



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:

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. Stottlmyer, 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: Multiarmed Starlike Nanowire Single Crystals**

T. J. Hebden, 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 Phosphoramidate: 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-Profil

Hsiang-Rong Tseng \_\_\_\_\_ 9220



J. Sauer



M. Drieß



C. N. R. Rao

## Nachrichten

Liebig-Denkmünze:

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

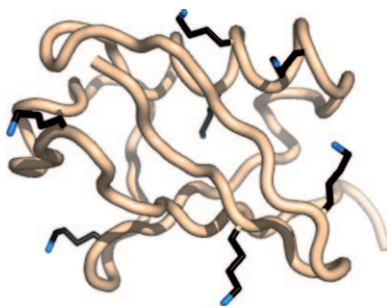
rezensiert von P. J. Pérez \_\_\_\_\_ 9224

## Highlights

### Proteinchemie

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

Carpe Diubiquitin



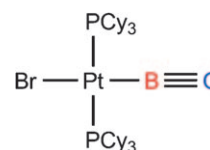
**Viele Wege führen zum Ziel:** Ubiquitinierungen verlaufen über die Bildung einer unüblichen Isopeptidbindung zwischen dem ε-Stickstoffatom eines Lysinrestes im Zielprotein und der C-terminalen Carboxygruppe von Ubiquitin. Mehrere komplementäre Syntheseansätze haben die Herstellung von Diubiquitinketten 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

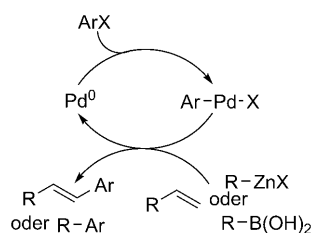
**Niederkoordinierte Borzentren** können durch Verwendung später Übergangsmetalle, z. B. eines Platin-Bisphosphan-Fragments, stabilisiert werden.  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  reagiert mit  $\text{Br}_2\text{BOSiMe}_3$  zu *trans*- $[(\text{PCy}_3)_2\text{PtBr}(\text{BO})]$ , das eine ungewöhnlich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

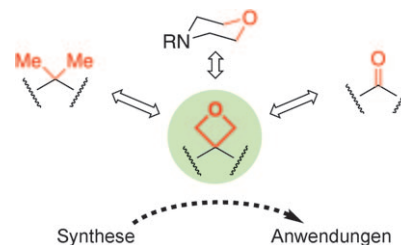
## Kurzaufsätze

### 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 Kurzaufsatz fasst die Vorteile der Oxetane in der Wirkstoff-Forschung zusammen und beschreibt chemische Umwandlungen mit und zu Oxetanen.

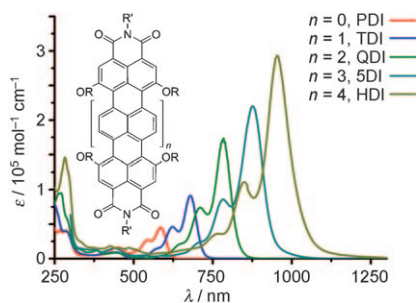


## Aufsätze

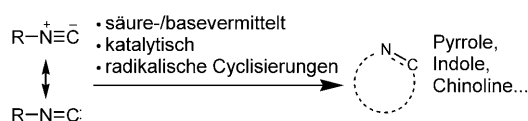
### Rylenfarbstoffe

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

Rylenfarbstoffe als maßgeschneiderte Nanoemitter für die Photonik



**Farbe bekennen:** Rylenfarbstoffe wie die im Bild zusammen mit ihren Absorptionsspektren gezeigten ( $R = \text{tert-Octylphenyl}$ ,  $R' = \text{Diisopropylphenyl}$ ) 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 Isocyanidgruppe 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.

### Synthesemethoden

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

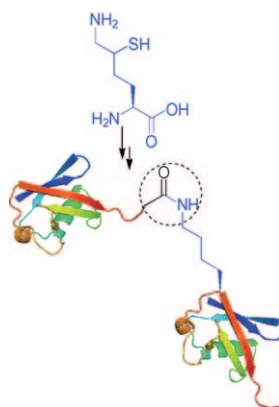
Isocyanide in der Synthese von Stickstoff-Heterocyclen

## Zuschriften

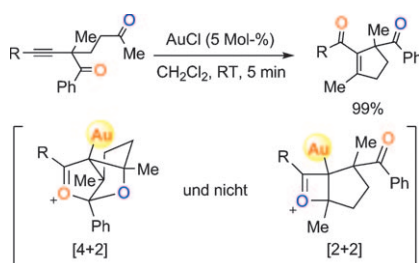
### Proteinsynthese

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.

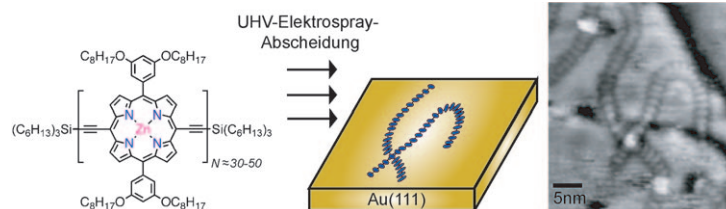
### Gold-Katalyse

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 „lockeren“ 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.

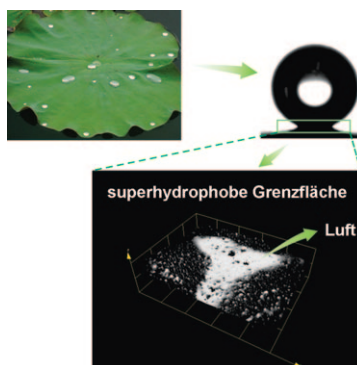


## Oberflächenchemie

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



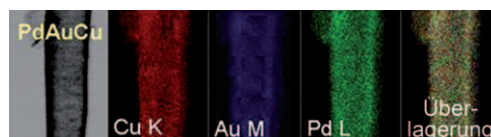
**Luftkissen:** Rastermikroskopie mit einem konfokalen Laser ergibt 3D-Bilder von Luft an unzugänglichen superhydrophoben Grenzflächen (helles Gebiet im Bild). Zwei hydrophobe Zustände – der Wenzel- und der Cassie-Zustand – wurden auf diese Weise quantitativ erfasst. Das 10 µm dicke Luftkissen senkt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

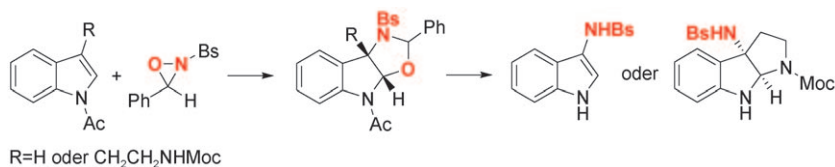


Ternary Heterostructured Nanoparticle Tubes: A Dual Catalyst and Its Synergistic Enhancement Effects for O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Reduction



**Gemischte Röhrchen:** Ein neuartiger trägerfreier 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Reduktion aus. Der Ansatz ist vielversprechend für die Entwicklung leistungsstarker Brennstoffzellen mit gasförmigem/flüssigem Oxidationsmittel.



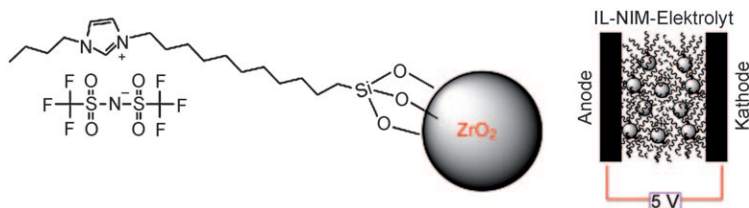
**Das Kerngeschäft im Blick:** Eine hoch regioselektive Kupfer(II)-katalysierte Oxyaminierung von *N*-Acylindolen führte zu Aminen, die in einem einzigen Schritt in 3-Aminoindole und 3-Aminopyrroloindoline umgewan-

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. Guzei,  
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  $\text{ZrO}_2$ -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.

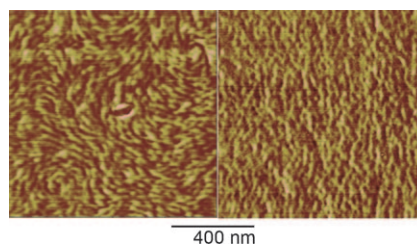
### Lithiumionenbatterien

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 Azobenzolhaltiges 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).



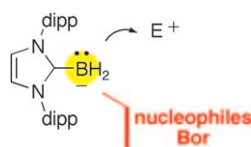
### Blockcopolymerie

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

Block Copolymers Comprising  $\pi$ -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



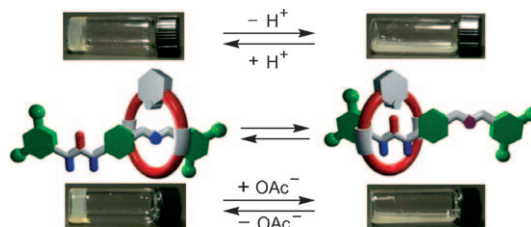


## Molekulare Erkennung

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-

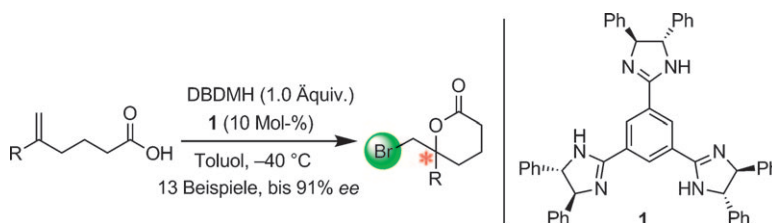
glycolteil gesteuert (siehe Bild; N blau, O und Makrocyclus rot, Phenylgruppen grün). Lösungen des Rotaxans in 1-Pentanol können durch Säure/Base-Zusatz oder durch Anionenaustausch reversibel zwischen Sol- und Gelzustand wechseln.

## Organokatalyse

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



Asymmetric Bromolactonization  
Catalyzed by a C<sub>3</sub>-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**

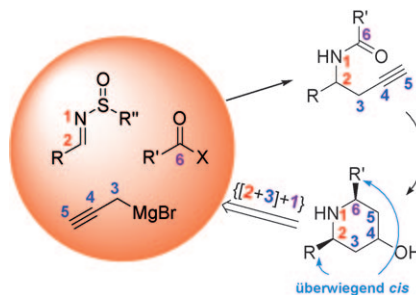
mit dem Substrat sowohl eine chirale Umgebung zu erzeugen als auch die Cyclisierung durch Aktivierung der Carbonsäure zu begünstigen. DBDMH = 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin.

## Stickstoffheterocyclen

L. Cui, C. Li, L. Zhang\* — 9364–9367



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



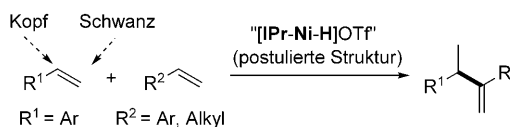
**Durch goldkatalysierte Cyclisierung** gefolgt von chemoselektiver Reduktion und spontaner Ferrier-Umlagerung gelingt die Synthese von Piperidin-4-olen im Eintopfverfahren. Das Verfahren, das durch eine große Substratbreite und einen hoch diastereoselektiven Ringschluss besticht, wurde in der sechsstufigen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

## Olefinierungen

C.-Y. Ho,\* L. He — 9368–9372



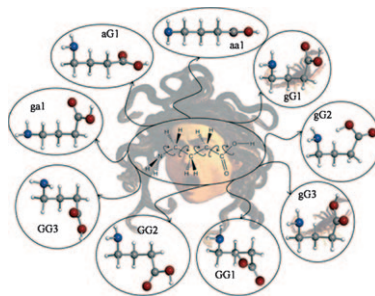
Catalytic Intermolecular Tail-to-Tail  
Hydroalkenylation of Styrenes with  
 $\alpha$  Olefins: Regioselective Migratory  
Insertion Controlled by a Nickel/  
N-Heterocyclic Carbene



**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  $\alpha$ -Olefine mit unterschiedlichen Strukturen um, die sich bei anderen Methoden nicht als Substrate eignen.

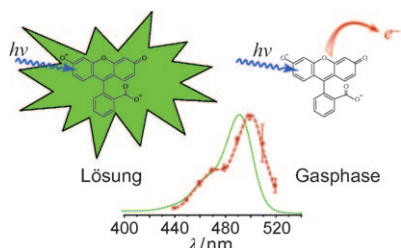
**Die neun Konformere** des Neurotransmitters  $\gamma$ -Aminobuttersäure (GABA), die in der Gasphase identifiziert wurden, dienen als Grundlage bei der Zuweisung einer Form für GABA. Eine  $n \rightarrow \pi^*$ -Wechselwirkung entlang der Bürgi-Dunitz-Trajektorie der nucleophilen Addition scheint für 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  $\gamma$ -Aminobutyric Acid (GABA): The Role of the  $n \rightarrow \pi^*$  Interaction

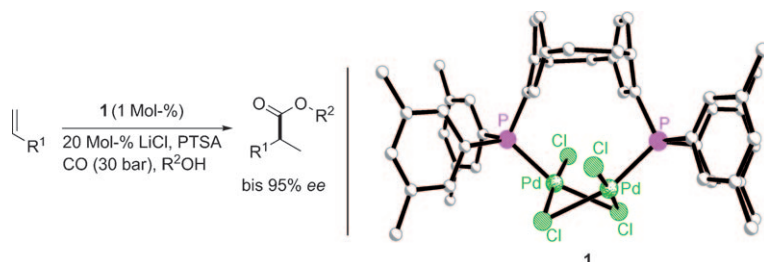


**Nicht so helle:** Ionenfallen-Massenspektrometrie in Verbindung mit optischer Anregung und Detektion wird für die Erforschung der spektroskopischen Eigenschaften des Kations, des Monoanions und des Dianions von Fluorescein in der Gasphase eingesetzt. Das Dianion, das in Lösung als Standard für die 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



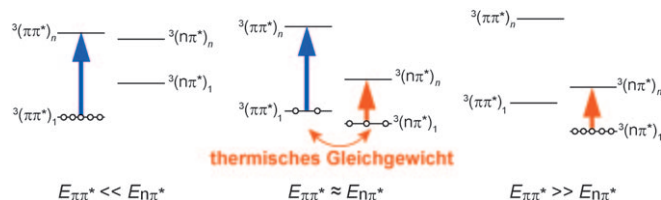
**Palladium hoch zwei:** Neuartige dimere Palladiumkatalysatoren wie **1** mit einem planar-chiralen Diphosphan als Brückenglied vermitteln die hoch enantioselek-

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

### Enantioselective 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  $\pi\pi^*$ -Triplettzustände substituerter Acetophenone wurden mit zeitaufauflösender 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

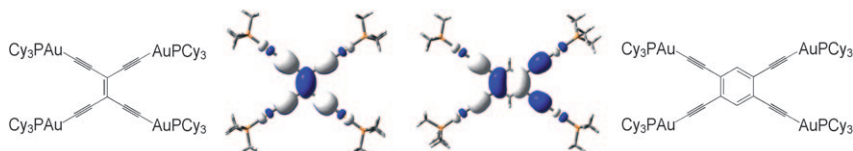


## Photophysik

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 strahlenden 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 Molekülorbitale).

## 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<sup>I</sup>-katalysierte Mehrkomponentenreaktion** verknüpft aromatische Alkine, *p*-Toluolsulfonylazid und aromatische 2-Oxobut-3-inoate zu den funktionalisierten 2-Iminooxetanen **I**, die selektiv in

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

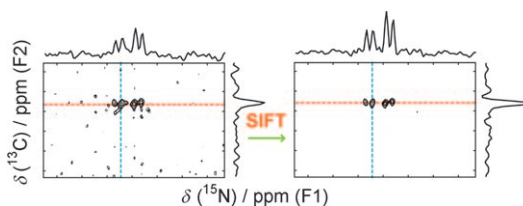


## Festkörper-NMR-Spektroskopie

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

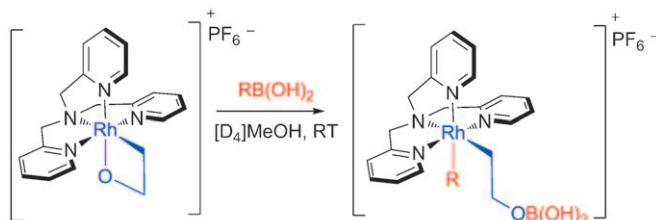
Integration der Information aus Frequenz- und Zeitdomäne (SIFT) können 3D-MAS-NMR-Experimente ohne Verlust an Empfindlichkeit und Auflösung deutlich schneller ausgeführt werden (3.4-fach im Beispiel).

## Olefinfunktionalisierung

A. Dauth, J. A. Love\* — 9405 – 9410



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

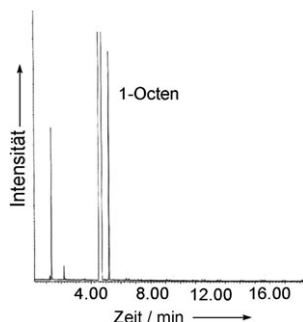


**Der erste Schritt ist getan:** Ein 2-Rhadoxetan geht eine effiziente Transmetalierung mit zahlreichen funktionalisierten Aryl- und Alkenylboronsäuren ein (siehe Schema). Der Prozess ist mit diversen

funktionellen Gruppen verträglich und bildet den ersten Schritt in einer postulierten katalytischen oxidativen Olefinfunktionalisierung.



**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 (Solvens)).



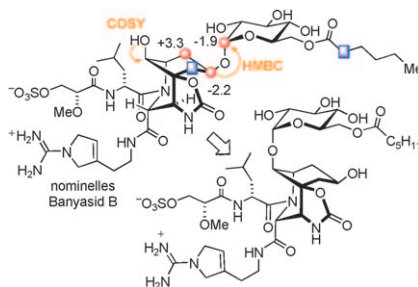
### Katalysatordesign

S. Licciulli, I. Thapa, K. Albahily,  
I. Korobkov, S. Gambarotta,\*  
R. Duchateau,\* R. Chevalier,  
K. Schuhen \_\_\_\_\_ **9411 – 9414**

Towards Selective Ethylene  
Tetramerization



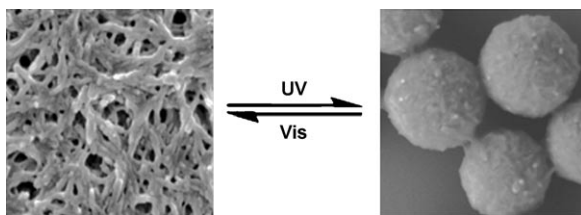
**Die Totalsynthese** von tripeptidischem nominellem Banyasid B beruht auf ungewöhnlichen Verfahren zur Bildung von Peptidbindungen. Ein wichtiges Ergebnis dieser Synthesen ist ein Vorschlag für die revidierte Struktur von natürlichem Banyasid B, in dem das Glycosid über die axiale OH-Gruppe an C9 mit 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 Banyasid B:  
Structural Revision of the Glycosylation  
Site



**Licht und Form:** Ein tensidverkaptes 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.

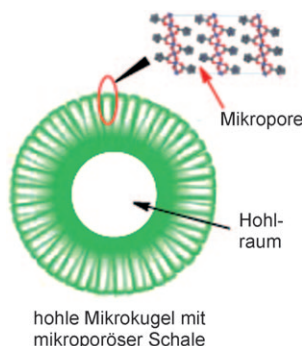
### Polyoxometallate

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 templatfreie Weise hergestellt. Eine Ostwald-Reifung bewirkt die Bildung von Hohlräumen. Die hierarchisch hohlen Mikrokugeln könnten Anwendung in der Katalyse, dem Wirkstofftransport und der Wasserstoffspeicherung 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

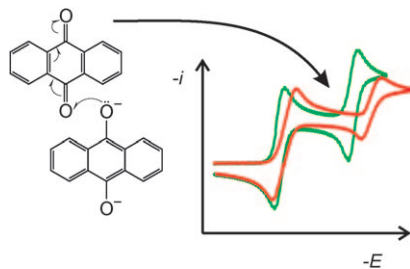


## Voltammetrie

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



Cyclic Voltammetry in the Absence of Excess Supporting Electrolyte Offers Extra Kinetic and Mechanistic Insights: Comproportionation of Anthraquinone and the Anthraquinone Dianion in Acetonitrile



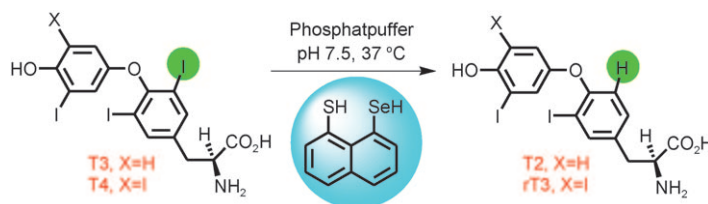
**Weniger ist mehr:** Voltammetrische Messungen in partieller oder vollständiger Abwesenheit von Zusatzelektrolyt können mehr kinetische und mechanistische Informationen liefern als Voltammetrie mit Elektrolytzusatz. So lässt sich zeigen, dass die Komproportionierung von Anthraquinon und des Anthraquinon-Dianions 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'-Triiodothyronin (T3) durch Iodothyronin-Deiodinase (siehe Schema) unterstreicht die Bedeutung einer in Nachbar-

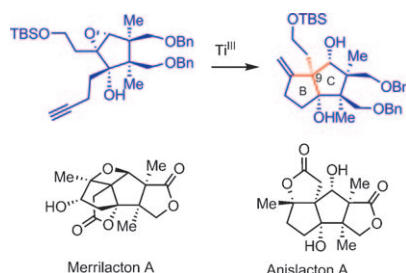
schaft zum Selenatom eingebauten Thiolgruppe. Die effektive Iodentfernung bei T4 spricht dafür, dass für die Reaktion keine Enol-Keto-Tautomerie erforderlich ist.

## Naturstoffe

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



Synthesis of (±)-Merrillactone A and (±)-Anislactone A



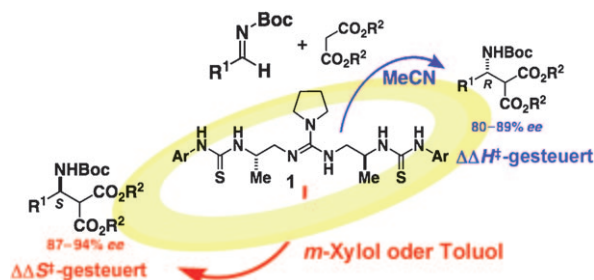
**Eine gemeinsame Route** führte zu einer kurzen Synthese der Sesquiterpene Merrilacton A und Anislacton A. Eine reduktive Epoxid-Spaltung mit  $Ti^{III}$  und eine radikalische Cyclisierung wurden genutzt, um das quartäre C9-Zentrum im Kern des BC-Bicyclus einzurichten. Selektive Lactonisierungssequenzen 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

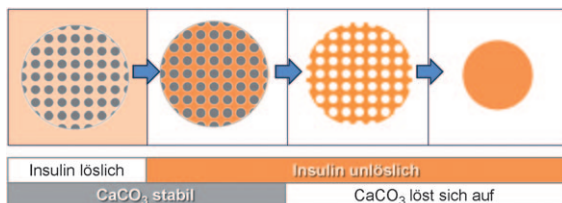


Solvent-Dependent Enantiodivergent Mannich-Type Reaction: Utilizing a Conformationally Flexible Guanidine/Bisthiourea Organocatalyst



**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<sub>3</sub>-Mikrotemplaten aufbauen (siehe Bild; CaCO<sub>3</sub> grau, Insulin orange). Beim Wechsel von pH 9.0 zu pH 5.0 scheidet sich das Insulin-Modell-

protein ab, und die CaCO<sub>3</sub>-Templete zerfallen. Die Methode kommt ohne Additive aus und benötigt milde Bedingungen sowie minimale Verarbeitungsschritte.

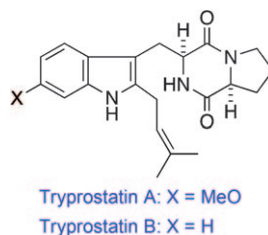
### Proteinmikrokügelchen

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.



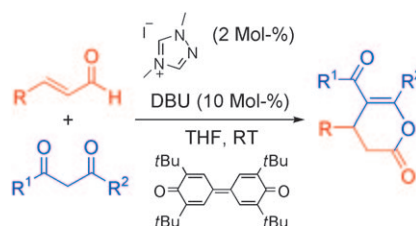
### Naturstoffsynthese

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

Total Synthesis of Tryprostatins A and B



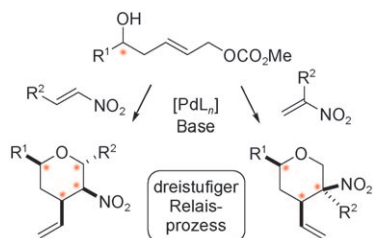
**Oxidative Carbenkatalyse** kehrt über zwei aufeinanderfolgende Umpolungsreaktionen die Reaktivität der  $\beta$ -Position in  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden um: von der typischen elektrophilen zur nukleophilen und wieder zur elektrophilen. Die redoxaktivierten Michael-Akzeptoren sind in  $\beta$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



### Organokatalyse

S. De Sarkar, A. Studer\* \_\_\_\_\_ 9452 – 9455

NHC-katalysierte Michael-Additionen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde unter Redoxaktivierung



**Eine neuartige Dominosequenz** ermöglicht den raschen Aufbau von mehrfach substituierten Tetrahydropyranen. Der sequenzielle 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

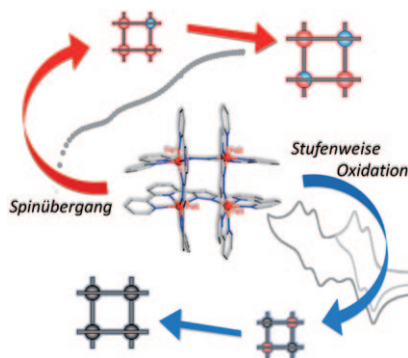


## Molekulare Schalter

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



Ein zweifach schaltender multistabiler  $\text{Fe}_4$ -Gitterkomplex mit stufenweisen Spin- und Redoxübergängen



In orthogonaler Weise lässt sich ein multistabiler  $[2 \times 2]\text{-Fe}_4$ -Gitterkomplex (siehe Struktur) durch Spin-Crossover und sequenzielle Redoxprozesse schalten. Bei Oxidation schaltet die magnetische Kopplung von antiferromagnetisch zu ferromagnetisch. Der  $[\text{HS-LS-HS-LS}]\text{-Fe}^{\text{II}}_4$ -Zustand und die  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2]$ -Form sind jeweils zweifach entartet, mit diagonal gegenüberliegender Anordnung gleicher Zentren, was dieses System interessant für zelluläre Quantenautomaten macht.

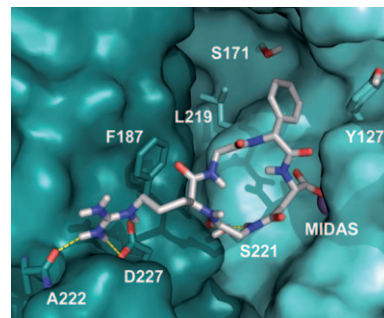
## Peptidische Inhibitoren

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-Spezifitäten 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  $\alpha 5\beta 1$ -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 Kurzurblicke, 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 Windauschüler 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-eisentricarbonyl-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

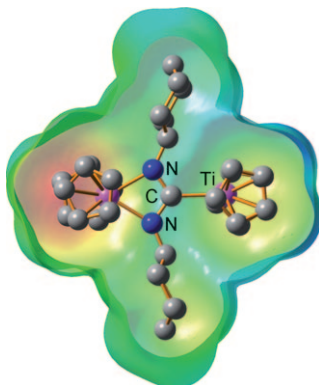
*Versammlungsberichten* zu entnehmen ist, über das in der medizinischen Forschung bedeutsame, neurotoxische Saxitoxin. Er vermutete, dass Saxitoxin eine Purinsubstruktur aufweist, doch dauerte es noch einige Jahre, bis dies bestätigt werden konnte.

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**



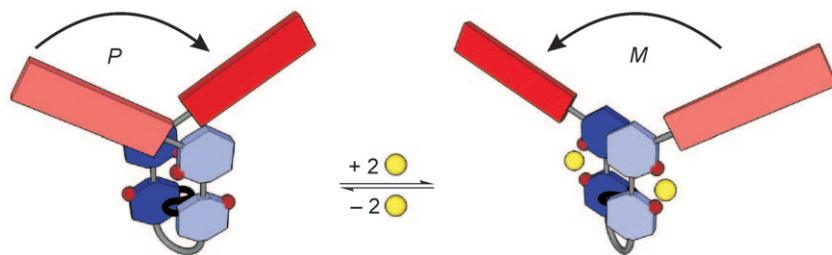
**Carben oder doch kein Carben?** Durch den Einsatz von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$  (Cp = Cyclopentadienyl) als Reduktionsmittel wie auch als Abfangreagens gelang es, in der Reaktion mit  $\text{R-N=C=N-R}$  einen ungewöhnlichen, paramagnetischen Titanocen(III)-Carben-ähnlichen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

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



### Molekulare Maschinen

G. Haberhauer\* \_\_\_\_\_ 9474 – 9477

Ein Metallionen-betriebenes supramolekulares Chiralitätsspendel



**Wie ein Uhrpendel** können die Arme des skizzierten Chiralitätsspendels 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](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://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](http://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.

Angewandte

### Service

**Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der Angewandten** \_\_\_\_\_ 9216 – 9218

**Stichwortregister** \_\_\_\_\_ 9478

**Autorenregister** \_\_\_\_\_ 9479

**Vorschau** \_\_\_\_\_ 9481