



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

D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. N. Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin\*  
**Copper(II)-Superoxo Complex Reactions Lead to C–H and O–H Substrate Oxygenations; Modeling Copper-Monooxygenase C–H Hydroxylation**

K. Tanaka, T. Masuyama, K. Hasegawa, T. Tahara, H. Mizuma, Y. Wada, Y. Watanabe, K. Fukase\*  
**A Submicrogram-Scale Protocol for Biomolecule-Based PET Imaging via Rapid  $6\pi$  Azaelectrocyclization: Visualization of Sialic Acid Dependent Circulatory Residence of Glycoproteins**

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\*  
**Metallation 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**

## Autoren

P. Sautet und S. Z. Zard erhalten  
CNRS-Silbermedaillen **8694** Bristol-Myers-Squibb-Preis an  
J. W. Bode **8694**

H. J. Reich mit Arfvedson-Schlenk-Preis  
geehrt **8694**

## Bücher

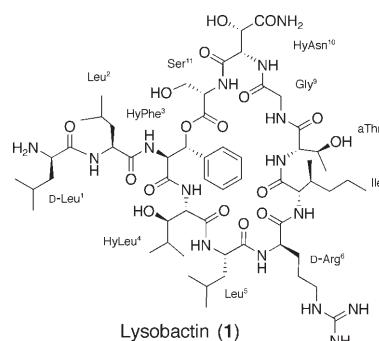
Materials in Eighteenth-Century Science Ursula Klein, Wolfgang Lefèvre  
Deshalb ist mir um meinen Ruhm nicht Elena Roussanova

rezensiert von B. Kahr **8696**  
rezensiert von K. Möckel **8697**

## Highlights

### Depsipeptide

**Im Wettlauf mit der Natur:** Lysobactin (**1**) ist ein natürliches cyclisches depsipeptid mit stark antibiotischer Wirkung gegen Vancomycin-resistente Enterokokken sowie gegen Methicillin-resistente Stämme von *Staphylococcus aureus*. Vor kurzem wurden zwei Totalsynthesen von **1** beschrieben, die weitere chemische Modifikationen seiner Struktur und einen tieferen Einblick in den Wirkmechanismus ermöglichen sollten.



J.-M. Campagne\* **8700–8704**

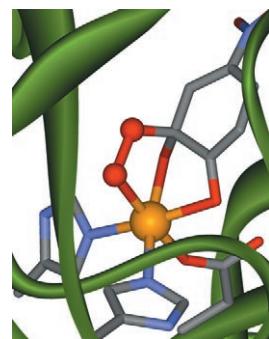
Totalsynthesen von Lysobactin  
(Katanosin B)

## Strukturbiochemie

J. P. Emerson, E. R. Farquhar,  
L. Que, Jr.\* **8705–8708**

„Schnappschüsse“ von Strukturen entlang der Reaktionswege von Nicht-Häm-Eisenenzymen

**Röntgenkristallographische Untersuchungen** an zwei Nicht-Häm-Eisenenzymen (siehe Bild: orange Fe, rot O, blau N), die an der Sauerstoffaktivierung und der Superoxid-Entgiftung beteiligt sind, lieferten Erkenntnisse über Intermediate und deren Reaktionswege. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen und ihre mechanistische Bedeutung werden diskutiert.

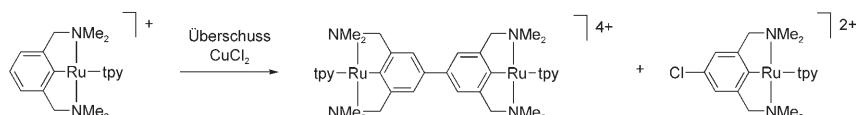


## Aufsätze

### Synthesemethoden

M. Gagliardo, D. J. M. Snelders,  
P. A. Chase, R. J. M. Klein Gebbink,  
G. P. M. van Klink,  
G. van Koten\* **8710–8726**

Organische Umsetzungen an metallorganischen σ-Aryl-Komplexen



**An der richtigen Stelle:** Umsetzungen an metallorganischen σ-Aryl-Komplexen bergen großes Potenzial für die organische Synthese. Besonderes Augenmerk gilt Reaktionen, die eine einfache Modifizierung leicht zugänglicher metallorgani-

scher Verbindungen ermöglichen. Diese lassen sich in zwei Kategorien einteilen: elektrophile aromatische Substitutionen und metallvermittelte C-C-Kupplungen (siehe Beispiele im Schema).

## Zuschriften

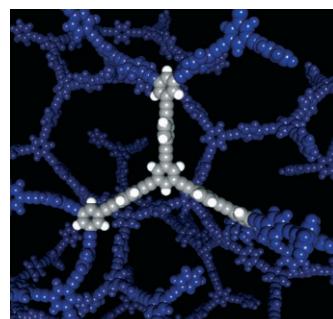
### Mikroporöse Polymere

J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood,  
N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson,  
A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky,  
Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper\* **8728–8732**



Conjugated Microporous Poly(aryleneethynylene) Networks

**Starre Drahtnetze:** Konjugierte mikroporöse Polymernetzwerke sind durch Sono-gashira-Hagihara-Kupplung zugänglich. Obwohl diese Materialien amorph sind, können Mikroporen- und Oberflächengröße über die Länge der Phenylmethinen-Streben eingestellt werden (siehe Bild; das Netzwerk ist blau dargestellt, und ein 1,3,5-substituiertes Benzol, das als Knoten dient, mit drei daran gebundenen Streben ist hervorgehoben; C grau, H weiß).

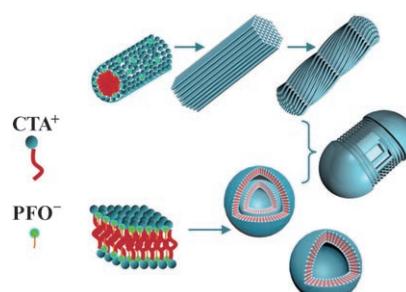


### Selbstorganisation

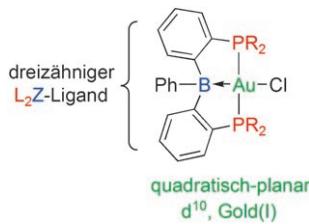
S. Yang, X. F. Zhou, P. Yuan, M. Yu, S. Xie,  
J. Zou, G. Q. Lu, C. Z. Yu\* **8733–8736**



Siliceous Nanopods from a Compromised Dual-Templating Approach



**Wie ein Seidenraupen-Kokon:** Silicatische Nanostrukturen, die mit ihren inneren Mehrfachschalen und äußereren hochorientierten Nanokanälen den Kokons der Seidenraupe ähneln, wurden durch simultane Vesikel-Templatierung und Flüssigkristall-Templatmethoden synthetisiert (siehe Bild). CTA<sup>+</sup> = Cetyltrimethylammonium; PFO<sup>-</sup> = Perfluoroctanoat.



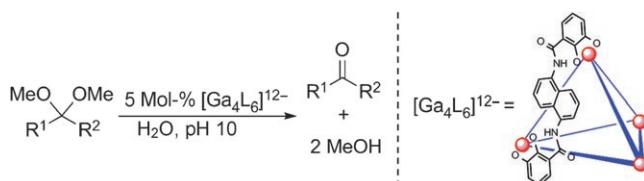
**Liganden sind Gold wert:** Die Koordination von ambiphilen Diphenylboran-Liganden an AuCl ergibt ungewöhnliche quadratisch-planare Gold(I)-Komplexe. NBO-Analysen und  $^{197}\text{Au}$ -Mößbauer-Spektroskopie geben Aufschluss über die Eigenschaften der Gold→Boran-Wechselwirkung.

## Goldkomplexe

M. Sircoglou, S. Bontemps, M. Mercy,  
N. Saffon, M. Takahashi, G. Bouhadir,  
L. Maron,\* D. Bourissou\* — **8737–8740**



Transition-Metal Complexes Featuring Z-Type Ligands: Agreement or Discrepancy between Geometry and  $d^n$  Configuration?



**Schutzlos ausgeliefert:** Die Acetalgruppe ist eine häufig genutzte Schutzgruppe für Aldehyde und Ketone, da sie leicht einge-führt werden kann und in neutraler oder basischer Lösung stabil ist. Ein selbstor-

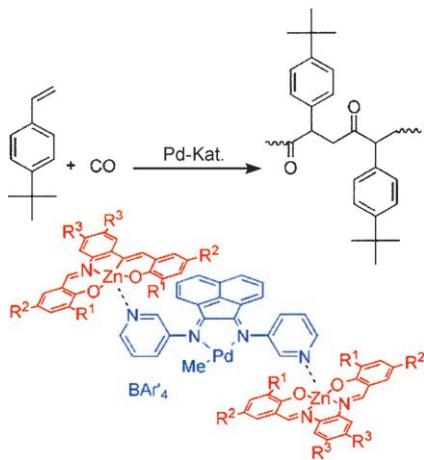
ganisiertes supramolekulares Aggregat wird beschrieben, das die Hydrolyse von Acetalen und Ketalen unter basischen Bedingungen katalysiert (siehe Schema).

## Supramolekulare Katalyse

M. D. Pluth, R. G. Bergman,\*  
K. N. Raymond\* — **8741–8743**



Catalytic Deprotection of Acetals in Basic Solution with a Self-Assembled Supramolecular „Nanozyme“



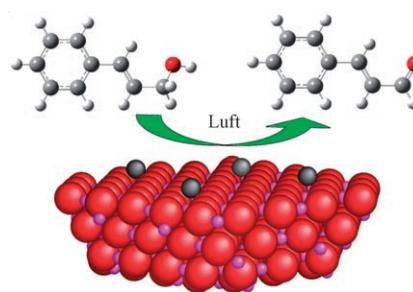
**In der Zink-Zange:** Palladiumkomplexe von 3-Pyridyl-bian (siehe Schema, blau) sind aktive Katalysatoren für die Copolymerisation von CO mit 4-*tert*-Butylstyrol – vorausgesetzt, sie werden von zwei Zink-Salphen-Einheiten flankiert (rot). Durch Wahl dieser peripheren Einheiten gelingt es, die katalytischen Eigenschaften gezielt einzustellen.

## Supramolekulare Katalysatoren

J. Flapper, J. N. H. Reek\* — **8744–8746**



Templated Encapsulation of Pyridyl-Bian Palladium Complexes: Tunable Catalysts for CO/4-*tert*-Butylstyrene Copolymerization



**Pd-Atome kommen alleine zurecht:** Maßgeschneiderte Heterogenkatalysatoren bieten sich als saubere Alternative für regioselektive Transformationen an. Ein mesoporöser Aluminiumoxidträger stabilisiert einzeln verteilte Pd<sup>II</sup>-Zentren an der Oberfläche (siehe Bild, C hellgrau, O rot, Pd dunkelgrau, Al violett, H weiß) und verbessert dadurch drastisch die Leistungsfähigkeit bei der selektiven aeroben Oxidation von Alkoholen.

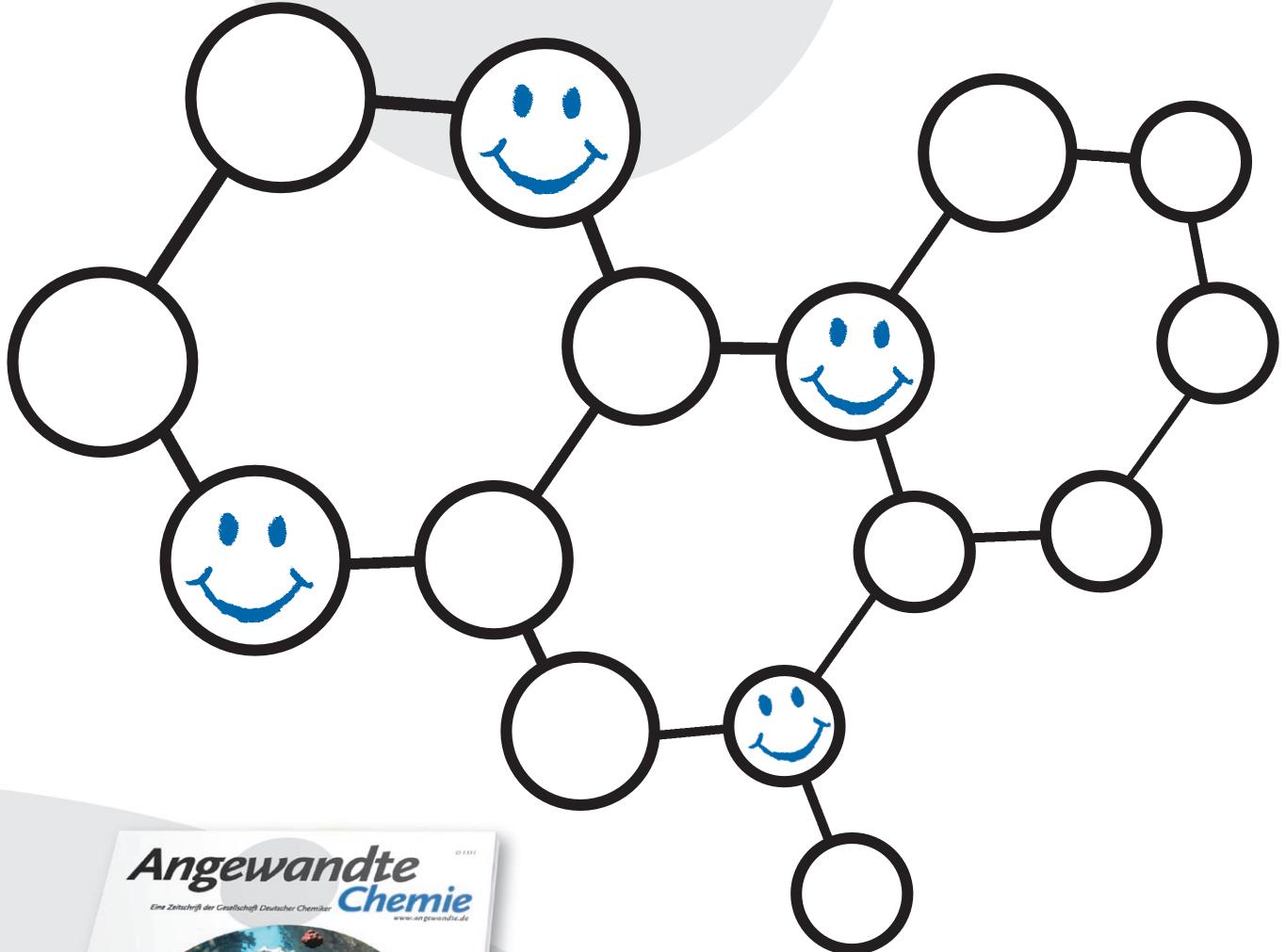
## Heterogene Katalyse

S. F. J. Hackett, R. M. Brydson,  
M. H. Gass, I. Harvey, A. D. Newman,  
K. Wilson, A. F. Lee\* — **8747–8750**



High-Activity, Single-Site Mesoporous Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Selective Aerobic Oxidation of Allylic Alcohols

# Unglaublich leserfreundlich!



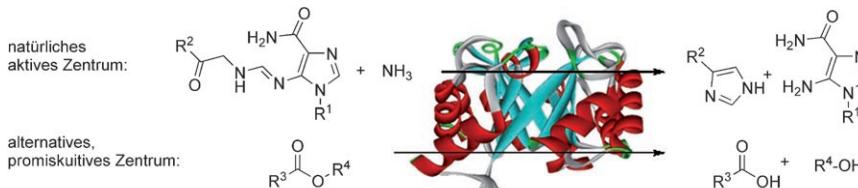
Ein neugierig machendes und ästhetisch ansprechendes Titelbild, ein den Schnellleser informierendes, übersichtliches Inhaltsverzeichnis sowie sorgfältig ausgewählte und kompetent redigierte Beiträge verleihen der *Angewandten Chemie* ihren einzigartigen Charakter. Acht deutschsprachige und zehn englischsprachige 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](http://www.angewandte.de)

 WILEY-VCH



**Reaktion an anderer Stelle:** Promiskutive Enzyme sind in der Lage, grundsätzlich voneinander verschiedene chemische Umwandlungen zu katalysieren. Erstmals

wird nun gezeigt, dass eine promiskutive Enzymkatalyse auch außerhalb der natürlichen Bindungstasche des Enzyms ablaufen kann (siehe Schema).

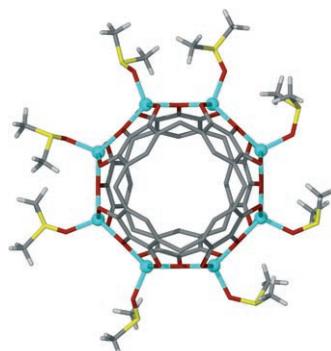
### Promiskutive Enzyme

A. Taglieber, H. Höbenreich,  
J. D. Carballera, R. J. G. Mondière,  
M. T. Reetz\* **8751–8754**

Alternate-Site Enzyme Promiscuity



**Nicht nur drinnen:** Ein beliebig gewählter Gast, der in eine achtkernige Zink-gesäumte molekulare Pyrogallol[4]aren-Kapsel eingeschlossen ist, kann über Liganden austausch als Reporter für die elektronische Kommunikation zwischen dem Äußeren und dem Inneren der Kapsel fungieren.



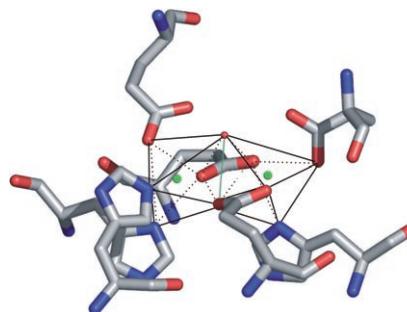
### Wirt-Gast-Chemie

N. P. Power, S. J. Dalgarno,  
J. L. Atwood\* **8755–8758**

Guest and Ligand Behavior in Zinc-Seamed Pyrogallol[4]arene Molecular Capsules



**Ortsgerichtete Mutagenese** wurde zur Untersuchung der Ligandsphäre und Geometrie eines neuartigen zweikernigen Mangan-Biokatalysators verwendet (siehe Bild; Mn grün, C grau, O rot, N blau), der auf hoch spezifische Weise Amino- zu Nitrogruppen oxidiert. Die Beteiligung von Mn am Katalysevorgang und an der Radikalbildung wurde durch EPR-Spektroskopie zweifelsfrei belegt.



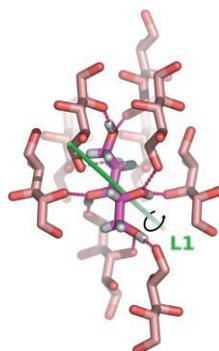
### Biokatalyse

R. Winkler, G. Zocher, I. Richter,  
T. Friedrich, G. E. Schulz,  
C. Hertweck\* **8759–8762**

A Binuclear Manganese Cluster That Catalyzes Radical-Mediated N-Oxygenation



**Moleküle in Bewegung:** Von den beiden diastereomeren Pentosen Ribit und Xylit hat das höher schmelzende Ribit (siehe Bild: O rot, H weiß) die geringere Dichte. Hochaufgelöste Beugungsdaten zeigen, dass dies auf einen Entropieeffekt zurückzuführen ist, der auf einer unterschiedlichen Vibrationsbewegung L1 beruht. Berechnete Entropien im Festzustand bestätigen die Ergebnisse kalorimetrischer Messungen.



### Kristallstrukturvorhersage

A. Ø. Madsen, S. Larsen\* **8763–8767**

Insight into Solid-State Entropy from Diffraction Data

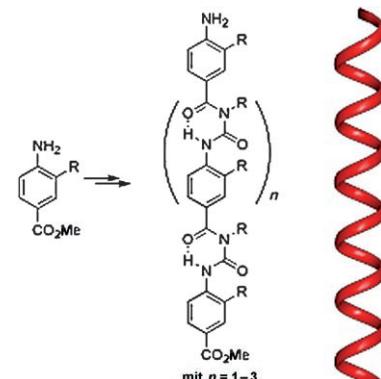


## Foldamere

J. M. Rodriguez,  
A. D. Hamilton\* **8768–8771**

Benzoylurea Oligomers: Synthetic Foldamers That Mimic Extended  $\alpha$  Helices

**Nicht zu kurz und wellig:** Ein neues Benzoylharnstoff-Foldamergerüst nimmt bevorzugt eine durch intramolekulare Wasserstoffbrücken bestimmte lineare Konformation ein (Bildmitte). Die funktionellen Gruppen R stehen ähnlich wie in einer  $\alpha$ -Helix auf Lücke. Iterative Synthese und Variation der funktionellen Gruppen führt zu Strukturen mit Längen ähnlich denen natürlicher  $\alpha$ -Helices (rechts).

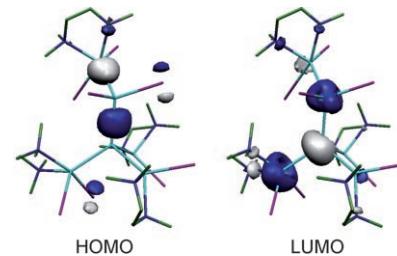


## Clusterverbindungen

S. P. Green, C. Jones,\*  
A. Stasch **8772–8775**

„Dissolution“ of Indium(I) Iodide: Synthesis and Structural Characterization of the Neutral Indium Sub-Halide Cluster Complex  $[In_6I_8(tmeda)_4]$

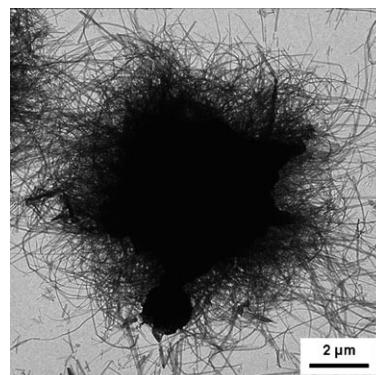
**In ist „in“:** Durch „Auflösen“ von Indium(I)-iodid in Mischungen von tmeda und Toluol entstand der Titelkomplex  $[In_6I_8(tmeda)_4]$ , der dank seiner Beständigkeit und Löslichkeit in Toluol als alternative Ausgangsverbindung für Synthesen mit InI in Frage kommt. Die Ergebnisse von DFT-Studien (siehe Bild) deuten an, dass das tiefe Rotorange des Clusters auf metallzentrierte  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Elektronenübergänge zurückzuführen ist. tmeda =  $N,N,N',N'$ -Tetramethylethyldiamin.



## Kristalline Nanostrukturen

A. L. Demirel,\* M. Meyer,  
H. Schlaad\* **8776–8778**

Formation of Polyamide Nanofibers by Directional Crystallization in Aqueous Solution

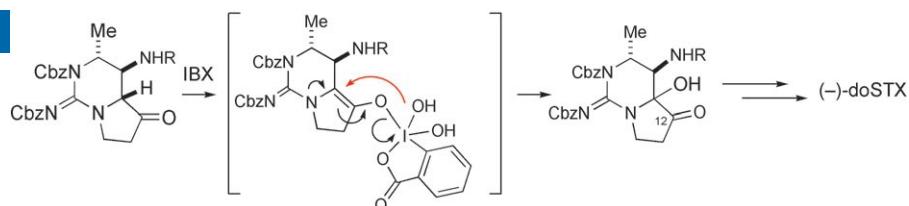


**Sphärisch verflochten:** Die Temperung einer verdünnten wässrigen Lösung von Poly(2-isopropyl-2-oxazolin) bei Temperaturen über dem Trübungspunkt führt zur Bildung eines Koagulats aus kristallinen Nanofasern (siehe Mikroskopaufnahme). Die gerichtete Kristallisation, die unterhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers von 65 °C stattfindet, wird durch hydrophobe und dipolare Wechselwirkungen in Verbindung mit einem Solvationseffekt vermittelt.

## Alkaloidsynthese

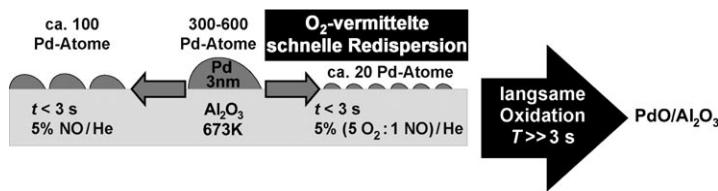
O. Iwamoto, H. Koshino, D. Hashizume,  
K. Nagasawa\* **8779–8782**

Total Synthesis of (–)-Decarbamoyl-oxy saxitoxin



**Eine generelle Synthesestrategie** für Saxitoxin-Derivate wird am Beispiel der effizienten Synthese von (–)-Decarbamoyl-oxy saxitoxin ((–)-doSTX) beschrieben. Dieser vermutliche Enantiomer des Naturstoffs wurde nach 17 Stufen in 10%

Gesamtausbeute erhalten. Schlüsselschritte waren eine diastereoselektive 1,3-dipolare Cycloaddition und eine direkte Oxidation mit o-Iodoxybenzoësäure (IBX; siehe Schema, Cbz = Benzyloxycarbonyl).



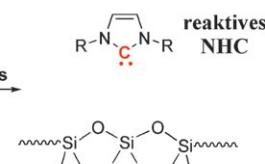
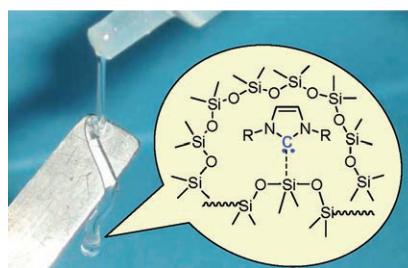
**Schnell wieder in Lösung:** Die schnelle und reversible Dispersion von Palladium-nanopartikeln verläuft sichtlich leichter, wenn Sauerstoffgas während des Oxidationsschritts im Redoxzyklus vorhanden ist. Bei 673 K werden die Nanopartikel

noch schneller dispergiert als oxidiert, da hierfür zunächst eine signifikante Änderung von Größe oder Morphologie erfolgen müsste. Katalysatordispersion und -sintern können somit durch dynamische Rohmaterialzufuhr gesteuert werden.

## Nanopartikel

M. A. Newton,\* C. Belver-Coldeira,  
A. Martínez-Arias,  
M. Fernández-García\* **8783–8785**

„Oxidationless“ Promotion of Rapid Palladium Redispersion by Oxygen during Redox CO/(NO+O<sub>2</sub>) Cycling



## Verkapselte reaktive Gruppen

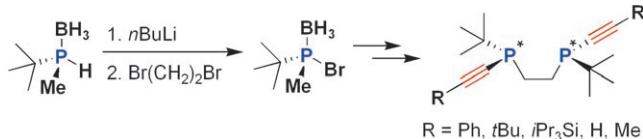
F. Bonnette, T. Kato, M. Destarac,  
G. Mignani, F. P. Cossío,  
A. Baceiredo\* **8786–8789**

Encapsulated N-Heterocyclic Carbenes in Silicones without Reactivity Modification



**Von der Leine gelassen:** Luft- und feuchtigkeitsempfindliche N-heterocyclische Carbene (NHCs) können in schützenden Siliconmedien gehandhabt und gelagert

werden. Rechnungen zufolge minimiert eine schwache Wechselwirkung mit Lewis-säuren Zentren die Zersetzung der NHCs, ohne deren Reaktivität zu beeinträchtigen.



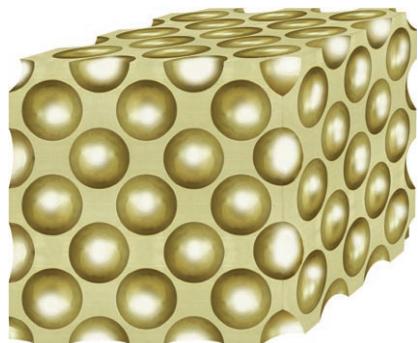
**Eine Bandbreite von asymmetrischen Umwandlungen** wird durch Übergangsmetallkomplexe der Titelliganden mit exzellenten Enantioselektivitäten katalysiert. Die Liganden, die nacheinander in Rh-katalysierten Hydrierungen und Rh-

oder Pd-katalysierten C-C-Kupplungen eingesetzt wurden, wurden durch nucleophile Substitution von (*R*)-(Brom(*tert*-butyl)methylphosphanyl)boran synthetisiert (siehe Schema).

## Asymmetrische Katalyse

T. Imamoto,\* Y. Saitoh, A. Koide, T. Ogura,  
K. Yoshida **8790–8793**

Synthesis and Enantioselectivity of P-Chiral Phosphine Ligands with Alkynyl Groups



**Sag’ „Cheese“:** Mitglieder einer neuen Feststoffklasse mit weit varierbarer Zusammensetzung haben eine nahezu identische Kristallstruktur, die in der gewählten Darstellung an Emmentaler Käse erinnert. Die annähernd sphärischen Hohlräume der Struktur können ungefähr 200 Wassermoleküle aufnehmen; sie entstehen durch eine Kante-Fläche-Zusammenlagerung von zwölf Fluoren-einheiten zu fast kugelförmigen Clustern.

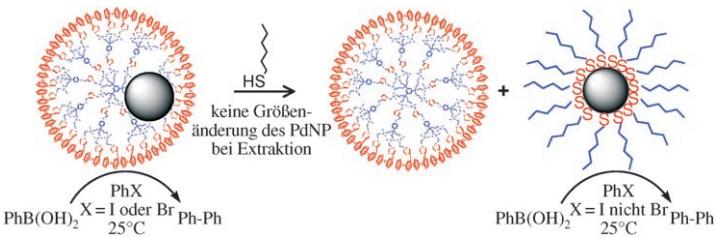
## Metallosupramolekulare Komplexe

B. F. Abrahams,\* N. J. Fitzgerald,  
R. Robson\* **8794–8797**

An Extensive Class of Solids Full of Holes Large Enough To Enclose over 200 Molecules of H<sub>2</sub>O

## Nanopartikelkatalyse

A. K. Diallo, C. Ornelas, L. Salmon,  
J. Ruiz Aranzaes, D. Astruc\* **8798–8802**

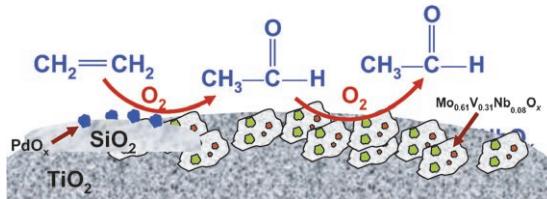


„Homeopathic“ Catalytic Activity and Atom-Leaching Mechanism in Miyaura-Suzuki Reactions under Ambient Conditions with Precise Dendrimer-Stabilized Pd Nanoparticles

**Drei Generationen** ( $G_0$ ,  $G_1$ ,  $G_2$ ) von dendrimerstabilisierten Pd-Nanopartikeln (PdNPs) wurden durch Klickchemie synthetisiert. Sie katalysieren Suzuki-Reaktionen von  $\text{PhX}$  ( $X = \text{I}$  oder  $\text{Br}$ ) bei  $25^\circ\text{C}$ , wobei die katalytische Aktivität mit sinkender Konzentration steigt. Der  $G_0$ -Katalysator liefert eine Umsatzzahl von 540 000 bei 1 ppm an Pd-Atomen, und die Extraktion der PdNPs mit Alkanthiolen führt zu robusten Suzuki-Katalysatoren, die ausschließlich  $\text{PhI}$  umsetzen (siehe Schema).

## Heterogene Katalyse

X. Li, E. Iglesia\* **8803–8806**



Synergistic Effects of  $\text{TiO}_2$  and Palladium-Based Cocatalysts on the Selective Oxidation of Ethene to Acetic Acid on Mo–V–Nb Oxide Domains

**Palladium gibt Gas:** Die Fällung von Mo–V–Nb–Oxiden in Gegenwart von kolloidalem  $\text{TiO}_2$  führt zu fein verteilten, aktiven Strukturen für die Oxidation von Ethen zu Essigsäure. Zugemischte Palladiumcluster auf einem Träger (< 0.05 Gew.-%)

katalysieren die Bildung von Acetaldehydzwischenstufen. Mit diesem System gelingt die beispiellos schnelle und selektive Synthese von Essigsäure aus Ethen und  $\text{O}_2$ .

## Nanopartikel

J. G. Moore, E. J. Lochner,  
A. E. Stiegman\* **8807–8809**

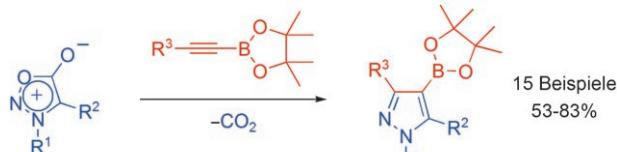


Unusual Nanoparticle Structures from the Silica Sol–Gel-Mediated Self-Assembly of a Prussian-Blue Analogue and the Formation of Templated Graphite Regions

**Kohlenstoff hinter Glas:** Nanopartikelstrukturen entstehen durch Gelieren einer Siliciumoxid-Sol-Gel-Lösung und Abscheidung des Preußischblau-Analogs  $\text{K}_1\text{Ni}^{\text{II}}\gamma[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  in der Sol-Gel-Lösung. Das Kalzinieren des so erhaltenen Nanopartikelglases zerstört den Komplex. Dieser Prozess hinterlässt Hohlräume im Siliciumdioxid, entlang deren Längsseite sich Graphitkristalle abscheiden.

## Cycloadditionen

D. L. Browne, M. D. Helm, A. Plant,  
J. P. A. Harrity\* **8810–8812**

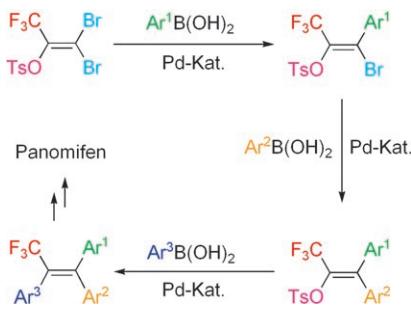


A Sydnone Cycloaddition Route to Pyrazole Boronic Esters

**Aus Dipol wird Diazol:** Eine direkte und regioselektive Route zu funktionalisierten Pyrazolboronsäureestern verläuft über die Cycloaddition von Alkinylboronaten an

Sydnone. Die Produkte können beispielsweise durch Suzuki-Kupplung oder N-Entschützung modifiziert werden, was ihren Nutzen für Synthesen unterstreicht.

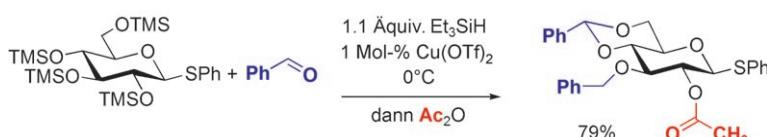
**Wie es euch gefällt:** Drei palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen mit Arylboronsäuren überführen 1,1-Dibrom-3,3,3-trifluor-2-tosyloxypropen in  $\text{CF}_3$ -substituierte Triarylethene (siehe Schema). Die  $\text{CF}_3$ -Gruppe ist entscheidend für die hohe Z-Selektivität der ersten Kupplungsreaktion, des Schlüsselschritts in diesem Prozess. Durch Verändern der Reihenfolge der Arylboronsäurezugabe ist jedes gewünschte Stereoisomer zugänglich.



## Kreuzkupplungen

Y. Takeda, M. Shimizu,\*  
T. Hiyama \_\_\_\_\_ 8813–8815

Straightforward Synthesis of  $\text{CF}_3$ -Substituted Triarylethenes by Stereoselective Threefold Cross-Coupling Reactions



## Kohlenhydrate

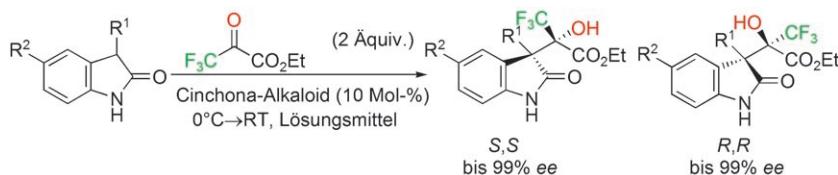
A. Français, D. Urban,  
J.-M. Beau\* \_\_\_\_\_ 8816–8819

Tandem Catalysis for a One-Pot Regioselective Protection of Carbohydrates: The Example of Glucose



**Die Abstimmung der Bedingungen** für eine Tandemreaktion unter Verwendung eines einzigen Katalysators in einem einzigen Reaktionsgefäß führte zu Kohlenhydratbausteinen mit unterschiedlichen

Schutzgruppenmustern (siehe Bild). Dies eröffnet einen wesentlich leichteren Zugang zu Oligomeren, wie anhand des schnellen Aufbaus eines Trisaccharids veranschaulicht wird.



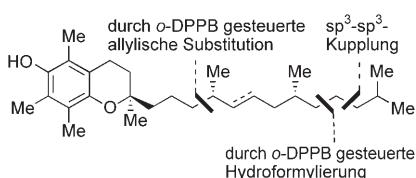
**Nach Belieben:** Pseudoenantiomere Cinchona-Alkaloide katalysieren die hoch diastereo- und enantioselektive Titelreaktion und bieten Zugang zu beiden Enantiomeren des Produkts in hohen Ausbeuten (siehe Schema). Eines der beiden

benachbarten quartären Kohlenstoffstereozentren, die auf diesem Weg eingeführt werden können, ist ein pharmazeutisch wichtiges tertiäres  $\alpha$ -Trifluormethylalkohol-Zentrum.  $R^1 = \text{Alkyl}$ ;  $R^2 = \text{H}, \text{Me}$ .

## Asymmetrische Katalyse

S. Ogawa, N. Shibata,\* J. Inagaki,  
S. Nakamura, T. Toru,\*  
M. Shiro \_\_\_\_\_ 8820–8823

Cinchona-Alkaloid-Catalyzed Enantioselective Direct Aldol-Type Reaction of Oxindoles with Ethyl Trifluoropyruvate



**Der direkte Weg:** Eine effiziente Substratkontrolle wurde in der enantioselektiven Totalsynthese von  $(R,R,R)$ - $\alpha$ -Tocopherol genutzt. Hierbei steuert eine einzige *ortho*-Diphenylphosphanylbenzoat-Gruppe (o-DPPB) die Stereoselektivität der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung und der allylischen Substitution im Fragmentkupplungsschritt (siehe Strukturformel).

## Totalsynthese

C. Rein, P. Demel, R. A. Outten,  
T. Netscher, B. Breit\* \_\_\_\_\_ 8824–8827

Reagent Directing Group Controlled Organic Synthesis: Total Synthesis of  $(R,R,R)$ - $\alpha$ -Tocopherol

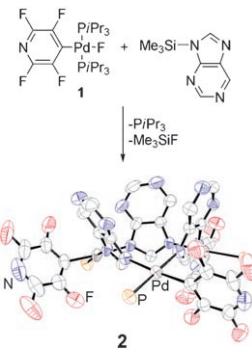


## Fluorierte Makrocyclen

A. Steffen, T. Braun,\* B. Neumann,  
H.-G. Stammler ————— 8828–8832

Palladium Fluoro Complexes: Useful Tools To Access Organometallic Metallamacrocycles

**Mit Fluor zum Erfolg:** Palladiumfluorkomplexe öffnen einen neuen Zugang zu Metallamakrocyclen. Die Vorstufe **1** reagiert mit den 1-Trimethylsilyl-Derivaten von Imidazol, 2-Phenylimidazol oder Purin (siehe Schema) zu neutralen Molekülen wie der kelchförmigen Verbindung **2** (siehe Molekülstruktur, *iPr*-Gruppen wurden weggelassen), die zu den seltenen neutralen Organometallamakrocyclen zählen und keine reduktive Eliminierung unter C-N-Verknüpfung eingehen.

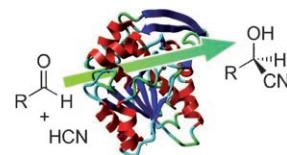


## Enzymkatalyse

J. Andexer, J. von Langermann, A. Mell,  
M. Bocola, U. Kragl,\* T. Eggert,\*  
M. Pohl\* ————— 8833–8835

Eine R-selektive Hydroxynitril-Lyase aus *Arabidopsis thaliana* mit  $\alpha/\beta$ -Hydrolase-Faltung

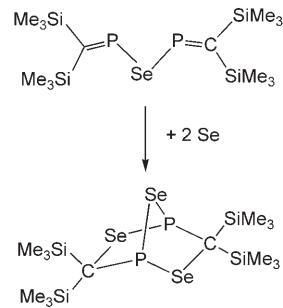
**Faltung und Selektivität:** In der nichtcytogenen Pflanze *Arabidopsis thaliana* wurde eine neue Hydroxynitril-Lyase entdeckt, kloniert und charakterisiert. Das Enzym ist aus rekombinanter Quelle leicht verfügbar, hat ein breites Substratspektrum und setzt aliphatische und aromatische Aldehyde ebenso wie Ketone enantioselektiv zu *R*-Cyanhydrinen um.



## $P_2C_2S_3$ -Norbornane

W.-W. du Mont,\* T. Gust, J. Mahnke,  
R. M. Birzoi, L. Barra, D. Bugnariu,  
F. Ruthe, C. Wismach, P. G. Jones,  
K. Karaghiosoff, L. Nyulászi,  
Z. Benkő ————— 8836–8839

Von 2,4-Diphospha-3-thia- und -3-selenapentadienen [ $(Me_3Si)_2C=P_2E$ ] zu Heteronorbornan-Käfigen

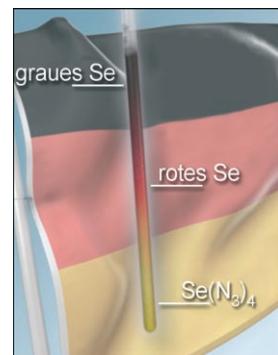


**Mit 2 Äquivalenten Selen oder Schwefel** entstehen aus 2,4-Diphosphapentadien-Derivaten  $(R_2C=P)_2E$  ( $R = Me_3Si$ ,  $E = S$ ,  $Se$ ) überraschenderweise Heteronorbornane  $(R_2CP)_2E_3$  (siehe Schema). Quanten-chemische Rechnungen an Modellverbindungen ( $R = H_3Si$ ,  $E = S$ ) und am realen System belegen, dass der  $(R_2CP)_2S_3$ -Käfig aus einem hypothetischen Bisthiaphosphiran in einer Sequenz von C-S- und P-S-Spaltungen und erneuten Verknüpfungen hervorgeht. Dabei wird auch ein offenkettiges Intermediat des Typs  $S=P^{III}CR_2SP^V(=S)=CR_2$  durchlaufen.

## Polyazide

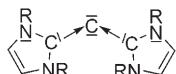
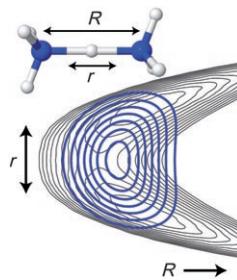
T. M. Klapötke,\* B. Krumm, M. Scherr,  
R. Haiges, K. O. Christe\* ————— 8840–8845

Die binären Selen(IV)-azide  $Se(N_3)_4$ ,  $[Se(N_3)_5]^-$  und  $[Se(N_3)_6]^{2-}$



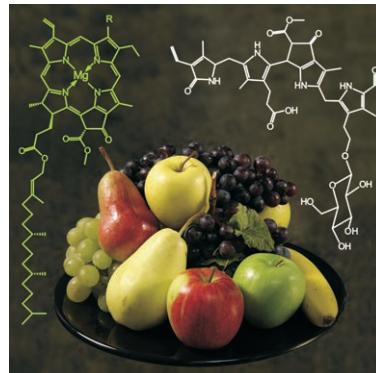
**Schwarz, Rot, Gold:** Die Reaktion von  $SeF_4$  mit  $Me_3SiN_3$  bei niedrigen Temperaturen führt zur Bildung des ersten binären Selen(IV)-azids  $Se(N_3)_4$ . Die Zersetzung im NMR-Röhrchen zeigt die Farben von grauem Selen, rotem Selen und dem gewünschten gelben Selentetraazid. Die Reaktionen von  $[SeF_5]^-$  und  $[SeF_6]^{2-}$  mit  $Me_3SiN_3$  liefern die entsprechenden Polyazidoselenite  $[Se(N_3)_5]^-$  und  $[Se(N_3)_6]^{2-}$ . Alle Verbindungen sind extrem temperaturempfindlich.

**Auf die Nullpunktsenergie kommt es an:**  
In starken Wasserstoffbrücken mit niedriger Energiebarriere kommt es aufgrund quantenmechanischer Effekte zu einer strukturellen Symmetrisierung (siehe Bild). Dies führt gemeinsam mit der ausgeprägten Anharmonizität der Schwingungsbewegung zu charakteristischen IR-Spektren im Bereich unterhalb von  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Durch Kombination zweier experimenteller Techniken und anharmonischer quantenmechanischer Rechnungen wird hier das IR-Spektrum für die Protonenbewegung in  $\text{N}_2\text{H}_7^+$  aufgeklärt.



**Quantenchemische Rechnungen** liefern eindeutige Belege, dass die experimentell noch unbekannten Carbodicarbene  $\text{C}(\text{NHC})_2$  ( $\text{NHC}=\text{N}$ -heterocyclischer Carbenligand; Beispiel siehe Bild) eine präparativ zugängliche Klasse von Molekülen mit zweibindigem Kohlenstoff(0) sind, die als sehr starke Nucleophile und sehr starke Basen wirken und interessante Eigenschaften als Liganden in Übergangsmetallkomplexen aufweisen sollten.

**An apple a day keeps the doctor away:**  
Dieses alte Sprichwort könnte eine neue Bedeutung bekommen. Beim Abbau von Chlorophyll in reifenden Äpfeln und Birnen entstehen nichtfluoreszente tetrapyrrolische Chlorophyll-Kataboliten (NCCs), die sich als identisch mit NCCs aus Blättern herausstellten. Die NCCs erwiesen sich als wirksame Antioxidantien.



## IR-Spektroskopie starker H-Brücken

K. R. Asmis,\* Y. Yang, G. Santambrogio, M. Brümmer, J. R. Roscioli, L. R. McCunn, M. A. Johnson,\* O. Kühn\* — **8846–8849**

Gasphasen-Infrarotspektroskopie und mehrdimensionale quantenmechanische Rechnungen zum protonierten Ammoniakdimer  $\text{N}_2\text{H}_7^+$



## Carbodicarbene

R. Tonner, G. Frenking\* — **8850–8853**

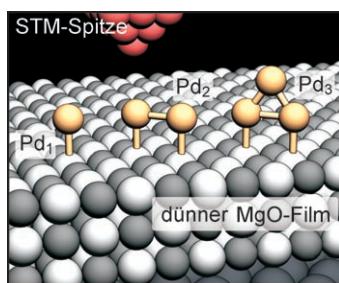
$\text{C}(\text{NHC})_2$ : zweibindige Kohlenstoff(0)-Verbindungen mit N-heterocyclischen Carbenliganden – theoretische Belege für eine Molekülklasse mit vielversprechenden Eigenschaften



## Chlorophyll-Abbau

T. Müller, M. Ulrich, K.-H. Organia, B. Kräutler\* — **8854–8857**

In reifen Früchten gefundene farblose tetrapyrrolische Chlorophyll-Kataboliten sind wirksame Antioxidantien



**Individuell gesehen:** Mithilfe der Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie wurden aus einzelnen, auf einem dünnen  $\text{MgO}(001)$ -Film adsorbierten Pd-Atomen Dimere und Trimere gebildet und charakterisiert (siehe Bild). Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit DFT-Rechnungen belegt, dass die Partikel hinsichtlich geometrischer und elektronischer Struktur die Eigenschaften der energetisch stabilsten Konfigurationen dieser Partikel auf der  $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche haben.

## Oberflächen

M. Sterrer,\* T. Risse, L. Giordano, M. Heyde, N. Nilius, H.-P. Rust, G. Pacchioni, H.-J. Freund — **8858–8861**

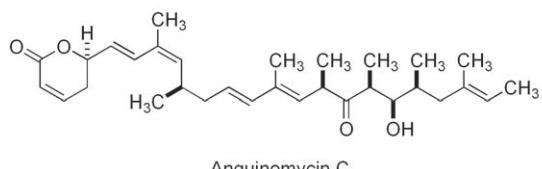
Palladium-Monomere, -Dimere und -Trimere auf der  $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche: Betrachtung einzelner Cluster



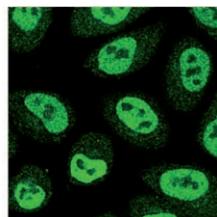
## Tumorthерапетика

S. Bonazzi, S. Güttinger, I. Zemp,  
U. Kutay,\* K. Gademann\* — **8862–8865**

**Totalsynthese, Konfiguration und biologische Evaluierung von Anguinomycin C**



Anguinomycin C



**Gegen Nuklearexport!** Die Totalsynthese des antitumoralen Naturstoffs Anguinomycin C enthält als Schlüsselschritte eine Cr-katalysierte enantioselektive Hetero-Diels-Alder-Reaktion, eine Negishi-Reakti-

on unter Stereoinversion und die Anwendung des DIOZ-Auxiliars. Laut Immunfluoreszenztests ist Anguinomycin C ein wirksamer Inhibitor des Zellkerneports von Proteinen.

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



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

## Wer? Was? Wo?

### Produkt- und Lieferantenverzeichnis

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

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

**Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung**

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: [MSchulz@wiley-vch.de](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

## Service

**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten** — **8690–8691**

**Stichwortregister** — **8866**

**Autorenregister** — **8867**

**Vorschau** — **8871**



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

# Berichtigung

Die Autoren dieser Zuschrift möchten der Danksagung die folgende Fördernummer anfügen: „Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) grant EP/C54269X/1 (Technologies and Techniques for Single Cell Proteomics and Lipidomics: Nanodigestion and Analysis of a Single Cell Plasma Membrane)“.

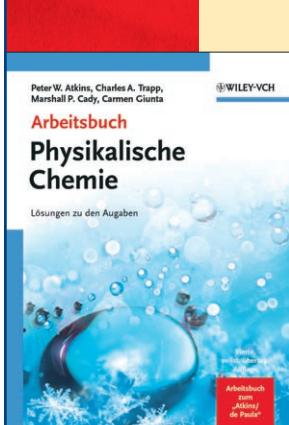
Fluorescence-Lifetime Imaging of DNA–Dye Interactions within Continuous-Flow Microfluidic Systems

R. K. P. Benninger, O. Hofmann,  
B. Önfelt, I. Munro, C. Dunsby,  
D. M. Davis, M. A. A. Neil,  
P. M. W. French,\*  
A. J. de Mello\* **2278–2281**

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

DOI 10.1002/ange.200604112

## Wiley-VCH BUCH SHOP



P. W. Atkins et al.  
**Arbeitsbuch  
Physikalische Chemie**  
Lösungen zu den Aufgaben

Das Übungsbuch zum erfolgreichsten deutschsprachigen Lehrbuch für Physikalische Chemie! Ausführliche Antworten und Herleitungen machen die Lösungswege nachvollziehbar und erhöhen das Verständnis. Die unentbehrliche Ergänzung zum Lehrbuch - besonders bei der Prüfungsvorbereitung!

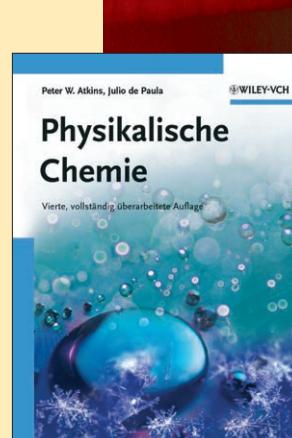
644 pp, pr, € 49.90  
ISBN: 978-3-527-31828-5

P. W. Atkins und J. de Paula  
**Physikalische Chemie**

4., vollständig überarbeitete Aufl.

Peter Atkins' brillanter Stil ist unverwechselbar und unerreicht. Modern und souverän in der Themenauswahl, anschaulich und verlässlich bei den Inhalten hat sich „Physikalische Chemie“ seit langem als Marktführer und als Garant für eine erfolgreiche Prüfung positioniert.

1220 pp, cl, € 79.00  
ISBN: 978-3-527-31546-8



Online-Bestellung über: <http://www.wiley-vch.de>

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim  
Tel: 49 (0) 6201/606-400 · Fax: 49 (0) 6201/606-184 · E-Mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)

Preisänderungen  
vorbehalten!

3738270\_86

**WILEY-VCH**