



**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:**

T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós,\* I. Pápai\*  
**Turning Frustration into Bond Activation: A Theoretical Mechanistic Study on Heterolytic Hydrogen Splitting by Frustrated Lewis Pairs**

E. Stavitski, M. H. Kox, I. Swart, F. M. de Groot, B. M. Weckhuysen\*  
**In Situ Synchrotron-Based IR Microspectroscopy To Study Catalytic Reactions in Zeolite Crystals**

C. Ruspic, J. R. Moss, M. Schürmann, S. Harder\*  
**Remarkable Stability of Metallocenes with Superbulky Ligands: Spontaneous Reduction of Sm<sup>III</sup> to Sm<sup>II</sup>**

L. M. Fidalgo, G. Whyte, D. Bratton, C. F. Kaminski, C. Abell, W. T. S. Huck\*  
**From Microdroplets to Microfluidics: Selective Emulsion Separation in Microfluidic Devices**

I. Paterson,\* E. A. Anderson, S. M. Dalby, J. Ho Lim, J. Genovino, P. Maltas, C. Moessner  
**Total Synthesis of Spirastrellolide A Methyl Ester. Part 1: Synthesis of an Advanced C17–C40 Bis(spiroacetal) Subunit**

I. Paterson,\* E. A. Anderson, S. M. Dalby, J. Ho Lim, J. Genovino, P. Maltas, C. Moessner  
**Total Synthesis of Spirastrellolide A Methyl Ester. Part 2: Subunit Union and Completion of the Synthesis**

## Bücher

Quality Assurance for the Analytical Chemistry Laboratory

D. Brynn Hibbert

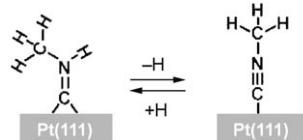
rezensiert von M. Vogel 1380

Essentials of Carbohydrate Chemistry and Biochemistry

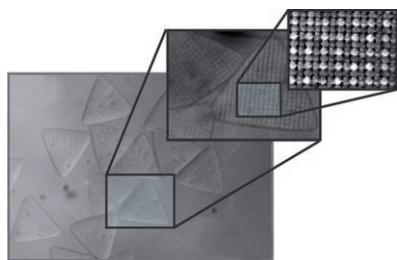
Thisbe K. Lindhorst

rezensiert von A. Hoffmann-Röder 1380

## Highlights



**Das Rastertunnelmikroskop** kann nicht nur einzelne adsorbierende Spezies abbilden und manipulieren – es kann auch zur Schwingungsspektroskopie an diesen Spezies verwendet werden. Mit dieser Methode gelang nun die Untersuchung einer zirkulären Reaktion, bei der Methylaminocarbene auf Pt(111) zunächst dehydriert und dann hydriert wird (siehe Schema). Diese Technik wird helfen, grundlegende Phänomene in der heterogenen Katalyse zu verstehen.



**Mikropartikel am Fließband:** Ein neuartiger Ansatz zur Hochdurchsatzfertigung von komplexen dreidimensionalen und chemisch anisotropen Mikrostrukturen beruht auf der Kombination von Stop-Flow-Interferenzlithographie und Mikrofluidik. Das Bild zeigt mit dieser Technik hergestellte gemusterte Dreiecke mit ca. 60 µm langen Kanten.

### Oberflächenchemie

C. Wöll\* 1384–1386

Spektroskopische Charakterisierung und kontrollierte Veränderung eines Einzelmoleküls durch das Tunneln von Elektronen

### Mikrfertigung

R. S. Kane\* 1388–1391

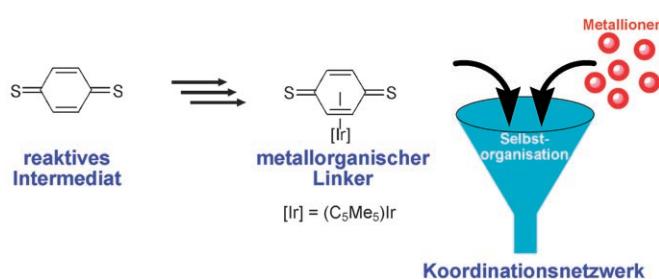
Herstellung von komplexen polymeren Mikro- und Nanostrukturen: Lithographie in Mikrofluidiksystemen

## Kurzaufsätze

### Supramolekulare Chemie

J. Moussa, H. Amouri\* — 1392–1400

Supramolekulare Aggregate mit metallorganischen Chinon-Linkern: eine neue Klasse von Koordinationsnetzwerken



**Sauber kombiniert:** Eine neue Familie von Koordinationsnetzwerken entsteht durch Selbstorganisation von metallkoordinierten Chinon- und Thiochinon-Linkern mit Metallionen oder metallhaltigen Fragmenten (siehe Schema). Besondere Merkmale dieser supramolekularen

Strukturen sind kurze  $\pi$ - $\pi$ - und M...M-Wechselwirkungen, die zu nützlichen photophysikalischen Eigenschaften führen, sowie die Möglichkeit, durch geschickte Kombination von Linker und Metallfragment gezielte Strukturen zu erhalten.

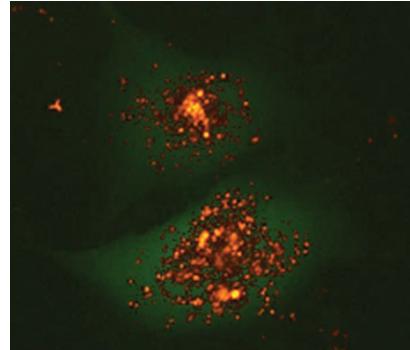
## Aufsätze

### Nucleinsäureträger

V. Sokolova, M. Epple\* — 1402–1416

Anorganische Nanopartikel zum Transport von Nucleinsäuren in Zellen

**Eingeschleust:** Lebende Zellen nehmen viele Arten von Nanopartikeln auf. Diese eignen sich daher als Träger für Nucleinsäuren (DNA, siRNA) zur genetischen Modifizierung einer Zelle, was von Interesse für die Gentherapie ist. Das Bild zeigt die Überlagerung einer transmissionslicht- und einer fluoreszenzmikroskopischen Aufnahme eines entsprechenden Transfektionsexperiments mit Nabelschnur-Endothelzellen. In der Zelle sind rot fluoreszierende Nanopartikel zu sehen.



## Zuschriften

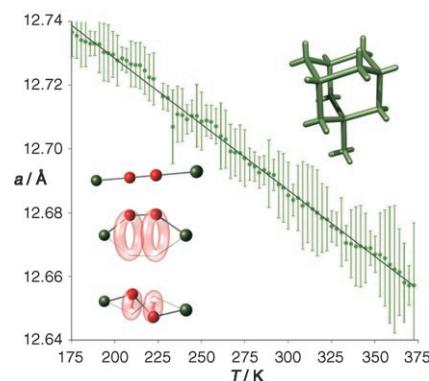
### Negative thermische Ausdehnung

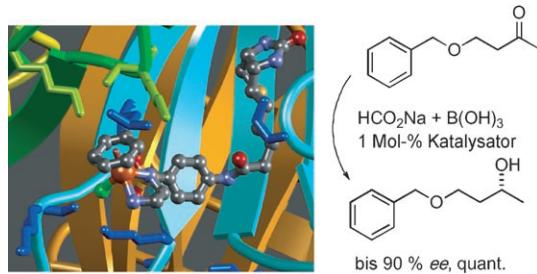
A. E. Phillips, A. L. Goodwin, G. J. Halder, P. D. Southon, C. J. Kepert\* — 1418–1421



Nanoporosity and Exceptional Negative Thermal Expansion in Single-Network Cadmium Cyanide

**Negative Schwingungen:** Eine Netzwerkstruktur aus Cadmiumcyanid zeigt eine unerwartet starke isotrope negative thermische Ausdehnung über einen großen Temperaturbereich (siehe Auftragung des Elementarzellparameters  $a$  gegen die Temperatur). Gastmoleküle in den Poren der Gerüststruktur blockieren die transversalen Schwingungsmoden, die für dieses Verhalten maßgeblich sind, sodass der Wert des Linearkoeffizienten der thermischen Ausdehnung mit der Besetzung durch Gastmoleküle steigt.





### Künstliche Metalloenzyme

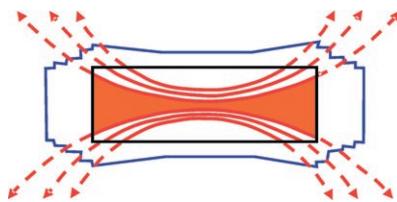
M. Creus, A. Pordea, T. Rossel, A. Sardo,  
 C. Letondor, A. Ivanova, I. LeTrong,  
 R. E. Stenkamp,\*  
 T. R. Ward\* **1422–1426**

X-Ray Structure and Designed Evolution  
 of an Artificial Transfer Hydrogenase



**Ein Bild sagt mehr als tausend Worte:** Die Röntgenstrukturanalyse einer S-selektiven künstlichen Transferhydrogenase diente als Grundlage für die Selektivitätsoptimierung von Hybridkatalysatoren mithilfe von gezielter Evolution. Durch zwei

Punktmutationen wurde die zweite Koordinationssphäre des Rutheniumzentrums (siehe Bild, orangefarbener Kreis) angepasst, was zu selektiven künstlichen Transferhydrogenasen für die Reduktion von Dialkylketonen führte.

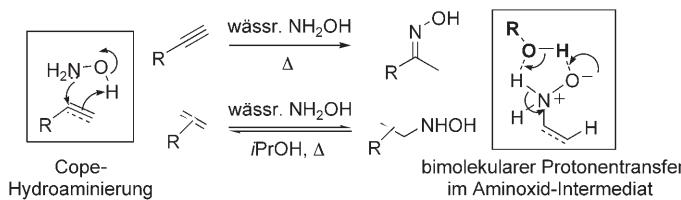


**Codiertes Wachstum:** Die räumliche Anordnung eines biomimetischen Fluorapatit-Gelatine-Komposit bestehen aus Elementardipolen auf der Nanometer-ebene. Das mit dem Wachstum des Komposit entstandene Dipolfeld führt zur Bildung und Einlagerung von Gelatine-Mikrofibrillen, die sich entlang des elektrischen Feldes ausrichten. Das Mikrofibrillenmuster fungiert als „morphologischer Code“, in dem der Übergang von einem elongierten hexagonalen Prisma zu einer Hantelmorphologie festgelegt ist (siehe Bild).

### Biomineralisation

R. Kniep,\* P. Simon **1427–1431**

„Hidden“ Hierarchy of Microfibrils within 3D-Periodic Fluorapatite–Gelatine Nanocomposites: Development of Complexity and Form in a Biomimetic System



**Nichts leichter als das!** Die intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen und Alkenen gelingt durch einfaches Erhitzen in wässriger Hydroxylaminlösung. Alkine reagieren in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten zu Oximen, wobei bevorzugt

die Markownikow-Produkte entstehen. DFT-Studien sprechen für einen Mechanismus aus Cope-Hydroaminierung und anschließendem bimolekularem Protonentransfer im Aminoxid-Intermediat

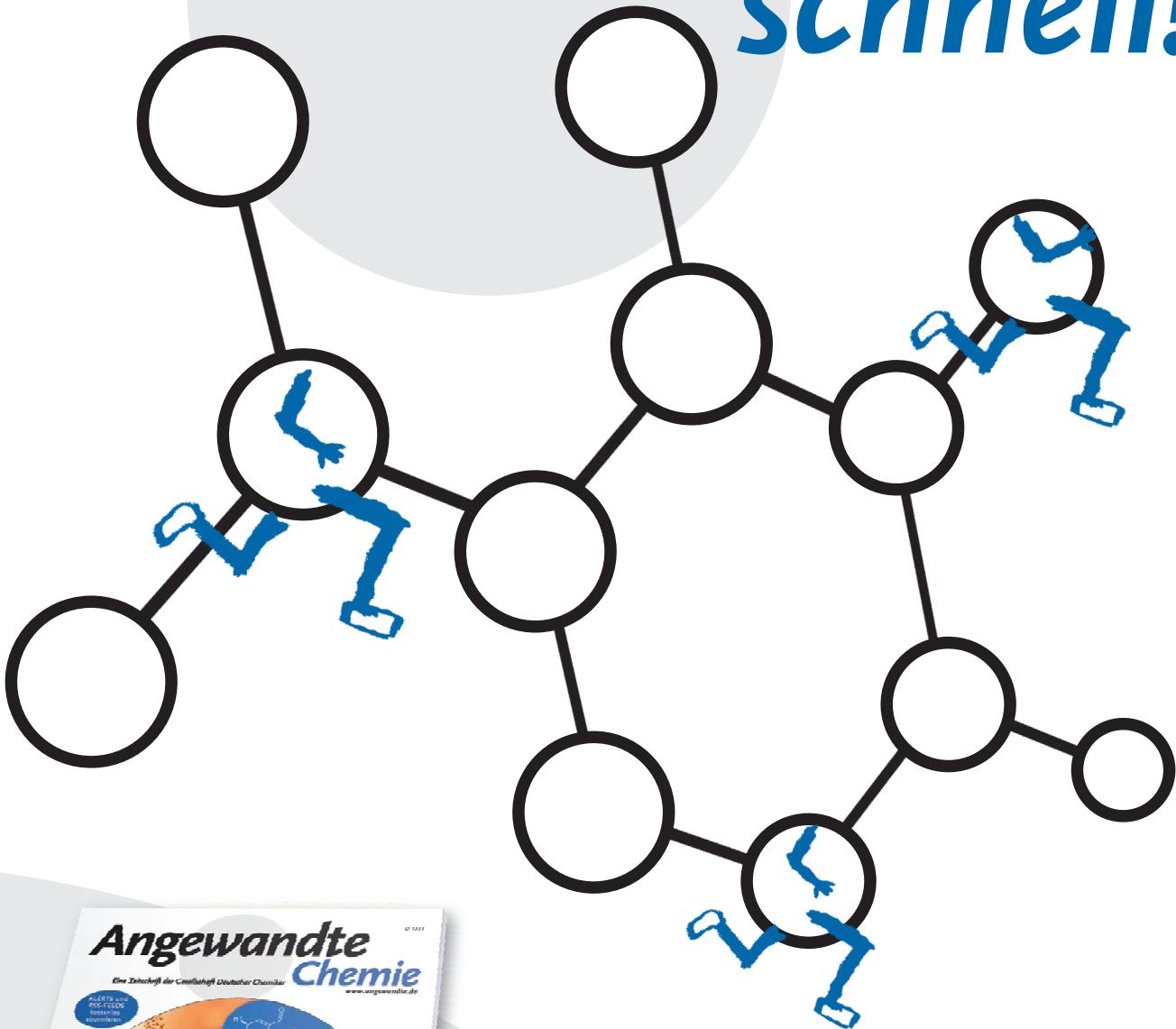
### Hydroaminierungen

A. M. Beauchemin,\* J. Moran,  
 M.-E. Lebrun, C. Séguin, E. Dimitrijevic,  
 L. Zhang, S. I. Gorelsky **1432–1435**

Intermolecular Cope-Type  
 Hydroamination of Alkenes  
 and Alkynes



# Unglaublich schnell!



38642171\_st



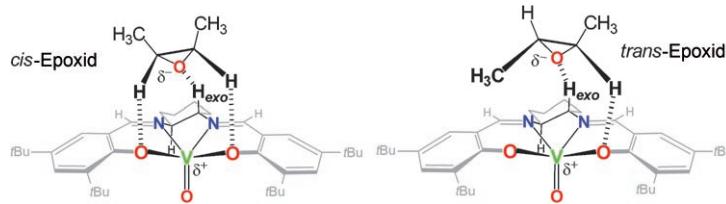
Bei der *Angewandten Chemie* eingereichte Manuskripte können in Ausnahmefällen in wenigen Tagen publiziert werden, und dies bei sorgfältiger Begutachtung, redaktioneller Bearbeitung und Korrektur. Der Begutachtungsprozess dauert durchschnittlich nur 13 Tage, und 30% der Zuschriften erreichen die Leserschaft schon weniger als zwei Monate nach der Einreichung. Die Beiträge werden nicht nur schnell veröffentlicht, sondern auch schnell wahrgenommen – was sich am sehr hohen Immediacy-Index der *Angewandten Chemie* ablesen lässt (2006: 2.106).



GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

WILEY-VCH

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



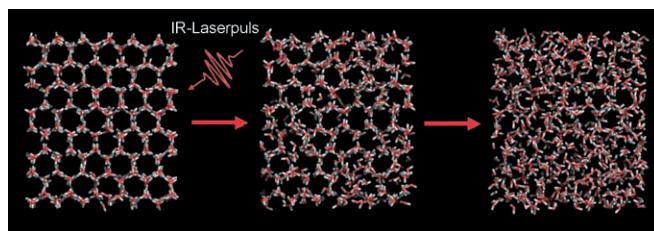
**EPR- und ENDOR-Spektroskopie** geben Aufschluss darüber, weshalb das gezeigte *cis*- anstelle des *trans*-Epoxids bevorzugt an einen chiralen Vanadyl-Salenkomplex bindet. Ergänzende DFT-Rechnungen belegen eine schwache elektrostatische

Wechselwirkung sowie mehrere Wasserstoffbrücken als Ursache der Selektivität. Die Befunde wurden in gefrorener Lösung durch orientierungsselektive ENDOR-Messungen bestätigt.

## ENDOR-Spektroskopie

D. M. Murphy,\* I. A. Fallis,\* D. J. Willock,\*  
J. Landon, E. Carter, E. Vinck 1436–1438

Discrimination of Geometrical Epoxide Isomers by ENDOR Spectroscopy and DFT Calculations: The Role of Hydrogen Bonds



**Das lässt selbst Eis nicht kalt:** Moleküldynamiksimulationen ergeben Schnappschüsse von schmelzenden Eiskristalle (siehe Bilder). Ein Laserpuls heizt das System auf, woraufhin die Energie zunächst von den OH-Bindungen aufgenommen und dann nach einigen Piko-

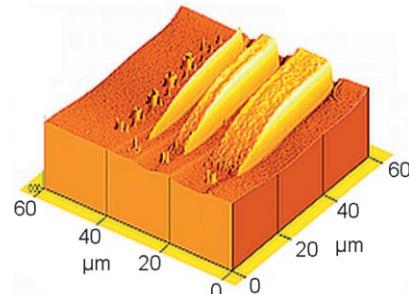
sekunden in Rotations- und Translationsenergie umgewandelt wird. Dadurch beginnt der Kristall zu schmelzen, doch noch lange nach dem Einsetzen dieses Vorgangs sind kristalline Bereiche erkennbar.

## Moleküldynamiksimulationen

C. Caleman,  
D. van der Spoel\* 1439–1442

Picosecond Melting of Ice by an Infrared Laser Pulse: A Simulation Study

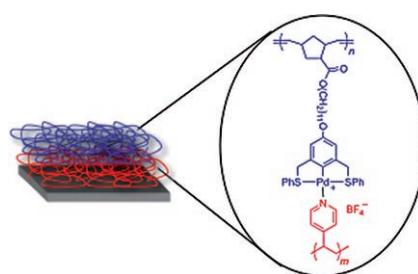
**Nanomuster:** Eine neuartige chemische Lithographietechnik mit selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) ermöglicht die Erzeugung von Polymernanomustern (siehe Beispiel) aus kommerziell erhältlichen aliphatischen Verbindungen als Resistmaterialien. Die Technik beruht auf einer durch Bestrahlung vermittelten Austauschreaktion. Zur Erzeugung der Muster wird eine deutlich geringere Strahlungsdosis benötigt als bei chemischen Lithographieverfahren mit Elektronenstrahlen und aromatischen SAMs.



## Chemische Lithographie

N. Ballav, S. Schilp,  
M. Zharnikov\* 1443–1446

Electron-Beam Chemical Lithography with Aliphatic Self-Assembled Monolayers



**Metall-Ligand-Wechselwirkungen** können genutzt werden, um Multischichten aus Koordinationspolymeren aufzubauen (siehe Bild). Die Höhe nimmt linear mit der Zahl an (Doppel)Schichten zu, und die Dicke der Doppelschichten hängt von der Konzentration bei der Abscheidung ab. Diese Strategie verbindet die Stabilität kovalenter Multischichten mit dem Ansprechverhalten von Polyelekolyt-Multischichten.

## Polymermultischichten

C. R. South, V. Piñón III,  
M. Weck\* 1447–1450

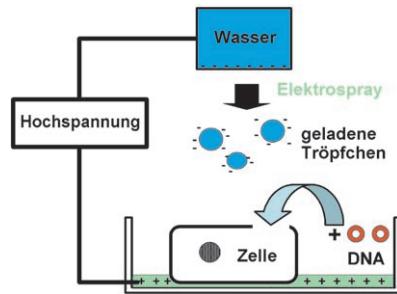
Erasable Coordination Polymer Multilayers on Gold

## Biotechnologie

Y. Okubo, K. Ikemoto,\* K. Koike,  
C. Tsutsui, I. Sakata, O. Takei, A. Adachi,  
T. Sakai\* **1451–1453**

DNA Introduction into Living Cells by  
Water Droplet Impact with an Electrospray  
Process

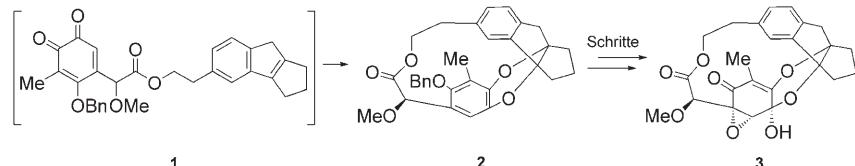
**Steter Tropfen** ...: Geladene Wassertröpfchen aus einem Elektrospraygenerator können ein vorübergehendes Loch in einer Zellwand erzeugen, wodurch DNA in lebende Zellen transportiert werden kann. Wieviele Zellen z. B. mit GFP-markierter DNA (GFP: grün fluoreszierendes Protein) beladen werden, kann über die elektrische Spannung gesteuert werden. Die Technik eignet sich zur Gentransfektion in eukaryotische und prokaryotische Zellen.



## Naturstoffsynthese

K. C. Nicolaou,\* J. Wang,  
Y. Tang **1454–1457**

**Synthesis of the Sporolide Ring Framework through a Cascade Sequence Involving an Intramolecular [4+2] Cycloaddition Reaction of an o-Quinone**



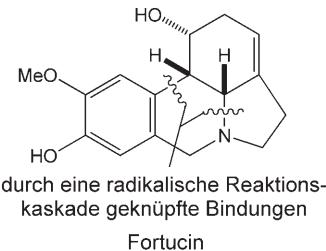
Eine Reaktionssequenz, die eine neuartige intramolekulare [4+2]-Cycloaddition einschließt, lieferte ausgehend vom *o*-Chinoninden-Intermediat **1**, das aus einem Catecholsubstrat hergestellt worden war, den Makrocyclus **2**. Die

Sequenz war der Schlüssel zum Aufbau der heptacyclischen Struktur **3** der marinen Naturstoffe Sporolid A und B, die aus den Fermentationsbrühen der betreffenden Actinomyceten isoliert wurden.

## Naturstoffsynthese

A. Biechy, S. Hachisu, B. Quiclet-Sire,  
L. Ricard, S. Z. Zard\* **1458–1460**

The Total Synthesis of ( $\pm$ )-Fortucine and a Revision of the Structure of Kirkine

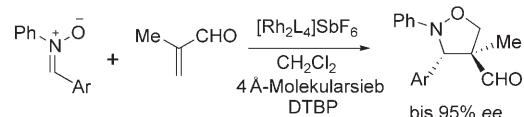


**Nach dem Reißverschlussprinzip:** Die Totalsynthese des Naturstoffs Fortucin (siehe Struktur) beruht auf einer radikalischen Reaktionskaskade, die durch die Erzeugung eines stickstoffzentrierten (Amidyl)Radikals ausgelöst wird. Mithilfe dieses zinnfreien sowie stereo- und regioselektiven Verfahrens, das einen allgemeinen und schnellen Weg zum Galanthan-Gerüst eröffnet, konnte die Struktur von Kirkine korrigiert werden.

## Asymmetrische Katalyse

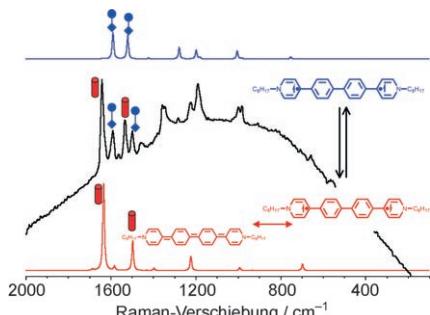
Y. Wang, J. Wolf, P. Zavalij,  
M. P. Doyle\* **1461–1464**

Cationic Chiral Dirhodium Carboxamides Are Activated for Lewis Acid Catalysis



**Positive Ladung, positive Leistung:** Oxiidierte chirale Dirhodiumcarboxamide beschleunigen die Umsetzungen einiger Aldehyde mit dem Danishefsky-Dien (Hetero-Diels-Alder-Reaktionen) oder mit Nitronen (1,3-dipolare Cycloadditionen;

siehe Schema, L = (*R*)-Methyl-2-oxo-pyrrolidin-(*SS*)-carboxylat, DTBP = 2,6-Di-*tert*-butylpyridin). Die kationischen Katalysatoren ergeben enantioselektivere Reaktionen als die entsprechenden neutralen Dirhodium(II)-Komplexe.



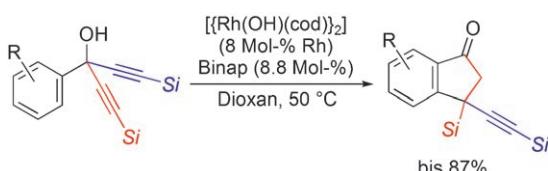
**Raman-Signale** der Singulett- und Triplet-Diradikalspezies eines expandierten Viologen kann trotz eines schnellen Intersystem-Crossings, das durch die fast isoenergetische Lokalisierung der niedrigsten Singulett- und Triplet-Zustände verstärkt wird, aufgelöst werden. Temperaturabhängige Raman-Messungen (siehe Spektren) wurden genutzt, um zwischen den Spezies mit rasch äquilibrierenden Spinzuständen zu unterscheiden.

### Raman-Detektion von Diradikalen

J. Casado,\* S. Patchkovskii,\*  
M. Z. Zgierski, L. Hermosilla, C. Sieiro,  
M. Moreno Oliva,  
J. T. López Navarrete\* — **1465–1468**



Raman Detection of „Ambiguous“ Conjugated Biradicals: Rapid Thermal Singlet-to-Triplet Intersystem Crossing in an Extended Viologen



**Zehn kleine Indanone:** Für die Titelreaktion (siehe Schema, Si = Trialkylsilyl) wird eine Sequenz aus  $\beta$ -Kohlenstoff-Eliminierung und Carborhodierung vorgeschlagen. Da die Carbinolsubstrate

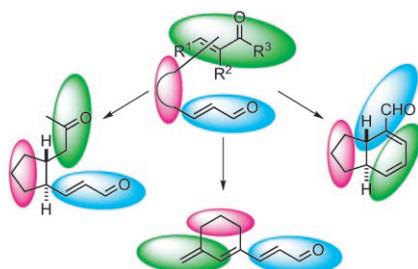
leicht aus Arencarbonsäureestern und einem terminalen Alkin erhalten werden, eröffnet die Reaktion einen effizienten katalytischen Zugang zu 3-Alkynyl-1-indanonen.

### Carborhodierungen

R. Shintani,\* K. Takatsu, T. Katoh,  
T. Nishimura, T. Hayashi\* — **1469–1471**



Rhodium-Catalyzed Rearrangement of Aryl Bis(alkynyl) Carbinols to 3-Alkynyl-1-indanones



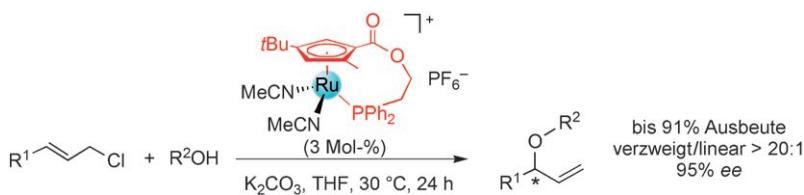
**Verbrückte ungesättigte Dicarbonylverbindungen** wurden unter Dienamin-Katalyse cyclisiert. Verschiedenartige Substrate reagierten auf unterschiedlichen Wegen zu hoch enantiomerenreinen mono- und bicyclischen Produkten (siehe Schema).

### Asymmetrische Synthese

R. M. de Figueiredo, R. Fröhlich,  
M. Christmann\* — **1472–1475**



Amine-Catalyzed Cyclizations of Tethered  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds



**Entwurf eines chiralen Katalysators:** Der gezeigte planar-chirale Cyclopentadienyl-Rutheniumkomplex ist ein wirkungsvoller Katalysator für Reaktionen unsymme-

trisch substituierter Allylhalogenide mit Phenol und Alkohol. Die Umsetzungen ergeben verzweigte Allylether mit hohen Regio- und Enantioselektivitäten.

### Asymmetrische Katalyse

K. Onitsuka,\* H. Okuda,  
H. Sasai — **1476–1479**



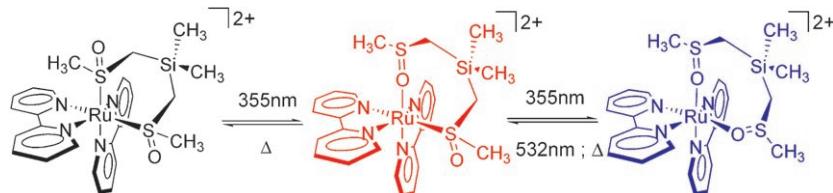
Regio- and Enantioselective O-Allylation of Phenol and Alcohol Catalyzed by a Planar-Chiral Cyclopentadienyl Ruthenium Complex

## Photochrome Komplexe

N. V. Mockus, D. Rabinovich,  
J. L. Petersen, J. J. Rack\* — 1480–1483



Femtosecond Isomerization in a Photochromic Molecular Switch



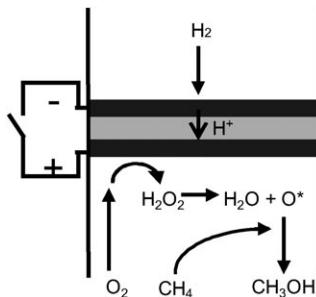
**Hin und her:** Die Einstrahlung in die Metall-Ligand-Charge-Transfer-Bande eines über zwei S-Atome gebundenen Komplexes (links) führt durch zwei Reaktionen im angeregten Zustand erst zum S,O- und dann zum O,O-Isomer. Eine Anregung mit 355 nm überführt das S,O-

Isomer zum O,O-Isomer, während Bestrahlung mit 532 nm die umgekehrte Reaktion auslöst. Die Isomerisierung auf der Femto- bis Pikosekundenskala resultiert in einem phototonischen Zweifarben-schaltprozess.

## Methanoxidation

A. Tomita, J. Nakajima,  
T. Hibino\* — 1484–1486

Direct Oxidation of Methane to Methanol at Low Temperature and Pressure in an Electrochemical Fuel Cell

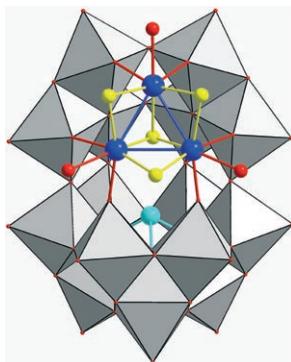


**Ganz ohne Druck:** Die Direktoxidation von Methan zu Methanol gelingt bei Atmosphärendruck zwischen 50 und 250 °C in einem Brennstoffzellenreaktor (siehe Bild). Es zeigt sich, dass die elektrochemische Aktivierung von Sauerstoff effizienter ist als die katalytische Aktivierung.

## Polythiooxometallate

M. N. Sokolov, I. V. Kalinina,  
E. V. Peresypkina, E. Cadot, S. V. Tkachev,  
V. P. Fedin\* — 1487–1490

Incorporation of Molybdenum Sulfide Cluster Units into a Dawson-Like Polyoxometalate Structure To Give Hybrid Polythiooxometalates



## In den Hybridpolyoxometallaten

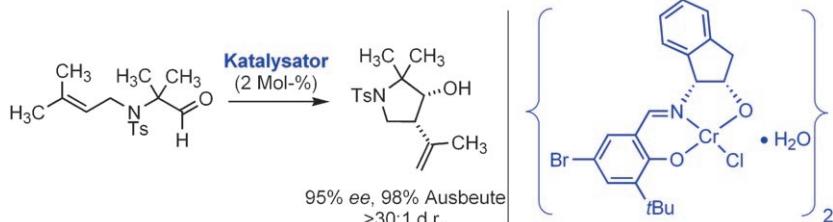
[AsW<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>O<sub>53</sub>]<sup>9-</sup> und [AsW<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>O<sub>53</sub>]<sup>9-</sup> sind Chalkogenidcluster in eine klassische Polyoxometallatstruktur eingebettet. Die Spezies wurden durch Röntgenstrukturanalyse und <sup>183</sup>W-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das zuerst genannte Ion leitet sich von [H<sub>2</sub>AsW<sub>18</sub>O<sub>60</sub>]<sup>7-</sup> ab, in dem eine der {W<sub>3</sub>O<sub>13</sub>} -Einheiten gegen eine {Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>} -Einheit ausgetauscht ist (siehe Bild; As türkis, Mo blau, O rot, S gelb).

## Cyclisierungen

M. L. Grachan, M. T. Tudge,  
E. N. Jacobsen\* — 1491–1494

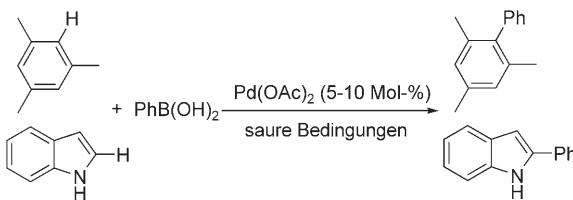


Enantioselective Catalytic Carbonyl-Ene Cyclization Reactions



**Intramolekulare En-Reaktionen** einfacher Alkenylaldehyde, die auf hoch enantio- und diastereoselektive Weise dicht funktionalisierte Hetero- oder Carbocyclen liefern, werden durch einen chiralen

Schiff-Base-Chrom(III)-Komplex katalysiert (siehe Beispiel im Schema). Auch die Desymmetrisierung von Alkenylaldehyden und Bis(alkenyl)aldehyden ist auf diese Weise möglich.



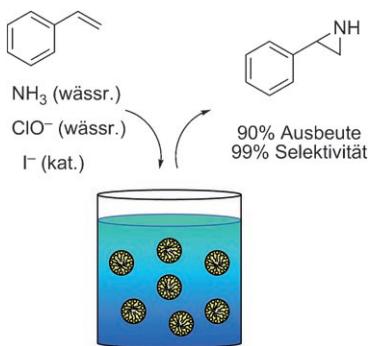
**Arenenkupplung leicht gemacht:** Eine Palladium(II)-katalysierte Kreuzkupplung von Aryl-C-H-Bindungen mit Arylboronsäuren führt unter milden Bedingungen und ohne dirigierende Gruppen zur Bildung von Biaryl-C-C-Bindungen.

Am (Hetero)aren oder an der Arylboronsäure können verschiedene Substituenten vorhanden sein, und die Homokupplung der Boronsäure ist stark erschwert. Als stöchiometrisches Oxidans wurde Disauerstoff verwendet.

### C-H-Aktivierung

S.-D. Yang, C.-L. Sun, Z. Fang, B.-J. Li, Y.-Z. Li, Z.-J. Shi\* ————— 1495–1498

Palladium-Catalyzed Direct Arylation of (Hetero)Arenes with Aryl Boronic Acids



**Aziridine aus Ammoniak:** Eine einstufige katalytische Umwandlung überführt Styrole in nichtgeschützte Aziridine. Dabei wird Ammoniak durch eine wässrige Micellenlösung mit Hypochlorit als Oxidans in Gegenwart substochiometrischer Iodidmengen direkt eingebaut (siehe Bild).

### Aziridinierungen

C. Varszegi, M. Ernst, F. van Laar, B. F. Sels, E. Schwab, D. E. De Vos\* ————— 1499–1502

A Micellar Iodide-Catalyzed Synthesis of Unprotected Aziridines from Styrenes and Ammonia

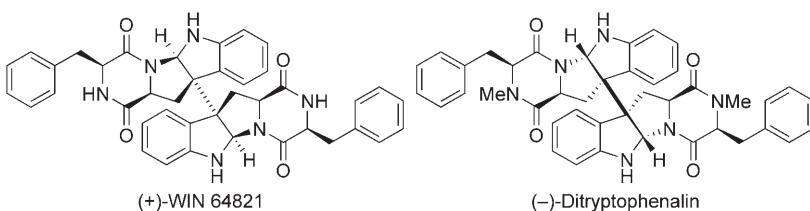


**Symmetrie kommt von innen:** Die Koordination eines Triphosphanylboran-Liganden an Gold(I) und Platin(0) führt zu Metallaboratrancen, die sowohl in Lösung als auch im Festkörper  $C_3$ -Symmetrie aufweisen. Die helicale Anordnung resultiert aus den gefalteten Konformationen der PCCBM-Metallacyclen und wird durch M→B-Donorwechselwirkungen unterstützt.

### Ambiphile Liganden

S. Bontemps, G. Bouhadir, W. Gu, M. Mercy, C.-H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron,\* O. V. Ozerov,\* D. Bourissou\* ————— 1503–1506

Metallaboratrancen Derived from a Triphosphanyl–Borane: Intrinsic  $C_3$  Symmetry Supported by a Z-Type Ligand



**Schnell zum Ziel:** Die Sekundärmetaboliten (+)-WIN 64821 und (-)-Dityryptophenalin wurden in sechs bzw. sieben Stufen enantioselektiv aus Aminosäurederivaten synthetisiert. Dabei wurden Intermediate im Gramm-Maßstab

erhalten, und die vicinalen quartären Stereozentren wurden in einer Stufe eingeführt. Überdies wurde die Struktur von (-)-1'-(2-Phenylethylen)dityryptophenalin bestätigt.

### Naturstoffsynthesen

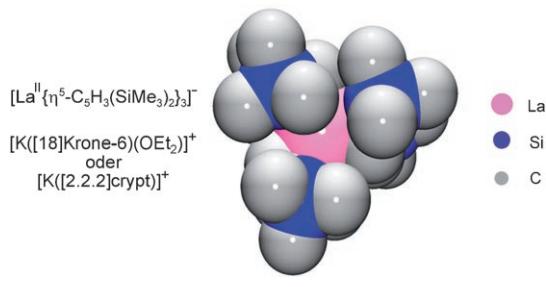
M. Movassaghi,\* M. A. Schmidt, J. A. Ashenhurst ————— 1507–1509

Concise Total Synthesis of (+)-WIN 64821 and (-)-Dityryptophenalin

## Lanthan(II)-Verbindungen

P. B. Hitchcock, M. F. Lappert,\*  
L. Maron,\*  
A. V. Protchenko\* **1510–1513**

 Lanthanum Does Form Stable Molecular Compounds in the +2 Oxidation State



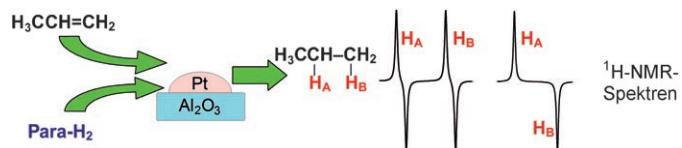
**Eine Stufe tiefer:** Die Reduktion des Lanthan(III)-Tricyclopentadienids  $[\text{LaCp}''_3]$  ( $\text{Cp}'' = \eta^5-1,3-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3$ ) durch Kalium in Gegenwart von [18]Krone-6 oder [2,2,2]Cryptand ergibt thermisch beständige kristalline Lanthan-

nat(II)-Salze. Die Oxidationsstufe +2 für La in diesen einkernigen Komplexen wurde in Lösung (durch EPR) und im Festkörper (durch EPR, SQUID, Röntgenbeugung) sowie durch Rechnungen bestätigt.

## Heterogene Katalyse

K. V. Kovtunov, I. E. Beck, V. I. Bukhtiyarov,  
I. V. Koptyug\* **1514–1517**

 Observation of Parahydrogen-Induced Polarization in Heterogeneous Hydrogenation on Supported Metal Catalysts



**Entgegen der weitläufigen Meinung** können bei der heterogenen Hydrierung zwei H-Atome desselben  $\text{H}_2$ -Moleküls in dasselbe Produktmolekül eingebaut werden und dabei ihre Spin-Korrelation beibehalten. So resultiert eine Parawasserstoff-induzierte Spinpolarisation in den

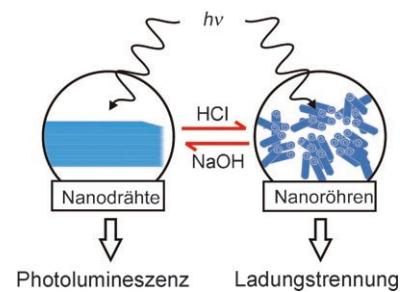
Reaktionsprodukten auch auf trägerfixierten Metallkatalysatoren (siehe Bild). Im Fall 0.6 nm großer Pt-Cluster auf Aluminiumoxid beträgt der Beitrag dieser paarweisen Addition an der Hydrierung von Propylen über 3 %.

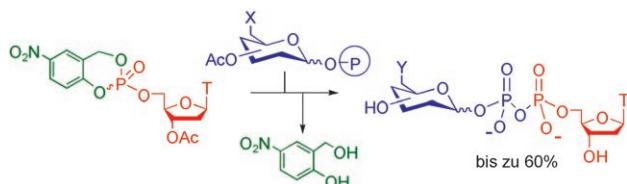
## Nanostrukturen

A. Riss, T. Berger, S. Stankic, J. Bernardi,  
E. Knözinger, O. Diwald\* **1518–1522**

 Ladungstrennung in nanoskaligen Titanat-Schichten: Einfluss von Ionenaustausch und Morphologieumwandlung auf die photoelektronischen Eigenschaften

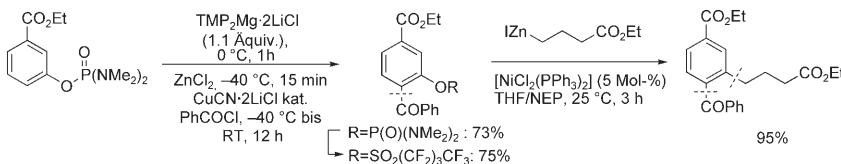
**In neuer Gestalt:** Oberflächenchemisch ausgelöste Veränderungen der Gestalt von schichtförmigen Titanat-Nanostrukturen können genutzt werden, um die photoelektronischen Eigenschaften dieser Materialien gezielt zu verändern. So lassen sich  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Nanodrähte durch Säure reversibel in Nanoröhren umwandeln (siehe Bild). Die Drähte zeigen eine Photolumineszenz, die bei den Röhren unterdrückt ist; dagegen ist die Ladungstrennung bei den Röhren stärker.





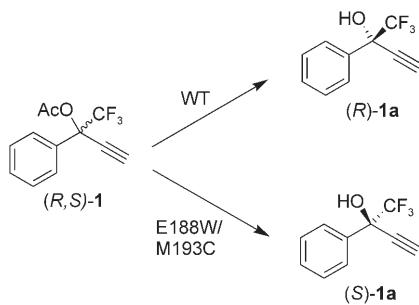
**Ruck zuck zum Zucker:** Eine kurze Route zur Synthese der biologisch wichtigen Klasse der Nucleosiddiphosphat-Pyranosen (NDP-Zucker) geht von *cyclo*-Saligenyl(*cyclo*Sal)-Nucleotiden aus, die als Aktivester mit anomererenreinen Pyranose-1-

phosphaten umgesetzt werden (siehe Schema; T=Thymin; X=OAc, H; Y=OH, H). Die Zielverbindungen werden in hohen Ausbeuten und anomerenrein isoliert.



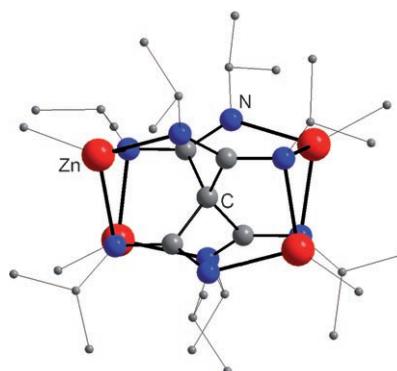
**Gute Vorbereitung ist alles:** Der  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{O})\text{O}$ -Substituent wirkt als metallierungsdirigierende Gruppe in der Magnesierung von substituierten Arenen mit  $\text{TMP}_2\text{Mg}\cdot 2\text{LiCl}$  (siehe Schema). Mit

dieser Reaktion gelingt der Aufbau schwieriger Substitutionsmuster durch *meta*,*para*- oder *para*,*meta*-Funktionalisierungen. NEP=*N*-Ethylpyrrolidon, TMP=2,2,6,6-Tetramethylpiperamidyl.



**Gleichzeitige Sättigungsmutagenese** dreier Aminosäurereste der Esterase BS2 aus *Bacillus subtilis* und folgendes Hochdurchsatz-Screening führten zur Identifizierung einer Doppelmutante (E188W/M193C). Diese zeigt, anders als die Einzelmutanten, eine umgekehrte Enantiopräferenz wie der Wildtyp (WT) (siehe Schema für die Racematspaltung des Esters 1) sowie einen hohen *E*-Wert und ein erweitertes Substratspektrum.

**Vier von diesem und vier von jenem:** Die Reaktion von  $\text{Me}_2\text{Zn}$  mit Isopropylcarbodiimid bei erhöhter Temperatur verläuft unter C-C-Verknüpfung und Bildung von mehrkernigen Zinkamidinatkomplexen wie dem abgebildeten Vierkernkomplex, dessen Ligand durch Kupplung aus vier Carbodiimidmolekülen entsteht. Eine derartige Reaktion ist beispiellos in der Amidinatchemie.



## Kohlenhydrate

S. Wendicke, S. Warnecke,  
C. Meier\* 1523–1525

Effiziente Synthese von Nucleosiddiphosphat-Glycopyranosiden

## Grignard-Reaktionen

C. J. Rohbogner, G. C. Clososki,  
P. Knochel\* 1526–1530

Ein allgemeines Verfahren zur *meta*- und *para*-Funktionalisierung von Arenen mit  $\text{TMP}_2\text{Mg}\cdot 2\text{LiCl}$



## Esterasen

S. Bartsch, R. Kourist,  
U. T. Bornscheuer\* 1531–1534

Vollständige Umkehrung der Enantioselektivität gegen acetylierte tertiäre Alkohole durch eine Doppelmutation in einer Esterase aus *Bacillus subtilis*



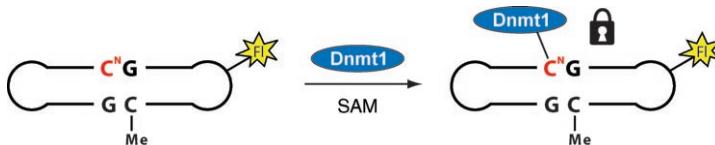
## Zinkamidinatkomplexe

M. Münch, U. Flörke, M. Bolte, S. Schulz,\*  
D. Gudat 1535–1537

Unerwartete C-C-Bindungsknüpfung und Bildung vierkerner Zinkcarbodiimidcluster durch Reaktion von  $\text{ZnMe}_2$  mit  $i\text{PrN}=\text{C}=\text{N}i\text{Pr}$

## DNA-Methylierung

D. Kuch, L. Schermelleh, S. Manetto,  
H. Leonhardt, T. Carell\* — 1538–1541



Synthese von hantelförmigen DNA-Inhibitoren für die humane DNA-Methyltransferase Dnmt1

**Hantelhemmer:** Das Enzym Dnmt1 hat eine große Bedeutung bei der Aufrechterhaltung des Methylierungsmusters von Genen und ist damit ein wesentliches Element des epigenetischen Programmierungsprozesses. Nun wurden Dnmt1-Inhibitoren auf der Basis von hantelför-

migen DNA-Strukturen entwickelt, die neue Perspektiven zur Regulierung der zellulären DNA-Methylierung eröffnen (siehe Schema; SAM = S-Adenosylmethionin, Fl = Cy3-Fluoreszenzmarkierung, C<sup>N</sup> = 5-AzadC, C-Me = 5-MethyldC).

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

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

## Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?  
... Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren,  
Verkaufsrepräsentanten...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa  
sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

### Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65, Fax: 0 62 01 – 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

## Service

**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten** — 1378–1379

**Stichwortregister** — 1542

**Autorenregister** — 1543

**Stellenanzeigen** — 1376

**Vorschau** — 1545

RUPRECHT-KARLS-  
UNIVERSITÄT  
HEIDELBERG



An der Fakultät für Chemie und Geowissenschaften der Universität Heidelberg ist im Organisch-Chemischen Institut zum Wintersemester 09/10 eine

### W 3-Professur für Organische Chemie (Nachfolge Prof. Günter Helmchen)

wieder zu besetzen.

Der Aufgabenbereich umfasst die Betreuung des gesamten Faches in Forschung und Lehre. Der/die zukünftige Stelleninhaber/in soll das Gebiet der organischen Synthese in voller Breite abdecken, soll die am Institut vorhandenen Forschungsrichtungen sinnvoll ergänzen und soll in der Lage sein, sich am Sonderforschungsbereich SFB 623 ([www.sfb623.uni-hd.de](http://www.sfb623.uni-hd.de)) zu beteiligen.

Die Universität strebt einen höheren Anteil von Frauen in den Bereichen, in denen sie bisher unterrepräsentiert sind, an. Qualifizierte Wissenschaftlerinnen werden besonders um ihre Bewerbung gebeten. Schwerbehinderte Bewerber/innen werden bei gleicher Eignung bevorzugt berücksichtigt.

Entsprechende Bewerbungen - auch aus dem Ausland - mit Lebenslauf, wissenschaftlichem Werdegang, Kurzdarstellung der Forschungsinteressen, Schriftenverzeichnis, Liste der bisherigen Lehrveranstaltungen sowie fünf neueren Sonderdrucken werden bis zum 15.03.2008 erbeten an den **Dekan der Fakultät für Chemie und Geowissenschaften, Prof. Dr. L. H. Gade, Im Neuenheimer Feld 234, D-69120 Heidelberg**.

## Anzeigenschluss für Stellenanzeigen

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

13/08 21. Februar Erscheinungstermin: 14. März  
14/08 28. Februar Erscheinungstermin: 25. März

### Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung:

Marion Schulz

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)

Stellenangebote werden  
zusätzlich 4 Wochen kostenlos  
ins Internet gestellt!