



Die folgenden Zuschriften wurden von mindestens zwei Gutachtern als sehr wichtig (very important papers) eingestuft und sind in Kürze unter 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 α 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

Neil Bartlett (1932–2008)

Nachruf

K. Seppelt 8685

Powder Diffraction

Robert E. Dinnebier, Simon J. L. Billinge

Ribozymes and RNA Catalysis

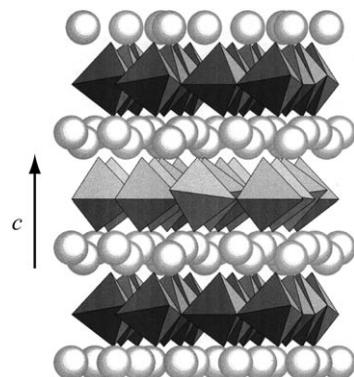
David M. J. Lilley, Fritz Eckstein

Bücher

rezensiert von A. Sironi 8686

rezensiert von A. Jäschke 8686

Highlights



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: YMnO₃; trigonale Bipyramiden: MnO₅, Kugeln: Y) interessant für die Informationstechnik, da im Prinzip Daten elektrisch geschrieben und magnetisch gelesen werden könnten.

Multiferroika

H. Lueken* 8690–8693

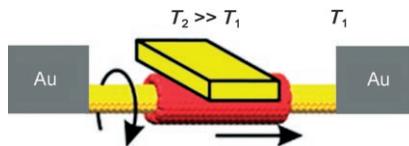
Magnetoelektrischer Effekt in YMnO₃ und HoMnO₃

Nanomotoren

M. Burghard* **8694–8695**

Ein Güterzug aus Nanoröhren zum Lastentransport auf der Nanoskala

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

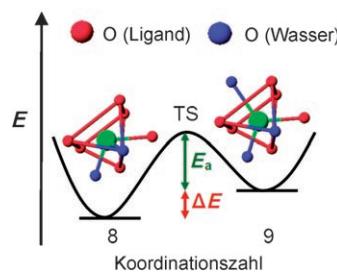


Kurzaufsätze

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 Hydratationszahl und eine optimale Wasseraustauschgeschwindigkeit gewährleisten. Die Komplexe von Hydroxypyridin-Chelatliganden vereinen alle vorteilhaften Eigenschaften, die zu hohen Relaxivitäten führen.

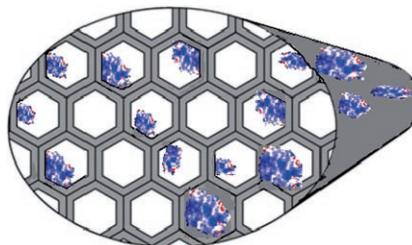
Aufsätze

Immobilisierte Proteine

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



Proteine in mesoporösen Silikaten



Ein reges Innenleben: Durch neue Syntheseverfahren ist es gelungen, die Größe und Struktur der Poren, die Teilchengröße, die chemische Zusammensetzung und Stabilität von mesoporösen Silikaten 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

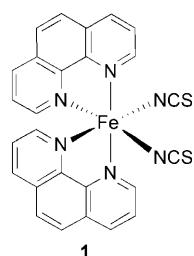
Funktionelle Muster

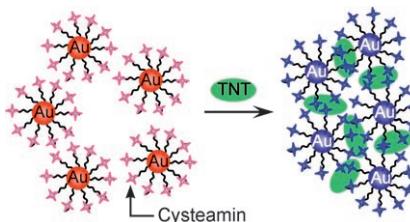
M. Cavallini,* I. Bergenti, S. Milita, G. Ruani, I. Salitros, Z.-R. Qu, R. Chandrasekar, M. Ruben* **8724–8728**



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.



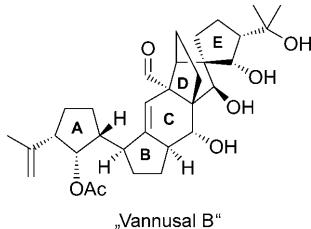


Explosive Situation: Pikomolare Mengen von Trinitrotoluol (TNT) lassen sich mithilfe von Goldnanopartikeln und Cysteamin sichtbar machen; dabei wird die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen TNT und Cysteamin genutzt (siehe Bild). Der Farbwechsel von Rot nach Blau lässt sich mit bloßem Auge beobachten, 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 energieminiimierte Struktur). Die Tatsache, dass zwei vollsynthetische Analoga

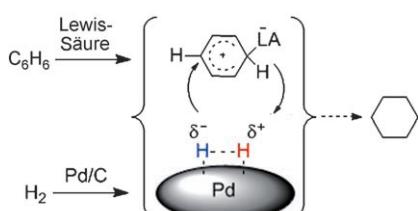
mit modifiziertem F-Ring eine deutlich geringere biologische Aktivität zeigen, unterstreicht die Bedeutung des zentralen F-Rings für die bioaktive Form des Ciguatoxinmoleküls.

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 C₆₀-Fullerenen wurden unter Umgebungsbedingungen hydriert (1 bar H₂ bei Raumtemperatur). Ein ionischer Hydrierungsmechanismus (siehe Schema) wird durch die Charakterisierung eines stabilisierten Arenium-Intermediats gestützt.

Katalyse

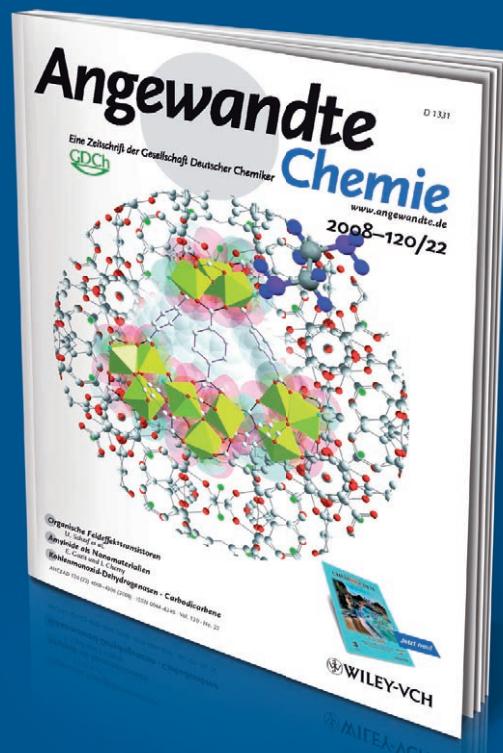
R. R. Deshmukh, J. W. Lee, U. S. Shin,* J. Y. Lee, C. E. Song* **8743–8745**

Hydrogenation of Arenes by Dual Activation: Reduction of Substrates Ranging from Benzene to C₆₀ Fullerene under Ambient Conditions

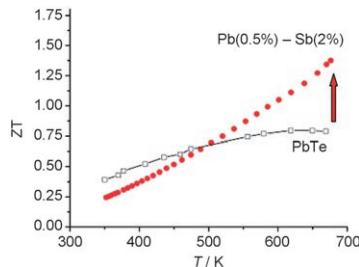


Unglaublich

IMPACT FACTOR



Die *Angewandte Chemie* ist die Beste! Mit einem **Impact-Faktor von 10.031 (2007)** hat die *Angewandte Chemie* vergleichbaren Zeitschriften einiges voraus. Dieser hohe Wert ist in erster Linie der Qualität unserer Kurzmitteilungen zu verdanken: Die Aufsätze in der *Angewandten Chemie* zählen zweifellos zu den wichtigsten Artikeln auf ihrem Fachgebiet, ihr Beitrag zum Impact-Faktor ist aber viel geringer als immer behauptet wird. Und welche Zeitschrift hat schon einen Kulturpreis erhalten? Der *Angewandten Chemie* wurde 2007 der Kulturpreis Deutsche Sprache in der Sparte Institutionen zugesprochen.



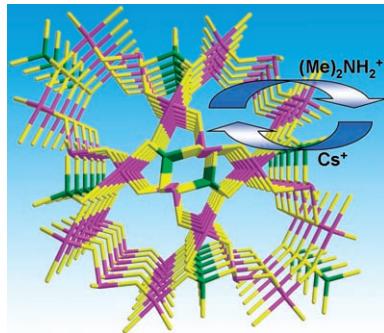
Das Conanostrukturieren von PbTe mit zwei Arten von Metallnanopartikeln (Pb und Sb) kann dessen Leistungsfaktor bei hohen Temperaturen deutlich steigern (bis zu 87 % bei 700 K, siehe Bild, ZT = Gütefaktor). Die elektrische Leitfähigkeit nimmt bei hohen Temperaturen drastisch zu, ohne dass die Thermoleistung 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 Thermo-electric Power Factor of Bulk PbTe at High Temperature by Synergistic Nanostructuring



Chirale Löcher: Die Titelverbindung mit helicalen dreidimensionalen Kanälen ist aus $\{\text{GeS}_4\}$ -Tetraedern und trigonalen $\psi\text{-}\{\text{SbS}_4\}$ -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.

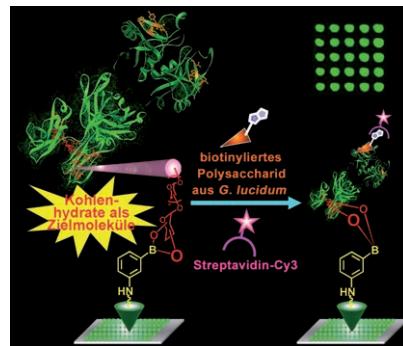
Chirale mikroporöse Materialien

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 biotin-markiertes Polysaccharid wurde als Sonde zur Untersuchung der Bindungsaktivität des Proteins verwendet. Anfärben des Produktarrays mit Streptavidin-Cy3 offenbarte die Effektivität dieser Immobilisierungsstrategie.



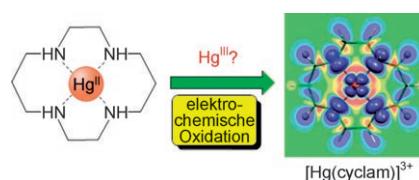
Protein-Mikroarrays

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 $[\text{Hg}(\text{cyclam})]^{3+}$ (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^{3+} -Komplex.



Hohe Oxidationsstufen

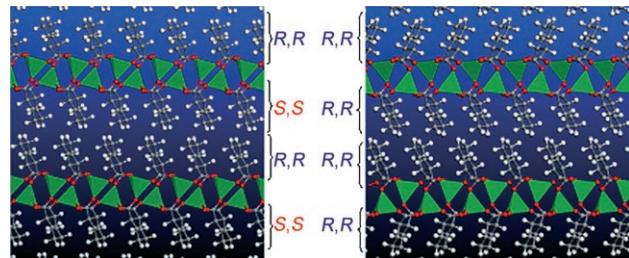
P. Hrobárik,* M. Kaupp,* S. Riedel **8759–8761**



Is Allred's $[\text{Hg}(\text{cyclam})]^{3+}$ 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**



Eine integrierte Studie der organisch-anorganischen Gerüststruktur von Zink-cyclohexan-*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.



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

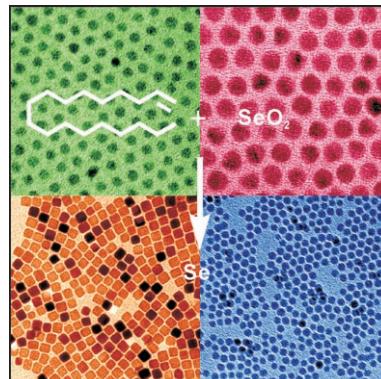


CdSe-Nanokristalle

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



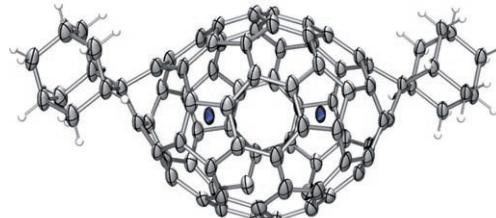
Synthesis of Metal–Selenide Nanocrystals Using Selenium Dioxide as the Selenium Precursor



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_2 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 $\text{Pd}_{4,5}\text{Se}$ -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**



Fulleren-Bonbon: Zwei Adamantyliden-(Ad)-Gruppen binden kovalent an zwei Fünfeckverknüpfungen des nicht IPR-konformen endohedralem Metallofulleren $\text{La}_2@\text{C}_{72}$ unter Bildung des Bisaddukts $\text{La}_2@\text{C}_{72}\text{Ad}_2$. Die offene Käfigstruktur, die

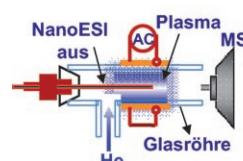
an ein eingewickeltes Lutschbonbon erinnert, wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (siehe Bild); die elektronische Struktur der Stammverbindung $\text{La}_2@\text{C}_{72}$ bleibt erhalten.

Massenspektrometrie

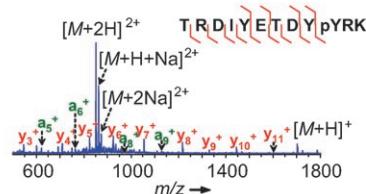
Y. Xia, Z. Ouyang, R. G. Cooks* **8774–8777**



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

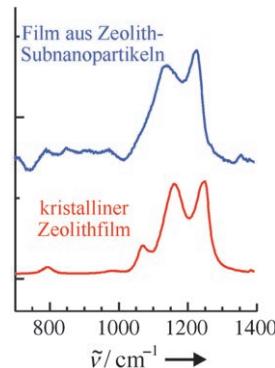


Härter denn je: Wenn ein Nano-elektrospray(NanoESI)-Emitter zuerst einem Heliumplasma ausgesetzt wurde (siehe experimentellen Aufbau), verlief die als sanfte Ionisationstechnik bekannte ESI unter merklicher Peptidfragmentierung.



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.

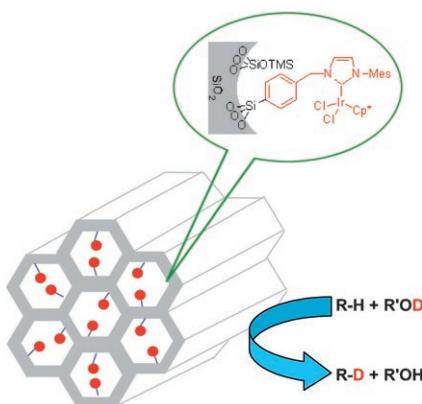
Subkolloidale Zeolithpartikel mit allen Strukturmerkmalen des Zeolithgerüsts, doch nur einige wenige Elementarzellen groß, sodass sie kein Beugungsmuster liefern, existieren in Lösungen für die Silicalit-1-Synthese. Dies ergaben Reflexions-Absorptions-IR-spektroskopische Studien mit Synchrotronstrahlung 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

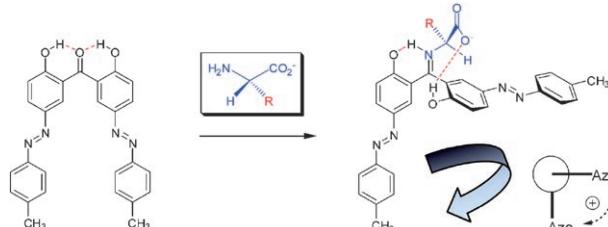


Ein maßgeschneidertes mesostrukturiertes Hybridmaterial mit regelmäßig verteilten Imidazoliumeinheiten, die über Ag-NHC-Spezies und Transmetallierung mit $\{[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]\}_2$ *in situ* in Ir-NHC-Komplexe umgewandelt werden können (NHC = N-heterocyclisches Carben), ergibt einen definierten, 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



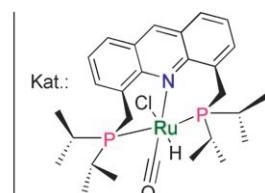
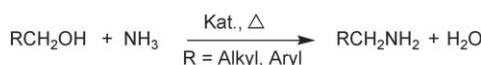
Helizität kann einem 2,2'-Dihydroxybenzophenon-Derivat hoch stereospezifisch übertragen werden (siehe Bild). Eine einzige Aminosäure bindet an den Rezeptor, sodass ein Imin mit zwei inter-

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 wasserauglich: Die Titelreaktion (siehe Schema) wird selektiv und effizient durch einen neuartigen luftstabilen Ruthenium-Pincer-Komplex

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

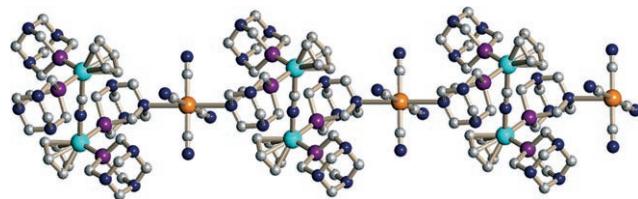
Homogene Katalyse

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**



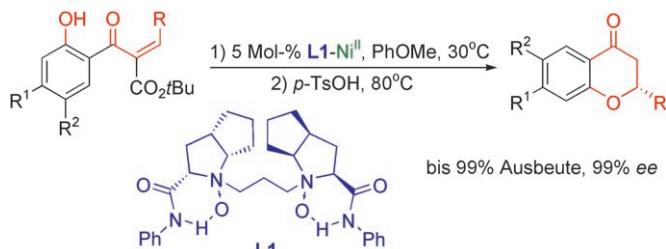
A Water Soluble Diruthenium–Gold Organometallic Microgel

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 Heterodimetallkoordi-

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 α,β -Unsaturated Ketones Catalyzed by a Chiral N,N'-Dioxide Nickel(II) Complex: Highly Enantioselective Synthesis of Flavanones

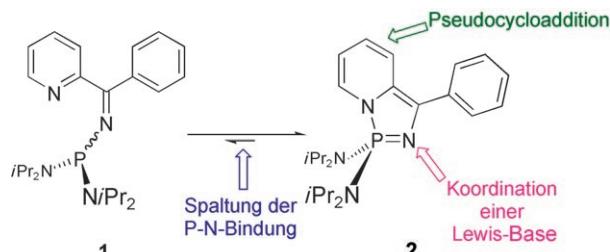
Der Titelreaktion ist weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich und bietet einen wirkungsvollen Ansatz zur Synthese von chiralen Flavanonen (siehe Schema). Eine

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



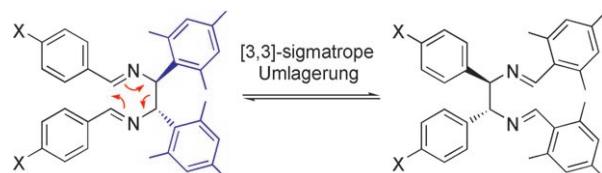
Drei in einem: Das anellierte $\sigma^4\text{-}\lambda^5$ -[1,3,2]Diazaphosphol **2** liegt in einem Tautomerengleichgewicht mit seinem Isomer **1** vor (siehe Schema) und reagiert auf drei völlig verschiedene Arten: Trimethylaluminium bindet unter Ringerhaltung

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

Sigmatrope Umlagerungen

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

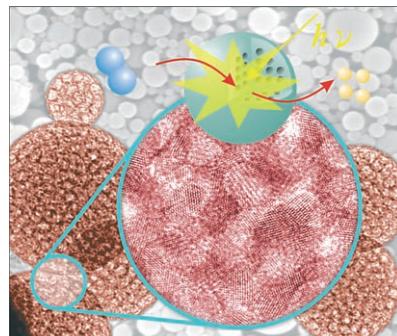
Stereospecific Diaza-Cope Rearrangement Driven by Steric Strain



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 verdampfungsinduzierte Assoziation mit essigsäurevermittelten Sol-Gel-Prozessen. Die Mikrokugeln mit großer Oberfläche und hoher Gerüstkristallinität bieten sich für viele Anwendungen in der Katalyse und Photokatalyse an.



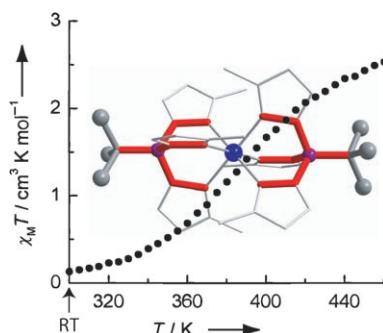
Mesoporöse Materialien

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



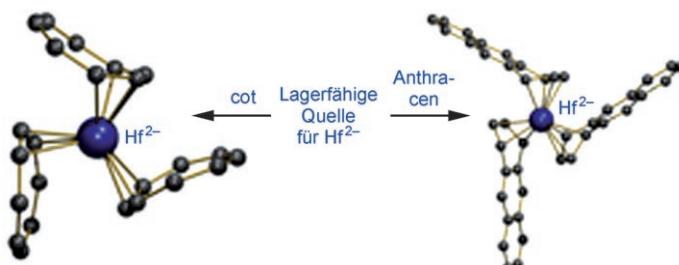
Einem molekularen Schraubstock ähneln der violette Bis(*tert*-butylscorpionat)-Eisen(II)-Komplex, der bei Raumtemperatur trotz des sterischen Einflusses von sechs Methylgruppen am Moleküläquator vollständig im Low-Spin-Zustand vorliegt. Die sperrigen *tert*-Butylsubstituenten an den Molekülenden wirken wie Feststellschrauben, die die bevorzugte Bildung des Low-Spin-Komplexes erzwingen.



Low-Spin-Eisenkomplex

P. Hamon, J.-Y. Thépot, 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



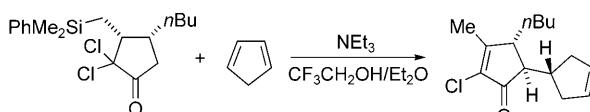
Positives zu Anionen: Kohlenwasserstoffkomplexe von Hf in negativen Oxidationsstufen wurden erstmals ausgehend von Tris(polyaren)hafnaten(2-) (Polyaren = Anthracen oder Naphthalin) als Quelle für Hf²⁺ erhalten (siehe Schema,

cot = 1,3,5,7-Cyclooctatetraen). Die Synthese der Tris(anthracenyl)metallate(2-) von Ti und Zr vervollständigte eine beispiellose Triade von Tris(arenyl)metallkomplexen.

Organometallchemie

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

Structurally Distinct Homoleptic Anthracene Complexes, $[M(C_{14}H_{10})_3]^{2-}$, M = Titanium, Zirconium, Hafnium: Tris(arene) Complexes for a Triad of Transition Metals



Fernab des ausgetretenen Wegs: Die Reaktion von Oxyallyl-Kationen mit Cyclopentadien 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**

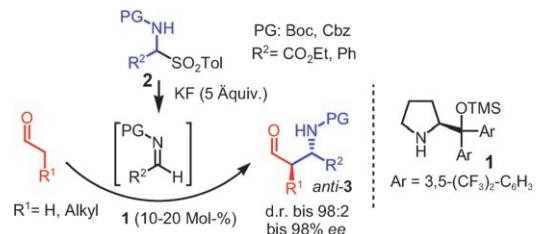
An Interrupted [4+3] Cycloaddition Reaction: A Hydride Shift (Ene Reaction) Intervenes



Asymmetrische Organokatalyse (1)

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

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



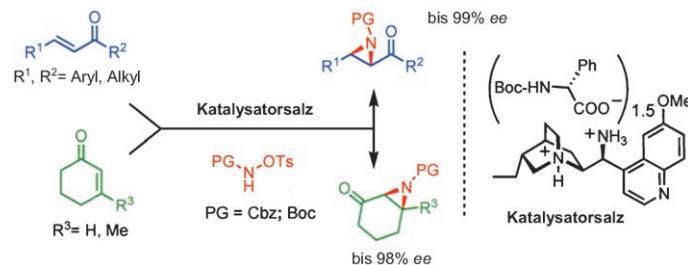
Die Titelreaktion, die durch das kommerziell erhältliche chirale sekundäre Amin **1** katalysiert wird, überführt die stabilen α -Amidosulfone **2** in situ hoch stereoselektiv in *N*-Carbamat-geschützte Iminen.

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

 Organocatalytic Asymmetric Aziridination of Enones



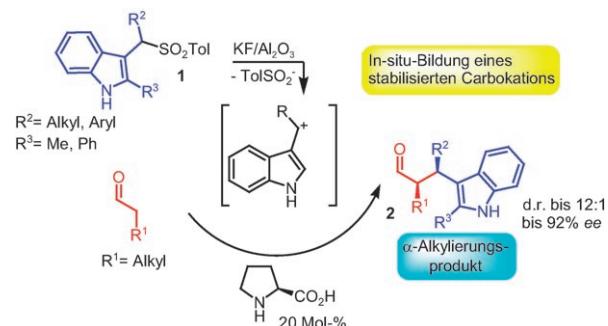
Ein Salz aus dem primären Ammoniumion eines Chinaalkaloid-Derivats und α -*N*-Boc-Phenylglycinat ($\text{Boc} = \text{tert}$ -Butoxycarbonyl) katalysiert die Aziridinierung von α,β -ungesättigten Ketonen. Lineare

und cyclische Substrate können mit hohen Ausbeuten, vollständiger Diastereoselektivität und sehr hoher Enantioselektivität zu chiralen Aziridinen umgesetzt werden ($\text{Cbz} = \text{Benzoyloxycarbonyl}$).

Asymmetrische Organokatalyse (3)

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

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



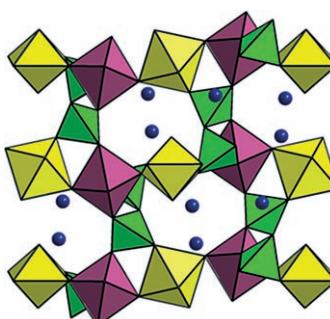
Klassiker Prolin: Die intermolekulare asymmetrische „formale“ α -Alkylierung von Aldehyden wird beschrieben. Das Alkylierungsreagens **1** bildet ein hoch stabilisiertes Carbokation, das bereitwillig

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

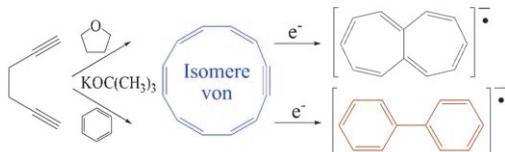
Hydrothermalsynthese

C.-H. Lin, K.-H. Lii* 8839–8841

 $\text{A}_3(\text{U}_2\text{O}_4)(\text{Ge}_2\text{O}_7)$ ($\text{A} = \text{Rb, Cs}$): Mixed-Valence Uran(V/VI) Germanates



Eine ungewöhnliche Mischung: Die ersten gemischtvalenten Uran(V,VI)-germanate wurden unter Hydrothermalbedingungen synthetisiert. Die Struktur von $\text{A}_3(\text{U}_2\text{O}_4)(\text{Ge}_2\text{O}_7)$ ($\text{A} = \text{Rb, Cs}$) enthält Ketten aus eckenverknüpften U^5O_6 -Oktaedern (violett) und tetragonalen U^6O_6 -Bipyramiden (gelb), die über GeO_4 -Tetraeder (grün) zu einem 3D-Gerüst verknüpft sind (siehe Bild; A blau).



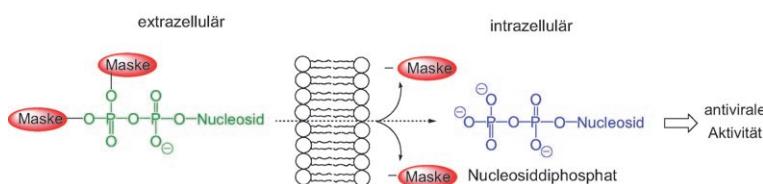
[12]Annulin ist nicht wie Benz-in: Die baseninitiierte Kondensation von Hexadiin in unpolaren Lösungsmitteln führt direkt zu den symmetrischen Isomeren von [12]Annulin: dem *cis*-Isomer, das in Form des Cumulens vorliegt, und dem 6,9-*trans,trans*-Isomer. Einelektronen-

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

Antiaromatiche 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



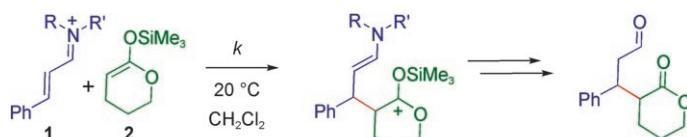
Raffiniert maskiert: Ein neues Prodrug-Konzept wurde entwickelt, um hochpolare Nucleosiddiphosphate durch Zellmembranen schleusen zu können (siehe Schema). Im Zellinnern sollen die beiden

am β -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



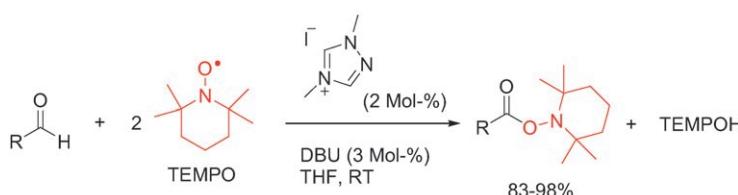
Wie rasch reagieren Iminiumionen mit Nucleophilen? Messungen der Reaktionskinetik für die Umsetzung von sieben Iminiumionen **1** mit cyclischen Ketenacetalen **2** ergaben die Elektrophilie-Parameter *E* für diese Iminiumionen. Da *N*- und

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 α,β -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 O_2 -Oxidation regeneriert werden.

Aldehydoxidation

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

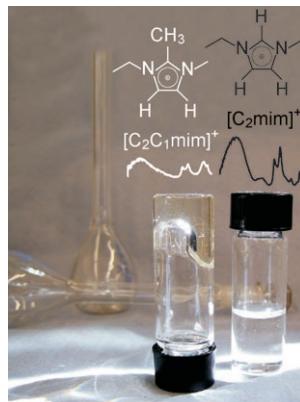
Biomimetische Carben-katalysierte Oxidation von Aldehyden mit TEMPO



Infrarot Spektroskopie

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

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



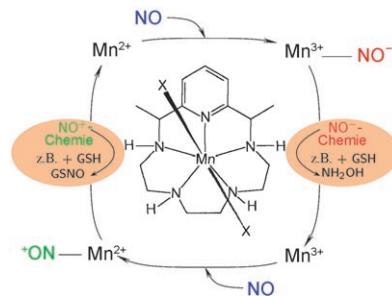
Unerwartete Wirkung von Wasserstoffbrücken: Während H-Brücken molekulare Flüssigkeiten stabilisieren, können sie ionische Flüssigkeiten flüider machen, indem sie als „Defekte“ im Coulomb-Netzwerk Schmelzpunkt und Viskosität erniedrigen. Dies wurde durch Mittel- und Fern-FTIR-Spektroskopie zweier ionischer 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

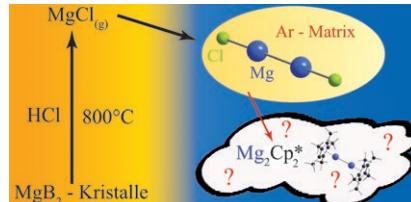
Redoxselektivität? Siebenfach koordinierter Mangan(II)-Komplexe von Pentaazamakrocyclen fördern die NO-Disproportionierung über einen neuartigen Dismutierungsmechanismus, der die Bildung labiler Metall-Nitrosyl-Addukte umfasst und mit dem Mn^{II}/Mn^{III}-Redoxzyklus verbunden ist (siehe Bild). Das metallgebundene 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 Mg₂Cl₂: von theoretischen und thermodynamischen Überlegungen zur Spektroskopie und Chemie von Mg-Mg-Spezies



Beim Überleiten von HCl über erhitztes MgB₂ resultiert das Magnesiumsubhalogenid MgCl, das bei Matrixisolierung die dimere lineare Mg-Mg-Spezies Mg₂Cl₂^{*} 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 erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter 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 Schwesternzeitschriften
der Angewandten ————— 8682 – 8683

Stichwortregister ————— 8874

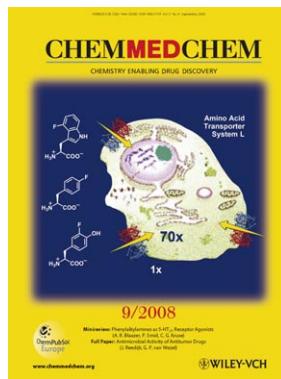
Autorenregister ————— 8875

Vorschau ————— 8877

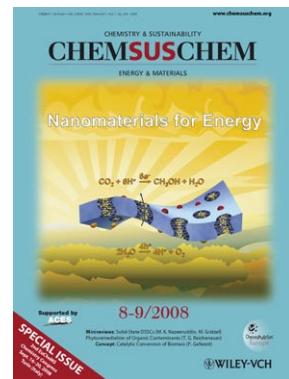
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemmedchem.org



www.chemsuschem.org