



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

P. García-Álvarez, D. V. Graham, E. Hevia, A. R. Kennedy, J. Klett,
R. E. Mulvey,* C. T. O Hara, S. Weatherstone

Unmasking Representative Structures of TMP-Active Hauser and Turbo Hauser Bases

D. Staack, A. Friedman, A. Gutsol, Y. Gogotsi*, G. Friedman*
Nanoscale Corona Discharge in Liquids Enabling Nanosecond Optical Emission Spectroscopy

C. Hawner, K. Li, V. Cirriez, A. Alexakis*
Copper-Catalyzed Asymmetric Conjugate Addition of Aryl Aluminum Reagents to Trisubstituted Enones: Construction of Aryl-Substituted Quaternary Centers

K. W. Eberhardt, C. L. Degen, A. Hunkeler, B. H. Meier*
One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy with a Magnetic-Resonance Force Microscope

S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. Jiang*
A Belt-Shaped, Blue-Luminescent and Semiconducting Covalent Organic Framework

R. E. Jilek, M. Jang, E. D. Smolensky, J. D. Britton, J. E. Ellis*
Structurally Distinct Homoleptic Anthracene Complexes [M(C₁₄H₁₀)₃]²⁻, M=Ti, Zr, Hf: Tris(arene) Complexes for a Triad of Transition Metals

Bücher

Dihydrogen Bonds

Vladimir I. Bakhmutov

rezensiert von G. R. Desiraju 7908

Nanoparticles and Catalysis

Didier Astruc

rezensiert von M. S. Wong 7909

Korrespondenz

In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung berichteten Krossing, Scherer und Mitarbeiter über interessante experimentelle Ergebnisse zu homoleptischen Ag⁺-Acetylen-Komplexen. Diese Korrespon-

denz hinterfragt die Interpretation der Röntgenstrukturanalyse und die Behauptung von „Pseudo-Gasphasenbedingungen“ in kondensierter Phase.

Silber-Acetylen-Komplexe (1)

A. Krapp, G. Frenking* 7912–7913

Kommentar zu „Homoleptische Silber(I)-Acetylen-Komplexe“

Die Kommentare von Krapp und Frenking werden gewürdigt, dennoch wird darauf verwiesen, dass eine detaillierte Beschreibung der Metall-Ligand-Bindung der Ag⁺-Acetylen-Komplexe die Orbitalwechsel-

wirkungen miteinbeziehen muss und eine rein elektrostatische Beschreibung, wie von Krapp und Frenking gewählt, zu stark vereinfachend ist.

Silber-Acetylen-Komplexe (2)

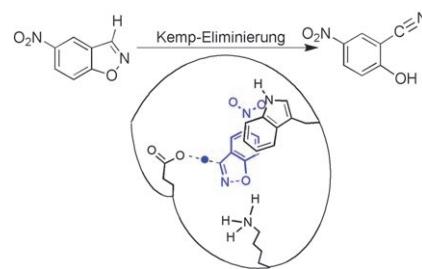
D. Himmel, N. Trapp, I. Krossing,*
S. Altmannshofer, V. Herz, G. Eickerling,
W. Scherer* 7914–7917

Reply



Highlights

Intelligentes Design: Computerdesign zusammen mit gerichteter Evolution ermöglichte ausgehend von einem katalytisch inaktiven Proteingerüst die Entwicklung und Optimierung eines künstlichen Enzyms. Glutamat-, Tryptophan- und Lysinreste wurden in ein TIM-Barrel-Motiv eingeführt, um ein künstliches Enzym für die Kemp-Eliminierung zu erhalten, das dann durch gerichtete Evolution optimiert wurde (siehe Bild, $k_{\text{cat}}/K_m = 2590 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).



Gerichtete Evolution

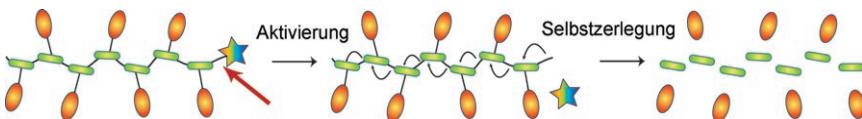
T. R. Ward* 7918–7920

Künstliche Enzyme maßgeschneidert: Kombination von Computerdesign und gerichteter Evolution

Funktionale Materialien

W. Wang, C. Alexander* — 7921–7924

Selbstzerlegende Polymere



Selbstzerstörungsmechanismus: Vor kurzem wurden Polymere beschrieben, die sich infolge einer einzelnen Aktivierungsreaktion sequenziell selbst zerlegen. Die Abspaltung einer Endgruppe durch ein Enzym führt in einem Verstärkungs-

effekt zur spontanen Fragmentierung des Polymers und zur Freisetzung von fluoreszierenden Reportermolekülen. Die Bedeutung dieser Systeme im Hinblick auf Enzymdetektion und Wirkstofftransport wird diskutiert.

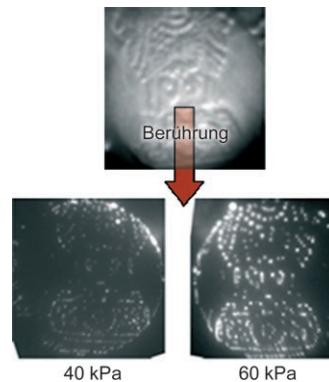
Aufsätze

Tastsensoren

V. Maheshwari, R. Saraf* — 7926–7945

Tastsysteme mit künstlichem Tastsinn wie beim menschlichen Finger

Elektronische Haut: Eine künstliche Nachbildung des Tastsinns hätte große Auswirkungen auf die Robotik. Ein neuer, flexibler Film aus Nanopartikeln und Polyelektrolyt kann nun Oberflächenstrukturen ähnlich wie ein Finger detektieren. Das Bild zeigt, wie eine Münze auf einen solchen Sensor gedrückt wird und dabei eine bestimmte Spannungsverteilung erzeugt. Aktuelle Forschungsarbeiten im Bereich der Nanomaterialien und der molekularen Elektronik werden vorgestellt.



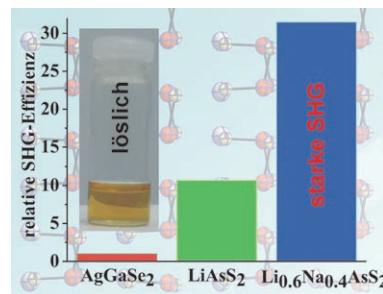
Zuschriften

Halbleiter mit direkter Bandlücke

T. K. Bera, J.-H. Song, A. J. Freeman, J. I. Jang, J. B. Kettersson, M. G. Kanatzidis* — 7946–7950



Soluble Direct-Band-Gap Semiconductors LiAsS₂ and NaAsS₂: Large Electronic Structure Effects from Weak As···S Interactions and Strong Nonlinear Optical Response



Mut zur Lücke: Die Formel Li_{1-x}Na_xAsS₂ ($x=0-1$) beschreibt eine neue Klasse polarer Halbleiter mit direkter Bandlücke, die eine starke Frequenzverdoppelung (SHG) zeigen. Der anomale Trend bezüglich der Größe und direkten Natur der Bandlücke wurde rechnerisch untersucht. Durch die direkte Bandlücke von 1.6 eV sowie die gute Löslichkeit ist LiAsS₂ eine aussichtsreiche Lichtsammelkomponente in Solarzellen.

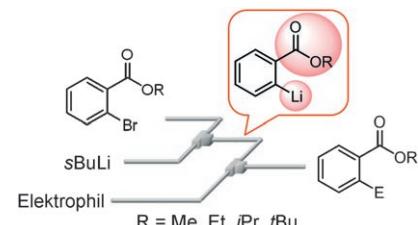
Mikroreaktoren

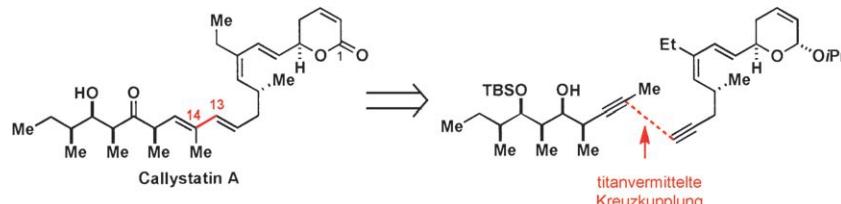
A. Nagaki, H. Kim, J.-i. Yoshida* — 7951–7954



Aryllithium Compounds Bearing Alkoxy carbonyl Groups: Generation and Reactions Using a Microflow System

Alles im Fluss: Das vorgestellte Mikroflusssystem mit sehr kurzen Verweilzeiten ermöglicht zusammen mit schnellem Mischen und effizienter Temperaturkontrolle die effektive Erzeugung und Umsetzung von Aryllithiumverbindungen mit einem Alkoxy carbonyl substituenten. Eine Vielzahl an Alkoxy carbonyl gruppen, einschließlich Ethoxycarbonyl und Methoxycarbonyl, werden toleriert.





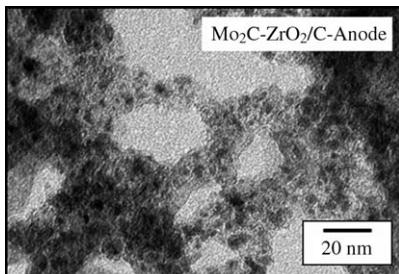
Modulares Vorgehen: Eine kurze Synthese von Callystatin A wurde entwickelt. Die Synthese definiert einen modularen Weg zum hochungesättigten Gerüst der Lep-

tomycine und nutzt eine komplexe titanvermittelte reduktive Alkin-Alkin-Kreuzkupplung als Schlüsselreaktion (siehe Schema; TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl).

Naturstoffsynthese

H. A. Reichard, J. C. Rieger,
G. C. Micalizio* ————— 7955–7958

Total Synthesis of Callystatin A by Titanium-Mediated Reductive Alkyne–Alkyne Cross-Coupling



Niedrige Temperatur, hohe Spannung!

Die direkte Oxidation von Kohlenwasserstoffen wie Methan, Ethan, Propan und Butan gelingt an platinfreien Anoden in einer Protonen leitenden Brennstoffzelle bei 100–300 °C. Eine Mo₂C-ZrO₂/C-Anode (30 mg Mo₂C-ZrO₂ pro cm²) liefert Leistungsdichten ähnlich denen von Pt/C-Anoden (1–7 mg Pt pro cm²) und erzeugt höhere Leerlaufspannungen als die Pt/C-Anoden.

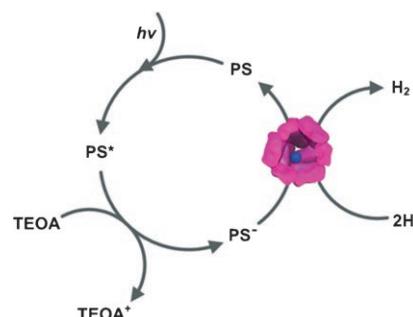
Brennstoffzellen

P. Heo, K. Ito, A. Tomita,
T. Hibino* ————— 7959–7962

A Proton-Conducting Fuel Cell Operating with Hydrocarbon Fuels



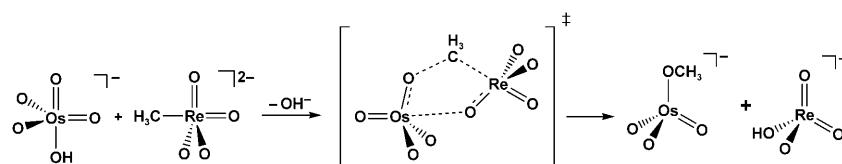
Je nach Größe: Die Bildung von Platin-Nanoclustern im Innern von Proteinkäfigen (LiDps-Protein) wurde durch nichtkovalente Massenspektrometrie untersucht. Die eingeschlossenen Pt-Cluster katalysieren die Wasserstoffbildung in Gegenwart eines Iridium-Photosensibilisators (PS) (siehe Schema; TEOA = Triethanolamin), und ihre katalytische Aktivität ist gröszenabhängig.



Biomimetische Synthese

S. Kang, J. Lucon, Z. B. Varpness,
L. Liepold, M. Uchida, D. Willits,
M. Young,* T. Douglas* ————— 7963–7966

Monitoring Biomimetic Platinum Nanocluster Formation Using Mass Spectrometry and Cluster-Dependent H₂ Production



Fließender Übergang: Methanol entsteht glatt bei der hydroxidvermittelten Übertragung einer nucleophilen Methylgruppe von Methyltrioxorhenium auf Osmiumtetroxid. Der Prozess läuft in basischer

wässriger Lösung über einen cyclischen (2+3)-Übergangszustand ab und wurde ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Mögliche Reaktionswege wurden mit Dichtefunktionalmethoden verglichen.

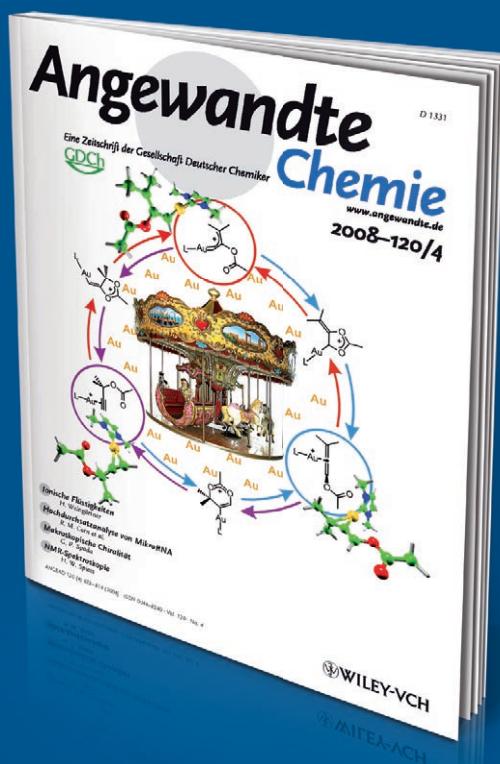
Hydroxylierungen

B. L. Conley, S. K. Ganesh, J. M. Gonzales,
D. H. Ess, R. J. Nielsen, V. R. Ziatdinov,
J. Osgaard, W. A. Goddard, III,*
R. A. Periana* ————— 7967–7970

Facile Oxy-Functionalization of a Nucleophilic Metal Alkyl with a *cis*-Dioxo Metal Species via a (2+3) Transition State



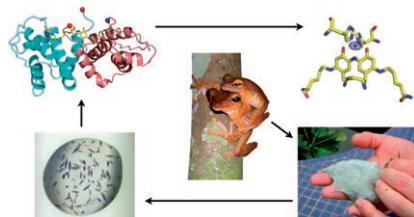
Unglaublich schnell



!

Bei der *Angewandten Chemie* eingereichte Manuskripte können in wenigen Tagen publiziert werden, und dies bei sorgfältiger Begutachtung, redaktioneller Bearbeitung und Korrektur. **Der Begutachtungsprozess dauert durchschnittlich nur 13 Tage, und 30% der Zuschriften erreichen die Leserschaft schon weniger als zwei Monate nach der Einreichung.** Die Beiträge werden nicht nur schnell veröffentlicht, sondern auch schnell wahrgenommen – was sich am sehr hohen Immediacy-Index der *Angewandten Chemie* ablesen lässt (2007: 2.271).

Ungewöhnliche Verknüpfung: Die 1.16-Å-Kristallstruktur von Ranasmurfin, einem blauen Protein, das aus den Schaumnestern des malaysischen Baumfrosches *Polypedates leucomystax* extrahiert wurde, lässt ungewöhnliche posttranskriptionale chemische Modifikationen erkennen. Der Chromophor enthält ein neuartiges, Zn-koordiniertes Verknüpfungsmotiv zwischen den Untereinheiten, das aus vier Resten (Lys-Tyr-Tyr-Lys) aufgebaut ist.

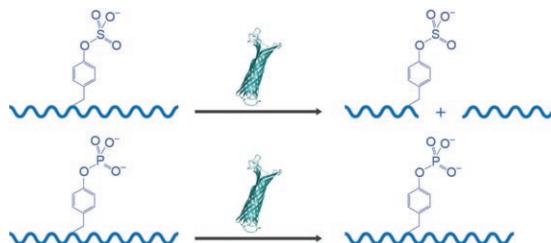
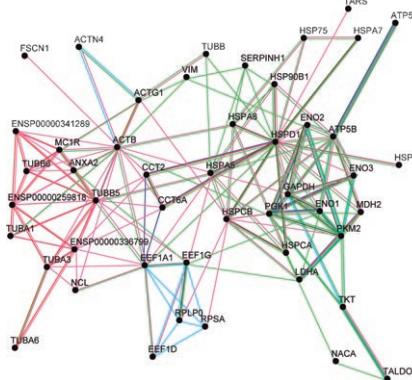


Blues Protein

M. Oke, R. T. Y. Ching, L. G. Carter, K. A. Johnson, H. Liu, S. A. McMahon, M. F. White, C. Bloch, Jr., C. H. Botting, M. A. Walsh, A. A. Latiff, M. W. Kennedy, A. Cooper,* J. H. Naismith* **7971–7974**

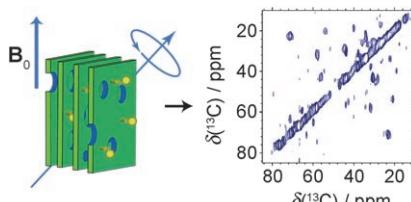
Unusual Chromophore and Cross-Links in Ranasmurfin: A Blue Protein from the Foam Nests of a Tropical Frog

Superparamagnetische Eisenoxid-Nanopartikel (SPIONs), die mit einem mitochondrial targetierenden Peptid (MTP), einem cyclischen RGD-Peptid (cRGD) für die Zellinternalisierung und einem Fluorophor ausgestattet sind, können Mitochondrien sondieren. Nach magnetischer Isolierung aus den Zellen werden 48 Proteine massenspektrometrisch identifiziert, die mit den MTP-cRGD-SPIONs in einem Netzwerk aus 308 Wechselwirkungen interagieren (siehe Bild).



Geändertes Spaltverhalten: Die bakterielle Protease OmpT wurde so verändert, dass sie Peptidsubstrate nicht hinter Phosphotyrosinresten, sondern hinter Sulfotyrosinresten spaltet (siehe Schema). Ein

Selektions-Gegenselektions-Test identifizierte OmpT-Varianten mit der gewünschten Spezifität und hoher katalytischer Aktivität.



Rotierende Bicellen: Die Aufklärung der 3D-Strukturen von Membranproteinen ist wegen der Schwierigkeit, geeignete Modellmembranen zu finden, kompliziert. Bicellen eignen sich hervorragend als Abhilfe und ermöglichen die Verwendung von Festkörper-MAS-NMR-Experimenten zur Untersuchung einer großen löslichen Domäne, die das Membranprotein Cytochrome b₅ in niedriger Konzentration enthält, bei 37°C.

Proteinwechselwirkungen

J. Salaklang, B. Steitz, A. Finka, C. P. O'Neil, M. Moniatte, A. J. van der Vlies, T. D. Giorgio, H. Hofmann, J. A. Hubbell, A. Petri-Fink* **7975–7978**

Superparamagnetic Nanoparticles as a Powerful Systems Biology Characterization Tool in the Physiological Context

Protein-Engineering

N. Varadarajan,* G. Georgiou,* B. L. Iverson* **7979–7981**

An Engineered Protease that Cleaves Specifically after Sulfated Tyrosine

Proteinstrukturen

J. Xu, U. H. N. Dürr, S.-C. Im, Z. Gan, L. Waskell, A. Ramamoorthy* **7982–7985**

Bicelle-Enabled Structural Studies on a Membrane-Associated Cytochrome b₅ by Solid-State MAS NMR Spectroscopy

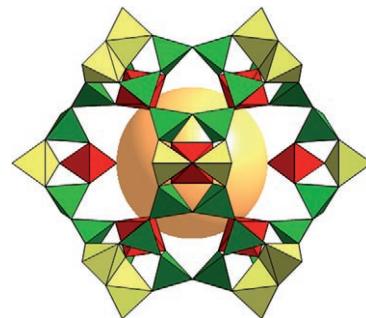
Germanate

Q. Pan, J. Li, K. E. Christensen,
C. Bonneau, X. Ren, L. Shi, J. Sun, X. Zou,*
G. Li, J. Yu,* R. Xu ————— **7986–7989**



A Germanate Built from a 6^812^6 Cavity Cotemplated by an $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ Cluster and 2-Methylpiperazine

Die Röhrenstruktur eines neuen Germanates baut sich in einer Hydro-/Solvothermalsynthese um 2-Methylpiperazin und einen $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ -Cluster als Template auf. Das Gerüst enthält einen großen symmetrischen 6^812^6 -Hohlraum (siehe Bild; gelbe Kugel), der von 12 Ge_7X_{19} -Clustern umgeben ist ($\text{X} = \text{O}, \text{OH}, \text{F}; \text{GeX}_6$ rot, GeX_5 gelb, GeX_4 grün).

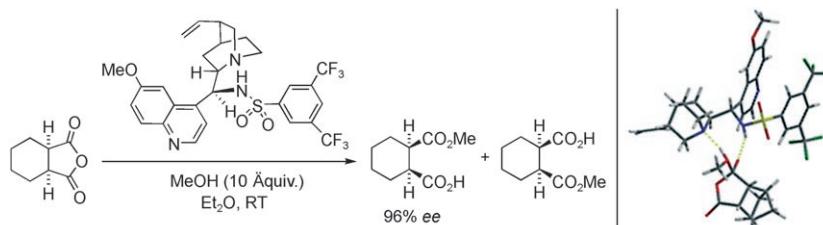


Asymmetrische Organokatalyse

S. H. Oh, H. S. Rho, J. W. Lee, J. E. Lee,
S. H. Youk, J. Chin,*
C. E. Song* ————— **7990–7993**



A Highly Reactive and Enantioselective Bifunctional Organocatalyst for the Methanolytic Desymmetrization of Cyclic Anhydrides: Prevention of Catalyst Aggregation



Beispiellose Reaktivität und hohe Stereo-selektivität wurden bei der Ringöffnung von *meso*-Anhydriden unter milden Bedingungen mit einem Sulfonamid-katalysator auf Cinchonaalkaloidbasis

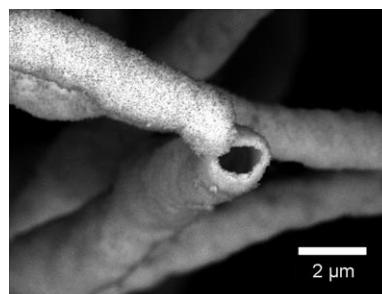
beobachtet (siehe Schema). Die Berechnung des Übergangszustandsanalogons des Katalysators (rechts; grau C, weiß H, grün F, blau N, rot O, gelb S) gab Einblick in den Ursprung der Stereoselektivität.

Biotemplate für die Nanotechnologie

N. C. Bigall, M. Reitzig, W. Naumann,
P. Simon, K.-H. van Pee,
A. Eychmüller* ————— **7994–7997**



Fungal Templates for Noble-Metal Nanoparticles and Their Application in Catalysis



Lebende Schablone: Citratstabilisierte Gold-, Silber-, Platin- und Palladium-Nanopartikellösungen wurden synthetisiert und als Wachstumsmedien für Pilze verwendet. Die Nanokristalle lagern sich teilweise an das Mycel an, wodurch eine Hybridstruktur aus biologischem Templat und Nanoteilchenhülle entsteht. Die Partikel behalten dabei katalytische Aktivität. Bei der Trocknung unter überkritischen Bedingungen bleibt die dreidimensionale Struktur erhalten.

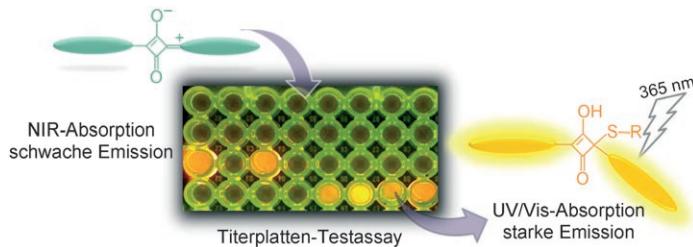
Wirkstofftransport

G. B. Jacobson, R. Shinde, C. H. Contag,
R. N. Zare* ————— **7998–8000**

Sustained Release of Drugs Dispersed in Polymer Nanoparticles

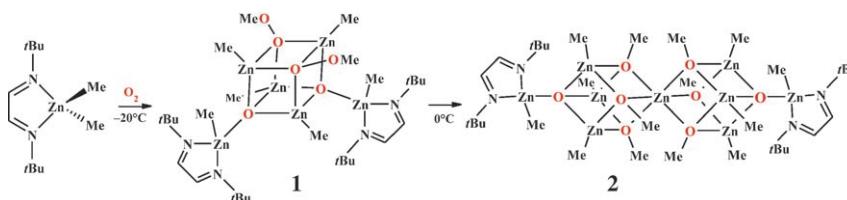


Überkritisches Kohlendioxid als Antisolvens ermöglichte die Synthese von Nanopartikeln aus dem bioabbaubaren Polymer Polymilchsäure (PLA), in denen das Therapeutikum Luciferin dispergiert ist. Diese Nanopartikel setzen den Wirkstoff langsam und kontinuierlich frei, was *in vitro* wie *in vivo* anhand der Biolumineszenz verfolgt werden kann (siehe Bild; ATP = Adenosintriphosphat, ADP = Adenosindiphosphat, Pi = anorganisches Phosphat).



Jagd auf Thiole: Beim nucleophilen Angriff eines Thiols auf einen schwach fluoreszierenden Nah-IR-Squarain-Farbstoff entsteht ein weniger konjugiertes Addukt, das im UV/Vis-Bereich absorbiert und stark fluoresziert. Damit lassen sich

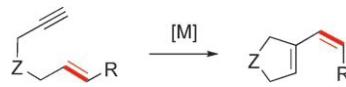
Thiole entweder kolorimetrisch oder anhand ihrer Fluoreszenz selektiv nachweisen (siehe Bild). Die Sonde eignet sich für den Nachweis von Aminothiolen im menschlichen Blutplasma und zum Abschätzen des Gesamtgehalts.



O, was für eine Reaktion: Die Oxygenierung von $\text{Me}_2\text{Zn}\text{-}t\text{Bu-DAB}$ ($t\text{Bu-DAB} = 1,4\text{-Di-}t\text{-butyl-1,4-diazabutadien}$) liefert das neuartige Oxo(methylperoxid)-Cuban 1, das entsprechende doppelt cubische

Oxo(methoxid) 2 und das C-C-verknüpfte zweikernige Methoxid $[(\text{MeZn})_2(t\text{Bu-DAB-DAB(H-}t\text{Bu})(\mu\text{-OMe})]$, dessen Bildung mit der Homolyse einer ZnO-OMe -Bindung beginnt.

Gerüstbau mit Edelmetallen: Gold- und Platinkatalysatoren vermitteln die Titelreaktion von 1,6-Eninen (siehe Schema: $[\text{M}] = \text{Metallkatalysator, } \text{Z} = \text{C}(\text{CO}_2\text{Me})_2$, $\text{R} = \text{elektronenschiebende Gruppe}$). Für diese Umwandlung wird ein offenes carbokationisches Intermediat vorgeschlagen.



Molekulare Sonden

S. Sreejith, K. P. Divya,
A. Ajayaghosh* ————— 8001–8005

A Near-Infrared Squaraine Dye as a Latent Ratiometric Fluorophore for the Detection of Aminothiol Content in Blood Plasma



- HOONO → ·OH + ·NO₂
- Tyrosin → Nitrotyrosin
- LDL → Ox-LDL
- LDL → LDL

Wirkungsvoller als die Natur: Das Eisen-corrol 1-Fe (siehe Bild) ist ein potenter Katalysator für die Zersetzung von reaktiven Sauerstoff- und Stickstoffspezies, die selektiv an Lipoproteine binden. Der Komplex beeinflusst auch den Choleste-

rinspiegel und den zellulären Cholesterin-Efflux. 1-Fe verhindert die Atherosklerose-entwicklung in Mäusen wirkungsvoller als natürliche Antioxidantien. LDL = Lipoprotein niedriger Dichte.

Cycloisomerisierungen

E. Jiménez-Núñez, C. K. Claverie, C. Bour,
D. J. Cárdenas,
A. M. Echavarren* ————— 8010–8013

cis-Selective Single-Cleavage Skeletal Rearrangement of 1,6-Enynes Reveals the Multifaceted Character of the Intermediates in Metal-Catalyzed Cycloisomerizations



Antioxidantien

A. Haber, A. Mohammed, B. Fuhrman,
N. Volkova, R. Coleman, T. Hayek,
M. Aviram,* Z. Gross* ————— 8014–8018

Amphiphilic/Bipolar Metallocorroles That Catalyze the Decomposition of Reactive Oxygen and Nitrogen Species, Rescue Lipoproteins from Oxidative Damage, and Attenuate Atherosclerosis in Mice

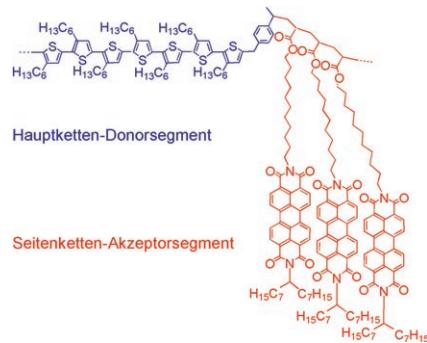


Donor-Akzeptor-Blockcopolymere

M. Sommer, A. S. Lang,
M. Thelakkat* **8019–8022**

Crystalline–Crystalline Donor–Acceptor Block Copolymers

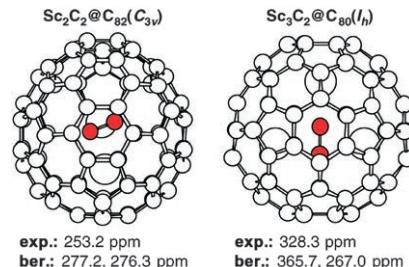
Die Kombination zweier Polymerisationsreaktionen ermöglichte es, komplexe Eigenschaften von Photovoltaikbauteilen – z. B. Lichtabsorption, Vorhandensein eines Donor-Akzeptor-Heteroübergangs, Photolumineszenzlösung, Kristallinität und Mikrophasentrennung – alle in einem einzigen Blockcopolymer zu vereinen (siehe Bild).



Endohedrale Fullerene

Y. Yamazaki, K. Nakajima, T. Wakahara,
T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda,
T. Akasaka,* M. Waelchli, N. Mizorogi,
S. Nagase* **8023–8026**

Observation of ^{13}C NMR Chemical Shifts of Metal Carbides Encapsulated in Fullerenes: $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$, $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{84}$, and $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$



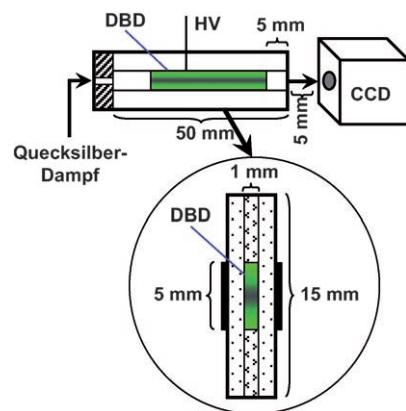
Wie sieht es im Innern eines Fulleren aus? Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der C_2 -Einheiten in $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}(\text{C}_{3v})$, $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{84}(\text{D}_{2d})$, $[\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)]^-$ (siehe Bild) und einem Adamantyliden-Addukt von $[\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)]^-$ wurden zum ersten Mal gemessen, und sie stimmen gut mit den berechneten Werten überein. Durch 2D-INADEQUATE-NMR-Spektroskopie gelang es außerdem, die ^{13}C -chemischen Verschiebungen aller Kohlenstoffatome dieser Fullerenkäfige zuzuordnen.

Emissionsspektrometrie

Y.-L. Yu, Z. Du, M.-L. Chen,
J.-H. Wang* **8027–8030**

Atmospheric-Pressure Dielectric-Barrier Discharge as a Radiation Source for Optical Emission Spectrometry

Liebling, ich habe das Spektrometer geschrumpft: Mit der Barrierefestladung (DBD) bei Atmosphärendruck als Strahlungsquelle für die atomare optische Emissionsspektrometrie (OES) ließ sich ein miniaturisiertes DBD-OES-System aufbauen. Eine Anlage mit mikrosequenzieller Injektion (im Bild sind die DBD-Einheit und ihre Querschnittskonfiguration gezeigt) ergibt ein leistungsstarkes Analytiksystem, wie der Nachweis von Quecksilber belegt.

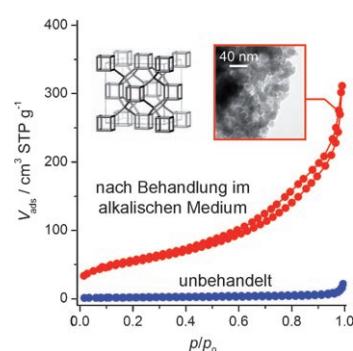


Clathrate

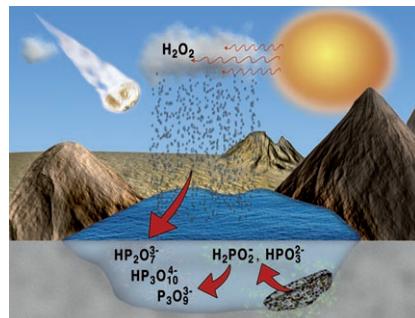
J. Pérez-Ramírez,* S. Abelló,
L. A. Villaescusa, A. Bonilla **8031–8035**

Toward Functional Clathrasils: Size- and Composition-Controlled Octadecasil Nanocrystals by Desilication

Clathrasile mit Funktion: Octadecasil-Nanokristalle mit einstellbarer Größe und variablem Si/Al-Verhältnis wurden aus einem Clathrasil durch kontrollierte Desilicierung unter alkalischen Bedingungen synthetisiert. Unter Erhaltung der Kristallinität wurden sehr kleine Nanopartikel (10–25 nm) mit großen äußeren Oberflächen ($200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) erzeugt (siehe Bild). Dieses Ergebnis deutet auf mögliche katalytische Anwendungen der Materialklasse hin.



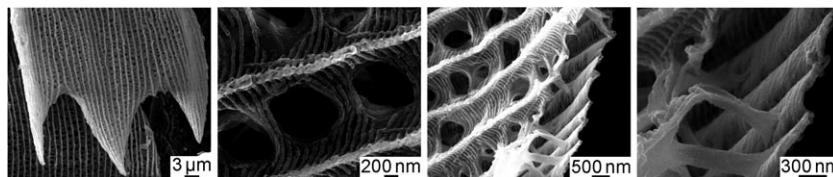
Die Entstehung wichtiger Biomoleküle wie der DNA oder ATP aus präbiotischen Quellen ist undenkbar ohne ein Reservoir kondensierter Phosphate, z.B. Pyrophosphate und Triphosphat. Kondensierte Phosphate entstehen in hoher Ausbeute durch Oxidation von H-Phosphonaten oder H-Phosphinaten. Wahrscheinlich waren reaktive Phosphate auf der Oberfläche der Uerde reichlich vorhanden und bildeten so die Grundlage für die präbiotische Chemie, die zur Entstehung des Lebens führte.



Präbiotische Chemie

M. A. Pasek,* T. P. Kee, D. E. Bryant,
A. A. Pavlov, J. I. Lunine — 8036–8038

Production of Potentially Prebiotic Condensed Phosphates by Phosphorus Redox Chemistry



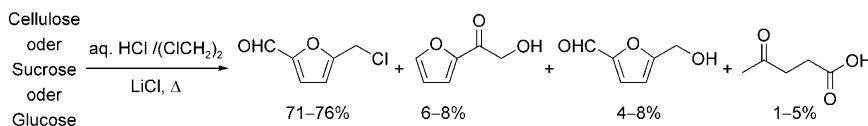
Ganz das Muster: Rutil-Strukturen, die die Morphologie der Flügelschuppen eines *Morpho*-Schmetterlings beibehalten (siehe Bilder), wurden mit einem automatisierten Oberflächen-Sol-Gel-Prozess durch Dotieren der Lösung eines Titan-

alkoxids mit einem Zinnalkoxid bei 450 °C hergestellt. Auf diese Art sollten auch andere organische Template für biomediцинische, Filter- oder optische Anwendungen mit Rutilbeschichtungen versehen werden können.

3D-Nanostrukturen

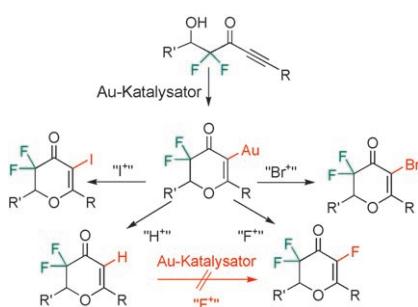
M. R. Weatherspoon, Y. Cai, M. Crne,
M. Srinivasarao,*
K. H. Sandhage* — 8039–8041

3D Rutile Titania-Based Structures with *Morpho* Butterfly Wing Scale Morphologies



Furane für den Motor: Cellulose lässt sich in zuvor unerreichten Ausbeuten in Furanbiokraftstoffe umwandeln. Dabei kommt ein einfaches, billiges Verfahren mit zeitgleicher Hydrolyse, Dehydrierung und Chlorsubstitution in Kombination mit

fortlaufender Extraktion in eine organische Phase zum Einsatz (siehe Schema). Furanether, wie sie aus den gezeigten Produkten erhalten werden können, sind bekannte Dieselzusatzstoffe.



Goldstandard: AuCl entpuppte sich als der einzige Katalysator für den 6-endo-dig-Ringschluss von hydroxylierten Difluorinonen (siehe Schema), die wegen des Vorliegens einer *gem*-Difluorgruppe nur wenig reaktive Substrate sind. Bei diesem Verfahren wurde auch erstmals ein Goldkatalysator mit einem elektrophilen Fluorierungsmittel kombiniert.

Bikraftstoffe

M. Mascal,* E. B. Nikitin — 8042–8044

Direct, High-Yield Conversion of Cellulose into Biofuel



Homogene Katalyse

M. Schuler, F. Silva, C. Bobbio, A. Tessier,
V. Gouverneur* — 8045–8048

Gold(I)-Catalyzed Alkoxyhalogenation of β -Hydroxy- α,α -Difluoroenones

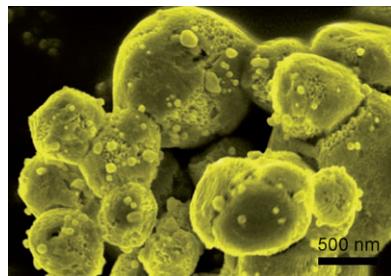


Photokatalysatoren

P. Wang, B. Huang,* X. Qin, X. Zhang,
Y. Dai, J. Wei,
M.-H. Whangbo _____ **8049–8051**

Ag@AgCl: A Highly Efficient and Stable Photocatalyst Active under Visible Light

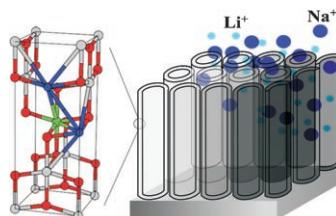
Der plasmonische Photokatalysator Ag @AgCl, in dem sich Ag-Nanopartikel auf der Oberfläche von AgCl-Partikeln befinden (siehe SEM-Bild), wurde hergestellt, indem Ag_2MoO_4 mit HCl zu AgCl-Pulver umgesetzt und anschließend einige Ag^+ -Ionen im Oberflächenbereich der AgCl-Partikel zu Ag^0 reduziert wurden. Dieser Photokatalysator ist beispielsweise beim Abbau organischer Farbstoffe hoch effizient und wird durch sichtbares Licht nicht zerstört.



Interkalierungen

A. Ghicov, M. Yamamoto,
P. Schmuki* _____ **8052–8055**

Lattice Widening in Niobium-Doped TiO_2 Nanotubes: Efficient Ion Intercalation and Swift Electrochromic Contrast



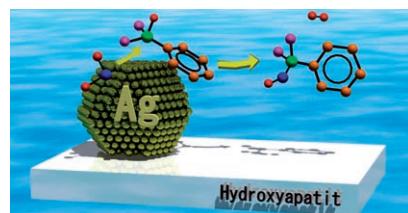
Passt bequem: Neuartige TiO_2/Nb -Nanoröhrenschichten (rechts im Bild) wurden auf einer Titan-Niob-Legierung gezüchtet. Die Dotierung von TiO_2 mit Niob vergrößert die Elementarzellparameter des Anatas-Gitters (links; Nb grün, Ti grau, O rot) und erleichtert die Interkalation von H^+ -, Li^+ - und sogar der größeren Na^+ -Ionen (blau) in das Kristallgitter.

Heterogene Katalyse

T. Mitsudome, S. Arita, H. Mori,
T. Mizugaki, K. Jitsukawa,
K. Kaneda* _____ **8056–8058**

Supported Silver-Nanoparticle-Catalyzed Highly Efficient Aqueous Oxidation of Phenylsilanes to Silanols

Ein ausgezeichneter Heterogenkatalysator für die Oxidation unterschiedlicher Phenylsilane in Wasser zu Silanolen besteht aus Silbernanopartikeln auf einem Hydroxyapatit-Träger (siehe Bild; C orange, H rot, O blau, R violett, Si grün). Die Nanopartikel unterdrücken dabei zugleich eine merkliche Kondensation zu den Disiloxanen. Der feste Silberkatalysator lässt sich einfach – ohne Verlust an Aktivität oder Selektivität – wiederverwenden.



Asymmetrische Synthese

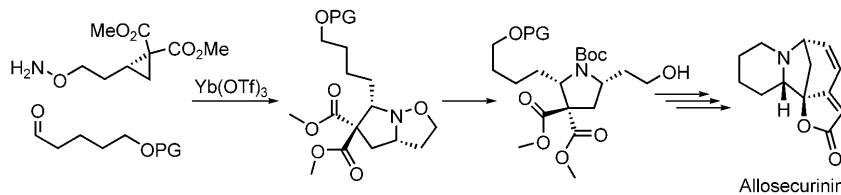
J. L. García Ruano,* J. Alemán, S. Catalán,
V. Marcos, S. Monteagudo, A. Parra,
C. del Pozo, S. Fustero* _____ **8059–8062**

Anionic–Anionic Asymmetric Tandem Reactions: One-Pot Synthesis of Optically Pure Fluorinated Indolines from 2-*p*-Tolylsulfinyl Alkylbenzenes



Chiralität hochgeschaltet: Eine neuartige Strategie liefert optisch reine fluorierte Indoline mit einem oder zwei stereogenen Zentren (siehe Schema; A_N = nucleophile Addition, PG = Schutzgruppe,

$\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ = intramolekulare nucleophile aromatische Substitution, Tol = Toluyl). Eine nahezu vollständige Stereoselektivität und milde Reaktionsbedingungen sind zentrale Merkmale der Titelreaktion.



Naturstoffe

A. B. Leduc, M. A. Kerr* — 8063–8066

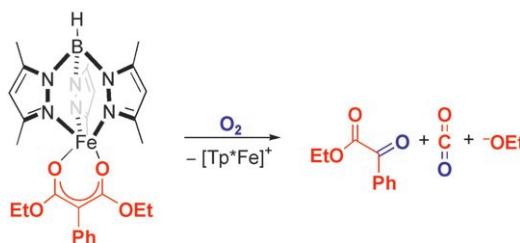
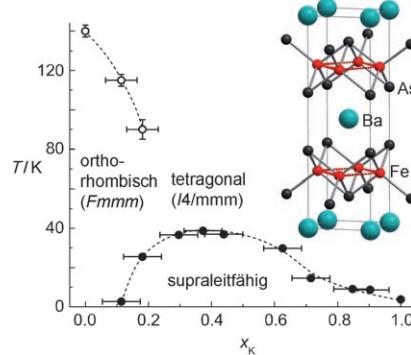
Total Synthesis of (−)-Allosecurinine



Einfach gut: Ein effizientes Verfahren, das ausgehend von chiralen Alkoxyaminocyclopropanen in ausgezeichneten Ausbeuten zu homochiralen 2,5-cis-Pyrrolidinen führt, wurde bei der Totalsynthese von (−)-Allosecurinine genutzt (siehe

Schema). Die Synthese liefert die enantiomerenreine Zielverbindung nach 15 Stufen in einer Gesamtausbeute von 5 %. OTf: Trifluormethansulfonat, Boc: *tert*-Butoxycarbonyl, PG: Schutzgruppe.

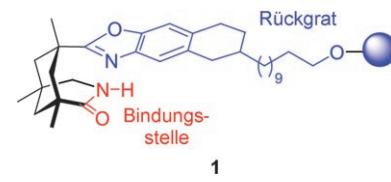
Abhängig vom Kaliumgehalt ist $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ supraleitend bei 3–38 K. Supraleitung tritt bereits auf, bevor die Strukturverzerrung von BaFe_2As_2 ($x=0$) durch die Dotierung unterdrückt ist (siehe Phasendiagramm; ●: kritische Temperatur, ○: Phasenumwandlungstemperatur). Durch den Kaliumeinbau verringern sich die Bindungswinkel in den FeAs-Schichten, wodurch eine Kopplung struktureller und elektronischer Freiheitsgrade entsteht.



Stelle zu besetzen: Ein fünffach koordinierter Eisen(II)-Komplex, der O_2 binden und aktivieren kann, spaltet Diethylphenylmalonat in Analogie zur Acetylaceton-

Dioxygenase (siehe Schema). Aus dem Mechanismus der Modellreaktion ergeben sich interessante Hypothesen zur Wirkungsweise des Enzyms.

Glücklich liiert wurde ein chirales Komplexierungsreagens an einen polymeren Träger. Hierzu wurde durch einen ω -Hydroxalkyl-Linker eine Anbindungsstelle geschaffen, mit der die Immobilisierung an ein Wang-Harz oder ein Methoxypolyethylenglycol möglich ist. Die immobilisierten Template 1 stellten in einer enantioselektiven Photoreaktion ihre Selektivität (e.r.=92:8 bis 96:4) und ihre Stabilität in mehreren Reaktionszyklen unter Beweis.



Supraleitung

M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel,
D. Johrendt* — 8067–8070

Supraleitung und Kristallstrukturen von $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0\text{--}1$)



Biomimetische O_2 -Aktivierung

I. Siewert, C. Limberg* — 8071–8074

Ein Trispyrazolylborato-Eisen-Malonato-Komplex als funktionelles Modell für die Acetylaceton-Dioxygenase



Photochemische Synthese

S. Breitenlechner, T. Bach* — 8075–8077

Ein polymergebundenes chirales Templat für enantioselektive Photoreaktionen



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 _____ 7906–7907

Stichwortregister _____ 8080

Autorenregister _____ 8081

Bezugsquellen _____ A63

Vorschau _____ 8083

Berichtigung

N-Terminal Protein Modification through a Biomimetic Transamination Reaction

J. M. Gilmore, R. A. Scheck,
A. P. Esser-Kahn, N. S. Joshi,
M. B. Francis* _____ 5433–5437

Angew. Chem. **2006**, *118*

DOI 10.1002/ange.200600368

In Abbildung 1 b dieser Zuschrift ist die Lage des Signals für nichtmodifiziertes Myoglobin fälschlicherweise mit *m/z* 16 692 angegeben. Die Abbildung mit dem korrekten Wert *m/z* 16 962 ist hier gezeigt.

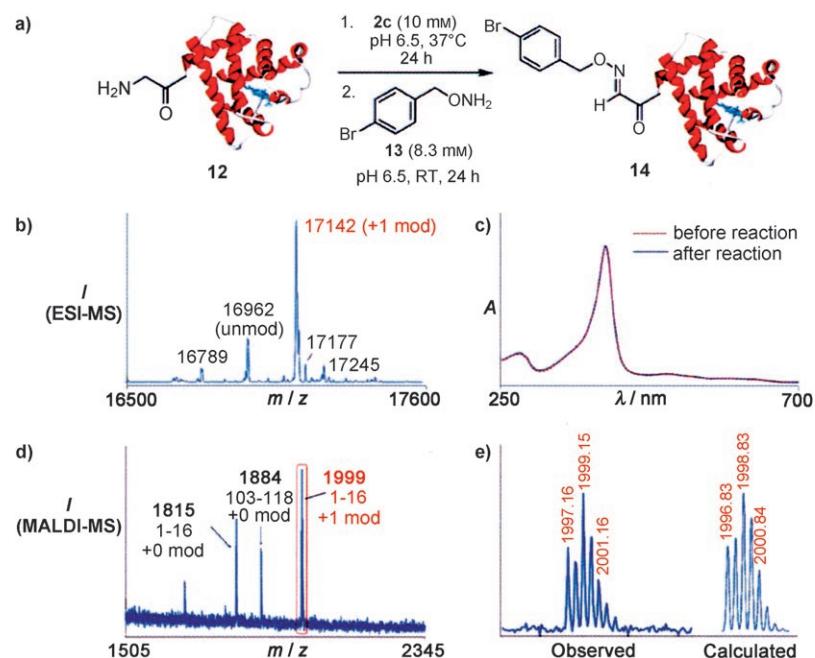


Figure 1. Site-selective protein modification with PLP. a) Myoglobin was treated with **2c** at 37°C for 24 h. After removal of small molecules by gel filtration, oxime **14** was formed after reaction with **13**. b) ESI-LC/MS studies indicated that only one modification had occurred. c) UV/Vis spectra of **12** subjected to the reaction conditions in the absence (dotted red) and presence (dashed blue) of **2c**. d) Product **14** was digested with trypsin, and the resulting fragments were analyzed by MALDI-TOF MS. The only modified fragment observed contained the N-terminal residue. e) Predicted (left) and observed (right) isotope patterns for the modified myoglobin peptide fragment shown in (d). All MS values agree with those predicted within 0.01%.