



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

D. Mössinger, J. Hornung, S. Lei, S. De Feyter,\* S. Höger\*  
**Molecularly Defined Shape-Persistent Two-Dimensional Oligomers: The Covalent Template Approach to Molecular Spoked Wheels**

O. Iranzo, C. Cabello, V. L. Pecoraro\*  
**Heterochromia in Designed Metallopeptides: Geometry-Selective Binding of Cd<sup>II</sup> in a De Novo Peptide**

B. J. Jankiewicz, A. Adeuya, M. J. Yurkovich, N. R. Vinuesa, S. J. Gardner III, M. Zhou, J. J. Nash,\* H. I. Kenttämaa\*  
**Reactivity of an Aromatic  $\sigma,\sigma,\sigma$ -Triradical: The 2,4,6-Tridehydropyridinium Cation**

J.-H. Kim, S. Lee, K. Park, H. Y. Nam, S. Y. Jang, I. Youn, K. Kim, H. Jeon, R.-W. Park, I.-S. Kim, K. Choi, I. C. Kwon\*  
**Protein Phosphorylation-Responsive Polymeric Nanoparticles for Imaging Protein Kinase Activities in Single Living Cells**

S. Khanra, M. Kloth, H. Mansaray, C. A. Muryn, F. Tuna, E. C. Sañudo, M. Helliwell, E. J. L. McInnes,\* R. E. P. Winpenny\*  
**Synthesis of Molecular Vanadium(III) Phosphonates**

T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal,\* B. Pathak, E. D. Jemmis\*  
**Tandem-Si-C/C-H-Aktivierung bei Decamethylhafnocen und Bis(trimethylsilyl)acetylen: Hafnium triumphiert über Titan und Zirkonium**

## Bücher

Block Copolymers in Nanoscience

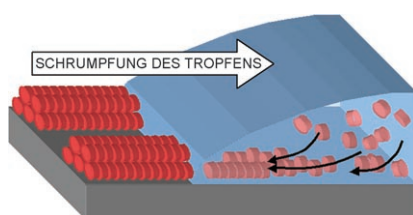
Massimo Lazzari, Guojun Liu, Sébastien Lecommandoux

rezensiert von M. Thelakkat — 4508

Enzyme Assays

Jean-Louis Reymond

rezensiert von S. Flitsch — 4508



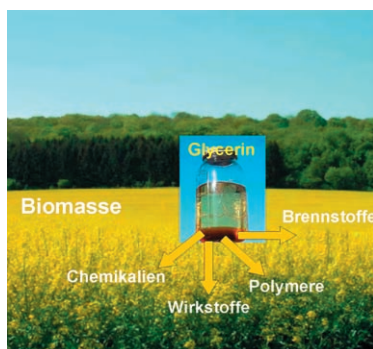
**Wenn aus Feinden Freunde werden:** Die hierarchische Selbstorganisation – durch konzertierte Wirkung verschiedener Kräfte auf ihren charakteristischen Längenskalen – ermöglicht die Bildung von funktionellen supramolekularen Architekturen mit hohem Ordnungsgrad sowohl auf der nano- als auch auf der makroskopischen Ebene. Anwendungen solcher Systeme in der Elektronik, Katalyse und Medizin stehen in Aussicht.

## Highlights

### Musterbildung

V. Palermo, P. Samorì\* — 4510–4514

Molekulare Selbstorganisation über mehrere Längenskalen



**Wertschöpfung mit Glycerin:** In den vergangenen 60 Jahren entwickelte sich Glycerin (1,2,3-Propantriol) von einer industriellen Schlüsselverbindung, deren Verknappung drohte, zu einem Beiprodukt der Biodieselproduktion, das im Überschuss gebildet wird. Neue Anwendungen und Verfahren zur Umwandlung in höherwertige Chemikalien belegen die Bedeutung von Glycerin als Hauptrohstoff in künftigen Bioraffinerien.

## Kurzaufsätze

### Glycerinchemie

M. Pagliaro,\* R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina — 4516–4522

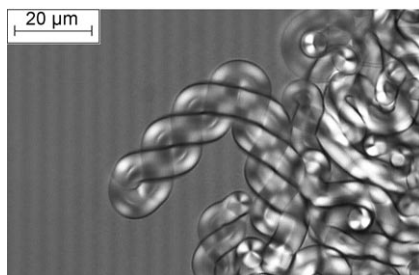
Von Glycerin zu höherwertigen Produkten

## Aufsätze

## Selbstorganisation

I. W. Hamley,\* V. Castelletto 4524–4538

Biologische weiche Materialien



**Das Leben von seiner weichen Seite:** In diesem Aufsatz werden neue Erkenntnisse über die Eigenschaften selbstorganisierender Biomaterialien wie Proteine, DNA, Lipide und Blutzellen zusammengefasst. Besonderes Augenmerk wird dabei darauf gelegt, mithilfe der Konzepte der Physik und Chemie weicher Materie die strukturelle Selbstorganisation (z. B. die Bildung von Myelinen) zu verstehen.

## Zuschriften

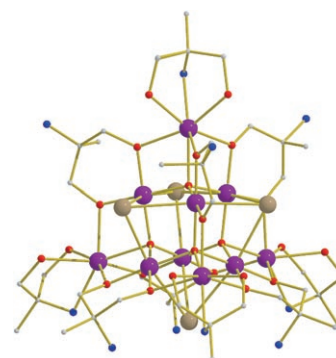


## Clusterverbindungen

M. Manoli, R. D. L. Johnstone, S. Parsons, M. Murrie, M. Affronte, M. Evangelisti,\* E. K. Brechin\* 4540–4544

A Ferromagnetic Mixed-Valent Mn Supertetrahedron: Towards Low-Temperature Magnetic Refrigeration with Molecular Clusters

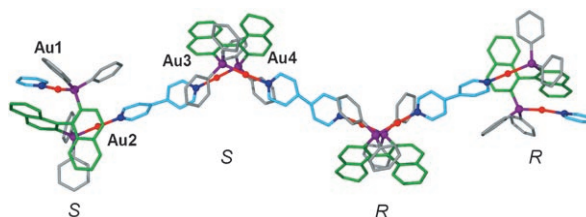
**Kühlender Magnet:** In einem aus zehn Metallatomen bestehenden gemischtvalenten Mn-Supertetraeder (siehe Bild; Mn violett, O rot, N blau, Br braun, C grau) liegt ein Spingrundzustand von  $S = 22$  vor, und es überwiegt der ferromagnetische Austausch. Das magnetische Verhalten macht den Cluster für die Verwendung als magnetisches Nieder-temperatur-Kühlmittel geeignet.



## Koordinationspolymere

C. A. Wheaton, R. J. Puddephatt\* 4545–4547

A Coordination Polymer of Gold(I) with Heterotactic Architecture and a Comparison of the Structures of Isotactic, Syndiotactic, and Heterotactic Isomers



**Ein taktischer Ansatz:** Mithilfe der Goldchemie gelang die Synthese des ersten organisch-anorganischen Polymers mit heterotaktischer Architektur und damit auch der erste direkte Vergleich der Strukturen von Koordinationspolymeren

mit isotaktischen, syndiotaktischen und heterotaktischen Architekturen (siehe Bild: Naphthylgruppen grün, 4,4'-Bipyridinliganden blau, Phenyl grau, Au rot, P violett).

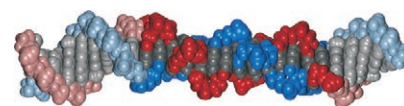
## Helicale Strukturen

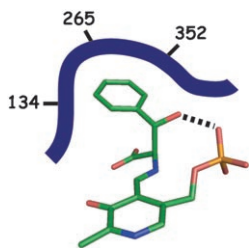
V. L. Malinovskii, F. Samain, R. Häner\* 4548–4551



Helical Arrangement of Interstrand Stacked Pyrenes in a DNA Framework

**Zusammengebracht:** Die Selbstorganisation von Oligopyrenensträngen mit 14 aufeinander folgenden achiralen Pyrenbausteinen in einem DNA-Strang liefert eine künstliche Doppelhelix (siehe Bild, Oligopyrenregionen in dunklen, flankierende DNA-Regionen in hellen Farben). Die Helizität der Oligopyrenabschnitte wird durch Excitonen-gekoppelte CD-Signale der Pyreneinheiten eindeutig belegt.



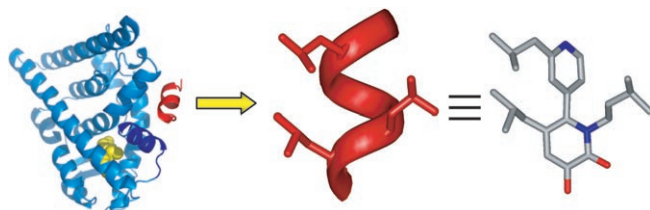


**Optimal geändert:** Mithilfe ortsspezifischer Mutagenese wurde die Aktivität einer gezielt entworfenen Pyridoxalphosphat-abhängigen Aldolase optimiert und ihre inhärente *threo*-Selektivität bei der Spaltung von D- $\beta$ -Phenylserinen invertiert. Die Modifizierung der Reste im aktiven Zentrum bewirkt eine deutliche Retroaldolaktivität, die derjenigen natürlicher Enzyme hinsichtlich Effizienz und Selektivität nahekommt.

### Aldolase-Optimierung

M. D. Toscano, M. M. Müller,  
D. Hilvert\* 4552 – 4554

Enhancing Activity and Controlling Stereoselectivity in a Designed PLP-Dependent Aldolase



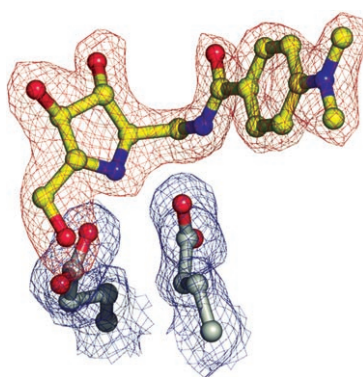
**Kurz und wellig:** Ein neues  $\alpha$ -Helix-Mimetikum auf der Grundlage eines Pyridylpyridongerüsts für die Bindung an den Östrogenrezeptor (ER) wurde entwickelt, indem die zentralen Leucinseitenketten der LXXLL-Boxen des Coak-

tivators (L = Leucin, X = beliebige Aminosäure) nachgeahmt wurden. Diese Inhibitoren konkurrieren mit den Coaktivatorpeptiden um die ER-Oberfläche und fungieren als niedermolekulare Inhibitoren der ER-Coaktivator-Wechselwirkung.

### $\alpha$ -Helix-Mimetika

J. Becerril, A. D. Hamilton\* 4555 – 4557

Helix Mimetics as Inhibitors of the Interaction of the Estrogen Receptor with Coactivator Peptides



**Fünf passt auch:** Die Kristallstruktur eines an Glycosidase gebundenen fünfgliedrigen Iminocyclitols wurde bestimmt (siehe Bild), und die Wechselwirkungen bei der Bindung dieses Inhibitors wurden mit denjenigen für die gängigen sechsgliedrigen Inhibitoren Isogagomin und Glucoimidazol und im Glycosyl-Enzym-Intermediat verglichen. Diese Daten können zu wirksameren und spezifischeren Glycosidase-Inhibitoren für therapeutische Anwendungen führen.

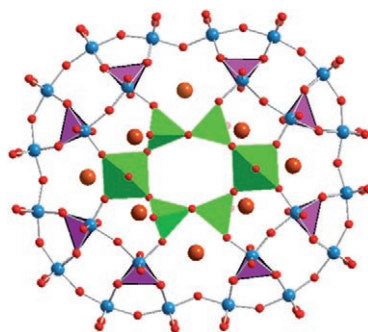
### Glycosidase-Inhibitoren

M. E. C. Caines, S. M. Hancock,  
C. A. Tarling, T. M. Wrodnigg, R. V. Stick,  
A. E. Stütz, A. Vasella, S. G. Withers,\*  
N. C. J. Strynadka\* 4558 – 4560

The Structural Basis of Glycosidase Inhibition by Five-Membered Iminocyclitols: The Clan A Glycoside Hydrolase Endoglycoceramidase as a Model System



**Ein wenig Nähe hilft:** Das abgebildete radförmige  $\{P_8W_{48}\}$ -Polyoxowolframat wirkt als Reaktionskammer für den gesteuerten Aufbau zweier bislang unbekannter gemischtvalenter Vanadiumoxidgruppen aus verknüpften Oktaedern und Tetraedern mit  $V^{IV}$ - bzw.  $V^V$ -Zentren. Die magnetischen und elektronischen Eigenschaften werden durch die räumliche Einschränkung vorgegeben.



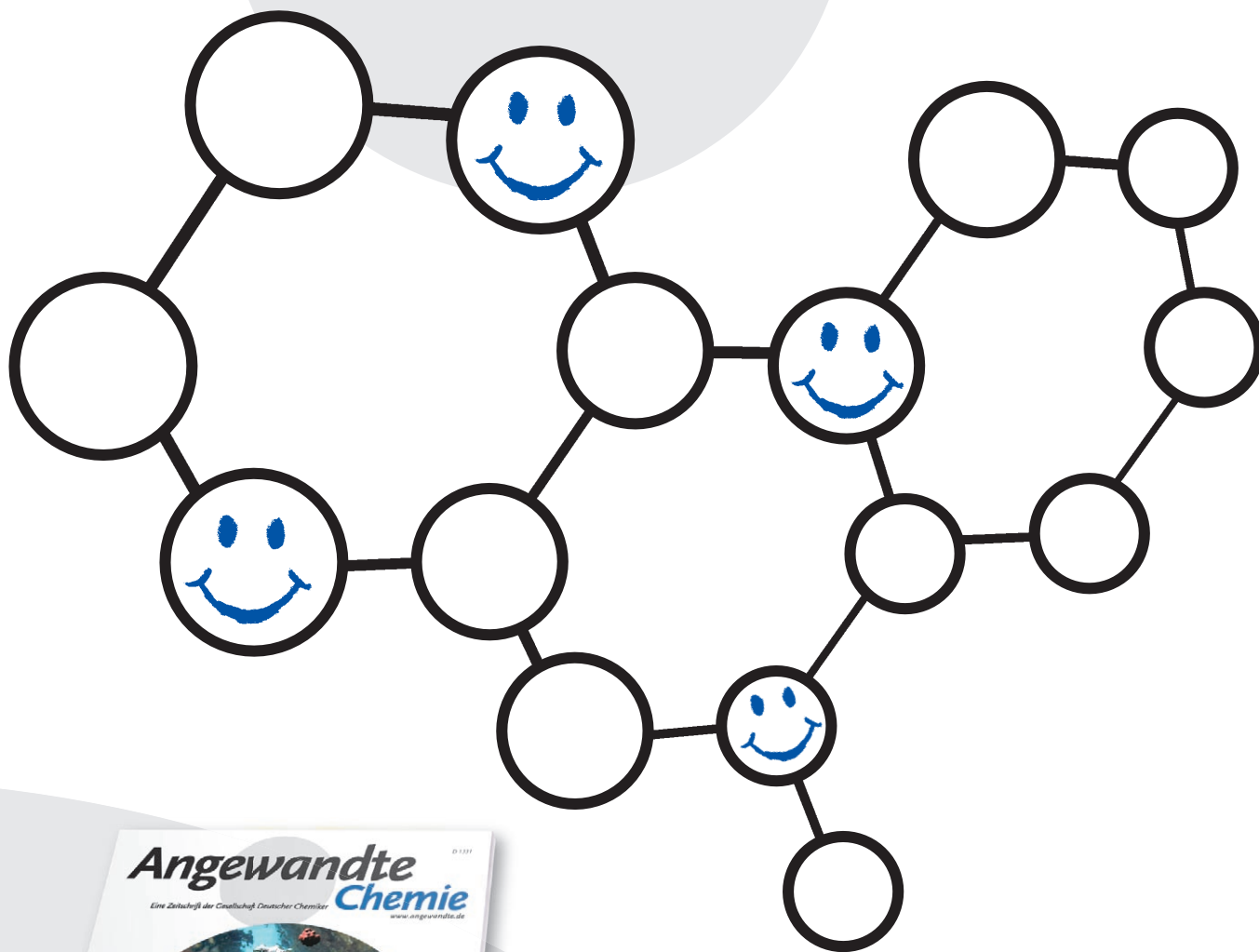
### Polyoxometallate

A. Müller,\* M. T. Pope,\* A. M. Todea,  
H. Bögge, J. van Slageren, M. Dressel,  
P. Gouzerh, R. Thouvenot, B. Tsukerblat,  
A. Bell 4561 – 4564

Metal-Oxide-Based Nucleation Process under Confined Conditions: Two Mixed-Valence  $V_6$ -Type Aggregates Closing the  $W_{48}$  Wheel-Type Cluster Cavities



# Unglaublich leserfreundlich!



Ein neugierig machendes und ästhetisch ansprechendes Titelbild, ein den Schnellleser informierendes, übersichtliches Inhaltsverzeichnis, sorgfältig ausgewählte und kompetent redigierte Beiträge geben der *Angewandten Chemie* ihren einzigartigen Charakter. Acht deutschsprachige und zehn englischsprachige Chemiker sowie acht weitere Redaktions- und Herstellungsmitarbeiter sorgen Woche für Woche für leserfreundliche Hefte und für täglich neue Beiträge online.



GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

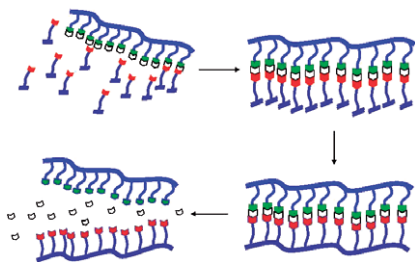


 **WILEY-VCH**

service@wiley-vch.de  
www.angewandte.de







Bei einer DNA-artigen Replikation fungiert das einzelsträngige Polynorbornen als Templat für die Adhäsion von Norbornenmonomeren über Esterbindungen (siehe Schema). Die Polymerisation der anhaftenden Monomere liefert das entsprechende unsymmetrische doppelsträngige Polymer, aus dem durch Hydrolyse eine komplementäre Polynorbornencarbonsäure erhalten wird. Bei diesem Prozess wird Information vom Templatpolymer auf das Tochterpolymer übertragen.

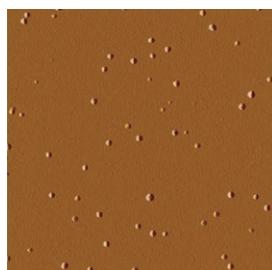
### Polynorbornen-Replikation

N.-T. Lin, S.-Y. Lin, S.-L. Lee, C.-h. Chen, C.-H. Hsu, L. P. Hwang, Z.-Y. Xie, C.-H. Chen, S.-L. Huang, T.-Y. Luh\* 4565 – 4569

From Polynorbornene to the Complementary Polynorbornene by Replication



**Löslicher Graphit:** Kaliumgraphit ( $C_8K$ ) wird durch Funktionalisierung in Derivate überführt, die entweder in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Bei der Behandlung von  $C_8K$  mit 5-Bromvaleriansäure und einem Polyethylen-glycol mit Amin-Endgruppen entstehen beispielsweise wasserlösliche Nano-plättchen (siehe AFM-Bild).



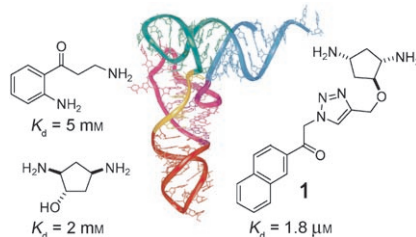
### Graphitfunktionalisierung

S. Chakraborty, J. Chattopadhyay, W. Guo, W. E. Billups\* 4570 – 4572

Functionalization of Potassium Graphite



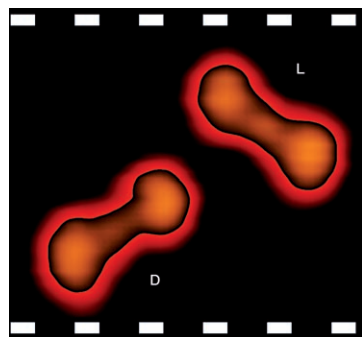
**Zwei in einem:** Zwei Liganden für  $tRNA^{Lys3}$  mit Dissoziationskonstanten im Millimolbereich, die in einer Verbindungs-bibliothek durch Flussinjektions-NMR-Spektroskopie-Screening identifiziert wurden (links im Bild), regten zur fragmentbasierten Synthese einer neuen Ligandenfamilie mit den allgemeinen Strukturmerkmalen beider an. Der Ligand **1** aus dieser Familie bindet selektiv und mit einem  $K_d$ -Wert im Mikromolbereich an den D-Stamm von  $tRNA^{Lys3}$ .



### RNA-Erkennung

F. Chung, C. Tisné,\* T. Lecourt, F. Dardel,\* L. Micouin\* 4573 – 4575

NMR-Guided Fragment-Based Approach for the Design of  $tRNA^{Lys3}$  Ligands



**Beleuchtung, Kamera, Aufnahme!** Der von Pauling vor mehr als 50 Jahren vorgeschlagene allgemeine Mechanismus der biomolekularen Erkennung wurde nun auf die Leinwand gebracht (siehe Standfoto; D: D-Phe-D-Phe, L: L-Phe-L-Phe). In STM-Filmen wird der Prozess der chiralen Erkennung einzelner adsorbierter Di(phe-nylalanin)-Moleküle verfolgt, um so den dynamischen Induced-Fit-Mechanismus auf dem Einzelmolekülniveau zu veranschaulichen.

### Molekulare Erkennung

M. Lingenfelder,\* G. Tomba, G. Costantini, L. Colombi Ciacchi, A. De Vita, K. Kern 4576 – 4579

Tracking the Chiral Recognition of Adsorbed Dipeptides at the Single-Molecule Level

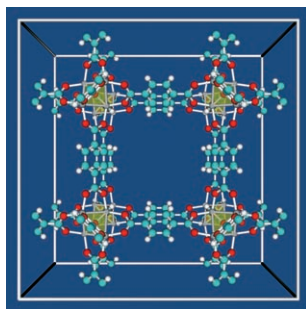


## Gerüstmodelle

D. Dubbeldam, K. S. Walton, D. E. Ellis,  
R. Q. Snurr\* 4580–4583



Exceptional Negative Thermal Expansion  
in Isorecticular Metal–Organic Frameworks



**In der Hitze geschrumpft:** Mit einem neuen Modell für flexible Gerüste werden die Strukturen und Adsorptionseigenschaften von isorectikulären metall-organischen Gerüsten (IRMOFs) wie IRMOF-1 simuliert (siehe Bild; Zn silberfarben, C cyan, H weiß, O rot). Aus den Struktursimulationen lässt sich schließen, dass die IRMOFs über ihren gesamten Stabilitätsbereich negative thermische Expansionskoeffizienten haben.

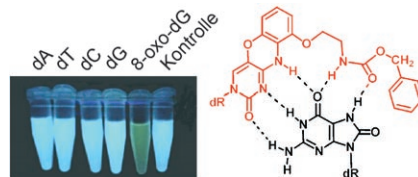
## Fluoreszenzsonden

O. Nakagawa, S. Ono, Z. Li, A. Tsujimoto,  
S. Sasaki\* 4584–4587



Specific Fluorescent Probe for  
8-Oxoguanosine

**Mutationen markiert:** Die eindeutige Unterscheidung von 8-Oxoguanosin (8-oxoG) von anderen Nucleosiden gelingt mit der neuen Fluoreszenzsonde „8-oxoG-clamp“ (siehe Bild). Die Struktur des Komplexes aus 8-oxoG-clamp und 8-oxo-dG wurde durch  $^1\text{H}$ -NMR-Titration und 2D-NMR-Messungen bestätigt. Ein Test mit einem Tensid zur Solubilisierung spricht dafür, dass 8-oxoG-clamp in wässrigen Medien eingesetzt werden kann.

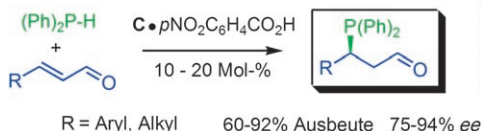


## Organokatalyse

A. Carlone, G. Bartoli, M. Bosco, L. Sambri,  
P. Melchiorre\* 4588–4590



Organocatalytic Asymmetric  
Hydrophosphination of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated  
Aldehydes



**Von N zu P:** Eine hoch chemo- und enantioselective konjugierte Addition von Diphenylphosphan an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde in Gegenwart eines chiralen sekundärenamins **C** liefert direkt chirale  $\beta$ -Phosphinoaldehyd-Intermediate (siehe

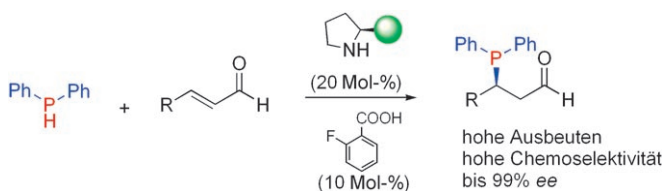
Schema, TMS = Trimethylsilyl). Die Nützlichkeit dieser Strategie wird mit einer zweistufigen Eintopfsynthese von hoch enantiomerenangereicherten 3-Aminophosphanen belegt.

## Organokatalyse

I. Ibrahim, R. Rios, J. Vesely, P. Hammar,  
L. Eriksson, F. Himo,  
A. Córdoba\* 4591–4594

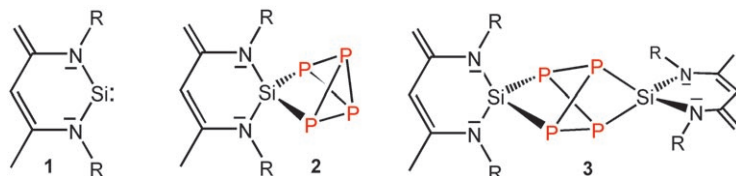


Enantioselective Organocatalytic  
Hydrophosphination of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated  
Aldehydes



**Einfach einfach:** Optisch aktive Phosphane sind in hohen Ausbeuten und mit bis zu 99% ee mithilfe einfacher chiraler Amine für die Katalyse der Hydrophosphanierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde zugänglich (siehe Schema, grüne

Kugel = chirale Gruppe). Der präparative Nutzen dieser hoch chemo- und enantioselectiven Umwandlung wurde anhand der asymmetrischen Eintopfsynthese von  $\beta$ -Phosphanoxydsäuren belegt.



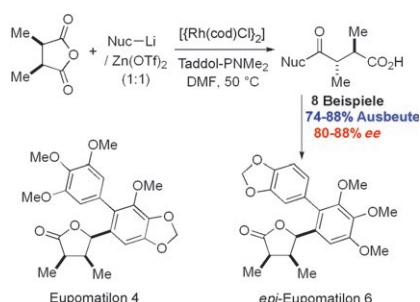
**Silylen beißt gleich zweimal zu** bei der ersten Insertion eines Silylens in eine P-P-Bindung des  $P_4$ -Tetraeders. Die Reaktion des Silylens **1** ( $R = 2,6$ -Diisopropylphenyl) mit weißem Phosphor bei Raumtemperatur ergibt zunächst **2** mit einem tricycli-

schen  $SiP_4$ -Gerüst, doch die elektronische Situation in **2** begünstigt die Insertion eines zweiten Äquivalents **1** in eine P-P-Bindung unter Bildung des gespannten tricyclischen Silaphosphans **3** mit  $Si_2P_4$ -Kern.

### $P_4$ -Aktivierung

Y. Xiong, S. Yao, M. Brym,  
M. Driess\* — 4595 – 4597

Consecutive Insertion of a Silylene into the  $P_4$  Tetrahedron: Facile Access to Strained  $SiP_4$  and  $Si_2P_4$  Cage Compounds

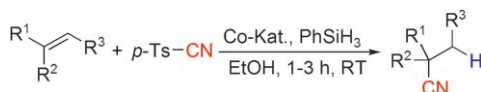


**Ein Phosphoramidit-Rhodium-Katalysator** ermöglicht die enantioselektive Desymmetrisierung cyclischer Anhydride mit in situ erzeugten Organozink-Nucleophilen. Dieser Ansatz wurde für eine effektive Synthese der Eupomatilone **4** und **7** sowie der vermuteten Struktur von Eupomatilone **6** genutzt, die jeweils in vier Stufen mit über 50% Gesamtausbeute erhalten wurden.

### Enantiomerenangereicherte Ketosäuren

J. B. Johnson, E. A. Bercot, C. M. Williams,  
T. Rovis\* — 4598 – 4602

A Concise Synthesis of Eupomatilones **4**, **6**, and **7** by Rhodium-Catalyzed Enantioselective Desymmetrization of Cyclic *meso* Anhydrides with Organozinc Reagents Generated In Situ



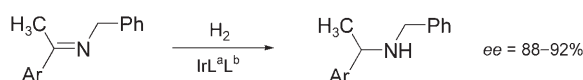
**Sanftmütig und wohlherzogen:** Eine konzeptionell neue Hydrocyanierung für nichtaktivierte Olefine liefert unter milden Bedingungen sekundäre und tertiäre Nitrile in guten Ausbeuten. Herausragende

Merkmale dieses Prozesses sind Toleranz für eine Vielfalt an funktionellen Gruppen, leicht zugängliche Ausgangsmaterialien und einfache Durchführbarkeit.

### Alkenhydrocyanierung

B. Gaspar, E. M. Carreira\* — 4603 – 4606

Mild Cobalt-Catalyzed Hydrocyanation of Olefins with Tosyl Cyanide



**Versuch diesen Cocktail!** Die Mischung aus einem einzahnigen Phosphorsäurediester ( $L^a$ ), der sich von Binol ableitet, und achiralen einzahnigen P-Liganden wie Phosphiten ( $L^b$ ) ergibt ein

überraschend effizientes Ligandensystem für die stereoselektive Ir-katalysierte Hydrierung von Ketiminen (siehe Schema).

### Kombinatorische Katalyse

M. T. Reetz,\* O. Bondarev — 4607 – 4610

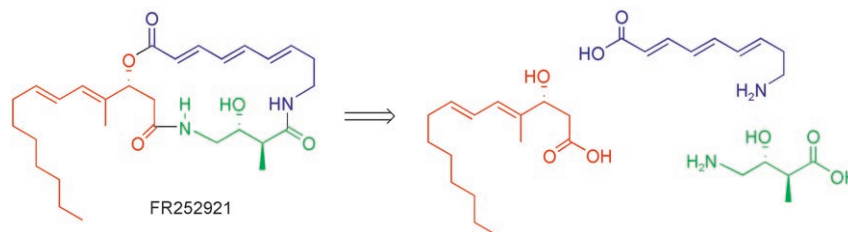
Mixtures of Chiral Phosphorous Acid Diesters and Achiral P Ligands in the Enantio- and Diastereoselective Hydrogenation of Ketimines

## Naturstoffsynthese

J. R. Falck,\* A. He, H. Fukui, H. Tsutsui,  
A. Radha ————— 4611–4613



Synthesis and Stereochemical  
Assignment of FR252921, a Promising  
Immunosuppressant



**Detektivarbeit:** FR252921, ein ungewöhnliches 19-gliedriges Lacton-Dilactam, und drei seiner Diastereomere wurden mit einer konvergenten Strategie aus drei Schlüsselsegmenten hergestellt (siehe

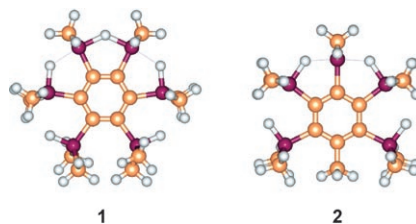
Schema). Der Vergleich der synthetisierten Verbindungen mit dem natürlichen Material ergab eindeutig, dass FR252921 die Konfiguration 12*S*,13*R*,18*R* hat.

## Agostische Wechselwirkungen

A. Y. Khalimon, Z. H. Lin, R. Simionescu,  
S. F. Vyboishchikov,\*  
G. I. Nikonov\* ————— 4614–4617



Persistent Silylium Ions Stabilized by  
Polyagostic Si–H⋯Si Interactions



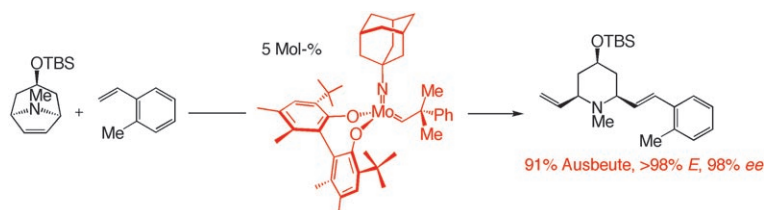
**Die Menge macht's:** Die Struktur des Silyliumions **1** (siehe Bild; C orange, Si rot, H grau) ist bei Raumtemperatur hochdynamisch, bei  $-80^{\circ}\text{C}$  dagegen symmetrisch mit einer Dreizentren-Zweielektronen-Si–H–Si-Bindung, die durch zwei agostische Si⋯H–Si-Wechselwirkungen unterstützt wird. Im verwandten Kation **2** koordinieren zwei Si–H-Bindungen äquivalent an das kationische Siliciumzentrum, was ein symmetrisches, fünffach koordiniertes Silyliumion ergibt.

## Asymmetrische Katalyse

G. A. Cortez, R. R. Schrock,  
A. H. Hoveyda\* ————— 4618–4622



Efficient Enantioselective Synthesis of  
Piperidines through Catalytic Asymmetric  
Ring-Opening/Cross-Metathesis  
Reactions



**Mo ist besser!** Chirale Mo-Komplexe unterstützen hocheffiziente asymmetrische Ringöffnungs/Kreuzmetathesereaktionen, die mit hoher *E/Z*-Selektivität und Enantiomerenreinheit funktionali-

sierte Piperidine liefern (ein Beispiel ist gezeigt; TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl). In den meisten Fällen sind Ru-Katalysatoren ineffektiv.

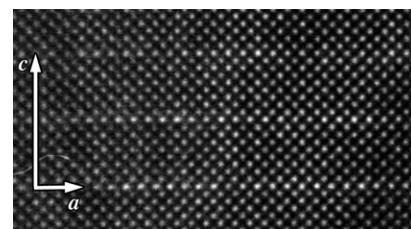
## Ruddlesden-Popper-Phasen

L. Yan, H. Niu, C. A. Bridges,  
P. A. Marshall, J. Hadermann,  
G. van Tendeloo, P. R. Chalker,  
M. J. Rosseinsky\* ————— 4623–4626

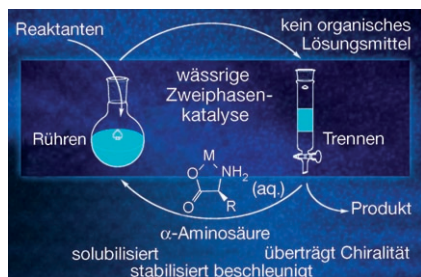


Unit-Cell-Level Assembly of Metastable  
Transition-Metal Oxides by Pulsed-Laser  
Deposition

**Schicht für Schicht:** Die sequenzielle Abscheidung von CaO-Steinsalz- und  $\text{CaMnO}_3$ -Perowskit-Schichten auf ein  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat mit Laserpuls führt zum Wachstum der metastabilen Glieder der Ruddlesden-Popper-Reihe  $\text{Ca}_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  (mit  $n = 4, 5$  und  $6$ ; siehe Hochauflösungs-TEM-Bild von  $\text{Ca}_5\text{Mn}_4\text{O}_{13}$ ). Der Prozess wird mithilfe der Beugung hochenergetischer Elektronen unter Reflexion (RHEED) verfolgt.





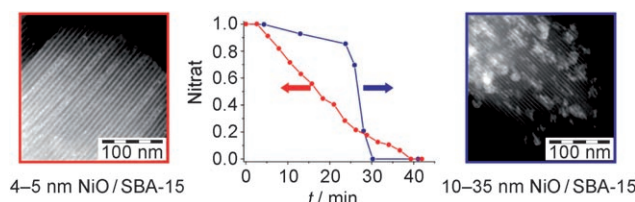


**Einfach wie das ABC:**  $\alpha$ -Aminosäuren für ökonomische und umweltfreundliche wässrige Zweiphasenkatalysen. Alanin beschleunigte eine  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ -katalysierte Michael-Addition um den Faktor 138. Aufgrund der solubilisierenden und stabilisierenden Eigenschaften von Alanin konnte der Metallkatalysator in der wässrigen Phase „heterogenisiert“ und ohne merklichen Aktivitätsverlust mehrfach wiederverwendet werden.

### Katalyse in Wasser

K. Apler, R. Ding, U. M. Lindström,\* J. Wennerberg,\* S. Schultz – **4627–4630**

$\alpha$ -Amino Acid Induced Rate Acceleration in Aqueous Biphasic Lewis Acid Catalyzed Michael Addition Reactions



**NO wird gebraucht:** Das Moderieren der thermischen Zersetzung von trägerfixierten Nitraten mit NO (Graph) verhindert die Vorstufenmobilität und eignet sich zur Herstellung kleiner NiO- (links im Bild) und  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Partikel. Die so erhalte-

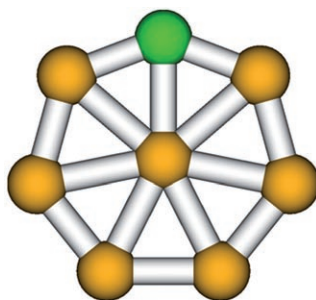
nen Materialien eignen sich als Heterogenkatalysatoren und zeigen eine gute Aktivität in der Fischer-Tropsch-Synthese. Im Bild rechts zu sehen ist ein Material, das mit dem üblichen Verfahren erhalten wurde.

### Nanopartikel

J. R. A. Sietsma, J. D. Meeldijk, J. P. den Breejen, M. Versluijs-Helder, A. J. van Dillen, P. E. de Jongh, K. P. de Jong\* – **4631–4633**

The Preparation of Supported NiO and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanoparticles by the Nitric Oxide Controlled Thermal Decomposition of Nitrates

**Reifenwechsel:** Der Ersatz eines  $\text{B}^-$  in  $\text{B}_8^{2-}$  durch C soll zu einem molekularen  $\text{CB}_7^-$ -Rad führen, das nun durch Laserverdampfung hergestellt wurde. Nach Ab-initio-Rechnungen hat  $\text{CB}_7^-$  eine äußerst stabile planare  $\text{C}_{2v}$ -Struktur, in der C ein  $\text{B}^-$  in der Felge des  $\text{B}_8^{2-}$ -Rads ersetzt (siehe Bild), während die  $\text{D}_{7h}$ -Struktur mit einem heptakordinierten C-Atom 63 kcal mol $^{-1}$  energiereicher ist.

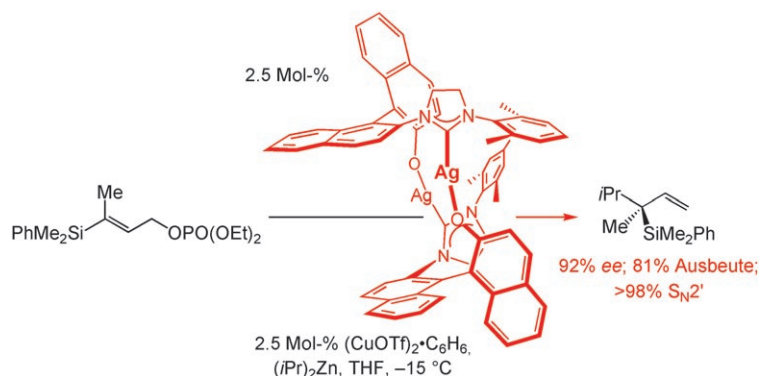


$\text{CB}_7^-, \text{C}_{2v}, {}^1\text{A}_1$

### Molekulare Räder

L. M. Wang, W. Huang, B. B. Averkiev, A. I. Boldyrev,\* L. S. Wang\* – **4634–4637**

$\text{CB}_7^-$ : Experimental and Theoretical Evidence against Hypercoordinate Planar Carbon



**Alle Arten von Allylsilanen**, darunter erstmals auch welche mit einem Si-gebundenen quartären Kohlenstoffatom, wurden effizient und hoch enantioselektiv mit den

Titelreaktionen erhalten. Eine Vielzahl an Komplexen chiraler N-heterocyclischer Carbene kann zur Unterstützung eingesetzt werden.

### Allylische Alkylierung

M. A. Kacprzynski, T. L. May, S. A. Kazane, A. H. Hoveyda\* – **4638–4642**

Enantioselective Synthesis of Allylsilanes Bearing Tertiary and Quaternary Si-Substituted Carbons through Cu-Catalyzed Allylic Alkylations with Alkylzinc and Arylzinc Reagents





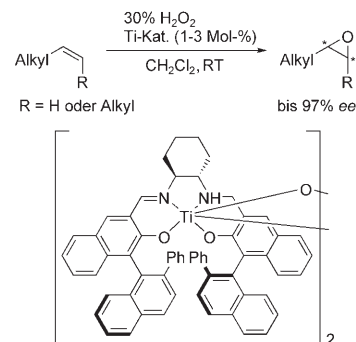
## Asymmetrische Epoxidierung

Y. Sawada, K. Matsumoto,  
T. Katsuki\* 4643 – 4645



Titanium-Catalyzed Asymmetric  
Epoxidation of Non-Activated Olefins with  
Hydrogen Peroxide

**Eine grünere Oxidation:** Ein Titan-  
(salalen)-Komplex katalysiert die asym-  
metrische Epoxidierung aliphatischer  
(nichtaktiver) Olefine mit wässrigem  
Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel.  
Bei der Umsetzung von endständigen und  
Z-konfigurierten aliphatischen Olefinen  
werden die Epoxide in guten Ausbeuten  
und mit hoher Enantioselektivität (bis  
97% ee) gebildet.



## Brønsted-Säure-Katalyse

M. Rueping,\*  
A. P. Antonchick 4646 – 4649



Organokatalytische enantioselektive  
Reduktion von Pyridinen

**Metallfrei und ohne Umweg:** Die erste  
enantioselektive organokatalytische Re-  
duktion von Pyridinderivaten führt in  
guten Ausbeuten und mit sehr guten  
Enantioselektivitäten zu Hexahydrochino-  
linonen und Tetrahydropyridinen (siehe  
Schema), die als Ausgangsverbindungen  
für diverse Naturstoffe und Wirkstoffe  
genutzt werden können.

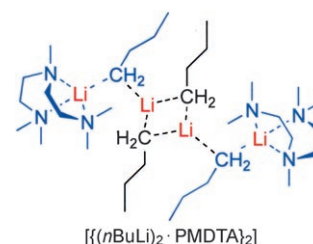
## Alkylolithiumverbindungen

C. Strohmann,\*  
V. H. Gessner 4650 – 4653



Vom Alkylolithiumaggregat  
[{(nBuLi)<sub>2</sub>·PMDTA}<sub>2</sub>] zu lithiiertem  
PMDTA

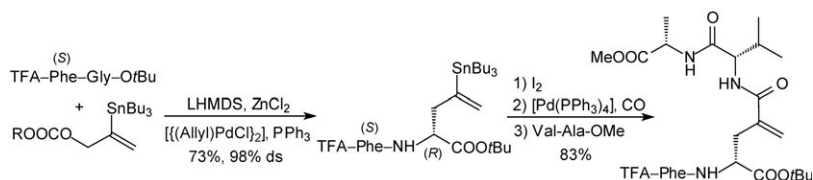
**Ein vielfältig eingesetztes Deprotonie-  
reagens** ist die Kombination aus  
*n*-Butyllithium und *N,N,N',N'',N'''*-Penta-  
methyldiethylenetriamin (PMDTA). Aus  
einer 2:1-Mischung von *n*BuLi und  
PMDTA kristallisiert das hochreaktive Ag-  
gregat [(*n*BuLi)<sub>2</sub>·PMDTA]<sub>2</sub> (siehe Struk-  
turformel). Auf der Basis dieser Molekül-  
struktur lässt sich nun verstehen, warum  
das *n*BuLi/PMDTA-Verhältnis einen deut-  
lichen Einfluss auf den Verlauf einiger  
Deprotonierungen hat.



## Peptidmodifizierung

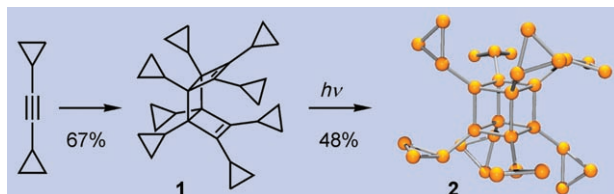
J. Deska, U. Kazmaier\* 4654 – 4657

Stereoselektive Synthese und Umsetzung  
stannylierter Peptide



**Alle auf einen Streich:** Die Palladium-  
katalysierte Stannylallylierung von Pepti-  
den führt hoch stereoselektiv zu stanny-  
lierten Peptidderivaten, die z. B. durch  
Stille-Kupplung weiter modifiziert werden  
können. Durch Zinn-Iod-Austausch erhält

man iodidierte Peptide, die sich ihrerseits in  
C-C-Kupplungen einsetzen lassen (siehe  
Schema). Somit ist durch einen einzigen  
stereodifferenzierenden Schritt eine Fülle  
unterschiedlicher Peptide zugänglich.



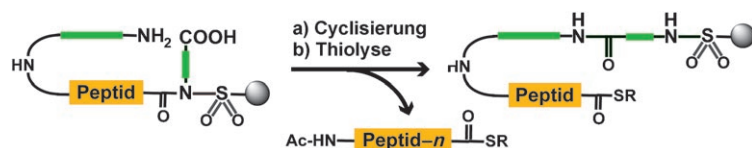
**Ein Treibsatz für Feststoffraketen?** Das Tricyclooctadien **1**, das leicht aus Dicyclopropylethin in 67% Ausbeute erhältlich ist, geht bei Bestrahlung in Pentanlösung eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition ein und ergibt Octacyclopropylcuban (**2**)

in bemerkenswert guter Ausbeute (48%). Das neue Cubanderivat mit einer Gesamtspannungsenergie von  $> 390 \text{ kcal mol}^{-1}$  weist einzigartige physikalische und chemische Eigenschaften auf.

### Energereiche Käfigverbindungen

A. de Meijere,\* S. Redlich, D. Frank, J. Magull, A. Hofmeister, H. Menzel, B. König, J. Svoboda — 4658 – 4660

Octacyclopropylcuban und einige seiner Isomere



**Die guten ins Töpfchen**, die schlechten ins Kröpfchen: Eine Cyclisierungs-Thiolyse-Sequenz erweitert die Anwendung des Sulfonamidharzes. Durch Sulfonamidaktivierung wird eine Carboxygruppe für eine anschließende Cyclisierung eingeführt, und nach der thiolytischen Ringöffnung

werden die linearen Abbruchsequenzen entfernt. Im letzten Schritt wird nur das Volllängenpeptid abgespalten. Die Produkte können im Normalfall direkt in der nativen chemischen Ligation eingesetzt werden.

### Peptidsynthese

F. Mende, O. Seitz\* — 4661 – 4665

Festphasensynthese von C-terminalen Peptidthioestern mit Selbstreinigungseffekt



Hintergrundinformationen sind im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

**Angewandte Chemie**  
WILEY InterScience®  
DISCOVER SOMETHING GREAT

„Hot Papers“ werden von der Redaktion wegen ihrer Bedeutung für ein aktuelles Gebiet der Chemie ausgewählt. Eine Vorschau mit den Inhaltsverzeichniseinträgen dieser Artikel finden Sie auf der Homepage der *Angewandten Chemie* unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) in Wiley InterScience.

Alle Beiträge in der *Angewandten Chemie* erscheinen online mehrere Wochen vor dem gedruckten Heft. Sie finden Sie unter dem Link „EarlyView“ auf der Angewandten-Homepage in Wiley InterScience.

### Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der Angewandten — 4504 – 4505

Stichwortregister — 4666

Autorenregister — 4667

Stellenanzeigen — A45

Vorschau — 4669