



**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. W. Eberhardt, C. L. Degen, A. Hunkeler, B. H. Meier\*  
**One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy with a Magnetic-Resonance Force Microscope**

S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihée, D. Jiang\*  
**A Belt-Shaped, Blue-Luminescent, and Semiconducting Covalent Organic Framework**

R. E. Jilek, M. Jang, E. D. Smolensky, J. D. Britton, J. E. Ellis\*  
**Structurally Distinct Homoleptic Anthracene Complexes**  
 $[M(C_{14}H_{10})_3]^2$ , M=Ti, Zr, Hf: Tris(arene) Complexes for a Triad of Transition Metals

M. Inoue,\* N. Lee, K. Miyazaki, T. Usuki, S. Matsuoka, M. Hirama\*  
**Critical Importance of the Nine-Membered F Ring of Ciguatoxin for Potent Bioactivity: Total Synthesis and Biological Evaluation of F-Ring-Modified Analogues**

J. Steill, J. Zhao, C.-K. Siu, Y. Ke, U. H. Verkerk, J. Oomens, R. C. Dunbar, A. C. Hopkinson, K. M. Siu\*  
**Structure of the Observable Histidine Radical Cation in the Gas Phase: a Captodative  $\alpha$  Radical Ion**

Z. Deng, I. Bald, E. Illenberger, M. A. Huels\*  
**Bond- and Energy-Selective Carbon Abstraction from  $\alpha$ -D-Ribose by Hyperthermal Nitrogen Ions**

J. Spielmann, F. Buch, S. Harder\*  
**Early Main-Group Metal Catalysts for the Hydrogenation of Alkenes with Hydrogen**

C. Schäffer, A. Merca, H. Bögge, A. M. Todea, M. L. Kistler, T. Liu, R. Thouvenot, P. Gouzerh,\* A. Müller\*  
**Unprecedented and Differently Applicable Pentagonal Units in a Dynamic Library: A Keplerate of the Type  $\{(W)W_5\}_{12}\{Mo_2\}_{30}$**

## Bücher

Origin of Life

Piet Herdewijn, M. Volkan Kisakürek

rezensiert von U. Meierhenrich 8466

Advanced Structural Inorganic Chemistry

Wei-Kee Li, Gong-Du Zhou, Thomas C. W. Mak

rezensiert von A. Rothenberger 8467

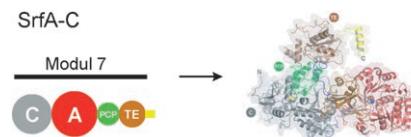
Chemische Wegzeichen

Lothar Beyer, Eberhard Hoyer

rezensiert von K. Möckel 8468

## Highlights

**Wie am Fließband:** Nicht-ribosomale Peptidsynthetasen (NRPSs) sind gigantische molekulare Maschinen, die in Bakterien und Pilzen Naturstoffe von hoher Strukturkomplexität zusammenfügen. Die erste Kristallstruktur eines vollständigen Moduls mit mehreren Domänen eines NRPS-Systems wurde nun gelöst – ein Durchbruch auf diesem Gebiet!



### Nicht-ribosomale Peptidsynthetasen

K. J. Weissman, R. Müller\* 8470–8473

Kristallstruktur einer molekularen Synthesemaschine



Nickel-Katalysator  
 Negishi (aktiviert)  
 Hiyama (aktiviert)  
 Suzuki-Miyaura (nicht-aktiviert(!))

bis zu 99% ee

### Asymmetrische Katalyse

F. Glorius\* 8474–8476

Asymmetrische Kreuzkupplung von nicht-aktivierten sekundären Alkylhalogeniden

**Ein neuer Stern geht auf:** Erste Berichte über asymmetrische Kreuzkupplungen racemischer, aktivierter und nicht-aktivierter sekundärer Alkylhalogenide belegen die besondere Eignung von Nickel-Katalysatoren für diese Reaktionen. Be-

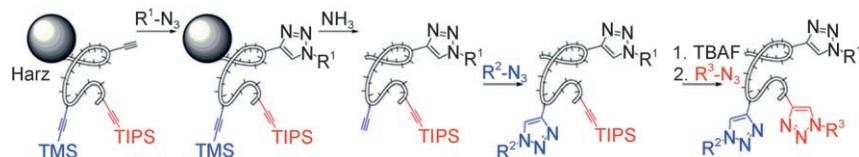
eindruckend hohe Enantioselektivitäten wurden dabei für Negishi-, Hiyama- und Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen erhalten (siehe Schema), und man kann davon ausgehen, dass die Resultate künftige Syntheseplanungen verändern werden.

## Kurzaufsätze

### DNA-Klickchemie

P. M. E. Gramlich, C. T. Wirges,  
A. Manetto, T. Carell\* **8478–8487**

Postsynthetische DNA-Modifizierung  
mithilfe der kupferkatalysierten Azid-  
Alkin-Cycloaddition



**Die Markierung** von Oligonukleotiden ist von überragendem Interesse für DNA-basierte nanotechnologische und diagnostische Anwendungen. Derzeit revolutioniert die im Schema gezeigte kupfer-

katalysierte Reaktion von Aziden mit Alkinen die Synthese markierter Oligonukleotide. TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid, TIPS = Triisopropylsilyl, TMS = Trimethylsilyl.

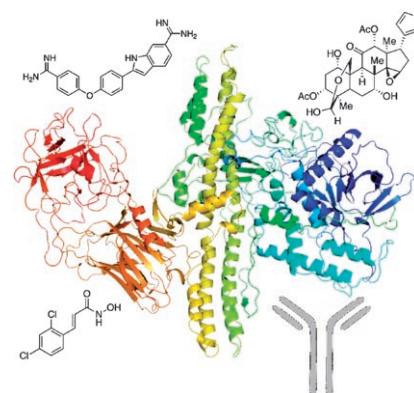
## Aufsätze

### Medizinische Chemie

B. Willis, L. M. Eubanks, T. J. Dickerson,\*  
K. D. Janda\* **8488–8507**

Der seltsame Fall des Botulinum-  
Neurotoxins: chemische und biologische  
Modulierung des tödlichsten aller Gifte

**Zwiespältiger Stoff:** Das Botulinum-Neurotoxin ist eines der tödlichsten dem Menschen bekannten Gifte und findet zugleich klinische Anwendung. Jüngste strukturbiologische, biochemische und biophysikalische Studien haben neue Einblicke in die Wirkungsweise des Toxins geliefert. Die Erkenntnisse könnten zu einer nächsten Generation von Therapeutika gegen Botulismus sowie zur Optimierung von Botulinumpräparaten führen.

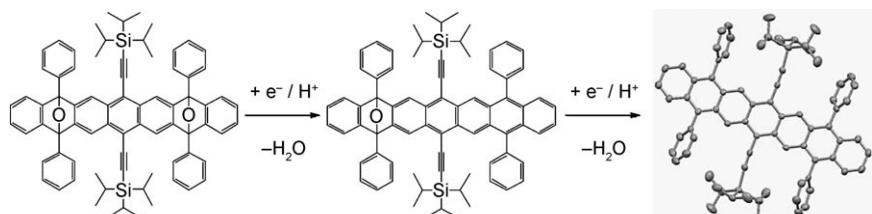


## Zuschriften

### Oligoacene

D. Chun, Y. Cheng, F. Wudl\* **8508–8513**

The Most Stable and Fully Characterized  
Functionalized Heptacene



**Sieben gewinnt:** Kristalle eines Heptacens mit Phenyl- und Triisopropylsilylethyl-Substituenten (siehe Schema) lassen sich in Mineralöl mindestens 21 Tage lagern und sind 24 h in einer entgasten Lösung

stabil. Die richtige Kombination funktioneller Gruppen macht diese Verbindung mit sieben linear kondensierten Benzolringen zum bislang stabilsten Heptacenderivat.

# Unglaublich wählerisch



!

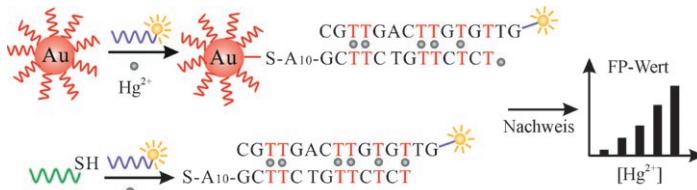
• • •

Die *Angewandte Chemie* sucht ihre Beiträge sorgfältig aus. Die meisten Aufsätze sowie die Beiträge für die kleineren Rubriken werden auf Einladung geschrieben, die Autoren gehören zu den Besten ihres Fachs. Bei den **Zuschriften wurden 2007 nach Begutachtung nur 27 % akzeptiert, d.h. rund 1500 von knapp 5500**. Stufen zwei Gutachter eine Zuschrift als extrem wichtig für ein bestimmtes Fachgebiet ein, so wird diese als **Very Important Paper (VIP)** besonders markiert.

## Sensoren

B. C. Ye,\* B. C. Yin ————— 8514–8517

Highly Sensitive Detection of Mercury(II) Ions by Fluorescence Polarization Enhanced by Gold Nanoparticles



**Durch Gold veredelt:** Ein selektiver Nachweis für  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen in Konzentrationen bis hinab zu 0.2 ppb beruht auf der Thymin- $\text{Hg}^{2+}$ -Thymin-Koordination sowie auf dem Umstand, dass die Fluoreszenz- polarisation (FP) durch Goldnanopartikel

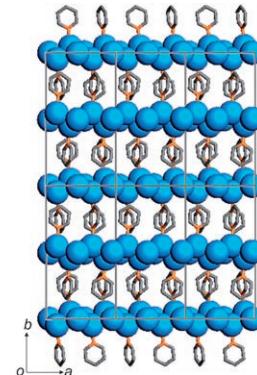
verstärkt wird (siehe Bild). Der Nachweis gelingt bei Raumtemperatur binnen zehn Minuten und eignet sich somit für Hoch- durchsatz-Routinemessungen an Umwelt- und Nahrungsmittelproben.

## Metall–Metall-Wechselwirkungen

H. R. Moon, C. H. Choi,  
M. P. Suh\* ————— 8518–8521

A Stair-Shaped Molecular Silver(0) Chain

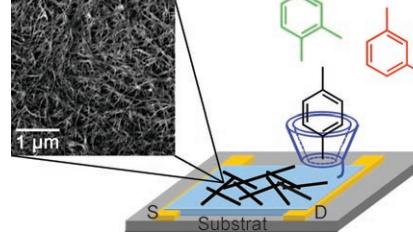
**Silberketten:** Die molekulare  $\text{Ag}^0$ -Kette  $[\text{Ag}_4\text{py}_2]_n$  ( $\text{py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) besteht aus zwei kovalent verknüpften Ag-Zickzackketten mit alternierend langen und kurzen Ag-Ag-Bindungen (siehe Bild; Ag blau, C grau, N orange). Rechnungen zufolge wechseln sich partiell positiv (+0.35) und negativ (-0.30) geladene Ag-Atome ab. Die Bandlücke des Materials beträgt 4.1 eV.



## Sensoren

F. Wang, Y. Yang,  
T. M. Swager\* ————— 8522–8524

Molecular Recognition for High Selectivity in Carbon Nanotube/Polythiophene Chemiresistors



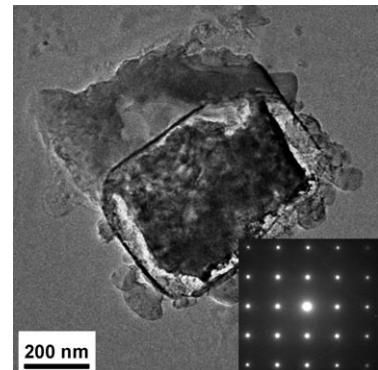
**Nanoröhren erkennen Isomere:** Ein Photolack aus Kohlenstoffnanoröhren in einem Calixaren-substituierten Polythiophen erkennt die Isomere von Xylol mit hoher Empfindlichkeit (siehe Bild). Dies belegen Widerstandsänderungen, Messungen an der Quarzmikrowaage und Fluoreszenzstudien. Das System stellt die Entwicklung kostengünstiger Echtzeit- sensoren auf der Grundlage der Wirt- Gast-Chemie in Aussicht.

## Zeolithkristallisation

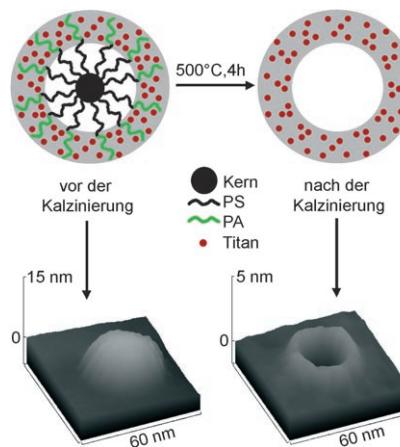
J. F. Yao, D. Li, X. Y. Zhang,  
C. H. (Charlie) Kong, W. B. Yue,  
W. Z. Zhou, H. T. Wang\* ————— 8525–8527

Cubes of Zeolite A with an Amorphous Core

**Gefüllte Mikrowürfel:** Zeolith-A-Mikrowürfel mit einkristalliner Schale und amorphem Kern wurden durch In-situ-Kristallisation eines Natriumalumosilikatgels in unvernetztem Chitosanhydrogel synthetisiert. Die Bildung würfelförmiger Kern-Schale-Strukturen verläuft über Partikelaggregation und Oberfläche-zu-Kern-Kristallisation, die durch das Hydrogel- netzwerk induziert wurde, und liefert ein neues mechanistisches Modell für Keimbildung und Wachstum von Zeolithen.



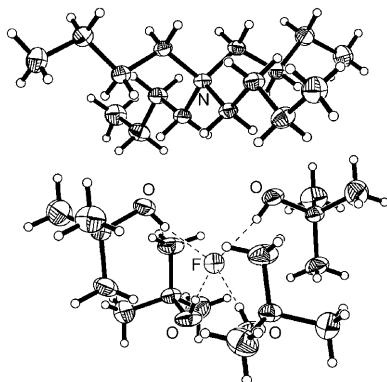
**Hydrophobie und Porengröße:** Bei der Bildung von nanostrukturierten  $\text{TiO}_2$ -Filmen wirken dendritische amphiphile Kern-Doppelschale-Makromoleküle mit einer hydrophoben Polystyrol(PS)-Innenschale und einer hydrophilen Polyacrylsäure(PA)-Außenschale als Template (siehe Bild). Die Porengröße der Filme lässt sich einstellen, indem die Länge des hydrophoben Blocks variiert wird, der die Innenschale konstituiert.



## Nanoporöse Filme

M. Yin, Y. Cheng, M. Liu, J. S. Gutmann, K. Müllen\* [8528–8531](#)

Nanostructured  $\text{TiO}_2$  Films Tempted by Amphiphilic Dendritic Core–Double-Shell Macromolecules: From Isolated Nanorings to Continuous 2D Mesoporous Networks

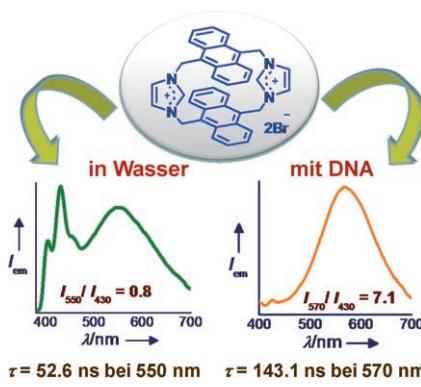


**Fluor günstig abzugeben:** Das gezeigte TBAF(*t*BuOH)<sub>4</sub> wirkt als hocheffiziente Fluorquelle für nucleophile Fluorierungen. Besondere Merkmale sind eine stabile Struktur, in der das Fluoridion von vier sperrigen unpolaren protischen Alkoholmolekülen umgeben ist, ein dehydratisierter Zustand, geringe Hygroskopie, gute Löslichkeit in organischen Solventien, gute Nucleophilie und niedrige Basizität.

## Fluorquellen

D. W. Kim,\* H.-J. Jeong, S. T. Lim, M.-H. Sohn [8532–8534](#)

Tetrabutylammonium Tetra(*tert*-Butyl Alcohol)-Coordinated Fluoride as a Facile Fluoride Source



**Ein wasserlösliches Cyclophan** mit Anthracen- und Imidazolium-Einheiten (siehe Struktur) zeigt zweierlei Emissionen in wässrigem Medium und wechselt in Gegenwart von DNA-Sequenzen, nicht aber mit Proteinen oder Micellen. In Gegenwart von DNA entsteht ein sandwichartiges Excimer mit außergewöhnlicher Lebensdauer  $\tau$  und bathochrom verschobener Emission. Dieses Cyclophan eignet sich für die DNA-Erkennung durch Einschalten einer Excimeremission.

## Biomolekulare Erkennung

P. P. Neelakandan, D. Ramaiah\* [8535–8539](#)

DNA-Assisted Long-Lived Excimer Formation in a Cyclophane

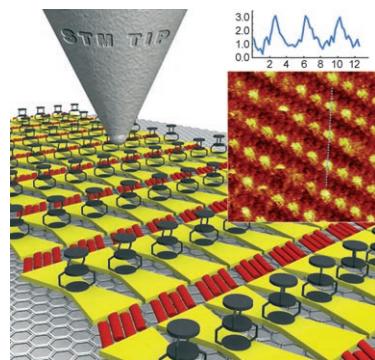


## Nanosäulen-Felder

D. Bléger, D. Kreher, F. Mathevot, A.-J. Attias,\* I. Arfaoui, G. Metgé, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra\* **8540–8543**

Periodic Positioning of Multilayered [2.2]Paracyclophane-Based Nanopillars

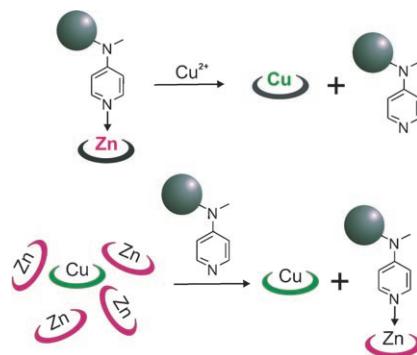
Definierte Nanostrukturmuster auf hoch orientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) wurden durch uniaxiale Ausrichtung mehrlagiger [2.2]Paracyclophan-Bausteine erzeugt, die mit funktionellen Klammern ausgestattet waren (siehe Bild). Die Selbstorganisation der Bausteine in der Ebene ermöglicht die genaue Positionierung von vertikalen Strukturelementen mit präzise festgelegten Abständen.



## Radiochemische Synthese

H. M. Betts, P. J. Barnard, S. R. Bayly, J. R. Dilworth,\* A. D. Gee, J. P. Holland **8544–8547**

Controlled Axial Coordination: Solid-Phase Synthesis and Purification of Metallo-Radiopharmaceuticals



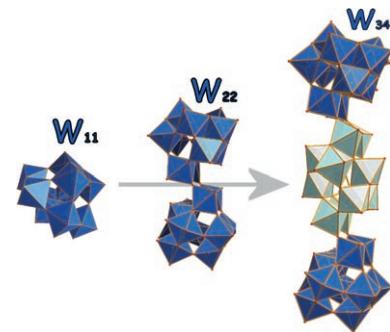
**So geht's leichter:** Die kontrollierte axiale Koordination pseudo-quadratisch-planarer Zink(II)-Komplexe an ein 4-(Dimethylamino)pyridin-funktionalisiertes Polystyrolharz erleichtert die Synthese (durch Transmetallierung) und Reinigung (durch selektive Ligation) von Metalloradiopharmazeutika. Diese Komplexe sollten sich als Bildgebungsreagentien für die Positronenemissionstomographie eignen.

## Isopolyoxowolframate

H. N. Miras, J. Yan, D.-L. Long,\* L. Cronin\* **8548–8551**

Structural Evolution of „S“-Shaped  $[H_4W_{22}O_{74}]^{12-}$  and „J“-Shaped  $[H_{10}W_{34}O_{116}]^{18-}$  Isopolyoxotungstate Clusters

**Fehlende Spezies gefunden:** Zwei Isopolyoxowolframat-Cluster mit neuartigen „S“-förmigen  $[H_4W_{22}O_{74}]^{12-}$ - bzw. „J“-förmigen  $[H_{10}W_{34}O_{116}]^{18-}$ -Geometrien werden vorgestellt. Diese komplexen Strukturen resultieren aus einer auf dem  $\{W_{11}\}$ -Fragment basierenden Strukturentwicklung und bieten sich als neue Baueinheiten in der Isopolyoxowolframat-Chemie an. Die Cluster können nur in Gegenwart von Sulfit isoliert werden.

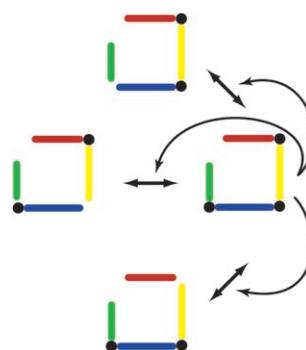


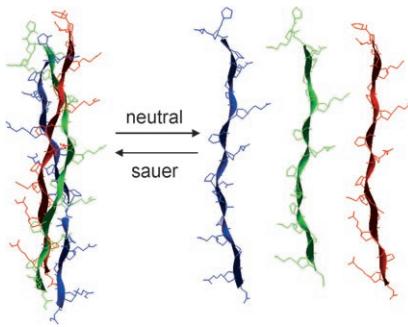
## Autokatalyse

E. J. Hayden, G. von Kiedrowski, N. Lehman\* **8552–8556**

Systems Chemistry on Ribozyme Self-Construction: Evidence for Anabolic Autocatalysis in a Recombination Network

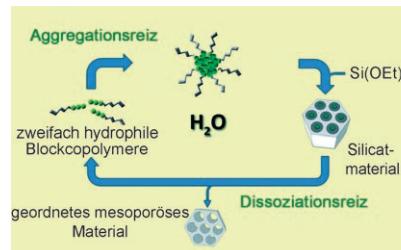
**Selbsthilfe:** Vier Fragmente einer katalytischen RNA können sich autokatalytisch wieder zu einem kovalent zusammenhängenden Ribozym organisieren. Dieses Reaktionsnetzwerk (siehe Bild) ist ein Beispiel für eine anabole Autokatalyse, bei der an mehreren Punkten ein positives Feedback eintritt.



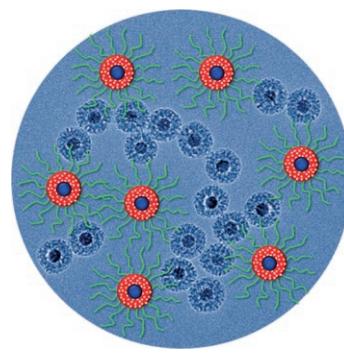


**Helices nach Bedarf:** Collagenpeptide, die umgebungsgesteuert Dreifachhelices bilden, wurden gezielt entworfen. Der Austausch der Hydroxyprolin(Hyp)-Reste in einem Collagenpeptid durch carboxy-latmodifizierte Hyp-Reste führte zu einem Peptid, das im sauren pH-Bereich bei niedrigen Temperaturen eine dreifachhelicale Collagenstruktur bildet, unter neutralen Bedingungen aber eine monomere helicale Polyprolin-II-Konformation annimmt (siehe Schema).

**Vermeiden, Verwerten, Entsorgen:** Ein neues Syntheseverfahren erzeugt geordnete mesoporöse Materialien in Wasser bei Raumtemperatur und vermeidet so die Verwendung organischer Lösungsmittel und großer Energiemengen. Die Methode beruht auf der reversiblen Bildung von Micellen aus wasserlöslichen Blockcopolymeren als strukturgebende Agentien (siehe Bild). Nach der Abtrennung des mesoporösen Materials kann die Reaktionslösung erneut verwendet werden.



**Magnetische, fluoreszierende Kern-Schale-Nanopartikel:** Die aus einem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanokristallkern und einer farbstoffdotierten mesoporösen Kieselgelhülle mit Polyethylenglycol-Beschichtung bestehenden (siehe TEM-Bilder und schematische Darstellung), können als Magnetresonanz- und fluoreszierende Imaging-Agenten sowie zum Wirkstofftransport eingesetzt werden, was sie zu neuartigen Kandidaten für eine simultane Krebsdiagnose und -therapie macht.



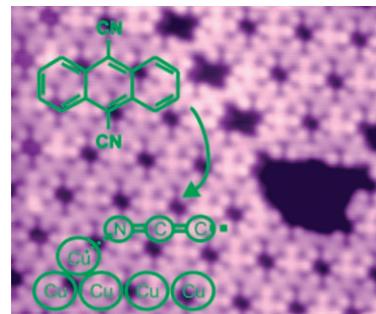
## Helicale Strukturen

S.-G. Lee, J. Y. Lee,  
J. Chmielewski\* **8557–8560**

Investigation of pH-Dependent Collagen Triple-Helix Formation



**Oberflächensafari:** 9,10-Anthracendicarbonitril(DCA)-Moleküle auf einer Cu(111)-Oberfläche können durch graduelles Tempern des Substrats titriert werden, wobei zunächst trigonal-planare Cu(DCA)<sub>3</sub>-Komplexe und dann ein hexagonales Netzwerk (siehe Bild) mit Cu<sub>2</sub>(DCA)<sub>3</sub>-Stöchiometrie entstehen. Wegen der Ladungsübertragung vom Substrat bleibt das koordinierte Cu-Adatom elektrisch neutral, obwohl es ungefähr 1/3 Ladung auf jede Cu-N-Bindung überträgt.



## Mesoporöse Materialien

N. Baccile, J. Reboul, B. Blanc, B. Coq,  
P. Lacroix-Desmazes, M. In,  
C. Gérardin\* **8561–8565**

Ecodesign of Ordered Mesoporous Materials Obtained with Switchable Micellar Assemblies



## Imaging-Agenten

J. Kim, H. S. Kim, N. Lee, T. Kim, H. Kim,  
T. Yu, I. C. Song, W. K. Moon,\*  
T. Hyeon\* **8566–8569**

Multifunctional Uniform Nanoparticles Composed of a Magnetite Nanocrystal Core and a Mesoporous Silica Shell for Magnetic Resonance and Fluorescence Imaging and for Drug Delivery



## Koordinationsnetzwerke

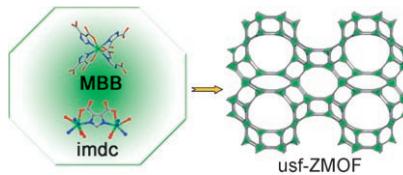
G. Pawin, K. L. Wong, D. Kim, D. Sun,  
L. Bartels,\* S. Hong, T. S. Rahman,  
R. Caro, M. Marsella **8570–8573**

A Surface Coordination Network Based on Substrate-Derived Metal Adatoms with Local Charge Excess



## Metall-organische Netzwerke

Y. Liu, V. C. Kravtsov,  
M. Eddaoudi\* **8574–8577**



**Template-Directed Assembly of Zeolite-like Metal–Organic Frameworks (ZMOFs): A usf-ZMOF with an Unprecedented Zeolite Topology**

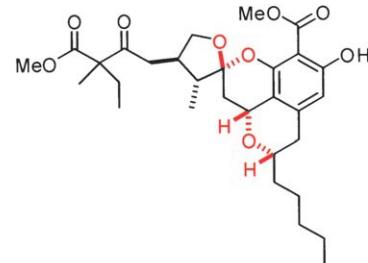
**Zeolith mit Indium:** Molekulare Bausteine (MBBs) mit achtfach koordinierten Indiumzentren und 4,5-Imidazol-dicarboxylat(Himdc)-Liganden bauen in Gegenwart eines strukturgebenden Agens ein vierfach verknüpftes Zeolith-artiges metall-organisches Netzwerk (ZMOF) mit neuartiger Zeolithtopologie auf (**med**-Topologie, siehe Bild; In grün, C grau, N blau, O rot; die Netzwerktopologie von usf-ZMOF ist durch grüne Tetraeder veranschaulicht).

## Naturstoffe

P. Buchgraber, T. N. Snaddon, C. Wirtz,  
R. Mynott, R. Goddard,  
A. Fürstner\* **8578–8582**

**A Synthesis-Driven Structure Revision of Berkelic Acid Methyl Ester**

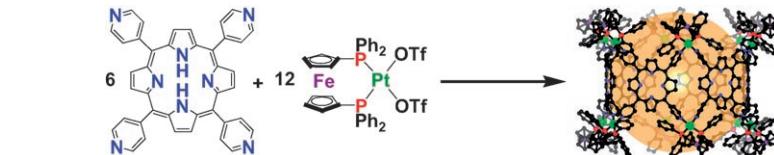
**Ein feiner Unterschied:** Mit einer Kaskade aus säurekatalysierter Entschützung, Michael-Addition und Acetalisierung gelingt in einem Schritt die Umwandlung einer linearen Vorstufe in den Chroman-Spiroketal-Kern des Metalloproteinase-3-Inhibitors Berkelsäure. Diese effiziente Route folgte aus der Erkenntnis, dass die ursprünglich vorgeschlagene Struktur weder thermodynamisch noch kinetisch begünstigt ist, und hat zu einer Revision der Struktur geführt (in Rot gekennzeichnet).



## Selbstorganisation

A. K. Bar, R. Chakrabarty, G. Mostafa,  
P. S. Mukherjee\* **8583–8587**

**Self-Assembly of a Nanoscopic  $\text{Pt}_{12}\text{Fe}_{12}$  Heterometallic Open Molecular Box Containing Six Porphyrin Walls**



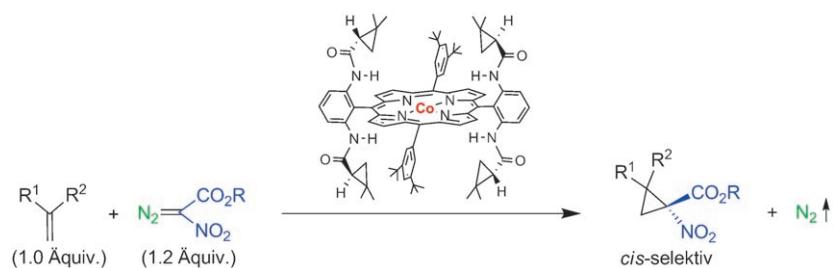
**Einiges auf dem Kasten:** Die Selbstorganisation von 5,10,15,20-Tetrakis(4-pyridyl)porphyrin mit zwei Äquivalenten *cis*-[(dppf)Pt(OTf)<sub>2</sub>] (dppf=1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen; OTf =  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )

ergibt das erste offene Kastenmolekül mit sechs Porphyrinwänden (siehe Schema). Der Molekülhohlraum hat ein Volumen von  $43\,550\text{ \AA}^3$ .

## Asymmetrische Cyclopropanierung

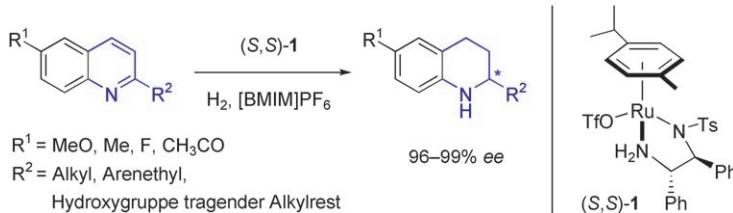
S. Zhu, J. A. Perman,  
X. P. Zhang\* **8588–8591**

**Acceptor/Acceptor-Substituted Diazo Reagents for Carbene Transfers: Cobalt-Catalyzed Asymmetric Z-Cyclopropanation of Alkenes with  $\alpha$ -Nitrodiazoacetates**



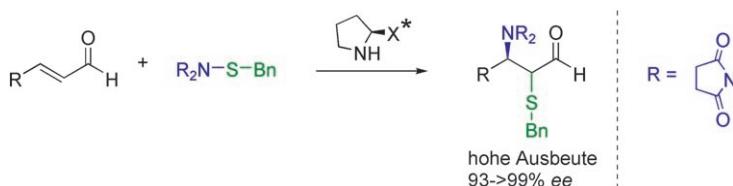
**Erstaunlich *cis*-selektisch!** Der Cobalt(II)-Komplex eines  $D_2$ -symmetrischen chiralen Porphyrins katalysiert die asymmetrische Cyclopropanierung mit  $\alpha$ -Nitrodiazoacetaten (siehe Schema). Das Katalysatorsystem überführt Alkene mit unterschied-

lichen elektronischen Eigenschaften in hohen Ausbeuten in die entsprechenden Cyclopropannitroester. Bei hoher Dia stereo- und Enantioselektivität verläuft der katalytische Prozess mit einer ungewöhnlichen Z-Selektivität.



**Flüssig gewinnt:** Der Katalysator  $(S,S)\text{-1}$  ist in der Titelreaktion außergewöhnlich reaktiv und hoch enantioselektiv, wenn sie in einer ionischen Flüssigkeit ausgeführt wird (siehe Schema; BMIM = 1-*n*-Butyl-3-

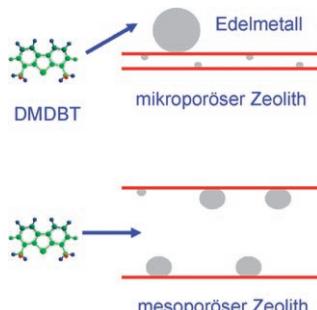
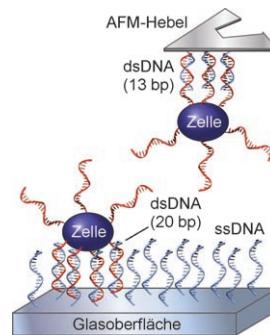
methylimidazolium, Tf = Trifluormethansulfonyl, Ts = 4-Toluoisulfonyl). Die ionische Flüssigkeit erleichtert das Recycling des Katalysators und erhöht dessen Stabilität und Selektivität.



**Dominotheorie:** Eine einfache, hoch enantioselektive organokatalytische Aminosulfonylierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden liefert in hohen Ausbeuten und mit 93 bis  $>99\% \text{ ee}$  orthogonale geschützte  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -mercaptopropanaldehyde

(siehe Schema). Diese katalytischen Umsetzungen belegen, dass es möglich ist, alle Komponenten eines Elektrophils, das ein Nucleofug enthält, effizient in organokatalytischen Dominoreaktionen mit Enalen zu nutzen.

**Fest im Griff:** Die Messung der Rezeptor-Adhäsionsstärke erfordert die präzise Manipulation einzelner Zellen auf einer Kontaktoboberfläche. Um lebende Zellen an einer beweglichen Sonde zu verankern, wurden AFM-Hebel mit DNA-Sequenzen versehen, die komplementär zu den Strängen auf der Plasmamembran sind (siehe Bild, bp = Basenpaare). Die Stärke der resultierenden Verknüpfungen kann eingestellt werden, indem man die Länge der DNA-Stränge variiert. Auf diese Weise gelingt ein kontrollierter Transport der Zellen.



**Große Poren im Vorteil:** Edelmetallkatalysatoren auf mesoporösen Zeolithträgern sind deutlich effizienter in der Hydrodesulfurierung von 4,6-Dimethylthiobiphenol (DMDBT, siehe Schema) als solche auf mikroporösen Zeolithen und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , weil die DMBT-Moleküle in die relativ großen Poren mesoporöser Zeolithe eindringen und dadurch viele aktive Zentren erreichen können.

## Asymmetrische Katalyse

H. Zhou, Z. Li, Z. Wang, T. Wang, L. Xu, Y. He, Q.-H. Fan,\* J. Pan, L. Gu, A. S. C. Chan\* **8592–8595**

Hydrogenation of Quinolines Using a Recyclable Phosphine-Free Chiral Cationic Ruthenium Catalyst: Enhancement of Catalyst Stability and Selectivity in an Ionic Liquid



## Synthesemethoden

G.-L. Zhao, R. Rios, J. Vesely, L. Eriksson, A. Córdova\* **8596–8600**

Organocatalytic Enantioselective Aminosulfonylation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes



## Zelladhäsion

S. C. Hsiao, A. K. Crow, W. A. Lam, C. R. Bertozzi, D. A. Fletcher, M. B. Francis\* **8601–8605**

DNA-Coated AFM Cantilevers for the Investigation of Cell Adhesion and the Patterning of Live Cells



## Heterogene Katalyse

Y. Sun, R. Prins\* **8606–8609**

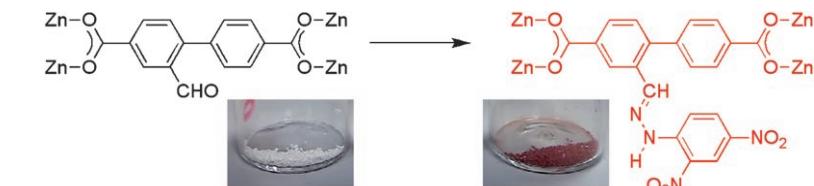
Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethylthiobiphenol over Noble Metals Supported on Mesoporous Zeolites



## Metall-organische Gerüste

A. D. Burrows,\* C. G. Frost, M. F. Mahon, C. Richardson ————— 8610–8614

Post-Synthetic Modification of Tagged Metal–Organic Frameworks



**Reaktionsfreudige MOFs:** Metall-organische Gerüste (MOFs) mit Aldehyd- und Methoxysubstituenten wurden synthetisiert. Das Zink-Aldehyd-MOF reagierte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu einem kristallographisch charakterisierten

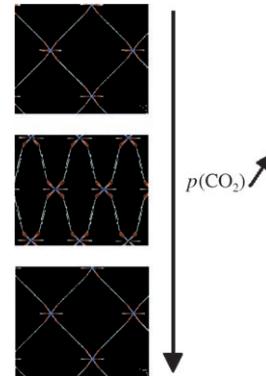
Hydrazen-MOF. Die Verwendung von Dicarboxylaten mit Aldehydfunktionen und solchen mit Methoxygruppen ergab MOFs mit beiden Liganden, in denen die Aldehydfunktionen selektiv umgesetzt werden können.

## Moleküldynamik

F. Salles, A. Ghoufi, G. Maurin,\* R. G. Bell, C. Mellot-Draznieks, G. Férey ————— 8615–8619

Molecular Dynamics Simulations of Breathing MOFs: Structural Transformations of MIL-53(Cr) upon Thermal Activation and CO<sub>2</sub> Adsorption

**Atmungsaktiv:** Mithilfe von Moleküldynamiksimulatoren wurde ein Kraftfeld für das MIL-53(Cr)-Gerüst erstellt und validiert. Dieser Ansatz gibt einen Einblick in die „Atmung“ des Gerüsts in Gegenwart von CO<sub>2</sub> und in den Mechanismus der Umschaltung von einer engporigen zu einer weitporigen Struktur (siehe Bild). Dieses Kraftfeld lässt sich direkt bei Untersuchungen einer Vielzahl an Gastmolekülen und (mit nur geringen Anpassungen) anderer MOF-Systeme anwenden.



## Hydroamidierung

L. J. Gooßen,\* K. S. M. Salih, M. Blanchot ————— 8620–8623

Synthesis of Secondary Enamides by Ruthenium-Catalyzed Selective Addition of Amides to Terminal Alkynes



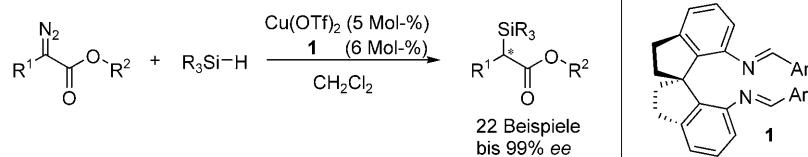
**Enamide leicht gemacht:** Ein Katalysator, der *in situ* aus Bis(2-methylallyl)(cycloocta-1,5-dien)ruthenium(II), 1,4-Bis(dicyclohexylphosphanyl)butan und Ytterbium-triflat erhalten wird, vermittelt effizient die Addition primärer Amide an terminale

Alkine, die selektiv zu den Z-Anti-Marckownikow-Enamiden führt. Die E-Isomere sind zugänglich, indem man die Hydroamidierung mit einer In-situ-Doppelbindungsomerisierung kombiniert.

## Asymmetrische Katalyse

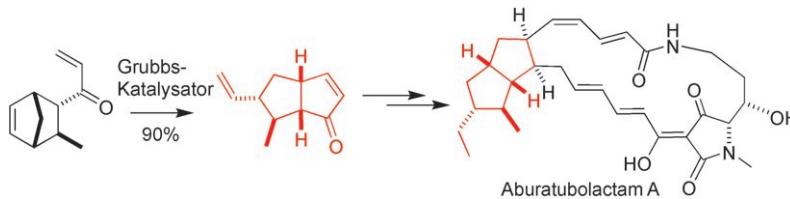
Y.-Z. Zhang, S.-F. Zhu, L.-X. Wang, Q.-L. Zhou\* ————— 8624–8626

Copper-Catalyzed Highly Enantioselective Carbenoid Insertion into Si–H Bonds



**Alles unter Kontrolle:** Eine hoch effiziente kupferkatalysierte Carbenoid-Insertion in Si-H-Bindungen unter Verwendung eines chiralen spirocyclischen Diiminliganden (siehe Schema; Ar = 2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) ergibt zahlreiche  $\alpha$ -Silylester in hohen Ausbeu-

ten und mit ausgezeichneten Enantio-merenüberschüssen. Das Katalysatorsys-tem vermittelt Insertionen in Si-H-Bin- dungen mit unerreichter Enantioselektivi- tät.



**Entscheidende Cyclisierungen:** Der Naturstoff Aburatubolactam A aus der Kulturbrühe eines marinen Weichtiers war die Zielverbindung einer Totalsynthese (siehe Schema), zu deren Schlüsselschritten

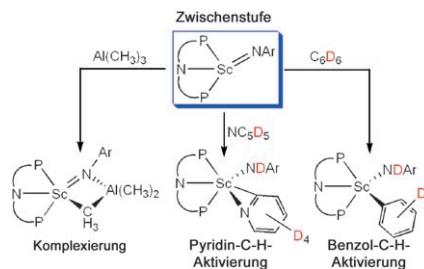
eine Ringöffnungs-Ringschluss-Tandemmetathese, eine Lacey-Dieckmann-Cyclisierung und eine Makrolactamisierung zählen.

## Naturstoffsynthese

J. A. Henderson,  
A. J. Phillips\* 8627–8629

Total Synthesis of Aburatubolactam A

**Nicht blinzeln:** Ein transienter Imido-scandiumkomplex (siehe Schema) ist auf mehreren Wegen zugänglich. Der Imidoligand kann C-H-Bindungen in Pyridin und Benzol aktivieren, und er kann  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  unter Bildung eines Imid-Zwitterions komplexieren. Die Bildung eines terminalen Imidoliganden am Scandium wird durch die Befunde von Isotopenmarkierungs-, Reaktivitäts- und theoretischen Untersuchungen gestützt.

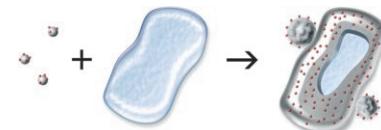


## Gruppe-3-Imide

J. Scott, F. Basuli, A. R. Fout,  
J. C. Huffman,  
D. J. Mindiola\* 8630–8633

Evidence for the Existence of a Terminal Imidoscandium Compound:  
Intermolecular C–H Activation and  
Complexation Reactions with the  
Transient  $\text{Sc}=\text{NAr}$  Species

**Lebende Zellen** können vollständig mit Oxidhüllen bedeckt werden, die aus modifizierten Titanalkoxiden hergestellt werden (siehe Bild). Die Hüllen isolieren das eingeschlossene Biomaterial effizient gegen die Umgebung. Die so gebildeten kolloidalen Systeme sind höchst biokompatibel; die anschließende Freisetzung der eingeschlossenen Zellen oder Wirkstoffe in Organismen ist durch Auflösen der Titanoxidnanopartikel möglich.



## Bioeinschluss

V. G. Kessler,\* G. A. Seisenbaeva,  
M. Unell, S. Håkansson 8634–8637

Chemically Triggered Biodelivery Using  
Metal–Organic Sol–Gel Synthesis

**Mit Nickel auf Sparkurs:** Teure Edelmetallkatalysatoren sind nicht erforderlich, um Cellulose mit hohen Umsätzen in Ethylenglycol umzuwandeln (siehe Bild; AC = Aktivkohle). Der beschriebene Prozess gelingt mit 29% Ausbeute an einem Wolframcarbid-Katalysator; mit einer kleinen Menge an Nickel als Promotor werden gar 61% Ausbeute erreicht. Ein Vorteil dieser Reaktion besteht darin, dass andere Polyole in deutlich geringerem Maß gebildet werden als Ethylenglycol.



## Biomasseumwandlung

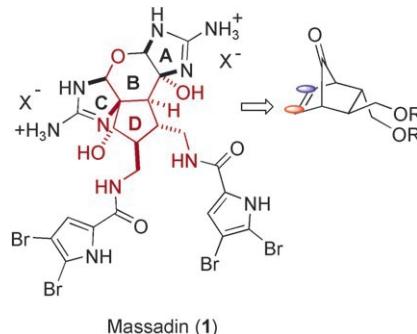
N. Ji, T. Zhang,\* M. Zheng, A. Wang,  
H. Wang, X. Wang,  
J. G. Chen\* 8638–8641

Direct Catalytic Conversion of Cellulose  
into Ethylene Glycol Using Nickel-  
Promoted Tungsten Carbide Catalysts

## Naturstoffe

A. Breder, G. M. Chinigo, A. W. Waltman, E. M. Carreira\* **8642–8645**

Enantioselective Synthesis of the Carbocyclic D-Ring Subunit of Massadine

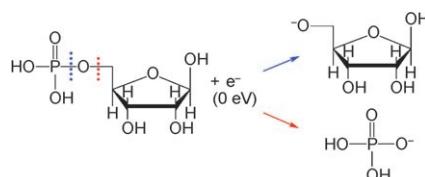


**Zum Kern der Sache kommen:** Die Strategie für eine effiziente asymmetrische Synthese der D-Ring-Einheit in Massadin (1) umfasst die Anwendung einer kationischen Norbornylumlagerung, eine ozonolytische Spaltung mit bemerkenswerter Endgruppendifferenzierung und eine Carboxyinversion zur Erzeugung des gehinderten sekundären Alkohols.

## DNA-Spaltung

I. Bald,\* I. Dąbkowska, E. Illenberger **8646–8648**

Probing Biomolecules by Laser-Induced Acoustic Desorption: Electrons at Near Zero Electron Volts Trigger Sugar-Phosphate Cleavage



**Schnittstellen:** Elektronen mit Energien nahe 0 eV werden in der Gasphase resonant durch d-Ribose-5-phosphat (eine Modellverbindung für das Rückgrat von DNA und RNA) eingefangen und spalten anschließend die Verknüpfung zwischen Zucker und Phosphat (siehe Schema). Dieses Ergebnis spricht dafür, dass die Zersetzung von DNA-Strängen durch Elektronen mit sehr geringer Energie durch die dissoziative Anlagerung des Elektrons direkt an das DNA/RNA-Rückgrat ausgelöst wird.

## Synthesemethoden

J. Chen, Q. Wan, Y. Yuan, J. Zhu, S. J. Danishefsky\* **8649–8652**

Native Chemical Ligation at Valine: A Contribution to Peptide and Glycopeptide Synthesis



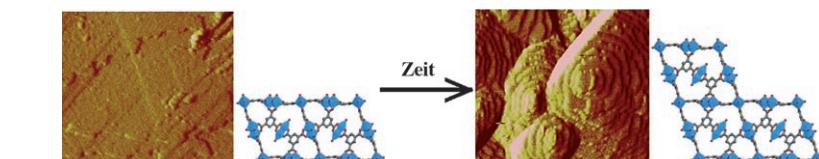
**Valin verbindet:** Die Titelreaktion umfasst eine zweistufige Ligation und eine radikalische Desulfurierung (siehe Schema; NCL = native chemische Ligation). Nach S→N-Acyltransfer mit einem  $\gamma$ -Thiolvalin-Derivat als Acylakzeptor und einer orts-

spezifischen Dethiolierung verbleibt ein Valinrest an der Ligationsstelle. Mit dieser Methode gelingen Ligationen an Thr-Val- und Pro-Val-Positionen sowie Verknüpfungen von Glycopeptidfragmenten.

## Kristallwachstum in Echtzeit

M. Shoaei, M. W. Anderson, M. P. Attfield\* **8653–8656**

Crystal Growth of the Nanoporous Metal-Organic Framework HKUST-1 Revealed by In Situ Atomic Force Microscopy



**Kristalle beim Wachsen zugeschaut:** Das Kristallwachstum der nanoporösen metall-organischen Gerüststruktur HKUST-1 wurde mit Kraftmikroskopie *in situ* beobachtet. Diese Echtzeitstudien beweisen, dass unter den gewählten Übersättigungsbedingungen der Wachs-

tumsmechanismus eine zweidimensionale Oberflächenkeimbildung einschließt, und sie geben Einblick in die Aggregation der sekundären Baueinheiten zur Bildung der 1.5 nm hohen Stufen auf der Kristalloberfläche (siehe Bild).

Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) 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](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

## Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften  
der Angewandten 8464 – 8465

Stichwortregister 8658

Autorenregister 8659

Vorschau 8661

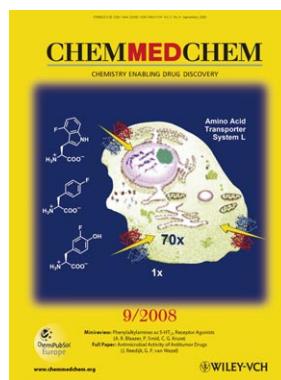
Die Oktoberhefte 2008 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:

Heft 39: 9. September · Heft 40: 22. September · Heft 41: 24. September · Heft 42: 29. September · Heft 43: 9. Oktober

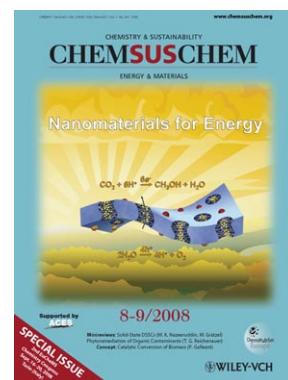
### Weitere Informationen zu:



[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



[www.chemmedchem.org](http://www.chemmedchem.org)



[www.chemsuschem.org](http://www.chemsuschem.org)