



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:

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. Tartakovsky, N. Oded, M. E. van der Boom\*

**Sequential Logic Operations with Surface-Confined 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  $\alpha,\alpha$ -Dialkyl- $\alpha$ -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]Cycloparaphenylene from a Square-Shaped Tetranuclear 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  $\text{Au}_2^+$**



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

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

## Autoren-Profil

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

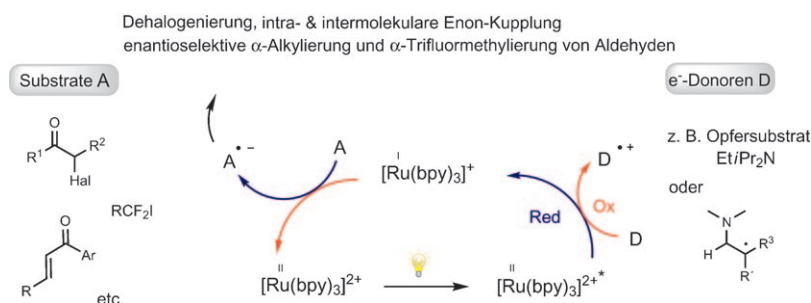
Eine große Hilfe bei der Entwicklung neuer katalytisch aktiver Materialien sind Berechnungen der elektronischen Struktur, die lineare Energiebeziehungen für chemische Umsetzungen an Festphasen lieferten. Kürzlich entdeckte lineare Beziehungen bei der Hydrierung organischer Moleküle an Übergangsmetallen 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



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

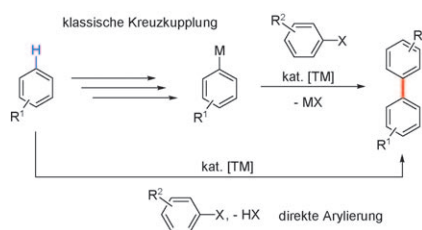
talysator haben neue Maßstäbe für das Durchführen anspruchsvoller Reaktionen unter milden und umweltschonenden Bedingungen gesetzt (siehe Schema).

## Aufsätze

### C-H-Funktionalisierung

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

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



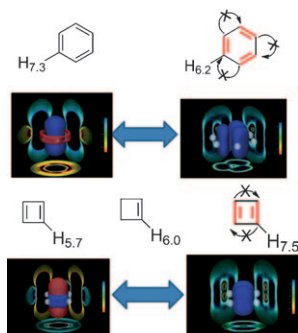
**Auf kürzestem Weg:** Die direkte, katalytische Arylierung zur Synthese von Biarylen erweist sich als exzellente Alternative zur klassischen Kreuzkupplung mit stöchiometrischen metallorganischen Reagentien (siehe Schema). Zu den jüngsten Fortschritten gehören die Einführung leicht zugänglicher Arylchloride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

## Zuschriften

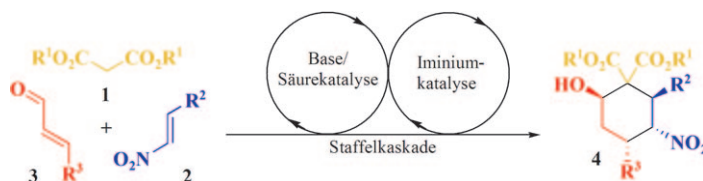
### Chemische Verschiebung

S. N. Steinmann, D. F. Jana, J. I.-C. Wu,  
P. v. R. Schleyer, Y. Mo,  
C. Corminboeuf\* — 10012–10017

Direct Assessment of Electron  
Delocalization Using NMR Chemical  
Shifts



**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.



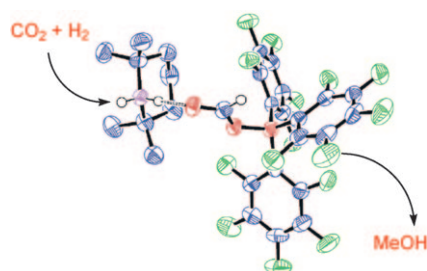
**Stabübergabe:** Eine Staffelnkaskade liefert Cyclohexane direkt, effizient und stereoselektiv. Die Dreifachkaskade hat ein breites Substratspektrum, und unter-

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

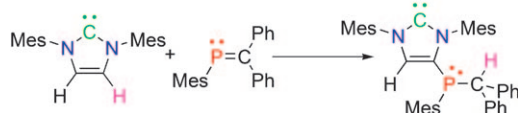


**Vom Schlechten zum Guten:** CO<sub>2</sub>, das zur Erderwärmung beiträgt, wurde in den nützlichen Ausgangsstoff CH<sub>3</sub>OH überführt, indem es unter H<sub>2</sub> (1–2 atm) zu 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in Toluol gegeben, die Mischung auf 160°C erhitzt und im Vakuum destilliert wurde. CH<sub>3</sub>OH entstand als einziges C<sub>1</sub>-Produkt über den gezeigten Komplex (C blau, N violett, O rot, B orange, F grün).

### CO<sub>2</sub>-Reduktion

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

Non-Metal-Mediated Homogeneous  
Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH



**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-phosphanylsubstituiertes NHC, das als difunktioneller Ligand für Gold(I) fungiert. Der Reaktionsmechanismus wurde mithilfe von Dichtefunktionalrechnungen untersucht.

### 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 21<sup>st</sup> 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



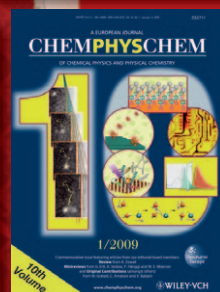
Nicolas Winssinger

## Posters

will be displayed also online from 1st April.

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

Celebrating 10 Years of



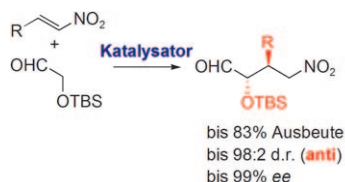
## Scientific committee

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

## Topics

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





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

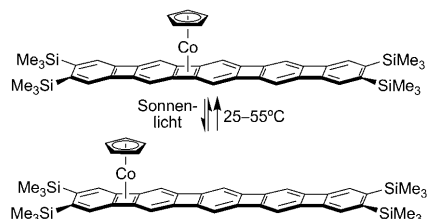


tion (siehe Schema; TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl). Die Reaktion beruht auf der Bildung eines Z-konfigurierten Enamin-Intermediats.

## Organokatalyse

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

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

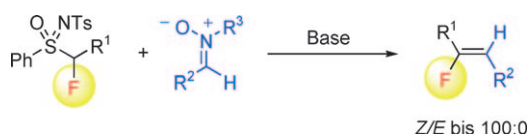


**CpCo-Shuffle:** Bei {CpCo}-Komplexen von linearen [3]- und [5]Phenylenen findet eine lichtinduzierte haptotrope Wanderung der {CpCo}-Fragmente von einer stärker zu einer schwächer koordinierenden Cyclobutadien-Einheit statt (siehe Schema). Die Verschiebung ist thermisch reversibel und verläuft entlang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

## 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



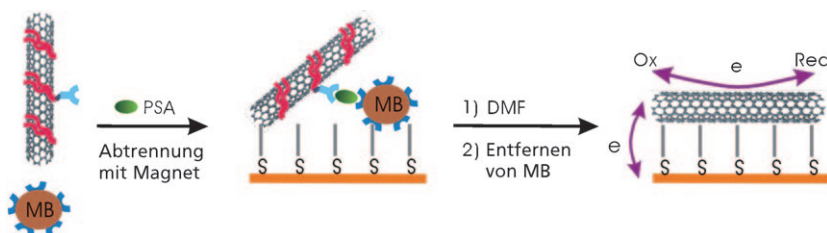
**Kupplung mit F:**  $\alpha$ -Fluorsulfoximine reagieren bereitwillig und hoch *E/Z*-selektiv mit einfachen Nitronen zu Monofluoralkenen (siehe Schema). Weil diese Produkte potenzielle Mimetika für Peptid-

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

## Fluoralkene

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

Highly Stereoselective Synthesis of Monofluoroalkenes from  $\alpha$ -Fluorsulfoximines and Nitrones



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

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

## Immunassays

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



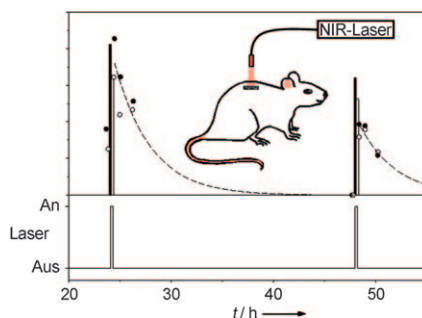


## Wirkstoff-Freisetzung

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



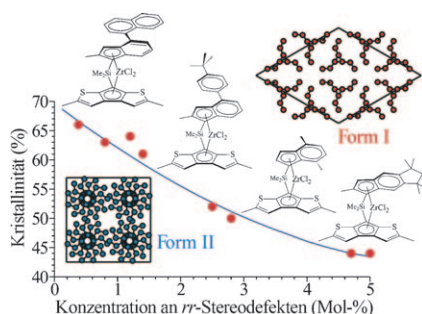
**Ein Verfahren zur Wirkstoff-Freisetzung**  
auf ein externes Lasersignal hin, bei dem  
das An/Aus-Verhältnis über 1000:1  
beträgt, nutzt den Glasübergang hydro-  
phober Polymere, bei dem sich das Dif-  
fusionsvermögen stark ändert. Die Bil-  
dung einer glasartigen Oberflächen-  
schicht auf dem Implantat hat eine ver-  
nachlässigbare Freisetzung im Aus-  
Zustand zur Folge. (Die Datenpunkte  
geben den Ibuprofenspiegel im Blut  
wieder).

## Polymerisationen

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



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



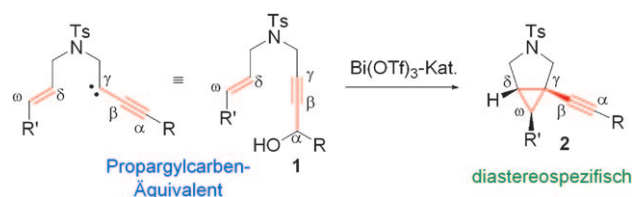
**Alter wird sie nicht beugen:** Stereodefekte  
isotaktische Polybutenproben, die mit  
einzentrigen Metallocenkatalysatoren  
synthetisiert wurden, kristallisieren aus  
der Schmelze in der stabilen Form I (siehe  
Bild) und gehen beim Altern keine Pha-  
senumwandlung ein. Damit bleiben auch  
die 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  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ :  
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  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ -katalysier-

ten dehydratisierenden Alkynylcyclopropa-  
nierung der Azaenole **1**, wobei das  
Propargylalkoholmotiv von **1** als Propar-  
gylcarben-Syntheseäquivalent fungierte.



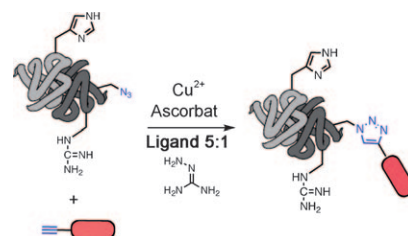
## Klick-Chemie

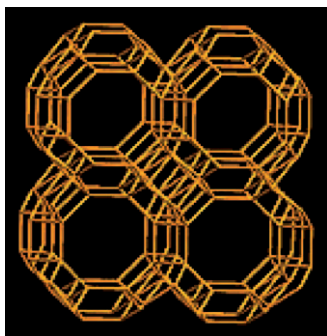
V. Hong, S. I. Presolski, C. Ma,  
M. G. Finn\* ————— 10063 – 10067



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

**„Klick“ mit Biomolekülen:** Die Titelreak-  
tion wurde für die Anwendung auf bio-  
logische Moleküle optimiert, wobei die  
entscheidende Entwicklung der Zusatz  
von zwei Reagentien war, die die Verwen-  
dung von Ascorbat als Reduktionsmittel  
ermöglichen und zugleich Probleme  
durch Cu-Ascorbat-Nebenreaktionen ver-  
meiden. Das robuste, schnelle und ein-  
fache Verfahren eignet sich für die Modi-  
fizierung 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

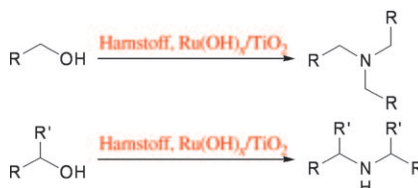


T. Yokoi,\* M. Yoshioka, H. Imai,  
T. Tatsumi\* 10068 – 10071

Diversification of RTH-Type Zeolite and Its Catalytic Application



**Harnstoff als Stickstoffquelle:** Trägerfixiertes Rutheniumhydroxid,  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$ , 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



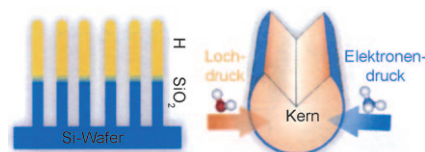
**Gold findet Halt:** Spektroskopische, strukturchemische und computergestützte Studien liefern Belege für neuartige  $\text{Au} \rightarrow \text{Si}$ - und  $\text{Au} \rightarrow \text{Sn}$ -Wechselwirkungen in Gold(I)-Komplexen, die mit diphosphanylsubstituierten Silan- bzw. Stannanliganden erhalten wurden (siehe Schema).

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

## $\sigma$ -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  $\sigma$ -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

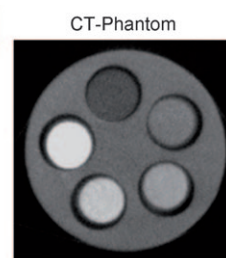
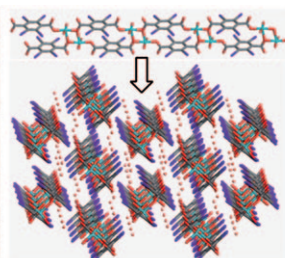
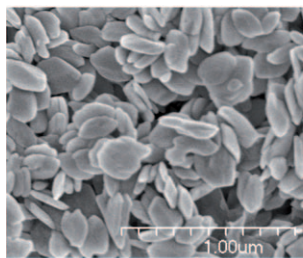


## Koordinationspolymere

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

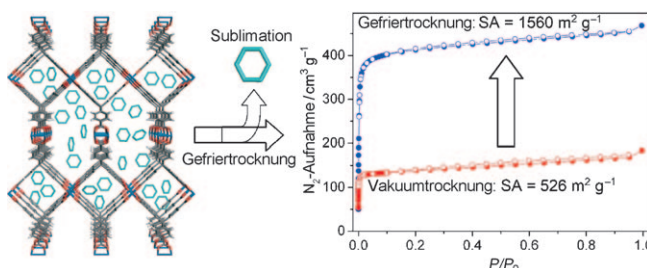
NCPs enthalten ca. 63 Gew.-% Iod und könnten sich als neuartige Kontrastmittel für die Computertomographie (CT) eignen, wie durch Phantomstudien belegt wurde (siehe Bild).

## 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

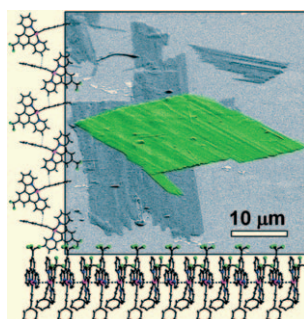
vermeidet, werden nachteilige Effekte durch Oberflächenspannung umgangen, die zum Kollaps von Mesoporen führen können (siehe Schema).

## 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<sup>II</sup>...Pt<sup>II</sup> and C–H... $\pi$  Interactions



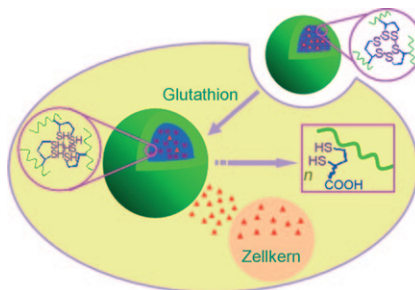
**Eine flache Welt:** Ladungsneutrale pinzettenartig cyclometallierte Aryl(acetyldo)-platin(II)-Komplexe können mithilfe bilateraler intermolekularer nichtkovalenter Wechselwirkungen zu quasi-zweidimensionalen Nanoblättern angeordnet werden (siehe Bild). Diese können sich auf einem flachen Substrat zu 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

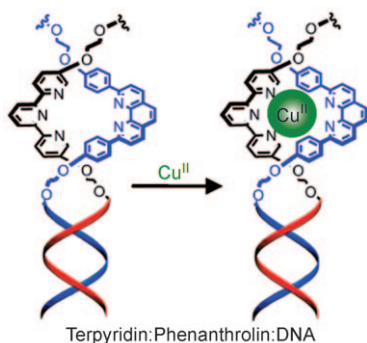


Reversibly Stabilized Multifunctional Dextran Nanoparticles Efficiently Deliver Doxorubicin into the Nuclei of Cancer Cells



**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).



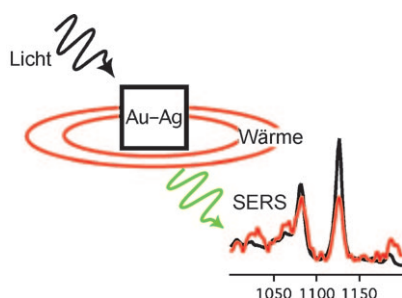


**Wie es ihm gefällt:** DNA wirkt als Templat für die Bildung von Bis(terpyridin)-, Bis(phenanthrolin)- und Terpyridin:Phenanthrolin-Ligandenumgebungen, die sehr selektiv für  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{I}}$  bzw.  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sind und hochstabile Metall-DNA-Komplexe bilden (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

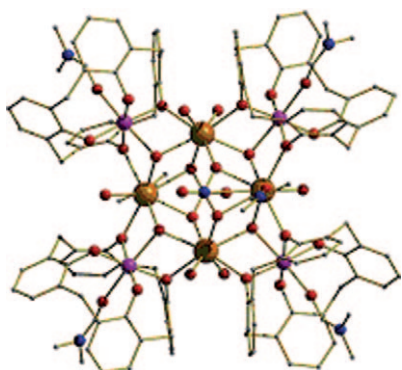


**Die Konformation von Molekülen** auf der Oberfläche eines Metallnanopartikels reagiert auf Temperaturänderungen und kann durch oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) in situ verfolgt werden. Die Anregung des Partikels für die SERS-Messung kann einen photothermischen Effekt auslösen, bei dem das 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)



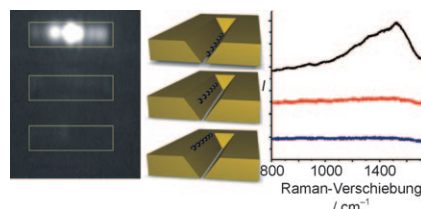
**Gut gekühlt:** Der erste auf Calix[4]arenen basierende 3d/4f-Cluster (siehe Bild; violett Mn, braun Gd, rot O, blau N) hat eine hohe magnetische Isotropie und viele molekulare Spinzustände, die selbst bei niedriger Temperatur besetzt sind, während sein ferromagnetisches Limit erst bei hohem angelegtem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

### 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

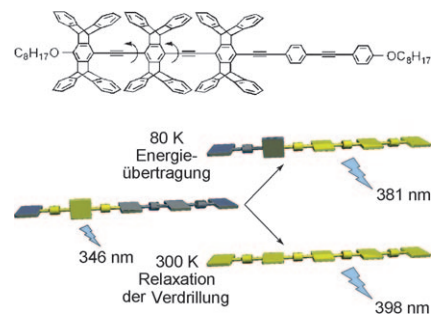
## Konjugierte Oligomere

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



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

Ein lokalisierter angeregter Zustand resultiert, weil Penttiptycen-Penttiptycen-Diederwinkel in von Penttiptycen abgeleiteten Oligo(*p*-phenyleneethynylene) 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.



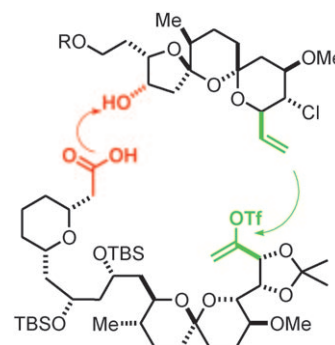
## Totalsynthese (1)

G. W. O'Neil, J. Cecon, 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.

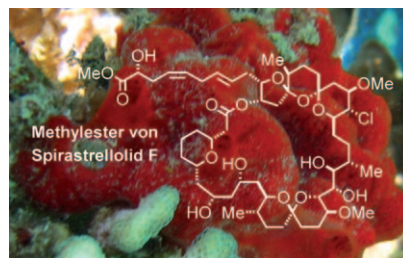


## Totalsynthese (2)

S. Benson, M.-P. Collin, G. W. O'Neil,  
J. Cecon, 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



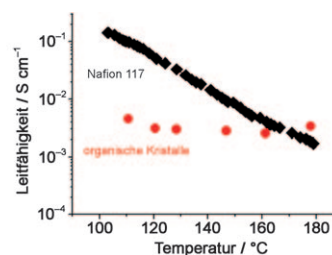
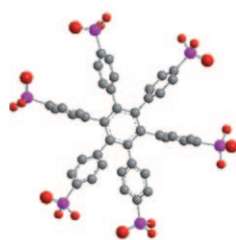
**Wunder der See:** Die kompakte und hoch konvergente Totalsynthese des Methyl-esters des marinen Makrolids Spirastrellolid F (siehe Bild) wurde abgeschlossen. Dabei wurden die nördlichen und südlichen „Hemisphären“ in nur zwei Stufen ohne zwischengeschaltete Schutzgruppenmanipulationen zusammengefügt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

## Leitfähige organische Kristalle

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



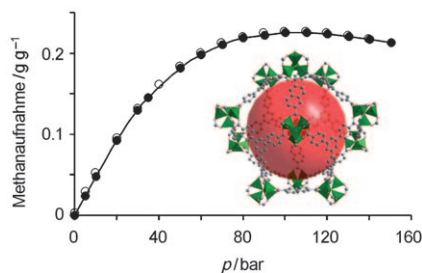
Phosphoniertes Hexaphenylbenzol – ein kristalliner Protonenleiter



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

nierte 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 Waserratmosphäre.

**Ein MOF zur Gasspeicherung:** Ein mesopöres Metall-organisches Gerüst mit hohen Adsorptionskapazitäten für Methan (siehe Diagramm),  $H_2$  und  $n$ -Butan wurde durch Reaktion von  $H_3(btb)$ ,  $H_2(2,6\text{-ndc})$  und Zinknitrat erhalten ( $btb$  = Benzol-1,3,5-tribenzoat,  $2,6\text{-ndc}$  = 2,6-Naphthalendicarboxylat). Das Hauptmotiv der Struktur bilden Dodekaeder aus zwölf  $Zn_4O^{6+}$ -Clustern, vier  $2,6\text{-ndc}$ - und acht  $btb$ -Molekülen (siehe Bild).



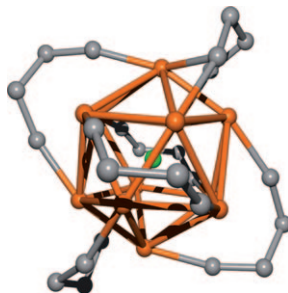
### Poröse Materialien

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

Eine mesopöres Metall-organische Gerüstverbindung



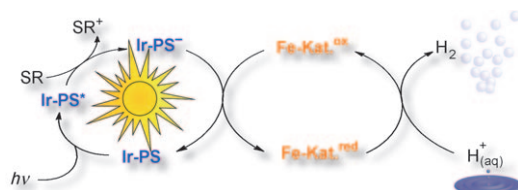
**Größere Lithiumcluster** als tetraedrische und oktaedrische  $Li_n$ -Aggregate sind als Käfigstrukturen mit eingeschlossenem Anion herstellbar. Das zentrale Chloridion (grün) dient als Templat für die Bildung eines ikosaedrischen  $Li_{12}$ -Käfigs (orange), der durch 1,4-Butandiid-„Klammern“ (C grau) stabilisiert wird.



### Organolithiumverbindungen

R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen\* — 10143 – 10146

Eine Dilithium-1,4-butandiid-Struktur mit einem chlorzentrierten  $Li_{12}$ -Ikosaeder



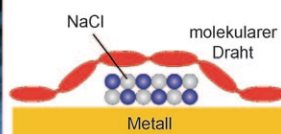
**Schlicht mit Licht** lassen sich Protonen in Gegenwart eines neuartigen Eisenkatalysatorsystems zu  $H_2$  reduzieren (siehe Schema; SR = Elektronendonator). Es besteht aus einfachen Eisencarbonylen wie  $[Fe_3(CO)_{12}]$ , Triethylamin als Elektronen-

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.

### Wasserstoffherzeugung

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

Eisencarbonyl: effiziente Katalysatoren für die lichtgetriebene Wasserstoffherzeugung 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



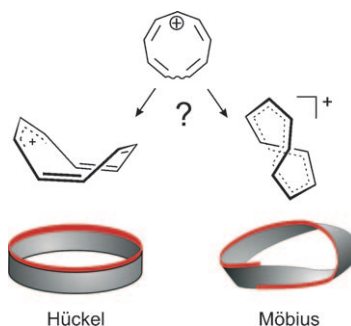


## Annulene

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



Ist das [9]Annulenkation ein Möbius-Annulen?



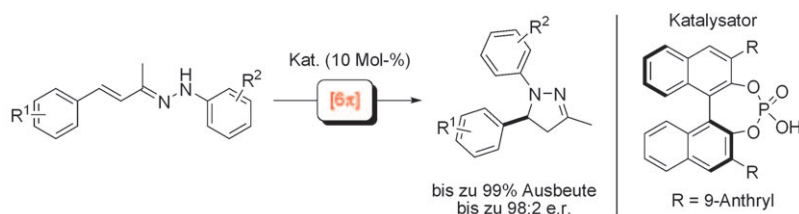
**Macht es den Twist?** Nach Rechnungen auf höchstem Theorieniveau kann das [9]Annulenkation in zwei isomeren Formen vorkommen: als verdrilltes Möbius-aromatisches  $4n$ -Elektronen-Annulen oder in einer nichtverdrillten boot-ähnlichen (Hückel-)Konformation (siehe Schema). Die zweite Konformation wurde 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  $6\pi$ -Elektrocyclisierung: enantioselective Synthese von 2-Pyrazolinen



**Beim genauen Hinsehen** erweisen sich  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Hydrazoniumionen als isoelektronisch zum Pentadienyl-Anion, was sie zu verheißungsvollen Substraten für  $6\pi$ -Elektrocyclisierungen macht. Mit

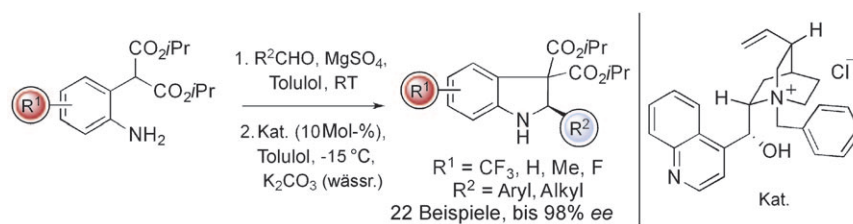
asymmetrischen Brønsted-Säuren gelang nun erstmals eine enantioselective katalytische Variante dieser Reaktion (siehe Schema).

## Organokatalyse

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



Catalytic Asymmetric  $6\pi$  Electrocyclization: Enantioselective Synthesis of Functionalized Indolines



**Wie man einen Ring schließt:** Ein neuer Ansatz für die katalytische asymmetrische  $6\pi$ -Elektrocyclisierung führt zu einem hoch enantioselectiven 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](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 \_\_\_\_\_ 9958–9960

Stichwortregister \_\_\_\_\_ 10168

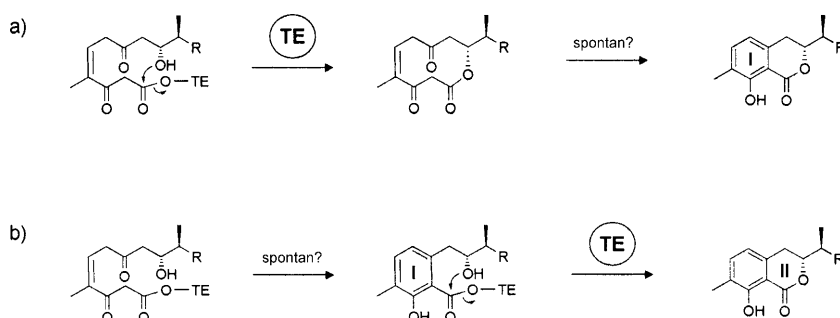
Autorenregister \_\_\_\_\_ 10169

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 Lactonrings; 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 Autorenname falsch abgedruckt. Der richtige Name lautet W. Kloppe. 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- $\sigma$ -Bindung aus {AlR<sub>2</sub>}-Einheiten – experimentelle und quantenchemische Befunde

P. Henke, T. Pankewitz, W. Kloppe\*, F. Breher, H. Schnöckel\* \_\_\_\_\_ 8285–8290

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

DOI 10.1002/ange.200901754