



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

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

Pd/Au/FePt Core/Shell Nanoparticles

S.-Y. Moon, J.-S. Bae, E. Jeon, J.-W. Park*
Organic Sol-Gel Synthesis: Solution-Processable Microporous

Organic Networks

D. V. Esposito, S. T. Hunt, A. L. Stottlemeyer, K. D. Dobson,
B. E. McCandless, R. W. Birkmire, J. G. Chen*
Low-Cost Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Monolayer

Platinum on Tungsten Monocarbide (WC) Substrates

R. Matsui, K. Seto, K. Fujita, T. Suzuki, A. Nakazaki, S. Kobayashi
Unusually E-Selective Ring-Closing Metathesis to Form
Eight-Membered Rings

J. S. Chen, T. Zhu, C. M. Li, X. W. Lou*
Building Hematite Nanostructures Using Oriented Attachment

S. Sun, G. Zhang, D. Geng, Y. Chen, R. Li, M. Cai, X. Sun*
A Highly Durable Platinum Nanocatalyst for PEM Fuel Cells:

Multiaimed Starlike Nanowire Single Crystals

T. J. Hebdon, A. J. S. John, D. G. Gusev, W. Kaminsky, K. I. Goldberg,
D. M. Heinekey*
Preparation of a Dihydrogen Complex of Cobalt

Y. Zhang, G. M. Miyake, E. Y.-X. Chen*
Alane-Based Classical and Frustrated Lewis Pairs in Polymer

Synthesis: Rapid Polymerization of Methyl Methacrylate and
Naturally Renewable Methylene Butyrolactones to
High-Molecular-Weight Polymers

S. Vellalath, I. Čorić, B. List*
N-Phosphinyl Phosphoramido: A Chiral Brønsted Acid Motif for

the Direct Asymmetric N,O-Acetalization of Aldehydes



„Meine Lieblingsfächer in der Schule waren Chemie und
Physik.

Wenn ich morgens aufwache checke ich meine E-Mails ...“

Dies und mehr von und über Hsiang-Rong Tseng
finden Sie auf Seite 9220.

Autoren-Profile

Hsiang-Rong Tseng ————— 9220



J. Sauer



M. Drieß



C. N. R. Rao

Nachrichten

Liebig-Denkprobe:

J. Sauer ————— 9221

Alfred-Stock-Gedächtnispreis:

M. Drieß ————— 9221

August-Wilhelm-von-Hofmann-

Denkmünze: C. N. R. Rao ————— 9221

Nachrufe

Marc Julia (1922–2010)

J.-C. Chottard, J.-Y. Lallemand, D. Mansuy,
J.-N. Verpeaux ————— 9222–9223

Bücher

Silver in Organic Chemistry

Michael Harmata

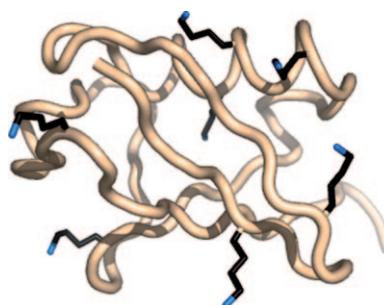
rezensiert von P. J. Pérez ————— 9224

Highlights

Proteinchemie

L. J. Martin, R. T. Raines* — 9226–9228

Carpe Diubiquitin



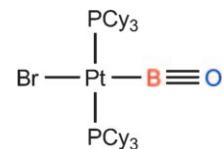
Viele Wege führen zum Ziel: Ubiquitinierungen verlaufen über die Bildung einer unüblichen Isopeptidbindung zwischen dem ϵ -Stickstoffatom eines Lysinrestes im Zielprotein und der C-terminalen Carboxygruppe von Ubiquitin. Mehrere komplementäre Syntheseansätze haben die Herstellung von Diubiquitinketten in Mengen ermöglicht, die für Struktur-Funktions-Analysen taugen, und fanden ihren Höhepunkt in der chemischen Totalsynthese aller sieben Diubiquitinketten.

Borchemie

S. A. Westcott* — 9229–9230

Chemie der Boroxide: Der Kreis schließt sich

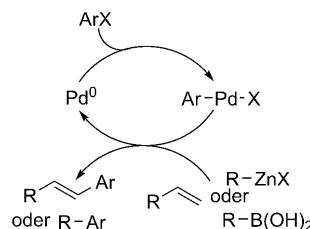
Niederkoordinierte Borzentren können durch Verwendung später Übergangsmetalle, z. B. eines Platin-Bisphosphan-Fragments, stabilisiert werden. $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ reagiert mit $\text{Br}_2\text{BOSiMe}_3$ zu *trans*- $[(\text{PCy}_3)_2\text{PtBr}(\text{BO})]$, das eine ungewöhnlich stabile $\text{B}\equiv\text{O}$ -Bindung enthält (siehe Bild, Cy = Cyclohexyl).



Nobelpreis für Chemie 2010

X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller* — 9231–9234

Vom Edelmetall zum Nobelpreis: Palladiumkatalysierte Kupplungen als Schlüsselmethode in der organischen Synthese



Brückenbauen: Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen von Arylhalogeniden und verwandten Verbindungen ermöglichen die schnelle und kontrollierte Synthese von wichtigen Kohlenstoffgerüsten (siehe Schema). Für ihre essentielle Rolle in der organischen Chemie wurden solche Reaktionen jetzt mit dem Nobelpreis für Chemie 2010 bedacht.

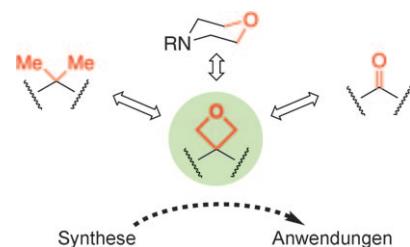
Kurzaufsätze

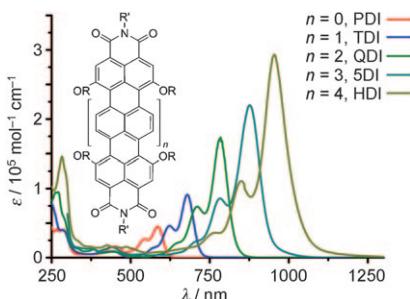
Oxetane

J. A. Burkhard, G. Wuitschik, M. Rogers-Evans,* K. Müller,* E. M. Carreira* — 9236–9251

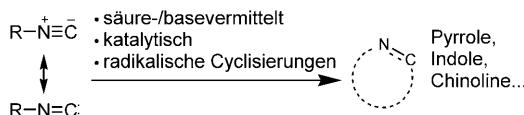
Oxetane als vielseitige Bausteine in der Wirkstoff-Forschung und Synthese

Klein, aber O-ho: In den letzten Jahren haben Oxetane bei Wirkstoff-Forschern und Synthetikern große Beachtung gefunden, da sich gezeigt hat, dass der Einbau einer Oxetaneinheit in das Molekülgerüst die Eigenschaften der Verbindung wesentlich verändern kann. Dieser Kurzaufsatzz fasst die Vorteile der Oxetane in der Wirkstoff-Forschung zusammen und beschreibt chemische Umwandlungen mit und zu Oxetanen.



Aufsätze

Farbe bekennen: Rylenefarbstoffe wie die im Bild zusammen mit ihren Absorptionspektronen gezeigten ($R = t\text{er}t\text{-Octylphenyl}$, $R' = \text{Diisopropylphenyl}$) zeichnen sich durch hohe Stabilität und Extinktionskoeffizienten aus. Dies hat dazu geführt, dass sie in den letzten Jahren eine neue Verwendung als funktionale Farbstoffe gefunden haben, die für komplexe Anwendungen in der Photonik, besonders für die Einzelmolekülspektroskopie, eingesetzt werden.



„Aromatische“ Verbindungen: Der unangenehme Geruch flüchtiger Isocyanide wird bei weitem durch die einzigartigen Eigenschaften der Isocyanatgruppe aufgewogen. Isocyanide wurden seit ihrer Entdeckung vor gut 150 Jahren vielfach in der

Synthese von Stickstoff-Heterocyclen eingesetzt. Abgesehen von den verschiedenen Mehrkomponentenprozessen werden viele Alternativen zum Aufbau solcher Ringsysteme aus Isocyaniden erläutert.

Rylenefarbstoffe

T. Weil,* T. Vosch, J. Hofkens,* K. Peneva, K. Müllen* — **9252–9278**

Rylenefarbstoffe als maßgeschneiderte Nanoemitter für die Photonik

Synthesemethoden

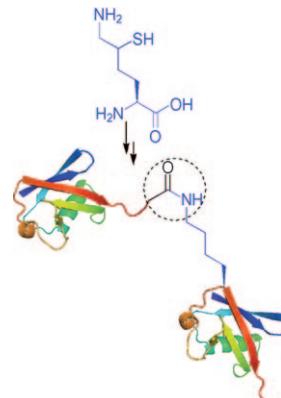
A. V. Lygin, A. de Meijere* — **9280–9311**

Isocyanide in der Synthese von Stickstoff-Heterocyclen

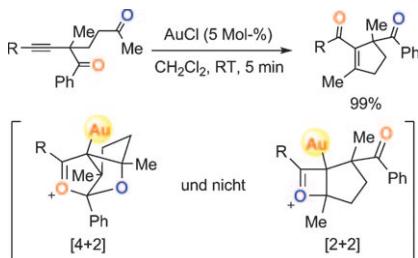
Zuschriften**Proteinsynthese**

K. S. A. Kumar, L. Spasser, L. A. Erlich, S. N. Bavikar, A. Brik* — **9312–9317**

Total Chemical Synthesis of Di-ubiquitin Chains



Wie man Ketten bildet zeigt ein allgemeiner und effektiver Weg zur chemischen Totalsynthese aller Diubiquitin-Ketten (siehe Bild). Das Verhalten der synthetisierten Ketten in Gegenwart von Isopeptidase T, einem Enzym, das die meisten nichtverankerten Polyubiquitine in vivo zerlegt, wurde untersucht.



[2+2] oder [4+2]? Mechanistische Studien zur Titelreaktion wurden mit Isotopenmarkierungsexperimenten und quantenchemischen Rechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion einem [4+2]-Pfad und nicht wie früher vorgeschlagen einem [2+2]-Pfad folgt (siehe Schema). Mehrere Substrate wurden in der Reaktion eingesetzt und die Produkte in guten Ausbeuten erhalten.

Gold-Katalyse

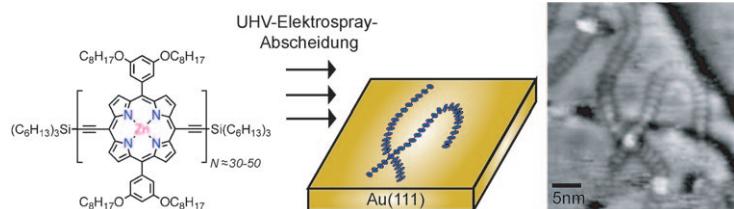
L.-P. Liu,* D. Malhotra, R. S. Paton, K. N. Houk,* G. B. Hammond* — **9318–9321**

The [4+2], not [2+2], Mechanism Occurs in the Gold-Catalyzed Intramolecular Oxygen Transfer Reaction of 2-Alkynyl-1,5-Diketones

Polymere auf Oberflächen

A. Saywell, J. K. Sprafke, L. J. Esdaile,
A. J. Britton, A. Rienzo, H. L. Anderson,
J. N. O'Shea, P. H. Beton* – **9322–9325**

Conformation and Packing of Porphyrin Polymer Chains Deposited Using Electrospray on a Gold Surface



Molekulares Wurmgeflecht: Porphyrinpolymere und -oligomere, die durch ein Elektrosprayverfahren auf einer Au(111)-Oberfläche abgeschieden wurden, nehmen eine Anordnung ein, in der sich die Ketten benachbarter Moleküle ver-

flechten. Obwohl das flexible Verhalten der Polymere zu scharfen Knicken und Überkreuzungen der Polymerstränge führt (siehe Schema), wird eine längere Korrelationslänge als bei solvatisierten Oligomeren beobachtet.

Lebende Polymerisation

J. Wei, W. Zhang, R. Wickham,
L. R. Sita* – **9326–9330**

Programmable Modulation of Co-monomer Relative Reactivities for Living Coordination Polymerization through Reversible Chain Transfer between „Tight“ and „Loose“ Ion Pairs

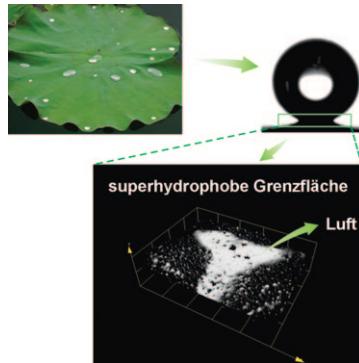
Nichts dem Zufall überlassen: Über den schnellen und reversiblen Austausch zwischen „festen“ und „lockerem“ Ionenpaaren wurden die relativen Reaktivitäten von Ethen und 1-Hexen oder Cyclopenten bei der lebenden Koordinations-Kettentransfer-Polymerisation moduliert. So konnten unterschiedliche Grade eines monodispersen Polyolefin-Copolymers, z. B. die gezeigten Poly(ethen-co-1-hexene), mit einem einzigen kationischen Übergangsmetallkatalysator erhalten werden.



Oberflächenchemie

C. Luo, H. Zheng, L. Wang, H. Fang, J. Hu,
C. Fan,* Y. Cao,* J. Wang* – **9331–9334**

Direct Three-Dimensional Imaging of the Buried Interfaces between Water and Superhydrophobic Surfaces



Luftkissen: Rastermikroskopie mit einem konfokalen Laser ergibt 3D-Bilder von Luft an unzugänglichen superhydrophoben Grenzflächen (helles Gebiet im Bild). Zwei hydrophobe Zustände – der Wenzel- und der Cassie-Zustand – wurden auf diese Weise quantitativ erfasst. Das 10 µm dicke Luftkissen senkt die Wasserdadhäsion dermaßen, dass Wassertropfen von der Oberfläche abperlen und dort befindliche Verunreinigungen forttragen (Selbstreinigungseffekt).

Brennstoffzellen

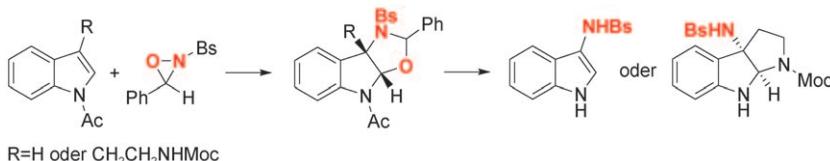
C.-H. Cui, H.-H. Li, J.-W. Yu, M.-R. Gao,
S.-H. Yu* – **9335–9338**

Ternary Heterostructured Nanoparticle Tubes: A Dual Catalyst and Its Synergistic Enhancement Effects for O₂/H₂O₂ Reduction



Gemischte Röhrchen: Ein neuartiger tragerfreier PdAuCu-Nanopartikel-Katalysator wurde synthetisiert (siehe TEM-Bild und Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie). Der Einbau von Au in das PdCu-System wirkte sich positiv

auf die Resultate der Sauerstoffreduktion (ORR) und der H₂O₂-Reduktion aus. Der Ansatz ist vielversprechend für die Entwicklung leistungsstarker Brennstoffzellen mit gasförmigem/flüssigem Oxidationsmittel.



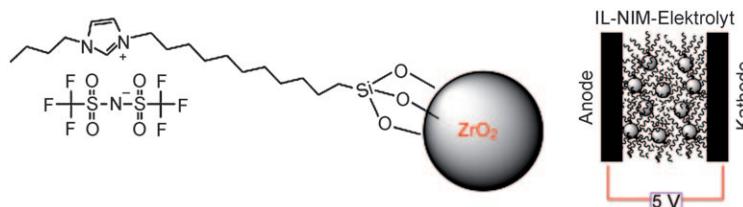
Das Kerngeschäft im Blick: Eine hoch regioselektive Kupfer(II)-katalysierte Oxyaminierung von *N*-Acylindolen mit Oxaziridinen führte zu Aminalen, die in einem einzigen Schritt in 3-Aminoindole und 3-Aminopyrroloindoline umgewan-

delt wurden (siehe Schema). Mit einer chiralen *N*-Acyl-Gruppe konnte die Kernstruktur einiger faszinierender Pyrroloindolin-Alkaloide mit 91% *ee* aufgebaut werden Bs = Benzolsulfonyl, Moc = Methoxycarbonyl.

Indol-Oxidation

T. Benkovics, I. A. Guzel,
T. P. Yoon* **9339–9343**

Oxaziridine-Mediated Oxyamination of Indoles: An Approach to 3-Aminoindoles and Enantiomerically Enriched 3-Aminopyrroloindolines



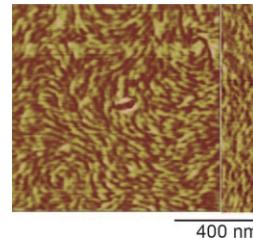
Lösungsmittelfreie Elektrolyte wurden durch Verankern von ionisch-flüssigen Molekülen (ILs) an „harte“ anorganische ZrO_2 -Nanostrukturen erzeugt (siehe Bild; NIM = nanoskaliges ionisches Material). Die hybriden Fluide zeigen exzellente

thermische und Redoxstabilitäten, gute Lithiumtransferzahlen, lang anhaltende Grenzflächenstabilität in Gegenwart einer Lithiumanode und, nach Dotieren mit einem Lithiumsalz, brauchbare ionische Leitfähigkeiten.

Lithiumionenbatterien

S. S. Moganty, N. Jayaprakash,
J. L. Nugent, J. Shen,
L. A. Archer* **9344–9347**

Ionic-Liquid-Tethered Nanoparticles: Hybrid Electrolytes

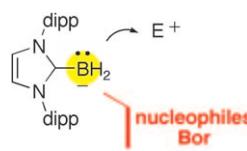


Einmal um den Block: Ein Blockcopolymer enthält regioreguläres Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) und ein Azobenzol-haltiges Flüssigkristallpolymer (SCLCP) in der Seitenkette. Weil die Klärtemperatur des SCLCP-Blocks über der Schmelztemperatur von P3HT liegt, können die Oberflächen- und lichtinduzierte Ausrichtung von Mesogenen im SCLCP-Block zur Anordnung streifenförmiger P3HT-Nanodomänen genutzt werden (siehe Phasenkontrast-AFM-Bild).

Blockcopolymere

D. Han, X. Tong, Y. Zhao,
Y. Zhao* **9348–9351**

Block Copolymers Comprising π -Conjugated and Liquid Crystalline Subunits: Induction of Macroscopic Nanodomain Orientation



Niedervalente Borverbindung: Die im Titel genannte NHC-Bor-Verbindung wurde durch Reduktion erhalten und ließ sich durch Elektrophile unter Bildung neuer substituierter NHC-Borane abfangen (siehe Schema; dipp = 2,6-Diisopropylphenyl). Die Entdeckung dieser durch ein NHC stabilisierten niedervalenten Borspezies erweitert die Bandbreite der NHC-Boran-Chemie.

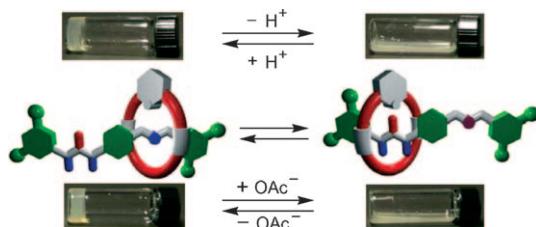
N-heterocyclische Carbene

J. Monot, A. Solov'yev, H. Bonin-Dubarle,
É. Derat, D. P. Curran,* M. Robert,
L. Fensterbank,* M. Malacria,*
E. Lacôte* **9352–9355**

Generation and Reactions of an Unsubstituted N-Heterocyclic Carbene Boryl Anion

Molekulare Erkennung

S.-Y. Hsueh, C.-T. Kuo, T.-W. Lu, C.-C. Lai,
Y.-H. Liu, H.-F. Hsu, S.-M. Peng,
C.-h. Chen,* S.-H. Chiu* — **9356–9359**



Acid/Base- and Anion-Controllable Organogels Formed From a Urea-Based Molecular Switch

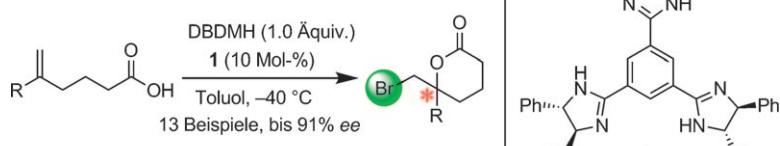
Gel-Sol-Übergänge eines [2]Rotaxan-Gelators werden über die Zugänglichkeit der Harnstoff-Bindestelle (Wasserstoffbrückendonator) und die Orientierung der C=O-Gruppen (Wasserstoffbrückenakzeptor) im Makrocyclus mit Ethylen-

glycolteil gesteuert (siehe Bild; N blau, O und Makrocyclus rot, Phenylgruppen grün). Lösungen des Rotaxans in 1-Pentanol können durch Säure/Base-Zusatz oder durch Anionenaustausch reversibel zwischen Sol- und Gelzustand wechseln.

Organokatalyse

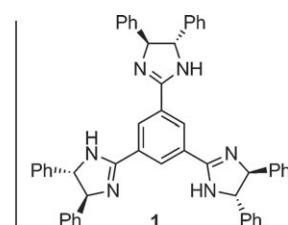
K. Murai, T. Matsushita, A. Nakamura,
S. Fukushima, M. Shimura,
H. Fujioka* — **9360–9363**

Asymmetric Bromolactonization Catalyzed by a C₃-Symmetric Chiral Trisimidazoline



Ein produktives Team: In einer enantioselektiven organokatalytischen Bromlactonisierung von 5-substituierten Hex-5-ensäuren (siehe Schema) scheint die Bildung eines Ionenpaares durch Wechselwirkung des Trisimidazolinkatalysators **1**

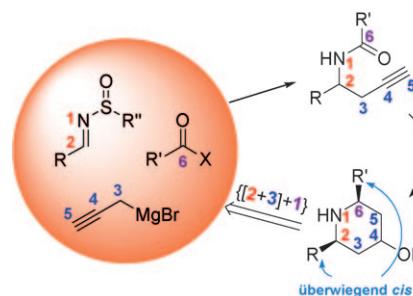
mit dem Substrat sowohl eine chirale Umgebung zu erzeugen als auch die Cyclisierung durch Aktivierung der Carbonsäure zu begünstigen. DBDMH = 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin.



Stickstoffheterocyclen

L. Cui, C. Li, L. Zhang* — **9364–9367**

A Modular, Efficient, and Stereoselective Synthesis of Substituted Piperidin-4-ols

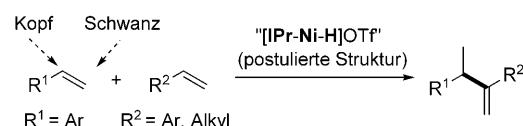


Durch goldkatalysierte Cyclisierung gefolgt von chemoselektiver Reduktion und spontaner Ferrier-Umlagerung gelingt die Synthese von Piperidin-4-olen im Eintopfverfahren. Das Verfahren, das durch eine große Substratbreite und einen hoch diastereoselektiven Ringschluss besticht, wurde in der sechsstufigen enantioselektiven Synthese von (+)-Subcosin II angewendet.

Olefinierungen

C.-Y. Ho,* L. He — **9368–9372**

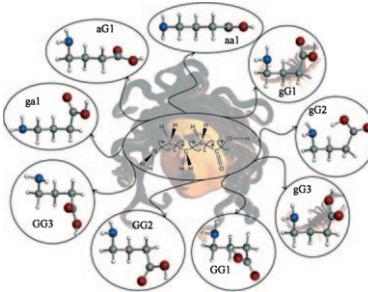
Catalytic Intermolecular Tail-to-Tail Hydroalkenylation of Styrenes with α Olefins: Regioselective Migratory Insertion Controlled by a Nickel/N-Heterocyclic Carbene



Intakter Orientierungssinn: Die erste hoch selektive intermolekulare Hydroalkenylierung unter Schwanz-Schwanz-Verknüpfung von zwei leicht zugänglichen monosubstituierten Alkenen in einem Schritt (siehe Schema; IPr = 1,3-Bis(2,6-

diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) wird vermutlich durch [(IPr)NiH]OTf katalysiert. Das Verfahren setzt übliche α -Olefine mit unterschiedlichen Strukturen um, die sich bei anderen Methoden nicht als Substrate eignen.

Die neun Konformere des Neurotransmitters γ -Aminobuttersäure (GABA), die in der Gasphase identifiziert wurden, dienen als Grundlage bei der Zuweisung einer Form für GABA. Eine $n \rightarrow \pi^*$ -Wechselwirkung entlang der Bürgi-Dunitz-Trajektorie der nucleophilen Addition scheint für die Stabilisierung zweier Konformere von Bedeutung zu sein (gG1 und gG3 im Bild).

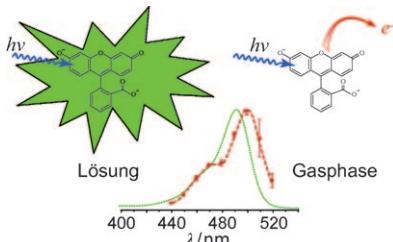


Konformationen in der Gasphase

S. Blanco, J. C. López,* S. Mata,
J. L. Alonso _____ 9373–9378



Conformations of γ -Aminobutyric Acid (GABA): The Role of the $n \rightarrow \pi^*$ Interaction



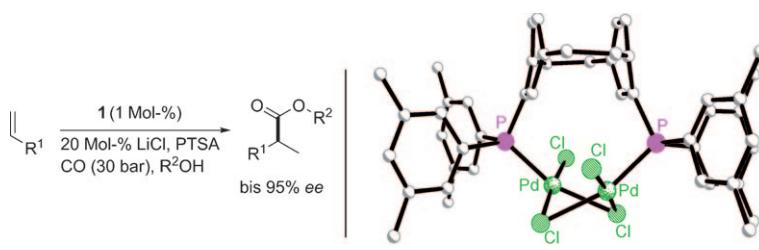
Nicht so helle: Ionenfallen-Massenspektrometrie in Verbindung mit optischer Anregung und Detektion wird für die Erforschung der spektroskopischen Eigenschaften des Kations, des Monoanions und des Dianions von Fluorescein in der Gasphase eingesetzt. Das Dianion, das in Lösung als Standard für die Fluoreszenzquantenausbeuten verwendet wird, fluoresziert in Abwesenheit eines Lösungsmittels kaum (siehe Bild), da in der Gasphase die Abgabe eines Elektrons der bevorzugte Desaktivierungspfad ist.

Spektroskopie

P. D. McQueen, S. Sagoo, H. Yao,
R. A. Jockusch* _____ 9379–9382



On the Intrinsic Photophysics of Fluorescein



Palladium hoch zwei: Neuartige dimere Palladiumkatalysatoren wie **1** mit einem planar-chiralen Diphosphan als Brückengeliganden vermitteln die hoch enantioselektive Hydroxycarbonylierung von Alkenen – eine Reaktion, die sich bisher als problematisch erwiesen hat. PTSA = *para*-Toluolsulfosäure.

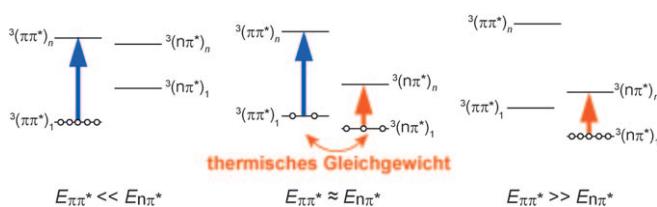
tive Hydroxycarbonylierung von Alkenen – eine Reaktion, die sich bisher als problematisch erwiesen hat. PTSA = *para*-Toluolsulfosäure.

Enantioselektive Carbonylierung

T. M. Konrad, J. A. Fuentes,
A. M. Z. Slawin,
M. L. Clarke* _____ 9383–9386



Highly Enantioselective Hydroxycarbonylation and Alkoxy carbonylation of Alkenes using Dipalladium Complexes as Precatalysts



Im Gleichgewicht: Die niedrig liegenden $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Tripletztzustände substituierter Acetophenone wurden mit zeitauflösender Nahinfrarotspektroskopie direkt beobachtet. Die effektiven Reaktivitäten der $\pi\pi^*$ - T_1 -Zustände von Aceto-

phenonen ergeben sich aus der thermischen Besetzung der höheren $n\pi^*$ - T_2 -Zustände. Die T_1 - und T_2 -Zustände der Acetophenone befinden sich im thermischen Gleichgewicht.

Photochemie

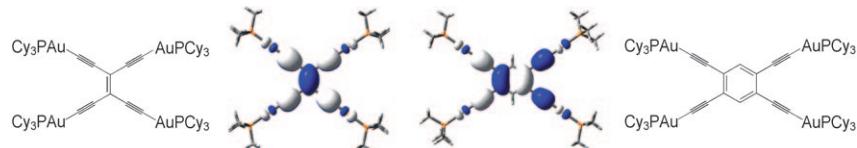
S. Yabumoto, S. Shigeto,* Y.-P. Lee,
H. Hamaguchi* _____ 9387–9391



Ordering, Interaction, and Reactivity of the Low-Lying $n\pi^*$ and $\pi\pi^*$ Excited Triplet States of Acetophenone Derivatives

Photophysik

G. S. M. Tong,* P. K. Chow,
C.-M. Che* **9392–9395**



- Where is the Heavy-Atom Effect? Role of the Central Ligand in Tetragold(I) Ethynyl Complexes

Zentrale Bedeutung: Der Schweratom-Effekt bestimmt nicht als einziger Faktor die Effizienz des Intersystem-Crossings und die Geschwindigkeit des stahlenden Zerfalls von Triplettzuständen. Experimente und Rechnungen stellen die ent-

scheidende Bedeutung des Brückenliganden für die Lumineszenzeigenschaften von Tetra(gold(I)-ethynyl)-Komplexen heraus (siehe Strukturen und Darstellungen der höchsten besetzten Molekülorbitalen).

Heterocyclensynthese

W. Yao, L. Pan, Y. Zhang, G. Wang,
X. Wang, C. Ma* **9396–9400**



- Three-Component Assembly and Divergent Ring-Expansion Cascades of Functionalized 2-Iminooxetanes

Eine Cu^I-katalysierte Mehrkomponentenreaktion verknüpft aromatische Alkine, *p*-Toluolsulfonylazid und aromatische 2-Oxobut-3-enoate zu den funktionalisierten 2-Iminooxetanen **I**, die selektiv in

zweierlei fünfgliedrige Stickstoffheterocyclen umgewandelt werden konnten (siehe Schema; Tf = Trifluormethansulfonyl; R = Et, iPr).

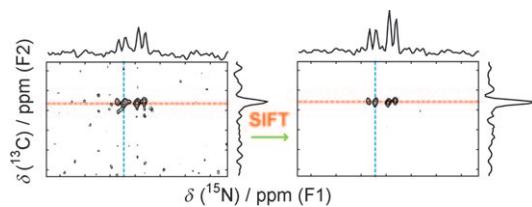
VIP Festkörper-NMR-Spektroskopie

Y. Matsuki, M. T. Eddy, R. G. Griffin,
J. Herzfeld* **9401–9404**

- Rapid 3D MAS NMR Spectroscopy at Critical Sensitivity

Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie mit stichprobenhafter Datenaufnahme (non-uniform sampling, NUS) eignet sich auch für die wenig empfindliche MAS-NMR-Spektroskopie von Biomakromolekülen. Durch Spektroskopie unter

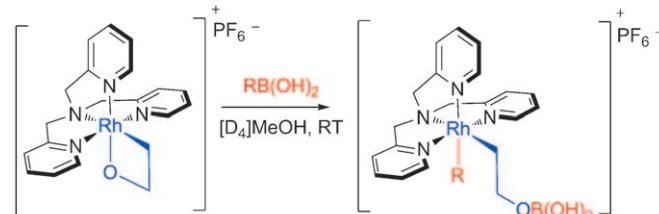
Integration der Information aus Frequenz- und Zeitdomäne (SIFT) können 3D-MAS-NMR-Experimente ohne Verlust an Empfindlichkeit und Auflösung deutlich schneller ausgeführt werden (3.4-fach im Beispiel).



Olefinfunktionalisierung

A. Dauth, J. A. Love* **9405–9410**

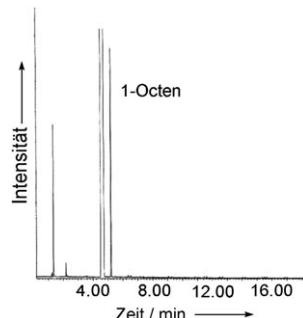
- Strategy Towards Olefin Carbohydroxylation: Transmetalation of 2-Rhodaoxetanes with Organoboron Nucleophiles



Der erste Schritt ist getan: Ein 2-Rhodaoxetan geht eine effiziente Transmetalierung mit zahlreichen funktionalisierten Aryl- und Alkenylboronsäuren ein (siehe Schema). Der Prozess ist mit diversen

funktionalen Gruppen verträglich und bildet den ersten Schritt in einer postulierten katalytischen oxidativen Oleinfunktionalisierung.

Und die magische Zahl ist ... 4! Eine große Menge an oligomerfreiem 1-Octen (99.9%) wurde aus Ethylen bei der Bildung von Polyethylenwachs mithilfe eines Chromkatalysators erhalten (siehe GC-MS-Chromatogramm; die drei weiteren wesentlichen Signale stammen von Methanol (zum Abbrechen der Reaktion), Ethylacetat (Nadelreinigungsmittel) und Toluol (Solvans)).



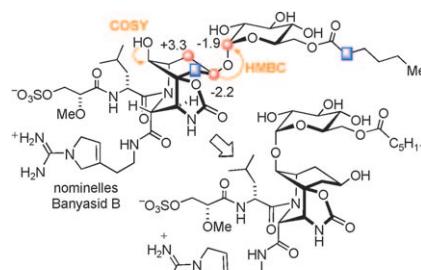
Katalysatordesign

S. Licciulli, I. Thapa, K. Albahily,
I. Korobkov, S. Gambarotta,*
R. Duchateau,* R. Chevalier,
K. Schuhé _____ 9411–9414

Towards Selective Ethylene
Tetramerization



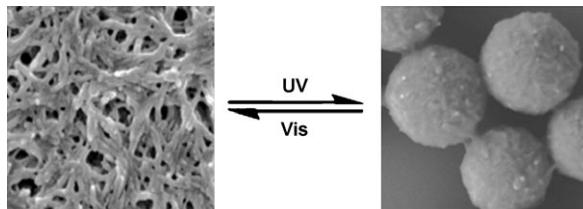
Die Totalsynthese von tripeptidischem nominellem Banyasid B beruht auf ungewöhnlichen Verfahren zur Bildung von Peptidbindungen. Ein wichtiges Ergebnis dieser Synthesen ist ein Vorschlag für die revidierte Struktur von natürlichem Banyasid B, in dem das Glycosid über die axiale OH-Gruppe an C9 mit dem Abn-Teil verknüpft ist, und nicht über C7 wie in nominellem Banyasid B.



Naturstoffsynthesen

C. S. Schindler, L. Bertschi,
E. M. Carreira* _____ 9415–9418

Total Synthesis of Nominal Banyaside B:
Structural Revision of the Glycosylation Site



Licht und Form: Ein tensidverkapseltes Polyoxometallat (POM) mit organischen Seitenketten wurde synthetisiert, indem photoresponsive Azobenzolgruppen an einen Anderson-POM-Cluster angeknüpft

wurden. Diese Hybridkomplexe ändern bei Bestrahlung infolge einer Photoisomerisierung ihre Form, was zu reversiblen Morphologieänderungen ihrer Aggregate führt.

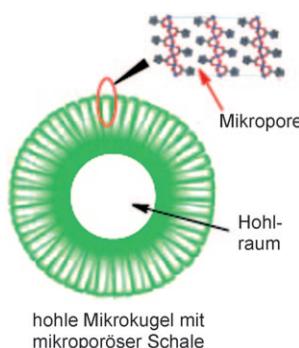
Polyoxometallate

Y. Yan, H. Wang, B. Li, G. Hou, Z. Yin,
L. Wu,* V. W. W. Yam _____ 9419–9422

Smart Self-Assemblies Based on a Surfactant-Encapsulated Photoresponsive Polyoxometalate Complex



Löchrige Kugeln: Hohle Mikrokugeln aus einem Ferrocenyl-Koordinationspolymer, die eine mikroporöse Schale haben (siehe Bild), wurden auf einfache und templat-freie Weise hergestellt. Eine Ostwald-Reifung bewirkt die Bildung von Hohlräumen. Die hierarchisch hohlen Mikrokugeln könnten Anwendung in der Katalyse, dem Wirkstofftransport und der Wasser-stoffspeicherung finden.



Hohle Mikrokugeln

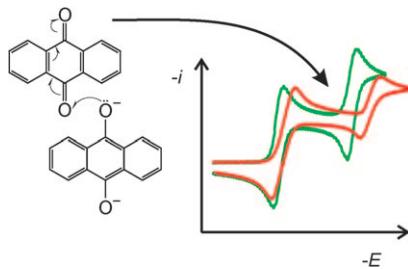
J. Huo, L. Wang,* E. Irran, H. J. Yu,
J. M. Gao, D. S. Fan, B. Li, J. J. Wang,
W. B. Ding, A. M. Amin, C. Li,
L. Ma _____ 9423–9427

Hollow Ferrocenyl Coordination Polymer Microspheres with Micropores in Shells Prepared by Ostwald Ripening



Voltammetrie

S. R. Belding, J. G. Limon-Petersen,
E. J. F. Dickinson,
R. G. Compton* — 9428–9431

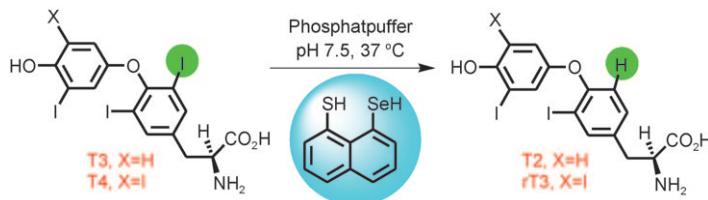


Weniger ist mehr: Voltammetrische Messungen in partieller oder vollständiger Abwesenheit von Zusatzelektrolyt können mehr kinetische und mechanistische Informationen liefern als Voltammetrie mit Elektrolytzusatz. So lässt sich zeigen, dass die Komproportionierung von Anthrachinon und des Anthrachinon-Dianions in Acetonitril diffusionskontrolliert abläuft – ein Befund, den herkömmliche Voltammetrie nicht aufzudecken vermag.

Enzymmimetika

D. Manna, G. Mugesh* — 9432–9435

A Chemical Model for the Inner-Ring Deiodination of Thyroxine by Iodothyronine Deiodinase



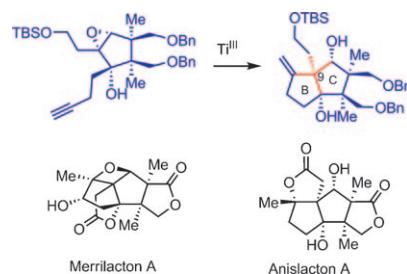
Auf S kommt es an: Das vorgestellte chemische Modell für die Entiodierung des inneren Rings von Thyroxin (T4) und 3,5,3'-Triiodthyronin (T3) durch Iodothyronin-Deiodinase (siehe Schema) unterstreicht die Bedeutung einer in Nachbar-

schaft zum Selenatom eingebauten Thiolgruppe. Die effektive Iodentfernung bei T4 spricht dafür, dass für die Reaktion keine Enol-Keto-Tautomerie erforderlich ist.

Naturstoffe

L. Shi, K. Meyer,
M. F. Greaney* — 9436–9439

Synthesis of (\pm)-Merrilactone A and (\pm)-Anislactone A

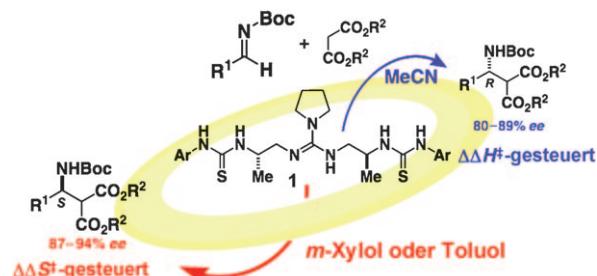


Eine gemeinsame Route führte zu einer kurzen Synthese der Sesquiterpene Merrilacton A und Anislacton A. Eine reduktive Epoxid-Spaltung mit Ti^{III} und eine radikalische Cyclisierung wurden genutzt, um das quartäre C9-Zentrum im Kern des BC-Bicyclus einzurichten. Selektive Lactonisierungssequenzen legen dann regiodivergente Pfade zum Merrilacton A (formale Synthese) und zum Anislacton A (Totalsynthese) fest.

Synthesemethoden

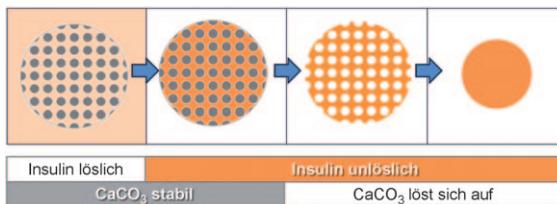
Y. Sohtome,* S. Tanaka,
K. Takada, T. Yamaguchi,
K. Nagasawa* — 9440–9443

Solvent-Dependent Enantiodivergent Mannich-Type Reaction: Utilizing a Conformationally Flexible Guanidine/Bisthiourea Organocatalyst



Beachte das Medium: Malonate und *tert*-Butoxycarbonyl(Boc)-geschützte Imine reagieren in Gegenwart des flexiblen Katalysators **1** je nach Lösungsmittel zu

den S- oder R-Addukten. Eine kinetische Analyse dieser enantiodivergenten Organokatalyse erklärt das Verhalten mit einer Enthalpie-Entropie-Kompensation.



Monodisperse Proteinkügelchen lassen sich an porösen CaCO_3 -Mikrotemplaten aufbauen (siehe Bild; CaCO_3 grau, Insulin orange). Beim Wechsel von pH 9.0 zu pH 5.0 scheidet sich das Insulin-Modell-

protein ab, und die CaCO_3 -Template zerfallen. Die Methode kommt ohne Additive aus und benötigt milde Bedingungen sowie minimale Verarbeitungsschritte.

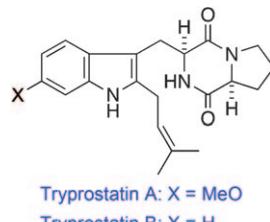
Proteinmikrokügelchen

D. V. Volodkin,* R. von Klitzing,
H. Möhwald _____ 9444–9447

Pure Protein Microspheres by Calcium Carbonate Templating



Gezähmte Radikale: Die Entwicklung verlässlicher Bedingungen für die radikalvermittelte Bildung von Indolen führte zur effizienten Synthese der Tryprostatine A und B. Mit dem Radikalstarter 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) gelang die radikalische Cyclisierung schon bei 30 °C, sodass die Bildung von Nebenprodukten unterdrückt war.



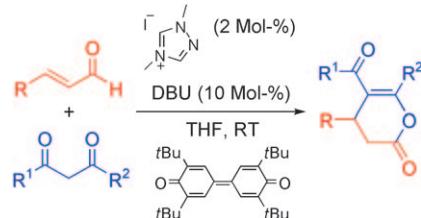
Naturstoffsynthese

T. Yamakawa, E. Ideue, J. Shimokawa,
T. Fukuyama* _____ 9448–9451

Total Synthesis of Tryprostatins A and B



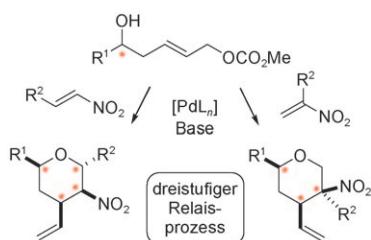
Oxidative Carbenkatalyse kehrt über zwei aufeinanderfolgende Umpolungsreaktionen die Reaktivität der β -Position in α,β -ungesättigten Aldehyden um: von der typischen elektrophilen zur nukleophilen und wieder zur elektrophilen. Die redoxaktivierten Michael-Akzeptoren sind in β -Position reaktiver als die Aldehyde. Mit β -Dicarbonylverbindungen entstehen unter milden Bedingungen Dihydropyranone in guten bis exzellenten Ausbeuten.



Organokatalyse

S. De Sarkar, A. Studer* _____ 9452–9455

NHC-katalysierte Michael-Additionen an α,β -ungesättigte Aldehyde unter Redoxaktivierung



Eine neuartige Dominosequenz ermöglicht den raschen Aufbau von mehrfach substituierten Tetrahydropyranen. Der sequentielle Eintopfprozess erzeugt bis zu drei neue stereogene Zentren, einschließlich eines vierfach substituierten Kohlenstoffzentrums, in besonders kurzer und konvergenter Weise aus einfachen Ausgangsmaterialien.

Dominoreaktionen

L. Wang, P. Li, D. Menche* _____ 9456–9460

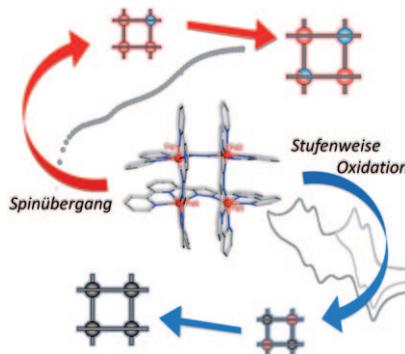
Kurze Synthese von Tetrahydropyranen durch eine Oxa-Michael-Tsuji-Trost-Tandemreaktion



Molekulare Schalter

B. Schneider, S. Demeshko, S. Dechert,
F. Meyer* **9461 – 9464**

- Ein zweifach schaltender multistabiler Fe₄-Gitterkomplex mit stufenweisen Spin- und Redoxübergängen



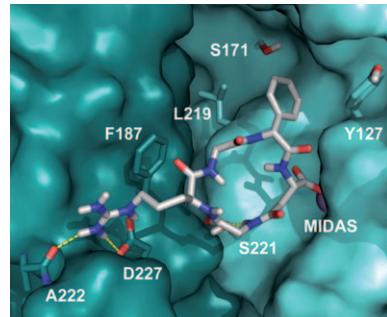
In orthogonaler Weise lässt sich ein multistabiler [2 × 2]-Fe₄-Gitterkomplex (siehe Struktur) durch Spin-Crossover und sequentielle Redoxprozesse schalten. Bei Oxidation schaltet die magnetische Kopplung von antiferromagnetisch zu ferromagnetisch. Der [HS-LS-HS-LS]-Fe^{II}₄-Zustand und die [Fe^{II}₂Fe^{III}₂]-Form sind jeweils zweifach entartet, mit diagonal gegenüberliegender Anordnung gleicher Zentren, was dieses System interessant für zelluläre Quantenautomaten macht.

Peptidische Inhibitoren

A. O. Frank, E. Otto, C. Mas-Moruno,
H. B. Schiller, L. Marinelli, S. Cosconati,
A. Bochen, D. Vossmeier, G. Zahn,
R. Stragies, E. Novellino,
H. Kessler* **9465 – 9468**

- Konformative Kontrolle über Integrin-Subtyp-Selektivitäten in isoDGR-Peptidmotiven: ein biologischer Schalter

Die Umlagerung von Asparagin zu Isoaspartat (*isoD*) ist verantwortlich für die Desaktivierung zahlreicher Proteine. Allerdings bindet das *isoDGR*-Motiv in dem konformativ eingeschränkten cyclischen Peptid selektiv an das α5β1-Integrin (siehe Docking-Modell) und hat eine dem Antikrebsmittel Cilengitid vergleichbar starke Affinität für dieses Integrin.



DOI: 10.1002/ange.201006406

Vor 50 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.

Richard Kuhn feierte vor 50 Jahren seinen 60. Geburtstag, und aus diesem Anlass wurde ihm ein Heft der *Angewandten Chemie* gewidmet. Nicht verwunderlich also, dass sich mehrere der Aufsätze im Heft mit Carotinoiden beschäftigen oder, wie der von Windaus-Schüler Hans Herloff Inhoffen, mit Vitamin D: Für seine Arbeiten zu diesen Themen wurde Kuhn 1938 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Ein völlig anderes Gebiet, die röntgenographische Konformationsbestimmung von Cycloalkanen, wird im Aufsatz von Jack Dunitz und Vladimir Prelog diskutiert. Bemerkenswerterweise veröffentlichte Dunitz auch 2010 noch eine Zuschrift in der *Angewandten Chemie* (zur Struktur der D-Ribose); auf eine derart lange Zeit

als Autor der Zeitschrift können wohl nur wenige andere zurückblicken.

Die Verleihung des Nobelpreises hatte E.O. Fischer, im selben Heft mit der Zuschrift „Ein Cyclohexadienyl-eisen-tricarbonyl-Kation“ vertreten, damals noch vor sich (1973). Die Anreicherung von Uran aus Meerwasser auf das 100.000-fache diskutieren Bayer und Fiedler, ein Verfahren, das sich zur Urangewinnung anscheinend ebenso wenig durchsetzen konnte wie zuvor Fritz Habers Projekt zur Goldgewinnung aus Meerwasser.

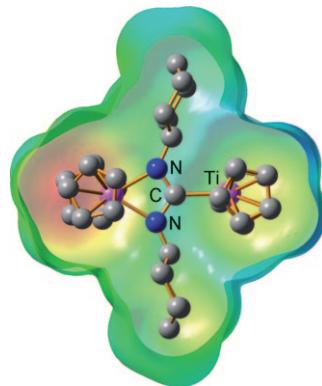
Beim Internationalen Symposium über die Chemie der Naturstoffe, das im August 1960 in Melbourne stattfand, berichtete Henry Rapoport, wie den

Versammlungsberichten zu entnehmen ist, über das in der medizinischen Forschung bedeutsame, neurotoxische Saxitoxin. Er vermutete, dass Saxitoxin eine Purinsubstruktur aufweist, doch dauerte es noch einige Jahre, bis dies bestätigt werden konnte.

In der Rundschau wird die „erste Synthese eines Catenans“ durch E. Wasserman erwähnt. Da jedoch kein Massenspektrum des durch Acyloinkondensation erhaltenen Produkts aufgenommen wurde, wurde dieses Ergebnis später nicht von allen Forschern auf dem Gebiet anerkannt.

Lesen Sie mehr in Heft 23, 1960

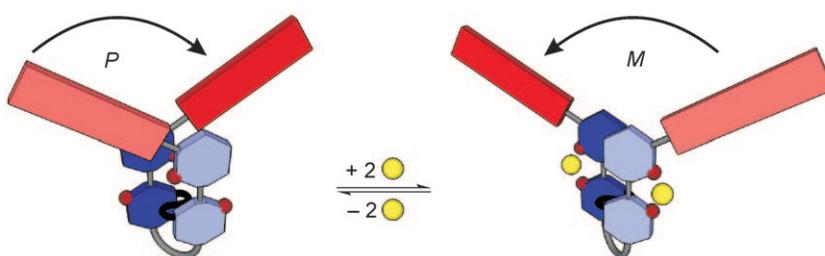
Carben oder doch kein Carben? Durch den Einsatz von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ (Cp =Cyclopentadienyl) als Reduktionsmittel wie auch als Abfangreagens gelang es, in der Reaktion mit $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$ einen ungewöhnlichen, paramagnetischen Titanocen(III)-Carben-ähnlichen Komplex zu isolieren. Dieser Dimetallkomplex verfügt über die Topologie eines viergliedrigen NHC-Komplexes (NHC=N-heterocyclisches Carben) mit Ti^{III} als Teil des Heterocyclus (siehe Struktur).



Titanocen-Carben

O. Theilmann, M. Ruhmann, A. Villinger,
A. Schulz,* W. W. Seidel, K. Kaleta,
T. Beweries, P. Arndt,
U. Rosenthal* **9469–9473**

$[\text{Cp}_2\text{Ti}^{III}(\text{NCy})_2\text{C-Ti}^{III}\text{Cp}_2]$: ein transienter Titanocen-Carben-komplex?



Wie ein Uhrpendel können die Arme des skizzierten Chiralitätspendels vollständig und reversibel hin und her bewegt werden, wobei jedesmal die Konfiguration voll-

ständig invertiert wird: $P \rightarrow M$ beim Hinpendeln und $M \rightarrow P$ beim Rückpendeln (gelb: zweiwertiges Metallion).



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



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

Angewandte

WILEY
InterScience®
DISCOVER SOMETHING GREAT

„Hot Papers“ werden von der Redaktion wegen ihrer Bedeutung für ein aktuelles Gebiet der Chemie ausgewählt. Eine Vorschau mit den Inhaltsverzeichniseinträgen dieser Artikel finden Sie auf der Homepage der *Angewandten Chemie* unter www.angewandte.de in Wiley InterScience.

Alle Beiträge in der *Angewandten Chemie* erscheinen online mehrere Wochen vor dem gedruckten Heft. Sie finden Sie unter dem Link „EarlyView“ auf der Angewandten-Homepage in Wiley InterScience.

Molekulare Maschinen

G. Haberhauer* **9474–9477**

Ein Metallionen-betriebenes supramolekulares Chiralitätspendel



Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten **9216–9218**

Stichwortregister **9478**

Autorenregister **9479**

Vorschau **9481**