



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. Ihee, D. Jiang\*  
**A Belt-Shaped, Blue-Luminescent and Semiconducting Covalent Organic Framework**

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 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  $\{(W)W_5\}_{12}\{Mo_2\}_{30}$**

T. Seiser, N. Cramer\*  
**Enantioselective C–C Bond Activation of Allenylcyclobutanes: Access to Cyclohexenones with Quaternary Stereogenic Centers**

S. W. Hong, M. Byun, Z. Lin\*  
**Robust Self-Assembly of Highly Ordered Complex Structures by Controlled Evaporation of Confined Microfluids**

## Autoren

Nobelpreise 2008

8684

## Nachruf

Neil Bartlett (1932–2008)

K. Seppelt 8685

## Bücher

Powder Diffraction

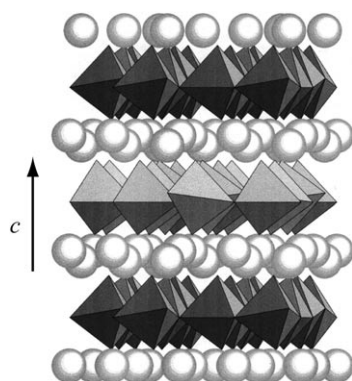
Robert E. Dinnebier, Simon J. L. Billinge

rezensiert von A. Sironi 8686

Ribozymes and RNA Catalysis

David M. J. Lilley, Fritz Eckstein

rezensiert von A. Jäschke 8686



In Kristallen mit elektrischer und magnetischer Ordnung kann es zu einer Kopplung zwischen den Ordnungen kommen: Ein äußeres elektrisches Feld verändert die Magnetisierung und ein äußeres Magnetfeld die Polarisierung. Dieser magnetoelektrische Effekt macht Multiferroika (Bild:  $YMnO_3$ ; trigonale Bipyramiden:  $MnO_5$ , Kugeln: Y) interessant für die Informationstechnik, da im Prinzip Daten elektrisch geschrieben und magnetisch gelesen werden könnten.

## Highlights

### Multiferroika

H. Lueken\* 8690–8693

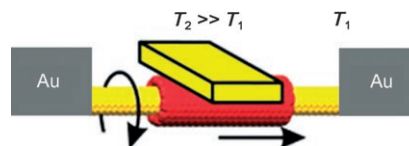
Magnetoelektrischer Effekt in  $YMnO_3$  und  $HoMnO_3$

## Nanomotoren

M. Burghard\* — 8694–8695

Ein Güterzug aus Nanoröhren zum Lastentransport auf der Nanoskala

**Frachttransport mit einem elektrisch getriebenen Nanomotor:** Als Weiterentwicklung von Rotoren aus Kohlenstoffnanoröhren wurde ein Motor, bestehend aus einer kurzen Nanoröhrenhülse auf einer coaxialen Nanoröhrenachse, hergestellt. Dabei erzeugt ein Stromfluss durch die Achse ein Temperaturgefälle, das die beladene Hülse mit Schrittweiten im Subnanometerbereich vorantreibt (siehe Bild).

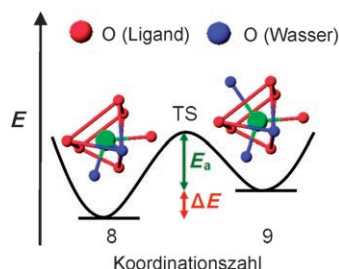


## Kurzaufsätze

### Kernspintomographie

E. J. Werner, A. Datta, C. J. Jocher,  
K. N. Raymond\* — 8696–8709

MRI-Kontrastmittel mit hoher Relaxivität: Komplexchemie im Dienste medizinischer Bildgebung



**Wegen seiner einzigartigen** elektronischen Eigenschaften ist  $Gd^{III}$  ein idealer Bestandteil von Kontrastmitteln für die Kernspintomographie. Für mögliche Anwendungen mussten aber erst Liganden entwickelt werden, die mit  $Gd^{III}$  stabile Komplexe bilden und eine hohe Hydrationszahl und eine optimale Wasseraustauschgeschwindigkeit gewährleisten. Die Komplexe von Hydroxypyridinon-Chelatliganden vereinen alle vorteilhaften Eigenschaften, die zu hohen Relaxivitäten führen.

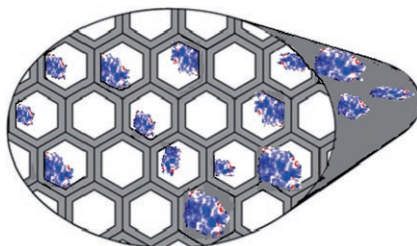
## Aufsätze

### Immobilisierte Proteine

S. Hudson,\* J. Cooney,  
E. Magner\* — 8710–8723



Proteine in mesoporösen Silicaten



**Ein reges Innenleben:** Durch neue Syntheseverfahren ist es gelungen, die Größe und Struktur der Poren, die Teilchengröße, die chemische Zusammensetzung und Stabilität von mesoporösen Silicaten genau zu steuern, sodass sie vielfältige biologische Makromoleküle adsorbieren können. Dieser Aufsatz befasst sich mit der Entwicklung geordneter und funktionalisierter mesoporöser Silicate, die Proteine für Anwendungen in der Biokatalyse immobilisieren.

## Zuschriften

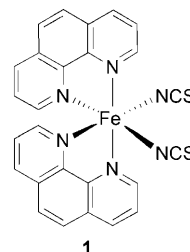
### Funktionelle Muster

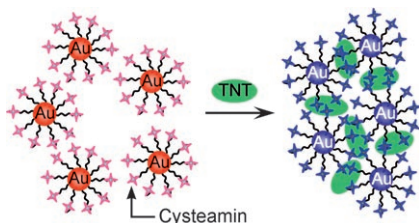
M. Cavallini,\* I. Bergenti, S. Milita,  
G. Ruani, I. Salitros, Z.-R. Qu,  
R. Chandrasekar,  
M. Ruben\* — 8724–8728



Micro- and Nanopatterning of Spin-Transition Compounds into Logical Structures

**Als Streifenmuster auftragbar:** Mithilfe einer weichen Lithographiemethode können Nanomuster der Spinübergangsverbindung **1** erzeugt werden. Die geordneten kristallinen Mikrostrukturen bilden Streifen auf Siliciumdioxidoberflächen. Als mögliche Anwendungsgebiete kommen elektronische Funktionseinheiten und die Informationsspeicherung in Betracht.



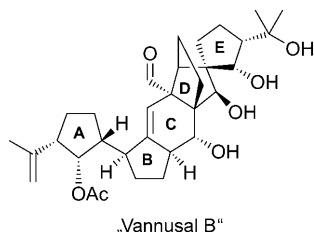


**Explosive Situation:** Pikomolare Mengen von Trinitrotoluol (TNT) lassen sich mithilfe von Goldnanopartikeln und Cysteamin sichtbar machen; dabei wird die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen TNT und Cysteamin genutzt (siehe Bild). Der Farbwechsel von Rot nach Blau lässt sich mit bloßem Auge beobachten, was eine empfindliche Detektion an Ort und Stelle ermöglicht.

#### TNT-Sensor

Y. Jiang, H. Zhao, N. Zhu, Y. Lin, P. Yu, L. Mao\* — 8729–8732

A Simple Assay for Direct Colorimetric Visualization of Trinitrotoluene at Picomolar Levels Using Gold Nanoparticles

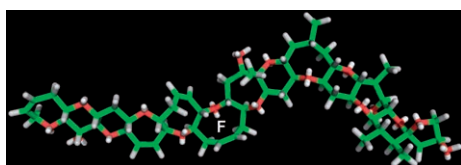


**Die Wahrheit ist da draußen:** Die Suche nach der ursprünglich zugeordneten Struktur von Vannusal B (siehe Strukturformel) mithilfe der Totalsynthese konnte erfolgreich abgeschlossen werden, resultiert aber in einer neuen Frage – der nach der wahren Struktur dieses marinen Naturstoffs.

#### Naturstoffe

K. C. Nicolaou,\* H. Zhang, A. Ortiz, P. Dagneau — 8733–8738

Total Synthesis of the Originally Assigned Structure of Vannusal B



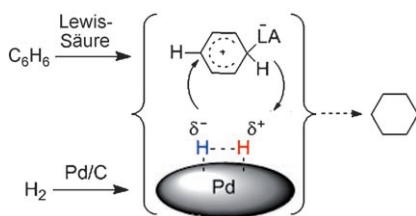
**Eine Schlüsselrolle:** Ciguatoxine, starke Neurotoxine, sind über 3 nm lang und bestehen aus 13 anellierten Etherringen (vom A- bis zum M-Ring; siehe die energieminierte Struktur). Die Tatsache, dass zwei vollsynthetische Analoga

mit modifiziertem F-Ring eine deutlich geringere biologische Aktivität zeigen, unterstreicht die Bedeutung des zentralen F-Rings für die bioaktive Form des Ciguatoxinmoleküls.

#### Struktur-Aktivitäts-Beziehungen

M. Inoue,\* N. Lee, K. Miyazaki, T. Usuki, S. Matsuoka, M. Hirama\* — 8739–8742

Critical Importance of the Nine-Membered F Ring of Ciguatoxin for Potent Bioactivity: Total Synthesis and Biological Evaluation of F-Ring-Modified Analogues



**Duales System:** Die Titelreaktion gelang durch gleichzeitige Aktivierung von molekularem Wasserstoff und dem aromatischen Substrat durch Pd/C bzw. eine Lewis-saure ionische Flüssigkeit. Selbst Benzol und das C<sub>60</sub>-Fulleren wurden unter Umgebungsbedingungen hydriert (1 bar H<sub>2</sub> bei Raumtemperatur). Ein ionischer Hydrierungsmechanismus (siehe Schema) wird durch die Charakterisierung eines stabilisierten Arenium-Intermediats gestützt.

#### Katalyse

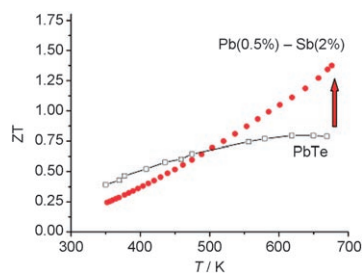
R. R. Deshmukh, J. W. Lee, U. S. Shin,\* J. Y. Lee, C. E. Song\* — 8743–8745

Hydrogenation of Arenes by Dual Activation: Reduction of Substrates Ranging from Benzene to C<sub>60</sub> Fullerene under Ambient Conditions



## The word "STARS" is rendered in a large, bold, sans-serif font. Each letter is constructed from a grid of small white stars. The 'S' and 'T' are particularly tall, while the 'A' is shorter. The 'R' and 'S' have a more complex, multi-segmented structure. The entire word is set against a solid blue background.



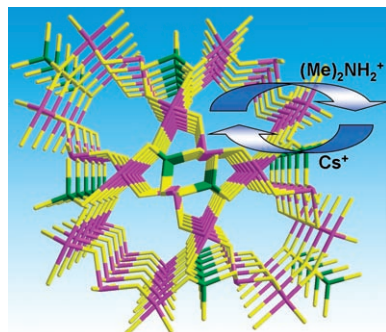


**Das Conanostrukturieren** von PbTe mit zwei Arten von Metallnanopartikeln (Pb und Sb) kann dessen Leistungsfaktor bei hohen Temperaturen deutlich steigern (bis zu 87 % bei 700 K, siehe Bild,  $ZT$  = Gütefaktor). Die elektrische Leitfähigkeit nimmt bei hohen Temperaturen drastisch zu, ohne dass die Thermoleistung abnimmt. Dieses Phänomen tritt nur auf, wenn beide Arten von Nanokristallen vorhanden sind.

### Thermoelektrizität

J. R. Sootsman, H. Kong, C. Uher, J. J. D'Angelo, C.-I. Wu, T. P. Hogan, T. Caillat, M. G. Kanatzidis\* **8746–8750**

Large Enhancements in the Thermoelectric Power Factor of Bulk PbTe at High Temperature by Synergistic Nanostructuring



**Chirale Löcher:** Die Titelverbindung mit helicalen dreidimensionalen Kanälen ist aus  $\{GeS_4\}$ -Tetraedern und trigonalen  $\psi\{SbS_4\}$ -Bipyramiden aufgebaut. Die Struktur enthält Dimethylammoniumionen, die leicht gegen Alkalimetallkationen aus wässrigen Lösungen ausgetauscht werden können. Die Verbindung hat eine hohe Ionenaustauschkapazität und ist sehr selektiv für  $Cs^+$ -Ionen.

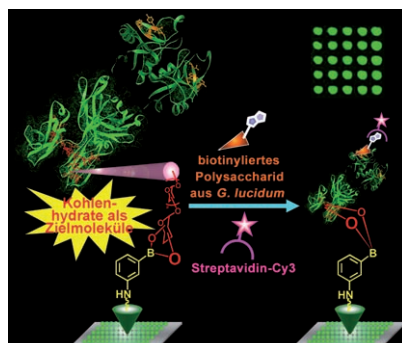
### Chirale mikroporöse Materialien

M.-L. Feng, D.-N. Kong, Z.-L. Xie, X.-Y. Huang\* **8751–8754**

Three-Dimensional Chiral Microporous Germanium Antimony Sulfide with Ion-Exchange Properties



Ein stabiler, kovalenter und hoch aktiver Protein-Mikroarray wurde durch die Bildung cyclischer Ester zwischen oberflächenfixierten Boronsäuren und dem Kohlenhydratteil eines Fusionsproteins, Fc-Dectin-1, erzeugt (siehe Bild). Ein biotinmarkiertes Polysaccharid wurde als Sonde zur Untersuchung der Bindungsaktivität des Proteins verwendet. Anfärben des Produktarrays mit Streptavidin-Cy3 offenbarte die Effektivität dieser Immobilisierungsstrategie.



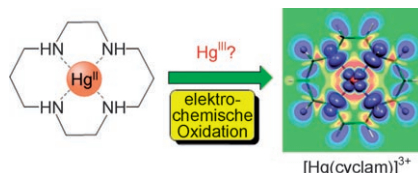
### Protein-Mikroarrays

M.-L. Chen, A. K. Adak, N.-C. Yeh, W.-B. Yang, Y.-J. Chuang, C.-H. Wong, K.-C. Hwang, J.-R. R. Hwu, S.-L. Hsieh, C.-C. Lin\* **8755–8758**

Fabrication of an Oriented Fc-Fused Lectin Microarray through Boronate Formation



**Relativistische DFT-Rechnungen** wurden durchgeführt, um die spektroskopischen Parameter und die elektronische Struktur von  $[Hg(cyclam)]^{3+}$  (cyclam = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan; siehe Bild) zu untersuchen, von dem angenommen wird, dass es  $Hg^{3+}$  enthält. Zwar sind die berechneten EPR-Parameter und Anregungsenergien in Einklang mit den experimentellen Daten, eine Analyse der elektronischen Struktur spricht aber gegen das Vorliegen als  $Hg^{III}$ -Komplex.



### Hohe Oxidationsstufen

P. Hrobárik,\* M. Kaupp,\* S. Riedel **8759–8761**

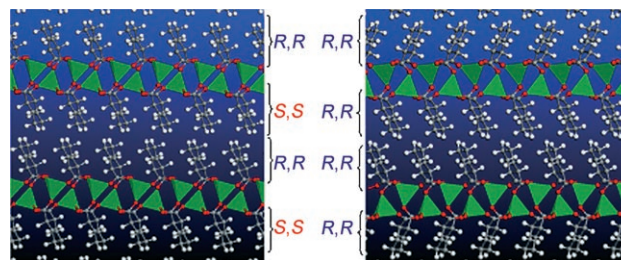
Is Allred's  $[Hg(cyclam)]^{3+}$  a True Mercury(III) Complex?





## Hybridmaterialien

A. J. Bailey, C. Lee, R. K. Feller, J. B. Orton, C. Mellot-Draznieks, B. Slater, W. T. A. Harrison, P. Simoncic, A. Navrotsky, M. C. Grossel, A. K. Cheetham\* — 8762–8765



Comparison of Chiral and Racemic Forms of Zinc Cyclohexane *trans*-1,2-Dicarboxylate Frameworks: A Structural, Computational, and Calorimetric Study

**Eine integrierte Studie** der organisch-anorganischen Gerüststruktur von Zinkcyclohexan-*trans*-1,2-dicarboxylat durch Synthese, Strukturaufklärung, Computersimulation und kalorimetrischen Messungen belegt, dass die chirale *R,R*-Form (Bild rechts) weniger stabil ist als die

racemische *R,R/S,S*-Form (links) und eine Schichtstruktur mit anderer Topologie einnimmt. Dies könnte bedeuten, dass die Strukturvielfalt racemischer und homo-chiraler Gerüstverbindungen sehr viel größer ist als bisher angenommen wurde.

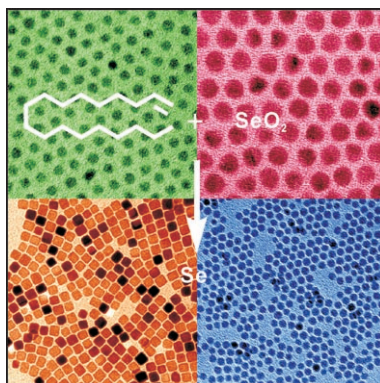


## CdSe-Nanokristalle

O. Chen, X. Chen, Y. Yang, J. Lynch, H. Wu, J. Zhuang, Y. C. Cao\* — 8766–8769



Synthesis of Metal–Selenide Nanocrystals Using Selenium Dioxide as the Selenium Precursor



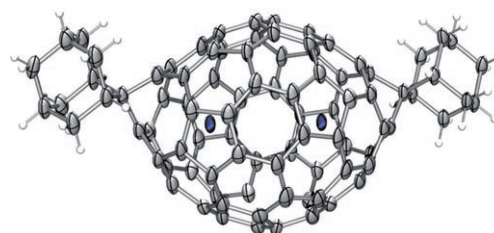
**Gut und viel:** Eine injektionsfreie Synthese qualitativ hochwertiger CdSe-Nanokristalle gelingt an Luft, d. h., es muss nie auf Sauerstoffausschluss geachtet werden. Die mit SeO<sub>2</sub> als Selenquelle arbeitende Synthese eignet sich für die kostengünstige industrielle Synthese hochwertiger Nanokristalle im großen Maßstab und wurde für andere Metallselenide, z. B. PbSe- und Pd<sub>4</sub>Se-Nanokristalle, verallgemeinert.

## Fullerene

X. Lu, H. Nikawa, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. O. Ishitsuka, T. Akasaka,\* M. Toki, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase\* — 8770–8773



Bis-Carbene Adducts of Non-IPR La<sub>2</sub>@C<sub>72</sub>: Localization of High Reactivity around Fused Pentagons and Electrochemical Properties



**Fulleren-Bonbon:** Zwei Adamantyliden-(Ad)-Gruppen binden kovalent an zwei Fünfeckverknüpfungen des nicht IPR-konformen endohedralen Metallofullerens La<sub>2</sub>@C<sub>72</sub> unter Bildung des Bisaddukts La<sub>2</sub>@C<sub>72</sub>Ad<sub>2</sub>. Die offene Käfigstruktur, die

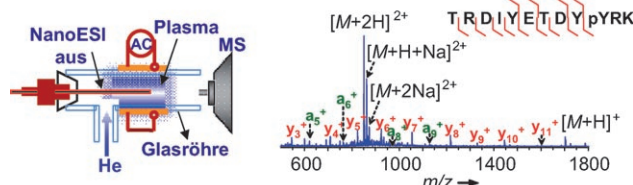
an ein eingewickeltes Lutschnonbon erinnert, wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (siehe Bild); die elektronische Struktur der Stammverbindung La<sub>2</sub>@C<sub>72</sub> bleibt erhalten.

## Massenspektrometrie

Y. Xia, Z. Ouyang, R. G. Cooks\* — 8774–8777



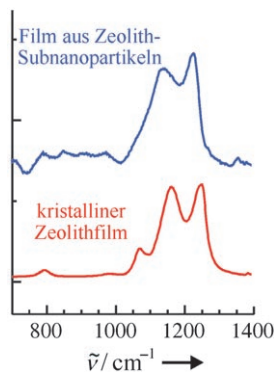
Peptide Fragmentation Assisted by Surfaces Treated with a Low-Temperature Plasma in NanoESI



**Härter denn je:** Wenn ein Nanoelektrospray(NanoESI)-Emitter zuerst einem Heliumplasma ausgesetzt wurde (siehe experimentellen Aufbau), verlief die als sanfte Ionisationstechnik bekannte ESI unter merklicher Peptidfragmentierung.

Das Auftreten von Fragment-Ionen im Massenspektrum wurde der Freisetzung von Elektrolyten in die Lösung zugeschrieben. Labile Phosphatgruppen am Peptid blieben bei der Fragmentierung erhalten.

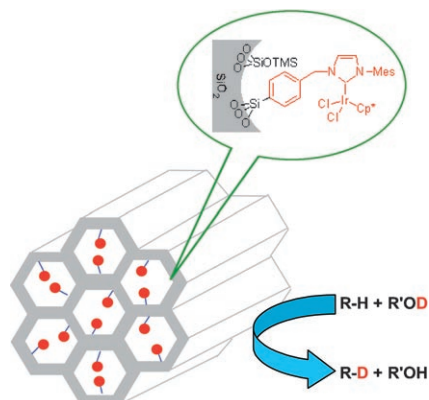
**Subkolloidale Zeolithpartikel** mit allen Strukturmerkmalen des Zeolithgerüsts, doch nur einige wenige Elementarzellen groß, sodass sie kein Beugungsmuster liefern, existieren in Lösungen für die Silicalit-1-Synthese. Dies ergaben Reflexions-Absorptions-IR-spektroskopische Studien mit Synchrotronstrahlung an Zeolithfilmen, die ausgehend von klaren Lösungen nach der Langmuir-Blodgett-Methode oder durch Schleuderbeschichtung erhalten wurden (siehe Bild).



### Zeolith-Subnanopartikel

L. Tosheva,\* B. Mihailova, L. H. Wee, B. Gasharova, K. Garbev, A. M. Doyle\* **8778–8781**

Indirect Observation of Structured Incipient Zeolite Nanoparticles in Clear Precursor Solutions

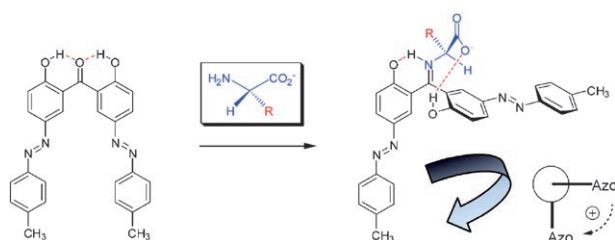


**Ein maßgeschneidertes mesostrukturier-tes Hybridmaterial** mit regelmäßig verteilten Imidazoliumeinheiten, die über Ag-NHC-Spezies und Transmetallierung mit  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$  in situ in Ir-NHC-Komplexe umgewandelt werden können (NHC = N-heterocyclisches Carben), ergibt einen definierten, aktiven und wiederverwendbaren Ir-NHC-Heterogenkatalysator für den H/D-Austausch (siehe Bild).

### Katalytische Hybridmaterialien

T. K. Maishal, J. Alauzun, J.-M. Basset, C. Copéret, R. J. P. Corriu,\* E. Jeanneau, A. Mehdi, C. Reyé, L. Veyre, C. Thieuleux\* **8782–8784**

A Tailored Organometallic–Inorganic Hybrid Mesostructured Material: A Route to a Well-Defined, Active, and Reusable Heterogeneous Iridium-NHC Catalyst for H/D Exchange



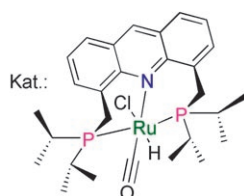
**Helizität** kann einem 2,2'-Dihydroxybenzophenon-Derivat hoch stereospezifisch übertragen werden (siehe Bild). Eine einzige Aminosäure bindet an den Rezeptor, sodass ein Imin mit zwei inter-

nen Wasserstoffbrücken entsteht. Dank der Azogruppen lässt sich die Enantiomerenreinheit der Aminosäure CD-spektroskopisch bestimmen.

### Chiralitätssensoren

H. Kim, S. M. So, C. P.-H. Yen, E. Vinhato, A. J. Lough, J.-I. Hong,\* H.-J. Kim,\* J. Chin\* **8785–8788**

Highly Stereospecific Generation of Helical Chirality by Imprinting with Amino Acids: A Universal Sensor for Amino Acid Enantiopurity



**Luftstabil und wassertauglich:** Die Titelreaktion (siehe Schema) wird selektiv und effizient durch einen neuartigen luftstabilen Ruthenium-Pinacetenkomplex

katalysiert und kann in Toluol oder sogar ohne Lösungsmittel „an Wasser“ ausgeführt werden.

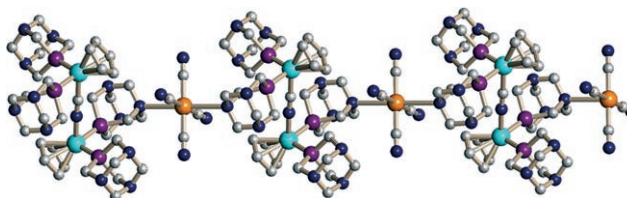
### Homogene Katalyse

C. Gunanathan, D. Milstein\* **8789–8792**

Selective Synthesis of Primary Amines Directly from Alcohols and Ammonia

## Mikrogele

M. Serrano Ruiz, A. Romerosa,\*  
B. Sierra-Martin,  
A. Fernandez-Barbero — 8793 – 8797

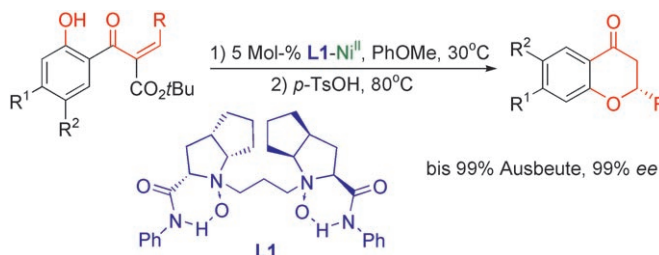


**Verbindungsstück:** Zwei Metallkomplexfragmente,  $[\text{CpRuCNRuCp}]^+$  und  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ , werden durch einen P,N-koordinierenden 1,3,5-Triaza-7-phosphadamantan-Liganden zu einem wasserlöslichen, luftstabilen Heterodimetallokoordinationspolymer verknüpft (Au orange, Ru türkis, C grau, N blau, P violett). Dieser Komplex zeigt in Wasser Gelverhalten, speziell einen thermischen Volumenübergang. Cp = Cyclopentadienyl.

nationspolymer verknüpft (Au orange, Ru türkis, C grau, N blau, P violett). Dieser Komplex zeigt in Wasser Gelverhalten, speziell einen thermischen Volumenübergang. Cp = Cyclopentadienyl.

## Asymmetrische Katalyse

L. J. Wang, X. H. Liu, Z. H. Dong, X. Fu,  
X. M. Feng\* — 8798 – 8801



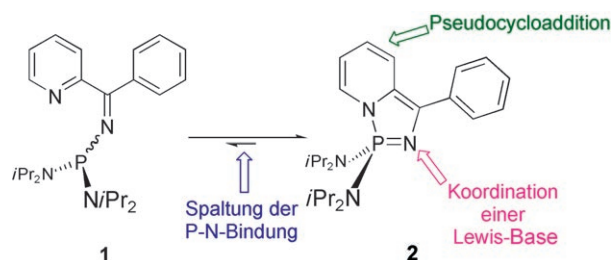
Asymmetric Intramolecular Oxa-Michael Addition of Activated  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones Catalyzed by a Chiral  $N,N'$ -Dioxide Nickel(II) Complex: Highly Enantioselective Synthesis of Flavanones

**Der Titelreaktion** ist weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich und bietet einen wirkungsvollen Ansatz zur Synthese von chiralen Flavanonen (siehe Schema). Eine

Vielzahl von Substraten konnte mit guten bis ausgezeichneten Enantioselektivitäten unter milden Bedingungen umgesetzt werden.

## Phosphorheterocyclen

D. A. Smith, A. S. Batsanov, K. Miqueu,  
J.-M. Sotiropoulos, D. C. Apperley,  
J. A. K. Howard, P. W. Dyer\* — 8802 – 8805



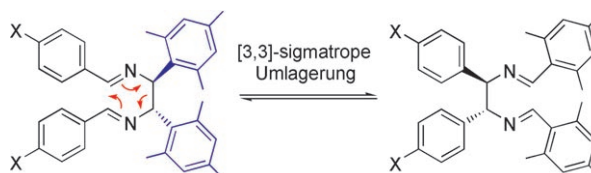
A Truly Multifunctional Heterocycle: Iminophosphorane, N,P Chelate, and Dihydropyridine

**Drei in einem:** Das anellierte  $\sigma^4\text{-}\lambda^5$ -[1,3,2]Diazaphosphol **2** liegt in einem Tautomerengleichgewicht mit seinem Isomer **1** vor (siehe Schema) und reagiert auf drei völlig verschiedene Arten: Trimethylaluminium bindet unter Ringerhaltung

an den N-Terminus der  $\text{P}=\text{N}$ -Bindung, das Dihydropyridinfragment reagiert mit einem aktivierten Acetylen in einer Pseudo-[2+2]-Cycloaddition, und die P-N-Bindung kann durch Rh gespalten werden.

## Sigmatrope Umlagerungen

H. Kim, Y. Nguyen, A. J. Lough,  
J. Chin\* — 8806 – 8809



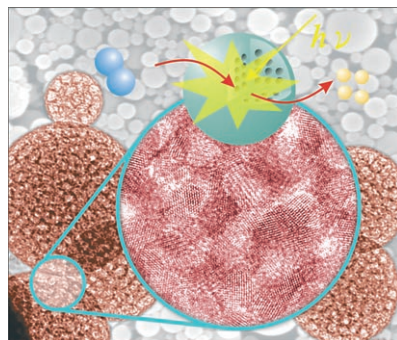
Stereospecific Diaza-Cope Rearrangement Driven by Steric Strain

**Innere Anspannung:** Sterische Spannung führt dazu, dass die gezeigte Diaza-Cope-Umlagerung vollständig abläuft, und das laut HPLC an chiraler Phase und Kristallstrukturanalyse hoch stereospezifisch

(> 99.5% ee). Die experimentellen und berechneten Werte der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der Umlagerung stimmen gut miteinander überein.



**Brillante Kugeln:** Eine einfache und hoch effiziente Synthese von mesoporösen Einzel- und Mehrkomponenten-Metall-oxidkugeln kombiniert verdampfungsin-  
duzierte Assoziation mit essigsäurever-  
mittelten Sol-Gel-Prozessen. Die Mikro-  
kugeln mit großer Oberfläche und hoher  
Gerüstkristallinität bieten sich für viele  
Anwendungen in der Katalyse und Photo-  
katalyse an.



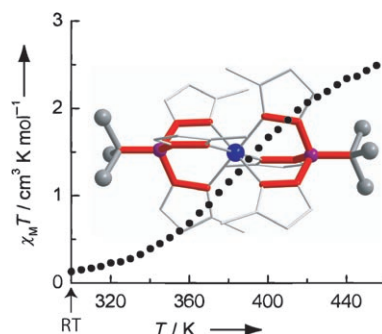
### Mesoporöse Materialien

C.-K. Tsung, J. Fan, N. F. Zheng, Q. H. Shi,  
A. J. Forman, J. F. Wang,\*  
G. D. Stucky\* ————— **8810–8814**

A General Route to Diverse Mesoporous  
Metal Oxide Submicrospheres with Highly  
Crystalline Frameworks



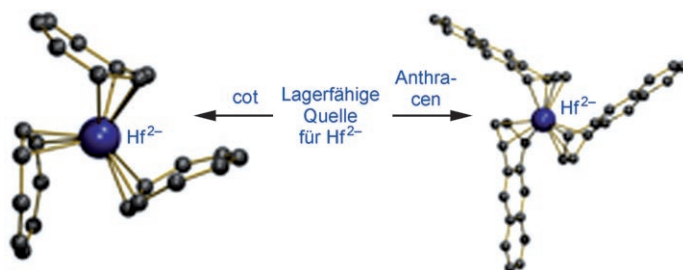
**Einem molekularen Schraubstock** ähnelt  
der violette Bis(*tert*-butylscorpionat)-Ei-  
sen(II)-Komplex, der bei Raumtemperatur  
trotz des sterischen Einflusses von sechs  
Methylgruppen am Moleküläquator voll-  
ständig im Low-Spin-Zustand vorliegt.  
Die sperrigen *tert*-Butylsubstituenten an  
den Moleküleenden wirken wie Feststell-  
schrauben, die die bevorzugte Bildung  
des Low-Spin-Komplexes erzwingen.



### Low-Spin-Eisenkomplex

P. Hamon, J.-Y. Thépôt, M. Le Floch,  
M.-E. Boulon, O. Cador, S. Golhen,  
L. Ouahab, L. Fadel, J.-Y. Saillard,  
J.-R. Hamon\* ————— **8815–8819**

Dramatic Remote Substituent Effects on  
the Electronic Spin State of  
Bis(scorpionate) Iron(II) Complexes



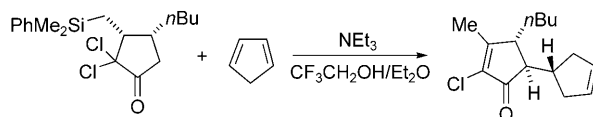
**Positives zu Anionen:** Kohlenwasserstoff-  
komplexe von Hf in negativen Oxi-  
dationsstufen wurden erstmals ausgehend  
von Tris(polyaren)hafnaten(2–) (Poly-  
aren = Anthracen oder Naphthalin) als  
Quelle für  $\text{Hf}^{2-}$  erhalten (siehe Schema,

cot = 1,3,5,7-Cyclooctatetraen). Die  
Synthese der Tris(anthracen)metall-  
late(2–) von Ti und Zr vervollständigte  
eine beispiellose Triade von Tris-  
(aren)metallkomplexen.

### Organometallchemie

R. E. Jilek, M. Jang, E. D. Smolensky,  
J. D. Britton, J. E. Ellis\* — **8820–8823**

Structurally Distinct Homoleptic  
Anthracene Complexes,  $[\text{M}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_3]^{2-}$ ,  
M = Titanium, Zirkonium, Hafnium:  
Tris(arene) Complexes for a Triad of  
Transition Metals



**Fernab des ausgetretenen Wegs:** Die  
Reaktion von Oxyallyl-Kationen mit Cyclo-  
pentadien ergibt gewöhnlich das [4+3]-  
Cycloaddukt, es können aber auch die  
Produkte einer Hydridverschiebung in

verwertbaren Ausbeuten erhalten werden  
(siehe Schema). Rechnungen zufolge  
bestimmen elektronische Effekte, welchen  
Weg die Reaktion des Oxyallyl-Kations  
nimmt.

### Langreichweitige Hydridverschiebungen

M. Harmata,\* C. Huang, P. Rooshenas,  
P. R. Schreiner\* ————— **8824–8827**

An Interrupted [4+3] Cycloaddition  
Reaction: A Hydride Shift (Ene Reaction)  
Intervenes

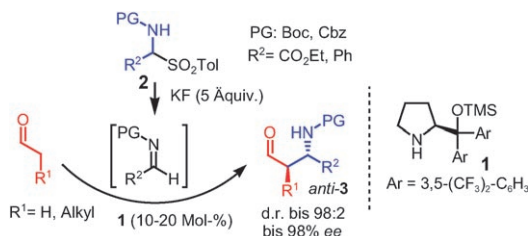


## Asymmetrische Organokatalyse (1)

C. Gianelli, L. Sambri, A. Carlone,  
G. Bartoli, P. Melchiorre\* — 8828–8830



Aminocatalytic Enantioselective *anti*-Mannich Reaction of Aldehydes with In Situ Generated *N*-Cbz and *N*-Boc Imines



**Die Titelreaktion**, die durch das kommerziell erhältliche chirale sekundäre Amin **1** katalysiert wird, überführt die stabilen  $\alpha$ -Amidosulfone **2** in situ hoch stereoselektiv in *N*-Carbamat-geschützte Imine.

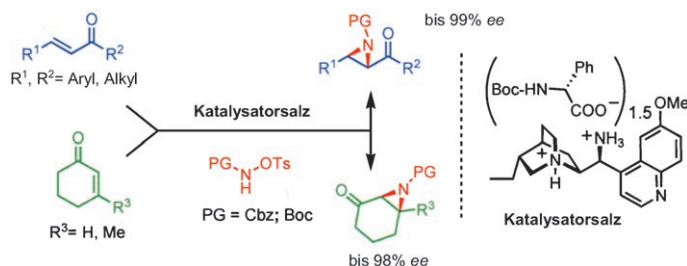
Dieser organokatalytische Ansatz bietet einen bequemen Zugang zu den wertvollen Produkten **3**, die in hohen Ausbeuten mit sehr guter *anti*-Selektivität und hoher Enantiomerenreinheit erhalten werden.

## Asymmetrische Organokatalyse (2)

F. Pesciaoli, F. De Vincentiis,  
P. Galzerano, G. Bencivenni, G. Bartoli,  
A. Mazzanti, P. Melchiorre\* — 8831–8834



Organocatalytic Asymmetric Aziridination of Enones



**Ein Salz** aus dem primären Ammoniumion eines Chinaalkaloid-Derivats und *D*-*N*-Boc-Phenylglycinat (Boc = *tert*-Butoxycarbonyl) katalysiert die Aziridinerung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen. Lineare

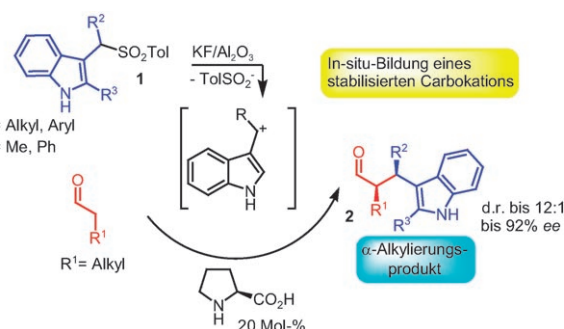
und cyclische Substrate können mit hohen Ausbeuten, vollständiger Diastereoselektivität und sehr hoher Enantioselectivität zu chiralen Aziridinen umgesetzt werden (Cbz = Benzyloxycarbonyl).

## Asymmetrische Organokatalyse (3)

R. R. Shaikh, A. Mazzanti, M. Petrini,\*  
G. Bartoli, P. Melchiorre\* — 8835–8838



Proline-Catalyzed Asymmetric Formal  $\alpha$ -Alkylation of Aldehydes via Vinylogous Iminium Ion Intermediates Generated from Arylsulfonyl Indoles



**Klassiker Prolin:** Die intermolekulare asymmetrische „formale“  $\alpha$ -Alkylierung von Aldehyden wird beschrieben. Das Alkylierungsreagens **1** bildet ein hoch stabilisiertes Carbokation, das bereitwillig

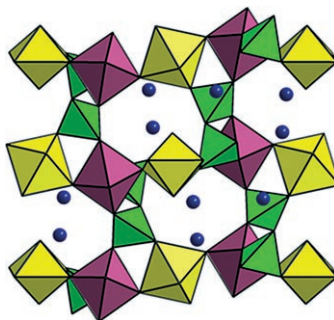
die Enamin-Zwischenstufe abfängt. Als bester Katalysator erwies sich L-Prolin, das die Synthese der wichtigen 3-Indolyl-derivate **2** mit hoher Diastereo- und Enantioselectivität vermittelt.

## Hydrothermalsynthese

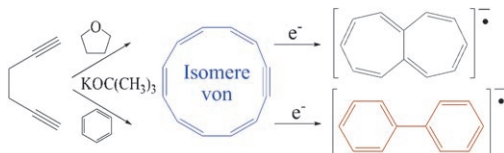
C.-H. Lin, K.-H. Lii\* — 8839–8841



$A_3(U_2O_4)(Ge_2O_7)$  (A = Rb, Cs): Mixed-Valence Uranium(V,VI) Germanates



**Eine ungewöhnliche Mischung:** Die ersten gemischtvalenten Uran(V,VI)-germanate wurden unter Hydrothermalbedingungen synthetisiert. Die Struktur von  $A_3(U_2O_4)(Ge_2O_7)$  (A = Rb, Cs) enthält Ketten aus eckenverknüpften  $U^{5+}O_6$ -Oktaedern (violett) und tetragonalen  $U^{6+}O_6$ -Bipyramiden (gelb), die über  $GeO_4$ -Tetraeder (grün) zu einem 3D-Gerüst verknüpft sind (siehe Bild; A blau).



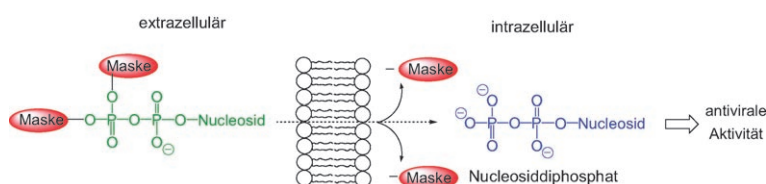
**[12]Annulin ist nicht wie Benz-in:** Die baseninitiierte Kondensation von Hexadien in unpolaren Lösungsmitteln führt direkt zu den symmetrischen Isomeren von [12]Annulin: dem *cis*-Isomer, das in Form des Cumulens vorliegt, und dem 6,9-*trans,trans*-Isomer. Einelektronen-

transfer ergibt ein unsymmetrisches radikal-anionisches [12]Annulin, das ein Elektron auf das all-*cis*-System überträgt und das Biphenylradikalanion erzeugt, während die Reduktion des anderen Isomers zum Heptalen führt (siehe Schema).

### Antiaromatische Ringe

B. D. Rose, R. C. Reiter,  
C. D. Stevenson\* 8842–8846

The Isomers of [12]Annulyne and their Reactive Relationships to Heptalene and Biphenyl



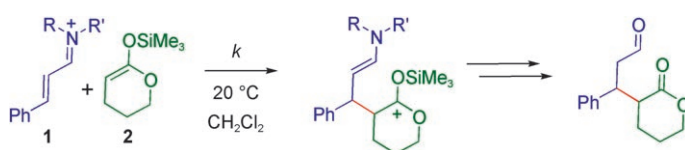
**Raffiniert maskiert:** Ein neues Prodrug-Konzept wurde entwickelt, um hochpolare Nucleosiddiphosphate durch Zellmembranen schleusen zu können (siehe Schema). Im Zellinnern sollen die beiden

am  $\beta$ -Phosphat gebundenen Maskierungsgruppen schnell und enzymatisch unter Freisetzung des antiviral aktiven Metaboliten gespalten werden.

### Nucleosiddiphosphat-Prodrugs

H. J. Jessen, T. Schulz, J. Balzarini,  
C. Meier\* 8847–8850

Bioreversible Maskierung von Nucleosiddiphosphaten



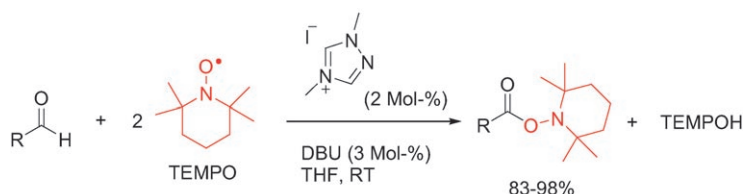
**Wie rasch reagieren Iminiumionen mit Nucleophilen?** Messungen der Reaktionskinetik für die Umsetzung von sieben Iminiumionen **1** mit cyclischen Ketenacetalen **2** ergaben die Elektrophilie-Parameter *E* für diese Iminiumionen. Da *N*- und

*s*-Parameter für zahlreiche Nucleophile bekannt sind, ermöglicht die Korrelation  $\log k(20^\circ\text{C}) = s(N+E)$  nun, die Geschwindigkeiten nucleophiler Additionen an **1** zu berechnen.

### Organokatalyse

S. Lakhdar, T. Tokuyasu,  
H. Mayr\* 8851–8854

Elektrophile Reaktivität  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Iminiumionen



**Übergangsmetallfreie organokatalytische** Oxidationen von Aryl- und Alkenylaldehyden mit dem TEMPO-Radikal als mildem Oxidationsmittel und mit N-heterocyclischen Carbenen als effizienten Katalysa-

toren liefern die TEMPO-Ester in guten bis exzellenten Ausbeuten (siehe Schema). Diese lassen sich leicht hydrolysieren, und das Nitroxid kann über  $\text{O}_2$ -Oxidation regeneriert werden.

### Aldehydoxidation

J. Guin, S. De Sarkar, S. Grimme,  
A. Studer\* 8855–8858

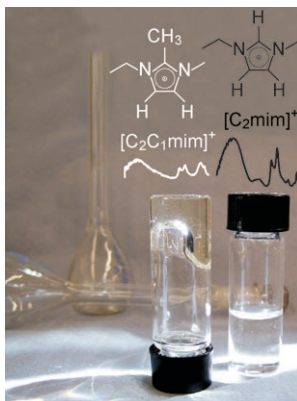
Biomimetische Carben-katalysierte Oxidation von Aldehyden mit TEMPO

## Infrarot Spektroskopie

K. Fumino, A. Wulf,  
R. Ludwig\* — 8859 – 8862



Starke, lokalisierte und gerichtete H-Brücken machen ionische Flüssigkeiten beweglicher



**Unerwartete Wirkung von Wasserstoffbrücken:** Während H-Brücken molekulare Flüssigkeiten stabilisieren, können sie ionische Flüssigkeiten fluider machen, indem sie als „Defekte“ im Coulomb-Netzwerk Schmelzpunkt und Viskosität erniedrigen. Dies wurde durch Mittel- und Fern-FTIR-Spektroskopie zweier ionischer Flüssigkeiten gezeigt (schwarz im Bild: alle H-Brücken sind möglich; weiß: eine H-Brücke fehlt wegen Methylierung).

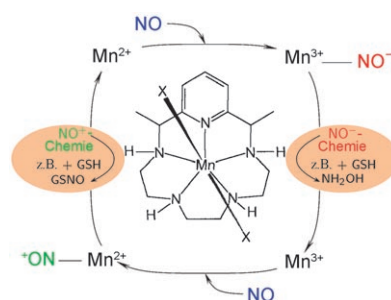
## Superoxiddismutase-Mimetika

M. R. Filipović, K. Duerr,  
M. Mojović, V. Simeunović,  
R. Zimmermann, V. Niketić,\*  
I. Ivanović-Burmazović\* — 8863 – 8867



NO-Dismutase-Aktivität siebenfach koordinierter Mangan(II)-Komplexe von Pentaazamakrocyclen

**Redoxselektivität?** Siebenfach koordinierte Mangan(II)-Komplexe von Pentaazamakrocyclen fördern die NO-Disproportionierung über einen neuartigen Dismutierungsmechanismus, der die Bildung labiler Metall-Nitrosyl-Addukte umfasst und mit dem  $Mn^{II}/Mn^{III}$ -Redoxzyklus verbunden ist (siehe Bild). Das metallgebundene NO zeigt in diesen Addukten die Reaktivität von  $NO^-$  und  $NO^+$ . Solche Superoxiddismutase-Mimetika könnten in NO-vermittelte Prozesse in biologischen Systemen eingreifen.

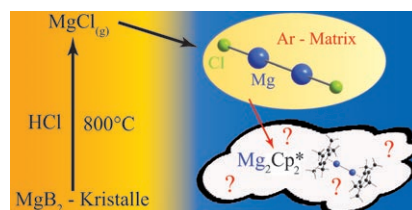


## Mg-Mg-Bindung

R. Köppe,\* P. Henke,  
H. Schnöckel\* — 8868 – 8872



$MgCl$  und  $Mg_2Cl_2$ : von theoretischen und thermodynamischen Überlegungen zur Spektroskopie und Chemie von Mg-Mg-Spezies



**Beim Überleiten von HCl** über erhitztes  $MgB_2$  resultiert das Magnesiumsubhalogenid  $MgCl$ , das bei Matrixisolation die dimere lineare Mg-Mg-Spezies  $Mg_2Cl_2$  bildet. Beide Verbindungen wurden schwingungsspektroskopisch nachgewiesen und durch Rechnungen unter besonderer Berücksichtigung der Mg-Mg-Bindung analysiert. Die Ergebnisse werden jüngsten Befunden zu ligandenstabilisierten Mg-Mg-Verbindungen gegenübergestellt.



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.



# 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

## Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften  
der Angewandten \_\_\_\_\_ 8682 – 8683

Stichwortregister \_\_\_\_\_ 8874

Autorenregister \_\_\_\_\_ 8875

Vorschau \_\_\_\_\_ 8877

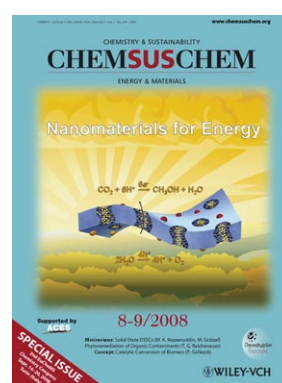
## Weitere Informationen zu:



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



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



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