



**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:**

K. Takahashi, M. Watanabe, T. Honda\*  
Highly Efficient Stereocontrolled Total Synthesis of (+)-Upial

Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shibata,  
Y. Higuchi, Z. S. Yoon, K. S. Kim, Su B. Noh, J. K. Park, D. Kim,\*  
A. Osuka\*

Metalation of Expanded Porphyrins: A Chemical Trigger Used To  
Produce Molecular Twisting and Möbius Aromaticity

I. Yoshikawa, J. Sawayama, K. Araki\*

Highly Stable Giant Supramolecular Vesicles Composed of 2D  
Hydrogen-Bonded Sheet Assemblies of Guanosine Derivatives

R. Cai, M. Sun, Z. Chen, R. Munoz, C. O'Neill, D. Beving, Y. Yan\*  
Ionothermal Synthesis of Oriented Zeolite AEL Films and Their  
Application as Corrosion-Resistant Coatings

Q. Wan, S. J. Danishefsky\*

Free-Radical-Based, Specific Desulfurization of Cysteine:  
A Powerful Advance in the Synthesis of Polypeptides and  
Glycopolypeptides

V. J. Sussman, J. E. Ellis\*

From Storable Sources of Atomic Nb<sup>-</sup> and Ta<sup>-</sup> to Isolable Anionic  
Tris(1,3-butadiene)metal Complexes: [M( $\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6$ )<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (M=Nb, Ta)

## Autoren

Nobelpreise 2007

8476

## Bücher

Reviews of Reactive Intermediate  
Chemistry

Matthew S. Platz, Robert A. Moss,  
Maitland Jones

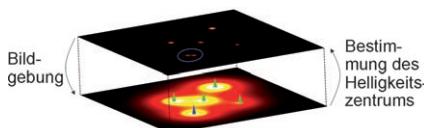
rezensiert von G. Bucher 8477

Organic Reactions in Water

U. Marcus Lindström

rezensiert von G. Oehme 8477

## Highlights



**Ganz nahe dran:** Ein Beispiel für Mikroskopie bei sehr hohen Auflösungen ist die Photoaktivierungs-Lokalisierungs-Mikroskopie (PALM), die unter Verwendung von photoaktivierbaren Rhodaminen und Zwei-Photonen-Anregung innerhalb kurzer Belichtungszeiten dreidimensionale Bilder liefern kann. PALM beruht auf der Möglichkeit, einzelne Emitter durch Bestimmung des Schwerpunkts der Emissionsverteilung nanometergenau zu lokalisieren (siehe Bild).

### Mikroskopie

P. Dedecker, C. Flors, J.-i. Hotta, H. Uji-i,  
J. Hofkens\* 8480–8482

Dreidimensionale Nanoskopie:  
biologische Nanostrukturen im Fokus

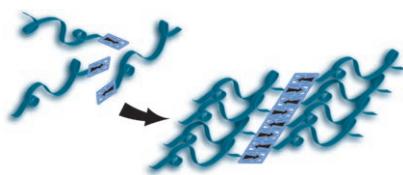
## Kurzaufsätze

### Peptid-Polymer-Hybride

H. M. König,  
A. F. M. Kilbinger\* **8484–8490**

Der Natur abgeschaut:  $\beta$ -Faltblatt-Oligopeptide und Analoga organisieren Blockcopolymere

**Natürliche Ordnungsprinzipien:** Ein junges Teilgebiet der Polymerchemie befasst sich mit der Ausrichtung und Selbstorganisation von  $\beta$ -Faltblattpeptiden. Die bisher eingesetzten Peptidspezies reichen von linearen und cyclischen  $\alpha$ -Peptiden bis hin zu vollständig synthetischen Peptidanalogen. Die grundlegenden Prinzipien der Bildung von  $\beta$ -Faltblattstrukturen in Peptidcopolymeren konnten von der Natur abgeschaut werden. Jetzt gilt es, das komplexe Regelwerk hinter der höheren hierarchischen Organisation zu verstehen.

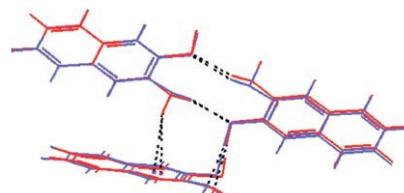


## Aufsätze

### Supramolekulare Chemie

G. R. Desiraju\* **8492–8508**

Kristall-Engineering: eine holistische Darstellung



### Ingenieurkunst auf molekularer Ebene:

Eine Kristallstruktur stellt eine komplexe Faltung der Molekülstruktur dar und ist nur schwer vorherzusagen. Kristalle entstehen unter thermodynamischer oder kinetischer Kontrolle, was die Ursache von Polymorphie und weiteren Komplikationen beim Design funktioneller molekularer Festkörpermaterialien ist. Das Bild zeigt eine Überlagerung der experimentellen und rechnerisch vorhergesagten Kristallstruktur von 3-Amino-2-naphthol.

## Zuschriften

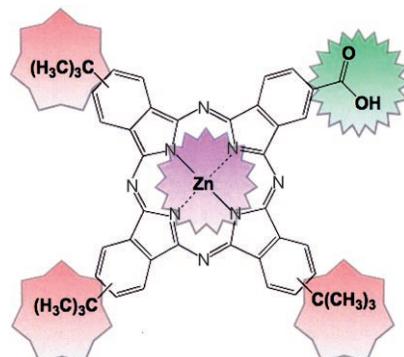


### Molekulare Solarzellen

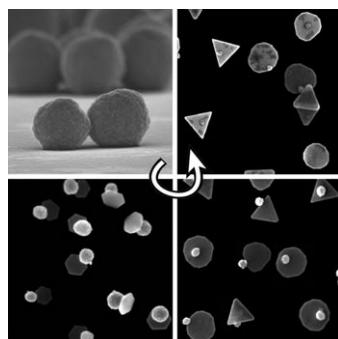
J.-J. Cid, J.-H. Yum, S.-R. Jang,  
M. K. Nazeeruddin,\* E. Martínez-Ferrero,  
E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel,  
T. Torres\* **8510–8514**



Molecular Cossensitization for Efficient Panchromatic Dye-Sensitized Solar Cells



**Farbenfroh:** Eine effiziente panchromatische farbstoffsensibilisierte Solarzelle wurde mithilfe eines „molekularen Cocktails“ aus einem organischen Farbstoff und einem Zinkphthalocyanin erzeugt (siehe Bild). Die Verwendung von mehreren komplementären Farbstoffen (Cossensibilisierung) ist ein wichtiger Schritt hin zur Entwicklung von Solarzellen, die über das gesamte Sonnenspektrum operieren.

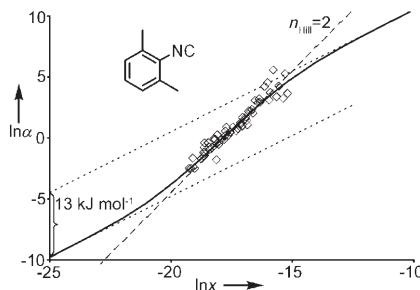


**Töpfchen und Deckelchen:** Metastabile sphärische Aggregate von Goldnanopartikeln gehen eine paarweise, thermisch induzierte Transformation zu Heterodimeren mit verbundenen tellerförmigen und sphärischen Domänen ein. Über die Reaktionszeit lässt sich steuern, welche Strukturen isoliert werden. Unterscheidungsparameter sind die relative Domänengröße und die optischen Eigenschaften (siehe Bild).

## Anisotrope Nanostrukturen

R. Klajn, A. O. Pinchuk, G. C. Schatz,  
B. A. Grzybowski\* 8515–8519

Synthesis of Heterodimeric Sphere–Prism Nanostructures via Metastable Gold Supraspheres

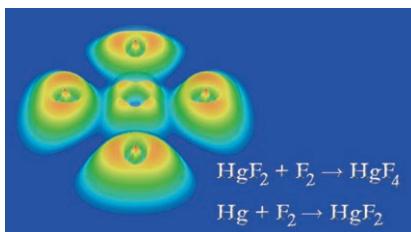


**Zwei sind besser als eines:**  $\text{Fe}^{2+}$ -Komplexe neuartiger Porphyrine liegen als Dimere vor und binden kleine Liganden kooperativ, wie die sigmoidale Bindungskurve (Besetzungsgrad der Bindungsstellen,  $\alpha$ , gegen Konzentration an freiem Liganden,  $x$ ) für das Isocyanid  $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}$  zeigt. Mit einem einfachen Strukturmotiv wird eine allosterische Wechselwirkungsenergie von  $13 \text{ kJ mol}^{-1}$  erreicht, die mit der des Hämoglobin-Rezeptors vergleichbar ist.

## Allosterische Rezeptoren

D. Khvostichenko, Q. Yang,  
R. Boulatov\* 8520–8522

Simple Heme Dimers with Strongly Cooperative Ligand Binding

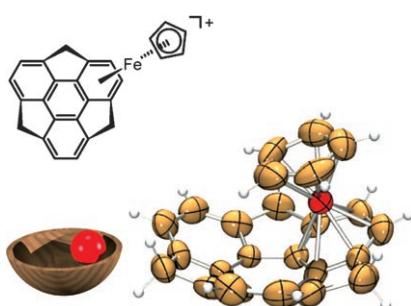


**Hg als echtes Übergangsmetall:** Die Elemente der Gruppe 12 gelten allgemein als Postübergangsmetalle mit gefüllten d-Schalen. Rechnungen sagen jedoch voraus, dass  $d^8\text{-HgF}_4$  (siehe die Elektronenlokalisierungsfunktion) stabil ist. IR-Spektroskopie in festen Neon- und Argonmatrices liefert erste experimentelle Hinweise auf  $\text{HgF}_4$ . Als  $\text{Hg}^{\text{IV}}$  wäre Quecksilber ein echtes Übergangsmetall, das seine 5d-Orbitale vollständig zur Bindung nutzt.

## Hohe Oxidationsstufen

X. Wang, L. Andrews,\* S. Riedel,  
M. Kaupp\* 8523–8527

Mercury Is a Transition Metal: The First Experimental Evidence for  $\text{HgF}_4$



**Aufgetischt:** Die selektive Synthese eines konkaven Eisenkomplexes gelang durch Ligandenaustausch eines Cyclopentadienylrings von Ferrocen durch Sumanen, ein halbschalenförmiges Fullerenefragment (siehe Bild). Die konkavе  $\pi$ -Oberfläche wirkt als  $\eta^6$ -Ligand.

## Konkaver Eisenkomplex

T. Amaya, H. Sakane,  
T. Hirao\* 8528–8531

A Concave-Bound CpFe Complex of Sumanene as a Metal in a  $\pi$  Bowl

# 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.

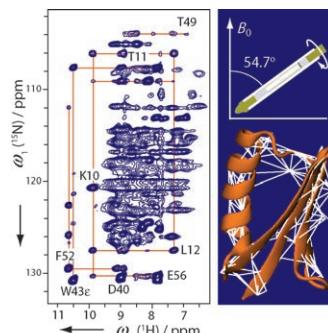


GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

service@wiley-vch.de  
[www.angewandte.de](http://www.angewandte.de)

 WILEY-VCH

**Magische Methoden:** Die Kombination von schneller Drehung im magischen Winkel, Isotopenverdünnung und hoher Magnetfeldstärke ergibt gut aufgelöste Festkörper-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren, die effizient eingesetzt wurden, um Proteinstrukturen zu lösen. Mit den neuen Techniken genügen nun drei Tage für die Datensammlung, die Zuordnung der Signale zu den Protonen und die Erstellung einer hochauflösten Struktur von mikrokristallinem GB1.



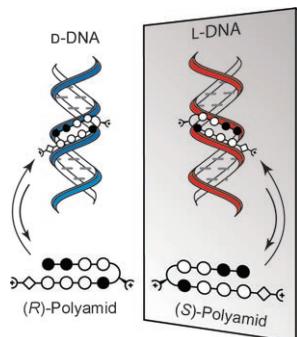
## NMR-Spektroskopie an Proteinen

D. H. Zhou, J. J. Shea, A. J. Nieuwkoop,  
W. T. Franks, B. J. Wylie, C. Mullen,  
D. Sandoz, C. M. Rienstra\* **8532–8535**

Solid-State Protein-Structure  
Determination with Proton-Detected  
Triple-Resonance 3D Magic-Angle-  
Spinning NMR Spectroscopy



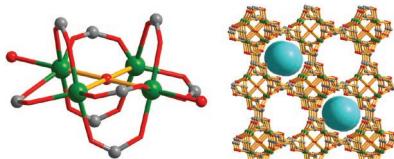
**Kräfteverhältnis:** Spiegelbildliche Haarnadel-Polyamide unterscheiden das L-Enantiomer von DNA (L-DNA) in Gegenwart natürlicher DNA (D-DNA). Dieses spezifische Verhalten wurde mithilfe einer molekularen Kraftwaage auf Einzelmolekülniveau untersucht. Die „DNA-Waage“ ermöglicht die Messung von Abreißkräften diastereomerer Match/Mismatch-Komplexe in einem einzigen Experiment.



## DNA-Erkennung

C. Dose, D. Ho, H. E. Gaub, P. B. Dervan,\*  
C. H. Albrecht\* **8536–8539**

Recognition of „Mirror-Image“ DNA by  
Small Molecules

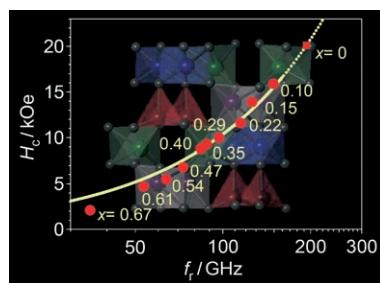


**Wie bei der Zeolithsynthese:** Organische Ionen werden seit langem als Template beim Aufbau von Alumosilikat-Zeolithen verwendet. Darüber hinaus können sie aber auch die Selbstorganisation enantiomerenreiner molekularer Vorstufen zu ausgedehnten homochiralen Netzwerken vermitteln (siehe Bild; Cd grün, O rot, C grau. Blaue Kugeln zeigen den verfügbaren Raum im Inneren der Kanäle).

## Metall-organische Netzwerke

J. Zhang, R. Liu, P. Feng,  
X. Bu\* **8540–8543**

Organic Cation and Chiral Anion  
Templated 3D Homochiral Open-  
Framework Materials with Unusual  
Square-Planar {M<sub>4</sub>(OH)} Units



**Gegen elektromagnetische Einflüsse**  
im Bereich von Millimeterwellen wirkt  
ein neuer Strahlungsabsorber aus  $\epsilon$ -  
 $\text{Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Nanomagneten ( $0.10 \leq x \leq 0.67$ ) mit einer ferromagnetischen Reso-  
nanz bei 35–147 GHz, die für  $x \rightarrow 0$  viel-  
leicht sogar 190 GHz erreichen könnte.  
Siehe Bild:  $H_c$  = Koerzitivfeldstärke;  
 $f_r$  = ferromagnetische Resonanzfrequenz.

## Magnetische Materialien

S. Ohkoshi,\* S. Kuroki, S. Sakurai,  
K. Matsumoto, K. Sato,  
S. Sasaki **8544–8547**

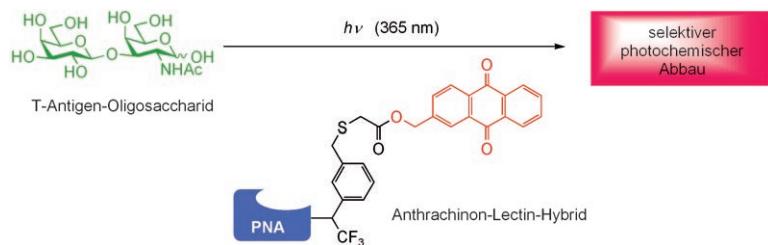
A Millimeter-Wave Absorber Based on  
Gallium-Substituted  $\epsilon$ -Iron Oxide  
Nanomagnets



## Oligosaccharide

M. Ishii, S. Matsumura,  
K. Toshima\* **8548–8551**

Target-Selective Degradation of Oligosaccharides by a Light-Activated Small-Molecule–Lectin Hybrid



**Der Abbau von Oligosacchariden**, die für eine Zielstruktur selektiv sind, wird in einer neuartigen Methode durch ein photoaktivierbares Anthrachinon-Lectin-

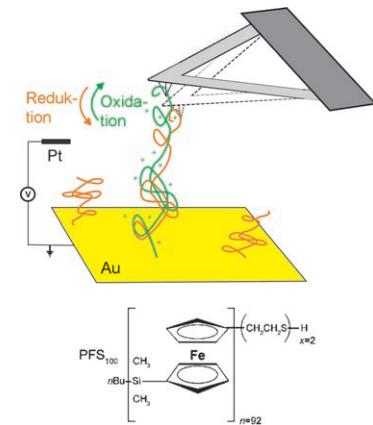
Hybridmolekül bewirkt (siehe Schema). Die Reaktion läuft unter neutralen Bedingungen ohne Zusatz von Additiven ab. PNA = Erdnuss-Agglutinin.

## Molekulare Motoren

W. Shi, M. I. Giannotti, X. Zhang,  
M. A. Hempenius, H. Schönherr,  
G. J. Vancso\* **8552–8556**

Closed Mechanoelectrochemical Cycles of Individual Single-Chain Macromolecular Motors by AFM

**Feinmotorisch:** Für mechanoelektrische Kreisläufe makromolekularer Einzelmolekülmotoren auf der Basis von endständig gepropftem Poly(ferrocenyldimethylsilan) wurde in AFM-Studien ein Wirkungsgrad von 26% nachgewiesen. Die Oxidation einer vorgestreckten Kette bewirkt eine Kettenverlängerung und eine deutliche Kraftabnahme infolge der intramolekularen elektrostatischen Abstoßung zwischen den oxidierten Ferroceneinheiten (siehe Bild).



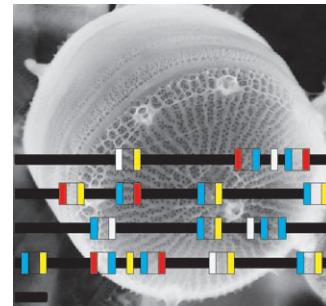
## Biomineralisation

M. Sumper,\* R. Hett, G. Lehmann,  
S. Wenzl **8557–8560**



A Code for Lysine Modifications of a Silica Biomineralizing Silaffin Protein

**Der Code der Kieselalgen:** Lysinreiche Silaffinproteine aus Diatomeen steuern die selbstorganisierte Siliciumdioxidbildung. Die Analyse von 28 posttranslational modifizierten Lysinresten in Silaffin-3 aus *Thalassiosira pseudonana* mithilfe von Massenspektrometrie zeigt einen Aminosäuresequenz-Code, der die Art der Modifizierung bestimmt. Dieser Code könnte ein Schlüsselement beim genetisch kontrollierten Aufbau artspezifischer Siliciumdioxidarchitekturen sein.



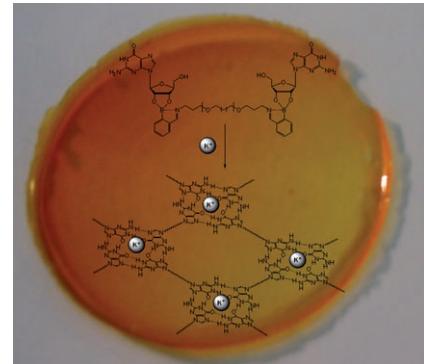
## Supramolekulare Chemie

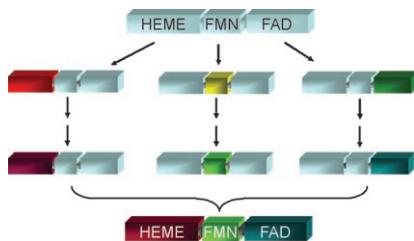
C. Arnal-Héault, A. Pasc, M. Michau,  
D. Cot, E. Petit, M. Barboiu\* **8561–8565**



Functional G-Quartet Macroscopic Membrane Films

**Transportsysteme:** Die Verstärkung des Selbstorganisationsgrades von Quadruplexen durch K<sup>+</sup>-Ionen als Template führt zur Bildung von makroskopischen, doppelt dynameren Filmen. Die geordneten Membranfilme (siehe Bild) bilden gerichtete Leitungspfade und sind zu schnellem Elektronen/Protonen- oder Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>-Transport befähigt.



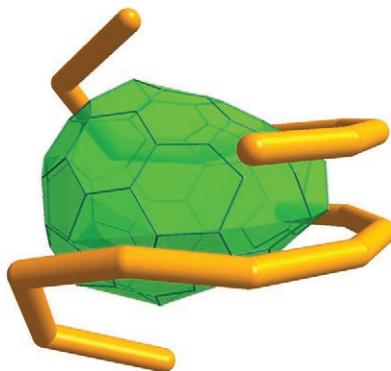


**Eine Domänenstrategie** (siehe Schema) führte zu einer hoch effizienten Katalyse der Propanhydroxylierung in einem Mehrdomänen-Cytochrom-P450-Enzym. Die entwickelten Enzyme zeichnen sich durch hohe Gesamtaktivitäten bei der Biotransformation von Propan zu Propanol in ganzen Zellen unter milden Bedingungen aus, wobei Luft als Oxidans wirkt.

### Gerichtete Evolution

R. Fasan, M. M. Chen, N. C. Crook,  
F. H. Arnold\* **8566–8570**

Engineered Alkane-Hydroxylating  
Cytochrome P450<sub>BM3</sub> Exhibiting Nativelike  
Catalytic Properties

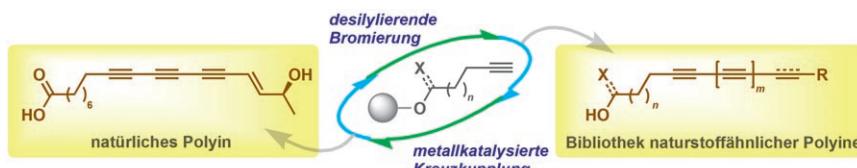


**Ein chirales Fullerene:** Die erste geordnete Kristallstruktur eines Derivats des  $D_2$ -symmetrischen  $C_{76}$ -Fullerens,  $C_{76}Cl_{18}$ , wurde bestimmt. Das verzerrte Kohlenstoffgerüst von  $C_{76}Cl_{18}$  enthält verlängerte C-C-Bindungen und ein in dieser Form einzigartiges  $\pi$ -System. Der  $C_{76}$ -Käfig (siehe Bild; grün) ist durch zwei helicale Gürtel von Chloratomen umgeben (orange).

### Halogenierte Fullerene

K. S. Simeonov, K. Yu. Amsharov,  
M. Jansen\* **8571–8573**

Connectivity of the Chiral  $D_2$ -Symmetric Isomer of  $C_{76}$  through a Crystal-Structure Determination of  $C_{76}Cl_{18}\cdot TiCl_4$



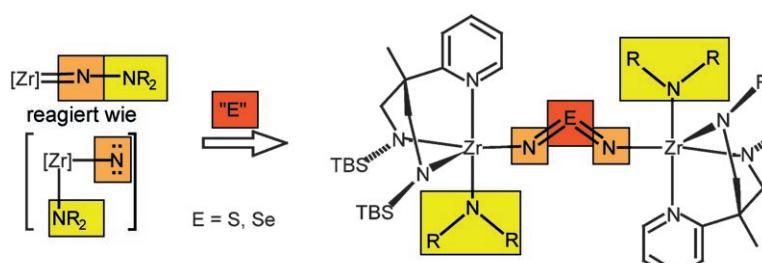
**Hochgradig ungesättigt:** Die kombinatorische Synthese einer Polyin-Bibliothek mit 65 Komponenten gelang mithilfe einer iterativen Strategie der Acetylenhomologisierung in Verbindung mit einer Festphasenmethode (siehe Schema). Die

Bibliothek wurde gegen Krebszellen getestet, um ihre Eignung als chemisches Werkzeug zur Aufklärung zellulärer Prozesse oder als Plattform für das Wirkstoff-Design zu prüfen.

### Polyin-Bibliothek

S. Lee, T. Lee, Y. M. Lee, D. Kim,  
S. Kim\* **8574–8577**

Solid-Phase Library Synthesis of Polyynes Similar to Natural Products



**Stück für Stück:** Die N-N-Bindungen von Hydraziden an Zirconiumzentren werden leicht gespalten. Diese Spezies reagieren daher wie Metallanitrene, sodass verbrü-

ckende Dinitridosulfat(IV)- und Dinitrido-selenat(IV)-Liganden Atom für Atom aufgebaut werden können (siehe Schema; TBS =  $t$ BuMe<sub>2</sub>Si).

### Metallhydrazide

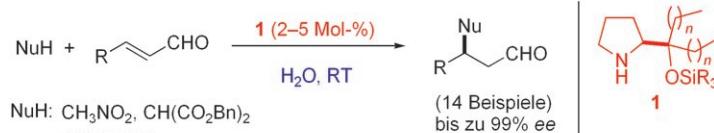
H. Herrmann, J. Lloret Fillol, H. Wadeohl,  
L. H. Gade\* **8578–8582**

A Zirconium Hydrazide as a Synthon for a Metallanitrene Equivalent: Atom-by-Atom Assembly of  $[EN_2]^{2-}$  Units ( $E=S, Se$ ) by Chalcogen-Atom Transfer in the Coordination Sphere of a Transition Metal



## Organokatalyse in Wasser

C. Palomo,\* A. Landa, A. Mielgo,  
M. Oiarbide, Á. Puente,  
S. Vera \_\_\_\_\_ 8583–8587



Water-Compatible Iminium Activation:  
Organocatalytic Michael Reactions of  
Carbon-Centered Nucleophiles with Enals

Wasser entwickelt (siehe Schema). Die Methode wurde für die Synthese von (S)-Ropipram, einem Phosphodiesterase-IV-Inhibitor, genutzt.

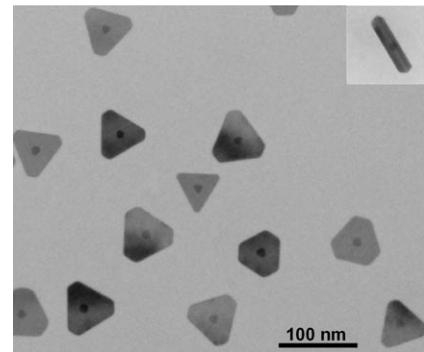
## Kern-Schale-Nanostrukturen

C. Xue, J. E. Millstone, S. Li,  
C. A. Mirkin\* \_\_\_\_\_ 8588–8591



Plasmon-Driven Synthesis of Triangular Core–Shell Nanoprisms from Gold Seeds

**Außen ist Silber, innen ist Gold:** Mit Goldnanopartikeln als Keimen wurde der Einfluss der Plasmonenanregung beim photochemischen Wachstum von Silber-nanoprismen untersucht. Dieser Ansatz ergibt neuartige Kern-Schale-Nanostrukturen, in denen ein sphärischer (siehe TEM-Bild; Einschub: Seitenansicht) oder dreieckig-prismatischer Goldkern von einer dreieckig-prismatischen Silberschale umgeben ist. Die Partikelstruktur lässt sich über die Anregungswellenlänge und den Durchmesser des Goldkerns steuern.



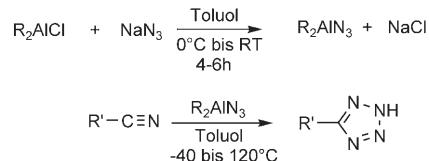
## Cycloadditionen

V. Aureggi, G. Sedelmeier\* – 8592–8596



1,3-Dipolar Cycloaddition: Click Chemistry for the Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles from Organoaluminum Azides and Nitriles

**Billig und sicher:** Herkömmliche Synthesemethoden für Tetrazole gehen von gefährlichen und giftigen Reagentien aus, ein neues Verfahren (siehe Schema) nutzt dagegen billige und ungiftige Dialkylaluminiumazide. Die Cycloaddition gelingt in Gegenwart vieler funktioneller Gruppen schon unter milden Bedingungen. Durch die geringen Kosten und die Umweltverträglichkeit bietet sich der Prozess für Synthesen in großem Maßstab an.



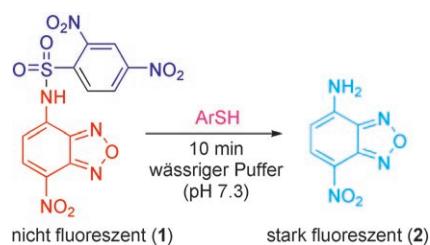
## Fluoreszenzsonden

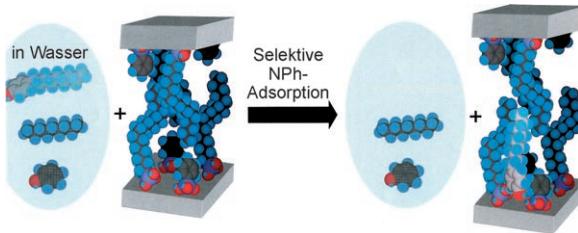
W. Jiang, Q. Fu, H. Fan, J. Ho,  
W. Wang\* \_\_\_\_\_ 8597–8600



A Highly Selective Fluorescent Probe for Thiophenols

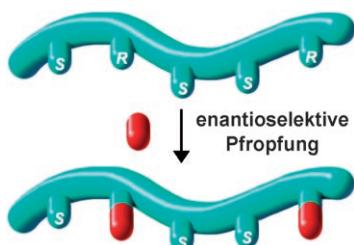
**Sehr ansprechend:** Das Sondenmolekül **1** zeigt ein schnelles, empfindliches und selektives Ansprechverhalten auf Thiophenole mit einer signifikanten Fluoreszenzverstärkung (> 50-fach), die aus der Abspaltung der elektronenziehenden Gruppe und Bildung des fluoreszenten Moleküls **2** resultiert (siehe Schema). Aliphatische Thiole, einschließlich Cystein und Glutathion, sowie andere Nucleophile erzeugen keine Fluoreszenz.



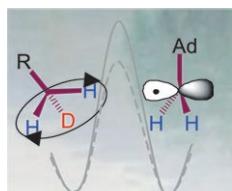


**Selektiv entfernt:** Alkyl- und Phenylgruppen wurden im Zwischenschichtraum eines Titanats immobilisiert, um selektiv und effektiv 4-Nonylphenol (NPh, in hellen Farben) aus wässriger Lösung zu

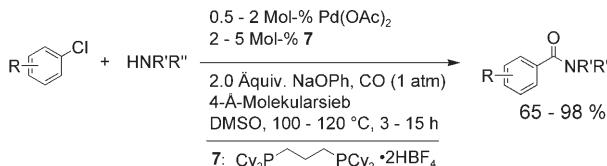
adsorbieren. Die Immobilisierung zweier Arten funktioneller Einheiten in einem Nanoräum ist ein geschickter Weg zu maßgeschneiderten Materialien für die molekulare Erkennung.



**Eine programmierte Antwort:** Enzym-responsive Materialien wurden aus enzymatisch synthetisierten, enantiomerenreinen Monomeren erzeugt, wobei das Antwortverhalten des Materials in seinem chiralen Aufbau codiert ist. Dieser Code kann durch einen enzymatischen Prozess ausgelesen werden, der zu einer Änderung der thermischen Eigenschaften des Materials führt. Das Bild zeigt die Veresterung von chiralen Alkoholgruppen an einer Polymerkette (grün) mit Vinylacetat (rot).



**Die intramolekulare Konkurrenz** zwischen Wasserstoff- und Deuteriumatomen in der Methylgruppe von Methylaspartat wurde genutzt, um den primären Deuteriumisotopeneffekt für die Bildung eines 5'-Desoxyadenosins in einem  $B_{12}$ -Enzym zu messen. Der Wert ist sehr viel kleiner als aus Studien anderer  $B_{12}$ -Enzyme und Modellsysteme erwartet wurde, woraus geschlossen wird, dass Glutamatmutase den Übergangszustand des Wasserstofftransfers moduliert.



**Kein Druck, kein Stress:** Ein allgemein anwendbares, mildes System für die Pd-katalysierte Carbonylierung von Arylchloriden zu den entsprechenden Amiden wurde entwickelt. Der Katalysator enthält einen einfachen, luftstabilen und kom-

merziell erhältlichen Liganden und arbeitet bei 1 atm CO-Druck (siehe Schema, Cy = Cyclohexyl). Entscheidend ist der Zusatz von Natriumphenoxyd, dessen Rolle durch In-situ-IR-Spektroskopie untersucht wurde.

## Schichtverbindungen

Y. Ide, M. Ogawa\* ————— 8601 – 8603

Interlayer Modification of a Layered Titanate with Two Kinds of Organic Functional Units for Molecule-Specific Adsorption

## Enzymkatalyse

C. J. Duxbury, I. Hilker,  
S. M. A. de Wildeman,  
A. Heise\* ————— 8604 – 8606

Enzyme-Responsive Materials: Chirality to Program Polymer Reactivity



## Enzymmechanismen

M. Yoon, A. Kalli, H.-Y. Lee, K. Håkansson,  
E. N. G. Marsh\* ————— 8607 – 8611

Intrinsic Deuterium Kinetic Isotope Effects in Glutamate Mutase Measured by an Intramolecular Competition Experiment



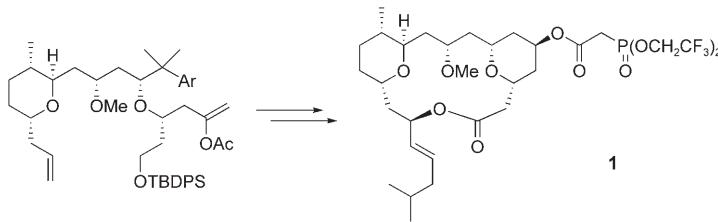
## Carbonylierungen

J. R. Martinelli, T. P. Clark, D. A. Watson,  
R. H. Munday,  
S. L. Buchwald\* ————— 8612 – 8615

Palladium-Catalyzed Aminocarbonylation of Aryl Chlorides at Atmospheric Pressure: The Dual Role of Sodium Phenoxide

## Naturstoffsynthese

H. H. Jung, J. R. Seiders, II,  
P. E. Floreancig\* ————— 8616–8619



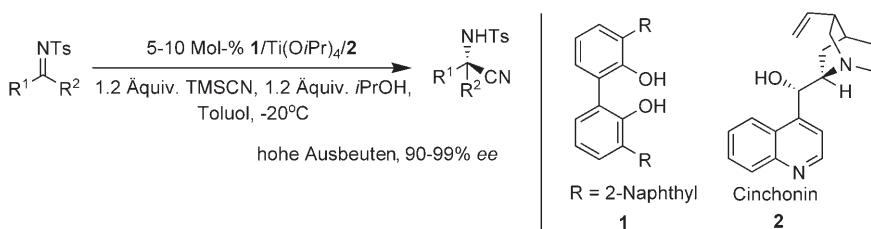
eine stereoselektive  $\text{BiBr}_3$ -vermittelte Allylierung, eine Acetalbildung zur Fragmentkupplung sowie die Rhenium-vermittelte Verschiebung eines Allylalkohols vor der Bildung eines stabilen Makrolactols.

**Per Oxidation zum Makrolacton:** Die oxidative Aktivierung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist der Schlüsselschritt in einer Formalsynthese von Leucascandrolid A, das in einer Stufe aus **1** entsteht. Erwähnenswert sind überdies



## Asymmetrische Katalyse

J. Wang, X. Hu, J. Jiang, S. Gou, X. Huang,  
X. Liu, X. Feng\* ————— 8620–8622



Asymmetric Activation of *tropos* 2,2'-Biphenol with Cinchonine Generates an Effective Catalyst for the Asymmetric Strecker Reaction of *N*-Tosyl-Protected Aldimines and Ketoimines

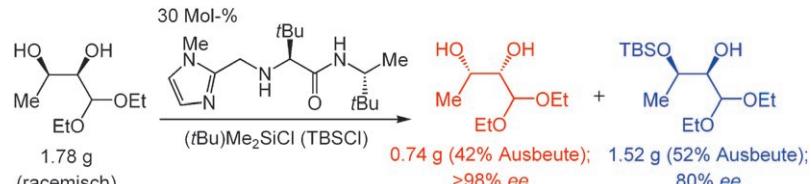
**Tropo' bello!** Die asymmetrische Aktivierung des flexiblen Biphenols **1** und  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  mit Cinchonin **2** erzeugt *in situ* einen effizienten Katalysator für die asymmetrische Strecker-Reaktion von

*N*-Tosyl(Ts)-Iminen. Unter milden Bedingungen werden Aldimine, Arylalkylketooimine, unsymmetrische Diarylketoimine und weitere Substrate zumeist hoch enantioselektiv umgesetzt (bis 99% ee).



## Asymmetrische Katalyse

Y. Zhao, A. W. Mitra, A. H. Hoveyda,\*  
M. L. Snapper\* ————— 8623–8626



Kinetic Resolution of 1,2-Diols through Highly Site- and Enantioselective Catalytic Silylation

**Ein chiraler Silylierungskatalysator** wird für die kinetische Racematspaltung von drei Klassen acyclischer 1,2-Diole genutzt. Der Katalysator unterscheidet mit sehr hoher Genauigkeit zwischen den beiden

Hydroxygruppen eines Substrats. Die hohe Enantiomerenreinheit der meisten Diole wird mit katalytischen asymmetrischen Dihydroxylierungen nicht erreicht.



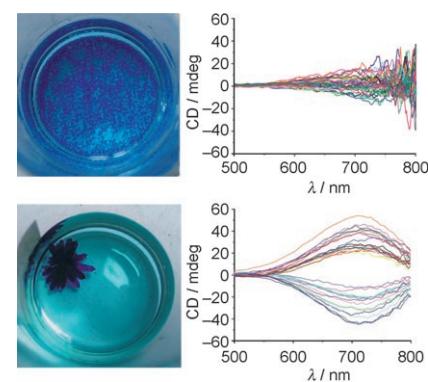
## Chiralität

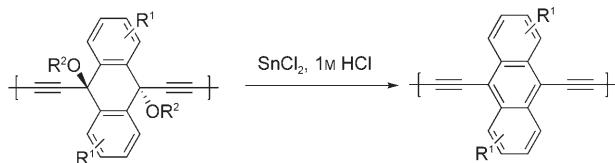
S.-T. Wu, Y.-R. Wu, Q.-Q. Kang, H. Zhang,  
L.-S. Long,\* Z. Zheng,\* R.-B. Huang,  
L.-S. Zheng ————— 8627–8631



Chiral Symmetry Breaking by Chemically Manipulating Statistical Fluctuation in Crystallization

**Auf Biegen und Brechen:** Ein Bruch der chiralen Symmetrie bei der Kristallisation intrinsisch chiraler, helicaler Koordinationspolymere gelingt durch die Einführung eines relativ stabilen Intermediats zur chemischen Steuerung der Keimbildungsgeschwindigkeit. Je weniger Kristallcluster gebildet werden, umso stärker ausgeprägt ist die Symmetriebrechung (siehe Bild).





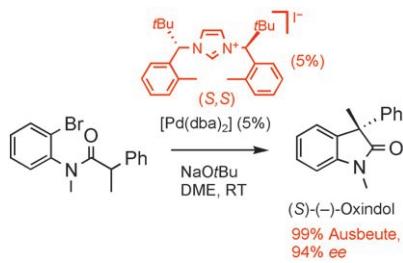
**Kleine Bandlücken:** Eine hocheffiziente reduktive Aromatisierung wandelt eine nichtkonjugierte polymere Vorstufe in ein Butadiin-verknüpftes Anthracen-Homopolymer mit hohem Molekulargewicht um (siehe Schema). Photophysikalische und

elektrochemische Analysen zeigen, dass einige dieser neuen Materialien sowohl in neutralen wie auch in dotierten Zuständen bemerkenswert stabil sind und ungewöhnlich kleine intrinsische Bandlücken aufweisen.

## Konjugierte Polymere

M. S. Taylor, T. M. Swager\* 8632–8635

Poly(anthrylenebutadiynylene)s:  
Precursor-Based Synthesis and Band-Gap Tuning



**Ein Frage der Größe:** Sperrige  $C_2$ -symmetrische N-heterocyclische Carbenliganden bieten stark verbesserte Möglichkeiten für die palladiumkatalysierte asymmetrische intramolekulare  $\alpha$ -Arylierung von Amiden zu Oxindolen (siehe Bild, dba = *trans*, *trans*-Dibenzylidenenaceton), die in hohen Ausbeuten und ausgezeichneter Enantiomerenreinheit gebildet werden.

## Asymmetrische Katalyse

E. P. Kündig,\* T. M. Seidel, Y. Jia,  
G. Bernardinelli 8636–8639

Bulky Chiral Carbene Ligands and Their Application in the Palladium-Catalyzed Asymmetric Intramolecular  $\alpha$ -Arylation of Amides

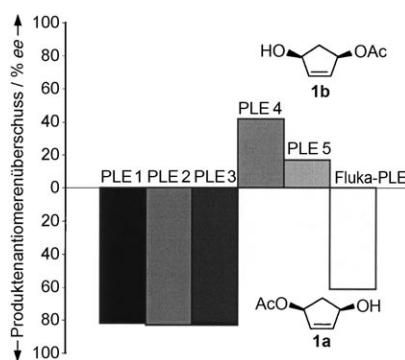


**Exzentrische Kristalle:**  $2 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$  große  $\text{NaI}_3\text{O}_8$ -Einkristalle (siehe Bild) mit azentrischer Struktur wurden hergestellt. Die Kristalle sind bis  $12.5 \mu\text{m}$  lichtdurchlässig, sodass sie die drei atmosphärischen Transparenzfenster abdecken, und sie zeichnen sich durch eine intensive zweite Oberschwingung und einen hohen Schwellenwert gegen optische Schädigung aus.

## Nichtlineare optische Eigenschaften

D. Phanon,  
I. Gautier-Luneau\* 8640–8643

Promising Material for Infrared Nonlinear Optics:  $\text{NaI}_3\text{O}_8$  Salt Containing an Octaoxotriiodate(V) Anion Formed from Condensation of  $[\text{IO}_3]^-$  Ions



**Unterschiedliche Vorlieben:** Eine Reihe von Isoenzymen der Schweineleberesterase (PLE) wurde identifiziert, kloniert und in *E. coli* überexprimiert. Sie unterscheiden sich auffallend in ihrer Enantioselektivität und -präferenz bei der kinetischen Racematspaltung von Acetaten sekundärer Alkohole sowie der Desymmetrisierung von *cis*-3,5-Diacetoxy-cyclopent-1-en zu **1a** und **1b** (Bild: Enantiopräferenz der Isoenzyme und einer kommerziellen PLE-Isoenzym-Mischung).

## Biokatalyse

A. Hummel, E. Brüsehaber, D. Böttcher,  
H. Trauthwein, K. Doderer,  
U. T. Bornscheuer\* 8644–8646

Isoenzyme der Schweineleberesterase zeigen bemerkenswerte Unterschiede in ihrer Enantioselektivität

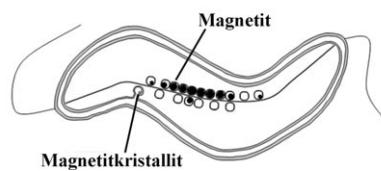
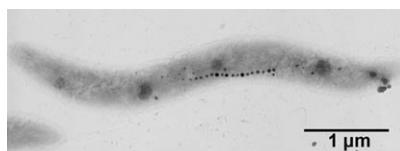


## Biomineralisation

D. Faivre, L. H. Böttger, B. F. Matzanke,  
D. Schüler\* **8647–8652**

Intrazelluläre Magnetitbiomineralisation in Bakterien: ein eigener Stoffwechselweg unter Beteiligung von membran gebundenem Ferritin und einer  $\text{Fe}^{2+}$ -Spezies

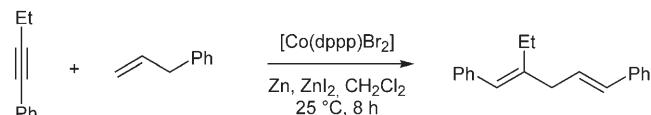
**Magnetische Bakterien:** Bei der Magnetitbildung in magnetotaktischen Bakterien erfolgt die Magnetitbiomineralisation zunächst über eine Copräzipitation der  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen. Anschließend werden kleine Magnetitkristallite in den eingestülpten Magnetosomen, die ihrerseits mit der Zellmembran assoziiert sind, gebildet (siehe Bild). Nach Ablösung der Magnetosomenvesikel von der Zellmembran entwickeln sich die Magnetitkristallite zu reifen Kristallen.



## Homogene Katalyse

G. Hilt,\* J. Treutwein **8653–8655**

Cobalt-katalysierte Alder-En-Reaktion



**Neue Reaktanten – neues Glück!** Ein kostengünstiger Cobalt-Diphosphankomplex katalysiert erstmals mit ausgezeichneter Chemo-, Regio- und Stereo-selektivität die atomökonomische inter-

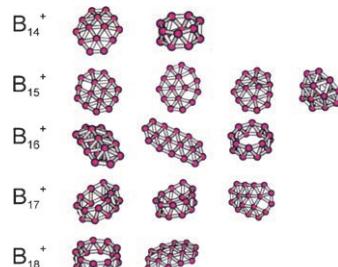
molekulare Alder-En-Reaktion interner Alkine mit terminalen Alkenen (siehe Schema). Als Produkte entstehen funktionalisierte 1,4-Diene in guten Ausbeu-ten.

## Borcluster

E. Oger, N. R. M. Crawford, R. Kelting,  
P. Weis,\* M. M. Kappes,\*  
R. Ahlrichs\* **8656–8659**

Borcluster-Kationen: Übergang von planaren zu zylindrischen Strukturen

**Ab einer bestimmten Größe** liegen Borcluster nicht mehr bevorzugt planar, sondern zylindrisch vor. Eine Kombination aus experimenteller Bestimmung von Stoßquerschnitten und Dichtefunktionalrechnungen ergab, dass der Übergang von planaren zu zylindrischen Strukturen für Borcluster-Kationen bei  $\text{B}_{16}^+$  stattfindet. Das Bild zeigt einige der untersuchten Strukturen mit globalen Minima links und energetisch höher liegenden Isomenen in den folgenden Spalten.

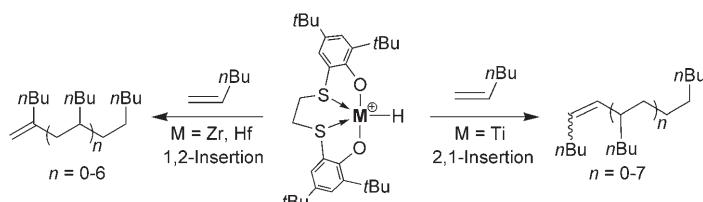


## Oligomerisationskatalyse

B. Lian, K. Beckerle, T. P. Spaniol,  
J. Okuda\* **8660–8663**

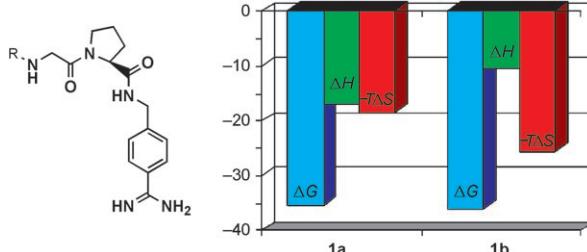


Regioselektive Oligomerisation von 1-Hexen mit kationischen Bis(phenolato)-Metallkatalysatoren der Gruppe 4: Umschaltung zwischen 1,2- und 2,1-Insertion



**Wechselhafte Katalyse:** Kationische Bis(phenolato)-Metallkomplexe der Gruppe 4 katalysieren effizient die Oligomerisation von 1-Hexen. Während mit dem Titankomplex Oligo(1-hexene) ent-

stehen, die aus einer 2,1-Insertion des 1-Hexens resultieren, katalysieren die Zirconium- und Hafniumkomplexe eine 1,2-Insertion (siehe Schema).



**Kleine Änderungen – große Wirkung:** Zwei Thrombin-Inhibitoren (siehe Formel; R = Cyclopentyl (**1a**) oder Cyclohexyl (**1b**)) wurden thermodynamisch und durch Computermethoden charakterisiert, um ihre identische Bindungsaffinität

zu erklären. Die nahezu gleiche freie Enthalpie wird erstaunlicherweise durch unterschiedliche enthalpische und entropische Beiträge erhalten (siehe Diagramm).



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

## Wirkstoffdesign

C. Gerlach, M. Smolinski, H. Steuber,  
C. A. Sottriffer, A. Heine, D. G. Hangauer,  
G. Klebe\* **8664–8667**

Thermodynamisches Inhibitionsprofil eines Cyclopentyl- und eines Cyclohexylderivats gegenüber Thrombin: gleich, jedoch aus unterschiedlichem Grund

**Angewandte** DISCOVER SOMETHING GREAT

„Hot Papers“ werden von der Redaktion wegen ihrer Bedeutung für ein aktuelles Gebiet der Chemie ausgewählt. Eine Vorschau mit den Inhaltsverzeichnisseinträgen 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.



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

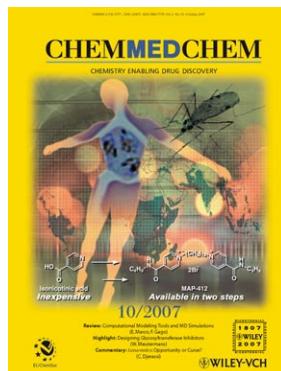
## Service

**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten** **8474–8475**

**Stichwortregister** **8668**

**Autorenregister** **8669**

**Vorschau** **8671**



Weitere Informationen zu  
*ChemMedChem*  
finden Sie auf  
[www.chemmedchem.org](http://www.chemmedchem.org)