



**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. Wadeohl, L. H. Gade\*  
**Atom-by-Atom Assembly of EN<sub>2</sub><sup>2-</sup> 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**

## Bücher

Catalysis by Gold

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

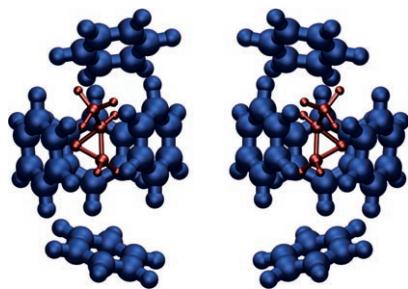
rezensiert von A. Corma 7878

Grundlagen der metallorganischen Komplexbildung

Dirk Steinborn

rezensiert von D. Heller 7879

## Highlights



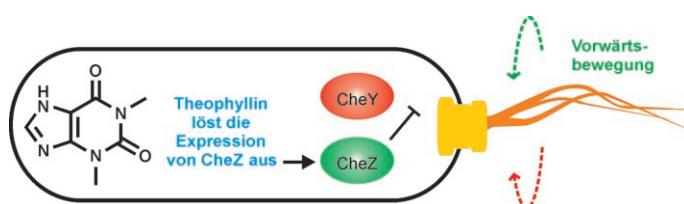
### Das Solvens macht den Unterschied:

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).

### 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. Derdau,\* 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.

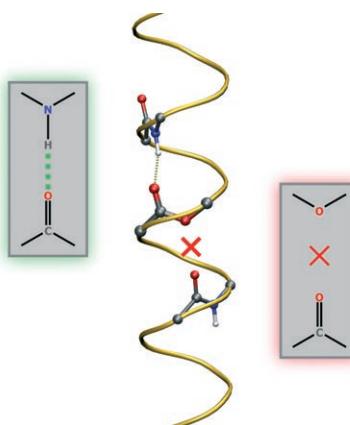


## Zuschriften

### Proteinstrukturen

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

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

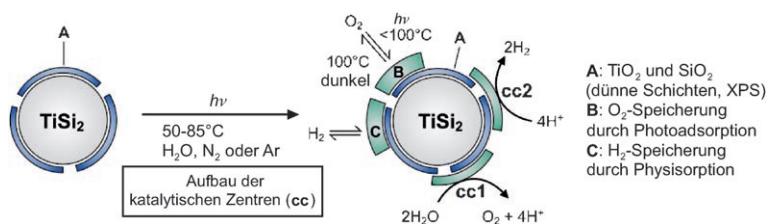


**Nützliche „Doppelwendel“:** Der Einfluss von Wasserstoffbrücken des Peptidrückgrats auf die Stabilität von Proteinen wurde in einem kombinierten Ansatz aus experimentellen Techniken und Moleküldynamiksimulationen untersucht. Hierfür wurde ein  $\alpha$ -superhelical Modellpeptid genutzt (Coiled-Coil; siehe Bild), dessen Faltungsmotiv sowohl lösungsmittelexponierte 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



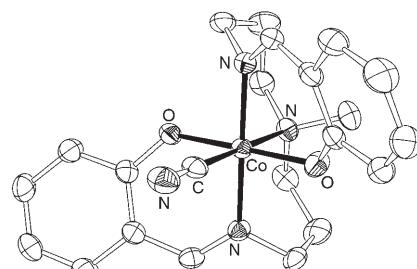
**Spaltung und Trennung:** Die photokatalytische Wasserspaltung zu Wasserstoff und Sauerstoff gelingt mit einem auf Titandisilicid basierenden, *in situ* gebildeten Katalysator unter Einstrahlung von Sonnenlicht (siehe Bild). Die Produktgase

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.

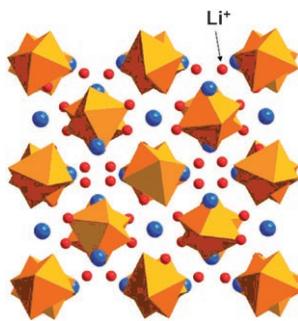
### Cobalt-Komplexe

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  $[\text{Co}(\text{salmdpt})]$  ( $\text{salmdptH}_2$  = Bis[3-(salicylidienimino)propyl]methylamin) bildet bei der Umsetzung mit Sauerstoff in Nitrilen den Cyanid-Komplex  $[\text{Co}(\text{salmdpt})\text{CN}]$  (siehe Molekülstruktur) und einen Aldehyd, der ein C-Atom weniger als das Nitril enthält.

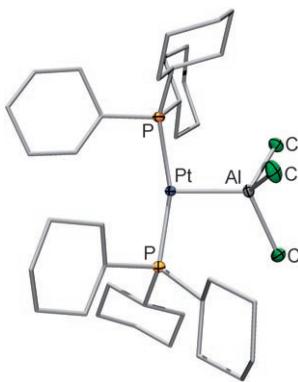


**Niedrige Aktivierungsenergie** und schnelle Lithiumionenleitung wurden für die neue Verbindung  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  beobachtet. Der Festelektrolyt weist im Vergleich zu bisherigen lithiumhaltigen Granaten eine größere kubische Gitterkonstante, größere Lithiumionenkonzentration, 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  $\text{AlX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

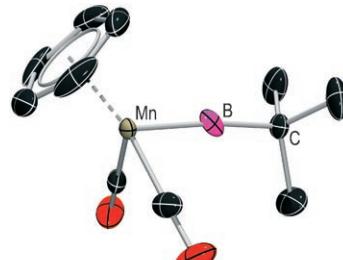
## Platin-Komplexe

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

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



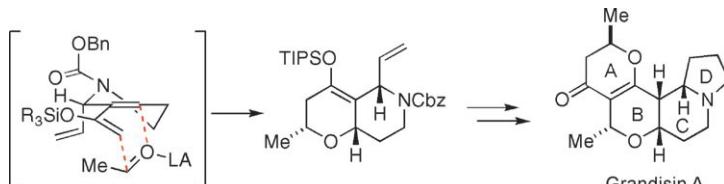
**Ohne  $\pi$ -stabilisierenden Substituenten:** Die phosphaninduzierte Spaltung einer zweikernigen Vorstufe führt zum ersten terminalen Alkylborylenkomplex. Experimentelle Daten und Rechnungen weisen darauf hin, dass eine starke Mn-B-Wechselwirkung die fehlende  $\pi$ -Stabilisierung durch die borgebundene 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).

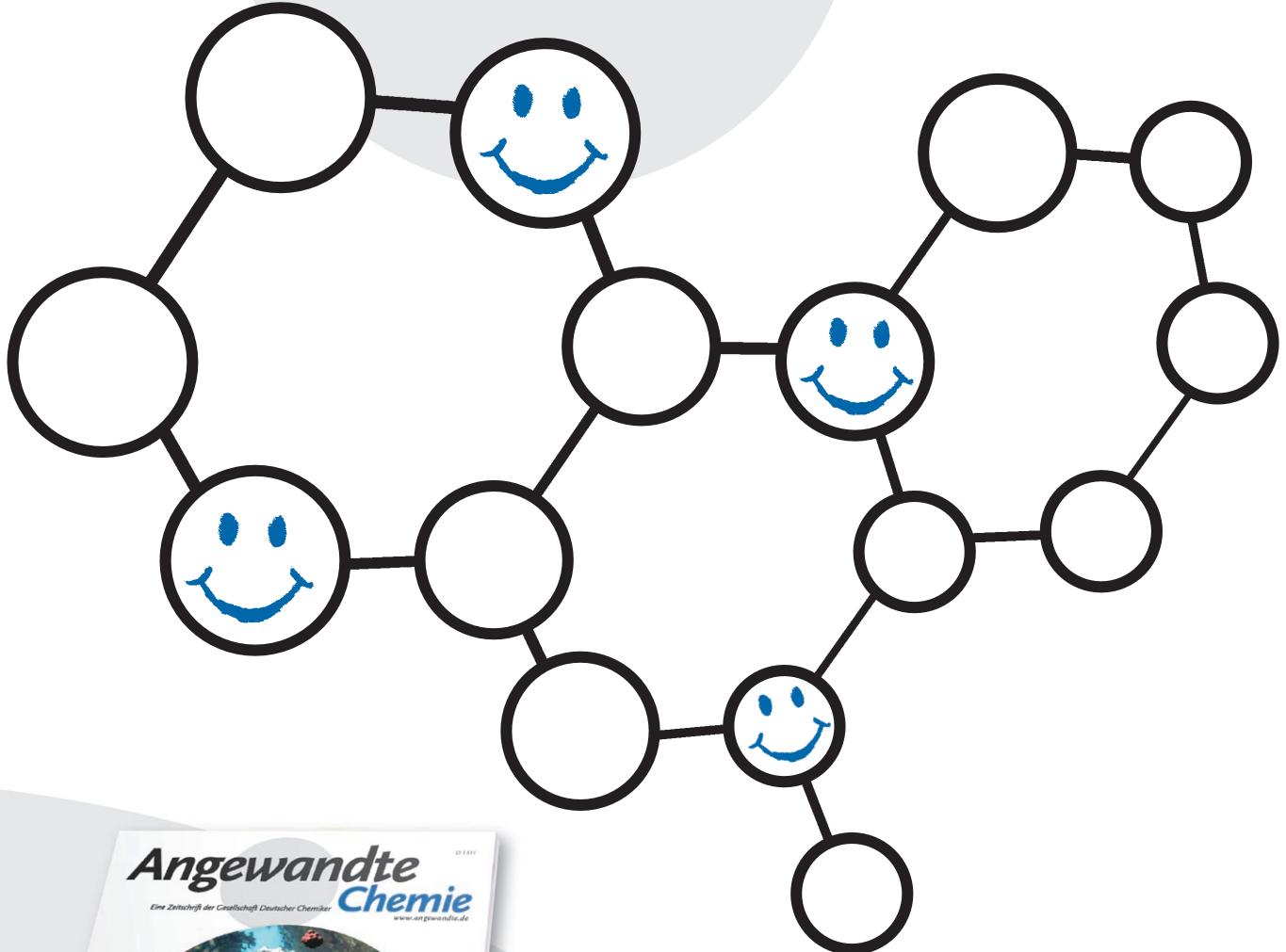
## Naturstoffe

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

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



# Unglaublich leserfreundlich!



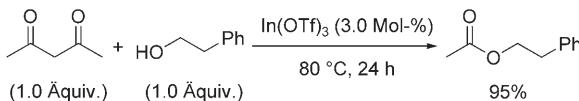
Ein neugierig machendes und ästhetisch ansprechendes Titelbild, ein den Schnellleser informierendes, übersichtliches Inhaltsverzeichnis sowie sorgfältig ausgewählte und kompetent redigierte Beiträge verleihen der *Angewandten Chemie* ihren einzigartigen Charakter. Acht deutschsprachige und zehn englischsprachige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

 WILEY-VCH



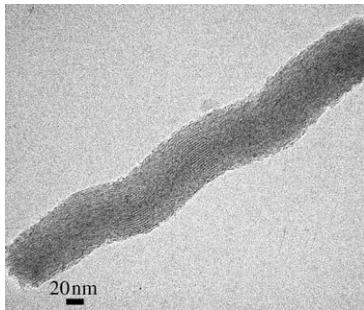
**Retroaldolreaktion:** Die Indium-katalisierte Reaktion eines 1,3-Diketons mit einem Alkohol verläuft lösungsmittelfrei über einen nucleophilen Angriff des Alkohols an die Carbonylgruppe des 1,3-Diketons sowie eine C-C-Bindungsspaltung

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. Spiralförmige, aus 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol erhaltene Proben weisen eine periodische Struktur mit kristallartigen mesoporösen Wänden auf (siehe TEM-Bild).

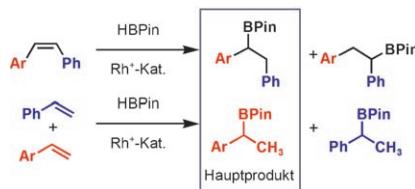
## Mesoporöse Materialien

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

Synthesis and Characterization of Chiral Periodic Mesoporous Organosilicas



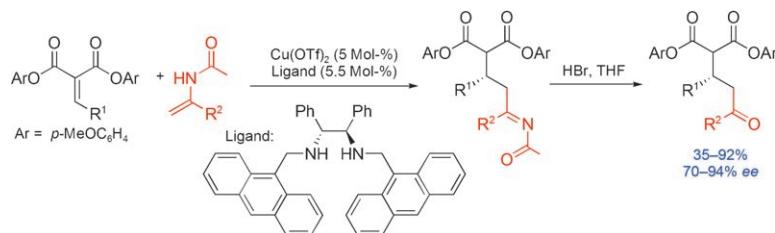
**Jeder Substituent tut's:** Bei der Hydroborierung von Vinylarenen mit Pinacolboran (HBPin) in Gegenwart kationischer Rhodiumkomplexe bindet das Boratom nicht auf der Seite des Phenylrests, sondern selektiv auf der Seite des Arylrests – gleich ob dieser einen elektronenschiebenden oder -ziehenden Substituenten 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. Cradden\* 7945–7948

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



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

gewünschten 1,5-Dicarbonyladdukte entstanden hoch enantioselektiv in mäßigen bis hohen Ausbeuten (siehe Schema;  $\text{R}^1 = \text{Alkyl}$ ;  $\text{R}^2 = \text{Alkyl, Aryl}$ ;  $\text{Tf} = \text{Trifluoromethansulfonyl}$ ).

## Asymmetrische Katalyse

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

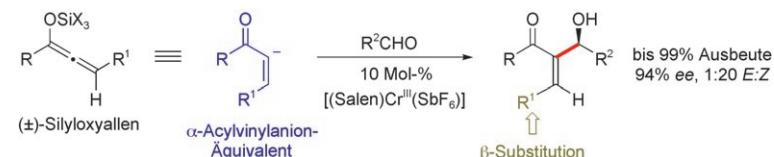
Catalytic Asymmetric Michael Reactions with Enamides as Nucleophiles



## Asymmetrische Katalyse

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

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



**Alternativen mit Silicium:** Die enantioselektive, Lewis-Säure-katalysierte Addition racemischer Silyloxyallene an Aldehyde wird vorgestellt. Ein  $\{(\text{Salen})\text{Cr}^{III}\}$ -Komplex katalysiert die Reaktion dieser  $\alpha$ -Acylvinylanion-Äquivalente (siehe

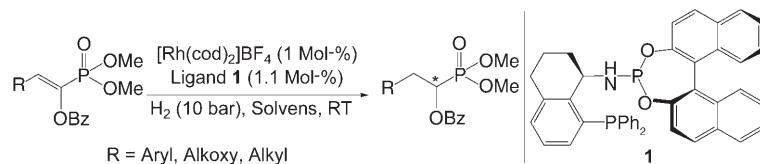
Schema) effizient und mit ausgezeichneter Enantioselektivität, hoher Ausbeute und hervorragender Steuerung der Konfiguration der resultierenden Doppelbindung.

## 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**

 Highly Enantioselective Synthesis of  $\alpha$ -Hydroxy Phosphonic Acid Derivatives by Rh-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation with Phosphine–Phosphoramidite Ligands

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

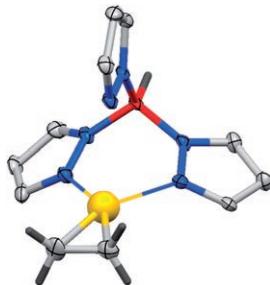


genutzt (siehe Schema; cod = Cycloocta-1,5-dien). Dabei wurden für alle Klassen von  $\beta$ -Aryl-,  $\beta$ -Alkoxy- und  $\beta$ -Alkylsubstraten Enantioselektivitäten bis 99.9% ee erreicht.

## Gold-Ethen-Komplexe

H. V. R. Dias,\* J. Wu **7960–7962**

 Thermally Stable Gold(I) Ethylene Adducts:  
[(HB{3,5-(CF3)2Pz}3)Au(CH2=CH2)] and  
[(HB{3-(CF3),5-(Ph)Pz}3)Au(CH2=CH2)]

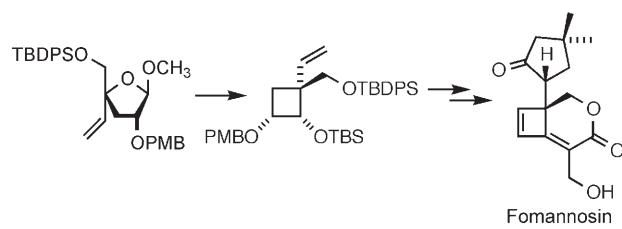


**In den Scheren des Skorpionats:** Durch die Verwendung fluorierter Skorpionat-Liganden konnten stabile Gold(I)-Ethen-Komplexe isoliert und strukturanalytisch charakterisiert werden (siehe Bild der zentralen Einheit: Au gelb, N blau, B rot, C hellgrau). In den Addukten liegen die Tris(pyrazolyl)borat-Liganden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

## Phytopathogene

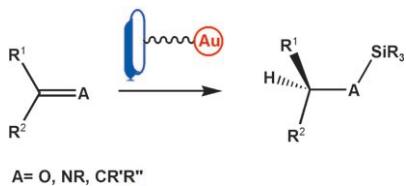
L. A. Paquette,\* X. Peng,  
J. Yang **7963–7965**

 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 Syntheseweg wirken Organometallreagentien mit, die unter anderem Ruthenium, Osmium, Zirconium und Samarium enthalten.



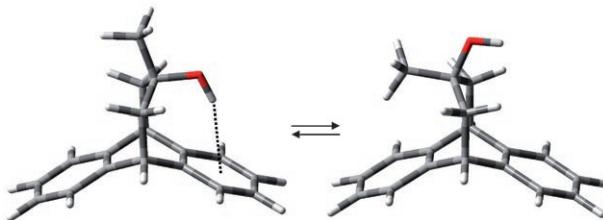
**Gold wert:**  $Au/CeO_2$ -Nanopartikel sind ein sehr aktiver Katalysator für die hoch chemo- und regioselektive Hydrosilylierung einer großen Vielfalt an ungesättigten Verbindungen. Um die Art der katalytisch aktiven Zentren zu verstehen, wurden stabile phosphanfreie  $Au^1$ - und  $Au^{III}$ -Organogoldkomplexe 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  $OH \cdots \pi(Ar)$  (siehe Schema, rot O) sowie von Wechselwirkungen zwischen

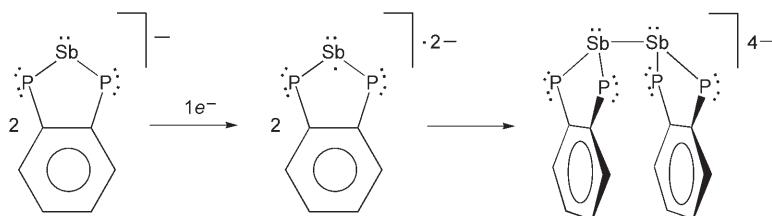
Lösungsmittel und gelöstem Stoff dienen. Die Modellverbindungen können genutzt werden, um die Auswirkungen des Austauschs einer OH-Gruppe gegen ein Fluoratom zu untersuchen oder die Arenaffinität von Schwefel- mit der von Sauerstoffzentren zu vergleichen.

### 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  $1,2-(Ph_2)_2C_6H_4$  mit  $Sb(NMe_2)_3/nBuLi$  liefert das  $6\pi$ -aromatische Ion  $[1,2-C_6H_4P_2Sb]^-$ , das durch Einelektronenreduktion in das Radikal

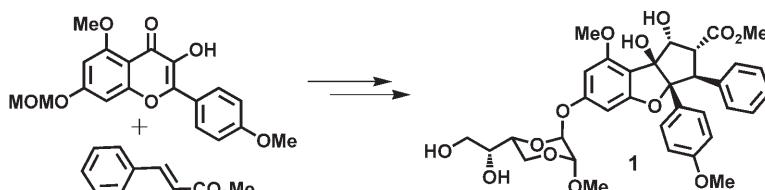
$[1,2-C_6H_4P_2Sb]^{2-}$  überführt wird (siehe Bild). DFT-Rechnungen ergaben, dass die Dimerisierung des Radikals nur begünstigt ist, wenn ionische Wechselwirkungen mit Kationen berücksichtigt werden.

### Antimonverbindungen

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



Formation and Structure of the  $[(1,2-C_6H_4P_2Sb)_2]^{4-}$  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

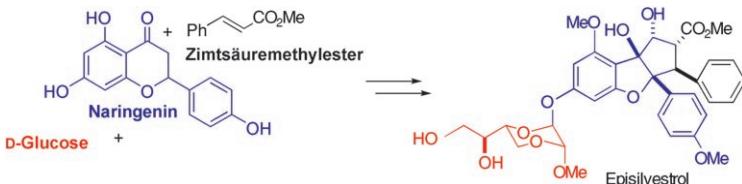
B. Gerard, R. Cencic, J. Pelletier, J. A. Porco, Jr.\* — 7977–7980



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

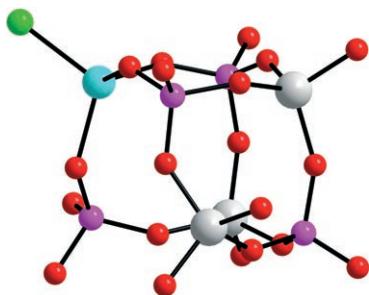
Zimtsäuremethylester (siehe Schema). Die Schlüsselschritte der Sequenz waren an den möglichen Biogeneseweg dieser Verbindungen angelehnt.

## 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 Cobaltalumophosphaten 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).



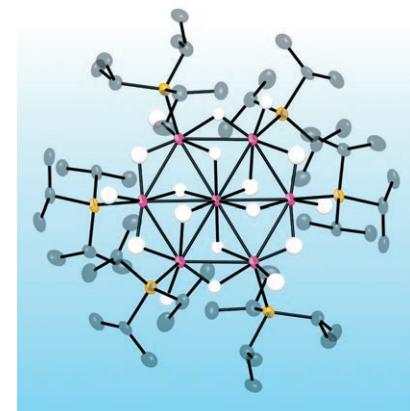
## Clusterverbindungen

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

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

### Ein Heptarhodium-Speichenrad,

$[\text{Rh}_7(\text{PiPr}_3)_6\text{H}_{18}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]_2$  (siehe Bild), das einer planaren Rh(111)-Oberfläche mit 18 Hydridliganden ähnelt, entstand neben  $[\text{Rh}_8(\text{PiPr}_3)_6\text{H}_{16}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]_2$  bei der Reaktion von  $[\text{Rh}(\text{PiPr}_3)_2(\text{nbd})][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  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).



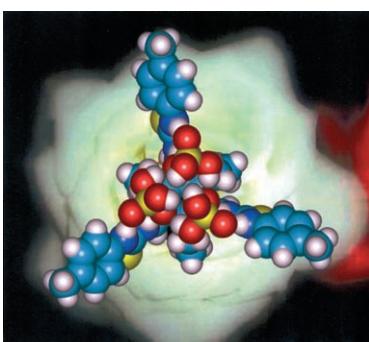
**VIP**

## 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.



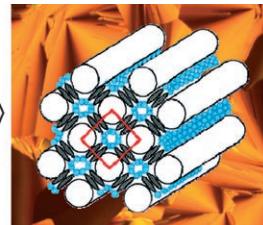
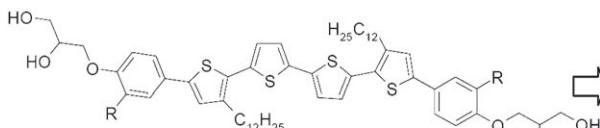
**Mit oder ohne Metall:** Kürzlich wurde der Grotthuß-Mechanismus für den Protonentransfer in Wasser detailliert beschrieben. Ein ähnlicher Mechanismus wurde in der Umgebung von Übergangsmetallionen nachgewiesen, der zur Bildung von Zundel- und Eigen-Komplexen führt (siehe Bild).



## Ab-initio-Rechnungen

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

Water Dissociation in the Presence of  
Metal Ions



## Flüssigkristalle

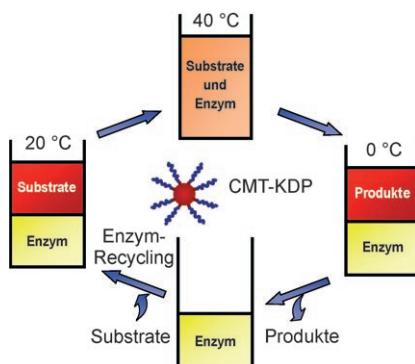
M. Prehm, G. Götz, P. Bäuerle, F. Liu,  
X. Zeng, G. Ungar,  
C. Tschierske\* \_\_\_\_\_ 8002–8005

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



**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.

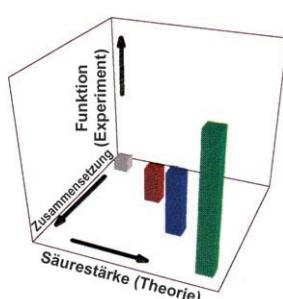


**Einfach einfacher:** Cytochrom *c* und  $\alpha$ -Chymotrypsin (CMT) können in fluorogenen Solventien oder überkritischem  $\text{CO}_2$  mithilfe perfluorierter anionischer Tenside (Krytox 157 FSL, KDP 4606) solubilisiert werden (hydrophobic ion pairing). An einem Modellsystem für die homogene fluorige 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. Poliakoff,  
N. R. Thomas\* \_\_\_\_\_ 8006–8009

Homogeneous Biocatalysis in both  
Fluorous Biphasic and Supercritical  
Carbon Dioxide Systems



**Die Geschwindigkeitskonstanten** der säurekatalysierten Butanoldehydratierung an Keggin-Polyoxometallatclustern  $\text{H}_{8-n}\text{X}^{n+}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{X} = \text{P, Si, Al, Co}$ ) 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  
Polyoxometal Clusters with Keggin  
Structure





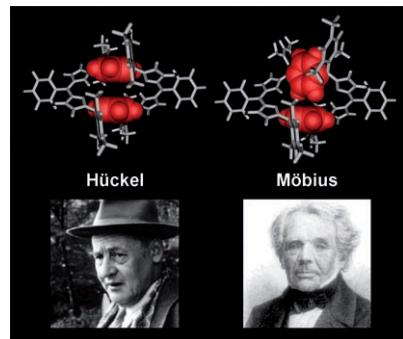
## Porphyrinoide

M. Stępień, L. Łatos-Grażyński,\*  
N. Sprutta, P. Chwalisz,  
L. Szterenberg **8015–8019**



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

**Doppelidentität:** Es braucht eine einzige Phenylverdrillung, um den dichotomen Charakter eines Di-*para*-benzihexaphyrins offenkundig zu machen (siehe Bild; Phenylringe 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.

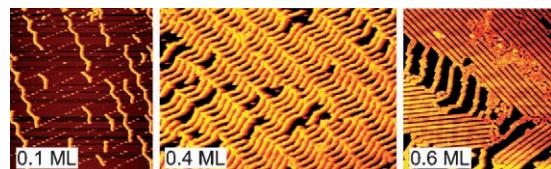


## Oberflächenchemie

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>-buttersäurerethylester (PCBM) auf Au(111) von substratgesteuert zu wasserstoffbrückengesteuert über. Bei niedriger Bedeckung lagert sich

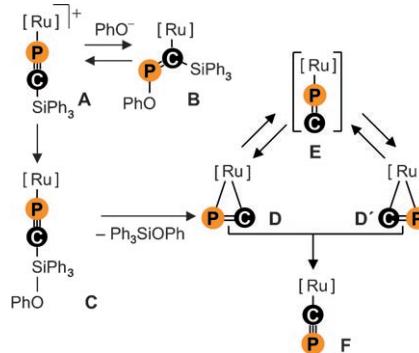
PCBM nur auf den fcc-Bereichen der „Fischgräten“-Rekonstruktion ab (linkes Bild). Bei höherer Bedeckung bilden sich Doppelreihen aus PCBM-Molekülen, die durch H-Brücken verbunden sind (rechtes Bild). ML: Monoschicht.

## C≡P-Liganden

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



Mechanisms of Cyaphide (C≡P<sup>-</sup>) Formation



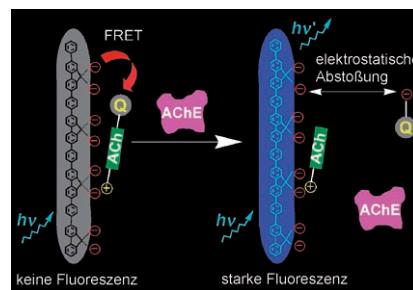
**Cyaphid intensiv:** Obwohl das kinetische Produkt **B** eine beobachtbare Zwischenstufe des nucleophilen Angriffs auf das niedrigkoordinierte Phosphoratom in **A** ist, spielt es beim Mechanismus, der zum Cyaphidkomplex **F** führt, keine Rolle. Vielmehr löst der nucleophile Angriff auf Si (→**C**) 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**↔**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 angebundem 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.

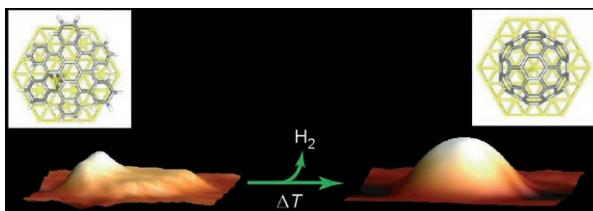


C-F-Verbindungen

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

**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.



Oberflächenchemie

K. T. Rim, M. Siaj, 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**

**Umgestülpt:** Hexabenzocoronene (HBC) lagert sich zunächst über die Radialen- $\pi$ -Bindungen an die Oberfläche eines Rutheniumkristalls an. Erhitzen überführt diesen Komplexes 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.

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**

**Angewandte** **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 Schwesternzeitschriften der Angewandten** **7876–7877**

**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)**