



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:

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

S. W. Hong, M. Byun, Z. Lin\*

Robust Self-Assembly of Highly Ordered Complex Structures by Controlled Evaporation of Confined Microfluids

L. Catala\*, D. Brinzei, Y. Prado, A. Gloter, O. Stéphan, G. Rogez, T. Mallah\*

Core–Multishell Magnetic Coordination Nanoparticles: Towards Multifunctionality at the Nanoscale

D. Morton, S. Leach, C. Cordier, S. Warriner, A. Nelson\*

Synthesis of Natural-Product-Like Molecules with over Eighty Distinct Scaffolds

P. Hazarika, S. M. Jickells, K. Wolff, D. A. Russell\*

Imaging of Latent Fingerprints Through the Detection of Drugs and Metabolites

O. Vendrell, F. Gatti, H.-D. Meyer\*

Strong Isotope Effects in the Infrared Spectrum of the Zundel Cation

W. M. Czaplik, M. Mayer, A. J. v. Wangelin\*

Domino-Eisen-Katalyse: Direkte Aryl-Alkyl-Kreuzkupplung

## Bücher

Spectroelectrochemistry

Wolfgang Kaim, Axel Klein

rezensiert von R. G. Compton \_\_\_\_\_ 9518

Iminosugars

Philippe Compain, Olivier R. Martin

rezensiert von K. Krämer \_\_\_\_\_ 9518

**Späte Übergangsmetalle mit terminalen Oxoliganden:** Zu dem von Lee, Kortz et al. beschriebenen Pt-haltigen Polyoxovanadat  $[H_2Pt^{IV}V_9O_{28}]^{5-}$  werden kritische Anmerkungen, Analysen und Antworten vorgestellt. Außerdem wird abgeleitet,

dass eine terminale Platin-Sauerstoff-Verbindung, die eine dieser Gruppen an anderer Stelle vorgestellt hat und die im Zusammenhang mit  $[H_2Pt^{IV}V_9O_{28}]^{5-}$  zitiert wurde, falsch zugeordnet wurde.

### Polyoxometallate (1)

R. Cao, T. M. Anderson, D. A. Hillesheim, P. Kögerler, K. I. Hardcastle, C. L. Hill\* \_\_\_\_\_ 9520–9522

Platinum-Containing Polyoxometalates

**Auf die Anmerkungen von Hill et al. zum platinhaltigen Polyoxovanadat**  $[H_2Pt^{IV}V_9O_{28}]^{5-}$  antworten Kortz, Lee et al. Außerdem werden die Existenz des

Anions  $\alpha$ - $[SiW_{10}Pt^{IV}O_{40}]^{8-}$  und des Platin-Oxo-Komplexes  $[O=Pt^{IV}(H_2O)-(PW_9O_{34})_2]^{16-}$  diskutiert.

### Polyoxometallate (2)

U. Kortz,\* U. Lee,\* H.-C. Joo, K.-M. Park, S. S. Mal, M. H. Dickman, G. B. Jameson \_\_\_\_\_ 9523–9524

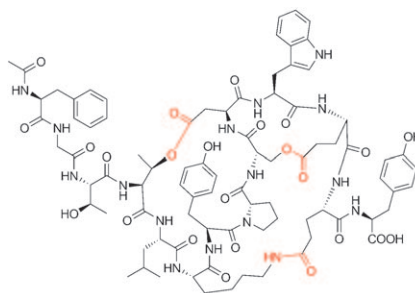
Platinum-Containing Polyoxometalates

## Highlights

### Biosynthese

B. S. Moore\* ————— 9526–9528

Erweiterung des Biosyntheserepertoires in der ribosomalen Peptidsynthese

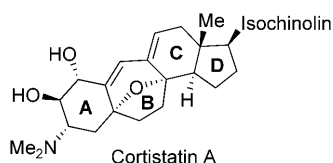


**Familienzuwachs:** Microviridin B (siehe Struktur) und Trunkamid sind neue Mitglieder in der Familie der ribosomalen Peptide. Ihre Existenz erweitert das Repertoire posttranslational modifizierender Reaktionen um den Aufbau von  $\omega$ -Ester- und  $\omega$ -Amid-Bindungen (rot) durch ATP-Grasp-Ligasen. Die Entdeckung dieser neuartigen sekundärmetabolischen Reaktionen könnte zur biotechnologischen Entwicklung von Bibliotheken antimikrobieller Peptide führen.

### Cortistatin A

C. F. Nising,\* S. Bräse\* — 9529–9531

Highlights der Steroidchemie: chemische Totalsynthese versus Semisynthese



**Viele Wege zum Ziel:** Cortistatine sind Steroide marinen Ursprungs, von denen Cortistatin A die stärkste antiangiogenetische Wirkung aufweist. Vor kurzem gelangen nun auf der Basis der Semisynthese und der De-novo-Synthese mehrere Totalsynthesen dieses Naturstoffs, die in diesem Highlight gegenübergestellt werden.

## Essays

### Wissenschaftsgeschichte

J. M. Thomas\* ————— 9532–9541

Lord Rutherford (1871–1937): Der Newton des Atoms und Chemie-Nobelpreisträger des Jahres 1908



**Auf den Schultern von Giganten:** Lord Rutherford, geistiger Vater der Theorie des Kernzerfalls und eines Atommodells, gilt als einer der größten Wissenschaftler aller Zeiten. Während seiner Forscherlaufbahn, die bis ins Atomzeitalter hinein reichte, reiften unter seiner Führung zahlreiche talentierte Wissenschaftler heran.

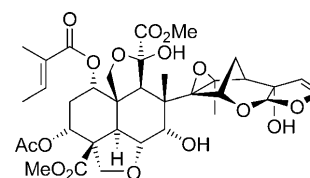
## Aufsätze

### Naturstoffsynthese

G. E. Veitch, A. Boyer,  
S. V. Ley\* ————— 9542–9570

Die Azadirachtin-Story

**Steiniger Weg:** Der Naturstoff Azadirachtin (siehe Formel) wurde 1968 erstmals aus dem Niembaum isoliert und war seither Gegenstand intensiver Forschungen. Nachdem zahlreiche präparative Hürden überwunden werden konnten, fanden die langjährigen, weltweiten Bemühungen um die Totalsynthese dieses faszinierenden Moleküls nun kürzlich ihren Abschluss.

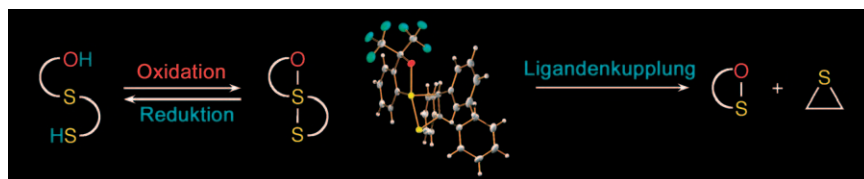


# Zuschriften

## Hypervalente Verbindungen

N. Kano,\* Y. Itoh, Y. Watanabe, S. Kusaka,  
T. Kawashima\* 9572–9575

Structure and Properties of a Sulfur(IV)–Sulfur(II)-Bond Compound: Reversible Conversion of a Sulfur-Substituted Organosulfurane into a Thiol



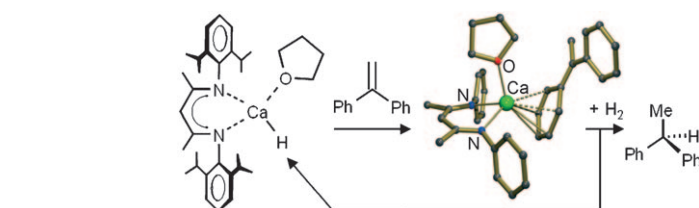
Eine hoch polare hypervalente  $S^{IV}$ – $S^{II}$ -Bindung wird bei der Synthese eines schwefelsubstituierten Sulfurans gebildet (siehe Schema), das kristallographisch charakterisiert wurde. Die Reduktion des 1,2-

Dithietans ergibt das entsprechende Thiol, und erneute Oxidation stellt das Sulfuran wieder her. Die thermische Zersetzung führt zu einem cyclischen Sulfenat und einem Thiiran.

## Homogene Katalyse

J. Spielmann, F. Buch,  
S. Harder\* 9576–9580

Early Main-Group Metal Catalysts for the Hydrogenation of Alkenes with  $H_2$



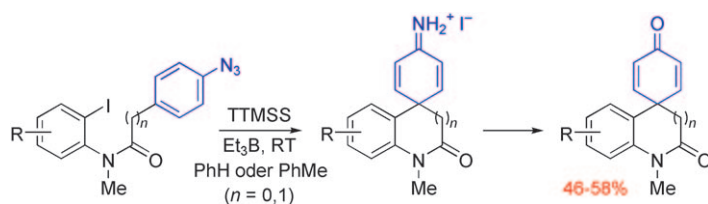
Übergangsmetallfreie Hydrierungen von konjugierten Alkenen können mit einfachen Organocalcium-Katalysatoren (20 bar  $H_2$ , 20°C) ausgeführt werden. Ein zweistufiger Katalysezyklus bestehend aus

Hydrid-Addition an die Doppelbindung und  $\sigma$ -Bindungsmetathese mit  $H_2$  wird experimentell bestätigt. Auch polymerisationsempfindliche Alkene lassen sich in guten Ausbeuten hydrieren.

## Synthesemethoden

T. Lanza, R. Leardini, M. Minozzi,\*  
D. Nanni,\* P. Spagnolo,\*  
G. Zanardi 9581–9584

Approach to Spirocyclohexadienimines and Corresponding Dienones through Radical *ipso* Cyclization onto Aromatic Azides



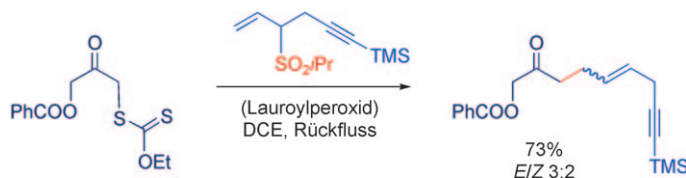
Einfach *ipso*: Die Cyclisierung von Arylradikalen an der *ipso*-Position von *p*-Azido-substituierten Benzamiden oder 2-Phenylacetamiden führt über Azidocyclohexadienyl-Radikale durch spontane Abspaltung von  $N_2$  effektiv zu Spiro-

cyclohexadieniminy-Radikalen. Diese Iminylradikale können für die Synthese von Oxindolen oder Chinolonen mit Spirocyclohexadienimin/cyclohexadienon-Ringen genutzt werden.

## Radikalreaktionen

N. Charrier, S. Z. Zard\* 9585–9588

Radical Allylation with  $\alpha$ -Branched Allyl Sulfones



Alles zur rechten Zeit: Der Einsatz von Allylisopropylsulfonen löst das Problem vorzeitiger Allylsulfon-Isomerisierung und ermöglicht die Radikaladdition von Xanthaten an  $\alpha$ -verzweigte Allylsulfone (siehe Schema; DCE = 1,2-Dichlorethan,

TMS = Trimethylsilyl). So lassen sich unter milden Reaktionsbedingungen schnell hochfunktionalisierte Strukturen unter Verwendung billiger und leicht zugänglicher Substrate und Reagentien aufbauen.

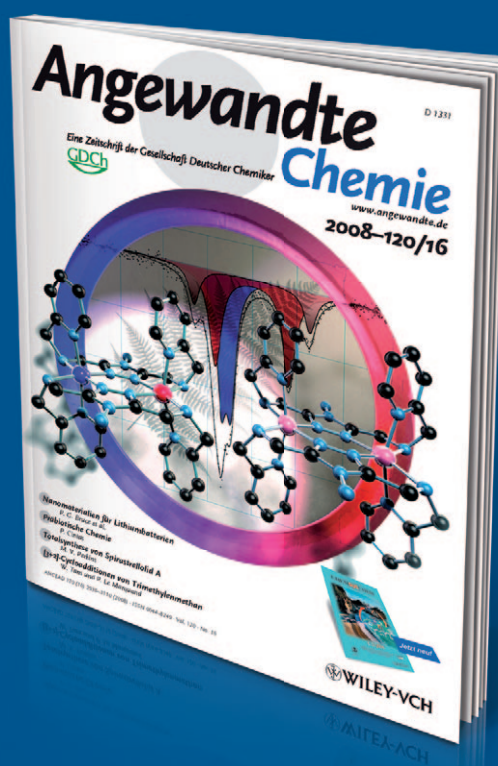
# Unglaublich

L E S E R

F R E U

N D L

I C H



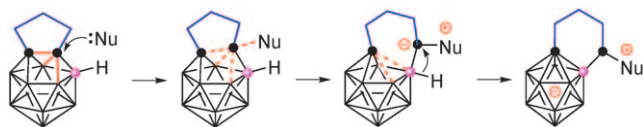
Ein ansprechendes **Titelbild**, ein übersichtliches **Inhaltsverzeichnis**, sorgfältig ausgewählte und kompetent redigierte Beiträge verleihen der *Angewandten Chemie* ihren einzigartigen Charakter. Fast 20 Chemiker sowie acht weitere Redaktions- und Herstellungsmitarbeiter sorgen Woche für Woche für leserfreundliche Hefte und täglich für neue Beiträge online.



GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

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

 **WILEY-VCH**



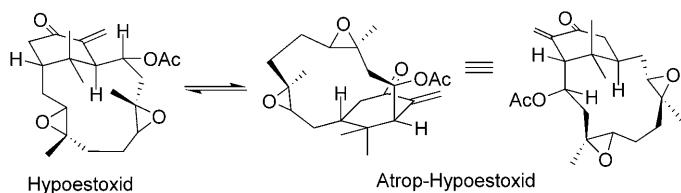
**Anders als ikosaedrische Carborane** gehen 13-eckige Carborane bei der Reaktion mit Nucleophilen keine Deborierung ein, sondern extrudieren unter Clusterverengung ein Käfig-Kohlenstoffatom und bilden ikosaedrische Monocarboran-Anionen. Im vorgeschlagenen Mechanismus

spaltet der nucleophile Angriff eine  $C_{Käfig}$ - $C_{Käfig}$ -Bindung und bildet neue  $C_{Käfig}$ -B-Bindungen, um die Integrität des Clusters aufrechtzuerhalten, bevor eine Wasserstoffwanderung das ikosaedrische Endprodukt erzeugt (siehe Schema).

## Carborane

J. Zhang, H.-S. Chan,  
Z. Xie\* 9589 – 9591

Reaction of 13-Vertex Carboranes with Nucleophiles: Unprecedented Cage-Carbon Extrusion and Formation of Monocarba-closo-dodecaborate Anions



**Bicyclen bevorzugt:** Eine vielseitige Route zu Verticillan-Naturstoffen nutzt eine Staffel-Ringschlussmetathese in einem starren Gerüst. Die Form des bicyclischen

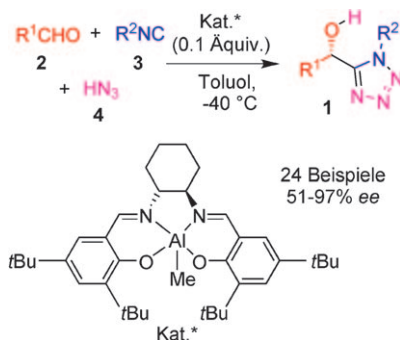
Produkts steuert die stereoselektive Bisepoxidierung auf dem Weg zu Hypoestoxid, einem Mitglied dieser Naturstoff-Familie.

## Naturstoffe

N. A. McGrath, C. A. Lee,  
H. Araki, M. Brichacek,  
J. T. Njardarson\* 9592 – 9595

An Efficient Substrate-Controlled Approach Towards Hypoestoxides, a Member of a Family of Diterpenoid Natural Products with an Inside-Out [9.3.1]Bicyclic Core

**Harmonischer Dreiklang:** Die Passerini-Dreikomponentenreaktionen (P-3CR, siehe Schema) verschiedener Aldehyde **2** und Isocyanide **3** mit Stickstoffwasserstoffsäure (**4**) in Toluol führen in Gegenwart eines [(salen)AlMe]-Katalysators in hohen Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen zu 5-(1-Hydroxyalkyl)-tetrazolen **1**. Tandemreaktionen aus Michael-Addition und enantioselektiver P-3CR mit Acroleinsubstraten ergeben hoch funktionalisierte Tetrazole.



## Asymmetrische Synthese

T. Yue, M.-X. Wang,\* D.-X. Wang,  
J. Zhu\* 9596 – 9599

Asymmetric Synthesis of 5-(1-Hydroxyalkyl)tetrazoles by Catalytic Enantioselective Passerini-Type Reactions



hohe Enantioselektivität

**Trennung geglückt:** Die erste effiziente Methode zur kinetischen Racematspaltung racemischer Aminoaldehyde (siehe Schema) beruht auf einem Kupfer(II)/(R,R)-Ph-BOX-Komplex. Die koordinierten

Aminoaldehyde werden dabei in optisch aktive Aminosäuremethylester überführt und die nichtkoordinierten Aminoaldehyde in optisch aktive Aminoaldehyddimethylacetale.

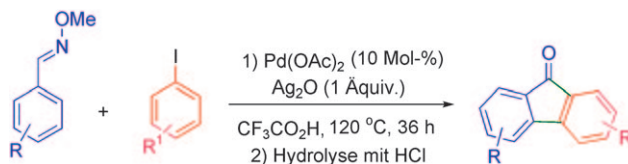
## Asymmetrische Katalyse

D. Minato, Y. Nagasue, Y. Demizu,  
O. Onomura\* 9600 – 9603

Efficient Kinetic Resolution of Racemic Amino Aldehydes by Oxidation with N-Iodosuccinimide

## Synthesemethoden

V. S. Thirunavukkarasu, K. Parthasarathy, C.-H. Cheng\* **9604–9607**



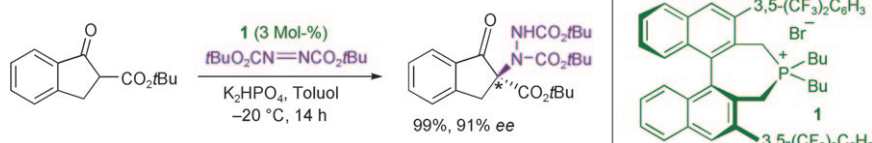
Synthesis of Fluorenones from Aromatic Aldoxime Ethers and Aryl Halides by Palladium-Catalyzed Dual C–H Activation and Heck Cyclization

**Ein starkes Paar:** Eine effiziente palladiumkatalysierte Eintopfsynthese wird vorgestellt, die 9-Fluorenonderivate in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten liefert. Auch ein Mechanismus für die beiden getrennten Katalyseschritte –

C–H-Aktivierung und anschließende oxidative intramolekulare Heck-Cyclisierung – wird vorgeschlagen, und Zwischenstufen, die diesen Mechanismus stützen, werden isoliert.

## Phasentransferkatalyse

R. He, X. Wang, T. Hashimoto, K. Maruoka\* **9608–9610**



Binaphthyl-Modified Quaternary Phosphonium Salts as Chiral Phase-Transfer Catalysts: Asymmetric Amination of  $\beta$ -Keto Esters

**Ein verlässlicher Phosphonium-PTC:** Ein chirales Tetraalkylphosphoniumsalz wurde als Phasentransferkatalysator (PTC) für die asymmetrische Aminierung von  $\beta$ -Ketoestern in hoher Ausbeute und mit hohem *ee*-Wert eingesetzt (siehe

Schema). Die asymmetrische Aminierung eines cyclischen fünfgliedrigen  $\beta$ -Ketoesters ist nützlich zur Herstellung eines Schlüsselintermediats bei der Synthese des Aldosereduktase-Inhibitors AS-3201 (Ranirestat).

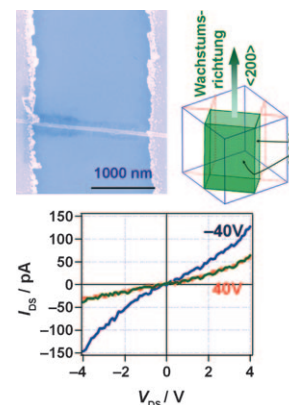
## Halbleiter

J. Zhang, P. Chen, G. Shen, J. He, A. Kumbhar, C. Zhou, J. Fang\* **9611–9613**



p-Type Field-Effect Transistors of Single-Crystal Zinc Telluride Nanobelts

**ZnTe als Gürtel:** Ein gesteuertes Kristallwachstum entlang der  $\langle 200 \rangle$ -Richtung führt zu einkristallinen ZnTe-Nanogürteln. Dünne Nanogürtel ( $< 6$  nm), die bei 250 °C in Oleylamin synthetisiert wurden, verhalten sich wie p-Halbleiter in Feld-effekttransistoren (siehe Bild).

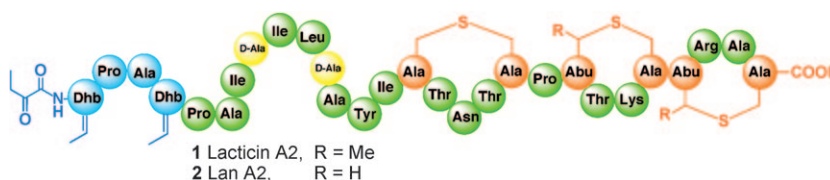


## Synthese von Lantibiotika

V. R. Pattabiraman, S. M. K. McKinnie, J. C. Vederas\* **9614–9617**



Solid-Supported Synthesis and Biological Evaluation of the Lantibiotic Peptide Bis(desmethyl) Lacticin 3147 A2

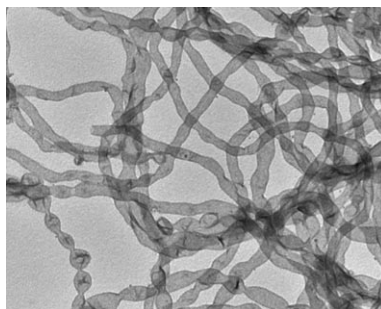


**Lan-tastisch!** Ein Lanthionin-Analogon von Lacticin 3147 A2 (Lan-A2, **2**) mit mehreren Thioetherbrücken (siehe Bild) wurde durch kombinierte Fest- und Flüssigphasenpeptidsynthese aufgebaut. In

Gegenwart von natürlichem Lacticin A1 hat das chemisch synthetisierte **2** eine ähnliche synergistische biologische Aktivität gegen Gram-positive Bakterien wie das natürliche Lacticin A2 (**1**).



**Lange myelinartige Röhren** aus einem Polyethylenoxid-Polybutylenoxid-Blockcopolymer sind kinetisch instabil, können aber durch den Einbau von Silica unter Bildung von Hybridnanostrukturen mit hoher Formanisotropie abgefangen werden (siehe TEM-Bild). Das Sequenzieren von Organosilanen zusammen mit Metallalkoxiden oder Wirkstoffmolekülen in der Polymermesophasse führt zu einer Reihe von neuartigen funktionellen Nanomaterialien.



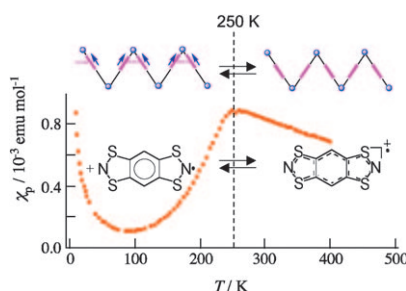
## Nanostrukturen

M. Li, S. Mann\* 9618–9621

Emergent Hybrid Nanostructures Based on Non-Equilibrium Block Copolymer Self-Assembly



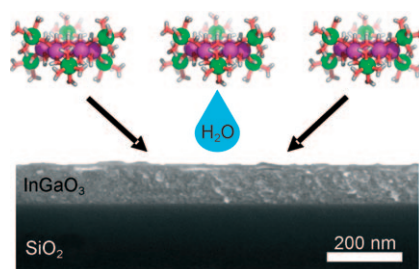
**Das magnetische Koordinationspolymer** BBDTA-InBr<sub>4</sub> vollzieht bei 250 K einen Spin-Peierls-Phasenübergang. Eine Kristallstrukturanalyse belegt, dass die Gitterdimerisierung mit einer Dehnung und Verkürzung der koordinativen In-N-Bindungen einhergeht. Ungleichmäßigkeiten in der Spin- und Ladungsverteilung am organischen Radikal nehmen zu, wenn die Übergangstemperatur unterschritten wird.



## Organische Magnete

W. Fujita,\* K. Kikuchi,  
K. Awaga 9622–9625

Structural Study of a Dimerization Process in an Organic Radical Magnet, BBDTA-InBr<sub>4</sub>

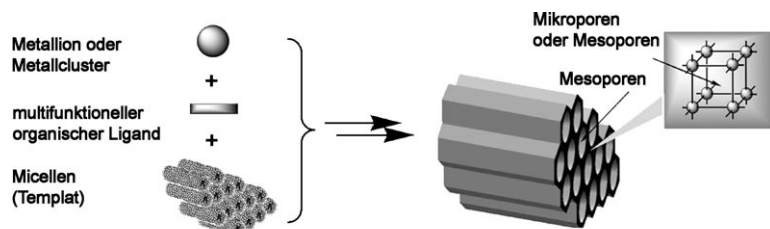


**Clusters letztes Gefecht:** Eine einfache Synthese liefert den gemischtmetallischen Gruppe-13-Hydrat-Nanocluster [Ga<sub>7</sub>In<sub>6</sub>-(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-OH)<sub>18</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>24</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>15</sub>] in hoher Ausbeute im Gramm-Maßstab. Entscheidend ist dabei der Zusatz einer organischen Nitroverbindung. Dieses Syntheseverfahren erleichtert den Einsatz des Clusters als Vorstufe für effektive Dünnschichttransistoren.

## Nanocluster

Z. L. Mensinger, J. T. Gatlin, S. T. Meyers,  
L. N. Zakharov, D. A. Keszler,\*  
D. W. Johnson\* 9626–9628

Synthesis of Heterometallic Group 13 Nanoclusters and Inks for Oxide Thin-Film Transistors



**Eine supramolekulare Templatstrategie** lieferte die Titelverbindungen mit Mesoporenwänden aus einem mikroporösen Netzwerk (siehe Bild). Die Porosität lässt

sich durch Verwendung unterschiedlicher Template in variierenden Molverhältnissen einstellen.

## Poröse Materialien

L.-G. Qiu,\* T. Xu, Z.-Q. Li, W. Wang, Y. Wu,  
X. Jiang, X.-Y. Tian,  
L.-D. Zhang 9629–9633

Hierarchically Micro- and Mesoporous Metal–Organic Frameworks with Tunable Porosity



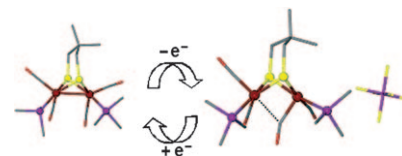
## Enzymmodelle

M. L. Singleton, N. Bhuvanesh,  
J. H. Reibenspies,  
M. Y. Darensbourg\* — 9634 – 9637



Synthetic Support of De Novo Design:  
Sterically Bulky [FeFe]-Hydrogenase  
Models

Bei der Oxidation lagert sich  $[(\mu\text{-SCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{S})\{\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CO})_2\text{PMe}_3\}_2]$  in ein gemischtvalentes  $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}$ -Kation mit quadratisch-pyramidal und invertiert quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie und einem halbverbrückenden CO-Liganden um, das dem aktiven Zentrum der [FeFe]-Hydrogenase sehr ähnlich ist. Der sterische Einfluss des S,S-Brückensliganden stabilisiert diese Struktur auch außerhalb der Proteinmatrix.

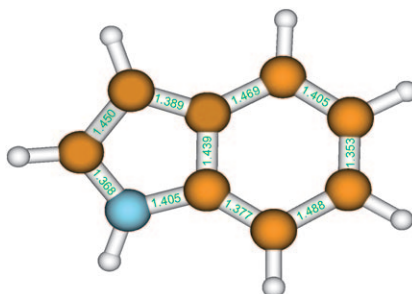


## Ultraschnelle Elektronenbeugung

S. T. Park, A. Gahlmann, Y. He,  
J. S. Feenstra, A. H. Zewail\* — 9638 – 9641



Ultrafast Electron Diffraction Reveals Dark  
Structures of the Biological Chromophore  
Indole



**Licht in das Dunkel:** Ultraschnelle Elektronenbeugung am Tryptophan-Chromophor, Indol (siehe ermittelte Struktur), offenbart die Beteiligung von Dunkelstrukturen an strahlungslosen Energiepfaden des isolierten Moleküls. Solche Dunkelstrukturen müssen daher berücksichtigt werden, will man die Stabilität biologischer Chromophore verstehen.

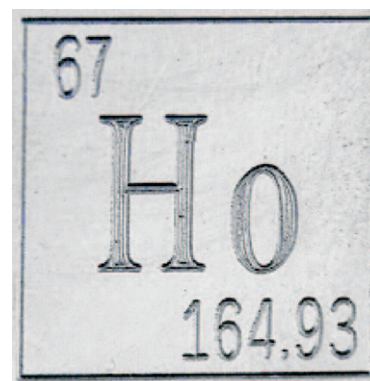
## Nahinfrarot-Emitter

E. G. Moore, G. Szigethy, J. Xu,  
L.-O. Pålsson, A. Beeby,  
K. N. Raymond\* — 9642 – 9645



3-Hydroxypyridin-2-one Complexes of Near-Infrared (NIR) Emitting Lanthanides: Sensitization of Holmium(III) and Praseodymium(III) in Aqueous Solution

$\text{Pr}^{\text{III}}$ - und  $\text{Ho}^{\text{III}}$ -Komplexe des vierzähligen Chromophors 1-Methyl-3-hydroxypyridin-2-on zeigen in wässriger Lösung charakteristische Emissionsbanden im sichtbaren Bereich und im nahen Infrarot. Der  $\text{Ho}^{\text{III}}$ -Komplex wurde strukturell charakterisiert, und es wurde – erstmalig für einen  $\text{Ho}^{\text{III}}$ -Komplex – auch die Abklingkinetik der NIR-Lumineszenz gemessen.

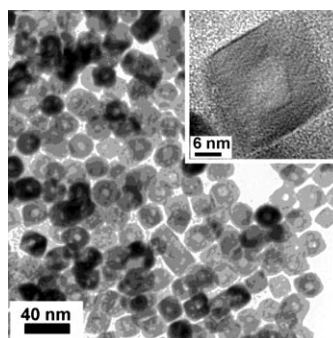


## Hohle Nanopartikel

K. M. Nam, J. H. Shim, H. Ki, S.-I. Choi,  
G. Lee, J. K. Jang, Y. Jo, M.-H. Jung,  
H. Song,\* J. T. Park\* — 9646 – 9650

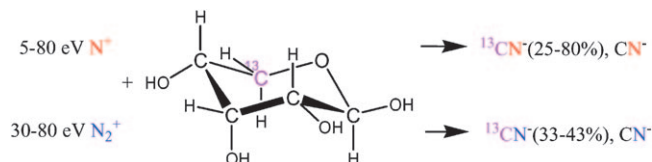


Single-Crystalline Hollow Face-Centered-Cubic Cobalt Nanoparticles from Solid Face-Centered-Cubic Cobalt Oxide Nanoparticles



**Um den Sauerstoff erleichtert:** Hohle fcc-Co-Nanoparallelepipede wurden durch Thermolyse von fcc-CoO-Nanoparallelepipeden in Oleylamin erhalten (siehe TEM-Bilder). Die fcc-CoO-Nanopartikel werden im Zuge dieser Umwandlung durch das Tensid reduziert. Hohlräume und fcc-Co-Strukturen entstehen an der Oberfläche der fcc-CoO-Nanoparallelepipede, indem Oxidationen in Form von Kohlenmonoxid entfernt werden.





**Die Streuung** hyperthermischer Stickstoffionen an einem D-Ribosefilm abstrahiert Kohlenstoff effizient unter Bildung von CN (siehe Schema). Die Reaktion ist sehr bindings- und energiewahlend für das C5-Atom der D-Ribose in ihrer Pyranoseform.

Die Zuckereinheit des DNA/RNA-Rückgrats ist damit empfindlich für Schädigungen, die durch reaktive Streuung sekundärer atomarer Stickstoffionen (erzeugt durch energiereiche schwere Ionen) hervorgerufen werden.

## DNA-Schäden



Z. Deng, I. Bald, E. Illenberger,  
M. A. Huels\* ————— 9651 – 9654

Bond- and Energy-Selective Carbon  
Abstraction from D-Ribose by  
Hyperthermal Nitrogen Ions

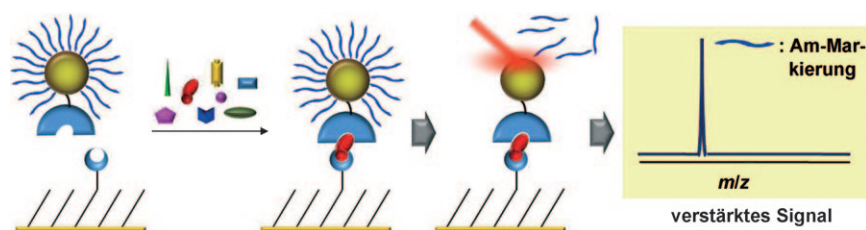
**Pur und porös:** Einige Hundert Quadratmeter einer enantiomerenreinen Oberfläche pro Gramm Material wurden durch die Einführung von Aminosäuren in periodisch geordnete mesoporöse Organosiliciumoxid-Materialien hergestellt. Die Chiralität der Oberfläche wurde untersucht, indem Adsorptionsisothermen mit chiralen Gasen gemessen wurden.



## Poröse Materialien

A. Kuschel, H. Sievers,  
S. Polarz\* ————— 9655 – 9659

Amino Acid Silica Hybrid Materials with  
Mesoporous Structure and Enantiopure  
Surfaces



**Nicht viel, aber bei weitem genug:** Mithilfe einer niedermolekularen Verbindung als Reporter kann ein Protein gezielt ohne weitere Verstärkungs- oder Markierungsschritte in Lösung erkannt werden (siehe Bild). Die Kombination aus selbst-

organisierten Monoschichten auf Goldoberflächen mit matrixfreier Laserdesorption/ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie bietet eine hohe Empfindlichkeit bei Nachweisgrenzen von wenigen Attomol.

## Signalverstärkung

J. R. Lee, J. Lee, S. K. Kim, K. P. Kim,  
H. S. Park,\* W.-S. Yeo\* — 9660 – 9663

Mass Spectrometry Signal Amplification  
Method for Attomolar Detection of  
Antigens Using Small-Molecule-Tagged  
Gold Microparticles



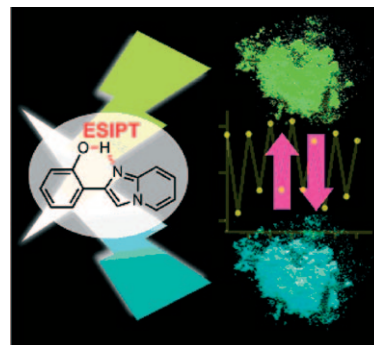
## Lumineszenzschaltung

T. Mutai,\* H. Tomoda, T. Ohkawa, Y. Yabe, K. Araki\* 9664–9666



Switching of Polymorph-Dependent ESIPT Luminescence of an Imidazo[1,2-*a*]-pyridine Derivative

**Schaltung per Temperatur:** Die durch intramolekularen Protonentransfer im angeregten Zustand (ESIPT) hervorgerufene Lumineszenz eines Imidazo[1,2-*a*]-pyridins kann durch thermische Kontrolle der Festkörperpackung zwischen Blau-grün und Gelb (siehe Bild) geschaltet werden. ESIPT ist somit ein vielversprechender Mechanismus für die Transduktion von Packungs- in Lumineszenzinformation, woraus sich ein neuartiges Konzept für den Entwurf von durchstimmbaren organischen lumineszierenden Feststoffen ableitet.



## Zweiphotonenphotolyse

S. Gug, F. Bolze,\* A. Specht, C. Bourgogne, M. Goeldner, J.-F. Nicoud 9667–9671



Molecular Engineering of Photoremovable Protecting Groups for Two-Photon Uncaging

### Zweiphotonenanregung



hohe Glutamatkonzentration

**Symmetrische photospaltbare** Bisglutamat-Käfige wurden synthetisiert, die einen Neurotransmitter mit bislang unerreichten Zweiphotoneneffizienzen freisetzen (siehe Bild). Das Fluorenderivat BNSF-

Glu erreicht bis zu 5 GM bei 800 nm, dem optimalen Strahlungsfenster in Bezug auf Gewebedurchlässigkeit und verfügbare Laserquellen.

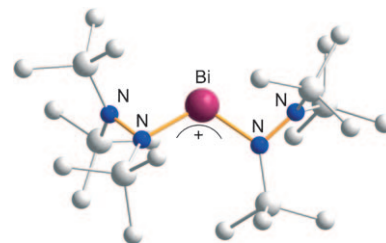
## Bismut-Stickstoff-Kationen

W. Baumann, A. Schulz,\* A. Villinger 9672–9675



Ein blaues homoleptisches Bismut-Stickstoff-Kation

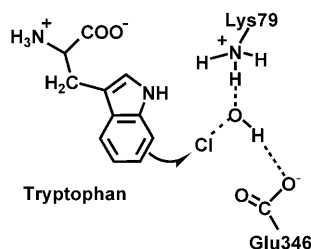
**Aus N und Bi wird ein W:** Ein acyclisches Bi-N-Kation als  $\text{GaCl}_4^-$ -Salz wurde ausgehend von Lithium-*N,N',N'*-tris(trimethylsilyl)hydrazid und  $\text{BiCl}_3$  durch Chloridabstraktion synthetisiert. Die W-förmige  $\text{NNBiNN}$ -Struktur und die Bindungsverhältnisse des dunkelblauen Kations, das auch als ein Bismapentazeniumkation aufgefasst werden kann, werden auf der Basis von experimentellen und theoretischen Daten diskutiert.



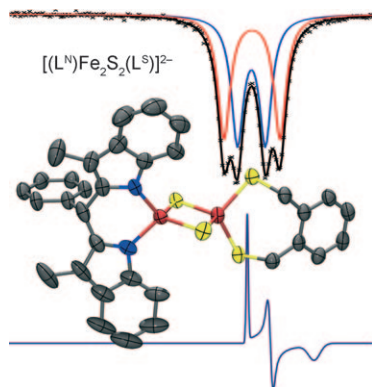
## Enzymatische Halogenierung

S. Flecks, E. P. Patallo, X. Zhu, A. J. Ernyei, G. Seifert, A. Schneider, C. Dong, J. H. Naismith, K.-H. van Pée\* 9676–9679

Zum Mechanismus der enzymatischen Chlorierung von Tryptophan



**Es gehören zwei dazu:** Für die chlorierende Aktivität der Tryptophan-Halogenase erweisen sich sowohl ein Lysin- als auch ein Glutamatrest im aktiven Zentrum als essenziell. Ein Mechanismus für die regioselektive Chlorierung von Tryptophan unter Beteiligung beider Aminosäurereste wird vorgeschlagen (siehe Schema).



**Wie das biologische Vorbild** weist das synthetische Modell für die [2Fe-2S]-Cluster des Rieske-Typs einen charakteristisch niedrigen  $g_{av}$ -Wert im EPR-Spektrum der reduzierten [2Fe-2S]<sup>+</sup>-Form auf. Erstmals konnten strukturelle und spektroskopische Merkmale der proteingebundenen Cluster naturgetreu nachbildet werden. Das Bild zeigt die Molekülstruktur des Modells (grau C, rot Fe, blau N, gelb S) sowie sein EPR-Spektrum nach Reduktion (unten) und sein Mößbauer-Spektrum (oben).

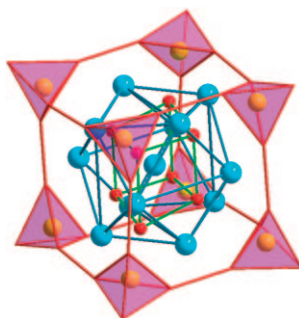
### Bioanorganische Chemie

J. Ballmann, A. Albers, S. Demeshko, S. Dechert, E. Bill, E. Bothe, U. Ryde, F. Meyer\* 9680 – 9684

Ein synthetisches Analogon für [2Fe-2S]-Cluster des Rieske-Typs



**Anders als die anderen:** Ein molekularer Palladiumoxid-Cluster entstand unter milden Bedingungen aus Palladium(II)- und Arsen(V)-Reagentien. Die Titelverbindung hat eine verzerrt-kubische Form mit einer Kantenlänge von 1 nm und zeigt überraschende elektrochemische und katalytische Eigenschaften. Die dreizehn Pd<sup>II</sup>-Ionen behalten ihre planar-quadratische Koordination bei, was sie von allen anderen bekannten diskreten Polyoxometallaten unterscheidet.



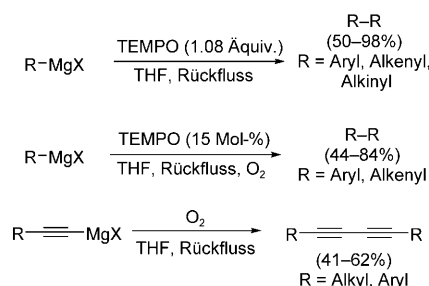
### Polyoxometallate

E. V. Chubarova, M. H. Dickman, B. Keita, L. Nadjio, F. Miserque, M. Mifsud, I. W. C. E. Arends, U. Kortz\* 9685 – 9689

Selbstorganisation eines Heteropolyoxopalladat-Nanowürfels, [Pd<sup>II</sup><sub>13</sub>As<sup>V</sup><sub>8</sub>O<sub>34</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>8-</sup>



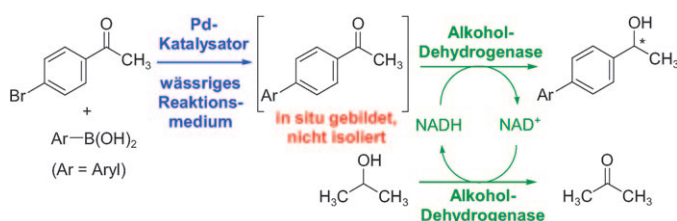
**Ohne Zusatz von Übergangsmetallen** und mit TEMPO als Oxidationsmittel gelingen die Homokupplungen von Aryl-, Alkenyl- und Alkynylmagnesiumverbindungen (siehe Schema). Die Titelreaktionen laufen auch mit 15 Mol-% TEMPO in Gegenwart von Sauerstoff ab. Alkynyl-Grignard-Reagentien können mit Sauerstoff ohne Katalysatorzusatz zu den entsprechenden Diinen gekuppelt werden.



### Synthesemethoden

M. S. Maji, T. Pfeifer, A. Studer\* 9690 – 9692

Oxidative Homokupplung von Aryl-, Alkenyl- und Alkynyl-Grignard-Reagentien mit TEMPO und Sauerstoff



**Zwei in einem:** Eine Palladium-katalysierte Suzuki-Kreuzkupplung und eine nachgeschaltete enzymatische Reduktion mithilfe einer Alkohol-Dehydrogenase aus *Rhodococcus* sp. ermöglichen die effizien-

te und hochenantioselektive Herstellung chiraler Biaryl-haltiger Alkohole als Eintopfsynthese im wässrigen Reaktionsmedium.

### Wasserchemie

E. Burda, W. Hummel, H. Gröger\* 9693 – 9696

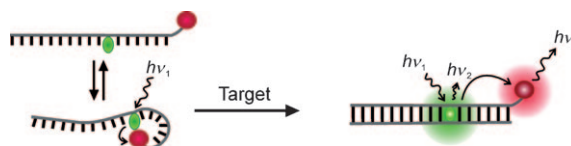
Modulare chemoenzymatische Eintopfsynthesen im wässrigen Medium: Kombination einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung mit einer asymmetrischen Biotransformation

## Molecular Beacons

E. Socher, L. Bethge, A. Knoll, N. Jungnick, A. Herrmann, O. Seitz\* — 9697–9701



Stammlose PNA-Beacons für die empfindliche DNA- und RNA-Detektion mit geringem Hintergrundrauschen



**Ein Wechsel des Energietransfermechanismus** (von Kontaktlöschung zu FRET) steigert die Empfindlichkeit fluoreszenzmarkierter Hybridisierungssonden. Peptidnucleinsäuren mit einem fluoreszenten „Basensurrogat“ (im Bild grün)

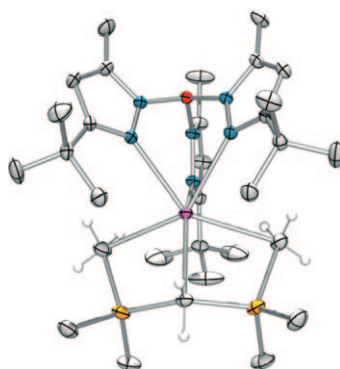
und einem Nahinfrarot-Farbstoff (rot) ergeben Sonden, die als Einzelstrang außerordentlich dunkel sind und bei Hybridisierung einen starken Fluoreszenzanstieg mit einer Verschiebung des Emissionsmaximums um 200 nm zeigen.

## Seltenerdmetallkomplexe

R. Litlabø, M. Zimmermann, K. Saliu, J. Takats, K. W. Törnroos, R. Anwander\* — 9702–9706



Eine Seltenerdmetallvariante des Tebbe-Reagens



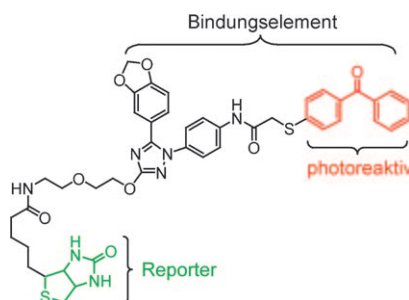
**Das Trofimenko-Tebbe-Bündnis:** Der sterisch anspruchsvolle, monoanionische Skorpionatligand  $\text{Tp}^{\text{tBu,CH}_3}$  bietet einzigartige Voraussetzungen für die Herstellung von Seltenerdmetallkomplexen mit diskreten  $\text{Y}-(\text{CH}_3)\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}$ - und  $\text{La}-(\text{CH}_2)$ -Einheiten (siehe Molekülstruktur; grau C, weiß H, orange Al, rot B, pink La, blau N). Letztere weist eine vielversprechende Tebbe-analoge Reaktivität auf.

## Photoaffinitätssonden

X. Bi, A. Schmitz, A. M. Hayallah, J.-N. Song, M. Famulok\* — 9707–9710



Affinitätsbasierte Markierung von Cytohesinen mit difunktionalen SecinH3-Photoaffinitätssonden



**Zur spezifischen Markierung** des Cytohesin-Inhibitors SecinH3 wurde eine difunktionale Photoaffinitätssonde synthetisiert (siehe Struktur). Die Anwendung der Sonde auf Guaninnucleotid-Austauschfaktoren und GTPasen lieferte Hinweise auf die spezifische Bindung von SecinH3 an Cytohesin-Sec7-Domänen. Die Sonde kann als Basis für die proteomweite Profilierung von Cytohesinkomplexen und die Bestimmung der Bindestelle dienen.



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 9516–9517

Stichwortregister 9712

Autorenregister 9713

Stellenanzeigen 9513

Vorschau 9715

# Anzeigenschluss für Stellenanzeigen

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

01/09 28. November Erscheinungstermin: 22. Dezember

02/09 2. Dezember Erscheinungstermin: 29. Dezember

## 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

Stellenangebote werden  
zusätzlich 4 Wochen kostenlos  
ins Internet gestellt!



## ALBERT-LUDWIGS- UNIVERSITÄT FREIBURG

Am Institut für Organische Chemie und Biochemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg ist zum WS 2008/09 eine Professur (W 2) für Organische Chemie zu besetzen. Diese Stelle ist zeitlich befristet (6 Jahre), doch besteht eine tenure-track-Option (Nachfolge Prof. Bannwarth). Von dem künftigen Stelleninhaber / der künftigen Stelleninhaberin wird erwartet, dass er / sie einerseits die vorhandenen Forschungsrichtungen mit originellen Beiträgen auf einem aktuellen Gebiet der Organischen Chemie sinnvoll ergänzt; mögliche Forschungsschwerpunkte könnten beispielsweise auf dem Gebiet der Organokatalyse, der computergestützten Methoden in der Chemie, der Saccharidsynthese oder der bioorganischen Chemie liegen. Andererseits wird eine aktive Beteiligung an der Lehre in der Haupt- und Nebenfachausbildung erwartet. Eine Mitarbeit im Internationalen Graduiertenkolleg (1038) „Catalysts and Catalytic Reactions for Organic Synthesis“, in der Freiburg Catalysis Group und/oder im Freiburg Institute of Advanced Studies (FRIAS) wären wünschenswert.

Die Universität Freiburg strebt eine Erhöhung des Anteils von Frauen in Forschung und Lehre an und fordert daher entsprechend qualifizierte Wissenschaftlerinnen ausdrücklich zur Bewerbung auf. Schwerbehinderte werden bei gleicher Eignung bevorzugt eingestellt.

Bewerbungen mit den üblichen Unterlagen sind in elektronischer Form (PDF-Format) und als Ausdruck bis zum 15.12.2008 zu richten an den Dekan der Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Universität Freiburg, Hebelstr. 27, 79104 Freiburg, e-mail: dekanat@cpq.uni-freiburg.de