



Die folgenden Zuschriften wurden von mindestens zwei Gutachtern als sehr wichtig (very important papers) eingestuft und sind in Kürze unter www.angewandte.de verfügbar:

S. T. Scroggins, Y. Chi, J. M. J. Fréchet*

Polarity-Directed One-Pot Asymmetric Cascade Reactions Mediated by Two Catalysts in an Aqueous Buffer

S. Saito, Ko Furukawa, A. Osuka*

T-Shaped Three-Coordinate Copper(II) Heptaphyrin Complexes with a Supplementary Copper(II)-Arene Interaction

A. B. Chaplin, A. S. Weller*

B–H Activation at a Rhodium(I) Center: A Missing Link in the Transition-Metal-Catalyzed Dehydrocoupling of Amine–Boranes

G. de Ruiter, E. Tartakovskiy, N. Oded, M. E. van der Boom*

Sequential Logic Operations with Surface-Confining Polypyridyl Complexes Having Molecular Random Access Memory Features

W. Li, P. H. C. Camargo, L. Au, Q. Zhang, M. Rycenga, Y. Xia*

Etching and Dimerization: A Simple and Versatile Route to Dimers of Silver Nanospheres with a Range of Sizes

K. Fesko, M. Uhl, J. Steinreiber, K. Gruber, H. Griengl*

Ein Mechanismus-basierter biokatalytischer Zugang zu α,α -Dialkyl- α -aminosäuren

I. U. Khan, D. Zwanziger, I. Böhme, M. Javed, H. Naseer, S. W. Hyder, A. G. Beck-Sickinger*

Brustkrebsdiagnose mittels Neuropeptid-Y-Analoga: von der Synthese zur klinischen Anwendung

Y.-S. Li,* F.-Y. Liang, H. Bux, A. Feldhoff, W.-S. Yang, J. Caro*

Metal–Organic Framework Molecular Sieve Membrane: Supported ZIF-7 Layer with High Hydrogen Selectivity by Microwave-Assisted Seeded Growth

S. Yamago,* Y. Watanabe, T. Iwamoto

Synthesis of [8]Cycloparaphenylen from a Square-Shaped Tetrานuclear Platinum Complex $\{[\text{Pt}(\text{cod})(4,4'\text{-biphenyl})]_4\}$

S. M. Lang, T. M. Bernhardt,* R. N. Barnett, U. Landman*

Methane Activation and Catalytic Ethylene Formation on Free Au_2^+

Autoren-Profile



„Die größte Herausforderung für Wissenschaftler ist, Wege für die effektive Nutzung von Sonnenenergie zu finden. Wenn ich für einen Tag jemanden anderes sein könnte, wäre ich Michael Jordan ...“

Dies und mehr von und über Masaki Shimizu finden Sie auf Seite 9962.

Masaki Shimizu 9962



S.V. Ley



E. Nakamura



S. W. Hell

Nachrichten

Organische Chemie:

S. V. Ley ausgezeichnet 9963

Nanowissenschaften:

E. Nakamura geehrt 9963

Biophysik:

Preis für S. W. Hell 9963

Bücher

Handbook of Ring-Opening Polymerization

Philippe Dubois, Olivier Coulembier, Jean-Marie Raquez

rezensiert von L. Fontaine 9964

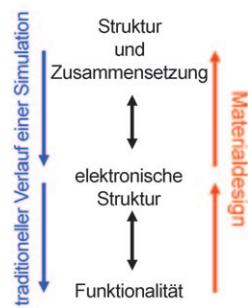
Highlights

Katalysatordesign

T. Bligaard* **9966–9968**

Lineare Energiebeziehungen und rechnergestütztes Design selektiver Hydrierungs-/Dehydrierungskatalysatoren

Eine **große Hilfe** bei der Entwicklung neuer katalytisch aktiver Materialien sind Berechnungen der elektronischen Struktur, die lineare Energiebeziehungen für chemische Umsetzungen an Festphasen lieferten. Kürzlich entdeckte lineare Beziehungen bei der Hydrierung organischer Moleküle an Übergangsmetallen sprechen dafür, dass ein rechnergestütztes Design selektiver Hydrierungskatalysatoren auch für komplexe Reaktionen in greifbarer Nähe ist.

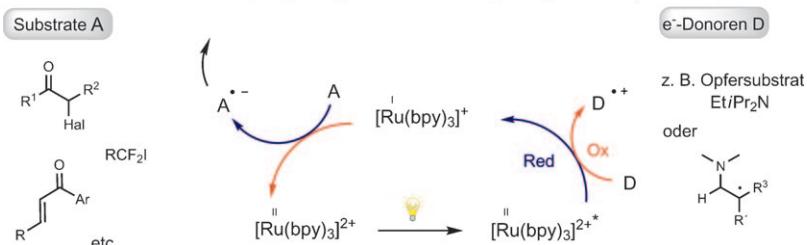


Katalyse mit Licht

K. Zeitler* **9969–9974**

Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht

Dehalogenierung, intra- & intermolekulare Enon-Kupplung, enantioselektive α -Alkylierung und α -Trifluormethylierung von Aldehyden



Sonnige Aussichten: Aktuelle Beispiele der mittels sichtbarem Licht vermittelten Photoredoxkatalyse in Gegenwart von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als hocheffizientem Photokat-

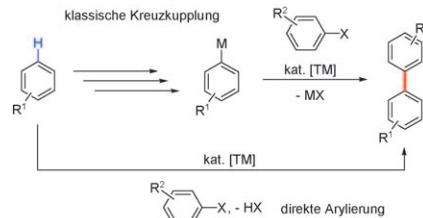
talysator haben neue Maßstäbe für das Durchführen anspruchsvoller Reaktionen unter milden und umweltschonenden Bedingungen gesetzt (siehe Schema).

Aufsätze

C-H-Funktionalisierung

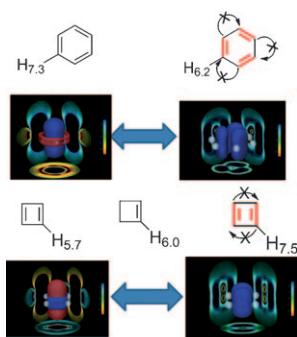
L. Ackermann,* R. Vicente,
A. R. Kapdi **9976–10011**

Übergangsmetallkatalysierte direkte Arylierungen von (Hetero)Arenen durch C-H-Bindungsbruch

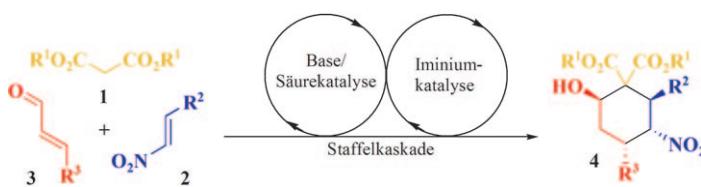


Auf kürzestem Weg: Die direkte, katalytische Arylierung zur Synthese von Biarylen erweist sich als exzellente Alternative zur klassischen Kreuzkupplung mit stöchiometrischen metallorganischen Reagenzien (siehe Schema). Zu den jüngsten Fortschritten gehören die Einführung leicht zugänglicher Arylchloride als elektrophile Kupplungspartner sowie preiswerter Kupfer-, Eisen- und Nickelkomplexen anstelle von Palladiumkatalysatoren.

Zuschriften



Festgenagelt: Mit dem neuen BLW-IGLO-Ansatz lassen sich die magnetischen Eigenschaften von Molekülen auswerten, in denen konjugative Wechselwirkungen „unterdrückt“ sind (rote Bindungen im Bild). Die NMR-spektroskopischen Parameter der lokalisierten Strukturen liefern ideale Referenzwerte für die Verschiebungen nichtaromatischer olefinischer Wasserstoffatome.



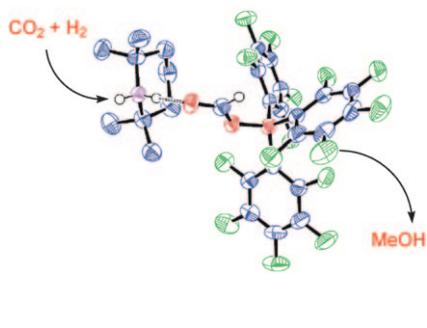
Stabübergabe: Eine Staffelkaskade liefert Cyclohexane direkt, effizient und stereo-selektiv. Die Dreifachkaskade hat ein breites Substratspektrum, und unter-

schiedliche Diastereomere sind einfach durch geschickte Wahl der Organokatalysatoren zugänglich.

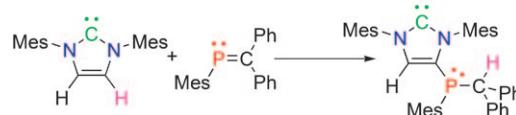
Asymmetrische Katalyse

Y. Wang, R.-G. Han, Y.-L. Zhao, S. Yang, P.-F. Xu,* D. J. Dixon* — 10018–10022

Asymmetric Organocatalytic Relay Cascades: Catalyst-Controlled Stereoisomer Selection in the Synthesis of Functionalized Cyclohexanes



Vom Schlechten zum Guten: CO_2 , das zur Erderwärmung beiträgt, wurde in den nützlichen Ausgangsstoff CH_3OH überführt, indem es unter H_2 (1–2 atm) zu 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Toluol gegeben, die Mischung auf 160°C erhitzt und im Vakuum destilliert wurde. CH_3OH entstand als einziges C_1 -Produkt über den gezeigten Komplex (C blau, N violett, O rot, B orange, F grün).



Ein freches NHC: Ein stabiles N-heterocyclisches Carben (NHC) reagiert mit einem Phosphaalken nicht wie erwartet an der 2-Position, sondern an der 4-Position und liefert so ein neuartiges

4-phosphorylsubstituiertes NHC, das als difunktioneller Ligand für Gold(I) fungiert. Der Reaktionsmechanismus wurde mit Hilfe von Dichtefunktionalrechnungen untersucht.

 CO_2 -Reduktion

A. E. Ashley,* A. L. Thompson, D. O'Hare* — 10023–10027

Non-Metal-Mediated Homogeneous Hydrogenation of CO_2 to CH_3OH

Hauptgruppenchemie

J. I. Bates, P. Kennepohl, D. P. Gates* — 10028–10031

Abnormal Reactivity of an N-Heterocyclic Carbene (NHC) with a Phosphaalkene: A Route to a 4-Phosphino-Substituted NHC

Frontiers of Chemistry: From Molecules to Systems

A One-Day Symposium

On 21st May 2010 in Paris

at the Maison de la Chimie

(near the Eiffel Tower and Les Invalides)

Speakers



Gerhard Ertl
Nobel Prize 2007



Jean-Marie Lehn
Nobel Prize 1987



Roger Y. Tsien
Nobel Prize 2008



Ada Yonath
Nobel Prize 2009



Luisa De Cola



Alan R. Fersht



Marc Fontecave



Michael Grätzel

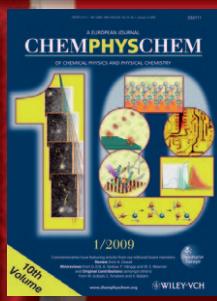
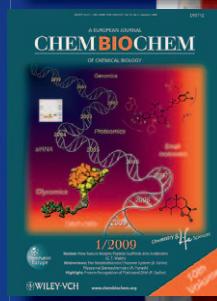


Michel Orrit



Nicolas Winssinger

Celebrating 10 Years of



Scientific committee

E. Amouyal, M. Che,
F. C. De Schryver,
A. R. Fersht, P. Gölitz,
J. T. Hynes, J.-M. Lehn

Posters

will be displayed also online from 1st April.

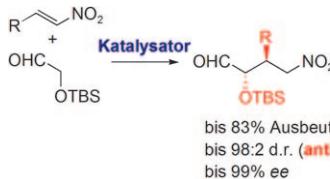
www.chembiophyschem.org



Topics

catalysis, biochemical imaging,
chemical biology, bionanotechnology,
proteomics, spectroscopy, solar cells

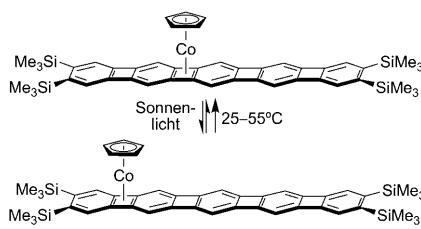
WILEY-VCH



„*anti*“ geht auch: Hoch *anti*-selektive Michael-Reaktionen eines funktionalisierten Aldehyds mit Nitroolefinen gelangen in Gegenwart eines Katalysators mit primärer Amino- und Thioharnstoff-Funk-



tion (siehe Schema; TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl). Die Reaktion beruht auf der Bildung eines Z-konfigurierten Enamin-Intermediats.



CpCo-Shuffle: Bei $\{\text{CpCo}\}$ -Komplexen von linearen [3]- und [5]Phenylenen findet eine lichtinduzierte haptotrope Wanderung der $\{\text{CpCo}\}$ -Fragmente von einer stärker zu einer schwächer koordinierenden Cyclobutadien-Einheit statt (siehe Schema). Die Verschiebung ist thermisch reversibel und verläuft entlang der Peripherie der dazwischen befindlichen Arenringe. Es handelt sich somit um photothermale Speichersysteme und die zugleich ersten Beispiele für Cyclobutadien-Cyclobutadien-Haptotropie.

Organokatalyse

H. Uehara,
C. F. Barbas III* 10032–10036

anti-Selective Asymmetric Michael Reactions of Aldehydes and Nitroolefins Catalyzed by a Primary Amine/Thiourea



Kupplung mit F: α -Fluorsulfoximine reagieren bereitwillig und hoch *E/Z*-selektiv mit einfachen Nitronen zu Monofluoroalkenen (siehe Schema). Weil diese Produkte potenzielle Mimetika für Peptid-

untereinheiten als Proteininhibitoren sind, erscheint das neuartige Fluorolefinierungsverfahren aussichtsreich für Anwendungen in der medizinischen Chemie.

Cyclobutadien-Hopping

T. A. Albright, P. I. Dosa,
T. N. Grossmann, V. N. Khrustalev,
O. A. Oloba, R. Padilla, R. Paubelle,
A. Stanger, T. V. Timofeeva,
K. P. C. Vollhardt* 10037–10041

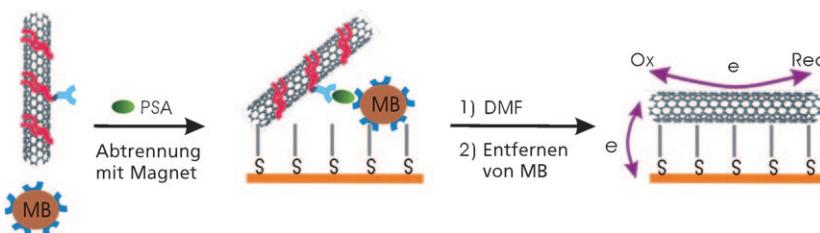
Photo–Thermal Haptotropism in Cyclopentadienylcobalt Complexes of Linear Phenylenes: Intercyclobutadiene Metal Migration



Fluoralkene

W. Zhang, W. Huang,
J. Hu* 10042–10045

Highly Stereoselective Synthesis of Monofluoroalkenes from α -Fluorosulfoximines and Nitrones



Ein elektrochemisches Immunassay nutzt mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWNTs) mit Phospholipidüberzug als elektrochemische Markierungen (siehe

Schema; PSA = Antigenprotein; MB = magnetisches Kugelchen). Die Signalübertragung bei dieser Strategie ist hoch empfindlich und spezifisch.

Immunoassays

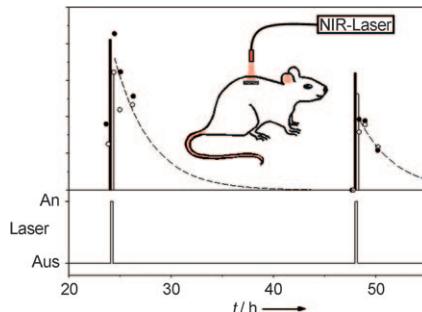
H. Nie, S. Liu, R. Yu,
J. Jiang* 10046–10050

Phospholipid-Coated Carbon Nanotubes as Sensitive Electrochemical Labels with Controlled-Assembly-Mediated Signal Transduction for Magnetic Separation Immunoassay



Wirkstoff-Freisetzung

J. T. F. Keurentjes,* M. F. Kemmere, H. Bruinewoud, M. A. M. E. Vertommen, S. A. Rovers, R. Hoogenboom, L. F. S. Stemkens, F. L. A. M. A. Péters, N. J. C. Tielen, D. T. A. van Asseldonk, A. F. Gabriel, E. A. Joosten, M. A. E. Marcus ————— 10051–10054



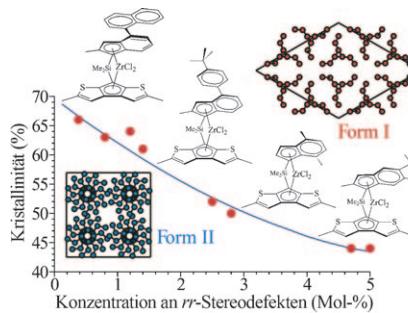
- Externally Triggered Glass Transition Switch for Localized On-Demand Drug Delivery

Ein Verfahren zur Wirkstoff-Freisetzung auf ein externes Lasersignal hin, bei dem das An/Aus-Verhältnis über 1000:1 beträgt, nutzt den Glasübergang hydrophober Polymere, bei dem sich das Diffusionsvermögen stark ändert. Die Bildung einer glasartigen Oberflächenschicht auf dem Implantat hat eine vernachlässigbare Freisetzung im Aus-Zustand zur Folge. (Die Datenpunkte geben den Ibuprofenspiegel im Blut wieder).

Polymerisationen

C. De Rosa,* F. Auriemma, L. Resconi ————— 10055–10058

- Metallocorganic Polymerization Catalysis as a Tool To Probe Crystallization Properties of Polymers: The Case of Isotactic Poly(1-butene)

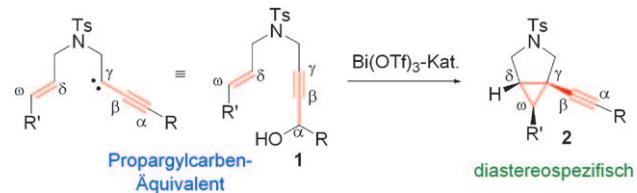


Alter wird sie nicht beugen: Stereodefekte isotaktische Polybutenproben, die mit einzentriegen Metallocenkatalysatoren synthetisiert wurden, kristallisieren aus der Schmelze in der stabilen Form I (siehe Bild) und gehen beim Altern keine Phasenumwandlung ein. Damit bleiben auch die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Objekten, die aus diesen Materialien gegossen werden, beim Altern unverändert.

Asymmetrische Katalyse

K. Komeyama,* N. Saigo, M. Miyagi, K. Takaki* ————— 10059–10062

- Intramolecular Alkynylcyclopropanation of Olefins Catalyzed by Bi(OTf)₃: Stereoselective Synthesis of 1-Alkynyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexanes



Zwei Ringe auf einen Schlag: 1-Alkynyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexane **2** entstanden in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten bei der stereoselektiven Bi(OTf)₃-katalysier-

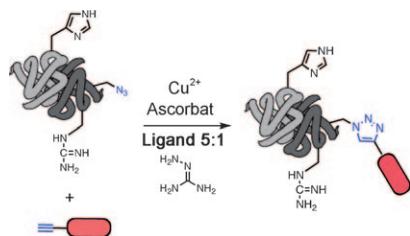
ten dehydratisierenden Alkynylcyclopropanierung der Azaeninole **1**, wobei das Propargylalkoholmotiv von **1** als Propargylcarben-Syntheseäquivalent fungierte.

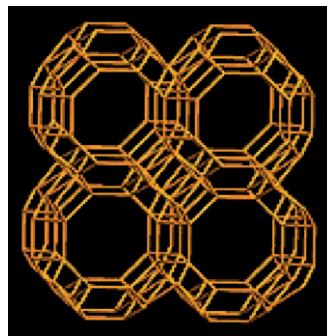
Klick-Chemie

V. Hong, S. I. Presolski, C. Ma, M. G. Finn* ————— 10063–10067

- Analysis and Optimization of Copper-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition for Bioconjugation

„Klick“ mit Biomolekülen: Die Titelreaktion wurde für die Anwendung auf biologische Moleküle optimiert, wobei die entscheidende Entwicklung der Zusatz von zwei Reagentien war, die die Verwendung von Ascorbat als Reduktionsmittel ermöglichen und zugleich Probleme durch Cu-Ascorbat-Nebenreaktionen vermeiden. Das robuste, schnelle und einfache Verfahren eignet sich für die Modifizierung von Proteinen, DNA, RNA und anderen Biomolekülen (siehe Schema).





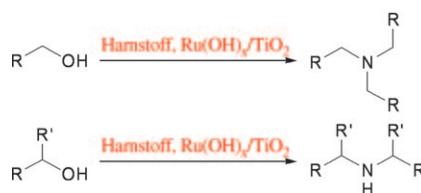
Metall macht's möglich: RTH-Zeolithe (siehe Bild) haben eine attraktive poröse Struktur, ihre Zusammensetzung lässt sich aber nur bedingt variieren. Metallsilicate mit RTH-Topologie sind nun über zwei Wege zugänglich; bei einem davon kann sogar auf strukturbestimmende Agentien verzichtet werden. So erhaltene Al-haltige RTH-Zeolithe waren wirksame Katalysatoren für die hoch selektive Umwandlung von Methanol in Propen.

Zeolithe

T. Yokoi,* M. Yoshioka, H. Imai,
T. Tatsumi* **10068–10071**

Diversification of RTH-Type Zeolite and
Its Catalytic Application

Harnstoff als Stickstoffquelle: Trägerfixiertes Rutheniumhydroxid, $\text{Ru(OH)}_x/\text{TiO}_2$, dient in der Titelreaktion als effizienter Heterogenkatalysator. Der nach der Reaktion zurückgewonnene Katalysator konnte ohne merklichen Verlust an katalytischer Aktivität wiederverwendet werden.



Aminsynthese

J. L. He, J. W. Kim, K. Yamaguchi,
N. Mizuno* **10072–10075**

Efficient Catalytic Synthesis of Tertiary and
Secondary Amines from Alcohols and
Urea



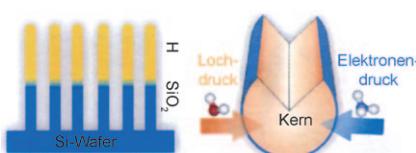
Gold findet Halt: Spektroskopische, strukturchemische und computergestützte Studien liefern Belege für neuartige $\text{Au} \rightarrow \text{Si}$ - und $\text{Au} \rightarrow \text{Sn}$ -Wechselwir-

kungen in Gold(I)-Komplexen, die mit diphosphanylsubstituierten Silan- bzw. Stannanliganden erhalten wurden (siehe Schema).

 σ -Akzeptorliganden

P. Gualco, T.-P. Lin, M. Sircoglou,
M. Mercy, S. Ladeira, G. Bouhadir,
L. M. Pérez, A. Amgoune, L. Maron,*
F. P. Gabbaï,*
D. Bourissou* **10076–10079**

Gold–Silane and Gold–Stannane
Complexes: Saturated Molecules as
 σ -Acceptor Ligands



Aufgesetztes Verhalten: Das Verändern der Oberfläche von Siliciumnanodrähten (SiNWs) durch unterschiedliche Endgruppen und/oder Adsorbate kann die elektrischen Eigenschaften der SiNWs beeinflussen. Durch eine solche zerstörungsfreie Modifizierung lässt sich die Leitfähigkeit von SiNWs für potenzielle Anwendungen anpassen.

Passivierung und Dotierung

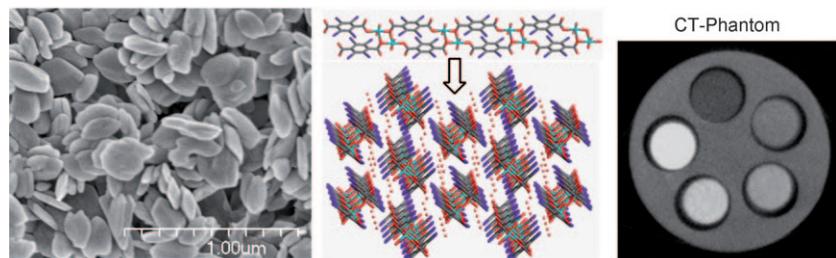
C. S. Guo, L. B. Luo, G. D. Yuan,
X. B. Yang, R. Q. Zhang,* W. J. Zhang,
S. T. Lee* **10080–10084**

Surface Passivation and Transfer Doping
of Silicon Nanowires

Koordinationspolymere

K. E. deKrafft, Z. Xie, G. Cao, S. Tran,
L. Ma, O. Z. Zhou,
W. Lin* — **10085 – 10088**

 Iodinated Nanoscale Coordination Polymers as Potential Contrast Agents for Computed Tomography



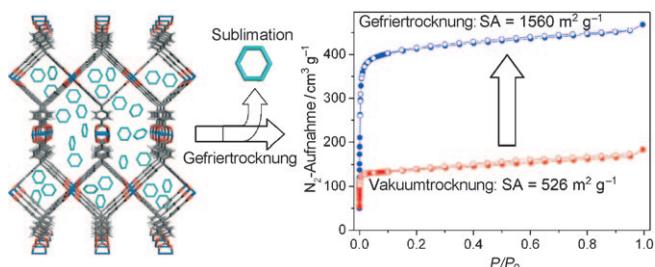
Nanoskalige Koordinationspolymere (NCPs) aus Metallionen und einem iodierten Ligand wurden mithilfe von Umkehrphasen-Mikroemulsionstechniken und schneller Fällung erhalten. Die

NCPs enthalten ca. 63 Gew.-% Iod und könnten sich als neuartige Kontrastmittel für die Computertomographie (CT) eignen, wie durch Phantomstudien belegt wurde (siehe Bild).

Metall-organische Gerüste

L. Ma, A. Jin, Z. Xie,
W. Lin* — **10089 – 10092**

 Freeze Drying Significantly Increases Permanent Porosity and Hydrogen Uptake in 4,4-Connected Metal–Organic Frameworks



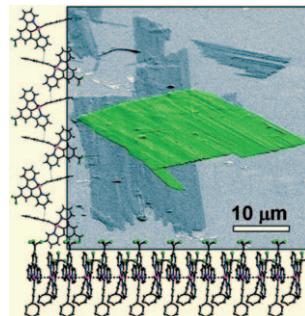
Benzol ersetzt hochsiedende Lösungsmittel in den Kanälen eines Metall-organischen Gerüsts (MOF), wird eingefroren und durch Sublimation im Vakuum entfernt. Indem man die flüssige Phase

vermeidet, werden nachteilige Effekte durch Oberflächenspannung umgangen, die zum Kollaps von Mesoporen führen können (siehe Schema).

Nanostrukturen

Y. Chen, K. Li, W. Lu,* S. S.-Y. Chui,
C.-W. Ma, C.-M. Che* — **10093 – 10097**

 Photoresponsive Supramolecular Organometallic Nanosheets Induced by Pt^{II}...Pt^{II} and C–H...π Interactions

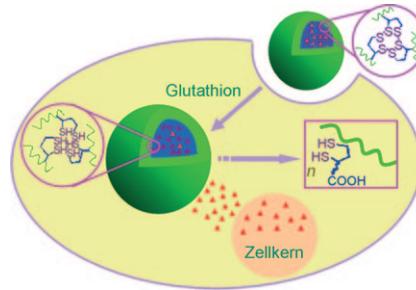


Eine flache Welt: Ladungsneutrale pinzettartig cyclometallierte Aryl(acetylido)-platin(II)-Komplexe können mithilfe bilateraler intermolekularer nichtkovaler Wechselwirkungen zu quasi-zweidimensionalen Nanoblättern angeordnet werden (siehe Bild). Diese können sich auf einem flachen Substrat zu Schichtmaterialien organisieren und zeigen NIR-Phosphoreszenz sowie lichtmodulierte Leitfähigkeit.

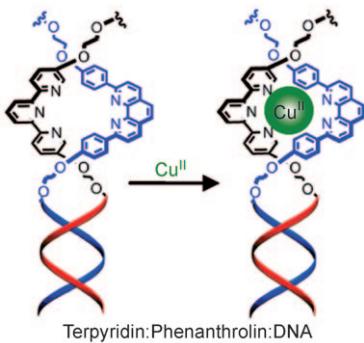
Wirkstofftransport

Y.-L. Li, L. Zhu, Z. Liu, R. Cheng, F. Meng,*
J.-H. Cui, S.-J. Ji,
Z. Zhong* — **10098 – 10102**

 Reversibly Stabilized Multifunctional Dextran Nanoparticles Efficiently Deliver Doxorubicin into the Nuclei of Cancer Cells



Eindringlinge: Der effiziente Transport von Antikrebswirkstoffen in Zellen gelingt mithilfe reversibel vernetzender Dextran-nanopartikel, die unter reduktiven Bedingungen – wie sie im Zellinneren vorherrschen – schnell destabilisiert werden. Die Nanopartikel nehmen große Wirkstoffmengen auf, und sie können Doxorubicin nach Reduktion *in vitro* wie auch in Tumorzellen besonders im Zellkern freisetzen (siehe Schema).

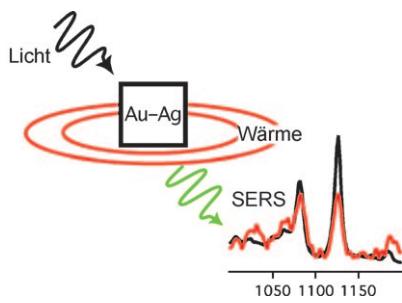


Wie es ihm gefällt: DNA wirkt als Templat für die Bildung von Bis(terpyridin)-, Bis(phenanthrolin)- und Terpyridin:Phenanthrolin-Ligandenumgebungen, die sehr selektiv für Fe^{II}, Cu^I bzw. Cu^{II} sind und hochstabile Metall-DNA-Komplexe bilden (siehe Bild). Wird ein Metallion in die „falsche“ Umgebung eingebracht, kann es spontan seinen Redoxzustand anpassen, durch ein anderes Metall ersetzt werden oder das Koordinationszentrum unter Bildung eines günstigeren Komplexes reorganisieren.

Metall-DNA-Strukturen

H. Yang, A. Z. Rys, C. K. McLaughlin,
H. F. Sleiman* **10103 – 10107**

Templated Ligand Environments for the Selective Incorporation of Different Metals into DNA

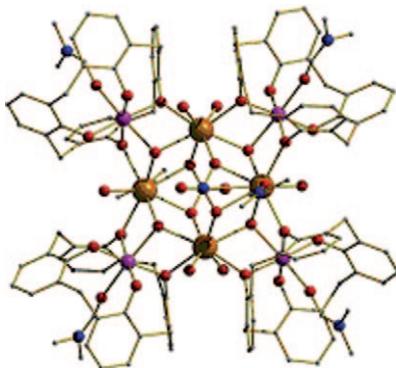


Die Konformation von Molekülen auf der Oberfläche eines Metallnanopartikels reagiert auf Temperaturänderungen und kann durch oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) *in situ* verfolgt werden. Die Anregung des Partikels für die SERS-Messung kann einen photothermischen Effekt auslösen, bei dem das absorbierte Licht als Wärme freigesetzt wird. Aus den SERS-Spektren lassen sich die Änderungen der Oberflächentemperatur während des photothermischen Effekts ableiten (siehe Bild).

Photothermischer Effekt

M. Rycenga, Z. Wang, E. Gordon,
C. M. Cobley, A. G. Schwartz, C. S. Lo,
Y. Xia* **10108 – 10111**

Probing the Photothermal Effect of Gold-Based Nanocages with Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)



Gut gekühlt: Der erste auf Calix[4]arenen basierende 3d/4f-Cluster (siehe Bild; violett Mn, braun Gd, rot O, blau N) hat eine hohe magnetische Isotropie und viele molekulare Spinzustände, die selbst bei niedriger Temperatur besetzt sind, während sein ferromagnetisches Limit erst bei hohem angelegtem Feld erreicht wird. Diese Eigenschaften machen ihn zu einem ausgezeichneten magnetischen Kühlmittel für Nieder temperaturanwendungen.

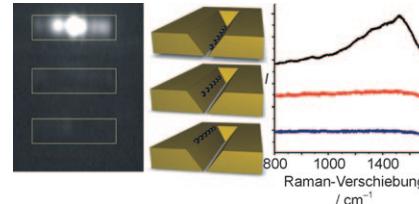
Magnetische Kühlmittel

G. Karotsis, M. Evangelisti,
S. J. Dalgarno,*
E. K. Brechin* **10112 – 10115**

A Calix[4]arene 3d/4f Magnetic Cooler



Heiß oder kalt: Die hohe Lokalisierung in SERS-Hotspots lässt sich direkt anhand der selektiven Ablagerung von Raman-Analyten innerhalb und außerhalb von Regionen mit verstärktem Feld in einem Spalt zeigen (siehe Bild). Dies bestätigen Messungen der absoluten SERS-Intensitäten ebenso wie kinetische Studien zum lichtinduzierten Abbau an unterschiedlichen Stellen.



SERS-Lokalisierung

C. Chen,* J. A. Hutchison, F. Clemente,
R. Kox, H. Uji-I, J. Hofkens, L. Lagae,
G. Maes, G. Borghs,
P. Van Dorpe* **10116 – 10119**

Direct Evidence of High Spatial Localization of Hot Spots in Surface-Enhanced Raman Scattering



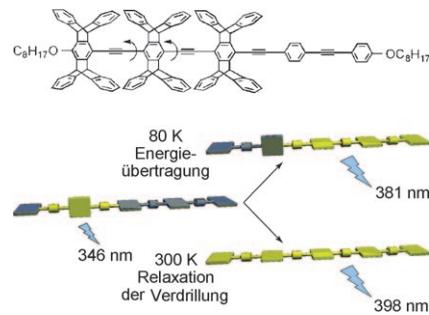
Konjugierte Oligomere

J.-S. Yang,* J.-L. Yan, C.-K. Lin, C.-Y. Chen, Z.-Y. Xie, C.-H. Chen — **10120–10123**



Pentiptycene-Derived Oligo(*p*-phenyleneethynylene)s: Conformational Control, Chain-Length Effects, Localization of Excitation, and Intrachain Resonance Energy Transfer

Ein lokalisierte angeregter Zustand resultiert, weil Pentiptycen-Pentiptycen-Diederwinkel in von Pentiptycen abgeleiteten Oligo(*p*-phenylenethinylene) bevorzugt groß sind und die Relaxation der Verdrillung in 2-Methyltetrahydrofuran-Glas bei 80 K eingeschränkt ist. Damit ist nicht nur das Konzept der torsionsinduzierten Lokalisierung einer Anregung, sondern auch die effiziente Intraketten-Energieübertragung in konjugierten Polymeren demonstriert.



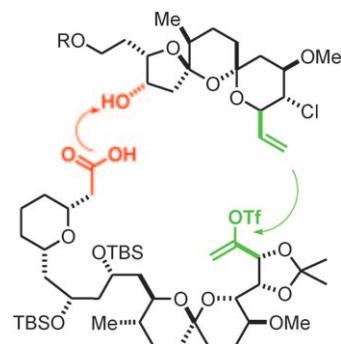
Totalsynthese (1)

G. W. O'Neil, J. Ceccon, S. Benson, M.-P. Collin, B. Fasching, A. Fürstner* — **10124–10129**



Total Synthesis of Spirastrellolide F Methyl Ester—Part 1: Strategic Considerations and Revised Approach to the Southern Hemisphere

Um eine optimale Konvergenz bei der vorgesehenen Totalsynthese von Spirastrellolid F zu gewährleisten, wurde der die südliche Hemisphäre repräsentierende Baustein mit einer freien Carbonsäure und einem Enoltriflat-Terminus hergestellt (siehe Bild). Dieses ungewöhnliche Muster ermöglicht den Aufbau des 38-gliedrigen makrocyclischen Kerns der Zielstruktur und minimiert die Zahl von Schutzgruppenmanipulationen gegen Ende der Syntheseroute.

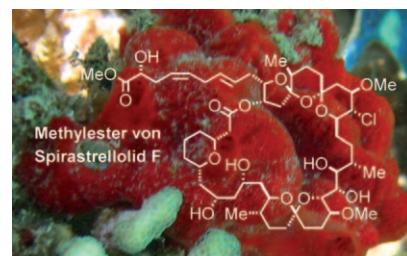


Totalsynthese (2)

S. Benson, M.-P. Collin, G. W. O'Neil, J. Ceccon, B. Fasching, M. D. B. Fenster, C. Godbout, K. Radkowski, R. Goddard, A. Fürstner* — **10130–10134**



Total Synthesis of Spirastrellolide F Methyl Ester—Part 2: Macrocyclization and Completion of the Synthesis



Wunder der See: Die kompakte und hoch konvergente Totalsynthese des Methylesters des marinen Makrolids Spirastrellolid F (siehe Bild) wurde abgeschlossen. Dabei wurden die nördlichen und südlichen „Hemisphären“ in nur zwei Stufen ohne zwischengeschaltete Schutzgruppenmanipulationen zusammengeführt (Suzuki-Kupplung, Yamaguchi-Lactonisierung).

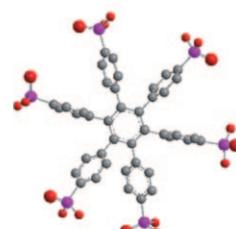


Leitfähige organische Kristalle

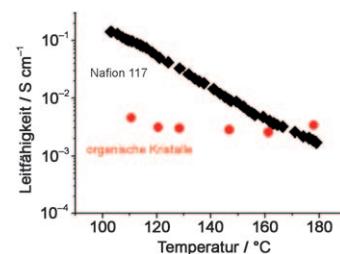
L. Jiménez-García, A. Kaltbeitzel, W. Pisula, J. S. Gutmann, M. Klapper,* K. Müllen* — **10135–10138**



Phosphonierte Hexaphenylbenzol – ein kristalliner Protonenleiter

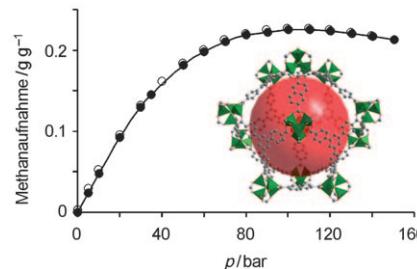


Organische Molekülkristalle bilden eine Alternative zu etablierten Polymerelektrolyten (Nafion 117) und anorganischen Materialien für die Verwendung als Protonenaustauschmembranen in Brennstoffzellen. Das abgebildete phospho-



nierter Hexaphenylbenzol kristallisiert in einer supramolekularen Säulenstruktur und hat eine hohe und gleichbleibende Leitfähigkeit von $3.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ zwischen 120 und 180 °C unter 1 bar Wasserdampf.

Ein MOF zur Gasspeicherung: Ein mesoporöses Metall-organisches Gerüst mit hohen Adsorptionskapazitäten für Methan (siehe Diagramm), H₂ und n-Butan wurde durch Reaktion von H₃(btb), H₂(2,6-ndc) und Zinknitrat erhalten (btb = Benzol-1,3,5-tribenzoat, 2,6-ndc = 2,6-Naphthalendicarboxylat). Das Hauptmotiv der Struktur bilden Dodekaeder aus zwölf Zn₄O⁶⁺-Clustern, vier 2,6-ndc- und acht btb-Molekülen (siehe Bild).



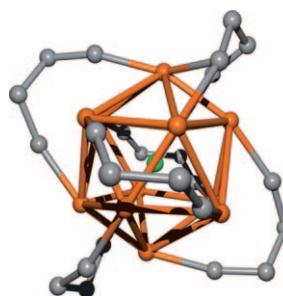
Poröse Materialien

N. Klein, I. Senkovska, K. Gedrich,
U. Stoeck, A. Henschel, U. Mueller,
S. Kaskel* **10139 – 10142**

Eine mesoporöse Metall-organische Gerüstverbindung



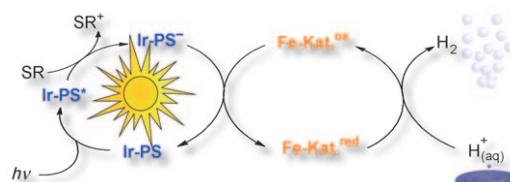
Größere Lithiumcluster als tetraedrische und oktaedrische Li_n-Aggregate sind als Käfigstrukturen mit eingeschlossenem Anion herstellbar. Das zentrale Chloridion (grün) dient als Templat für die Bildung eines ikosaedrischen Li₁₂-Käfigs (orange), der durch 1,4-Butandiid-„Klammern“ (C grau) stabilisiert wird.



Organolithiumverbindungen

R. Fischer, H. Görts,
M. Westerhausen* **10143 – 10146**

Eine Dilithium-1,4-butandiid-Struktur mit einem chlorzentrierten Li₁₂-Ikosaeder



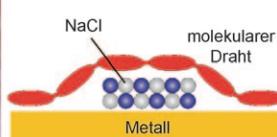
Schlicht mit Licht lassen sich Protonen in Gegenwart eines neuartigen Eisenkatalysatorsystems zu H₂ reduzieren (siehe Schema; SR = Elektronendonator). Es besteht aus einfachen Eisencarbonylen wie [Fe₃(CO)₁₂], Triethylamin als Elektronen-

donor und einem kationischen Iridiumkomplex als Photosensibilisator (PS). Die Umsatzzahlen von 3000 für den Photosensibilisator und 400 für den Eisenkatalysator sind die höchsten bisher für ein Eisensystem bekannten.

Wasserstofferzeugung

F. Gärtner, B. Sundararaju, A.-E. Surkus,
A. Boddien, B. Loges, H. Junge,
P. H. Dixneuf, M. Beller* **10147 – 10150**

Eisencarbonyle: effiziente Katalysatoren für die lichtgetriebene Wasserstofferzeugung aus Wasser



Verdrahtet: Eine spezielle molekulare Adsorptionskonfiguration lässt sich präparieren, indem einzelne konjugierte Polyfluorenketten teils auf einer Au(111)-Oberfläche und teils auf einem dünnen kristallinen NaCl-Film adsorbieren und so

die metallischen und isolierenden Oberflächenbereiche verbinden. Diese Konfiguration ermöglicht die elektronische Charakterisierung eines Drahtes als Funktion seiner atomaren Umgebung in planarer Konfiguration.

Molekulare Drähte

C. Bombis, F. Ample, L. Lafferentz, H. Yu,
S. Hecht, C. Joachim,
L. Grill* **10151 – 10155**

Einzelne molekulare Drähte verbinden metallische und isolierende Oberflächenbereiche

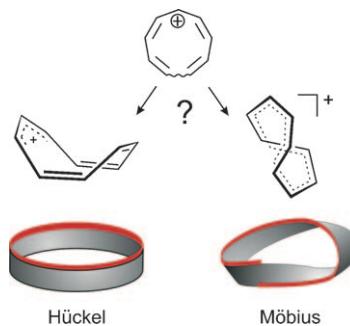


Annulene

G. Bucher,* S. Grimme,* R. Huenerbein,
A. A. Auer,* E. Mucke, F. Köhler,
J. Siegwarth, R. Herges* – **10156–10159**



Ist das [9]Annulenkation ein Möbius-Annulen?



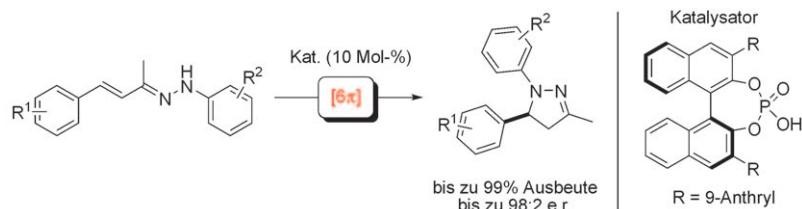
Macht es den Twist? Nach Rechnungen auf höchstem Theorieniveau kann das [9]Annulenkation in zwei isomeren Formen vorkommen: als verdrilltes Möbius-aromatisches $4n$ -Elektronen-Annulen oder in einer nichtverdrillten bootähnlichen (Hückel-)Konformation (siehe Schema). Die zweite Konformation wurde durch Laserflashphotolyse-Experimente nachgewiesen. Demnach steht der experimentelle Nachweis für ein unsubstituiertes Möbius-Annulen nach wie vor aus.

Organokatalyse

S. Müller, B. List* – **10160–10163**



Eine katalytische asymmetrische 6π -Elektrocyclisierung: enantioselektive Synthese von 2-Pyrazolinen



Beim genauen Hinsehen erweisen sich α,β -ungesättigte Hydrazoniumionen als isoelektronisch zum Pentadienyl-Anion, was sie zu verheißungsvollen Substraten für 6π -Elektrocyclisierungen macht. Mit

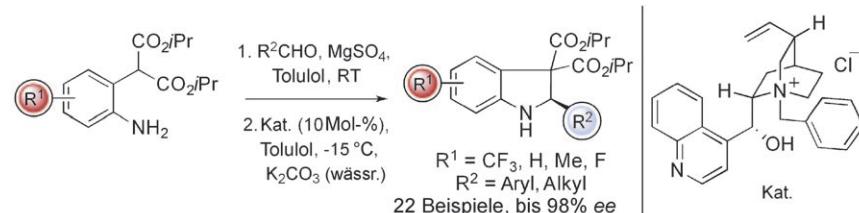
asymmetrischen Brønsted-Säuren gelang nun erstmals eine enantioselektive katalytische Variante dieser Reaktion (siehe Schema).

Organokatalyse

E. E. Maciver, S. Thompson,
M. D. Smith* – **10164–10167**



Catalytic Asymmetric 6π Electrocyclization: Enantioselective Synthesis of Functionalized Indolines



Wie man einen Ring schließt: Ein neuer Ansatz für die katalytische asymmetrische 6π -Elektrocyclisierung führt zu einem hoch enantioselektiven Prozess, der für die Synthese von chiralen Indolinen genutzt wurde (siehe Schema). Die

Behandlung von *N*-Aryliminen unter Phasentransferbedingungen in Gegenwart von *N*-Benzylcinchonidiniumchlorid erzeugt ein delokalisiertes 2-Azapentadienyl-Anion, das mit bis zu 99% Ausbeute und 98% ee cyclisiert.



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 9958 – 9960

Stichwortregister 10168

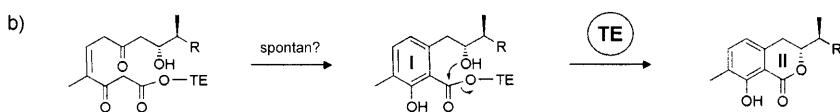
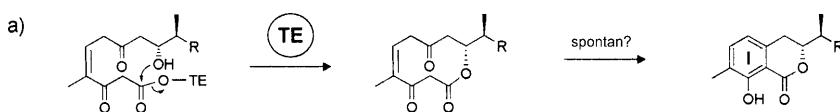
Autorenregister 10169

Vorschau 10171

Berichtigungen

Schema 1 dieser Zuschrift enthält einen Fehler. Das korrekte Schema 1 ist hier gezeigt. Der Text, der sich auf dieses Schema bezieht (S. 4673, beginnend in der rechten Spalte unten), ist ebenfalls inkorrekt. Dort soll es heißen: „Somit ergeben sich zwei alternative Mechanismen für die Produktfreisetzung und gleichzeitige Bildung des Isochromanon-ringsystems, die in dem vermuteten Zwischenprodukt Deshydroxyajudazol B (3) (Schema 1) resultieren: a) TE-katalysierter Angriff des C-9-Alkohols der Kette auf die Acylester-Bindung, wobei der freie zehngliedrige Lactonring entsteht und nachfolgend eine C2-C7-Aldoladdition, die zur Aromatisierung von Ring I führt; oder b) Aldoladdition/Aromatisierung zur Bildung von Ring I – wobei das Zwischenprodukt an der TE-Domäne gebunden bleibt – und anschließende TE-katalysierte Lactonisierung und Produktfreisetzung, bei der Ring II entsteht.“

Die Autoren weisen darauf hin, dass dieser Fehler keine Auswirkung auf die Interpretation der Daten im Manuskript hat.



Schema 1. Vorgeschlagene Reaktionsmechanismen für die Entstehung des Isochromanon-ringsystems und der Produktfreisetzung. a) Die TE katalysiert die Bildung des Lactonringes; anschließend Aldoladdition und Aromatisierung von Ring I. b) Bildung von Ring I durch Aldoladdition und Aromatisierung; anschließend TE-katalysierte Lactonisierung und Produktfreisetzung, bei der Ring II entsteht.

In Heft 43 wurde in der Zuschrift auf S. 8285 (ebenso im Text zum Vortitelbild auf S. 8084 und im Inhaltsverzeichnis auf S. 8098) ein Autorennname falsch abgedruckt. Der richtige Name lautet W. Klopper. Die Redaktion entschuldigt sich für diesen Fehler.

Produktion der Isochromanon-Antimykotika Ajudazol A und B in *Chondromyces crocatus* Cm c5: Biosynthesemaschinerie und Cytochrom-P450-Modifikationen

K. Buntin, S. Rachid, M. Scharfe, H. Blöcker, K. J. Weissman, R. Müller* 4671–4676

Angew. Chem. **2008**, *120*

DOI 10.1002/ange.200705569

Momentaufnahmen bei der Bildung einer Al-Al- σ -Bindung aus $\{\text{AlR}_2\}$ -Einheiten – experimentelle und quantenchemische Befunde

P. Henke, T. Pankewitz, W. Klopper,* F. Breher, H. Schnöckel* 8285–8290

Angew. Chem. **2009**, *121*

DOI 10.1002/ange.200901754