



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:

H. Herrmann, J. L. Fillol, H. Wadepohl, L. H. Gade\*

**Atom-by-Atom Assembly of  $EN_2^{2-}$  Units (E=S, Se) by Chalcogen Atom Transfer in the Coordination Sphere of a Transition Metal**

J.-E. Lee, J. Yun\*

**Catalytic Asymmetric Boration of Acyclic  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Esters and Nitriles**

S.-T. Wu, Y.-R. Wu, Q.-Q. Kang, H. Zhang, L.-S. Long,\* Z. Zheng,\* R.-B. Huang, L.-S. Zheng

**Chiral Symmetry Breaking by Chemically Manipulating Statistical Fluctuation in Crystallization**

F. Arnesano, S. Scintilla, G. Natile\*

**Interaction between Platinum Complexes and a Methionine Motif Found in Copper Transport Proteins**

F. Akagi, T. Matsuo, H. Kawaguchi\*

**Dinitrogen Cleavage by a Diniobium Tetrahydride Complex: Formation of a Nitride and Its Conversion to Imide Species**

J.-H. Jang, D. Dendukuri, T. A. Hatton, E. L. Thomas,\* P. S. Doyle\*

**A Route to Three-Dimensional Structures in a Microfluidic Device: Stop-Flow Interference Lithography**

Catalysis by Gold

Geoffrey C. Bond, Catherine Louis, David T. Thompson

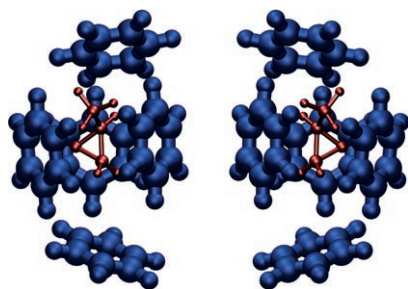
Grundlagen der metallorganischen  
Komplekxkatalyse

Dirk Steinborn

## Bücher

rezensiert von A. Corma \_\_\_\_\_ 7878

rezensiert von D. Heller \_\_\_\_\_ 7879



### Das Solvens macht den Unterschied:

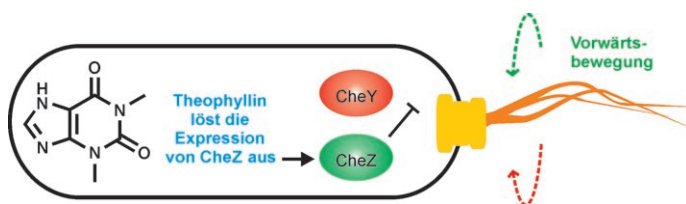
Quantenchemische Untersuchungen zeigen, dass chiroptische Spektren von der chiralen Solvenshülle dominiert werden können, die durch ein optisch aktives Molekül induziert wird. Damit lässt sich z. B. erklären, warum die optische Rotation von (S)-Methyloxiran in Wasser positiv ist, in Benzol aber relativ stark negative Werte annimmt (siehe Bild; rot: (S)- oder (R)-Methyloxiran, blau: Benzol).

## Highlights

### Induzierte Chiralität

J. Neugebauer\* \_\_\_\_\_ 7884–7886

Induzierte Chiralität in achiralen Lösungsmitteln – mysteriöse Solvenseffekte, aufgeklärt mit theoretischen Methoden



**Eine anspruchsvolle Aufgabe** beim Einsatz genetisch veränderter Organismen zur gezielten Vernichtung von Umweltgiften oder krankhaften Veränderungen im Körper ist die Rekrutierung solcher Organismen an ihre Einsatzorte. Gallivan und

Topp haben das chemosensorische System mithilfe von RNA-Schaltern umprogrammiert, um Bakterien entlang von Pfaden bestimmter Substanzen zu leiten (siehe Bild; das CheZ-Protein steuert den Bewegungsapparat).

### RNA-Technologien

J. S. Hartig\* \_\_\_\_\_ 7887–7889

Bakterien mit neuen Eigenschaften – mithilfe von RNA-Schaltern

## Aufsätze

### H/D-Austausch

J. Atzrodt,\* V. Derau,\* T. Fey,\*  
J. Zimmermann\* 7890 – 7911

Die Renaissance des H/D-Austausches

**Ein günstiger Tausch:** Durch H/D-Austausch werden deuterierte organische Verbindungen wesentlich effizienter und preiswerter als mithilfe klassischer Syntheseverfahren hergestellt. In diesem Aufsatz werden die Entwicklungen von Methoden zur präparativen Anwendung der H/D-Austauschreaktion an Kohlenstoff (siehe Bild) der letzten zehn Jahre zusammengefasst und diskutiert.



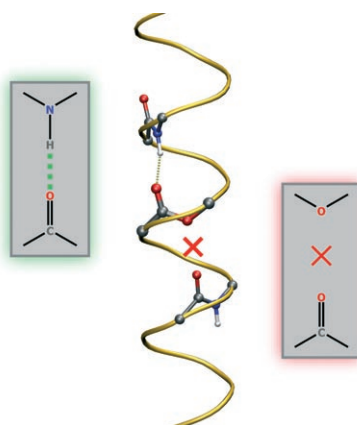
## Zuschriften

### Proteinstrukturen

J. A. Scheike, C. Baldauf, J. Spengler,  
F. Albericio, M. T. Pisabarro,  
B. Kokschi\* 7912 – 7916



Estersubstitutionen in  $\alpha$ -helicalen Coiled-Coil-Peptiden: Effekt der Eliminierung von Wasserstoffbrücken auf die Struktur von Proteinen



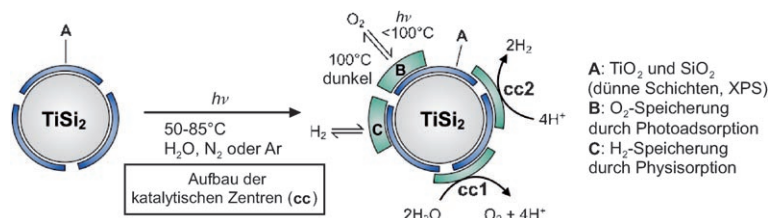
**Nützliche „Doppelwende“:** Der Einfluss von Wasserstoffbrücken des Peptidrückgrats auf die Stabilität von Proteinen wurde in einem kombinierten Ansatz aus experimentellen Techniken und Moleküldynamiksimulationen untersucht. Hierfür wurde ein  $\alpha$ -superhelicales Modellpeptid genutzt (Coiled-Coil; siehe Bild), dessen Faltungsmotiv sowohl lösungsmittel-exponierte Regionen als auch eine interhelicale hydrophobe Wechselwirkungsdomäne enthält.

### Wasserspaltung

P. Ritterskamp, A. Kuklya,  
M.-A. Wüstkamp, K. Kerpen,  
C. Weidenthaler,  
M. Demuth\* 7917 – 7921



Ein auf Titandisilicid basierender, halbleitender Katalysator zur Wasserspaltung mit Sonnenlicht – reversible Speicherung von Sauerstoff und Wasserstoff



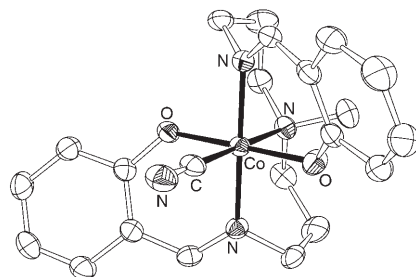
**Spaltung und Trennung:** Die photokatalytische Wasserspaltung zu Wasserstoff und Sauerstoff gelingt mit einem auf Titandisilicid basierenden, in situ gebildeten Katalysator unter Einstrahlung von Sonnenlicht (siehe Bild). Die Produktgase

werden reversibel vom Halbleitermaterial gespeichert. Der Wasserstoff wird bereits bei Raumtemperatur desorbiert, der Sauerstoff dagegen erst bei 100°C im Dunkeln. Damit können die Gase auf elegante Weise getrennt werden.

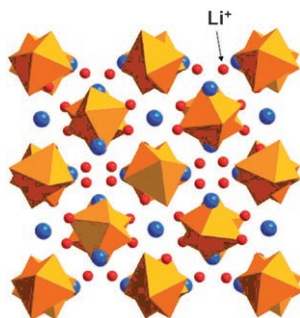
### Cobalt-Komplexe

J. Müller, C. Würtele, O. Walter,  
S. Schindler\* 7922 – 7924

Umwandlung eines Nitrils in Cyanid und Aldehyd unter Verwendung von Sauerstoff und einem Cobalt(II)-Komplex



**Leicht gekürzt:** Der Cobalt(II)-Komplex [Co(salmdpt)] (salmdptH<sub>2</sub> = Bis[3-(silylidenimino)propyl]methylamin) bildet bei der Umsetzung mit Sauerstoff in Nitrilen den Cyanid-Komplex [Co(salmdpt)CN] (siehe Molekülstruktur) und einen Aldehyd, der ein C-Atom weniger als das Nitril enthält.

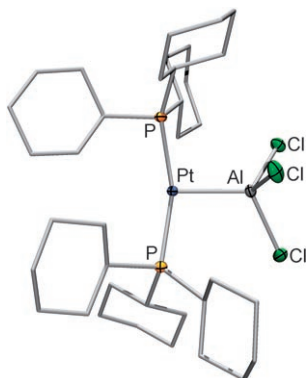


**Niedrige Aktivierungsenergie** und schnelle Lithiumionenleitung wurden für die neue Verbindung  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  beobachtet. Der Festelektrolyt weist im Vergleich zu bisherigen lithiumhaltigen Granaten eine größere kubische Gitterkonstante, größere Lithiumionenkonzentration, geringere chemische Wechselwirkung zwischen den  $\text{Li}^+$ -Ionen und den anderen Ionen des Kristallgitters und höhere Verdichtung auf.

### Lithiumbatterien

R. Murugan,\* V. Thangadurai,  
W. Weppner\* 7925 – 7928

Schnelle Lithiumionenleitung in granatartigem  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$



**Nicht mehr und nicht weniger** als eine dative Bindung besteht zwischen Pt und Al in  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlX}_3]$  (siehe Strukturbild für  $\text{X} = \text{Cl}$ ). Diese T-förmigen Platin-Alan-Addukte, die als erste neutrale Alankomplexe eine unverbrückte dative Pt-Al-Bindung aufweisen, entstehen nahezu quantitativ bei der Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  mit  $\text{AlX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

### Platin-Komplexe

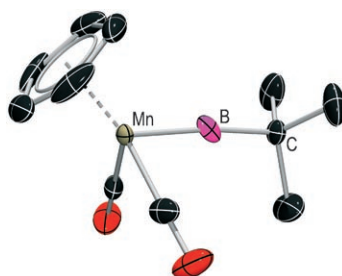
H. Braunschweig,\* K. Gruss,  
K. Radacki 7929 – 7931

Wechselwirkung zwischen d- und p-Block-Metallen: Synthese und Struktur von Platin-Alan-Addukten



### Ohne $\pi$ -stabilisierenden Substituenten:

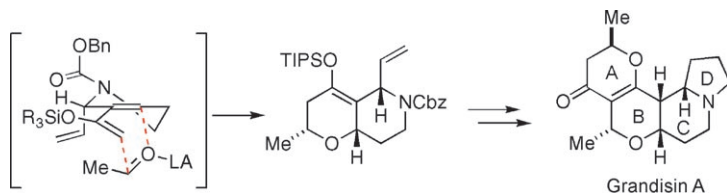
Die phosphaninduzierte Spaltung einer zweikernigen Vorstufe führt zum ersten terminalen Alkylborylenkomplex. Experimentelle Daten und Rechnungen weisen darauf hin, dass eine starke Mn-B-Wechselwirkung die fehlende  $\pi$ -Stabilisierung durch die borgebundene Alkylgruppe kompensiert. Die thermische Stabilität der Titelverbindungen ist ausreichend, um kontrollierte Derivatisierungen zu ermöglichen.



### Borylenkomplexe

H. Braunschweig,\* M. Burzler, T. Kupfer,  
K. Radacki, F. Seeler 7932 – 7934

Synthese und Elektronenstruktur eines terminalen Alkylborylenkomplexes



**Kontrollierte Fusion:** Mit einer seco-Ring-D-Vorstufe für die Kontrolle der Stereochemie der entscheidenden Cycloaddition mit Acetaldehyd und der Richtung der Protonierung des resultierenden Silylenolethercycloaddukts gelang die Total-

synthese von Grandisin A, das eine vielversprechende Selektivität für die Bindung an den  $\delta$ -Opioidrezeptor zeigt. Der Ring D wird zum Schluss aufgebaut (siehe Schema, LA = Lewis-Säure).

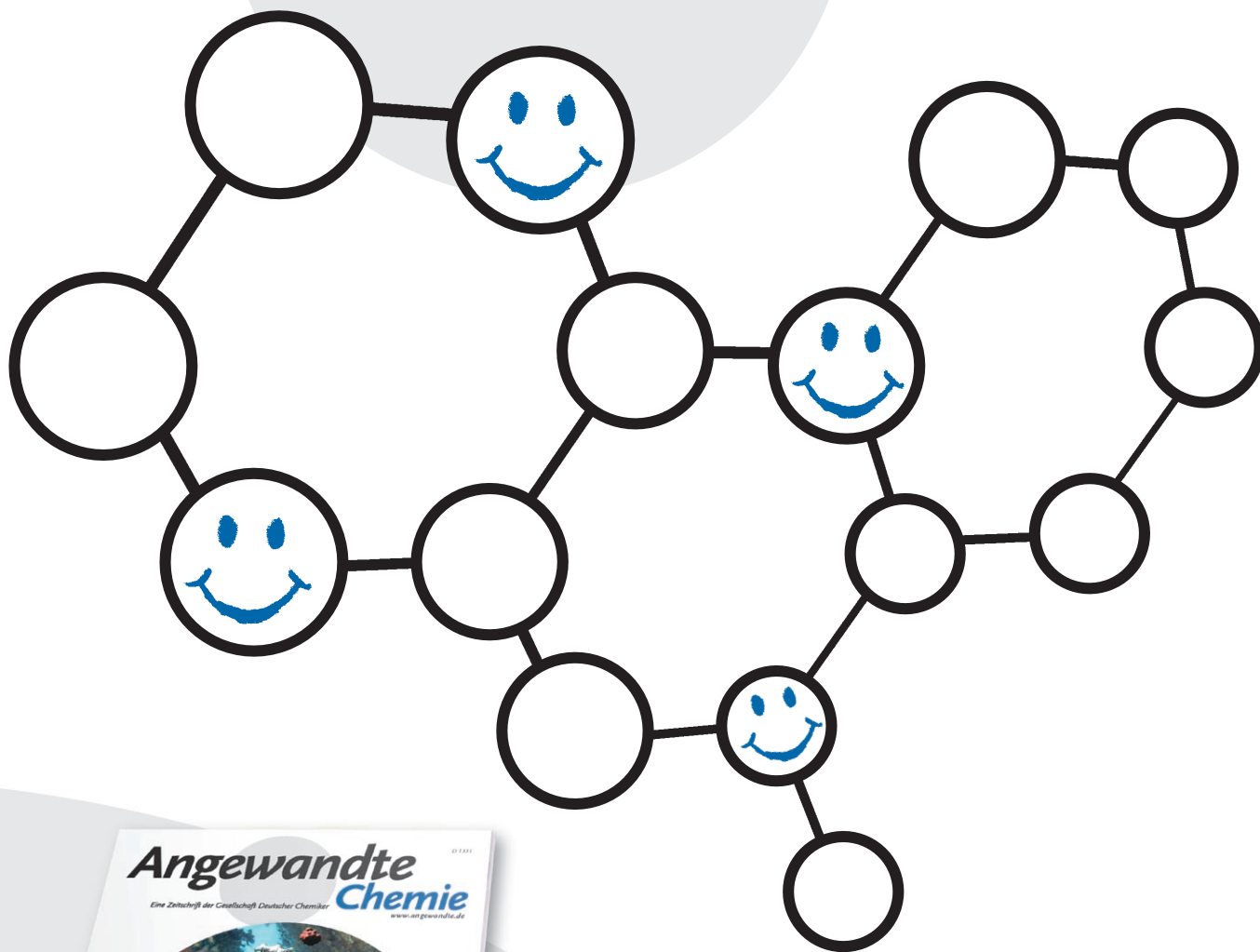
### Naturstoffe

D. J. Maloney,  
S. J. Danishefsky\* 7935 – 7938

Conformational Locking through Allylic Strain as a Device for Stereocontrol—Total Synthesis of Grandisin A



# Unglaublich leserfreundlich!



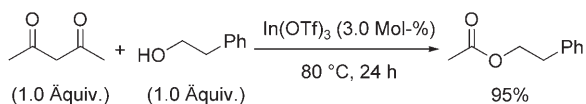
Ein neugierig machendes und ästhetisch ansprechendes Titelbild, ein den Schnellleser informierendes, übersichtliches Inhaltsverzeichnis sowie sorgfältig ausgewählte und kompetent redigierte Beiträge verleihen der *Angewandten Chemie* ihren einzigartigen Charakter. Acht deutschsprachige und zehn englischsprachige 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



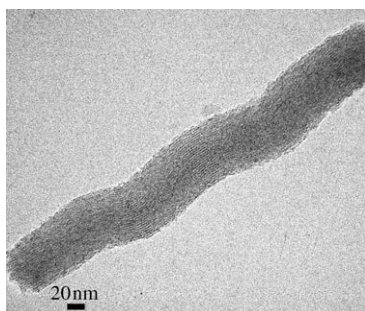
**Retroaldolreaktion:** Die Indium-katalysierte Reaktion eines 1,3-Diketons mit einem Alkohol verläuft lösungsmittelfrei über einen nucleophilen Angriff des Alkohols an die Carbonylgruppe des 1,3-Diketons sowie eine C-C-Bindungsspaltung

durch eine Retro-Claisen-Kondensation und liefert einen Ester in hoher Ausbeute (siehe Schema). Mit Wasser oder einem Amin als Nucleophil erhält man eine Carbonsäure bzw. ein Amid.

## Synthesemethoden

A. Kawata, K. Takata, Y. Kuninobu,\*  
K. Takai\* 7939–7941

Indium-Catalyzed Retro-Claisen  
Condensation



**Händisches in Händen:** Periodische mesoporöse Organosilicate mit chiralen Kanälen wurden mithilfe eines achiralen fluorierten Tensids (FC-4911) und Cetyltrimethylammoniumbromid als strukturdirigierende Agentien hergestellt. Spiral-förmige, aus 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol erhaltene Proben weisen eine periodische Struktur mit kristallartigen mesoporösen Wänden auf (siehe TEM-Bild).

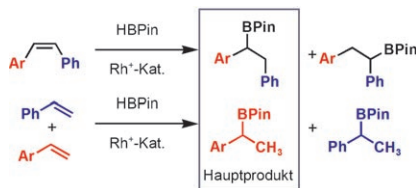
## Mesoporöse Materialien

X. Meng, T. Yokoi, D. Lu,  
T. Tatsumi\* 7942–7944

Synthesis and Characterization of Chiral  
Periodic Mesoporous Organosilicas



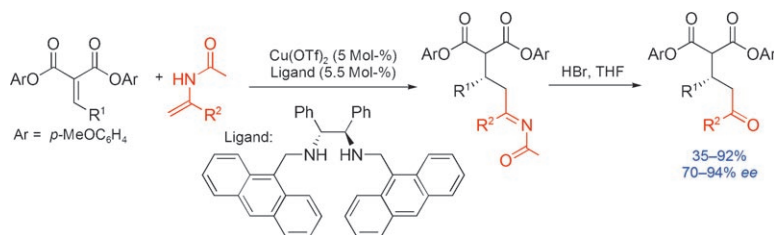
**Jeder Substituent tut's:** Bei der Hydroborierung von Vinylarenen mit Pinacolboran (HBPin) in Gegenwart kationischer Rhodiumkomplexe bindet das Boratom nicht auf der Seite des Phenylrests, sondern selektiv auf der Seite des Arylrests – gleich ob dieser einen elektronenschiebenden oder -ziehenden Substituenten trägt. Bei Konkurrenzexperimenten mit Styrol und Vinylarenen reagiert ebenfalls das substituierte Aren (siehe Schema). Hammett-Auftragungen sprechen für einen Wechsel des Mechanismus.



## Metallkatalysierte Hydroborierungen

D. R. Edwards, Y. B. Hleba, C. J. Lata,  
L. A. Calhoun,  
C. M. Crudden\* 7945–7948

Regioselectivity of the Rhodium-Catalyzed  
Hydroboration of Vinyl Arenes: Electronic  
Twists and Mechanistic Shifts



## Asymmetrische Katalyse

F. Berthiol, R. Matsubara, N. Kawai,  
S. Kobayashi\* 7949–7951

Catalytic Asymmetric Michael Reactions  
with Enamides as Nucleophiles



**Aus eigenem Antrieb:** Für die kupfer-katalysierte Titelreaktion wird bei Verwendung von Alkylidenmalonaten keine externe Protonenquelle benötigt, da mit diesen Substraten ein schneller intramolekularer Protonentransfer auftritt. Die

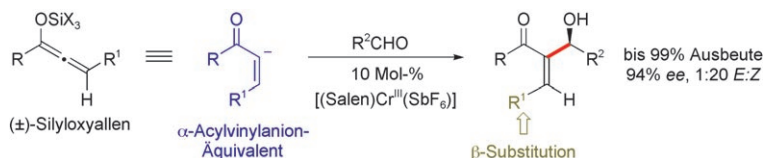
gewünschten 1,5-Dicarbonyladdukte entstanden hoch enantioselectiv in mäßigen bis hohen Ausbeuten (siehe Schema; R<sup>1</sup> = Alkyl; R<sup>2</sup> = Alkyl, Aryl; Tf = Trifluormethansulfonyl).

## Asymmetrische Katalyse

T. E. Reynolds,  
K. A. Scheidt\* ————— 7952 – 7955



Catalytic Enantioselective  $\alpha$ -Acylvinyl  
Anion Reactions of Silyloxallenes

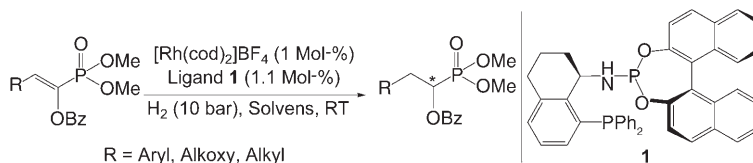


**Alternativen mit Silicium:** Die enantio-  
selektive, Lewis-Säure-katalysierte Addi-  
tion racemischer Silyloxallene an Alde-  
hyde wird vorgestellt. Ein  $\{(\text{Salen})\text{Cr}^{\text{III}}\}$ -  
Komplex katalysiert die Reaktion dieser  
 $\alpha$ -Acylvinylanion-Äquivalente (siehe

Schema) effizient und mit ausgezeich-  
neter Enantioselectivität, hoher Ausbeute  
und hervorragender Steuerung der Konfi-  
guration der resultierenden Doppelbin-  
dung.

## Asymmetrische Katalyse

D.-Y. Wang, X.-P. Hu,\* J.-D. Huang,  
J. Deng, S.-B. Yu, Z.-C. Duan, X.-F. Xu,  
Z. Zheng\* ————— 7956 – 7959



**Sehr tolerant:** Unsymmetrische hybride  
Phosphan-Phosphoramidit-Liganden mit  
zentraler und axialer Chiralität wurden für  
die hoch enantioselective Hydrierung  
verschiedenster Enolesterphosphate

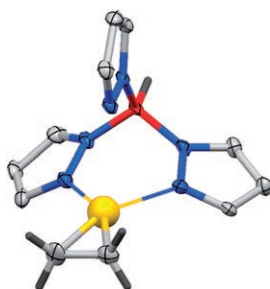
genutzt (siehe Schema; cod = Cycloocta-  
1,5-dien). Dabei wurden für alle Klassen  
von  $\beta$ -Aryl-,  $\beta$ -Alkoxy- und  $\beta$ -Alkylsubstra-  
ten Enantioselectivitäten bis 99.9% ee  
erreicht.

## Gold-Ethen-Komplexe

H. V. R. Dias,\* J. Wu ————— 7960 – 7962



Thermally Stable Gold(I) Ethylene  
Adducts:  
[ $(\text{HB}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Pz}\}_3)\text{Au}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ ] and  
[ $(\text{HB}\{3-(\text{CF}_3),5-(\text{Ph})\text{Pz}\}_3)\text{Au}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ ]



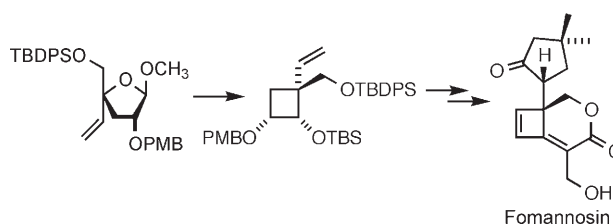
**In den Scheren des Skorpionats:** Durch  
die Verwendung fluorierter Skorpionat-  
Liganden konnten stabile Gold(I)-Ethen-  
Komplexe isoliert und strukturanalytisch  
charakterisiert werden (siehe Bild der  
zentralen Einheit: Au gelb, N blau, B rot,  
C hellgrau). In den Addukten liegen die  
Tris(pyrazolyl)borat-Liganden  $\kappa^2$ -gebun-  
den vor, und die Ethenisignale in den  $^1\text{H}$ -  
und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind stark hoch-  
feldverschoben.

## Phytopathogene

L. A. Paquette,\* X. Peng,  
J. Yang ————— 7963 – 7965

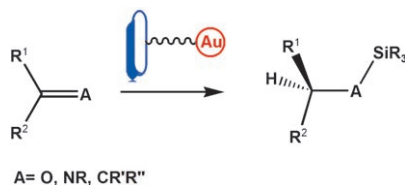


Asymmetric Synthesis of the  
Phytopathogen (+)-Fomannosin



**Drei neue Konstruktionsmerkmale** in  
einer Synthese – für den anellierten  
Cyclobutenring, das Cyclopentanon und  
das funktionalisierte sechsgliedrige  
Lacton – charakterisieren den Weg zum  
natürlichen (+)-Enantiomer der Titelver-

bindung ausgehend von D-Glucose. An  
entscheidenden Schritten auf dem Syn-  
theseweg wirken Organometallreagentien  
mit, die unter anderem Ruthenium,  
Osmium, Zirkonium und Samarium  
enthalten.

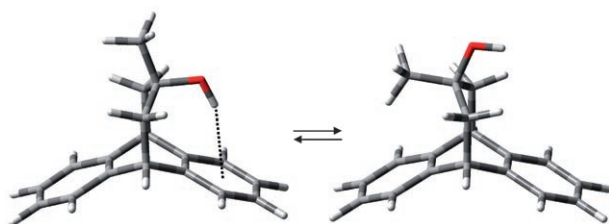


**Gold wert:** Au/CeO<sub>2</sub>-Nanopartikel sind ein sehr aktiver Katalysator für die hoch chemo- und regioselektive Hydrosilylierung einer großen Vielfalt an ungesättigten Verbindungen. Um die Art der katalytisch aktiven Zentren zu verstehen, wurden stabile phosphanfreie Au<sup>I</sup>- und Au<sup>III</sup>-Organogoldkomplexe und ihre trägerfixierten Analoga hergestellt und ihre relative Aktivität bei der Hydrosilylierung ermittelt.

### Goldkatalysatoren

A. Corma,\* C. González-Arellano, M. Iglesias, F. Sánchez — **7966 – 7968**

Gold Nanoparticles and Gold(III) Complexes as General and Selective Hydrosilylation Catalysts



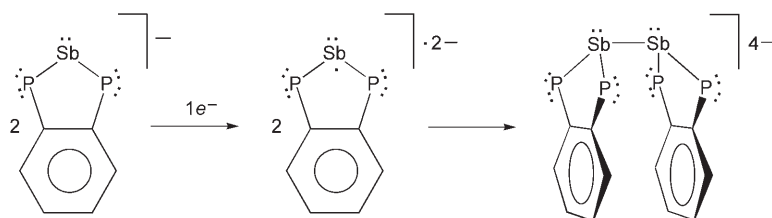
**Gut ausbalanciert:** Eine Serie von Dibenzobicyclo[3,2,2]nonanen wurde entwickelt, die als „Konformationswaagen“ zur Untersuchung von schwachen Wechselwirkungen wie der  $\pi$ -Wasserstoffbrücke OH... $\pi$ (Ar) (siehe Schema, rot O) sowie von Wechselwirkungen zwischen

Lösungsmittel und gelöstem Stoff dienen. Die Modellverbindungen können genutzt werden, um die Auswirkungen des Austauschs einer OH-Gruppe gegen ein Fluoratom zu untersuchen oder die Arenaffinität von Schwefel- mit der von Sauerstoffzentren zu vergleichen.

### Arenwechselwirkungen

W. B. Motherwell,\* J. Moise, A. E. Aliev,\* M. Nič, S. J. Coles, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, G. Chessari, C. A. Hunter, J. G. Vinter — **7969 – 7972**

Noncovalent Functional-Group–Arene Interactions



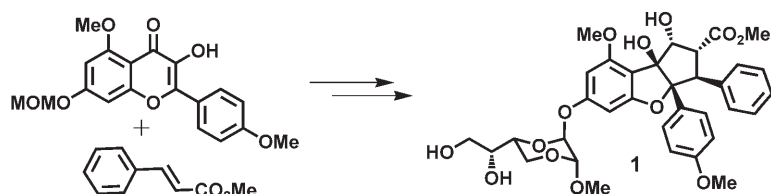
**Ein feines Paar:** Vierfache Deprotonierung von 1,2-(Ph)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> mit Sb(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/nBuLi liefert das 6 $\pi$ -aromatische Ion [1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Sb]<sup>4-</sup>, das durch Einelektronenreduktion in das Radikal

[1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Sb]<sup>•2-</sup> überführt wird (siehe Bild). DFT-Rechnungen ergaben, dass die Dimerisierung des Radikals nur begünstigt ist, wenn ionische Wechselwirkungen mit Kationen berücksichtigt werden.

### Antimonverbindungen

F. García, R. J. Less, V. Naseri, M. McPartlin, J. M. Rawson,\* D. S. Wright\* — **7973 – 7976**

Formation and Structure of the [(1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Sb)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> Ion: Implications for an Extended Family of Isoelectronic Main-Group Radicals



**Eine chirale Brønsted-Säure** hilft bei der enantioselektiven [3+2]-Photocycloaddition eines substituierten 3-Hydroxyflavons mit Zimtsäuremethylester zur Totalsynthese des Naturstoffs (–)-Silvestrol (**1**).

Biologische Studien ergaben für Silvestrol eine 5- bis 10-mal höhere Aktivität bei der Hemmung der Proteinsynthese in HeLa-Zellen als für das 1'''-Diastereomer.

### Naturstoffsynthese

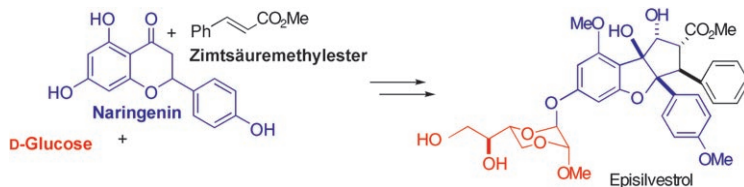
B. Gerard, R. Cencic, J. Pelletier, J. A. Porco, Jr.\* — **7977 – 7980**

Enantioselective Synthesis of the Complex Rocaglate (–)-Silvestrol



## Naturstoffsynthese

M. El Sous, M. L. Khoo, G. Holloway,  
D. Owen, P. J. Scammells,  
M. A. Rizzacasa\* — 7981 – 7984



Total Synthesis of (–)-Episilvestrol and  
(–)-Silvestrol

**Zucker und Zimt:** Die Totalsynthese des seltenen und stark gegen Krebs wirkenden Naturstoffs (–)-Episilvestrol und seines 5''-Epimers (–)-Silvestrol gelang ausgehend von D-Glucose, Naringenin und

Zimtsäuremethylester (siehe Schema). Die Schlüsselschritte der Sequenz waren an den möglichen Biogeneseweg dieser Verbindungen angelehnt.

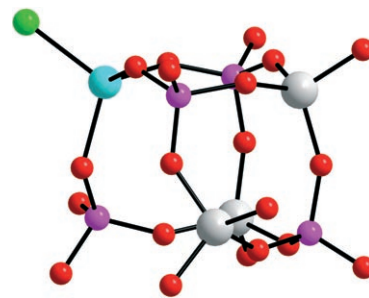
## Zeolith-Analoga

E. A. Drylie, D. S. Wragg, E. R. Parnham,  
P. S. Wheatley, A. M. Z. Slawin,  
J. E. Warren, R. E. Morris\* — 7985 – 7989



Ionothermal Synthesis of Unusual  
Choline-Templated Cobalt  
Aluminophosphates

**Ionisches Lösungsmittelgemisch:** Ein bei tiefer Temperatur schmelzendes eutektisches Gemisch aus Cholinchlorid und einer Carbonsäure kann zur Synthese von Cobaltaluminophosphaten eingesetzt werden. Eines dieser neuartigen Zeolith-Analoga enthält ungewöhnliche offene Doppelvierring-Einheiten, in denen ein Cobaltatom eine terminale Co-Cl-Bindung bildet (siehe Bild; Co türkis, Al grau, P violett, O rot, Cl grün).



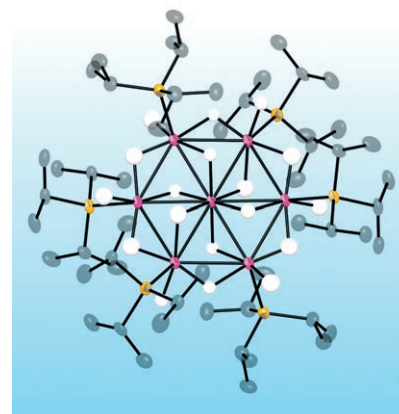
## Clusterverbindungen

S. K. Brayshaw, J. C. Green,\* R. Edge,  
E. J. L. McInnes, P. R. Raithby,\*  
J. E. Warren, A. S. Weller\* — 7990 – 7994



$[\text{Rh}_7(\text{P}(\text{iPr})_3)_6\text{H}_{18}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]_2$ : A Molecular  
Rh(111) Surface Decorated with 18  
Hydrogen Atoms

**Ein Heptarhodium-Speichenrad,**  
 $[\text{Rh}_7(\text{P}(\text{iPr})_3)_6\text{H}_{18}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]_2$  (siehe Bild), das einer planaren Rh(111)-Oberfläche mit 18 Hydridliganden ähnelt, entstand neben  $[\text{Rh}_8(\text{P}(\text{iPr})_3)_6\text{H}_{16}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]_2$  bei der Reaktion von  $[\text{Rh}(\text{P}(\text{iPr})_3)_2(\text{nbd})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  und  $[\text{Rh}(\text{nbd})_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  ( $\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ , nbd = Norbornadien) mit Wasserstoff. Einige der H-Liganden befinden sich in dreizähligen Lücken zwischen Rh-Zentren und imitieren so die Orientierung von atomarem Wasserstoff auf Rh(111).



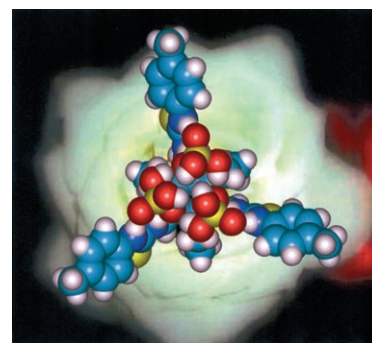
## Analytische Methoden

G. V. Zyryanov, M. A. Palacios,  
P. Anzenbacher, Jr.\* — 7995 – 7998



Rational Design of a Fluorescence-Turn-On Sensor Array for Phosphates in Blood Serum

**Mehr Licht:** Um eine Größenordnung nimmt die Fluoreszenz einfacher Tripod-Sensoren in Gegenwart von Phosphatanionen zu. Die Röntgenstrukturanalyse eines der Komplexe (siehe Bild) belegt das Binden dreier Phosphatanionen, die dem anionischen Teil von ATP stark ähneln, durch den Sensor. Die Sensoren wurden für kreuzreaktive Arrays genutzt, die Anionen im menschlichen Serum nachweisen können.



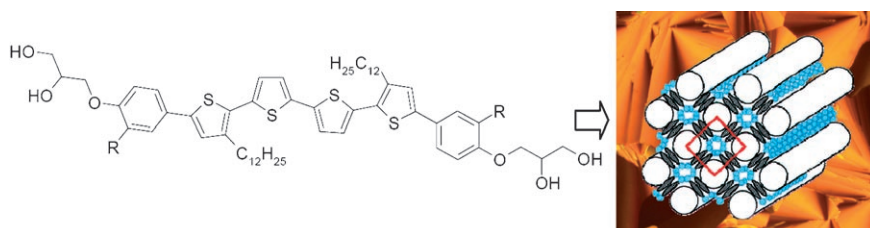
**Mit oder ohne Metall:** Kürzlich wurde der Grotthuß-Mechanismus für den Protonentransfer in Wasser detailliert beschrieben. Ein ähnlicher Mechanismus wurde in der Umgebung von Übergangsmetallionen nachgewiesen, der zur Bildung von Zundel- und Eigen-Komplexen führt (siehe Bild).



### Ab-initio-Rechnungen

O. Coskuner,\* E. A. A. Jarvis,  
T. C. Allison \_\_\_\_\_ 7999 – 8001

Water Dissociation in the Presence of  
Metal Ions



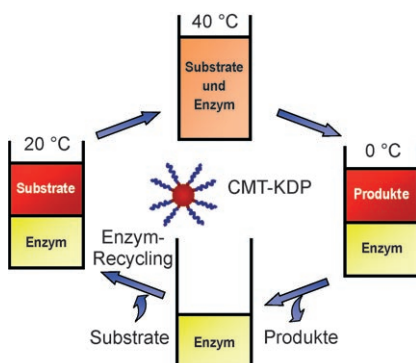
**Vorbildlich verknüpft:** Das gezeigte polyphile Oligothiophenderivat bildet eine komplexe Flüssigkristallphase, in der sich die  $\pi$ -konjugierten stabförmigen Moleküle zu wabenförmigen Netzen quadratischer Zylinder anordnen (siehe Bild). Diese

Struktur könnte ein Vorbild sein für Überstrukturen und Muster in Flüssigkristall-Funktionseinheiten, die durch die Selbstorganisation  $\pi$ -konjugierter organischer Verbindungen entstehen.

### Flüssigkristalle

M. Prehm, G. Götz, P. Bäuerle, F. Liu,  
X. Zeng, G. Ungar,  
C. Tschierske\* \_\_\_\_\_ 8002 – 8005

Complex Liquid-Crystalline Superstructure  
of a  $\pi$ -Conjugated Oligothiophene

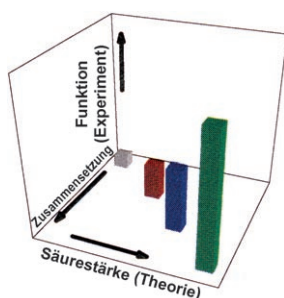


**Einfach einfacher:** Cytochrom *c* und  $\alpha$ -Chymotrypsin (CMT) können in fluorigen Solventien oder überkritischem  $\text{CO}_2$  mithilfe perfluorierter anionischer Tenside (Krytox 157 FSL, KDP 4606) solubilisiert werden (hydrophobic ion pairing). An einem Modellsystem für die homogene fluorige Zweiphasen-Biokatalyse mit dem CMT-KDP-Komplex in Hexan/Perfluormethylcyclohexan wird die Vereinfachung von Produktabtrennung und Biokatalysator-Recycling gezeigt.

### Zweiphasen-Biokatalyse

H. R. Hobbs, H. M. Kirke, M. Poliakov,  
N. R. Thomas\* \_\_\_\_\_ 8006 – 8009

Homogeneous Biocatalysis in both  
Fluorous Biphasic and Supercritical  
Carbon Dioxide Systems



**Die Geschwindigkeitskonstanten** der säurekatalysierten Butanoldehydratisierung an Keggin-Polyoxometallatclustern  $\text{H}_{8-n}\text{X}_n\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{Al}, \text{Co}$ ) steigen mit zunehmendem Oxidationszustand des Zentralatoms und, damit einhergehend, abnehmender Zahl von Protonen im Cluster (siehe Diagramm). Diese Trends spiegeln die niedrigeren Deprotonierungsenthalpien von Clustern mit hochvalentem Zentralatom und ihre Stabilität als anionische konjugierte Base in ionischen Übergangszuständen bei der katalytischen Dehydratisierung wider.

### Clusterkatalyse

J. Macht, M. J. Janik, M. Neurock,  
E. Iglesia\* \_\_\_\_\_ 8010 – 8014

Catalytic Consequences of Composition in  
Polyoxometalate Clusters with Keggin  
Structure





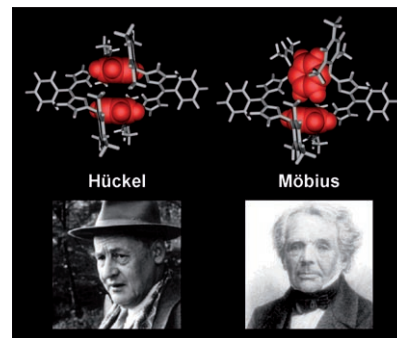
## Porphyrinoide

M. Stępień, L. Latos-Grażyński,\*  
N. Sprutta, P. Chwalisz,  
L. Szterenberga \_\_\_\_\_ 8015–8019



Expanded Porphyrin with a Split  
Personality: A Hückel–Möbius  
Aromaticity Switch

**Doppelidentität:** Es braucht eine einzige Phenylenverdrillung, um den dichotomen Charakter eines Di-*para*-benzihexaphyrins offenkundig zu machen (siehe Bild; Phenylenringe in Rot). Dieses expandierte Porphyrinoid schaltet in einem ungewöhnlichen Lösungsmittel- und temperaturabhängigen Gleichgewicht zwischen Hückel- und Möbius-Topologien. Jede der beiden Ausprägungen des Makrocyclus hat ihre eigene unverwechselbare spektrale Signatur.

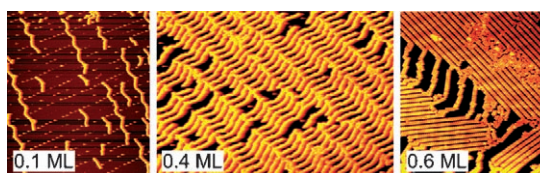


## Oberflächenchemie

D. Écija, R. Otero, L. Sánchez,  
J. M. Gallego, Y. Wang, M. Alcamí,  
F. Martín, N. Martín,\*  
R. Miranda\* \_\_\_\_\_ 8020–8023



Crossover Site-Selectivity in the  
Adsorption of the Fullerene Derivative  
PCBM on Au(111)



Bei zunehmender Bedeckung geht die Selbstorganisation des Fullerenderivats Phenyl-C<sub>61</sub>-buttersäuremethylester (PCBM) auf Au(111) von substratgesteuert zu wasserstoffbrückengesteuert über. Bei niedriger Bedeckung lagert sich

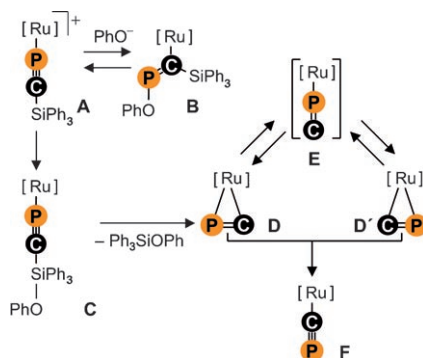
PCBM nur auf den fcc-Bereichen der „Fischgräten“-Rekonstruktion ab (linkes Bild). Bei höherer Bedeckung bilden sich Doppelreihen aus PCBM-Molekülen, die durch H-Brücken verbunden sind (rechtes Bild). ML: Monoschicht.

## C≡P-Liganden

A. Ehlers,\* J. G. Cordaro, D. Stein,  
H. Grützmacher\* \_\_\_\_\_ 8024–8027



Mechanisms of Cyaphide (C≡P)  
Formation



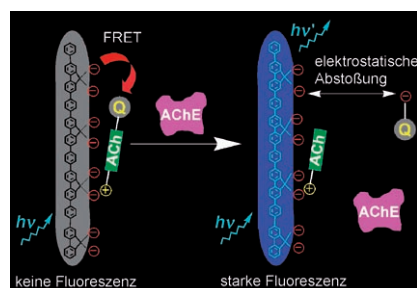
**Cyaphid intensiv:** Obwohl das kinetische Produkt **B** eine beobachtbare Zwischenstufe des nucleophilen Angriffs auf das niedrigkoordinierte Phosphoratom in **A** ist, spielt es beim Mechanismus, der zum Cyaphidkomplex **F** führt, keine Rolle. Vielmehr löst der nucleophile Angriff auf Si ( $\rightarrow$ C) nach DFT-Rechnungen die Zersetzung über **D** zu **F** aus. Anders als die Cyanidkomplexe ist Isocyaphid **E** nur ein Übergangszustand bei der C≡P-Ligandenrotation  $D \rightleftharpoons D'$ .

## Biosensoren

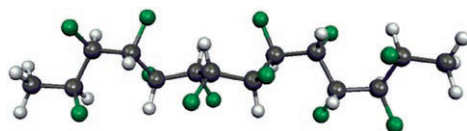
F. Feng, Y. Tang, S. Wang,\* Y. Li,  
D. Zhu \_\_\_\_\_ 8028–8032



Continuous Fluorometric Assays for  
Acetylcholinesterase Activity and  
Inhibition with Conjugated  
Polyelectrolytes



**Schnell und doch empfindlich:** Auf dem stark gelöschten fluorogenen Komplex aus einem kationischen Acetylcholin-(ACh)-Derivat mit angebundenem Energieakzeptor und einem wasserlöslichen konjugierten Polymeranion beruht ein hoch effizientes Fluoreszenzassay, mit dessen Hilfe Enzymkinetik und Inhibition von Acetylcholinesterase (AChE) studiert werden können (siehe Bild). FRET = resonanter Fluoreszenzenergietransfer.



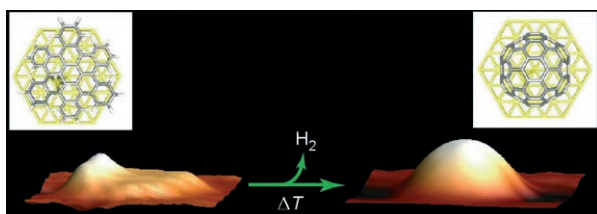
**Sie drehen und wenden sich:** Eine Konformationsanalyse mit Röntgenbeugung und NMR-Spektroskopie zeigt das unterschiedliche Verhalten der Isomere geradkettiger Alkane mit vier benachbarten Fluoratomen auf. Aus Rechnungen geht

zudem hervor, dass das all-*syn*-Fluoralkan (siehe Bild; C grau, F grün, H weiß) eine helikale Konformation einnimmt, wohingegen das *anti-syn-anti*-Isomer bevorzugt gestreckt vorliegt.

## C-F-Verbindungen

L. Hunter, A. M. Z. Slawin, P. Kirsch,\*  
D. O'Hagan\* 8033–8036

Synthesis and Conformation of Multi-Vicinal Fluoroalkane Diastereoisomers



**Umgestülpt:** Hexabenzocoronen (HBC) lagert sich zunächst über die Radialen- $\pi$ -Bindungen an die Oberfläche eines Rutheniumkristalls an. Erhitzen überführt diesen Komplex in eine Struktur, in der ein schalenförmiges Molekülfragment mit

dem Rand nach unten stark an die Metalloberfläche bindet. Diese Struktur könnte als neuartiger Keim für das Wachstum einwandiger Kohlenstoffnanoröhren mit definiertem Durchmesser und vorgegebener Chiralität genutzt werden.

## Oberflächenchemie

K. T. Rim, M. Sijaj, S. Xiao, M. Myers,  
V. D. Carpentier, L. Liu, C. Su,  
M. L. Steigerwald, M. S. Hybertsen,  
P. H. McBreen, G. W. Flynn,\*  
C. Nuckolls\* 8037–8041

Forming Aromatic Hemispheres on Transition-Metal Surfaces



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



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

**Die Oktoberhefte 2007 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:**

**Heft 37: 11. September · Heft 38: 17. September · Heft 39: 21. September · Heft 40: 28. September**

„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** 8033–8036

**Stichwortregister** 8042

**Autorenregister** 8043

**Vorschau** 8047

## Berichtigung

A DMSO-Compatible Orienting Medium:  
Towards the Investigation of the  
Stereochemistry of Natural Products

P. Haberz, J. Farjon,  
C. Griesinger\* ————— **431–433**

*Angew. Chem.* **2005**, 117

DOI 10.1002/ange.200461267

Die Autoren möchten zwei Punkte korrigieren. Erstens wurden in den Hintergrundinformationen zu dieser Zuschrift einige Mentholsignale verwechselt. Dieser Fehler ist in den Hintergrundinformationen zu dieser Berichtigung korrigiert. Die Autoren weisen darauf hin, dass sich die Korrelation zwischen den theoretischen und experimentellen dipolaren Restkopplungen verbessert.

Die zweite Anmerkung betrifft den experimentellen Teil: Bei der Präparation der Gele werden die Sulfonylgruppen mit NaOH neutralisiert. Wird nach diesem Schritt nicht gründlich gewaschen, so erhält man minderwertige Gele. Um dies zu vermeiden, ist in den Hintergrundinformationen zu dieser Berichtigung eine präzise experimentelle Vorschrift enthalten.

## Berichtigung

Suzuki–Miyaura Coupling Reaction by  
Pd<sup>II</sup>-Catalyzed Aromatic C–H Bond  
Activation Directed by an *N*-Alkyl  
Acetamino Group

Z. Shi,\* B. Li, X. Wan, J. Cheng, Z. Fang,  
B. Cao, C. Qin, Y. Wang — **5650–5654**

*Angew. Chem.* **2007**, 119

DOI 10.1002/ange.200700590

Die Hauptadresse des Korrespondenzautors und seiner Mitarbeiter (ausgenommen C.Q.) ist das Beijing National Laboratory of Molecular Sciences (BNLMS), das in dieser Zuschrift an zweiter Stelle aufgeführt ist. Faxnummer, Email-Adresse und Homepage des Korrespondenzautors gehören zu dieser Hauptadresse. Die Autoren entschuldigen sich für dieses Versehen.



Weitere Informationen zu  
*Chemistry—An Asian Journal*  
finden Sie auf  
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)