuft in einer Ammoniakatmosphäre ohne zusätzliche Wasserstoffquellen ab.



Kurz und bündig: Die Synthese der Titelverbindung gelang über eine nur siebenstufige lineare Reaktionssequenz in 24 % Gesamtausbeute (siehe Schema). Ausschlaggebend waren hierbei die faciale

Selektivität eines aus einer Ribopyranose abgeleiteten Oxocarbeniumions sowie eine Osmium-katalysierte oxidative Cyclisierung, die mit verschiedenen säurelabilen Gruppen verträglich war.



Ein hoch reaktives Phosphagermancarben (PGeHC) wurde durch [3+2]-Cycloaddition zwischen dem Phosphagermaallen Tip(*t*Bu)Ge=C=PMes* (*Tip*=2,4,6-Triisopropylphenyl; Mes*=2,4,6-Tris-*tert*-butyl-

phenyl) und Diphenylketen synthetisiert. Es bildet Komplexe mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und Me_3P und geht eine Wittig-Reaktion mit Diphenylketen ein (siehe Schema).

Katalytische Aminierung

S. Imm, S. Bähn, M. Zhang, L. Neubert, H. Neumann, F. Klasovsky, J. Pfeffer, T. Haas, M. Beller* [7741–7745](#)

Improved Ruthenium-Catalyzed Amination of Alcohols with Ammonia: Synthesis of Diamines and Amino Esters

Naturstoffe

T. J. Donohoe,* P. C. M. Winship, M. R. Tatton, P. Szeto [7746–7748](#)

A Short and Efficient Synthesis of Neodysiherbaine A by Using Catalytic Oxidative Cyclization

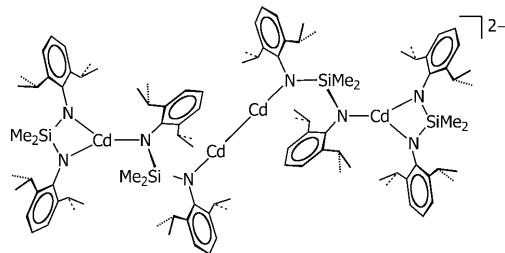
Carbene

D. Ghereg, S. Ladeira, N. Saffon, J. Escudé,* H. Gornitzka* [7749–7752](#)

Electronic Properties and Reactivity of an Isolable Phosphagermanheterocyclic Carbene

Metall-Metall-Bindungen

D.-Y. Lu, J.-S. K. Yu, T.-S. Kuo, G.-H. Lee,
Y. Wang, Y.-C. Tsai* ————— 7753–7757



Theory-Guided Experiments on the Mechanistic Elucidation of the Reduction of Dinuclear Zinc, Manganese, and Cadmium Complexes

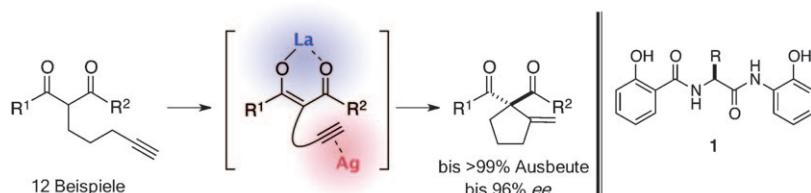
Zwei Dimangankomplexe mit Mn-Mn-Bindungen sowie der gezeigte Tetracadmiumkomplex wurden durch Reduktion von $[M_2\{\mu-\kappa^2-\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$ ($M = \text{Mn}$, Cd ; Dipp = 2,6-iPr₂C₆H₃) erhalten. Die

Strukturen der Komplexe stimmen mit berechneten Zwischenstufen der Reduktion von $[\text{Zn}_2\{\mu-\kappa^2-\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$ überein.

Homogene Katalyse

A. Matsuzawa, T. Mashiko, N. Kumagai,*
M. Shibasaki* ————— 7758–7761

La/Ag Heterobimetallic Cooperative Catalysis: A Catalytic Asymmetric Conia-Ene Reaction



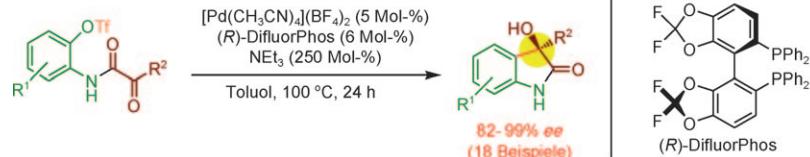
Aufgabenteilung: Durch Kooperation einer harten und einer weichen Lewis-Säure (La^{III} bzw. Ag^{I}) gelingt die gleichzeitige Aktivierung von 1,3-Dicarbonyl- und Alkingruppen für eine intramoleku-

lare Cyclisierung zu enantiomerenreichen Cyclopentan-Derivaten (siehe Schema). Ein weiterer Bestandteil des Katalysatorsystems ist der Ligand **1** mit Amid-Rückgrat.

Asymmetrische Katalyse

L. Yin, M. Kanai,*
M. Shibasaki* ————— 7762–7765

A Facile Pathway to Enantiomerically Enriched 3-Hydroxy-2-Oxindoles: Asymmetric Intramolecular Arylation of α -Keto Amides Catalyzed by a Palladium-DifluorPhos Complex



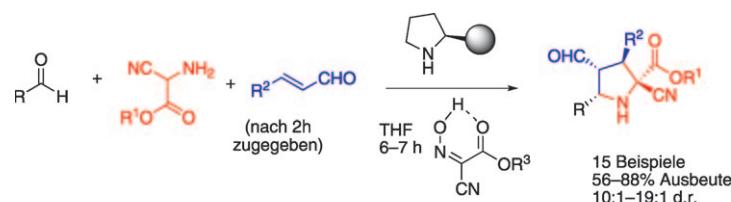
Am Metall gespart: Die erste katalytische enantioselektive intramolekulare Aryl-übertragung von Aryltriflaten auf Ketone (siehe Schema; $R^1 = R^2 =$ aromatische

und aliphatische Reste) geht von leicht zugänglichen (schutzgruppenfreien) und stabilen Substraten aus und benötigt keine stöchiometrischen Metallmengen.

Mehrkomponentenreaktionen

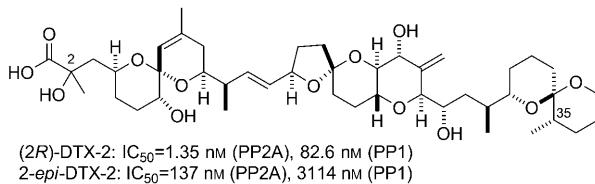
S. Lin, L. Deiana, G.-L. Zhao, J. Sun,
A. Córdova* ————— 7766–7772

Dynamic One-Pot Three-Component Catalytic Asymmetric Transformation by Combination of Hydrogen-Bond-Donating and Amine Catalysts



Ganz schön dynamisch: Die erste dynamische asymmetrische Umsetzung dreier Komponenten (Aldehyde, geschützte α -Cyanglycinester und Enale) in einem Eintopfprozess unter Katalyse durch einen einfachen Wasserstoffbrückendonor und

ein chirales Amin wird vorgestellt. Mehrfach substituierte Prolinderivate mit quartären Stereozentren in α -Stellung wurden hoch *endo*-, diastereo- und enantioselektiv synthetisiert (93–99 % ee).



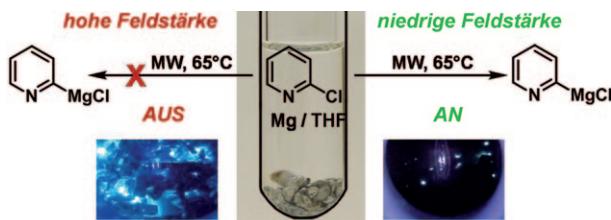
Die ersten Totalsynthesen der Titelverbindungen nutzten einen neuartigen Aufbau der Einheiten C1–C14 und C28–C38 mit einer unerwarteten Diastereoselektivität der asymmetrischen Sharpless-Dihydroxylierung eines

C1=C2-Alkens. 2-*epi*-DTX-2 erwies sich bei der PPase-Inhibition als mindestens ein bis zwei Größenordnungen weniger effektiv als DTX-2, was auf eine entscheidende Rolle der C2-Konfiguration in DTX-2 hinweist (siehe Bild).

Naturstoffsynthese

Y. Pang, C. Fang, M. J. Twiner, C. O. Miles, C. J. Forsyth* **7773–7777**

Total Synthesis of Dinophysistoxin-2 and 2-*epi*-Dinophysistoxin-2 and Their PPase Inhibition



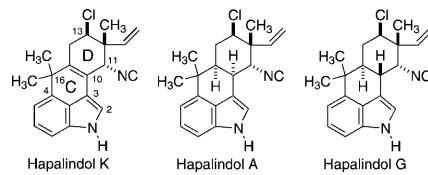
Es ist die Feldstärke, nicht die Temperatur! Das Wechseln der elektrischen Feldstärke in einem Mikrowellenexperiment kann das Ergebnis der Reaktion völlig verändern. Betrachtet wird die Bildung des Grignard-Reagens aus Mg-Metall und Arylhalogeniden: Während eine niedrige

Feldstärke den Initiationsschritt beschleunigt, wird bei hoher Feldstärke bei gleicher Temperatur die Mg-Insertion unterdrückt, und es kommt zu Lösungsmittelzersetzung und Passivierung des Mg-Metalls (siehe Schema).

Mikrowellenchemie

B. Gutmann, A. M. Schwan, B. Reichart, C. Gspan, F. Hofer, C. O. Kappe* **7778–7782**

Activation and Deactivation of a Chemical Transformation by an Electromagnetic Field: Evidence for Specific Microwave Effects in the Formation of Grignard Reagents



Naturstoffe

A. Chandra, J. N. Johnston* **7783–7786**

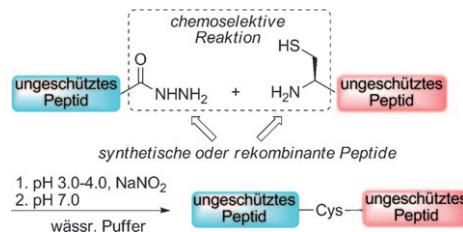
Total Synthesis of the Chlorine-Containing Hapalindoles K, A, and G



Gemeinsamer Ansatz: Durch die Synthese eines Neopentylchlorids als gemeinsamer Stammverbindung wird die Herstellung der Titelverbindungen über kurze Routen ermöglicht. Schlüsselschritte sind hierbei die sequenzielle elektrophile aromatische Substitution von Indol sowie eine regio- und diastereoselektive intramolekulare Diels-Alder-Cycloaddition. Die Isonitrilfunktion wird durch eine stereoselektive Ritter-Reaktion und Dehydratisierung eingeführt.

Chemische Proteinsynthese

G.-M. Fang, Y.-M. Li, F. Shen, Y.-C. Huang,
J.-B. Li, Y. Lin, H.-K. Cui,
L. Liu* **7787–7791**



Protein Chemical Synthesis by Ligation of Peptide Hydrazides

Der pH-Wert bestimmt die Selektivität:
Die Ligation von Peptidhydraziden ergänzt als neues Verfahren der chemischen Proteinsynthese die native chemische Ligation. Peptidhydrazid-Reagentien

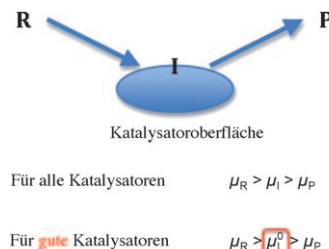
könnten sich als lange gesuchtes Äquivalent zu dem „Thioester-Synthon“ erweitern, das unter den Bedingungen der nativen chemischen Ligation beständig ist.

Heterogene Katalyse

J. Cheng,* P. Hu* **7792–7796**

Theory of the Kinetics of Chemical Potentials in Heterogeneous Catalysis

Einfach und leistungsfähig: Die Reaktionskinetik an Oberflächen heterogener Katalysatoren wird unter Einbeziehung der chemischen Potentiale neu formuliert. Anhand dieses Formulismus wird ein Ansatz zur Katalysatorsuche aufgestellt, der ohne aufwendige Berechnungen der Reaktionsbarrieren und detaillierte kinetische Analysen auskommt (siehe Bild; R = Reaktant, I = Oberflächenintermediat, P = Produkt, μ^0 = chemisches Standardpotential).



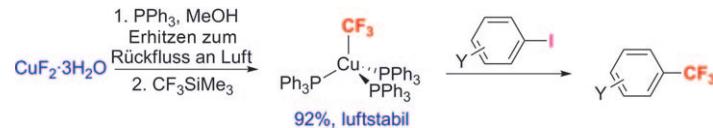
$$\mu_R > \mu_I > \mu_P$$

$$\mu_R > \mu_I^0 > \mu_P$$

Trifluormethylierungen

O. A. Tomashenko, E. C. Escudero-Adán,
M. Martínez Belmonte,
V. V. Grushin* **7797–7801**

Simple, Stable, and Easily Accessible Well-Defined CuCF_3 Aromatic Trifluoromethylating Agents



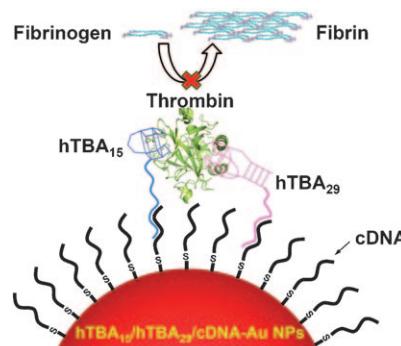
Gib mir ein F: $[(\text{PPh}_3)_3\text{Cu}(\text{CF}_3)]$ (siehe Schema), ein seltenes gut definiertes Kupfer(I)-Trifluoromethylierungssagens, ist außerordentlich einfach in über 90% Ausbeute zugänglich, im festen Zustand

luftstabil und lange lagerbar. Außerdem eignet es sich als Ausgangsmaterial für die Synthese anderer CuCF_3 -Komplexe wie $[(\text{phen})\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{CF}_3)]$.

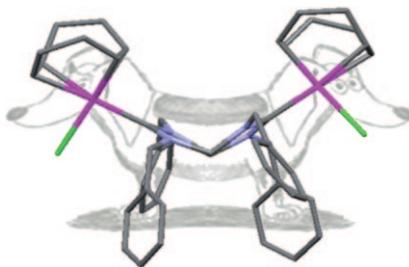
Nanopartikel als Antikoagulantien

Y.-C. Shiang, C.-L. Hsu, C.-C. Huang,*
H.-T. Chang* **7802–7807**

Gold Nanoparticles Presenting Hybridized Self-Assembled Aptamers That Exhibit Enhanced Inhibition of Thrombin



Die DNA-Hybridisierung Thrombin-bindender Aptamere (TBAs) unter Bildung einer selbstorganisierten Monoschicht von Goldnanopartikeln (Au-NPs) wurde genutzt, um die Koagulationswirkung von Thrombin zu steuern. Die hTBA15/hTBA29/cDNA-Au-NPs konnten die hTBA15- und hTBA29-Einheiten in geeignetem Abstand und passender Orientierung binden, sodass sie stark mit Thrombin wechselwirken und die Koagulation extrem hemmen können.

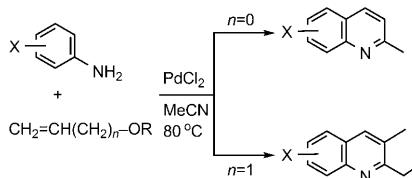


Zweiköpfige Carbene: Komplexe von N-heterocyclischen Carbenen mit Rhodium und Iridium wurden durch die doppelte C-H-Aktivierung von CH_2 -Gruppen in N-Heterocyclen erhalten (siehe Struktur; C grau, N blau, Cl grün, Ir pink). Diese Reaktion bietet einen nützlichen Ansatz zur Herstellung neuartiger Carbenliganden.

N-Heterocyclische Carbene

A. Prades, M. Poyatos, J. A. Mata,
E. Peris* **7808–7811**

Double C–H Bond Activation of $\text{C}(\text{sp}^3)\text{H}_2$ Groups for the Preparation of Complexes with Back-to-Back Bisimidazolinylidenes



Vielfalt: Substituierte 2-Alkylchinoline werden durch einen generellen und effizienten Ansatz unter milden Reaktionsbedingungen zugänglich gemacht. Grundlage für die einstufige Synthese sind die in einem Reaktionsschritt ablaufenden C–N- und C–C-Bindungsknüpfungen mit anschließender Palladium-katalysierter Aromatisierung.

Synthesemethoden

Y. Matsubara,* S. Hirakawa, Y. Yamaguchi,
Z.-i. Yoshida* **7812–7815**

Assembly of Substituted 2-Alkylquinolines by a Sequential Palladium-Catalyzed C–N and C–C Bond Formation



DOI: 10.1002/ange.201104812

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.

„Sei naiv und mach' ein Experiment“, so lautet der Titel einer aktuellen Biographie des Biochemikers Feodor Lynen.^[1] Im April 2011 wäre der 1979 verstorbene Lynen, Träger des Nobelpreises 1964 für Physiologie oder Medizin für seine Arbeiten über den Mechanismus und die Regulation des Cholesterin- und Fettsäuremetabolismus, 100 Jahre alt geworden. In Heft 15 aus dem Jahr 1961 widmet er sich den biochemischen Grundlagen der Polyacetatregel. Der Leser erfährt Einiges über die Fettsäurebiosynthese und über Lynens Beiträge zur Aufklärung des Aufbaus aromatischer Ringe über Malonyl-CoA.

Ein weiterer Übersichtsartikel thematisiert die Besonderheiten einfacher organischer Moleküle, die mehrfach mit Nitrilgruppen substituiert sind, wie Tetracyanethylen oder Tricyanvinylchlorid.

Bedingt durch ihre stark elektronenziehenden Eigenschaften und ihren geringen sterischen Anspruch verleiht die CN-Gruppe dem Molekül Eigenschaften, die sich z.T. wesentlich von denen der analogen Verbindung ohne Nitrilgruppen unterscheiden und laut den Autoren Cairns und McKusick im Jahr 1961 noch ein vergleichsweise neues Forschungsgebiet sind. Tetracyanethylen, das 1957 von diesen beiden Chemikern und ihren Kollegen bei E. I. du Pont de Nemours und Co. erstmals über die Kupfer-katalysierte Thermolyse von Dibrommalononitril synthetisiert wurde, ist ein bedeutendes Molekül für die Elektronentransferchemie und wird in zahlreichen Reaktionen eingesetzt.

Großen Raum nimmt in diesem Heft ein Bericht zur in München (!) stattfindenden Südwestdeutschen Chemiedozen-

tentagung ein. Zu den Vortragenden gehörten unter anderem Hans Bock (über Derivate der Azodiphosphonsäure), Kurt Dehnicke (Oxidchloride von Va^{V} , Ta^{V} und Pb^{IV}), Wolfgang Kirmse (Bildung von Carbenen durch α -Eliminierung) und Emanuel Vogel (Addition von Carbenen an Cyclooctatetraen) – alles Matadoren ihres Fachs, die in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts die Chemie in Deutschland prägten.

Lesen Sie mehr in Heft 15/1961

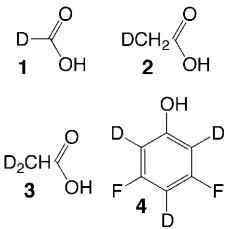
[1] H. Will, *Sei naiv und mach' ein Experiment: Feodor Lynen: Biographie des Münchener Biochemikers und Nobelpreisträgers*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011

Isotopeneffekte

C. L. Perrin,* A. Flach — 7816–7818

No Contribution of an Inductive Effect to Secondary Deuterium Isotope Effects on Acidity

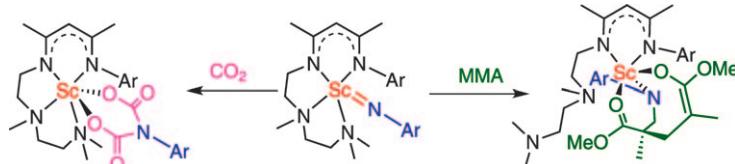
Wirkung und Ursache: Sekundäre Deuteriumisotopeneffekte auf die Acidität der deuterierten Verbindungen **1–4** wurden mithilfe einer NMR-Titrationsmethode gemessen, die auf Mischungen anwendbar und durch sehr hohe Genauigkeit gekennzeichnet ist. Temperaturabhängige Messungen ergaben als alleinige Ursache der Isotopeneffekte Änderungen der Schwingungsfrequenzen, was eine induktive Ursache ausschließt.



Metallorganische Komplexe

J. X. Chu, E. L. Lu, Z. X. Liu, Y. F. Chen,* X. B. Leng, H. B. Song — 7819–7822

Reactivity of a Scandium Terminal Imido Complex Towards Unsaturated Substrates



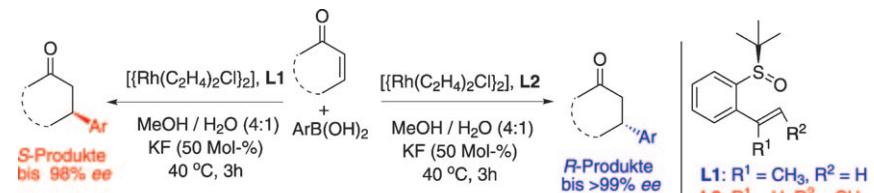
Ein komplexer Komplex: Die Reaktionen eines Scandiumkomplexes, der einen terminalen Imidoliganden trägt, mit ungesättigten Substraten wie CO_2 , PhCN ,

Methylmethacrylat (MMA), Cyclopentadien, PhNCO und Propylenoxid führen zu einer Reihe ungewöhnlicher Produkte. $\text{Ar} = 2,6-(i\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3$.

Asymmetrische Katalyse

G. Chen, J. Gui, L. Li, J. Liao* — 7823–7827

Chiral Sulfoxide-Olefin Ligands: Completely Switchable Stereoselectivity in Rhodium-Catalyzed Asymmetric Conjugate Additions



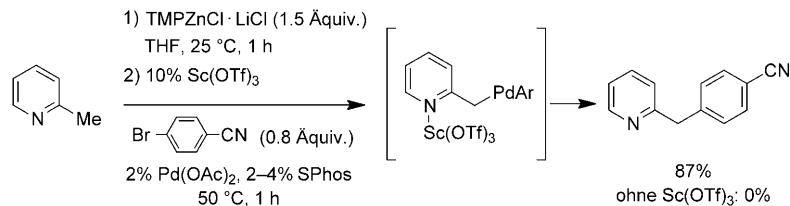
Zwei aus einem: Eine neuartige Klasse chiraler Sulfoxid-Olefin-Liganden wurde von einer einzigen chiralen Quelle aus synthetisiert. Die Liganden wurden in der Rh-katalysierten 1,4-Addition von Arylboronsäuren an elektronenarme Olefine

getestet. Dabei erfolgte eine olefingesteuerte Umkehrung der Stereoselektivität (98% *ee*, *S*-Isomer; bis >99% *ee*, *R*-Isomer), wenn Ligandenpaar **L1** (verzweigtes Olefin) bzw. **L2** (lineares Olefin) verwendet wurden (siehe Schema).

Arylierungen

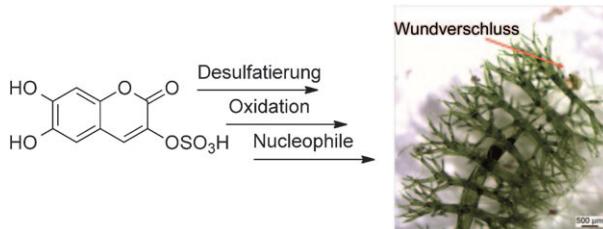
S. Duez, A. K. Steib, S. M. Manolikakes, P. Knochel* — 7828–7832

Lewis-Säure-vermittelte benzylische Kreuzkupplungen von Pyridinen mit Arylbromiden



ZnCl_2 , $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ oder $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ vermitteln die Pd-katalysierte Arylierung von Methylpyridinen und ähnlichen Heterocyclen (siehe Beispiel). Die Komplexierung des Stickstoffatoms im Heterocyclus durch die Lewis-Säure erleichtert die reduktive

Eliminierung, was in hohen Ausbeuten zu zahlreichen arylierten Produkten führt. Mit $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ gelingt darüber hinaus im Fall des 2,4-Lutidins eine hoch regioselektive Metallierung.



Schnell und effizient führt eine Kaskade aus Desulfatierung, Oxidation und Vernetzung zum Wundverschluss in der großzelligen Alge *Dasycladus vermicularis*. UV- und Fluoreszenz-Untersuchungen

sowie eine MS-Analyse sprechen dafür, dass der Wundverschlusspflanzen aus einem auf Cumarin basierenden Polymer besteht.

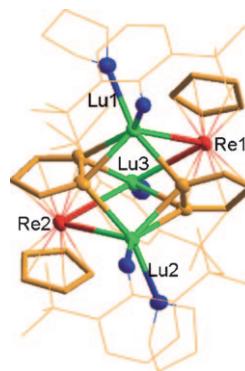
Phytochemie

M. Welling, C. Ross,
G. Pohnert* — 7833–7836

Eine Desulfatierungs-Oxidations-Kaskade aktiviert auf Cumarin basierende Vernetzer in der Wundverschlussreaktion der einzelligen Makroalge *Dasycladus vermicularis*



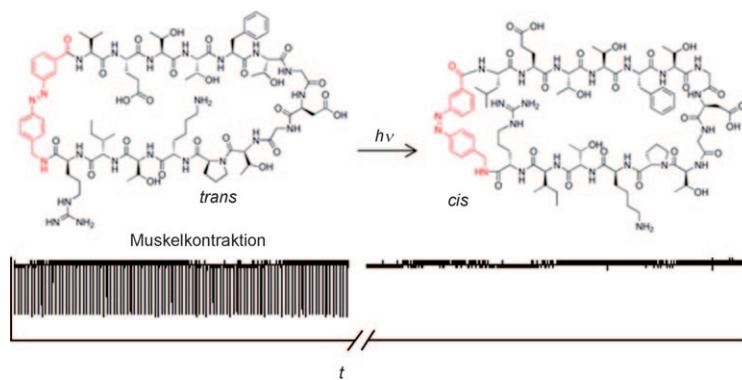
Cp verbindet: Lanthanoid-Übergangsmetall-Cluster mit Zweielektronen-Mehrzentren-Bindungen entstehen aus chiralen vierfach gebundenen Organolanthanoid-Komplexen, die über eine unverbrückte Metall-Metall-Bindung verfügen. Die Reaktion verläuft über C-H-Bindungsaktivierungen an polaren Metall-Metall-Bindungen und führt zur „einseitigen“ Mehrfachmetallierung von Cyclopentadienyl-liganden in Metallocenen.



Metall-Metall-Bindungen

M. V. Butovskii, O. L. Tok, V. Bezugly,
F. R. Wagner,* R. Kempe* — 7837–7840

Molekulare Lanthanoid-Übergangsmetall-Cluster mittels C-H-Bindungsaktivierung an polaren Metall-Metall-Bindungen



Muskelspiele: Die lichtgesteuerte Inhibition der Proteinwechselwirkung zwischen α -1-Syntrophin und der neuralen NO-Synthase (nNOS) mit einem zellpermeablen photoschaltbaren Peptidligan-

den ermöglicht es, die Kontraktion von lebenden Skelettmuskelzellen und die Freisetzung des sekundären Botenstoffes Stickstoffmonoxid von Skelettmuskelzellen mit Licht zu kontrollieren.

Muskelkontraktion

C. Hopmann,* P. Schmieder,
P. Domaing, G. Vogelreiter, J. Eichhorst,
B. Wiesner, I. Morano, K. Rück-Braun,
M. Beyermann — 7841–7845

Lichtkontrollierte Kontraktion von Muskelfasern



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.

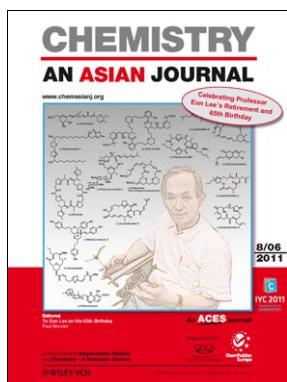
Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung
Tel.: 0 62 01 - 60 65 65
Fax: 0 62 01 - 60 65 50
E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten — 7610 – 7612

Vorschau — 7847

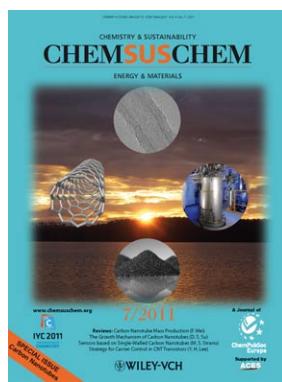
Weitere Informationen zu:



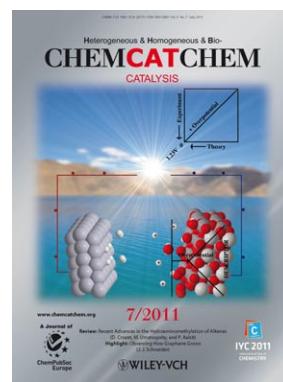
www.chemasianj.org



www.chemmedchem.org



www.chemsuschem.org



www.chemcatchem.org