



**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:**

Y. Fu, Q. Dai, W. Zhang, J. Ren, T. Pan,\* C. He\*  
**AlkB Domain of Mammalian ABH8 Catalyzes Hydroxylation of 5-Methoxycarbonylmethyluridine at the Wobble Position of tRNA**

M. Roth, P. Kindervater, H.-P. Raich, J. Bargon, H. W. Spiess,\* K. Münnemann\*  
**Kontinuierliche Verstärkung von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signalen in NMR und MRI durch Parawasserstoff und Hohlfasermembranen**

H. Zheng, J. Gao\*  
**Highly Specific Heterodimerization Mediated by Quadrupole Interactions**

M. Willis, M. Götz, A. K. Kandalam, G. F. Ganteför,\* P. Jena\*  
**Hyperhalogene: eine neue Klasse stark elektronegativer Verbindungen**

V. Mazumder, M. Chi, K. L. More, S. Sun\*  
**Synthesis and Characterization of Multimetallic Pd/Au and Pd/Au/FePt Core/Shell Nanoparticles**

S. Scheller, M. Goenrich, S. Mayr, R. K. Thauer, B. Jaun\*  
**Zwischenprodukte im Katalyzyklus von Methyl-Coenzym-M-Reduktase: Das Muster des Isotopenaustauschs ist in Einklang mit der Bildung eines  $\sigma$ -Alkan-Nickel-Komplexes**

K. P. Neupane, V. L. Pecoraro\*  
**Probing a Homoleptic  $\text{PbS}_3$  Coordination Environment in a Designed Peptide Using  $^{207}\text{Pb}$  NMR Spectroscopy: Implications for Understanding the Molecular Basis of Lead Toxicity**

G. Yao, C. Deng,\* X. Zhang, P. Yang  
**Efficient Tryptic Proteolysis Accelerated by Laser Radiation for Peptide Mapping in Proteome Analysis**

## Autoren-Profile



„Mit achtzehn wollte ich älter und klüger sein.  
 In zehn Jahren werde ich zehn Jahre älter, aber wahrscheinlich nicht klüger sein ...“  
 Dies und mehr von und über Neil Branda finden Sie auf Seite 8012.

Neil Branda \_\_\_\_\_ 8012

## Bücher

Chiral Amine Synthesis

Thomas C. Nugent

rezensiert von J. Royer \_\_\_\_\_ 8013

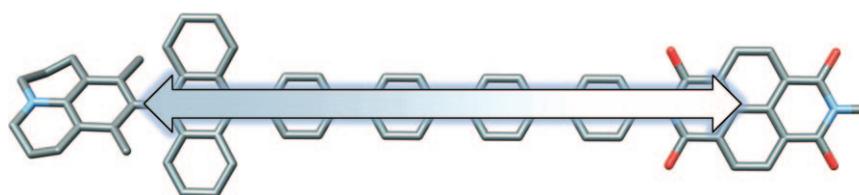
Industrial Biotechnology

Wim Soetaert, Erick J. Vandamme

rezensiert von R. Stürmer \_\_\_\_\_ 8013

## Highlights

### Molekulare Drähte



D. M. Guldi\* \_\_\_\_\_ 8016–8018

Ein positiver Spin für molekulare Brücken

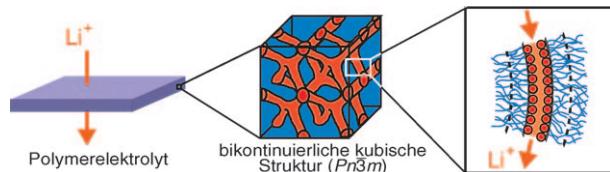
**Die Nachricht rüberbringen:** Durch Messung der Stärke der Spin-Spin-Austausch-Wechselwirkungen erhält man Einblicke in das elektronische Koppeln zwischen Elektronendonoren und Elektronenakzeptoren, die durch molekulare Brücken mit-

einander verbunden sind (siehe Beispiel). Wie eine kinetische Analyse der Magnetfeldeffekte zeigte, ist der Ladungstransfer in stark  $\pi$ -konjugierten Brücken eine Funktion der spinselektiven Ladungsrekombination.

## Flüssigkristalle

T. Kato\* ————— 8019–8021

Von nanostrukturierten Flüssigkristallen zu polymerbasierten Elektrolyten



Durch **Selbstorganisation** entstehen ionische Flüssigkristalle mit 1D-, 2D- und 3D-Ionenkanälen und -Iontentransportnetzen. Mechanisch stabile Elektrolytschichten wurden durch Vernetzung von polymeri-

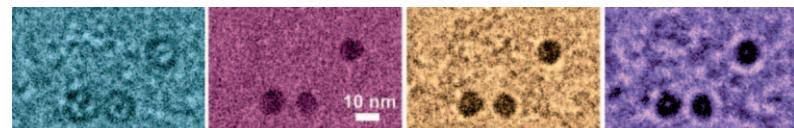
sierbaren nanostrukturierten ionischen Flüssigkristallen zu einem kovalent gebundenen Netzwerk erhalten (siehe Abbildung).

## Kurzaufsätze

### Analyse von Nanostrukturen

H. Friedrich, P. M. Frederik, G. de With, N. A. J. M. Sommerdijk\* ————— 8022–8031

Abbildung selbstorganisierter Strukturen: Interpretation von TEM- und Kryo-TEM-Aufnahmen



**Voll im Bilde:** Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist eine verbreitete Analysemethode zur direkten Abbildung in Lösung gezüchteter Nanostrukturen. Dieser Kurzaufsatz liefert eine Analyse des TEM-Arbeitsgangs von der Probenvorbe-

reitung bis zur Erstellung und Deutung von Elektronenmikroskopie-Aufnahmen. Ziel ist es, Leitlinien für die Anwendung der (Kryo-)TEM als effizientes Hilfsmittel zur Analyse kolloidaler und selbstorganisierter Nanostrukturen zu erarbeiten.

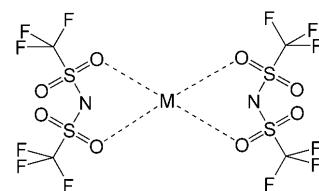
## Aufsätze

### Homogene Katalyse

S. Antoniotti, V. Dalla,\*  
E. Duñach\* ————— 8032–8060

Metalltriflimidate sind bessere Katalysatoren für die organische Synthese als Metalltriflate – der Effekt eines stark delokalisierten Gegenions

**Konkurrenz für Triflat:** Das Triflimidat-Anion erhöht durch seine stark delokalisierte Ladung und seine sterische Hinderung die Elektrophilie von Metallzentren und damit deren Lewis-Acidität. In den meisten Fällen haben Triflimidatkatalysatoren Vorteile gegenüber Triflatten oder anderen Salzen.



## Zuschriften

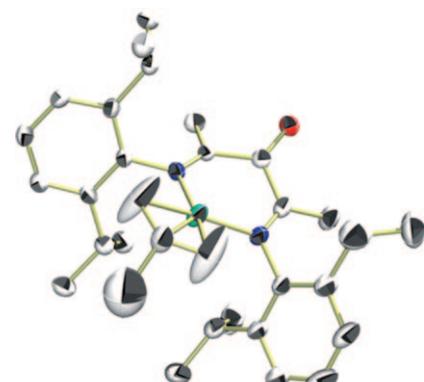
### Diskrete Kationkomplexe

J. D. Azoulay, Z. A. Koretz, G. Wu,  
G. C. Bazan\* ————— 8062–8066



Well-Defined Cationic Methallyl  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -Diimine Complexes of Nickel

**Komplexe Betrachtungen:** Die Synthese und Charakterisierung eines diskreten kationischen Nickel-Methallyl-Komplexes (siehe Struktur: Ni grün, N blau, O rot) erbrachte Aufschluss über die Natur der propagierenden Zentren in  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -diimin-Nickel-Komplexen als Olefinpolymerisationskatalysatoren. Die Zugabe von  $Al(C_6F_5)_3$  zum Reaktionssystem führte zu einer Carbonylkoordination an das Aluminiumzentrum, der weiteren Absenkung der Elektronendichte am Nickelzentrum und einem beträchtlichen Anstieg der Reaktivität mit Ethylen.



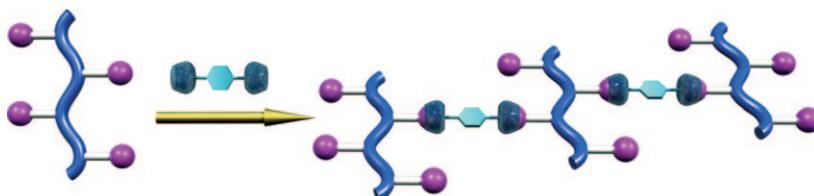


**Alles unter Kontrolle:** Ein Katalysatorsystem aus einem chiralen Imidazolin-Aminophenol-Liganden und  $\text{Ni(OAc)}_2$  vermittelt die erste katalytische asymmetrische *exo'*-selektive [3+2]-Cycloaddition von

## Cycloadditionen

T. Arai,\* N. Yokoyama, A. Mishiro,  
H. Sato \_\_\_\_\_ 8067–8070

Catalytic Asymmetric *exo'*-Selective [3+2] Cycloaddition of Iminoesters with Nitroalkenes



**Hand in Hand:** Ein Polyphenylacetylen mit  $\text{C}_{60}$ -Einheiten kann durch einen homoditopen Tetrakis[5]aren-Wirt unter Bildung eines spezifischen supramolekularen Komplexes vernetzt werden (siehe

Bild). Diese nichtkovalente Wechselwirkung hat eine Zunahme des Molekulargewichts des Polymers und Änderungen der Morphologie bei Zugabe des Wirts zur Folge.

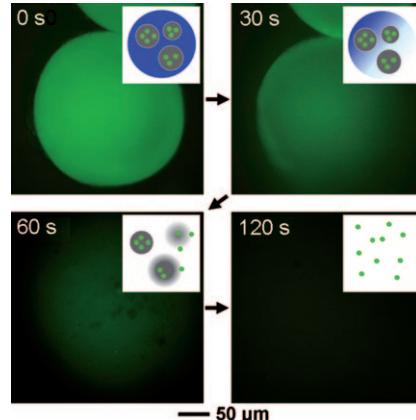
## Supramolekulares Vernetzen

T. Haino,\* E. Hirai, Y. Fujiwara,  
K. Kashiwara \_\_\_\_\_ 8071–8075

Supramolecular Cross-Linking of [60]Fullerene-Tagged Polyphenylacetylene by the Host–Guest Interaction of Calix[5]arene and [60]Fullerene



**Zum Dahinschmelzen:** Phasenwechselmaterialien (PCMs) können zur Verkapselfung von kolloidalen Partikeln mit FITC-Dextran genutzt werden, woraus ein neues temperaturabhängiges Wirkstofftransportsystem resultiert. Erhöht man die Temperatur auf den Schmelzpunkt des PCM, sickern die Partikel aus, und FITC-Dextran wird freigesetzt. Der Startpunkt und die Geschwindigkeit der Freisetzung können über die Kombination von PCM- und Partikeltyp reguliert werden.



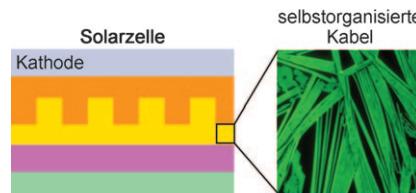
## Wirkstofftransport

S. W. Choi, Y. Zhang, Y. Xia\* 8076–8080

A Temperature-Sensitive Drug Release System Based on Phase-Change Materials



**Eine organische Halbleiterstruktur** entsteht selbstorganisiert auf einer transparenten Elektrodenoberfläche. Der Donor Dibenzotetrathienocoronen (gelb im Bild) wird in Form supramolekularer Kabel abgeschieden, und die anschließende Einlagerung des Akzeptors  $\text{C}_{60}$  (orange) führt zu einer nanoskalig verflochtenen Donor-Akzeptor-Struktur. Beim Einbau in eine Solarzelle ergibt diese aktive Schicht stark verbesserte Umwandlungsleistungen.



## Molekulare Elektronik

A. A. Gorodetsky, C.-Y. Chiu, T. Schiros,  
M. Palma, M. Cox, Z. Jia, W. Sattler,  
I. Kymissis, M. Steigerwald,  
C. Nuckolls\* 8081–8084

Reticulated Heterojunctions for Photovoltaic Devices

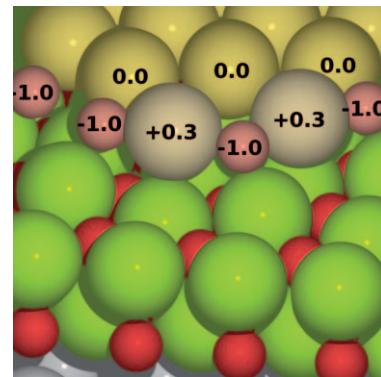


## Goldcluster

P. Fröndelius, H. Häkkinen,\*  
K. Honkala **8085–8088**

Formation of Gold(I) Edge Oxide at Flat Gold Nanoclusters on an Ultrathin MgO Film under Ambient Conditions

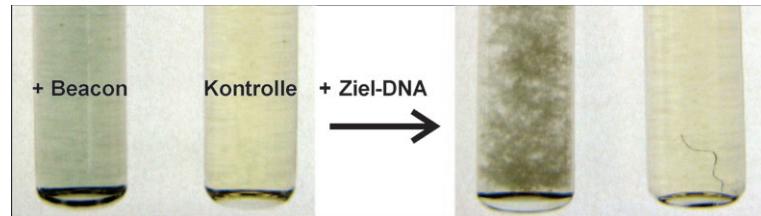
**Kantiges Oxid:** DFT-Rechnungen ergeben die spontane Bildung eines stabilen eindimensionalen Oxiids entlang der Kante von Goldclustern, die auf einem silberfixierten ultradünnen MgO-Film abgeschieden sind. Die Bildung dieses Kantenoxids ist für die CO-Oxidation bedeutsam. Au gelb, grau; Mg grün; O rot.



## Nanopartikel

J. F. Lovell, H. Jin, K. K. Ng,  
G. Zheng\* **8089–8091**

Programmed Nanoparticle Aggregation Using Molecular Beacons



**Offen für Zusammenschluss:** Hydrophob modifizierte Molecular Beacons wurden in Lipidnanopartikel eingeführt. Bei Zugabe der Ziel-DNA zu einer Lösung der

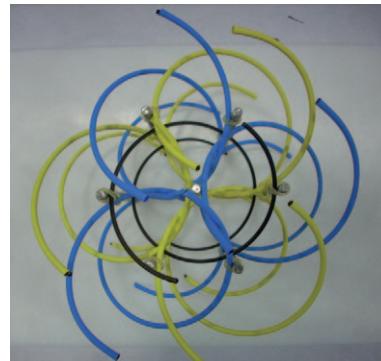
Lipidnanopartikel erfolgte eine irreversible Nanopartikelaggregation (siehe Bild), die aus der Öffnung der Molecular Beacons resultiert.

## DNA-Strukturen

I. Martínez de Ilarduya, D. De Luchi,  
J. A. Subirana, J. L. Campos,\*  
I. Usón\* **8092–8094**

A Geometric Approach to the Crystallographic Solution of Nonconventional DNA Structures: Helical Superstructures of d(CGATAT)

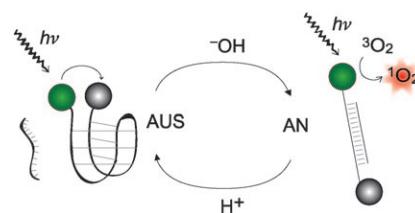
**Kreuz und quer:** Ein geometrischer Ansatz für die Lösung von DNA-Kristallstrukturen per molekularem Ersatz wurde auf Überstrukturen von d(CGATAT) angewendet. Sowohl die B- als auch die Z-Doppelstrände sind gestapelt und bilden einen komplexen Satz vernetzter helicaler Strukturen einzigartiger Topologie.



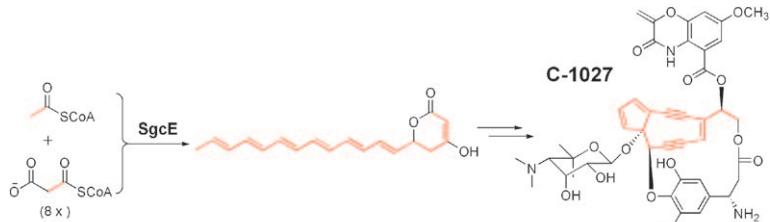
## Singuletsauerstoff

T. Tørring, R. Toftegaard, J. Arnbjerg,  
P. R. Ogilby,\* K. V. Gothelf\* **8095–8097**

Reversible pH-Regulated Control of Photosensitized Singlet Oxygen Production Using a DNA i-Motif

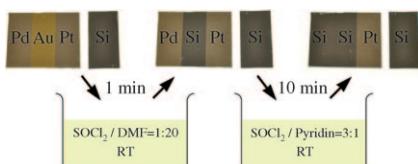


**Freigabe ab 8:** Reversibles pH-kontrolliertes Schalten eines Singuletsauerstoff-Sensibilisators wird erreicht, wenn eine i-Motiv-DNA-Sequenz den Abstand zwischen einem Singuletsauerstoff-Sensibilisator und einem Quencher steuert (siehe Bild). Bei pH < 5 ist das i-Motiv stabil und der Singuletsauerstoff-Sensibilisator gequenched, bei pH > 8 hingegen ist das i-Motiv denaturiert und die Produktion von Singuletsauerstoff um den Faktor 35 erhöht.



**Nicht Octa-, sondern Nonaketid:** Die Polyketid-Synthase SgcE, die einen neun-gliedrigen Endiin-Kern enthält, synthetisiert ein Nonaketid in Abwesenheit jeglicher Hilfsproteine (siehe Schema). Dies widerspricht dem bisherigen Vorschlag,

demzufolge die Synthase mit Unterstützung einer Thioesterase ein Octaketid erzeugt. Die katalytische Wirkungsweise der Polyketid-Synthase muss folglich neu beschrieben werden. CoA = Coenzym A.

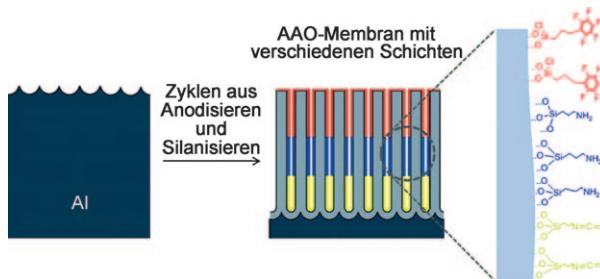


**Lösbare Aufgabe:** Verschiedene Edelmetalle können in organischen Lösungen schnell und unter milden Bedingungen gelöst werden, indem man Thionylchlorid ( $\text{SOCl}_2$ ) und organische Lösungsmittel/Reagentien (Pyridin, *N,N*-Dimethylformamid und Imidazol) einsetzt. Durch Ändern der Lösungsmittelzusammensetzung und Reaktionsbedingungen gelingt sogar ein selektives Lösen von Edelmetallen (siehe Bild).

## Endiin-Biosynthese

X. Chen, Z.-F. Guo, P. M. Lai, K. H. Sze,\*  
Z. Guo\* ————— 8098–8100

Identification of a Nonaketide Product for the Iterative Polyketide Synthase in Biosynthesis of the Nine-Membered Enediyne C-1027



**Poren mit Tiefenprofil:** Nanoporöse Membranen aus anodischem Aluminiumoxid lassen sich in Form mehrerer Schichten mit unterschiedlich funktionalierten Oberflächen aufbauen (siehe

Schema). So hergestellte Membranen sind chemisch wie mechanisch robust und selektiv beim Transport kleiner Moleküle.

## Solvolyse

W. Lin,\* R. Zhang, S. Jang, C. P. Wong,\*  
J. Hong ————— 8101–8104

„Organic Aqua Regia“—Powerful Liquids for Dissolving Noble Metals



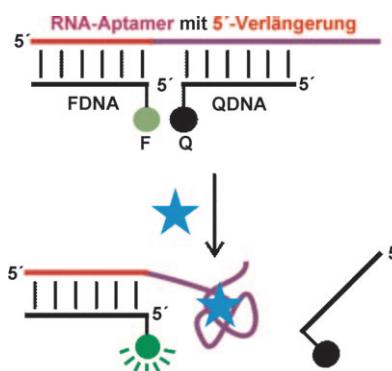
## Poröse Aluminiumoxidmembranen

A. M. M. Jani, I. M. Kempson, D. Lasic,\*  
N. H. Voelcker\* ————— 8105–8109

Dressing in Layers: Layering Surface Functionalities in Nanoporous Aluminum Oxide Membranes



**Im Dreierpack:** Ein Dreikomponentensystem, das zwischen Duplex- und Komplexstrukturen schaltet, bietet eine einfache und allgemeine Strategie zum Aufbau von Fluoreszenzreportern aus bekannten RNA-Aptameren (siehe Bild). Die Markierungsstrategie ist attraktiv, da sie die chemische Synthese von modifizierter RNA überflüssig macht, und die Reporter können für die Unterscheidung von Zielmolekülen mit sehr ähnlicher chemischer Struktur genutzt werden.



## Biosensoren

P. S. Lau, B. K. Coombes,  
Y. Li\* ————— 8110–8114

A General Approach to the Construction of Structure-Switching Reporters from RNA Aptamers

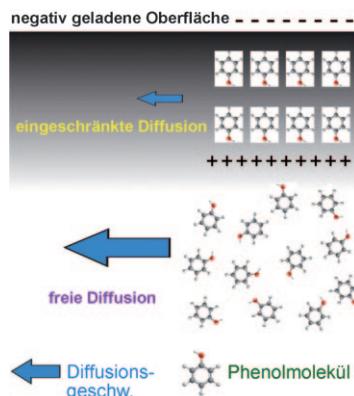


## Diffusion in Nanokanälen

W. Chen, Z. Q. Wu, X. H. Xia,\* J. J. Xu,  
H. Y. Chen ————— 8115–8119

- Anomalous Diffusion of Electrically Neutral Molecules in Charged Nanochannels

**Eingeschränkte und freie Diffusion** von Phenol treten in der EDL-Region (EDL: elektrische Doppelschicht) bzw. jenseits davon in den Nanokanälen von porösem anodischem Aluminiumoxid auf (siehe Bild). Der induktive Effekt des elektrischen EDL-Feldes auf die Phenolmoleküle verlangsamt deren Diffusion, ist aber vernachlässigbar in der Region freier Diffusion. Die Ausdehnung beider Regionen hängt von der EDL-Dicke ab; damit wächst der Diffusionsfluss bei steigender Ionenstärke des Elektrolyten.

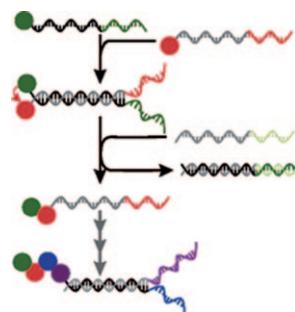


## DNA-vermittelte Synthese

M. L. McKee, P. J. Milnes, J. Bath, E. Stulz,  
A. J. Turberfield,\*  
R. K. O'Reilly\* ————— 8120–8123

- Multistep DNA-Templated Reactions for the Synthesis of Functional Sequence Controlled Oligomers

**Biomimetisch:** Ein Strangverdrängungsmechanismus ermöglicht die DNA-unterstützte Templatssynthese von funktionellen Oligomeren beliebiger Länge (siehe Schema). Zentrale Merkmale des Verfahrens sind, dass aufeinanderfolgende Kupplungen in nahezu identischen Reaktionsumgebungen ablaufen und erst im letzten Syntheseschritt eine Aufreinigung nötig ist.

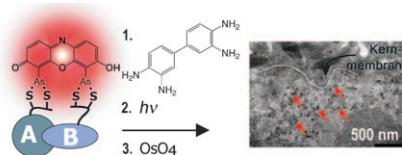


## Proteinbildung

R. J. Dexter, A. Schepartz\* ————— 8124–8126

- Direct Visualization of Protein Association in Living Cells with Complex-Edited Electron Microscopy

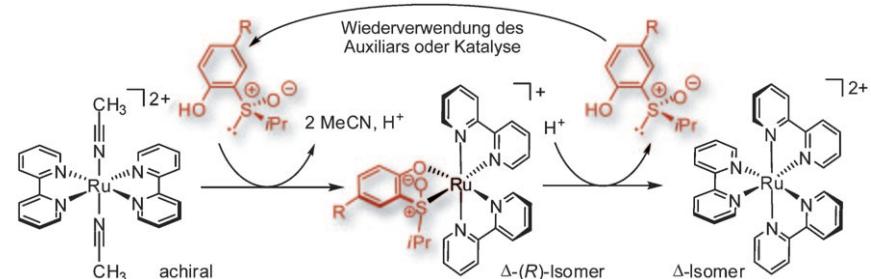
**Gute Partnerschaft:** Die neuartige Technik der Komplex-editierten Elektronenmikroskopie (CE-EM), die bipartites Tetracysteine-Display mit EM kombiniert, ermöglicht die hochauflösende Bildgebung von diskreten Proteinkomplexen (A und B im Bild). Die Strategie umfasst die direkte und selektive Markierung von Proteinkomplexen in lebenden Zellen mit anschließender EM-Bildgebung.



## Asymmetrische Katalyse

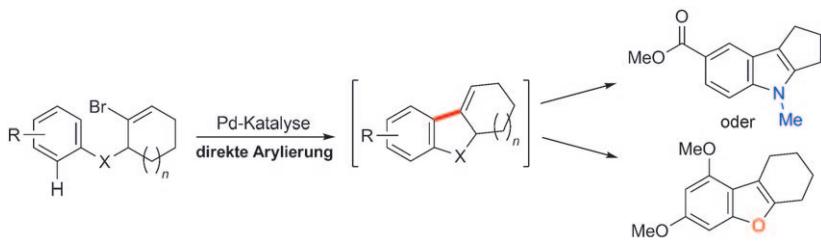
L. Gong, Z. Lin, K. Harms,  
E. Meggers\* ————— 8127–8129

- Isomerization-Induced Asymmetric Coordination Chemistry: From Auxiliary Control to Asymmetric Catalysis



**Ein Weg zur Asymmetrie:** Das chirale (S)-2-(Isopropylsulfinyl)phenol und sein elektronenreicheres Methoxyderivat ( $\text{R} = \text{OCH}_3$ ) können die Chiralitätserzeu-

gende *trans-cis*-Isomerisierung zweier 2,2'-Bipyridin-Liganden in einem oktaedrisch koordinierten Rutheniumkomplex auslösen und sogar katalysieren.



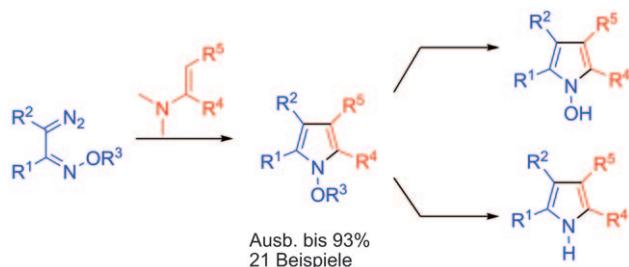
**Ein Weg, zwei Cyclen:** Eine Pd-katalysierte intramolekulare direkte Arylierung ergab in Kombination mit einem Isomerisierungsschritt eine einfache Syntheseroute zu Indolen wie auch Benzofuranen (siehe Schema).

Schematische Darstellung der Reaktion (siehe Schema). Die Isolierung und Funktionalisierung intermedierärer Alkenisomere ermöglichte die Bildung von Varianten mit einem bestimmten Abstand zwischen Molekülkern und Substituenten.

## Heterocyclensynthese

M. Yagoubi, A. C. F. Cruz, P. L. Nichols,  
R. L. Elliott, M. C. Willis\* — 8130–8134

Cascade Palladium-Catalyzed Direct Intramolecular Arylation/Alkene Isomerization Sequences: Synthesis of Indoles and Benzofurans



**3+2=Pyrrol:** Der stereoselektive Diazo-transfer mit Oximethern eröffnet einen effizienten Zugang zu den jeweiligen  $\alpha$ -Diazooximethern. Die Nützlichkeit dieser Verbindungen wurde durch die Synthese

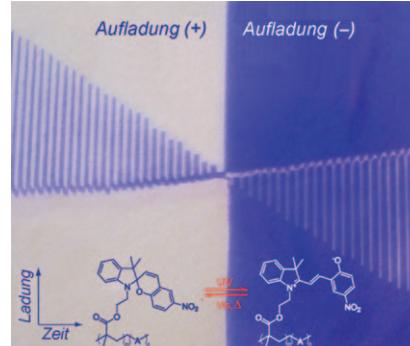
hoch substituierter Pyrrole über eine [3+2]-Cycloaddition von  $\alpha$ -Oximinocarbenoiden mit Enaminen demonstriert (siehe Schema).

## Cycloadditionen

E. Lourdusamy, L. Yao,  
C.-M. Park\* — 8135–8139

Stereoselective Synthesis of  $\alpha$ -Diazo Oxime Ethers and Their Application in the Synthesis of Highly Substituted Pyrroles through a [3+2] Cycloaddition

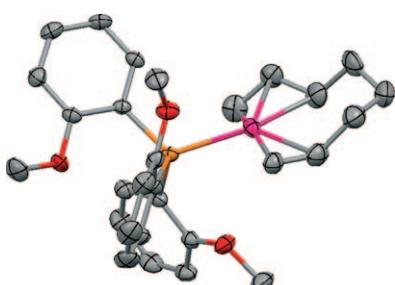
**Photoreaktive Polymere** in Kombination mit Licht wurden zur Steuerung von Kontaktelktrifizierungen genutzt. Bestrahlt man Polymere mit photochromen Spiropyran-Substituenten mit UV-Licht, so wechselt die Geschwindigkeit und, je nach chemischer Struktur, das Vorzeichen ihrer elektrostatischen Aufladung (siehe Bild). Übereinstimmend mit empirischen Vorhersagen laden sich die photochromen Polymere im UV-Licht positiv auf.



## Photochromie

S. Friedle, S. W. Thomas III\* — 8140–8143

Controlling Contact Electrification with Photochromic Polymers



**Doch noch fündig geworden:** Eine einfache und effiziente Eintopfsynthese liefert mehrere kationische  $[Pd(1,2,3,7,8-\eta^5\text{-Octa-2,7-dien-1-yl})(PR_3)]^+$ -Komplexe (siehe Struktur; rosa Pd, rot O, orange P), bei denen es sich um die lange gesuchten Schlüsselintermediate in der Pd/PR<sub>3</sub>-katalysierten Telomerisierung von Butadien handelt.

## Nucleophile Addition

P. J. C. Hausoul, A. N. Parvulescu,  
M. Lutz, A. L. Spek, P. C. A. Bruijnincx,  
B. M. Weckhuysen,\*  
R. J. M. Klein Gebbink\* — 8144–8147

Facile Access to Key Reactive Intermediates in the Pd/PR<sub>3</sub>-Catalyzed Telomerization of 1,3-Butadiene



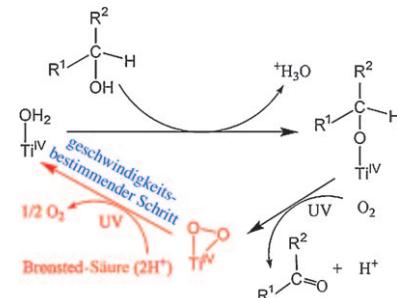
## Heterogene Katalyse

Q. Wang, M. Zhang, C. Chen, W. Ma,  
J. Zhao\* **8148–8151**



Photocatalytic Aerobic Oxidation of Alcohols on  $\text{TiO}_2$ : The Acceleration Effect of a Brønsted Acid

**Schnell durch Säure:** Auf  $\text{TiO}_2$  adsorbierte Brønsted-Säuren beschleunigen die photokatalytische Oxidation von Alkoholen deutlich, ohne dass die Selektivität beeinträchtigt wird (siehe Schema). Die Brønsted-Säuren fördern die Zersetzung von „Side-on“-Peroxid-Titan-Spezies, durch die aktive Zentren an der Katalysatoroberfläche entstehen.



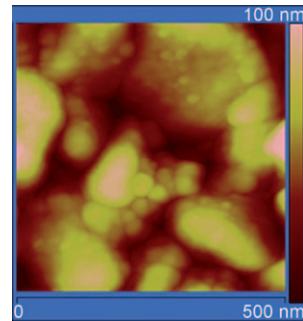
## Plasmoneninduzierte Verstärkung

R.olarska, A. Królikowska,  
J. Augustyński\* **8152–8155**



Silver Nanoparticle Induced Photocurrent Enhancement at  $\text{WO}_3$  Photoanodes

**Silberstreif am Solarhorizont:** Schichten von Silber-Nanopartikeln, die in einem 1  $\mu\text{m}$  dicken halbleitenden  $\text{WO}_3$ -Film auf einem Glassubstrat eingebettet wurden, verstärken die optische Absorption über einen großen Wellenlängenbereich. Die Kombination von Lichtstreu- und elektromagnetischen Feldeffekten verursacht einen starken Ansteig der Photoströme, die bei der Wasserspaltung unter simuliertem Sonnenlicht an der  $\text{WO}_3$ -Photoanode erzeugt werden.



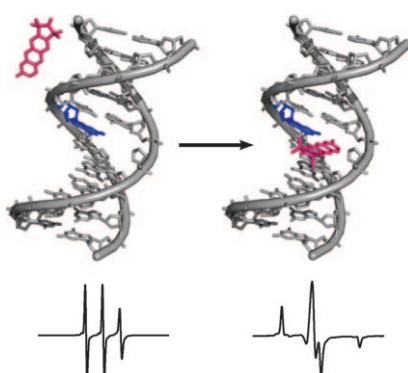
## Nichtkovalente Spinmarkierung

S. A. Shelke,  
S. Th. Sigurdsson\* **8156–8158**



Noncovalent and Site-Directed Spin Labeling of Nucleic Acids

**Geparkter Marker:** Der starre Spinmarker  $\zeta$  (magenta) – ein Cytidinanalagon – bindet spezifisch an abasische Positionen in Duplex-DNA über H-Brücken zu Guanin (blau) und  $\pi$ -Stapelung mit den flankierenden Basenpaaren. EPR-Spektren belegen die vollständige Bindung von  $\zeta$  an die abasische Position bei tiefer Temperatur. Diese Strategie eröffnet einen leichten Zugang zu spinmarkierten Nucleinsäuren für Strukturstudien durch Puls-EPR-Techniken.



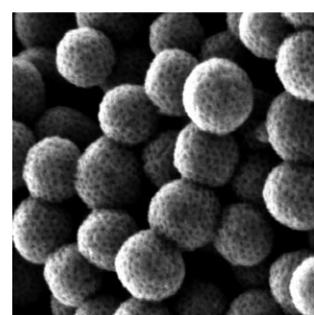
## Mesoporöse Materialien

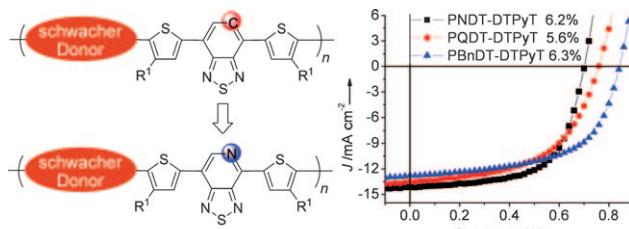
Y. Fang, D. Gu, Y. Zou, Z. X. Wu, F. Y. Li,  
R. C. Che, Y. H. Deng, B. Tu,  
D. Y. Zhao\* **8159–8163**



A Low-Concentration Hydrothermal Synthesis of Biocompatible Ordered Mesoporous Carbon Nanospheres with Tunable and Uniform Size

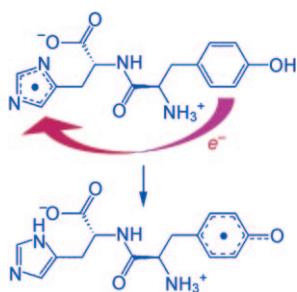
**Mesoporöse Kohlenstoff-Nanopartikel** mit einheitlicher Kugelform wurden durch Hydrothermalsynthese hergestellt. Die Kugeldurchmesser können über die Reagenskonzentration zwischen 20 und 140 nm eingestellt werden. Die hoch geordneten mesoporösen Kohlenstoff-Nanokugeln mit hoher Oberfläche und großem Porenvolumen zeigen niedrige Cytotoxizität und können leicht in lebende Zellen eindringen.



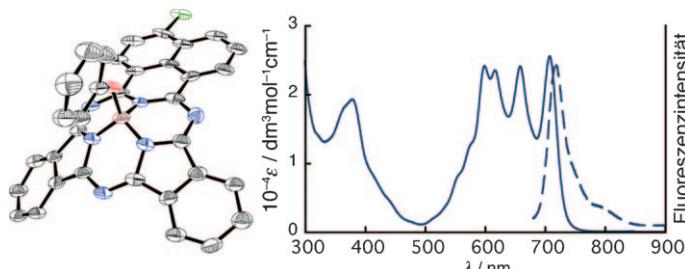


**Lückenfüller:** Polymere, die durch Austausch der Benzoleinheiten im Akzeptor 4,7-Dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazol (DTBT) gegen eine elektronenarme Pyridineinheit (DTPyT) erhalten wurden, zeigen eine kleinere Bandlücke als die

DTBT-Polymer. Die Materialien erreichen Energieumwandlungseffizienzen von über 6% in Solarzellstudien (siehe Bild; Polymerkürzel bezeichnen Dithiophenderivate als schwache Donoren).

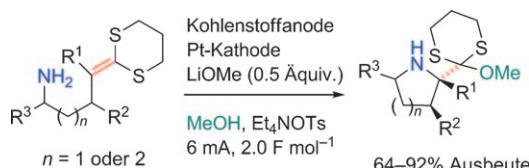


**Anderweitig „unsichtbare“ Reaktionen** des Histidylradikals ließen sich NMR-spektroskopisch durch die Detektion des Histidinsignals bei zeitauf lösender chemisch induzierter dynamischer Kernpolarisation (CIDNP) verfolgen. Das Abklingen des His-CIDNP-Signals während der photochemischen Oxidation der Peptide His-Tyr und Tyr-His weist auf einen Elektronentransfer vom Tyrosin auf das Histidylradikal hin (siehe Schema für Tyr-His).



**Bor im Zentrum:** Ein neuartiges Subphthalocyanin-Analogon (siehe Struktur; Cl grün, O rot, N blau) enthält einen Sechsring anstelle eines Fünfrings. Seine ungewöhnlichen spektroskopischen

(siehe Bild) und elektrochemischen Eigenschaften gehen auf das konjugierte  $14\pi$ -Elektronensystem mit Azaphenaleneinheit zurück.



**Unerwarteter Ringschluss:** Die anodische Kupplung von Olefinen mit anhängenden Aminofunktionen unter Bildung von Prolin- und Pipocolinsäure-Derivaten mit quartärem  $\alpha$ -Kohlenstoffzentrum (siehe Schema) gelang, obwohl das Produkt ein

deutlich niedrigeres Oxidationspotential aufweist als beide funktionelle Gruppen im Substrat. Der Grund ist, dass die Cyclisierung sehr schnell eintritt. Ts = *p*-Toluolsulfonyl.

## Solarzellen

H. Zhou, L. Yang, S. C. Price, K. J. Knight, W. You\* ————— 8164–8167

Enhanced Photovoltaic Performance of Low-Bandgap Polymers with Deep LUMO Levels



## Elektronentransfer in Dipeptiden

O. B. Morozova, A. V. Yurkovskaya\* ————— 8168–8171

Intramolecular Electron Transfer in the Photooxidized Peptides Tyrosine–Histidine and Histidine–Tyrosine: A Time-Resolved CIDNP Study



## Subphthalocyanine

H. Zhu, S. Shimizu, N. Kobayashi\* ————— 8172–8175

Subazaphenalene-phthalocyanine: A Subphthalocyanine Analogue Bearing a Six-Membered Ring Unit



## Anodische Cyclisierungen

H.-C. Xu, K. D. Moeller\* ————— 8176–8179

Intramolecular Anodic Olefin Coupling Reactions: Use of the Reaction Rate To Control Substrate/Product Selectivity

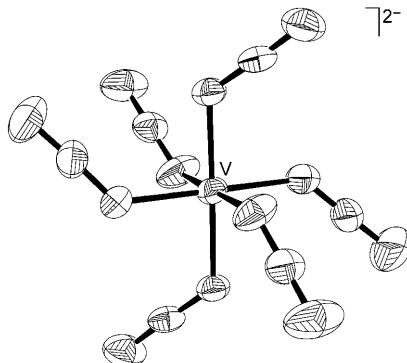


## Vanadiumazide

R. Haiges,\* J. A. Boatz,  
K. O. Christe\* **8180–8184**

The Syntheses and Structure of the Vanadium(IV) and Vanadium(V) Binary Azides  $V(N_3)_4$ ,  $[V(N_3)_6]^{2-}$ , and  $[V(N_3)_6]^-$

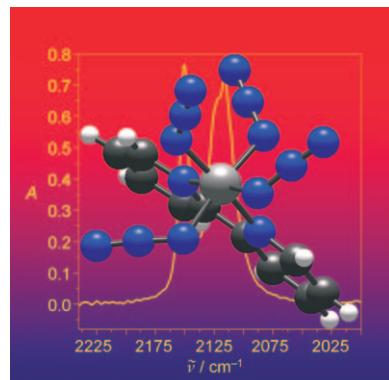
Erschütterungsempfindlich und hoch explosiv ist  $V(N_3)_4$ , das aus  $VF_4$  und  $Me_3SiN_3$  durch Fluorid-Azid-Austausch erhalten wurde. Salze des Anions  $[V(N_3)_6]^{2-}$  (siehe Bild) sind durch Umsetzung des neutralen Tetraazids mit ionischen Aziden zugänglich. Neben  $VF_5$ ,  $VF_6^-$  und  $V_2O_5$  ist mit Vanadium(V)-azid (hergestellt ausgehend von dem Anion  $VF_6^-$ ) nun eine weitere binäre Vanadium(V)-Verbindung bekannt.



## Siliciumazide

P. Portius,\* A. C. Filippou,\*  
G. Schnakenburg, M. Davis,  
K.-D. Wehrstedt **8185–8189**

Neutrale Lewis-Basen-Addukte des Siliciumtetraazids



Hochenergetisch und doch stabil: Die ersten Basen-Addukte von Siliciumtetraazid,  $[Si(N_3)_4(L_2)]$  ( $L_2 = 2,2'$ -Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin), wurden synthetisiert und vollständig charakterisiert (Bild: das Kugel-Stab-Modell des Addukts mit  $L_2 = 2,2'$ -Bipyridin vor seinem FTIR-Spektrum; dunkelgrau C, weiß H, hellgrau Si, blau N). Bei Gehalten an reaktivem Stickstoff bis zu 48% sind die energiereichen Siliciumverbindungen dennoch bequem zugänglich und bemerkenswert stabil.

DOI: 10.1002/ange.201005947

## Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, und im nächsten Jahr gibt es auch die International Edition schon 50 Jahre. Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

**C**arl Duisberg, Vorsitzender des Vereins deutscher Chemiker, nimmt den 75. Geburtstag Adolf von Baeyers zum Anlass, eine Denkmünze dieses Namens zu stiften, die den Preisträgern der Carl-Duisberg-Stiftung überreicht werden soll. Zwei Jahre später wurde die Münze das erste Mal verliehen: an Paul Friedländer, einen ehemaligen Mitarbeiter von Baeyers.

Ansonsten prägen technische Themen wie das Verhalten nitroser Gase gegenüber Wasser und Laugen, die Wasserdärme und die Rechte der Angestellten an ihren Erfindungen die *Angewandte Chemie* 1910. Im wirtschaftlich-gewerblichen Teil wird über die Olivenernte in Spanien berichtet. Demnach wurden dort damals rund 0,2 t Olivenöl je Hektar Olivenhain gewonnen, heute

sind es stolze 3 t. Weniger dramatisch ist die Ertragssteigerung bei deutschem Hopfen, über den ebenfalls berichtet wurde: 1909 wurden noch 0,7 t pro Hektar Anbaufläche gewonnen, heute liegt dieser Wert bei 1,8.

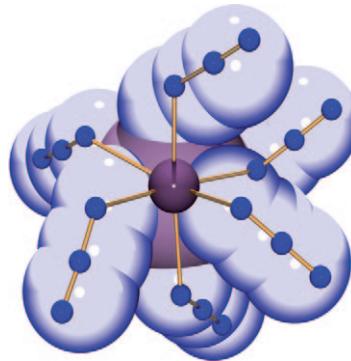
[Lesen Sie mehr in Heft 43/1910](#)

Wilhelm Vaubel aus Darmstadt plädiert für den Ersatz der Iodzahl als Maß für den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Fettsäuren durch die Bromzahl, allerdings nur beim experimentellen Arbeiten: „Ich glaube deshalb, mit gutem Gewissen den völligen Ersatz der Jodzahlen durch die Bromzahlen empfehlen zu können, wobei ich selbstverständlich nicht wünsche, daß diese ehrwürdigen Standardzahlen völlig unberücksichtigt gelassen werden, sondern daß immer eine entsprechende Umrechnung der Bromzahlen in die Jodzahlen statthaben solle.“ Veränderungen mussten schon damals, objektive Vorzüge hin oder her, den Beteiligten schmackhaft gemacht werden.

[Lesen Sie mehr in Heft 44/1910](#)

**Ü**ber die Produktion der elektrischen Glühfäden berichtet H. F. Baumhauer, ein Thema, das heute zumindest in Europa kaum mehr auf der Tagesordnung steht, bieten doch Leuchttstofflampen („Energiesparlampen“) eine deutlich höhere Lichtausbeute.

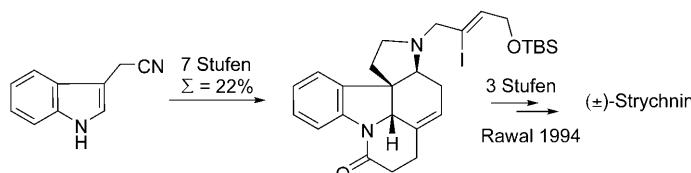
**Mit einem Schlag** gelangen die Synthese und vollständige Charakterisierung von drei binären Bismut(III)-aziden:  $\text{Bi}^{\text{III}}(\text{N}_3)_3$ ,  $[\text{Bi}^{\text{III}}(\text{N}_3)_4]^-$  und  $[\text{Bi}^{\text{III}}(\text{N}_3)_6]^{3-}$  (siehe Struktur; violett Bi, blau N). Damit ist ein offenes Kapitel der Hauptgruppenchemie abgeschlossen.  $\text{Bi}(\text{N}_3)_3\text{-THF}$  könnte ein geeigneter Kandidat für die Synthese von binärem BiN sein, da es deutlich weniger schlag- und wärmeempfindlich als reines  $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$  ist.



## Bismutazide

A. Villinge,\* A. Schulz\* — 8190–8194

Binäre Bismut(III)-azide:  $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ ,  $[\text{Bi}^{\text{III}}(\text{N}_3)_4]^-$  und  $[\text{Bi}^{\text{III}}(\text{N}_3)_6]^{3-}$



**In der Kürze liegt die Würze!** Mit dem bisher kürzesten Weg zu  $(\pm)$ -Strychnin, auf dem lediglich eine Schutzgruppenumwandlung benötigt wurde, wird das hohe Synthesepotenzial von  $\text{SmI}_2$ -induzierten Cyclisierungen unter Beweis ge-

stellt. Die  $\text{SmI}_2$ -induzierte Ketyl-Aryl-Kupplungs/Acylierungs-Kaskade konnte auf die stereoselektive Cyclisierung weiterer Indolderivate zu polycyclischen Produkten übertragen werden.

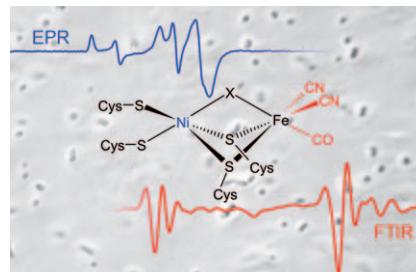
## Naturstoffsynthese

C. Beemelmanns,  
H.-U. Reißig\* — 8195–8199

Eine kurze formale Strychnin-Totalsynthese mit einer Samariumdiiodid-induzierten Kaskadenreaktion als Schlüsselschritt



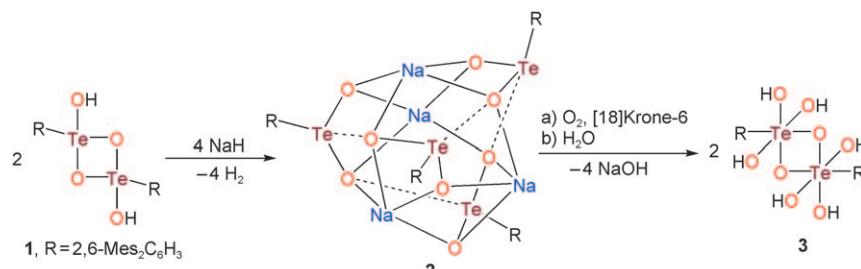
**Ein klares Bild** liefern EPR- und FTIR-spektroskopische In-situ-Untersuchungen der löslichen  $\text{NAD}^+$ -reduzierenden  $[\text{NiFe}]$ -Hydrogenase von *Ralstonia eutropha*: Das katalytische Zentrum liegt in intakten Zellen vornehmlich im intermediären  $\text{Ni}_{\text{a}}$ -C-Zustand vor, der entweder reversibel zu einem „ $\text{Ni}_{\text{r}}$ -B-ähnlichen“ Zustand oxidiert oder aber zu mehreren  $\text{Ni}_{\text{a}}$ -SR-Spezies reduziert werden kann. Die Daten belegen weiterhin eine „Standard“-Koordination von Fe mit einem CO- und zwei  $\text{CN}^-$ -Liganden.



## Biokatalyse

M. Horch, L. Lauterbach, M. Saggu,  
P. Hildebrandt, F. Lendzian, R. Bittl,  
O. Lenz,\* I. Zebger\* — 8200–8203

Untersuchung des katalytischen Zentrums der  $\text{O}_2$ -toleranten  $\text{NAD}^+$ -reduzierenden  $[\text{NiFe}]$ -Hydrogenase von *Ralstonia eutropha* H16 mit In-situ-EPR- und -FTIR-Spektroskopie



**Zwei Schritte sind besser als einer:** Die Ditelluronsäure **3** ist das erste Tellur-Analogon der Sulfon- und Selenonsäuren und wurde durch Oxidation des Tellurinats **2** mit  $\text{O}_2$  in Gegenwart von

[18]Krone-6 erhalten. **2** wurde durch Umsetzung der Ditellurinsäure **1** mit  $\text{NaH}$  hergestellt. Die direkte Oxidation von **1** zu **3** mit starken Oxidationsmitteln wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{NaIO}_4$  schlug fehl.

## Tellursäuren

J. Beckmann,\* J. Bolsinger, P. Finke,  
M. Hesse — 8204–8206

Eine wohldefinierte zweikernige Telluronsäure  $[\text{RTe}(\mu\text{-O})(\text{OH})_3]_2$

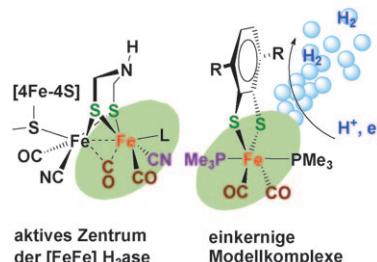


## Bioanorganische Chemie

S. Kaur-Ghumaan, L. Schwartz,  
R. Lomoth,\* M. Stein,  
S. Ott\* **8207–8211**

Katalytische Wasserstofferzeugung an einem einkernigen Eisen(II)-Carbonylkomplex als kleinstes funktionelles Modell für das aktive Zentrum von [FeFe]-Hydrogenasen

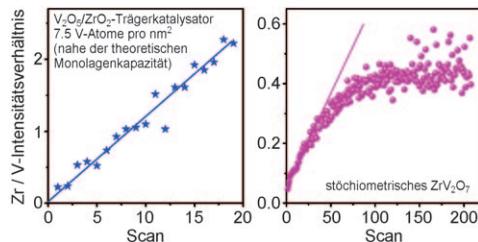
**Wieviel Eisen wird benötigt?** Die einkernigen Komplexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(3,6-\text{R}_2\text{bdt})(\text{CO})_2^-(\text{PMe}_3)_2]$  ( $\text{bdt}$  = Benzoldithiolat;  $\text{R} = \text{H}, \text{Cl}$ ) können reversibel an den Schwefelatomen protoniert werden, katalysieren die elektrochemische Reduktion von Protonen und stellen damit die kleinsten funktionellen Modelle für das aktive Zentrum von [FeFe]-Hydrogenasen dar (siehe Schema). DFT-Rechnungen zeigen, dass der Bruch einer Fe-S-Bindung zur Bildung einer freien Koordinationsstelle führt, die essenziell für die Hydridbindung und alle Intermediate bei der Erzeugung von molekularem Wasserstoff ist.



## Oberflächenanalyse

S. V. Merzlikin, N. N. Tolkachev,  
L. E. Briand, T. Strunkus, C. Wöll,  
I. E. Wachs, W. Grünert\* **8212–8216**

Anomale Oberflächenzusammensetzung stöchiometrischer Mischoxid-Verbindungen



**Mit Überzug:** Oberflächenanalyse (z. B. durch Streuung niederenergetischer Ionen) ergab, dass die äußere Oberfläche stöchiometrischer Vanadate und Molybdate stark mit  $\text{VO}_x$ - bzw.  $\text{MoO}_x$ -Spezies

angereichert sein kann (siehe Bild). Diese Oberflächenrekonstruktion sogar im kalzinierten Ausgangszustand hat Implikationen für die Diskussion katalytischer und anderer Materialeigenschaften.

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.

## Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?  
...Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren,  
Verkaufsrepräsentanten...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

### Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65, Fax: 0 62 01 – 60 65 50

E-Mail: [MSchulz@wiley-vch.de](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

## Service

**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten** **8008–8010**

**Stichwortregister** **8218**

**Autorenregister** **8219**

**Vorschau** **8221**

# Berichtigung

In dieser Zuschrift (DOI: 10.1002/ange.201002870) ist die vierte Spalte von Tabelle 3 (Reaktionszeiten *t*) falsch beschriftet, und bei den Einträgen 6–8 finden sich falsche Werte. Die korrekte Tabelle ist hier gezeigt.

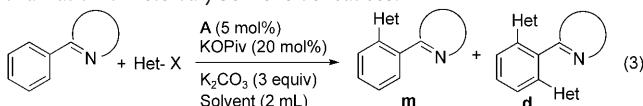
C–H Bond Functionalization in Water  
Catalyzed by Carboxylato Ruthenium(II)  
Systems

P. B. Arockiam, C. Fischmeister,  
C. Bruneau, P. H. Dixneuf\* **6779–6782**

*Angew. Chem.* **2010**, *122*

DOI 10.1002/ange.201002870

**Table 3:** Functionalization of heteroarylbenzene derivatives.<sup>[a]</sup>



Entry	T [°C]	Solvent	t [h]	Conv [%]	Product	m/d(yield) <sup>[b]</sup>
1	100	H <sub>2</sub> O NMP	10	100		1/99 (89) 2/98
			10	99		
2	100	H <sub>2</sub> O NMP	10	100		1/99 (92) 3/97
			10	99		
3	100	H <sub>2</sub> O NMP	20	100		0/100 (41) 38/62
			20	70		
4	100 40	H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O	2	100		0/100 (94) 3/97 (90)
			62	100		
5	100	H <sub>2</sub> O	10	100		4/96 (90)
6	100	H <sub>2</sub> O NMP	14	100		3/97 (95) 64/36
			14	95		
7	100	H <sub>2</sub> O NMP	30	100		3/97 (48) 17/83
			30	95		
8	100	H <sub>2</sub> O	16	100		– (83)

[a] Heteroarylbenzene (0.5 mmol), A (5 mol %) KOPiv (20 mol %), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 equiv). Het-X (1.25 mmol; see text for the identity of Het-X in each entry), 2 mL of water. [b] Yield of isolated product in parenthesis.

## Berichtigung

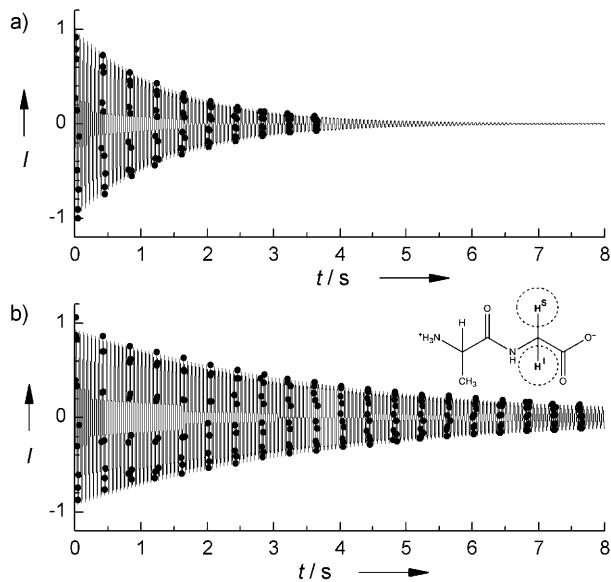
Scavenging Free Radicals To Preserve Enhancement and Extend Relaxation Times in NMR using Dynamic Nuclear Polarization

P. Miéville, P. Ahuja, R. Sarkar, S. Jannin,\*  
P. R. Vasos, S. Gerber-Lemaire,  
M. Mishkovsky, A. Comment,  
R. Gruetter, O. Ouari, P. Tordo,  
G. Bodenhausen ————— **6318–6321**

*Angew. Chem.* **2010**, *122*

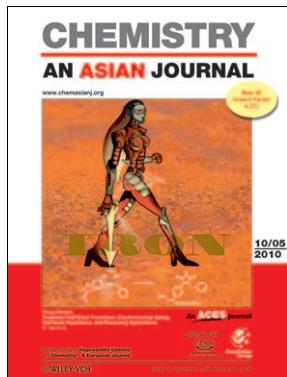
DOI 10.1002/ange.201000934

Abbildung 5 a dieser Zuschrift (DOI: 10.1002/ange.201000934) enthält eine fehlerhafte Strukturformel. Die korrekte Version von Abbildung 5 ist hier gezeigt.

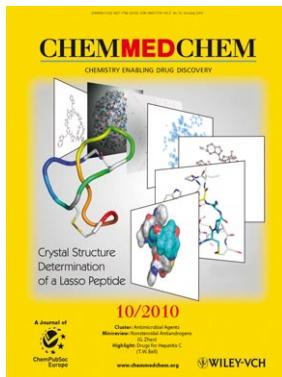


**Figure 5.** a) The decay of the long-lived coherence (LLC) involving the two protons  $H^1$  and  $H^5$  of glycine in L-Ala-Gly is affected by the presence of 2.5 mM TEMPO ( $T_{LLC} = 1.43$  s). b) After addition of 30 mM sodium ascorbate, the lifetime ( $T_{LLC} = 3.82$  s) is extended by a factor of 2.7. Both signals were measured at  $T = 296$  K and  $B_0 = 7.05$  T without DNP and fitted with mono-exponential decays multiplied by a sine function. The modulation arises from the scalar coupling constant  $J = -17.242$  Hz.

## Weitere Informationen zu:



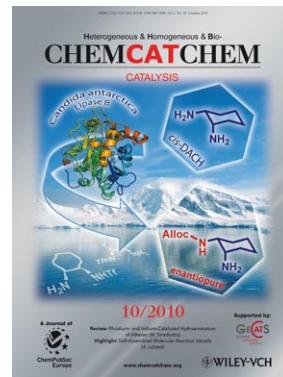
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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