



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

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 New Highly Durable Platinum Nanocatalyst for PEM Fuel Cells: Multiarmed Star-like 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. Matsuki, M. T. Eddy, R. G. Griffin, J. Herzfeld*

Rapid 3D MAS NMR Spectroscopy at Critical Sensitivity

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

K. Breuker,* S. Brüscheweiler, M. Tollinger

Electrostatic Stabilization of Native Protein Structure in the Gas Phase

J. Zeng, X. Xia, M. Rycenga, P. Henneghan, Q. Li, Y. Xia*

Successive Deposition of Silver on Silver Nanoplates: Lateral Versus Vertical Growth

M. Mastalerz,* M. W. Schneider, I. M. Oppel, O. Presly

Eine Salicylbisimin-Käfigverbindung mit großer spezifischer Oberfläche und selektiver CO₂/CH₄-Adsorption



„Wenn ich morgens aufwache gehe ich in die Küche und bereite das Mittagessen meiner Töchter zu.
Das größte Problem, dem Wissenschaftler gegenüberstehen, ist der steigende Druck, dem die Menschheit unseren Planeten aussetzt ...“
Dies und mehr von und über François P. Gabbaï finden Sie auf Seite 9506.

Autoren-Profil

François P. Gabbaï _____ 9506



J.-L. Brédas



L. Fabbriizzi



H.-D. Arndt



N. Cramer

Nachrichten

Charles H. Stone Award:

J.-L. Brédas _____ 9507

Izatt–Christensen Award:

L. Fabbriizzi _____ 9507

ORCHEM-Preis für Nachwuchswissenschaftler:

H.-D. Arndt und N. Cramer _____ 9507

Bücher

Model Systems in Catalysis

Robert M. Rioux

rezensiert von C. Friend _____ 9508

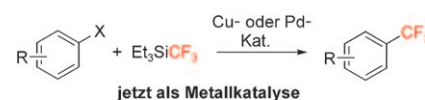
Highlights

Kreuzkupplungen

R. J. Lundgren,
M. Stradiotto* ————— 9510–9512

Übergangsmetallkatalysierte
Trifluormethylierung von Arylhalogeniden

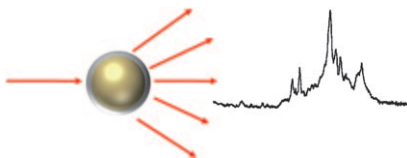
Wege zu ArCF_3 beruhen auf Fortschritten bei kupfer- und palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen von Arylhalogeniden mit dem Trifluormethyl-Anion, das aus (Trifluormethyl)silanen erzeugt werden kann.



Nanopartikel-SERS

D. Graham* ————— 9513–9515

Die nächste Generation moderner
Spektroskopie: oberflächenverstärkte
Raman-Streuung durch
Metallnanopartikel



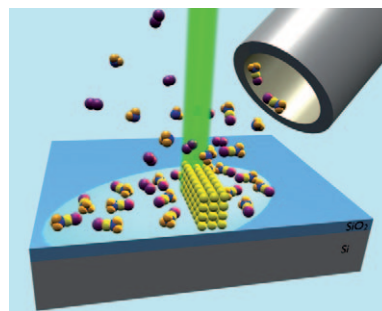
Für Zerstreuung ist gesorgt: Die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) liefert hochempfindlich spezifische Informationen auf molekularer Ebene. Vor kurzem wurden zwei wichtige Fortschritte erzielt: Eine Oberfläche wurde entwickelt, mit der sich zuvor nicht zugängliche SERS-Informationen erhalten lassen, und ein Nanopartikel-SERS-Marker wurde vorgestellt, mit dem Antigene abgebildet werden können, die bei Krebserkrankungen in Gewebe auftreten.

Oberflächenmodifizierung

I. Utke, A. Götzhäuser* — 9516–9518

Klein, minimal-invasiv, direkt: Elektronen induzieren lokale Reaktionen adsorbierter funktioneller Moleküle auf der Nanometerskala

Eine neue Aufgabe: Adsorbierte funktionelle flüchtige Moleküle können mithilfe fokussierter Elektronenstrahlen in modernen Rasterelektronenmikroskopen auf der Nanometerskala dissoziiert werden. Je nach Art der Moleküle und Substrate bilden die Produkte der Elektronenstrahl-dissoziation feste dreidimensionale Strukturen (Metalle, Dielektrika, Halbleiter, Nanokomposite) oder entfernen lokal Substratmaterial.

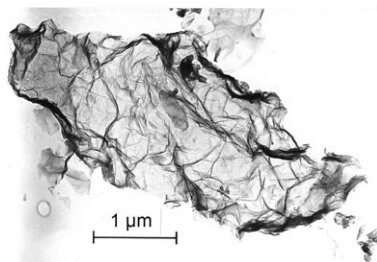


Essays

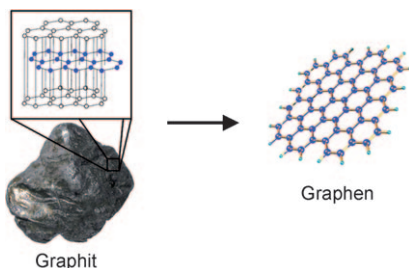
Graphenforschung

H.-P. Boehm* ————— 9520–9523

Graphen – wie eine Laborkuriosität
plötzlich äußerst interessant wurde



Dank seiner ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften findet Graphen seit einigen Jahren große Beachtung. Wenig bekannt ist, dass die Forschung auf diesem Gebiet wesentlich weiter zurückreicht: So reduzierten H.-P. Boehm et al. bereits Anfang der 1960er Graphitoxid unter Bildung dünner Filme, die man heute wegen ihres Gehalts an Fremdatomen wohl als „chemisch modifiziertes Graphen“ bezeichnen würde (Bild: elektronenmikroskopische Aufnahme aus der damaligen Zeit).



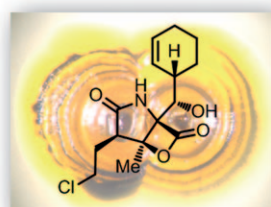
Gut Ding will Weile haben: Das Interesse an Graphen ist in den vergangenen Jahren sprunghaft angestiegen. Ähnliche Materialien wurden allerdings schon im Jahr 1962 ausgehend von Graphitoxid erhalten, und chemische Modifikationen von Graphit waren sogar schon 1840 bekannt. Die Graphen-Chemie blickt auf eine lange Geschichte zurück, in deren Lauf sich die Synthese- und Charakterisierungsverfahren entwickelten, auf denen die heutigen Forschungen aufbauen.

Kurzaufsätze

Graphen-Geschichte

D. R. Dreyer, R. S. Ruoff,*
C. W. Bielawski* _____ 9524–9532

Ein Konzept und seine Umsetzung:
Graphen gestern, heute und morgen



Junge Familie: Die Salinosporamide (Bild: Salinosporamid A), marine γ -Lactam- β -lacton-Naturstoffe, die aus *Salinispora tropica* (siehe Bildhintergrund) isoliert wurden, inhibieren das Proteasom irreversibel und sind damit eine potente neue Klasse von Tumortheraeutika. Dieser Aufsatz beleuchtet die Erfolge fachübergreifender Forschungen zu Entdeckung, Biosynthese, Bioengineering, Totalsynthese und biomedizinischer Evaluierung dieser jungen Naturstoff-Familie.

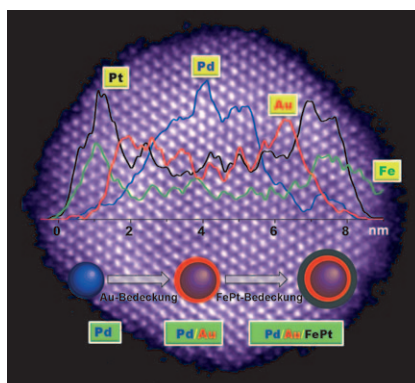
Aufsätze

Salinosporamide

T. A. M. Gulder,
B. S. Moore* _____ 9534–9556

Salinosporamid-Naturstoffe: potente Inhibitoren des 20S-Proteasoms als vielversprechende Krebs-Chemotherapeutika

Metallmantel: Kern-Schale-Nanopartikel von Pd/Au und Pd/Au/FePt wurden mit Palladium (5 nm Durchmesser), einer Goldschale (1–2 nm) und einer FePt-Schale (2 nm) synthetisiert. Die Synthese ist sehr gut steuerbar, sodass die katalytischen Pd/Au-Eigenschaften durch die Schalendicke eingestellt werden können. Das Verfahren gibt einen Ausblick auf zukünftige Entwicklungen von Mehrkomponenten-Nanopartikeln für fortgeschrittene Katalyseanwendungen.



Zuschriften

Kern-Schale-Nanopartikel

V. Mazumder, M. Chi, K. L. More,
S. Sun* _____ 9558–9562

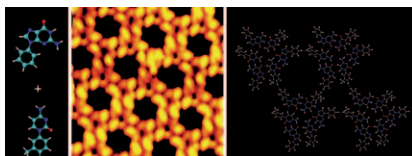
Synthesis and Characterization of Multimetallic Pd/Au and Pd/Au/FePt Core/Shell Nanoparticles

Molekulare Erkennung

W. Xu,* J.-g. Wang, M. F. Jacobsen, M. Mura, M. Yu, R. E. A. Kelly, Q.-q. Meng, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, T. R. Linderorth, J. Kjems, L. N. Kantorovich, K. V. Gothelf, F. Besenbacher* ————— **9563 – 9567**



Supramolecular Porous Network Formed by Molecular Recognition between Chemically Modified Nucleobases Guanine and Cytosine



Fest gebunden: Watson-Crick-Wasserstoffbrücken stabilisieren eine supra-molekulare poröse Struktur, die durch gemeinsame Abscheidung biomimetisch modifizierter Cytosin- und Guanin-Nucleobasen auf einer Au(111)-Oberfläche im Ultrahochvakuum entsteht. Zur Charakterisierung dieses Gerüsts wurden hochauflösende Rastersondenmikroskopie und Dichtefunktionaltheorie eingesetzt (siehe Bild).

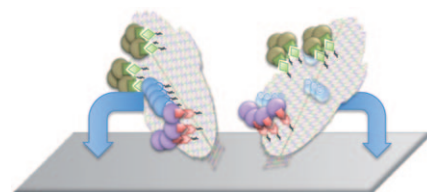
DNA-Nanotechnologie

B. Saccà, R. Meyer, M. Erkelenz, K. Kiko, A. Arndt, H. Schroeder, K. S. Rabe, C. M. Niemeyer* ————— **9568 – 9573**



Orthogonal Protein Decoration of DNA Origami

Bitte wenden: Ein DNA-Origami wurde ortsspezifisch mit selbstmarkierenden Fusionsproteinen versehen. Auf diese Weise können die einzelnen Seiten der quasi-zweidimensionalen, ebenen Nanostruktur spezifisch dekoriert werden (siehe Bild). Durch eine gezielte Immobilisierung über eine Seite lässt sich steuern, welche der durch die Struktur präsentierten Proteine zugänglich sind.

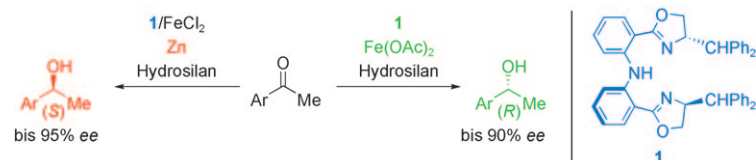


Eisenkatalyse

T. Inagaki, A. Ito, J.-i. Ito, H. Nishiyama* ————— **9574 – 9577**



Asymmetric Iron-Catalyzed Hydrosilane Reduction of Ketones: Effect of Zinc Metal upon the Absolute Configuration



Eine Prise genügt: Der 1/FeCl₂-Komplex katalysiert in Gegenwart von Zn die Hydrosilan-Reduktion von Ketonen zu den S-konfigurierten Alkoholen. Der Katalysator 1/Fe(OAc)₂ liefert dagegen

das R-Enantiomer. Auf diese Art sind beide Enantiomere mit einer einzigen Chiralitätsquelle durch Zugabe einer kleinen Menge Zn zugänglich.

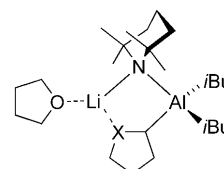
Metallorganische Reagentien

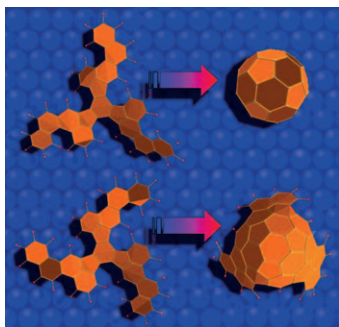
E. Crosbie, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey,* S. D. Robertson ————— **9578 – 9581**



Structurally Engineered Deprotonation/Alumination of THF and THTP with Retention of Their Cycloanionic Structures

Reaktiv und doch intakt: Bei der α-Metallierung durch eine Lithium-bis-(amido)bis(alkyl)aluminat-Base bleiben die empfindlichen cycloanionischen Ringe von Tetrahydrofuran und Tetrahydrothiophen intakt, indem sie mit beiden Metallzentren der Base eine Bindung eingehen (siehe Struktur; X = O, S).



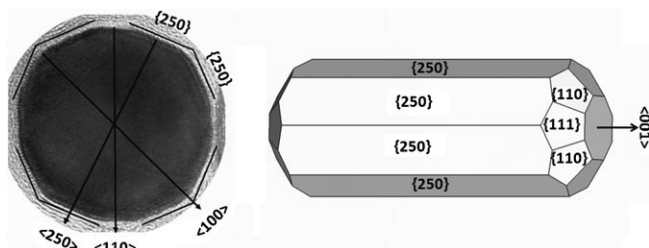


Fullerene auf Bestellung: Eine oberflächenkatalysierte Cyclodehydrierung erzeugt selektiv Fullerenkägige aus polycyclischen organischen Vorstufen. Weil im Zuge dieses Prozesses keine Umlagerung von C-C-Bindungen auftrat, führten nur genau abgestimmte Vorstufen zu den gewünschten Produkten (siehe Bild). Diese effiziente und selektive Kondensation eröffnet neue Möglichkeiten für die direkte Synthese von Fullerenen und verwandten Strukturen.

Fullerensynthese

K. Amsharov,* N. Abdurakhmanova,* S. Stepanow, S. Rauschenbach, M. Jansen, K. Kern _____ 9582 – 9586

Towards the Isomer-Specific Synthesis of Higher Fullerenes and Buckybowls by the Surface-Catalyzed Cyclodehydrogenation of Aromatic Precursors



Achteckiger Grundriss: Die Struktur von einkristallinen Goldnanostäben wurde aufgrund hochauflösender Transmissions-elektronenmikroskopie-Untersuchun-

gen an stehenden Stäben umgedeutet. Die Studien ergaben acht identische, hoch indizierte {250}-Seitenflächen (TEM-Bild und vorgeschlagenes Modell).

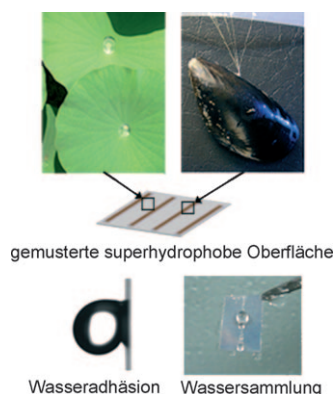
Nanostäbe

E. Carbó-Argibay, B. Rodríguez-González, S. Gómez-Graña, A. Guerrero-Martínez, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán* _____ 9587 – 9590

The Crystalline Structure of Gold Nanorods Revisited: Evidence for Higher-Index Lateral Facets



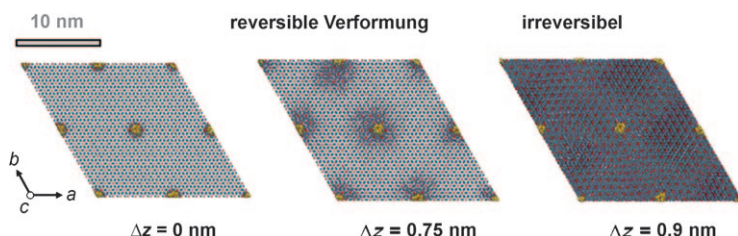
Ein biologisch inspirierter Ansatz ebnet den Weg zur Hydrophilisierung superhydrophober Oberflächen. Eine alternierend gemusterte superhydrophob-hydrophile Oberfläche, die durch wechlithographisches Mikrogießen in Kapillaren (MIMIC) hergestellt wurde, zeigte zugleich hohe Wasseradhasion und Superhydrophobie.



Oberflächenmodifikation

S. M. Kang, I. You, W. K. Cho, H. K. Shon, T. G. Lee, I. S. Choi, J. M. Karp, H. Lee* _____ 9591 – 9594

One-Step Modification of Superhydrophobic Surfaces by a Mussel-Inspired Polymer Coating



Einmal Zubeißen, bitte: Kompression entlang der *c*-Achse des Titel-Komposits (siehe Bildfolge), ähnlich der des Zahnschmelzes beim Zubeißen, enthüllte den molekularen Mechanismus, der die stahl-ähnlichen Eigenschaften verleiht. Laut

Simulationen folgt einer inelastischen Verformung nahe der Collagen-Moleküle und einer pseudo-elastischen Verformung die irreversible Veränderung. Das Komposit kann nach der mechanischen Belastung selbstständig heilen.

Biokomposite

D. Zahn* _____ 9595 – 9597

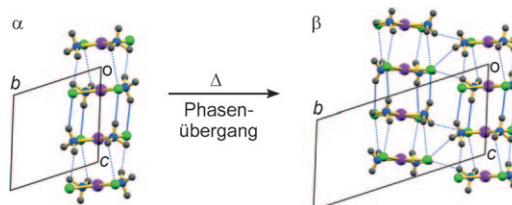
A Molecular Rationale of Shock Absorption and Self-Healing in a Biomimetic Apatite–Collagen Composite under Mechanical Load

Wirkstoffpolymorphe

V. P. Ting, M. Schmidtman, C. C. Wilson,
M. T. Weller* 9598 – 9601



Cisplatin: Polymorphism and Structural
Insights into an Important
Chemotherapeutic Drug



Wechselnde Ansichten von Cisplatin: Die vollständigen Kristallstrukturen, einschließlich Details der ausgeprägten intermolekularen H-Brücken in zwei enantiotropen Polymorphen des Chemo-

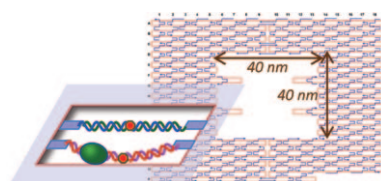
therapeutikums Cisplatin wurden ermittelt. Zwischen den beiden Polymorphen, die bei Umgebungstemperatur aktiv sind (α und β), wurde eine große thermische Hysterese festgestellt.

Einzelzymanalyse

M. Endo,* Y. Katsuda, K. Hidaka,
H. Sugiyama* 9602 – 9606



A Versatile DNA Nanochip for Direct
Analysis of DNA Base-Excision Repair



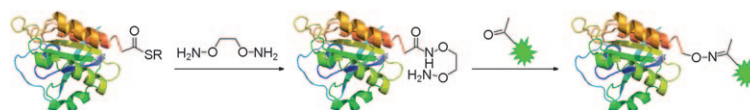
Reparaturset: Einzelne Moleküle der DNA-Reparaturenzyme 8-Oxoguanin-Glycosylase und T4-Pyrimidindimer-Glycosylase wurden auf einem nanoskaligen DNA-Chip mit zwei doppelsträngigen DNA-Molekülen analysiert (siehe Bild). Dynamische Bewegungen der Enzyme und die DNA-Reparaturreaktion auf dem DNA-Nanochip wurden durch schnelle Rasterkraftmikroskopie visualisiert.

Proteinchemie

L. Yi, H. Sun, Y.-W. Wu, G. Triola,
H. Waldmann,*
R. S. Goody* 9607 – 9611



A Highly Efficient Strategy for
Modification of Proteins at the
C Terminus



Ein neuer Linker: In einer einfachen, chemoselektiven und potenziell allgemeinen Methode zur Modifizierung von Proteinen am C-Terminus reagieren Oxyamin-modifizierte Proteine, die aus Proteinthioestern erhalten werden, schnell und

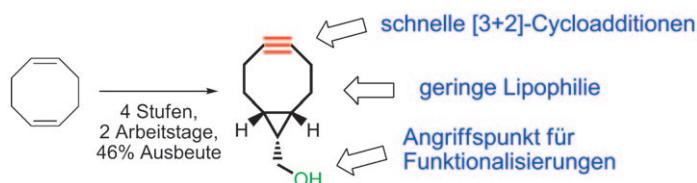
unter milden Bedingungen mit Ketonen. Mit dieser Strategie gelang beispielsweise die Fluoreszenzmarkierung mit modifiziertem Cumarin und Fluorescein (siehe Schema).

Bimolekulare Bildgebung

J. Dommerholt, S. Schmidt, R. Temming,
L. J. A. Hendriks, F. P. J. T. Rutjes,
J. C. M. van Hest, D. J. Lefeber, P. Friedl,
F. L. van Delft* 9612 – 9615

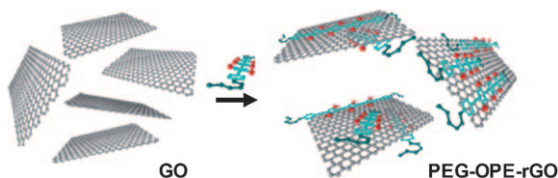


Readily Accessible Bicyclononynes for
Bioorthogonal Labeling and Three-
Dimensional Imaging of Living Cells



Spannungslösend: Das leicht herstellbare, symmetrische Cycloalkin Bicyclo-[6.1.0]non-4-in zeigt hervorragende Reaktionskinetiken bei spannungsgetriebenen Cycloadditionen mit Aziden und Nitronen (siehe Schema). In vitro wurden hoch

spezifische Proteinmodifizierungen nachgewiesen. Zudem gelang mit subzellulärer Auflösung die Bildgebung der Glycanexpression in metastatischen Melanomzellen während der invasiven Migration in dreidimensionale Collagengitter.



Auf beide Arten löslich: Aus einem neuartigen konjugierten Knäuel-Stab-Knäuel-Triblockcopolymer als π - π -Bindungsstabilisator und reduziertem Graphenoxid (rGO) wurde ein amphiphiles Kompositmaterial erhalten, das nicht nur in

schwach polaren organischen Solventien (wie Toluol und Chloroform), sondern auch in hochpolaren, mit Wasser mischbaren Solventien (z. B. Methanol) gelöst werden kann.

Amphiphiles Graphen

X. Qi, K.-Y. Pu, H. Li, X. Zhou, S. Wu, Q.-L. Fan, B. Liu,* F. Boey, W. Huang,* H. Zhang* _____ **9616–9619**

Amphiphilic Graphene Composites

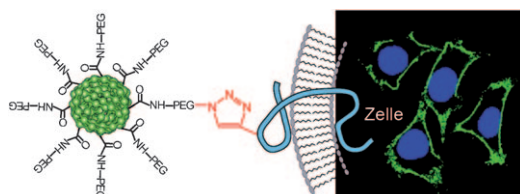


Kein Stress: Maradolipide (siehe Bild; O rot, C grau, H weiß) sind die ersten Diacyltrehalosen, deren Produktion in tierischen Organismen nachgewiesen wurde. Der Fadenwurm *Caenorhabditis elegans* synthetisiert Maradolipide für sein sehr stressresistentes Dauerstadium. Gen-Knockout-Studien ergaben Dauerlarven mit fehlgebildetem Darmlumen. Maradolipide können Aufschlüsse über die chemische Grundlage für die Stressresistenz von Dauerlarven liefern.

Naturstoffe

S. Penkov, F. Mende, V. Zagoriy, C. Erkut, R. Martin, U. Pässler, K. Schuhmann, D. Schwudke, M. Gruner, J. Mäntler, T. Reichert-Müller, A. Shevchenko, H.-J. Knölker,* T. V. Kurzchalia* _____ **9620–9625**

Maradolipids: Diacyltrehalose Glycolipids Specific to Dauer Larva in *Caenorhabditis elegans*



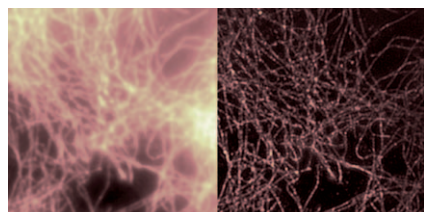
Leuchtende Halbleiterpolymerpunkte mit kovalent angebundenen funktionellen Molekülen eignen sich für die bioorthogonale Markierung von Zellbestandteilen.

Das Adressieren neu synthetisierter Proteine und Glycoproteine in Säugerzellen mit den Polymerpunkten durch Klickchemie ist hoch effizient und spezifisch.

Polymerpunkte

C. Wu, Y. Jin, T. Schneider, D. R. Burnham, P. B. Smith, D. T. Chiu* _____ **9626–9630**

Ultrabright and Bioorthogonal Labeling of Cellular Targets Using Semiconducting Polymer Dots and Click Chemistry



SOFI steht für „Superresolution Optical Fluctuation Imaging“, die jüngste einer Reihe sehr hoch auflösender Weitfeldmikroskopie-Techniken. Das Verfahren benötigt nur wenig Aufnahmezeit und lässt sich auf Proben anwenden, die mit herkömmlichen organischen Farbstoffen markiert sind.

Hochauflösende Bildgebungsverfahren

T. Dertinger,* M. Heilemann,* R. Vogel, M. Sauer, S. Weiss* _____ **9631–9633**

Superresolution Optical Fluctuation Imaging with Organic Dyes

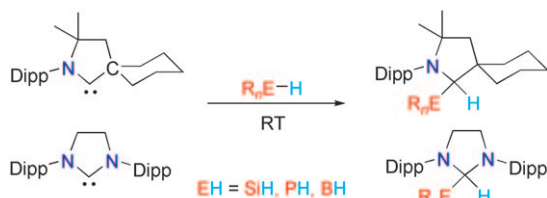


Carbene

G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu,
G. Bertrand* 9634–9637



Activation of Si–H, B–H, and P–H Bonds
at a Single Nonmetal Center



Ebenbürtige Carbene: Stabile Singulett-Carbene können sich bei der Aktivierung aus enthalpischer Sicht starker Bindungen mit Übergangsmetallen messen, etwa bei der Spaltung der E-H-Bindungen in Sila-

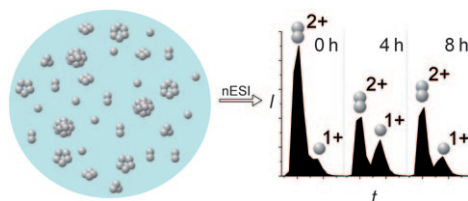
nen, Boranen und Phosphanen (siehe Schema). Während Metalle die Bindungen elektrophil aktivieren, treten die Carbene gegenüber diesen Substraten als Nucleophile auf. Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.

Präfibrilläre Aggregate

H. L. Cole, J. M. D. Kalapothakis,
G. Bennett, P. E. Barran,*
C. E. MacPhee* 9638–9641



Characterizing Early Aggregates Formed
by an Amyloidogenic Peptide by Mass
Spectrometry



Was schwimmt in der Suppe? Zeitverlaufs- und Ionenmobilitäts-Nanoelektrosprayionisations(nESI)-Massenspektrometrie macht frühe Aggregationsformen eines amyloidogenen Endcapeptids aus den Aminosäureresten 105–115 des

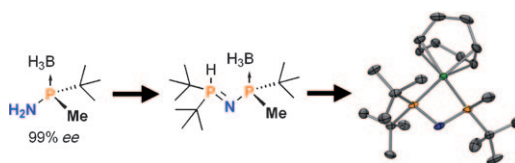
menschlichen Plasmaproteins Transthyretin sichtbar. Eine Vielzahl dicht gepackter präfibrillärer Oligomere mit $1 \leq n \leq 13$ wurde über 8 h in dynamischen Populationen beobachtet.

P-Liganden

M. Revés, C. Ferrer, T. León, S. Doran,
P. Etayo, A. Vidal-Ferran, A. Riera,*
X. Verdaguer* 9642–9645



Primary and Secondary Aminophosphines
as Novel P-Stereogenic Building Blocks
for Ligand Synthesis



Die Reaktivität der Aminogruppe P-stereogener Aminophosphane ermöglicht Folgereaktionen mit der Aminophosphaneinheit, bei denen die Chiralität am Phosphoratom erhalten bleibt (siehe Bild; Rh grün). P-stereogene Aminodiphos-

phanliganden sind einfach in optisch reiner Form zugänglich, weisen charakteristische elektronische und Strukturmerkmale auf und können in asymmetrischen Hydrierungen eingesetzt werden.

Glycerinoxidation

R. M. Painter, D. M. Pearson,
R. M. Waymouth* 9646–9649

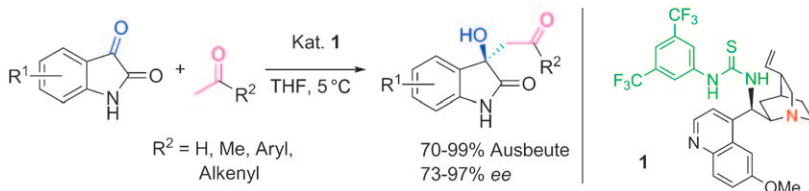


Selective Catalytic Oxidation of Glycerol to
Dihydroxyacetone



Hohe Selektivität und hohe Ausbeuten charakterisieren die Oxidation von Glycerin zu Dihydroxyacetone mit Benzochinon oder Luft in Gegenwart des Katalysators **1**.

Als Mechanismus wird die reversible Bildung eines Palladiumalkoxids mit umsatzbegrenzender Reoxidation des Palladiumkomplexes vorgeschlagen.



Enolat statt Enamin: Die asymmetrische Aldolreaktion nichtaktivierter Ketone mit aktivierten Carbonylverbindungen läuft in Gegenwart eines Chinidin-Harnstoff-Katalysators (siehe Schema) über einen Enolatmechanismus ab, und nicht über

den vielfach angeführten Enamin-mechanismus. Durch die Umsetzung von Isatinen gelingt die enantioselektive Synthese biologisch aktiver 3-Hydroxyindolin-2-one.

Organokatalyse

Q. Guo, M. Bhanushali,
C.-G. Zhao* 9650–9654

Quinidine Thiourea-Catalyzed Aldol Reaction of Unactivated Ketones: Highly Enantioselective Synthesis of 3-Alkyl-3-hydroxyindolin-2-ones



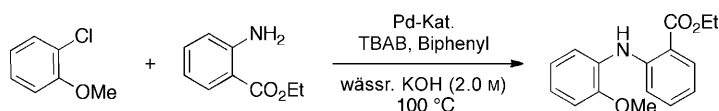
Alkaloide der Naamin-Familie wurden in nur zwei Stufen ausgehend von diversen Propargylaminen synthetisiert (siehe Schema: $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{substituierter Benzylrest}$, $R^3 = \text{Ar}$). Die Addition eines Propargylamins an ein in situ erzeugtes Carbodiimid, eine Silber(I)-katalysierte

intramolekulare Hydroamidierung und anschließendes Entschützen führen zum zentralen Heterocyclus zahlreicher Naturstoffe und biologisch aktiver Verbindungen. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, Cbz = Carbobenzyloxy.

Heterocyclensynthese

D. S. Ermolat'ev, J. B. Bariwal,
H. P. L. Steenackers,
S. C. J. De Keersmaecker,
E. V. Van der Eycken* 9655–9658

Concise and Diversity-Oriented Route toward Polysubstituted 2-Aminoimidazole Alkaloids and Their Analogues



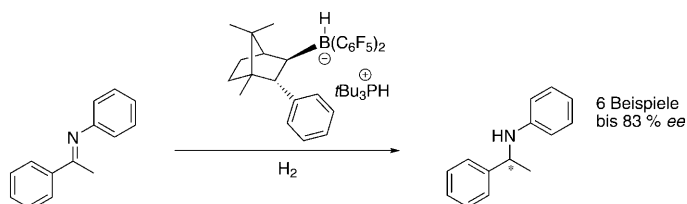
Im Fluss: Optimierte Bedingungen für palladiumkatalysierte C-N-Verknüpfungen im Durchfluss-System wurden ermittelt: wässriges KOH, Toluol als Lösungsmittel, Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) als Phasentransferkatalysator und ein Füll-

körper-Mikroreaktor (siehe Schema). In einigen Fällen nahmen die Reaktionsgeschwindigkeiten erheblich zu, wenn die Reaktionen unter drastischen Bedingungen durchgeführt wurden.

Durchfluss-Systeme

J. R. Naber, S. L. Buchwald* 9659–9664

Packed-Bed Reactors for Continuous-Flow C–N Cross-Coupling



Nützliche Frustration: Der Einsatz frustrierter Lewis-Paare (FLPs) wurde kürzlich als neuartige Möglichkeit der Wasserstoffaktivierung vorgestellt. Nun

konnte auch die erste hoch enantioselektive katalytische Hydrierung von Iminen mithilfe chiraler FLPs verwirklicht werden (siehe Schema).

Asymmetrische Hydrierung

D. Chen, Y. Wang,
J. Klankermayer* 9665–9668

Enantioselective Hydrogenation with Chiral Frustrated Lewis Pairs

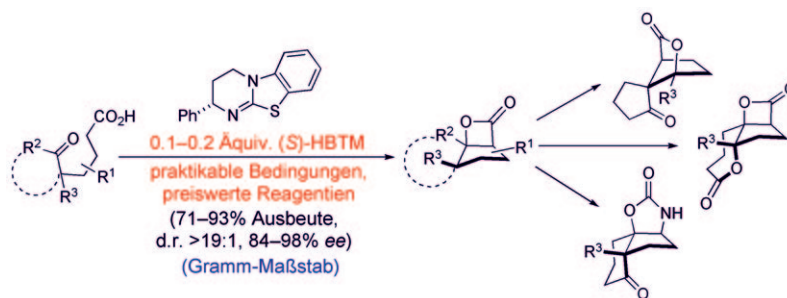


Synthesemethoden

C. A. Leverett, V. C. Purohit,
D. Romo* 9669–9673



Enantioselective, Organocatalyzed,
Intramolecular Aldol Lactonizations with
Keto Acids Leading to Bi- and Tricyclic
 β -Lactones and Topology-Morphing
Transformations



Ein rascher Zugewinn an Komplexität
kennzeichnet die beschriebene asymmetrische Nucleophil-katalysierte Aldollactonisierung (NCAL) von Ketosäuren und daran anschließende Umlagerungen. In diesen skalierbaren NCAL-Prozessen

können chirale cyclische Isothioharnstoff-Katalysatoren als nucleophile Promotoren (Lewis-Basen) für Desymmetrisierungen eingesetzt werden (siehe Bild, HBTM = Homobenzotetramisol).

DOI: 10.1002/ange.201007097

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.

„*Angewandte Chemie*“ – der Titel der Zeitschrift war damals noch direkter gemeint als heute, wie die Beiträge zur Korrosion von Eisen- und Kupferlegierungen durch Salz- und luftthaltige Wässer (lies: das Rosten von Schiffen in Meeren) und über Zusätze bei der Wasserreinigung zeigen. Der Beitrag über die Gewinnung von Tantalsäure aus westaustralischen Mineralien schließt mit den Worten: „Auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen glauben wir, den australischen Fergusonit als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Tantalpräparaten um so mehr empfehlen zu können, als die käuflichen Präparate immer noch ebenso teuer wie unrein sind.“ Es blieb dem Leser überlassen, in Deutschland eine Bezugsquelle für australische Mineralien ausfindig zu machen. Die Versorgung mit seltenen

Metallen ist allerdings ein heißes Eisen geblieben oder wieder geworden.

In der Rubrik „Verein Deutscher Chemiker“ wird Heinrich Heraeus in einem Nachruf gewürdigt. Er hat nicht nur die kleine väterliche Platinraffinerie in Hanau vergrößert und weiterentwickelt (heute ist sie ein globales Unternehmen mit 12 000 Mitarbeitern), sondern gilt auch als einer der Initiatoren des Deutschen Museums in München.

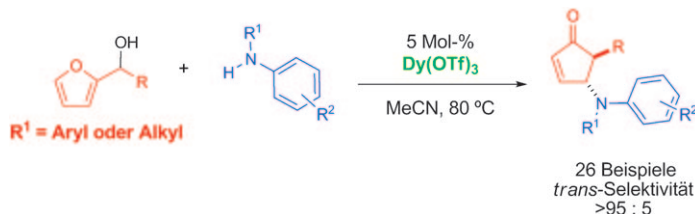
Lesen Sie mehr in Heft 49/1910

Alytik und Patente sind Schwerpunkte der Angewandten Chemie am Anfang des 20. Jahrhunderts: vom Säuregehalt des Wasserstoffperoxids bis hin

zu Neusilber und anderen Legierungen reicht der Bogen. Thema des wirtschaftlich-gewerblichen Teils sind die Niederlande, deren Kautschukverarbeitung dank der Kolonien eine gute Weiterentwicklung vorhergesagt wird.

Zur Nachricht über die Böttingersche Stiftung an die Akademie der Wissenschaften zum Erwerb „eines größeren Quantums“ Radium, das nach dem Verfahren von O. Hahn hergestellt und „an deutsche Gelehrte zum Zwecke wissenschaftlicher Forschung“ leihweise (!) abgegeben werden soll, passt die Meldung, dass Marie Curie zum Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Stockholm ernannt wurde. Ein Jahr später erhielt sie den Nobelpreis für Chemie.

Lesen Sie mehr in Heft 50/1910



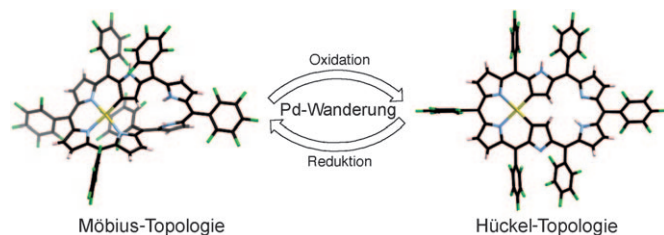
Als 4 π -Elektrocyclisierung verläuft die durch Dysprosium(III)-trifluormethansulfonat katalysierte Umlagerung von Furfylcarbinolen in 4-Aminocyclopenten-

tenone, die für aryl- wie alkylsubstituierte Furfylcarbinole nur ein *trans*-Diastereomer liefert.

Umlagerungen

G. K. Veits, D. R. Wenz,
J. Read de Alaniz* _____ 9674 – 9677

Versatile Method for the Synthesis of 4-Aminocyclopentenones: Dysprosium(III) Triflate Catalyzed Aza-Piancatelli Rearrangement



Einfaches Schalten: Ein verdrehter Möbius-aromatischer [28]Hexaphyrin-Pd^{II}-Komplex und ein planarer Hückel-aromatischer [26]Hexaphyrin-Pd^{II}-Komplex lassen sich mithilfe einer neuartigen Palladiumwanderung bei Oxidation und

Reduktion reversibel ineinander umwandeln. Der Pd^{II}-Komplex ist eine Vorstufe für Heterodimetall-[26]Hexaphyrin-Komplexe mit einem Pd^{II}- und einem Cu^{III}- oder Ag^{III}-Zentrum. C grau, N blau, H weiß, F grün, Pd gelb.

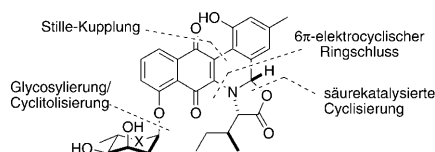
Aromatizität

M. Inoue, A. Osuka* _____ 9678 – 9681

Redox-Induced Palladium Migrations that Allow Reversible Topological Changes between Palladium(II) Complexes of Möbius Aromatic [28]Hexaphyrin and Hückel Aromatic [26]Hexaphyrin



Des einen Freud ist des anderen Leid: Die ersten Synthesen von Jadomycin A und dem Carbazuckeranalogon von Jadomycin B wurden mit höchstens 6 bzw. 20 linearen Stufen erreicht. Das entscheidende Ringsystem des Aglycons wurde durch 6 π -elektrocyclischen Ringschluss und anschließenden Halbaminal-Ringschluss aufgebaut. Die Säureempfindlichkeit der glycosidischen Bindung verhinderte die Synthese von Jadomycin B (siehe Struktur; X=O) und führte stattdessen zum Carbazuckeranalogon (X=CH₂).



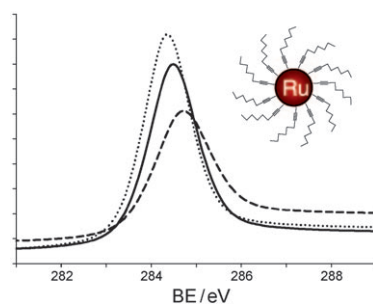
Synthesemethoden

M. Shan, E. U. Sharif,
G. A. O'Doherty* _____ 9682 – 9685

Total Synthesis of Jadomycin A and a Carbasugar Analogue of Jadomycin B



Ladungssache: Die interne Ladungsdelokalisation in Ruthenium-Nanopartikeln mit Ru–C \equiv Bindungen auf ihrer Oberfläche kann über den Ladungszustand des Nanopartikels beeinflusst werden. An der Rückbindung sind Elektronen des Ruthenium-Kerns und der sp-hybridisierten Kohlenstoffatome der Alkynylliganden beteiligt (siehe Bild: C_{sp}1s-Bindungsenergie (BE): reduzierte, ----- oxidierte Form, — frisch synthetisierte Nanopartikel).



Nanomaterialien

X. W. Kang, N. B. Zuckerman,
J. P. Konopelski,
S. W. Chen* _____ 9686 – 9689

Alkyne-Stabilized Ruthenium Nanoparticles: Manipulation of Intraparticle Charge Delocalization by Nanoparticle Charge States



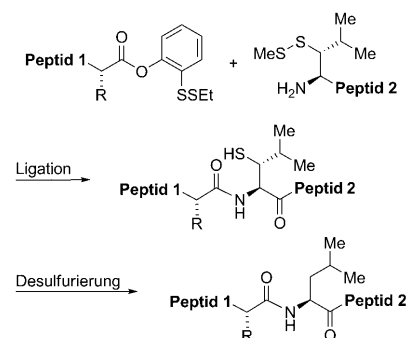
Peptidkupplung

Z. Tan, S. Shang,
S. J. Danishefsky* 9690–9693



Insights into the Finer Issues of Native Chemical Ligation: An Approach to Cascade Ligations

Maximierung durch Minimierung: Ein effizientes und breit einsetzbares zwei-stufiges Ligationsprotokoll wurde entwickelt (siehe Schema), das einen wertvollen Ansatz für die Vereinfachung von Polypeptidsynthesen bietet, indem Schutzgruppenmanipulationen und die Isolierung von Zwischenstufen auf ein Minimum beschränkt werden, und es wurde über die Bildung diastereomerer Ligationsprodukte in Konkurrenzexperimenten für mechanistische Studien genutzt.



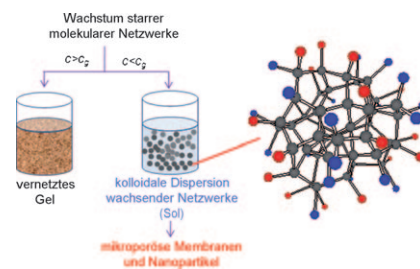
Organische Sol-Gel-Prozesse

S. Y. Moon, J. S. Bae, E. Jeon,
J. W. Park* 9694–9698



Organic Sol-Gel Synthesis: Solution-Processable Microporous Organic Networks

Konzentration ist alles: Die Polykondensation von Aminen und Isocyanaten unterhalb der kritischen Gelierungskonzentration c_g ergibt kein vernetztes Gel, sondern ein Sol aus wachsenden mikroporösen Nanopartikeln (siehe Bild; Partikelmodell: NCO: rot, NH_2 : blau, tetraedrische Vernetzungsstelle: grau). Analog zur Sol-Gel-Synthese anorganischer Oxide entstehen beim anschließenden Verdampfen des Lösungsmittels dann monolithische Netzwerke.

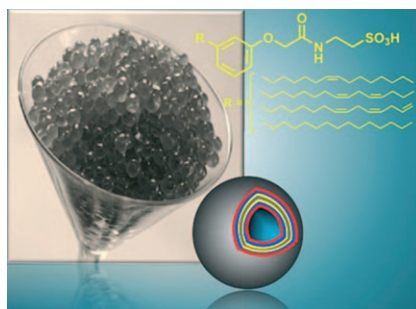


Vesikeladhäsion

V. S. Balachandran, S. R. Jadhav,
P. Pradhan, S. De Carlo,
G. John* 9699–9702



Adhesive Vesicles through Adaptive Response of a Biobased Surfactant



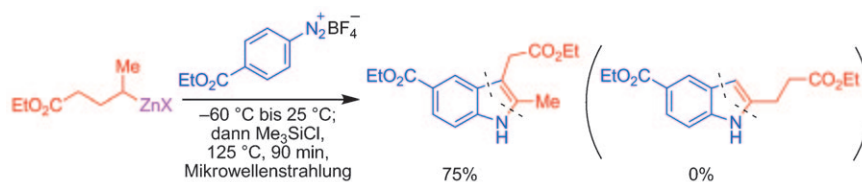
Kaviar für Chemiker: Reizempfindliche Vesikel aus einem Cardanol-Taurin-Tensid werden beschrieben. Temperaturabhängige Veränderungen in den ungesättigten Einheiten der Alkylketten, ähnlich homöoviskosen Veränderungen, führen zu einer Umwandlung von Micellen in Vesikel, die wie Kaviar zusammenkleben (siehe Photo).

Indolsynthese

B. A. Haag, Z.-G. Zhang, J.-S. Li,
P. Knochel* 9703–9706



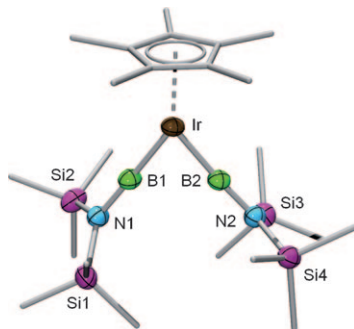
Fischer-Indolsynthese mit Organozinkreagentien



Regioselektiver Klassiker: Primäre und sekundäre Alkylzinkreagentien addieren an verschiedenartige Aryldiazoniumsalze, und die Addukte gehen unter Mikrowellenbestrahlung durch eine regioselektive 3,3-sigmatrope Umlagerung und nachfol-

gende Aromatisierung in mehrfach funktionalisierte Indole über. Diese metallorganische Variante der Fischer-Indolsynthese toleriert viele funktionelle Gruppen und verläuft vollständig regioselektiv.

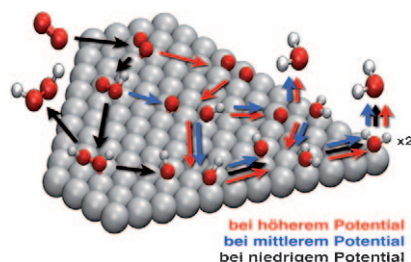
Zwei B-Ir bitte! Die Isolierung des ersten terminalen, einkernigen Bis(borylen)-Komplexes (siehe Struktur) ist ein bedeutender Schritt auf dem Weg zu homoleptischen Borylenkomplexen und ermöglicht weitere Einblicke in die Bindungsverhältnisse von Borylenkomplexen im Allgemeinen. Eine erste vorsichtige Antwort auf die Frage ist möglich, wie sich zwei terminale BR-Liganden gegenseitig beeinflussen, wenn sie an dasselbe Metallzentrum gebunden sind.



Bis(borylen)-Komplex

S. Bertsch, H. Braunschweig,* B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki _____ 9707–9710

Auf dem Weg zu homoleptischen Borylenkomplexen – eine einkernige Iridiumverbindung mit zwei Borylenliganden

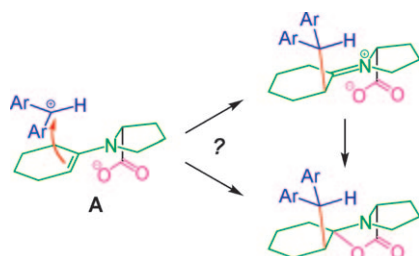


Reichlich Alternativen: Theoretische Untersuchungen zu unterschiedlichen Mechanismen der Sauerstoffreduktion werden vorgestellt. Eine potentialabhängige Analyse unter Verwendung von Ab-initio-Methoden zeigt, wie empfindlich dieser Prozess auf Änderungen in den Reaktionsbedingungen reagiert. Ein kinetisches Modell reproduziert experimentell beobachtete Zwischenprodukte und sogar quantitativ die Potentialbereiche.

Sauerstoffreduktion

J. A. Keith, T. Jacob* _____ 9711–9716

Theoretische Untersuchungen zu potentialabhängigen und konkurrierenden Mechanismen der elektrokatalytischen Sauerstoffreduktion an Pt(111)

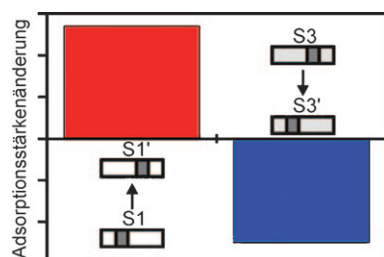


Nachbargruppenbeteiligung: Eine anchimere Beteiligung der Carboxylatgruppe beschleunigt elektrophile Additionen an die Doppelbindung des von Prolin abgeleiteten Enamins **A** um einen Faktor von ca. 50.

Organokatalyse

T. Kanzian, S. Lakhdar, H. Mayr* _____ 9717–9720

Kinetischer Nachweis der Bildung von Oxazolidinonen im stereogenen Schritt prolinkatalysierter Reaktionen



Platzwechsel mit Folgen: Experimentelle und computergestützte Analysen eines Peptid-Substrat-Hybrid-Systems ergaben, dass der Positionswechsel eines Prolin-rests in synthetischen Peptiden deren Adsorptionseigenschaften auf Halbleitern deutlich und vorhersagbar ändert (im Bild für Si(100)-Oberflächen als Substrat gezeigt). Solche Informationen sind essentiell für den Aufbau neuartiger Peptid-Festkörper-Grenzflächen in der Nanotechnologie.

Hybride Grenzflächen

M. Bachmann, K. Goede,* A. G. Beck-Sickinger, M. Grundmann, A. Irbäck, W. Janke _____ 9721–9724

Mikroskopischer Mechanismus der spezifischen Adhäsion von Peptiden an Halbleitersubstraten



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



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

Angewandte Chemie
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.

Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der Angewandten _____ 9502–9504

Stichwortregister _____ 9726

Autorenregister _____ 9727

Vorschau _____ 9729

Zurückziehung

Stable Aziridinium Salts as Versatile Intermediates: Isolation and Regio- and Stereoselective Ring-Opening and Rearrangement

H. A. Song, M. Dadwal, Y. Lee, E. Mick, H.-S. Chong* _____ 1354–1356

Angew. Chem. **2009**, 121

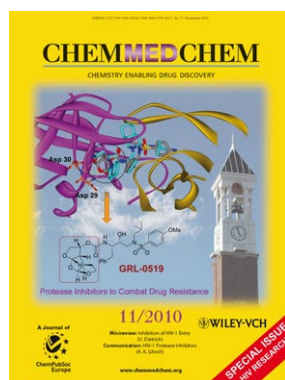
DOI 10.1002/ange.200805244

Der Artikel „Stable Aziridinium Salts as Versatile Intermediates: Isolation and Regio- and Stereoselective Ring-Opening and Rearrangement“, online veröffentlicht am 13. Januar 2009 in der Wiley Online Library (www.onlinelibrary.wiley.com, DOI: 10.1002/ange.200805244) und gedruckt in der *Angewandten Chemie* (*Angew. Chem.* **2009**, 121, 1354–1356), wird nach Übereinkunft des Korrespondenzautors mit dem Chefredakteur Dr. Peter Göllitz und Wiley-VCH zurückgezogen. Diese Zurückziehung wurde vereinbart, weil die Autoren durch zusätzliche NMR-spektroskopische Analysen und die Herstellung authentischer Bezugsverbindungen entdeckten, dass die Strukturen der Aziridinium-Ionen **3** falsch zugeordnet wurden.

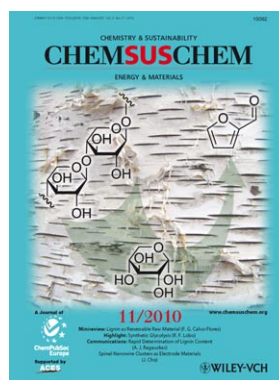
Weitere Informationen zu:



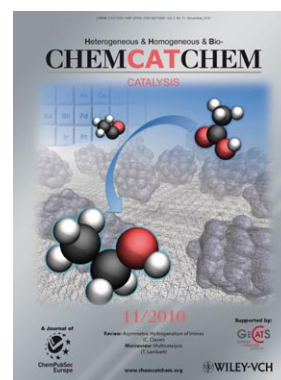
www.chemasianj.org



www.chemmedchem.org



www.chemsuschem.org



www.chemcatchem.org