



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. Chen, S. Yang, A. Wortmann, R. Zenobi*
Neutral Desorption Sampling of Living Objects for Rapid Analyses by Extractive Electrospray Ionization Mass Spectrometry

M. Diefenbach,* K. Kim*
Towards Molecular Magnetic Switching with an Electric Bias

W. Monillas, G. A. Yap, K. Theopold*
A Tale of Two Isomers: A Stable Phenyl Hydride and a High-Spin ($S=3$) Benzene Complex of Chromium

A. Tsuda,* M. A. Alam, T. Harada, T. Yamaguchi, N. Ishii, T. Aida*
Spectroscopic Visualization of Vortex Flows Using a Dye-Containing Nanofiber

J. Masuda, W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand*
Carbene Activation of P4 and Subsequent Derivatization

Autoren

Preise der GDCh auf dem Wissenschaftsforum

6886 – 6887

Bücher

The Quantum Theory of Atoms in Molecules

Chérif F. Matta, Russell J. Boyd

rezensiert von M. A. Spackman 6888

Nachruf

A. Ian Scott (1928–2007)

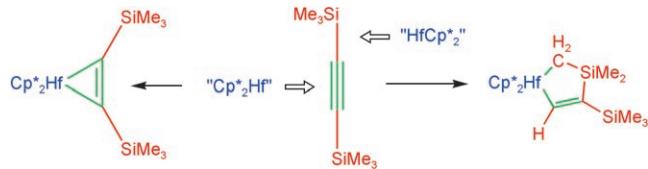
P. Shoolingin-Jordan 6890

Highlights

Bindungsaktivierung

C. Marschner* 6892 – 6894

Hafnium: ein Element tritt ins Rampenlicht



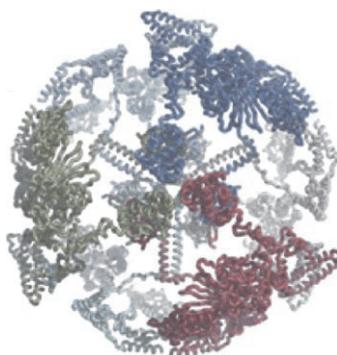
Ein Element holt auf: Nachdem seine Chemie lange unterschätzt wurde, zeigte Hafnium im Zuge der erstmaligen Synthese von Hafniumbis(silyl)alkinkomplexen unerwartete Fähigkeiten in der C-H-

und Si-C-Aktivierung (siehe Schema). Wie auch jüngst in der N_2 -Aktivierung erweist es sich in diesem Bereich dem Zirconium als überlegen.

Molekulare Maschinen

T. Kolter* 6895 – 6898

Die Fettsäure-Fabrik der Hefe



Fettsäuren sind essenzielle Metabolite fast aller Organismen. Zu ihrer Synthese nutzen Hefen, Pilze und Tiere Fettsäure-Synthasen vom Typ I (FAS I) im Cytoplasma, wobei sich die FAS I von Tieren erheblich von der von Pilzen und Hefen unterscheidet. Nun liegen hochauflöste Strukturen der 2.6 MDa großen Fettsäure-Synthasen von Hefen und Pilzen vor (siehe Bild), die einen genaueren Blick auf den Mechanismus dieses Enzyms ermöglichen.

Essays

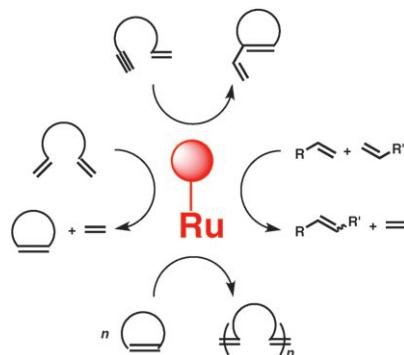
Die Entdeckung der zellfreien alkoholischen Gärung – der Umwandlung von Zucker in Ethanol in Gegenwart der aus Hefe gewonnenen Zymase – durch Eduard Buchner 1897 legte den Grundstein für die moderne In-vitro-Enzymologie. Den 1907 folgenden Chemie-Nobelpreis an Buchner gilt es hundert Jahre danach zu feiern.

Wissenschaftsgeschichte

L. Jaenicke* — **6900–6905**

Hundert Jahre Nobelpreis an Eduard Buchner, den Begründer der Biochemie im Reagenzglas, damit der experimentell-molekularen Biowissenschaften

Rücksicht nehmen: Eines der wichtigsten Ziele der modernen Chemie ist die Entwicklung von umweltschonenden Prozessen, insbesondere für die steigende Zahl an übergangsmetallkatalysierten Reaktionen. Am Beispiel der rutheniumkatalysierten Olefinmetathese werden jüngste Fortschritte auf diesem Gebiet beschrieben.

**Aufsätze****„Grüne“ Metathesereaktionen**

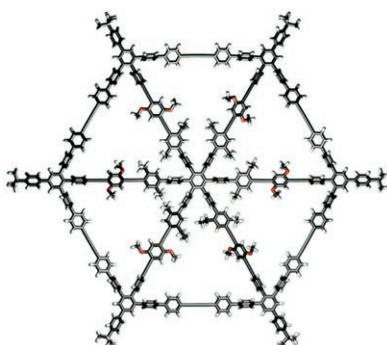
H. Clavier,* K. Grela,* A. Kirschning,* M. Mauduit,* S. P. Nolan* — **6906–6922**

Nachhaltige Konzepte in der Olefinmetathese

Zuschriften**Zweidimensionale Oligomere**

D. Mössinger, J. Hornung, S. Lei,
S. De Feyter,* S. Höger* — **6926–6930**

Molecularly Defined Shape-Persistent 2D Oligomers: The Covalent-Template Approach to Molecular Spoked Wheels



Eine Templat-gesteuerte sechsfache Dimerisierung von Alkineinheiten ist der letzte Syntheseschritt auf dem Weg zu nanoskaligen zweidimensionalen starren radförmigen Phenylmethinlenoligomeren. Löslichkeitsfördernde Seitenketten erlauben eine vollständige Charakterisierung mittels NMR, GPC, MALDI-TOF und STM. Der Abstand gegenüberliegender *tert*-Butylgruppen im Molekül beträgt etwa 7 nm.

Unglaublich international!



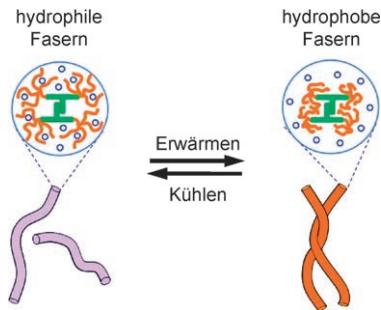
Die *Angewandte Chemie* gehört zwar der Gesellschaft Deutscher Chemiker und wird bei Wiley-VCH in Weinheim publiziert, doch sie ist durch und durch international: Autoren und Gutachter aus der ganzen Welt tragen zu ihrem Erfolg bei. Die meisten Artikel werden aus China, den USA und Japan eingereicht - erst danach folgt Deutschland. Die meisten Gutachten kommen aus Deutschland und den Vereinigten Staaten, aber auch Japan und Westeuropa sind stark vertreten.



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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

 WILEY-VCH



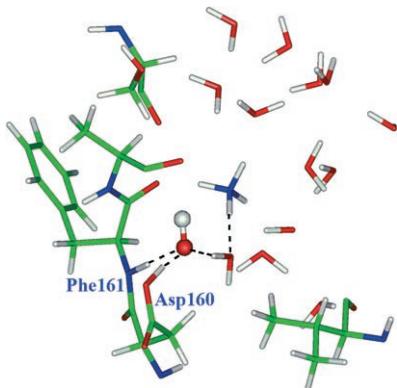
Stimulierbare Fasern: Aggregate aus Nanofasern mit hydrophilen Oligoethylenoxid-Dendronen als Hülle gehen beim Erwärmen reversibel in hydrophobe Nanofaserbündel über, da eine Dehydratisierung der dendritischen Ketten auftritt (siehe Schema). Ein thermischer Sol-Gel-Phasenübergang ist die Folge.

Amphiphile Nanofasern

K.-S. Moon, H.-J. Kim, E. Lee,
M. Lee* ————— 6931–6934



Self-Assembly of T-Shaped Aromatic Amphiphiles into Stimulus-Responsive Nanofibers



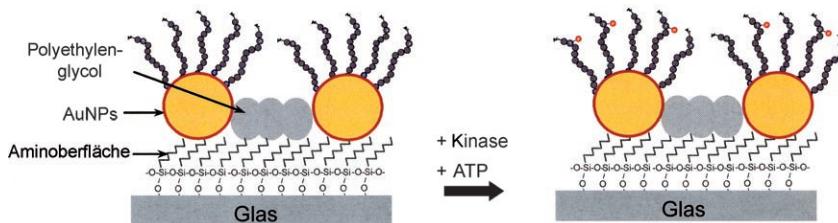
Stufenweiser Verlauf: Im Ammoniak-Kanalprotein AmtB kann die Deprotonierung von NH_4^+ über eine Abfolge aus zwei wasserstoffverbrückten H_2O -Molekülen verlaufen, die am Protonenakzeptor, der Carboxylatgruppe von Asp160, endet (siehe Bild). Quantenmechanischen und quantenmechanisch/molekulärmechanischen Rechnungen zufolge liegt kein konzertierter, sondern ein stufenweiser Mechanismus vor.

Computerbiologie

Z. Cao,* Y. Mo,* W. Thiel — 6935–6939



Deprotonation Mechanism of NH_4^+ in the *Escherichia coli* Ammonium Transporter AmtB: Insight from QM and QM/MM Calculations



Peptide massenweise: Ein markierungs-freier Proteinkinase-Assay mit peptidkonjugierten Goldnanopartikeln (AuNPs) unter Bildgebung mit Sekundärionen-Massenspektrometrie wurde entwickelt. Bei der Detektion der Massenänderung

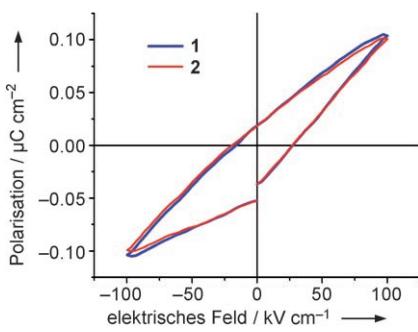
von Peptidsubstraten in einer Kinase-reaktion ermöglichen die AuNP-verstärkten Peptidsignale die Untersuchung der Proteinkinase und ihrer Inhibierung durch chemische Bildgebung der Substrate auf einer Oberfläche (siehe Bild).

Enzymassays

Y.-P. Kim, E. Oh, Y.-H. Oh, D. W. Moon,
T. G. Lee,* H.-S. Kim* ————— 6940–6943



Protein Kinase Assay on Peptide-Conjugated Gold Nanoparticles by Using Secondary-Ion Mass Spectrometric Imaging



Beide Enantiomere des einkernigen Europium-Neutralkomplexes $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{L}]$ wurden hergestellt ($\text{tta} = 2\text{-Thenoyltri}-\text{fluoracetone}; \text{L} = (-)\text{- oder (+)-4,5-Pinenbipyridin für } \mathbf{1} \text{ bzw. } \mathbf{2}$). Messungen zum ferroelektrischen Verhalten dünner Filme von **1** und **2** ergaben *E-P*-Hystereseschleifen bei Raumtemperatur ($T_c = 28.0^\circ\text{C}$) mit einer Restpolarisation von $0.022 \mu\text{C cm}^{-2}$ und einem Koerzitivfeld von 25 kV cm^{-1} .

Ferroelektrische Materialien

X.-L. Li, K. Chen, Y. Liu, Z.-X. Wang,
T.-W. Wang, J.-L. Zuo, Y.-Z. Li, Y. Wang,
J. S. Zhu, J.-M. Liu, Y. Song,*
X.-Z. You* ————— 6944–6947



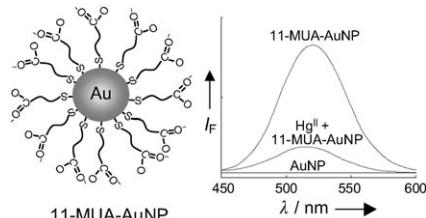
Molecule-Based Ferroelectric Thin Films: Mononuclear Lanthanide Enantiomers Displaying Room-Temperature Ferroelectric and Dielectric Properties

Fluoreszierende Nanopartikel

C.-C. Huang, Z. Yang, K.-H. Lee,
H.-T. Chang* — **6948–6952**

Synthesis of Highly Fluorescent Gold Nanoparticles for Sensing Mercury(II)

Aggregation löscht Fluoreszenz: Mit 11-Mercaptoundecansäure (11-MUA) geschützte Goldnanopartikel (11-MUA-AuNPs) sind deutlich beständiger und fluoreszieren viel stärker als die nichtmodifizierten AuNPs. Nach der Zugabe von 2,6-Pyridindicarbonsäure binden die 11-MUA-AuNPs hoch empfindlich und selektiv an Hg^{II} -Ionen, die eine Aggregation induzieren, die zur Fluoreszenzlösung führt.

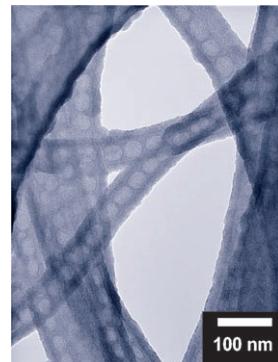


Funktionalisierte Nanodrähte

X. Chen,* M. Knez, A. Berger, K. Nielsch,
U. Gösele, M. Steinhart* — **6953–6956**

Formation of Titania/Silica Hybrid Nanowires Containing Linear Mesocage Arrays by Evaporation-Induced Block-Copolymer Self-Assembly and Atomic Layer Deposition

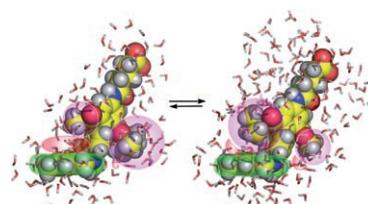
Auf Draht: Titandioxid-funktionalisierte Siliciumoxid-Nanodrähte mit linearen Ketten sphärischer Mesoporen (siehe Bild) lassen sich durch verdampfungsinduzierte Selbstorganisation von weichen Polystyrol-block-polyethylenoxid-Templaten in nanoporösen harten Templaten sowie Atomlagenabscheidung herstellen. Diese Kombination ermöglicht unabhängig voneinander die Erzeugung mesoporöser Feinstrukturen in den Drähten und die Kontrolle über die Eigenschaften der Außenwände der Drähte.



Molekulares Falten

B. Bhayana, C. S. Wilcox* — **6957–6960**

A Minimal Protein Folding Model To Measure Hydrophobic and CH-π Effects on Interactions between Nonpolar Surfaces in Water



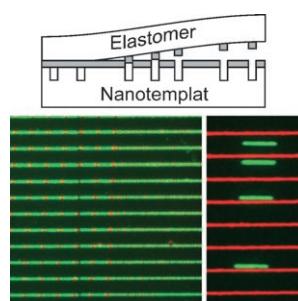
Ausgeglichen: Ein synthetisches Molekül, das in Wasser zwischen zwei Zuständen faltet, wird beschrieben. Nach quantitativen Experimenten ist der mikroskopische hydrophobe Effekt ähnlich groß wie die $CH\text{-}\pi$ -Wechselwirkung. Damit sind diese Kräfte möglicherweise gleich wichtig für das Falten arenreicher Proteinregionen. Die Methode bietet einen neuen Zugang zur direkten Messung der mit unpolaren Oberflächen verbundenen Überschussoberflächenenergie.

Nanolithographie

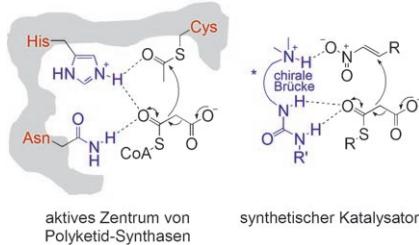
S. R. Coyer, A. J. García,
E. Delamarche* — **6961–6964**

Facile Preparation of Complex Protein Architectures with Sub-100-nm Resolution on Surfaces

Beschichten, entfernen, drucken: Eine neuartige Methode zur Strukturierung von Proteinen in komplexe Muster bei hoher Auflösung, hohem Kontrast und mit Selbstausrichtung (siehe Fluoreszenzmikrographien) wurde entwickelt. Ein Elastomer wird mit Proteinen beschichtet, die selektiv mithilfe eines Nanotemplats entfernt werden, sodass ein Muster verbleibt, das schließlich auf ein Substrat übertragen wird.



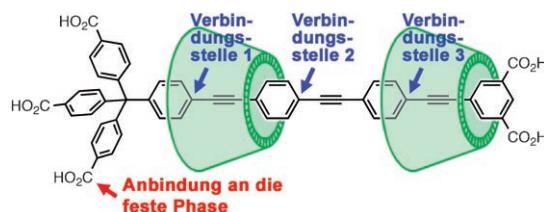
Difunktionalität ist das wichtige Merkmal eines synthetischen, metallfreien Organokatalysators, der das aktive Zentrum von Polyketid-Synthasen nachahmt (siehe Bild). China-Alkaloide mit einem basischen Zentrum und einer Harnstoffeinheit katalysieren die enantioselektive Addition von Malonsäuremonothioestern an Nitroolefine mit sehr guten Ausbeuten und Enantioselektivitäten bis 90% ee.



Asymmetrische Synthese

J. Lubkoll, H. Wennemers* – 6965 – 6968

Mimicry of Polyketide Synthases—Enantioselective 1,4-Addition Reactions of Malonic Acid Half-Thioesters to Nitroolefins



Haken und Fühler: Die Verwendung eines sperrigen dreibeinigen Stoppers zum Anbinden an die feste Phase erwies sich als wesentlich für die gezielte iterative Festphasensynthese eines α -Cyclodex-

trin[3]rotaxans (siehe Bild). NMR-spektroskopische Messungen bestätigten, dass beide Cyclodextrineinheiten gut definierte Positionen und Orientierungen einnehmen.

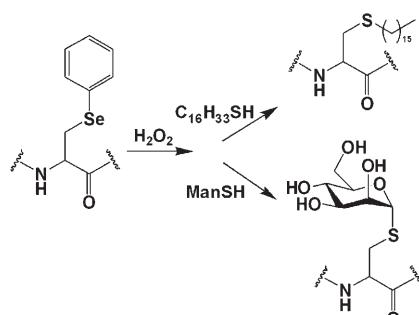
Rotaxansynthese

H. W. Daniell, E. J. F. Klotz, B. Odell, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson* – 6969 – 6972

Solid-Phase Synthesis of Oligo(phenylene ethynylene) Rotaxanes



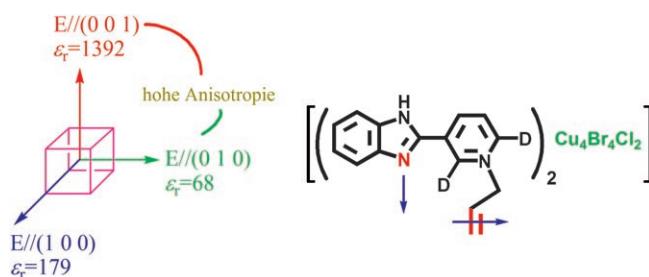
Die nichtnatürliche Aminosäure Phenylselenocystein wurde in *E. coli* als Antwort auf das Amber-Stopcodon TAG genetisch in Proteine eingefügt. Durch oxidative Eliminierung und anschließende Michael-Addition wurden (*S*)-Hexadecyl- und (*S*)-Mannosylcystein in grün fluoreszierendes Protein eingebaut. Mit dieser Methode können die Seitenketten und das Rückgrat von Proteinen modifiziert werden.



Nichtnatürliche Aminosäuren

J. Wang, S. M. Schiller, P. G. Schultz* – 6973 – 6975

A Biosynthetic Route to Dehydroalanine-Containing Proteins



Unterschiedliche Richtungen: Eine sehr hohe und permanente Anisotropie (siehe Bild, links) tritt in einem Oleinkupferkomplex auf (rechts). Dieses Phänomen

lässt sich wahrscheinlich mit schwachen D...Br-Wechselwirkungen im Kristall erklären.

Anisotropie

Q. Ye, H. Zhao, Z.-R. Qu, D.-W. Fu, R.-G. Xiong,* Y.-P. Cui,* T. Akutagawa,* P. W. H. Chan, T. Nakamura* – 6976 – 6980

Large Anisotropy and Effect of Deuteration on Permittivity in an Olefin Copper(I) Complex



Unglaublich leserfreundlich!



Ein neugierig machendes und ästhetisch ansprechendes Titelbild, ein den Schnellleser informierendes, übersichtliches Inhaltsverzeichnis sowie sorgfältig ausgewählte und kompetent redigierte Beiträge verleihen 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.

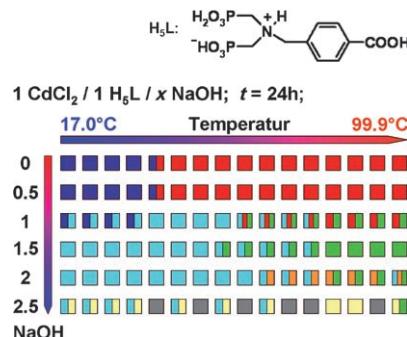


GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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

 WILEY-VCH

Fünf neue Cd-Phosphonate wurden bei der systematischen Untersuchung des Einflusses der Reaktionstemperatur neben der Zusammensetzung und dem pH-Wert gemäß dem Titelvorgehen auf die Synthese organisch-anorganischer Hybridverbindungen im $\text{CdCl}_2/\text{H}_5\text{L}/\text{NaOH}$ -System entdeckt. Im erhaltenen Kristallisierungsdiagramm (siehe Bild) steht jede Farbe für eine Phase.



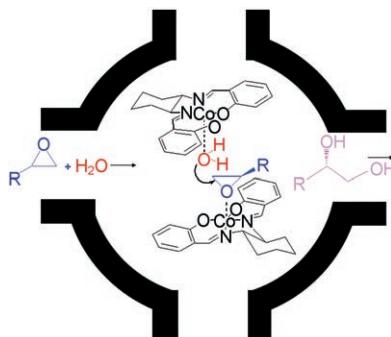
Hochdurchsatzmethoden

S. Bauer, N. Stock* ————— 6981–6984

Implementation of a Temperature-Gradient Reactor System for High-Throughput Investigation of Phosphonate-Based Inorganic–Organic Hybrid Compounds



Es geht rund im Käfig: Mehr als zwei Moleküle eines chiralen $[\text{Co}(\text{salen})]$ -Katalysators können in einem Nanokäfig von SBA-16 eingeschlossen werden, indem man den Poreneingang durch Silylierung verengt. Die Wirt-Katalysator-Kombinationen zeichnen sich durch einen kooperativen Effekt aus; so sind sie beispielsweise in der Titelreaktion (siehe Schema) aktiver als der $[\text{Co}(\text{salen})]$ -Homogenkatalysator.



Heterogene Katalyse

H. Q. Yang, L. Zhang, L. Zhong,
Q. H. Yang,* C. Li* ————— 6985–6989

Enhanced Cooperative Activation Effect in the Hydrolytic Kinetic Resolution of Epoxides on $[\text{Co}(\text{salen})]$ Catalysts Confined in Nanocages



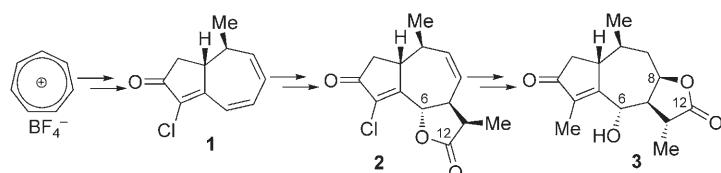
Ein heißes Thema! Experimente mit gekreuzten Molekularstrahlen ergaben, dass Phenylacetylenmoleküle – Vorstufen für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Verbrennungsflammen und in

kohlenstoffreichen planetaren Nebeln – in Reaktionen von Phenylradikalen mit Acetylen unter Einzelstoßbedingungen gebildet werden (siehe Bild).

Verbrennungsschemie

X. Gu,* F. Zhang,* Y. Guo,*
R. I. Kaiser* ————— 6990–6993

Crossed-Molecular-Beam Study on the Formation of Phenylacetylene from Phenyl Radicals and Acetylene



Geiger-Zähler: Die erste Totalsynthese des Guaian-8,12-olids Geigerin (3) gelang in acht regio- und stereokontrollierten Stufen ausgehend vom Tropyliumkation.

Auf dem Weg dorthin wurde das Guaian-6,12-olid 2 in zwei Stufen aus dem Hydroazulenon 1 erhalten.

Naturstoffe

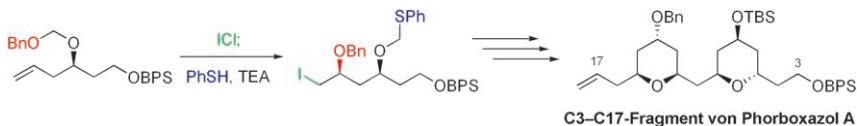
S. Carret, J.-P. Deprés* ————— 6994–6997

Access to Guianolides: Highly Efficient Stereocontrolled Total Synthesis of (\pm) -Geigerin



Ethertransfer

R. Kartika, R. E. Taylor* — 6998–7001



Electrophile-Induced Ether Transfer:
Stereoselective Synthesis of
2,4,6-Trisubstituted Tetrahydropyrans

Ein negativer Angriff: Die Synthese von 4-Alkoxy-2,6-cis- und seinem stereokomplementären 4-Alkoxy-2,6-trans-tetrahydropyran gelang in hoher Ausbeute und mit hervorragender Stereokontrolle mithilfe

der gleichen Strategie: durch ein Elektrophil induzierter Ethertransfer, Cyclisierung und Funktionalisierungsreaktionen (siehe Schema; Bn = Benzyl, BPS = $tBuPh_2Si$, TEA = Et_3N , TBS = $tBuMe_2Si$).

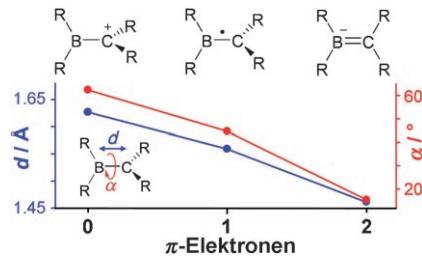
Mehrfachbindungen

C.-W. Chiu, F. P. Gabbaï* — 7002–7005



Structural Changes Accompanying the Stepwise Population of a B–C π Bond

Bindungsverkürzung durch Elektronenzufuhr: Die zentrale Bor-Kohlenstoff-Bindung eines α -borilyierten Carbokations wird bei der Reduktion mit einem und zwei Elektronen merklich verkürzt, und die Verdrillung um diese Bindung nimmt ebenfalls deutlich ab (siehe Graph). Sowohl experimentelle als auch theoretische Befunde erklären diese Effekte mit der schrittweisen Bildung der zentralen Bor-Kohlenstoff- π -Bindung.

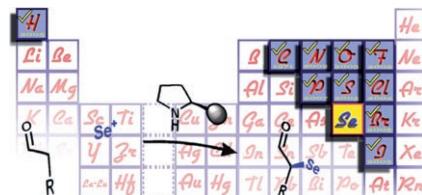


Asymmetrische Organokatalyse

M. Tiecco, A. Carbone, S. Sernativo,
F. Marini,* G. Bartoli,
P. Melchiorre* — 7006–7009



Organocatalytic Asymmetric
 α -Selenenylation of Aldehydes



Durch das Periodensystem gewandert:

Das Konzept der Enaminaktivierung wurde auf die asymmetrische Addition seleniumhaltiger Verbindungen an Aldehyde in einer organokatalytischen Umsetzung mit einfach zugänglichen chiralen sekundären Aminen erweitert, die hoch effizient und stereoselektiv reagieren (95–99% ee). Die gebildeten chiralen α -Selenoaldehyde sind nützliche Synthesee-Intermediate.

Zinkfingermotive

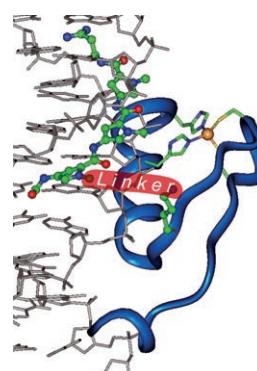
O. Vázquez, M. E. Vázquez, J. B. Blanco,
L. Castedo,
J. L. Mascareñas* — 7010–7014

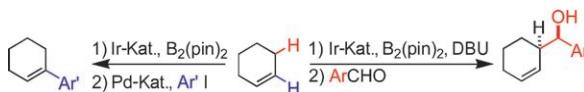


Specific DNA Recognition by a Synthetic,
Monomeric Cys_2His_2 Zinc-Finger Peptide
Conjugated to a Minor-Groove Binder

Um den Finger gewickelt:

Maßgeschneiderte Cys_2His_2 -Zinkfingerdomänen können spezifisch an DNA binden, wenn sie durch Wechselwirkungen in der kleinen Furche unterstützt werden. Entsprechend binden passend entworfene Hybride, die die Zinkfingereinheit des GAGA-Faktors und ein Tripyrrol vom Distamintyp enthalten, mit hoher Affinität an DNA-Positionen, in denen eine GAG-Triade nahe am 3'-Ende eines A-reichen Fragments vorliegt.





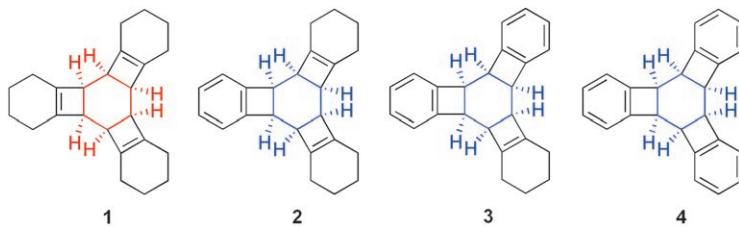
Am Scheideweg: Durch eine iridiumkatalysierte Boronierung, gefolgt von einer Suzuki-Kupplung mit einem Aryliod oder aber der Reaktion mit einem Aldehyd, können Cycloalkene in Vinyl- bzw.

Allylstellung funktionalisiert werden. Um die Selektivität des Prozesses einzustellen, bedarf es nur einer geringfügigen Änderung der Reaktionsbedingungen.

C-H-Aktivierung

V. J. Olsson, K. J. Szabó* — 7015–7017

Selective One-Pot Carbon–Carbon Bond Formation by Catalytic Boronation of Unactivated Cycloalkenes and Subsequent Coupling



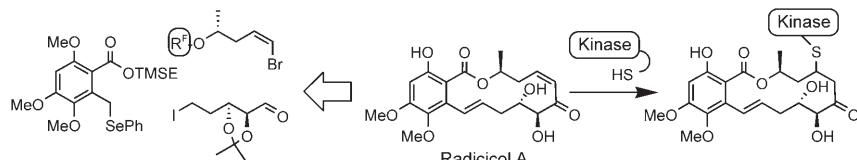
Alles dis- oder alles kon-? In den Benzo-derivaten **2–4** verläuft die Cycloreversion des mittleren Cyclohexanrings über eine all-disrotatorische Ringöffnung, während beim Triscyclobutenocyclohexan **1** eine

stufenweise konrotatorische Spaltung der Cyclobutanringe stattfindet. Diese bemerkenswerte Schlussfolgerung beruht auf DFT-Rechnungen und experimentellen Befunden.

Cycloreversionen

M. J. Eichberg, K. N. Houk, J. Lehmann, P. W. Leonard, A. Märker, J. E. Norton, D. Sawicka, K. P. C. Vollhardt,* G. D. Whitener, S. Wolff — 7018–7022

The Thermal Retro[2+2+2]cycloaddition of Cyclohexane Activated by Triscyclobutannelation: Concerted All-Disrotatory versus Stepwise Conrotatory Pathways to Fused [12]Annulenes



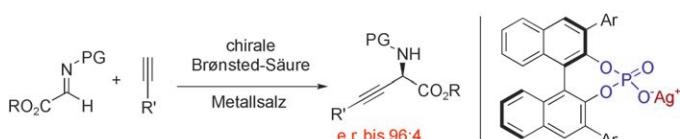
Kurz und bündig: Die beschriebene modulare Synthese von Radicicol A und verwandten Resorcylsäurelactonen nutzt eine fluorige Isolierungstechnik und immobilisierte Reagenzien (siehe Schema, $R^F = C_3H_6C_6F_{13}$, TMSE = 2-(Trimethylsilyl)-

ethyl). Die leistungsfähigen Inhibitoren hemmen ausgewählte Kinasen schon in nanomolaren Konzentrationen. Trotz ihrer irreversiblen Kinasen-Desaktivierung zeigen sie eine gute Selektivität bei einem Satz von 127 Kinasen.

Totalsynthese

P.-Y. Dakas, S. Barluenga, F. Totzke, U. Zirrgiebel, N. Winssinger* — 7023–7026

Modular Synthesis of Radicicol A and Related Resorcyclic Acid Lactones, Potent Kinase Inhibitors



Doppelt katalysiert: Eine Kombination aus enantioselektiver Brønsted-Säure-katalysierter Aktivierung und metallkatalysierter Alkylierung von α -Iminoestern

liefert unter milden Reaktionsbedingungen Aminosäuren in guten Ausbeuten mit hervorragenden e.r.-Werten (siehe Schema; PG = Schutzgruppe).

Enantioselektive Katalyse

M. Rueping,* A. P. Antonchick, C. Brinkmann — 7027–7030

Duale Katalyse: eine kombinierte enantioselektive Brønsted-Säure- und metallkatalysierte Reaktion – Metallkatalyse mit chiralem Gegenion





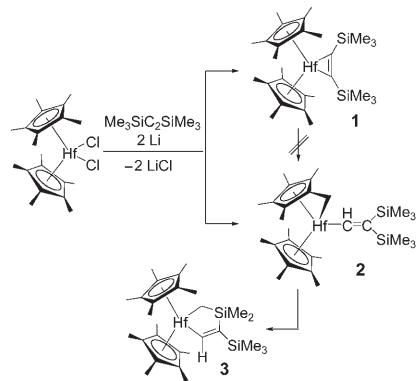
Ungewöhnliche Bindungsaktivierungen

T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach,
S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann,
A. Spannenberg, U. Rosenthal,* B. Pathak,
E. D. Jemmis* **7031–7035**



Tandem-Aktivierung von Si-C- und C-H-Bindungen bei Decamethylhafnocen und Bis(trimethylsilyl)acetylen

Hafnium triumphiert über Titan und Zirconium! Ungewöhnliche Si-C- und C-H-Aktivierungen durch Hafnium zum Alkenylkomplex **2** und Silahafnacyclopenten **3** wurden in der Reaktion von Decamethylhafnocen und Bis(trimethylsilyl)acetylen beobachtet. Die höhere Reaktivität von Hafnocenverbindungen gegenüber den Titanocen- und Zirconocen-Analoga ist von genereller Bedeutung für Synthesen, Reaktionen und katalytische Anwendungen.



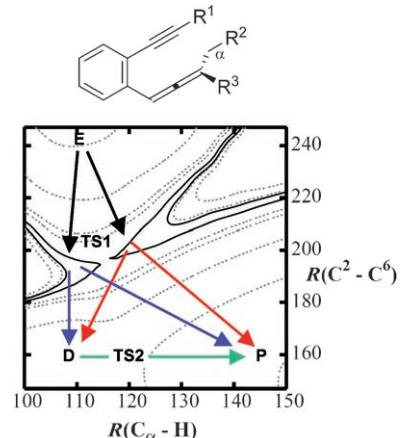
Reaktionsmechanismen

M. Schmittel,* C. Vavilala,
R. Jaquet **7036–7039**



Charakterisierung nichtstatistischer dynamischer Effekte in der Cyclisierung von Eninallenen mittels kinetischer Isotopeneffekte

Im Niemandsland – eine Reaktion ohne klassischen Mechanismus: Eine Serie von Eninallenen folgt weder einem klassischen konzertierten noch einem stufenweisen Cyclisierungsmechanismus und gehorcht stattdessen dynamischen nicht-statistischen Gesetzmäßigkeiten. Im Einklang mit der berechneten Energiehyperfläche (siehe Bild) und experimentellen kinetischen Isotopeneffekten wirken dynamische Effekte nicht nur nach, sondern auch vor dem Übergangszustand.

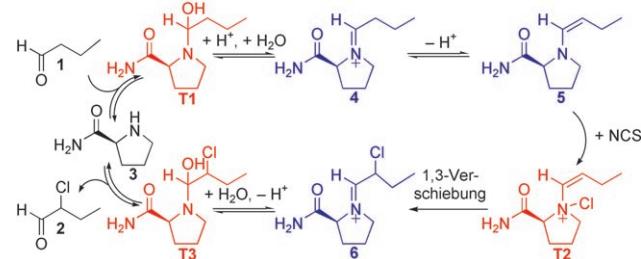


Organokatalytische Halogenierung

C. A. Marquez, F. Fabbretti,
J. O. Metzger* **7040–7042**



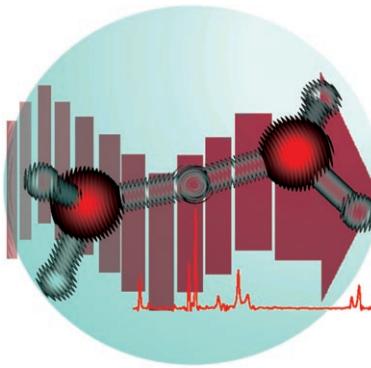
Untersuchung der direkten organokatalysierten α -Halogenierung von Aldehyden mit Elektrospray-Ionisierungs-Massenspektrometrie



Halogeneffekt: Die mechanistische Untersuchung der durch L-Prolinamid katalysierten α -Halogenierung von Butanal **1** mit ESI-MS ermöglichte den direkten Nachweis der wichtigsten Intermediate im Katalysezyklus, einschließlich der

kürzlich vorgeschlagenen reaktiven N-Cl-Zwischenstufe (**T2** im Schema). Mit *N*-Brom- und *N*-Iodsuccinimid verläuft die Reaktion dagegen über eine direkte C-Halogenierung.

Die Kopplung macht's: Die Dynamik und das IR-Absorptionspektrum des protonierten Wasser-Dimers werden durch volldimensionale quantenmechanische Rechnungen simuliert. Starke Kopplungen zwischen der IR-aktiven Protonentransfer-Bewegung und den niederfrequenten Kombinationsmoden werden identifiziert, und ihre Rolle in der Clusterdynamik wird erklärt. Diese Kopplungen sind für die charakteristische Dublett-Spitze um 1000 cm^{-1} verantwortlich.



Singulettcarbene sind nicht immer stabil: Isothiazolcarbene, die vor kurzem als kristalline Feststoffe beschrieben wurden, lassen sich nicht einmal bei Raumtemperatur beobachten – sie lagern sich in

ihre 2-Imino-2H-thiet-Isomere um. Die Energiebarriere bei dieser Umwandlung beträgt etwa 1 kcal mol^{-1} (siehe Schema). Siehe dazu auch die folgende Korrespondenz.

Hydratisiertes Proton

O. Vendrell, F. Gatti,
H.-D. Meyer* ————— 7043–7046

Dynamik und Infrarotspektroskopie des protonierten Wasser-Dimers



Singulettcarbene

A. DeHope, V. Lavallo, B. Donnadieu,
W. W. Schoeller,
G. Bertrand* ————— 7047–7050

Recently Reported Crystalline Isothiazole Carbenes: Myth or Reality

Korrespondenz

Singulettcarbene

J. Wolf, W. Böhlmann, M. Findeisen,
T. Gelbrich, H.-J. Hofmann,
B. Schulze* ————— 7051

Reply to „Recently Reported Crystalline Isothiazole Carbenes: Myth or Reality“



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



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

Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

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

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften
der Angewandten ————— 6884–6885

Stichwortregister ————— 7054

Autorenregister ————— 7055

Vorschau ————— 7057