



Die folgenden Zuschriften wurden von mindestens zwei Gutachtern als sehr wichtig (very important papers) eingestuft und sind in Kürze unter 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 ^1H - und ^{13}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 Katalysezyklus von Methyl-Coenzym-M-Reduktase: Das Muster des Isotopenaustauschs ist in Einklang mit der Bildung eines σ -Alkan-Nickel-Komplexes

K. P. Neupane, V. L. Pecoraro*

Probing a Homoleptic PbS_3 Coordination Environment in a Designed Peptide Using ^{207}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



„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.

Autoren-Profil

Neil Branda _____ 8012

Chiral Amine Synthesis

Thomas C. Nugent

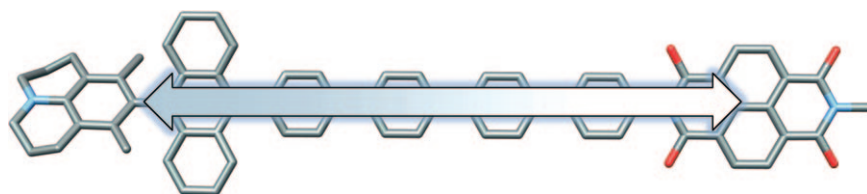
Industrial Biotechnology

Wim Soetaert, Erick J. Vandamme

Bücher

rezensiert von J. Royer _____ 8013

rezensiert von R. Stürmer _____ 8013



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 π -konjugierten Brücken eine Funktion der spinselektiven Ladungsrekombination.

Highlights

Molekulare Drähte

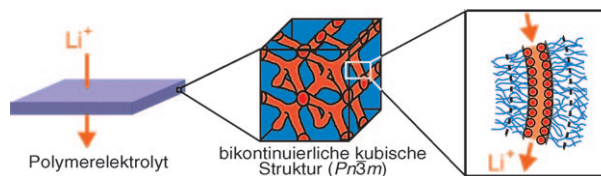
D. M. Guldi* _____ 8016–8018

Ein positiver Spin für molekulare Brücken

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 polymer-

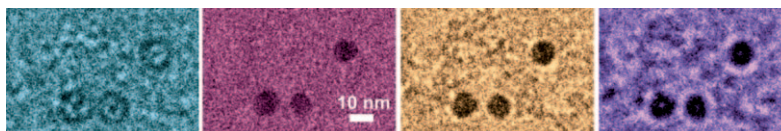
sierbaren nanostrukturierten ionischen Flüssigkristallen zu einem kovalent gebundenen Netzwerk erhalten (siehe Abbildung).

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 Probenvor-

bereitung 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.

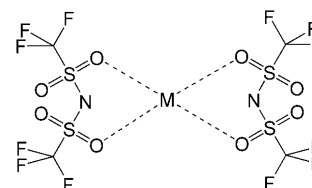
Aufsätze

Homogene Katalyse

S. Antonietti, 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 Triflaten oder anderen Salzen.



Zuschriften

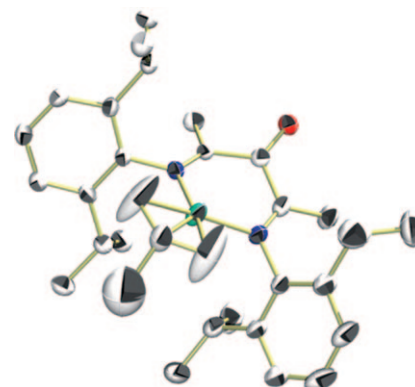
Diskrete Kationkomplexe

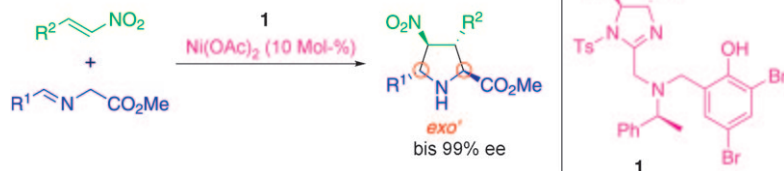
J. D. Azoulay, Z. A. Koretz, G. Wu,
G. C. Bazan* — 8062–8066



Well-Defined Cationic Methallyl α -Keto- β -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 α -Keto- β -diimin-Nickel-Komplexen als Olefinpolymerisationskatalysatoren. Die Zugabe von $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zum Reaktionssystem führte zu einer Carbonylkoordination an das Aluminiumzentrum, der weiteren Absenkung der Elektronendichte am Nickelzentrum und einem beträchtlichen Anstieg der Reaktivität mit Ethylen.





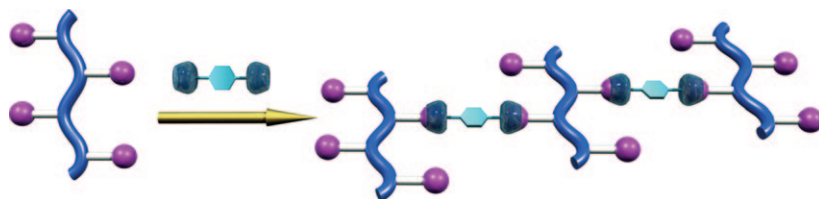
Alles unter Kontrolle: Ein Katalysatorsystem aus einem chiralen Imidazolin-Aminophenol-Liganden und $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ vermittelt die erste katalytische asymmetrische *exo'*-selektive [3+2]-Cycloaddition von

Iminoestern mit Nitroalkenen. Die Umsetzung, die über eine stufenweise Michael/Mannich-Cyclisierung verläuft und thermodynamisch kontrolliert ist, liefert die Addukte mit bis zu 99% *ee*.

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 C_{60} -Einheiten kann durch einen homodiotopen Tetrakis(calix[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.

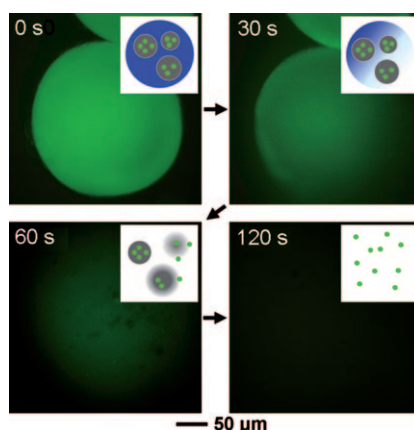
Supramolekulares Vernetzen

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 Verkapselung 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.



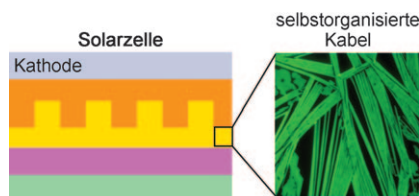
Wirkstofftransport

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 Dibenzotetrathienocoronon (gelb im Bild) wird in Form supramolekularer Kabel abgeschieden, und die anschließende Einlagerung des Akzeptors 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



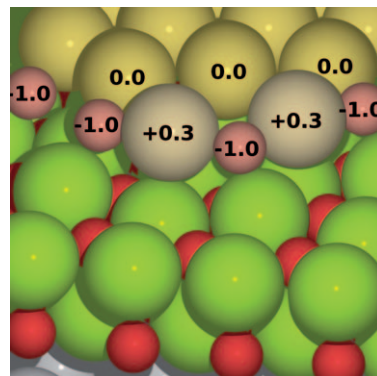
Goldcluster

P. Frondelius, 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 ein-dimensionalen Oxids 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.

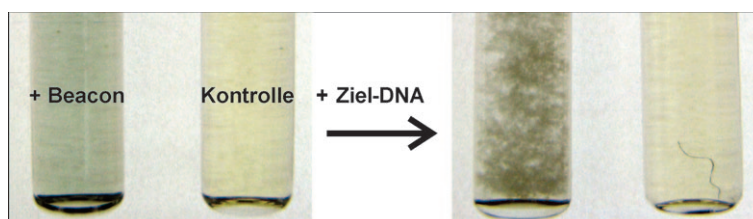


Nanopartikel

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.

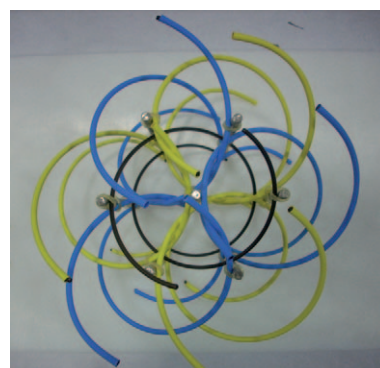
DNA-Strukturen

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-Doppelstränge sind gestapelt und bilden einen komplexen Satz vernetzter helicaler Strukturen einzigartiger Topologie.

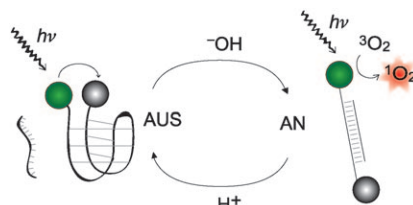


Singulett-Sauerstoff

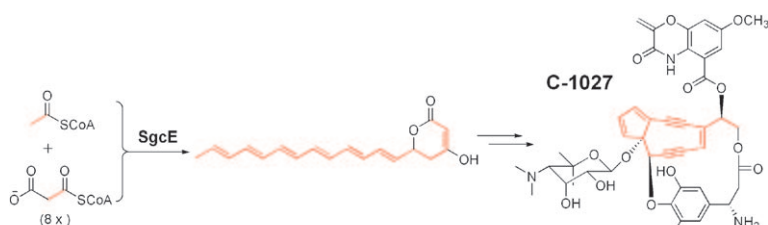
T. Tørring, R. Toftegaard, J. Arnbjerg,
P. R. Ogilby,* K. V. Gothelf* 8095 – 8097



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



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



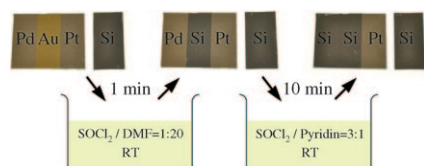
Nicht Octa-, sondern Nonaketid: Die Polyketid-Synthase SgcE, die einen neungliedrigen Endiin-Kern enthält, synthetisiert ein Nonaketid in Abwesenheit jeglicher Hilfsproteine (siehe Schema). Dies widerspricht dem bisherigen Vorschlag,

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

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

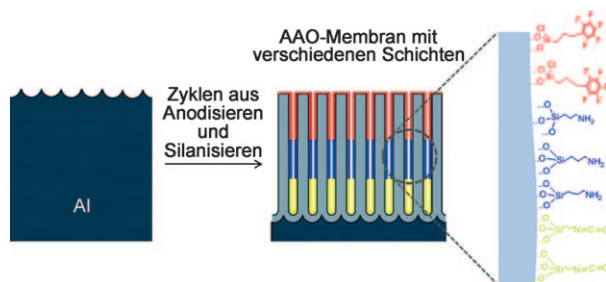


Lösbare Aufgabe: Verschiedene Edelmetalle können in organischen Lösungen schnell und unter milden Bedingungen gelöst werden, indem man Thionylchlorid (SOCl₂) und organische Lösungsmittel/Reagentien (Pyridin, *N,N*-Dimethylformamid und Imidazol) einsetzt. Durch Ändern der Lösungsmittelzusammensetzung und Reaktionsbedingungen gelingt sogar ein selektives Lösen von Edelmetallen (siehe Bild).

Solvolyse

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

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



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

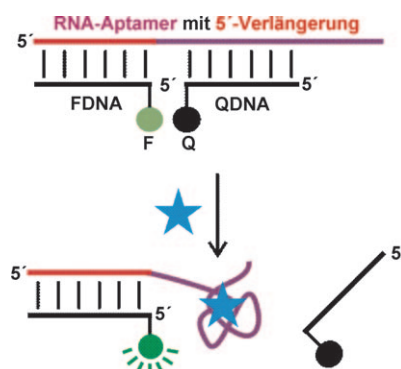
Schema). So hergestellte Membranen sind chemisch wie mechanisch robust und selektiv beim Transport kleiner Moleküle.

Poröse Aluminiumoxidmembranen

A. M. M. Jani, I. M. Kempson, D. Losic,*
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

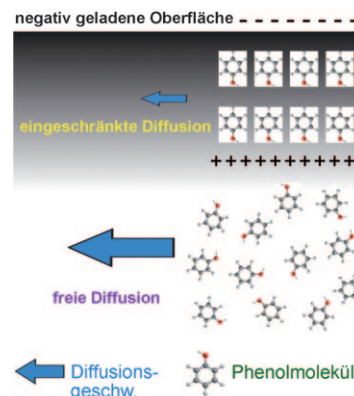
Diffusion in Nanokanälen

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.



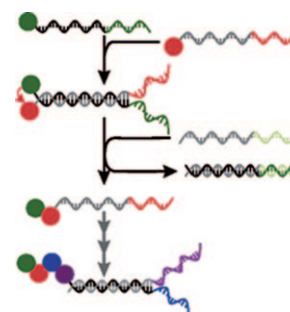
DNA-vermittelte Synthese

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 Templatsynthese 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.



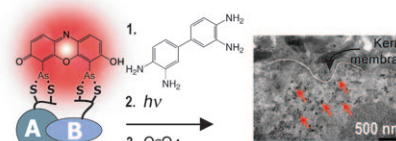
Proteinbildgebung

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 Tetracystein-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.

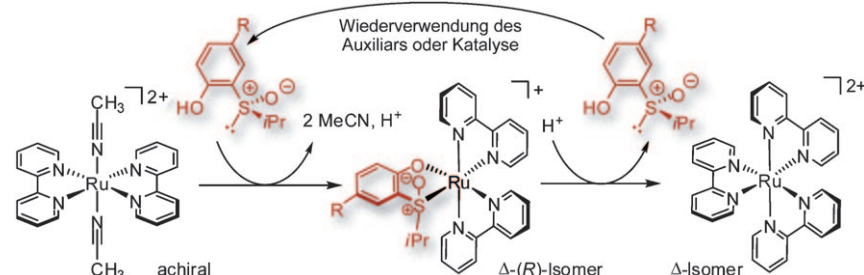


Asymmetrische Katalyse

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

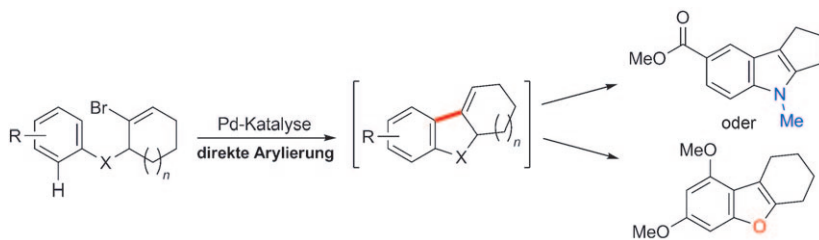


Isomerization-Induced Asymmetric Coordination Chemistry: From Auxiliary Control to Asymmetric Catalysis



Ein Weg zur Asymmetrie: Das chirale (S)-2-(Isopropylsulfinyl)phenol und sein elektronenreicheres Methoxyderivat (R = OCH₃) können die Chiralitätserzeugende *trans-cis*-Isomerisierung zweier 2,2'-Bipyridin-Liganden in einem oktaedrisch koordinierten Rutheniumkomplex auslösen und sogar katalysieren.

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



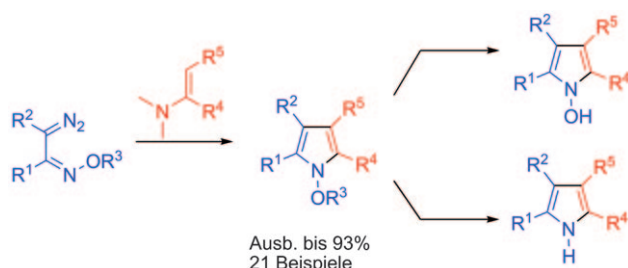
Ein Weg, zwei Cyclen: Eine Pd-katalysierte intramolekulare direkte Arylierung ergab in Kombination mit einem Isomerisierungsschritt eine einfache Syntheseroute zu Indolen wie auch Benzofuranen (siehe

Schema). Die Isolierung und Funktionalisierung intermediärer Alkenisomere ermöglichte die Bildung von Varianten mit einem bestimmten Abstand zwischen Moleküllkern 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 Diazotransfer mit Oximethern eröffnet einen effizienten Zugang zu den jeweiligen α -Diazooximethern. Die Nützlichkeit dieser Verbindungen wurde durch die Synthese

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

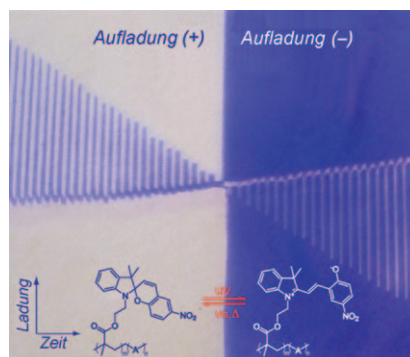
Cycloadditionen

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

Stereoselective Synthesis of α -Diazooxime Ethers and Their Application in the Synthesis of Highly Substituted Pyrroles through a [3+2] Cycloaddition



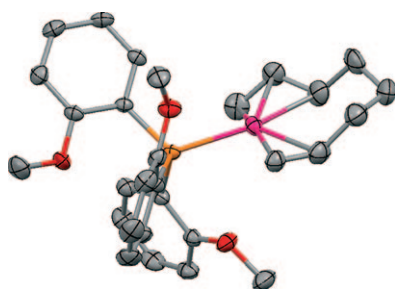
Photoreaktive Polymere in Kombination mit Licht wurden zur Steuerung von Kontaktelektrofizierungen genutzt. Bestrahlt man Polymere mit photochromen Spiropyran-Substituenten mit UV-Licht, so wechselt die Geschwindigkeit und, je nach chemischer Struktur, das Vorzeichen ihrer elektrostatischen Aufladung (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 $[\text{Pd}(\text{1,2,3,7,8-}\eta^5\text{-Octa-2,7-dien-1-yl})(\text{PR}_3)]^+$ -Komplexe (siehe Struktur; rosa Pd, rot O, orange P), bei denen es sich um die lange gesuchten Schlüsselintermediate in der Pd/ PR_3 -katalysierten Telomerisierung von Butadien handelt.

Nucleophile Addition

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

Facile Access to Key Reactive Intermediates in the Pd/ PR_3 -Catalyzed Telomerization of 1,3-Butadiene





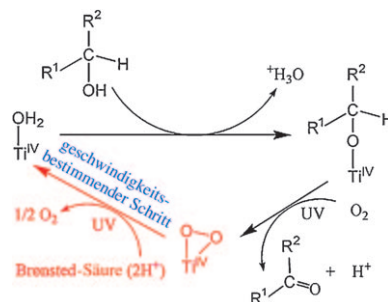
Heterogene Katalyse

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



Photocatalytic Aerobic Oxidation of
Alcohols on TiO_2 : The Acceleration Effect
of a Brønsted Acid

Schnell durch Säure: Auf 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.



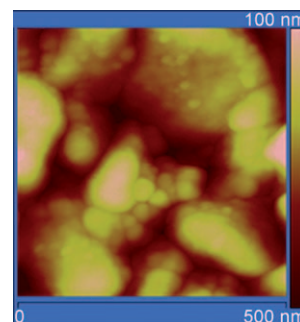
Plasmoneninduzierte Verstärkung

R. Solarzka, A. Królikowska,
J. Augustyński* ————— 8152–8155



Silver Nanoparticle Induced Photocurrent
Enhancement at WO_3 Photoanodes

Silberstreif am Solarhorizont: Schichten von Silber-Nanopartikeln, die in einem $1\ \mu\text{m}$ dicken halbleitenden 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 Anstieg der Photoströme, die bei der Wasserspaltung unter simuliertem Sonnenlicht an der WO_3 -Photoanode erzeugt werden.



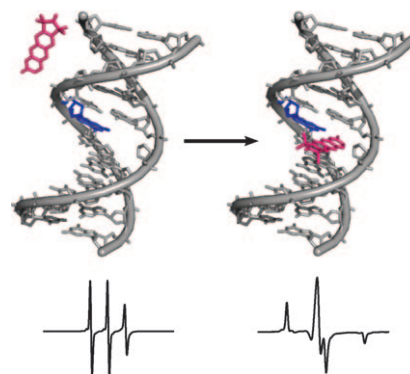
Nichtkovalente Spinmarkierung

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



Noncovalent and Site-Directed Spin
Labeling of Nucleic Acids

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



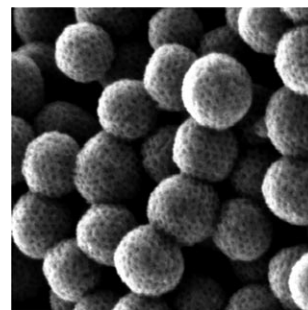
Mesoporöse Materialien

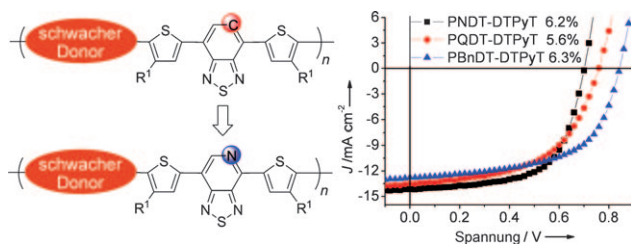
Y. Fang, D. Gu, Y. Zou, Z. X. Wu, F. Y. Li,
R. C. Che, Y. H. Deng, B. Tu,
D. Y. Zhao* ————— 8159–8163



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 Reagenzkonzentration 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.





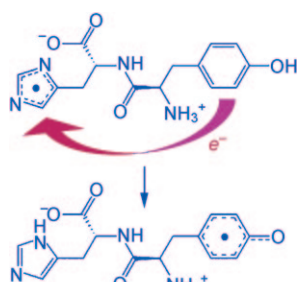
Lückenfüller: Polymere, die durch Austausch der Benzoleinheiten im Akzeptor 4,7-Dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazol (DTBT) gegen eine elektronenarme Pyridineinheit (DTPyT) erhalten wurden, zeigen eine kleinere Bandlücke als die

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

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

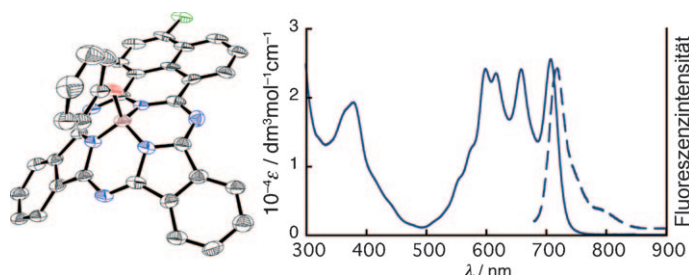


Anderweitig „unsichtbare“ Reaktionen des Histidylradikals ließen sich NMR-spektroskopisch durch die Detektion des Histidinsignals bei zeitaufösender chemisch induzierter dynamischer Kernpolarisation (CIDNP) verfolgen. Das Abklingen des His-CIDNP-Signals während der photochemischen Oxidation der Peptide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

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



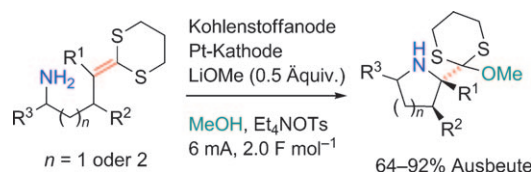
Bor im Zentrum: Ein neuartiges Subphthalocyanin-Analogon (siehe Struktur; Cl grün, O rot, N blau) enthält einen Sechsering anstelle eines Fünfrings. Seine ungewöhnlichen spektroskopischen

(siehe Bild) und elektrochemischen Eigenschaften gehen auf das konjugierte 14π-Elektronensystem mit Azaphenalen-Einheit zurück.

Subphthalocyanine

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

Subazaphenalenephthalocyanine: A Subphthalocyanine Analogue Bearing a Six-Membered Ring Unit



Unerwarteter Ringschluss: Die anodische Kupplung von Olefinen mit anhängenden Aminofunktionen unter Bildung von Prolin- und Pipecolinsäure-Derivaten mit quartärem α-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.

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



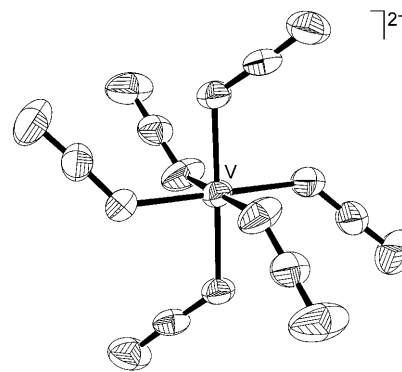
Vanadiumazide

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.

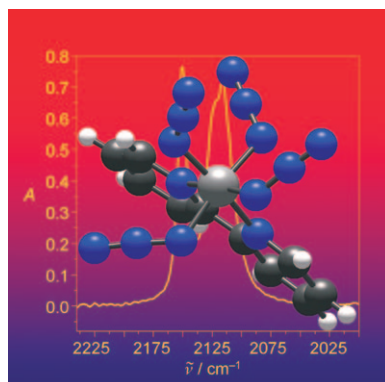


Siliciumazide

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 Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Carl 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 Wasserhärte 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.

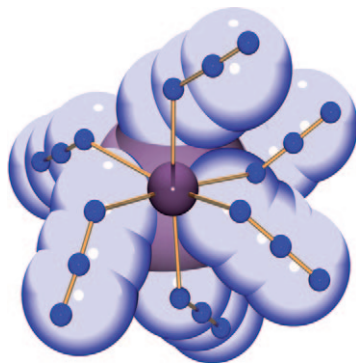
Lesen Sie mehr in Heft 43/1910

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

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 Iodzahlen 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 Iodzahlen statthaben solle.“ Veränderungen mussten schon damals, objektive Vorzüge hin oder her, den Beteiligten schmackhaft gemacht werden.

Lesen Sie mehr in Heft 44/1910

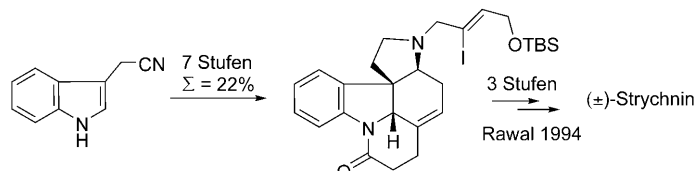
Mit einem Schlag gelangen die Synthese und vollständige Charakterisierung von drei binären Bismut(III)-aziden: $\text{Bi}^{\text{III}}(\text{N}_3)_3$, $[\text{Bi}^{\text{III}}(\text{N}_3)_4]^-$ und $[\text{Bi}^{\text{III}}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ (siehe Struktur; violett Bi, blau N). Damit ist ein offenes Kapitel der Hauptgruppenchemie abgeschlossen. $\text{Bi}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{THF}$ 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. Villinger,* A. Schulz* — 8190–8194

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



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 Sml_2 -induzierten Cyclisierungen unter Beweis ge-

stellt. Die Sml_2 -induzierte Ketyl-Aryl-Kupplungs/Acylierungs-Kaskade konnte auf die stereoselektive Cyclisierung weiterer Indolderivate zu polycyclischen Produkten übertragen werden.

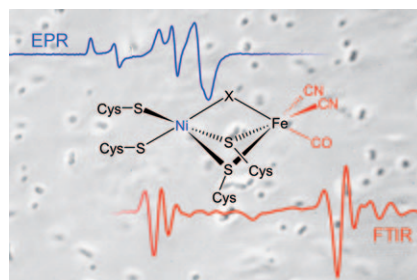
Naturstoffsynthese

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

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



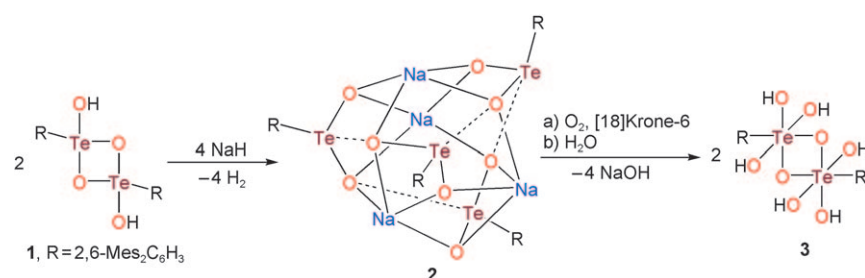
Ein klares Bild liefern EPR- und FTIR-spektroskopische In-situ-Untersuchungen der löslichen NAD^+ -reduzierenden $[\text{NiFe}]$ -Hydrogenase von *Ralstonia eutropha*: Das katalytische Zentrum liegt in intakten Zellen vornehmlich im intermediären $\text{Ni}_a\text{-C}$ -Zustand vor, der entweder reversibel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



Biokatalyse

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

Untersuchung des katalytischen Zentrums der O_2 -toleranten NAD^+ -reduzierenden $[\text{NiFe}]$ -Hydrogenase von *Ralstonia eutropha* H16 mit In-situ-EPR- und -FTIR-Spektroskopie



Zwei Schritte sind besser als einer: Die Ditellurinsäure **3** ist das erste Tellur-Analogon der Sulfon- und Selenonsäuren und wurde durch Oxidation des Telluridats **2** mit O_2 in Gegenwart von

$[\text{18}]$ Krone-6 erhalten. **2** wurde durch Umsetzung der Ditellurinsäure **1** mit NaH hergestellt. Die direkte Oxidation von **1** zu **3** mit starken Oxidationsmitteln wie H_2O_2 , KMnO_4 und NaIO_4 schlug fehl.

Tellursäuren

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

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



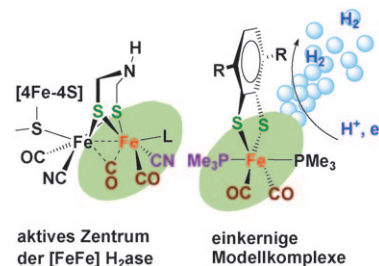
Bioanorganische Chemie

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



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

Wieviel Eisen wird benötigt? Die einkernigen Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(3,6\text{-R}_2\text{bdt})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$ (bdt = Benzoldithiolat; R = H, 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.

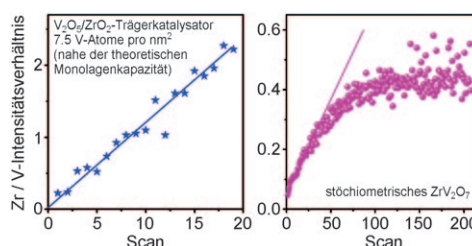


Oberflächenanalyse

S. V. Merzlikin, N. N. Tolkachev,
L. E. Briand, T. Strunskus, 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 VO_x - bzw. MoO_x -Spezies

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



Hintergrundinformationen sind unter www.angewandte.de erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter 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

Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften
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.

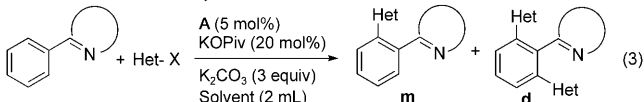
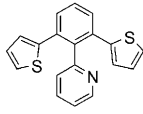
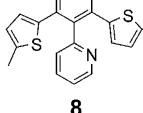
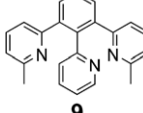
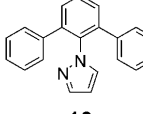
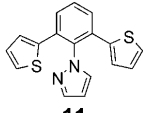
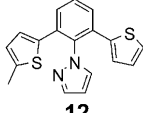
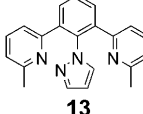
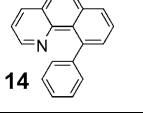
C–H Bond Functionalization in Water
Catalyzed by Carboxylato Ruthenium(II)
Systems

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.^[a]

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

[a] Heteroarylbenzene (0.5 mmol), **A** (5 mol%) KOPiv (20 mol%), K₂CO₃ (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 Zuskript (DOI: 10.1002/ange.201000934) enthält eine fehlerhafte Strukturformel. Die korrekte Version von Abbildung 5 ist hier gezeigt.

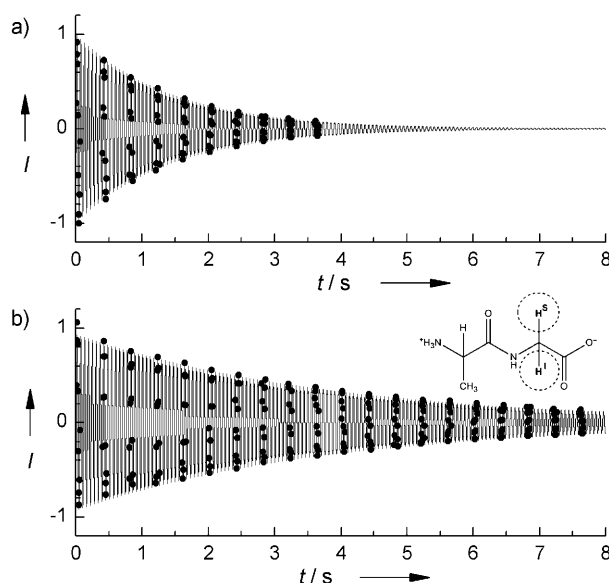
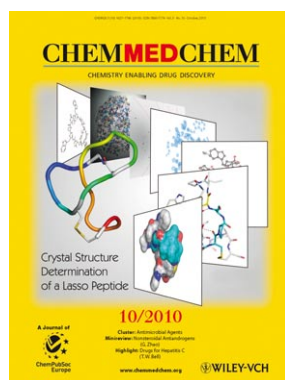


Figure 5. a) The decay of the long-lived coherence (LLC) involving the two protons H^I and H^S of glycine in L-Ala-Gly is affected by the presence of 2.5 mM TEMPO ($T_{LLC} = 1.43$ s). b) After addition of 30 mM sodium ascorbate, the lifetime ($T_{LLC} = 3.82$ s) is extended by a factor of 2.7. Both 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:



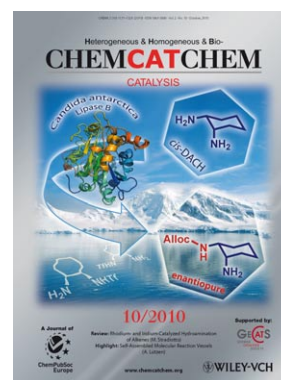
www.chemasianj.org



www.chemmedchem.org



www.chemsuschem.org



www.chemcatchem.org