



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

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

X. Zeng, H. Beckers,* H. Willner,* J. F. Stanton

Das schwer fassbare Diazirion, N₂CO

J. H. Schrittwieser, V. Resch, J. Sattler, W.-D. Lienhart, K. Durchschein, A. Winkler, K. Gruber, P. Macheroux, W. Kroutil*

Biokatalytische enantioselektive C-C-Knüpfung über C-H-Aktivierung mittels molekularem Sauerstoff

D. T. Cohen, B. Cardinal-David, K. A. Scheidt*

Lewis Acid Activated Synthesis of Highly Substituted Cyclopentanes by the N-Heterocyclic-Carbene-Catalyzed Addition of Homoenoate Equivalents to Unsaturated Ketoesters

T. Reiner, E. J. Keliher, S. Earley, B. Marinelli, R. Weissleder*

Synthese und In-vivo-Bildgebung eines ¹⁸F-markierten PARP1-Inhibitors mithilfe eines chemisch orthogonalen, Abfangreagens-gestützten Hochdurchsatzverfahrens

Z. Zhao, E. L. Jacovetty, Y. Liu,* H. Yan*

Encapsulation of Gold Nanoparticles in a DNA-Origami Cage

M. Barsukova-Stuckart, N. V. Izarova, G. B. Jameson, V. Ramachandran, Z. Wang, J. v. Tol, N. S. Dalal,* R. N. Biboum, B. Keita, L. Nadjo, U. Kortz*

Synthese und Charakterisierung des Dikupfer(II)-haltigen 22-Palladats(II) [Cu^{II}₂Pd^{II}₂₂P^V₁₂O₆₀(OH)₈]²⁰⁻

F. Liao, Y. Huang, J. Ge, W. Zheng, K. Tedsree, P. Collier, X. Hong,* S. C. Tsang*

Morphology-Dependent Interactions of ZnO with Cu Nanoparticles at the Materials Interface in the Selective Hydrogenation of CO₂ to CH₃OH



„Mit achtzehn wollte ich Organiker werden, obwohl ich keine Ahnung hatte, was das genau bedeutet. Die aktuell größte Herausforderung für Wissenschaftler ist der Umgang mit der Endlichkeit von Energiequellen und Ressourcen ...“

Dies und mehr von und über Nobuharu Iwasawa finden Sie auf Seite 1256.

Autoren-Profil

Nobuharu Iwasawa — 1256

Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb

Vladimir Ya. Lee, Akira Sekiguchi

Bücher

rezensiert von D. Scheschkewitz — 1257



Die Zeit ist reif, um wirtschaftlichere und nachhaltigere Strategien für mehrstufige Synthesen in der organischen Chemie einzuführen. Ein Weg, um diese Herausforderungen anzugehen, sind schutz-

gruppenfreie Totalsynthesen. Jüngste Entwicklungen im Bereich katalytischer Reaktionen werden beim Auffinden von Lösungen helfen (siehe Bild; PG = Schutzgruppe).

Highlights

Totalsynthese

E. Roulland* — 1260 – 1262

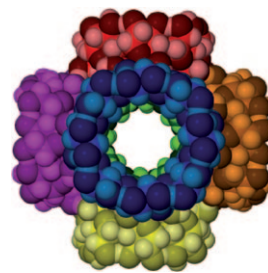
Totalsynthese ohne Schutzgruppen: eine Herausforderung für die Syntheseplanung

Metall-organische Gerüste

K. T. Holman* — 1263 – 1265

Mikroporöse Materialien auf Molekülbasis: auf den Geschmack gekommen

MOFs sind im Kommen: Kristalline mikroporöse Materialien aus molekularen Bestandteilen sind schon seit mehr als vier Jahrzehnten bekannt. Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Metall-organischen Gerüste (MOFs) unterstreichen die Rolle von gezieltem Entwurf und zufälliger Entdeckung angesichts zunehmender Anwendungsfelder für diese Materialfamilie, angefangen von robuster Dynamik bis hin zur Lebensmittelwissenschaft.

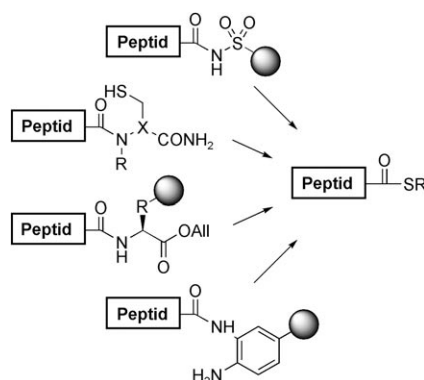


Kurzaufsätze

Festphasensynthese

F. Mende, O. Seitz* — 1266 – 1274

9-Fluorenylmethyloxycarbonyl-basierte Festphasensynthese von α -Peptidthioestern



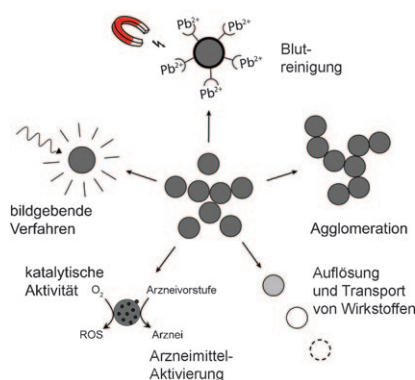
Viele Wege führen nach Rom: Peptidthioester sind Schlüsselintermediate in der konvergenten Proteinsynthese. Die 9-Fluorenylmethyloxycarbonyl-basierte Festphasensynthese, die normalerweise einen schnellen und zuverlässigen Zugang zu Peptidderivaten eröffnet, steht wegen der Basenlabilität der Thioesterbindung vor großen Hürden. Intensive Forschungen führten jedoch zu neuen Methoden, die Einschränkungen bei Ausbeute und Praktikabilität überwinden.

Aufsätze

Nanomedizin

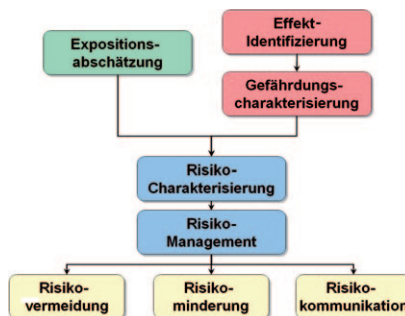
W. J. Stark* — 1276 – 1293

Nanopartikel in biologischen Systemen



Partikel in Bewegung: Nanopartikel vereinen die Eigenschaften klassischer Festkörper (Magnetismus, optische und mechanische Eigenschaften usw.) mit der Beweglichkeit von Molekülen, einschließlich der Diffusion in Organismen. Daraus ergeben sich faszinierende Möglichkeiten für medizinische Anwendungen, industrielle Prozesse und verbesserte Produkte – aber auch Bedenken hinsichtlich der Folgewirkung von Nanopartikeln in der Umwelt.

Die Sicherheitsforschung in der Nanotechnologie vereint Biologie, Chemie und Physik mit Arbeitsplatzhygiene, Material- und Ingenieurwissenschaften zu einem echten interdisziplinären Forschungsgebiet. Sowohl Nachhaltigkeit als auch Zuverlässigkeit sind entscheidende Faktoren für den Erfolg der neuen Technologie und dürfen nicht außer Acht gelassen werden. Der Erkenntnisgewinn basierend auf robusten und zuverlässigen Teststrategien ist das Fundament einer sicheren Nanotechnologie.

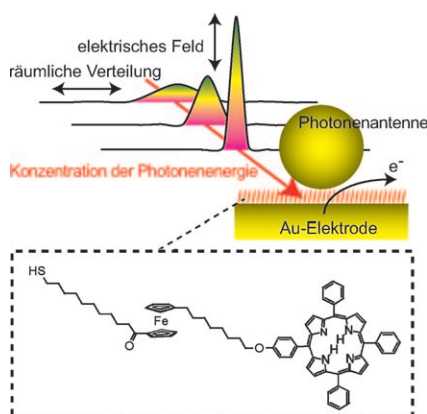


Nanotoxikologie

H. F. Krug,* P. Wick — 1294 – 1314

Nanotoxikologie – eine interdisziplinäre Herausforderung

Unter Druck: Die Leistungsfähigkeit eines molekülbasierten Systems zur Umwandlung von Lichtenergie wird durch die Einführung plasmonischer photonenabsorbierender Antennen deutlich erhöht, durch die einfallendes Licht in die lichtempfindliche organische Monoschicht „gepresst“ wird (siehe Bild). Die Antennenstruktur wurde für den Einsatz in selbstorganisierten Monoschichten auf einer glatten Metallelektrode optimiert.



Zuschriften

Energieumwandlung

K. Ikeda,* K. Takahashi, T. Masuda, K. Uosaki* — 1316 – 1320

Plasmonic Enhancement of Photoinduced Uphill Electron Transfer in a Molecular Monolayer System



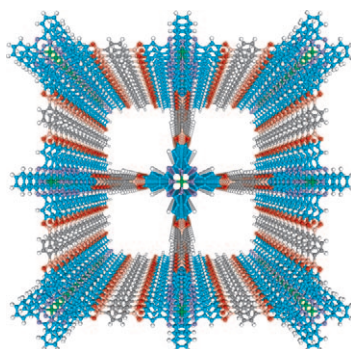
Richtungsweisend: Die künstliche Serinol-Nukleinsäure (SNA) bildet Oligomere, in denen natürliche Nucleobasen über das 2-Amino-1,3-propandiol(Serinol)-Gerüst verknüpft sind. Die SNA-Oligomere haben zwei bemerkenswerte Eigenschaften: Ihre Chiralität lässt sich über die Nukleinsäuresequenz steuern und kann durch Sequenzumkehr invertiert werden (siehe Bild), und sie können Kreuzhybridisierungen mit DNA und RNA eingehen.

Künstliche Nukleinsäuren

H. Kashida, K. Murayama, T. Toda, H. Asanuma* — 1321 – 1324

Control of the Chirality and Helicity of Oligomers of Serinol Nucleic Acid (SNA) by Sequence Design

Nützliche Ordnung: Zweidimensionale kovalente organische Gerüste aus einem Nickelphthalocyanin bieten wegen der hochgeordneten Stapelung der Phthalocyanineinheiten eine verstärkte Lichtabsorption und erleichtern den Ladungstransport. Das Material wird hoch photoleitend und spricht äußerst empfindlich auf tiefröte sichtbare und auf Nah-IR-Strahlung an.



Organische Gerüste

X. Ding, J. Guo, X. Feng, Y. Honsho, J. Guo, S. Seki, P. Maitrad, A. Saeki, S. Nagase, D. Jiang* — 1325 – 1329

Synthesis of Metallophthalocyanine Covalent Organic Frameworks That Exhibit High Carrier Mobility and Photoconductivity

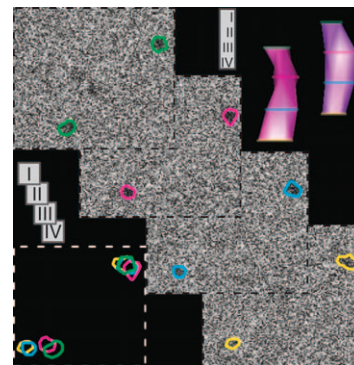
Molekularsiebe

L. Karwacki, D. A. M. de Winter,
L. R. Aramburo, M. N. Lebbink, J. A. Post,
M. R. Drury,
B. M. Weckhuysen* — 1330–1334



Architecture-Dependent Distribution of Mesopores in Steamed Zeolite Crystals as Visualized by FIB-SEM Tomography

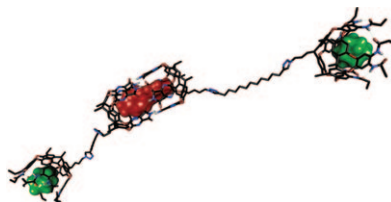
Porentief erforscht: Die durch Dampfbehandlung eingeführten Mesoporen in einzelnen ZSM-5-Kristallen wurden mit einer Kombination aus fokussierten Ionenstrahlen (FIB) und Rasterelektronenmikroskopie (SEM) tomographiert (siehe Bild). Dabei wurden quantitative Einblicke in die Breite, Länge, Morphologie und Verteilung der Mesoporen erhalten.



Wirt-Gast-Komplexe

A. Lledó, S. Kamioka, A. C. Sather,
J. Rebek, Jr.* — 1335–1337

Supramolecular Architecture with a Cavitand–Capsule Chimera



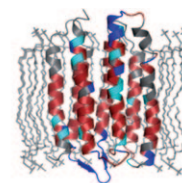
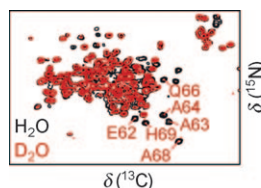
Verschachtelte Molekülkomplexe finden breite Anwendung in der supramolekularen Chemie in Studien zur molekularen Erkennung und Katalyse. Selbstorganisierte Wirte isolieren ihre Gastmoleküle vom umgebenden Medium, die daraufhin ein einzigartiges molekulares Verhalten preisgeben. Eine durch Wasserstoffbrücken stabilisierte Architektur wird beschrieben, die sauber getrennte und nicht wechselwirkende Bindungsstellen enthält (siehe Bild).

Proteinstrukturen

L. Shi, I. Kawamura, K.-H. Jung,
L. S. Brown,*
V. Ladizhansky* — 1338–1341



Conformation of a Seven-Helical Transmembrane Photosensor in the Lipid Environment



Hochaufgelöste mehrdimensionale Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde zur verbesserten Konformationsaufklärung eines aus sieben Helices bestehenden Transmembran-Photorezeptors in Lipiden genutzt (siehe Bild, rechts). H/D-Aus-

tausch-Experimente (siehe Bild, links; schwarzes Spektrum: H₂O, rotes Spektrum: D₂O) lassen die dem Lösungsmittel ausgesetzte Oberfläche erkennen, die unsymmetrisch in der Doppelschicht positioniert ist.

Elektronische Relaxation

N. V. Kryzhevoi,*
L. S. Cederbaum* — 1342–1345



Using pH Value To Control Intermolecular Electronic Decay



pH-abhängig: Der intermolekulare Coulomb-Zerfall (ICD) ist ein extrem schneller Relaxationsprozess für hoch angeregte Systeme. Eine theoretische Studie zu Ammoniakdimeren und -trimeren belegt, dass die Effizienz des ICD durch Pro-

tonierung und Deprotonierung beeinflusst wird. Über eine Variation der ICD-Geschwindigkeit durch Änderung des pH-Werts in der Umgebung lässt sich die Relaxationsdynamik steuern (siehe Schema).

Frontiers in Silicon Chemistry 2011

1st Munich Forum on Functional Materials

April 14 – 15, 2011

Frontiers in Silicon Chemistry 2011 – 1st Munich Forum on Functional Materials

is an international symposium with special emphasis on new groundbreaking results in silicon-based materials (silicon, silicone, silica, and hybrid materials) with a potential for interesting new applications.

The Silicon Institute of the Technische Universität München (TUM) and Wacker Chemie AG are jointly hosting this new event to foster a scientific exchange of views on new topics in material-oriented silicon chemistry. The program will be rounded out by social evenings with renowned scientists and special guests. The first event of its kind, the forum will take place every two years at the TUM's Garching Campus, outside Munich, Germany.

Program

WED April 13, 2011

Registration
Welcome mixer (evening only)

THU April 14, 2011

Registration
Opening
Oral presentations
Poster session & social get-together

FRI April 15, 2011

Oral presentations
Closing ceremony

More information

www.makro.ch.tum.de/si-frontiers2011

Speakers

Florence Babonneau, France
Bhanu Chauhan, USA
Céline Croutxé Barghorn, France
Michael Fröba, Germany
Ferdinand Gonzaga, Canada
Nicola Hüsing, Austria
Tsuyoshi Kato, France
Guido Kickelbick, Germany
Paul Lickiss, United Kingdom
Norbert W. Mitzel, Germany
Aziz Muzafarov, Russia
Gerhard Sextl, Germany
James C. Sturm, USA
Jonathan G.C. Veinot, Canada
Ulrich Wiesner, USA
Michel Wong Chi Man, France

jointly hosted by Technische Universität München
and Wacker Chemie AG, Munich, Germany



WACKER

TUM

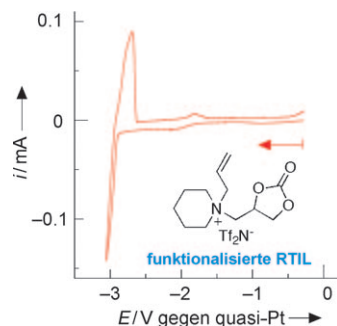
Administration Franziska Graf antwort@makro.ch.tum.de +49 89 289 - 135 66

Ionische Flüssigkeiten

T. Tsuda,* K. Kondo, T. Tomioka,*
Y. Takahashi, H. Matsumoto, S. Kuwabata,
C. L. Hussey ————— 1346–1349



Design, Synthesis, and Electrochemistry of Room-Temperature Ionic Liquids Functionalized with Propylene Carbonate



Piperidiniumsalze mit kovalent angeknüpfter Propylencarbonat(PC)-Gruppe bilden eine neue Klasse ionischer Flüssigkeiten bei Raumtemperatur (RTILs). Diese funktionalisierten RTILs sind unter elektrochemischer Behandlung bemerkenswert stabil, sodass sie für die Abscheidung/Auflösung von Lithiummetall verwendet werden können.

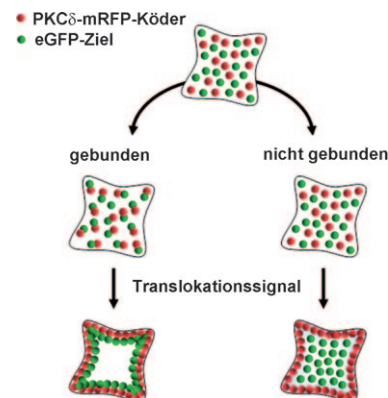
Protein-Protein-Wechselwirkungen

K.-B. Lee, J. M. Hwang, I. S. Choi, J. Rho,
J.-S. Choi, G.-H. Kim, S. I. Kim, S. Kim,*
Z.-W. Lee* ————— 1350–1353



Direct Monitoring of the Inhibition of Protein–Protein Interactions in Cells by Translocation of PKCδ Fusion Proteins

Zu zweit oder allein? Wenn ein Köderprotein mit Proteinkinase C (PKCδ) verschmolzen wird, können die Proteine wechselwirken und gemeinsam vom Cytoplasma an die Plasmamembran translozieren (siehe Bild; Bildgebung mit rot und grün fluoreszierendem Protein (RFP bzw. GFP)). Ist dagegen die Köder-Ziel-Wechselwirkung inhibiert, wird nur das Köderprotein zur Plasmamembran transloziert. Das Verfahren wurde auf mehrere Proteinpaare angewendet.



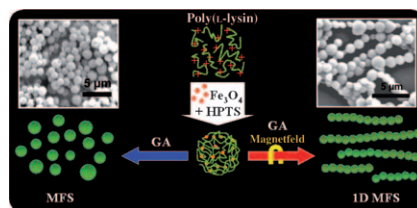
Anisotrope Nanohybride

A. J. Amali, P. Saravanan,
R. K. Rana* ————— 1354–1357



Tailored Anisotropic Magnetic Chain Structures Hierarchically Assembled from Magneto-responsive and Fluorescent Components

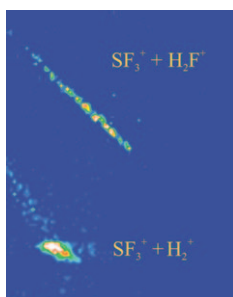
Kettenbildung: Durch Poly(L-lysin) vermittelt organisieren sich Citrat-funktionalisierte Fe₃O₄-Nanopartikel und Hydroxypyrentrisulfonat (HPTS) in Gegenwart von Glutardialdehyd (GA) zu fluoreszierenden, magneto-responsiven Kügelchen (MFS). Bei Aggregation in Gegenwart eines Permanentmagneten entstehen eindimensionale, magnetische, Perlenketten-artige Strukturen (siehe Schema).



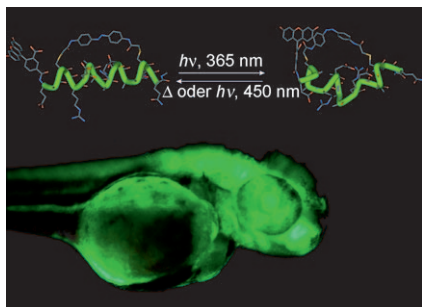
Reaktivität von Dikationen

J. F. Lockyear, M. A. Parkes,
S. D. Price* ————— 1358–1360

Fast and Efficient Fluorination of Small Molecules by SF₄²⁺



Doppelte Ladung: Eine speziell entwickelte massenspektrometrische Technik zur Untersuchung der Reaktionen von Dikationen identifiziert SF₄²⁺ als starkes Fluorierungsmittel, das verschiedenartige Substrate – Ar, CO, CH₄, C₂H₄ und H₂ – in der Gasphase effizient fluoriert (siehe Bild). Besonders bemerkenswert ist die Bildung von C-F-Bindungen in den Reaktionen mit organischen Verbindungen.

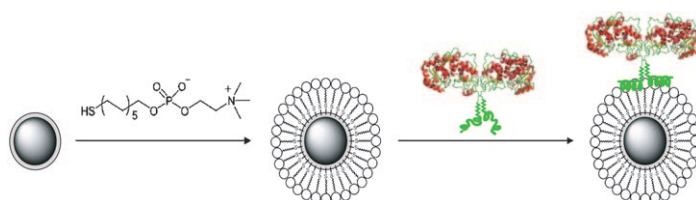


Zebrafisch mit Schalter: Mithilfe eines fluoreszierenden Reporterpeptids gelingt es, die Photoisomerisierung von Azobenzol in vivo abzubilden (siehe Bild). Daraus folgt, dass photochemische Schalter auf Azobenzolbasis allgemein für die räumlich-zeitliche Kontrolle in lebenden Systemen eingesetzt werden können.

Bildgebung in lebenden Systemen

A. A. Beharry, L. Wong, V. Tropepe, G. A. Woolley* 1361 – 1363

Fluorescence Imaging of Azobenzene Photoswitching In Vivo



Gezieltes Verankern von Proteinen: Für ein C-terminales kationisches amphipathisches Peptid werden spezifische Funktionen in der Bildung von bakteriellen membrangebundenen Glycosyltransferasen nachgewiesen. Der Mechanismus wird in ein allgemeines Konzept über-

tragen, das die geordnete Immobilisierung von Enzymen auf membranmimetischen Oberflächen ermöglicht, z. B. von rekombinanter α 1,3-Fucosyltransferase aus *H. pylori* auf magnetischen Kügelchen (siehe Bild).

Proteinimmobilisierung

K. Naruchi, S.-I. Nishimura* 1364 – 1367

Membrane-Bound Stable Glycosyltransferases: Highly Oriented Protein Immobilization by a C-Terminal Cationic Amphipathic Peptide



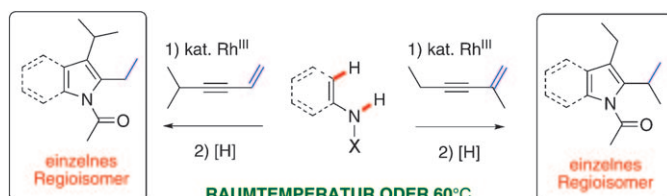
Wie eine Erbsenschote sind die Ketten von Goldnanopartikeln (AuNPs) angeordnet, die in einer dielektrischen, nanofibrillären Amyloidproteinmatrix durch Zusammenfügen von AuNPs mit α -Synucleinhülle hergestellt wurden (siehe Schema). Die Ausrichtung der AuNPs zu anisotropen

Ketten kann durch Zusatz von Hexan oder über den pH-Wert gesteuert werden. Die resultierende dielektrische Proteinmatrix mit eingebetteten AuNPs zeigt Photoleitfähigkeit bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht.

Nanotechnologie

D. Lee, Y.-J. Choe, Y. S. Choi, G. Bhak, J. Lee, S. R. Paik* 1368 – 1373

Photoconductivity of Pea-Pod-Type Chains of Gold Nanoparticles Encapsulated within Dielectric Amyloid Protein Nanofibrils of α -Synuclein



Mit einem Rhodiumkatalysator gelingt die regioselective oxidative Kupplung von Eninen mit *N*-Arylharnstoffen ($X = \text{NR}_2$) und *N*-Vinylacetamiden ($X = \text{C}(\text{O})\text{Me}$) unter Bildung der jeweiligen 2-Alkenylin-

dole und 2-Alkenylpyrrole in guten Ausbeuten. Eine einfache Hydrierung ergibt die aliphatisch an der C2/C3-Position substituierten Indole bzw. Pyrrole (siehe Schema).

Heterocyclen

M. P. Huestis,* L. Chan, D. R. Stuart, K. Fagnou 1374 – 1377

The Vinyl Moiety as a Handle for Regiocontrol in the Preparation of Unsymmetrical 2,3-Aliphatic-Substituted Indoles and Pyrroles





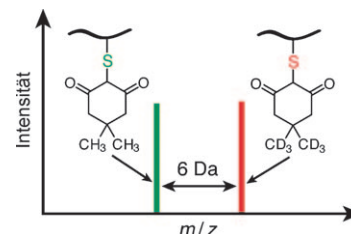
Redox-Proteomik

Y. H. Seo, K. S. Carroll* — 1378–1381



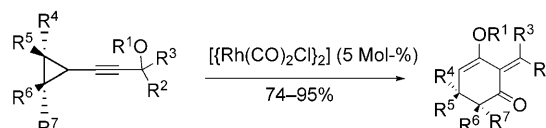
Quantification of Protein Sulfenic Acid Modifications Using Isotope-Coded Dimedone and Iododimedone

Quantitative Proteomik: Die im Titel genannte Technik – kurz ICDID – ermöglicht die Quantifizierung und Verfolgung von Sulfensäuremodifikationen in Proteinen (siehe Bild), insbesondere die S-Hydroxylierung individueller Cysteine in einem einzelnen Protein. Die Methode ist mit peptidbasierten Proteomikstrategien kompatibel.



Rhodiumkatalyse

D. Shu, X. Li, M. Zhang, P. J. Robichaux, W. Tang* — 1382–1385



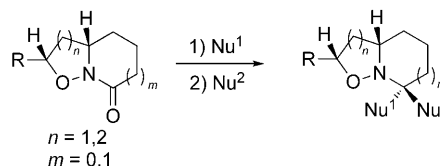
Synthesis of Highly Functionalized Cyclohexenone Rings: Rhodium-Catalyzed 1,3-Acyloxy Migration and Subsequent [5+1] Cycloaddition

Katalytische Doppelrolle: Hoch substituierte Cyclohexenone entstehen aus cyclopropylsubstituierten Propargylestern unter Einwirkung von $[\{\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}\}_2]$. Der Metallkatalysator vermittelt die 1,3-Acyl-

oxy-Verschiebung in den Propargylestern und die anschließende hoch regioselektive [5+1]-Cycloaddition der resultierenden Allenylcyclopropane in Gegenwart von CO.

Synthesemethoden

G. Vincent,* R. Guillot, C. Kouklovsky* — 1386–1389



Stereodivergent Synthesis of Substituted N,O-Containing Bicyclic Compounds by Sequential Addition of Nucleophiles to N-Alkoxybicyclic lactams

Schritt für Schritt: N-Alkoxybicyclic lactams, die Produkte einer Ringumlagerungsmetathese von Nitroso-Diels-Alder-Cycloaddukten, wurden durch schrittweise Addition zweier Nucleophile ste-

reoselektiv in Vorstufen für substituierte Piperidine oder Pyrrolidine umgewandelt. Die relative Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums lässt sich über die Reihenfolge der Nucleophile steuern.

Cycloaddition

Q. Zhao, L. Gong, C. Xu, J. Zhu,* X. He, H. Xia* — 1390–1394



Stable Iso-osmabenzenes from a Formal [3+3] Cycloaddition Reaction of Metal Vinylidene with Alkynols

Magisches Osmium: Die beispiellose formale [3+3]-Cycloaddition von **1** mit Alkinolen bei Raumtemperatur ergibt Iso-osmabenzole (siehe Schema), denen ihre 18e⁻-Konfiguration und ein Phosphoni-

um-Substituent an C_β eine hohe thermische Beständigkeit verleihen. Die Iso-osmabenzole isomerisieren über metallierte Cyclopentadien-Zwischenstufen in η⁵-Cyclopentadienyl-Komplexe.



Simple Quelle: Eine intramolekulare Iridium-vermittelte C-H-Borylierung verläuft unter Transfer eines BH_3 -Fragments aus Borhydrid an ein benzylicches Kohlen-

stoffzentrum (siehe Schema; coe = Cycloocten). Somit lässt sich einfaches LiBH_4 als Bor-Quelle für die Umwandlung von C-H- in C-B-Bindungen nutzen.

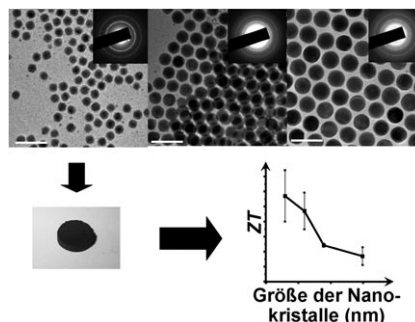
C-H-Borylierung

C. Y. Tang, W. Smith, A. L. Thompson, D. Vidovic, S. Aldridge* — 1395 – 1398

Iridium-Mediated Borylation of Benzylic C–H Bonds by Borohydride



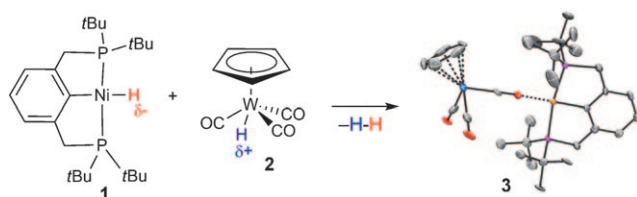
Gepresste Bi-Nanokristalle, die durch eine einfache Kolloidmethode erhalten wurden, zeigten sehr hohe elektrische Leitfähigkeiten von 10^4 – 10^5 S m^{-1} bei einer extrem niedrigen thermischen Leitfähigkeit von $0.35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die Synthesemethode kann für die kostengünstige Herstellung von hoch effizienten thermoelektrischen Materialien durch gezielten Größenzuschnitt der Nanokristalle genutzt werden (siehe Bild; Skalierung 50 nm; ZT = Gütezahl).



Thermoelektrische Nanokristalle

J. S. Son, K. Park, M.-K. Han, C. Kang, S.-G. Park, J.-H. Kim, W. Kim, S.-J. Kim, T. Hyeon* — 1399 – 1402

Large-Scale Synthesis and Characterization of the Size-Dependent Thermoelectric Properties of Uniformly Sized Bismuth Nanocrystals



H_2 -Bildung: Die Reaktion des sauren Wolfram(II)-hydrids **2** mit dem Nickel(II)-Pinzettenkomplex **1** in THF oder Toluol führte nach Bildung einer H-H-Brücke zur Ni-W-Spezies **3** (siehe Bild). Das erste

Beispiel für eine H-H-Brücke zwischen zwei Metallhydriden mit entgegengesetzter Polarität wurde anhand von NMR- und IR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse und DFT-Berechnungen untersucht.

Übergangsmetallhydride

V. A. Levina, A. Rossin,* N. V. Belkova,* M. R. Chierotti, L. M. Epstein, O. A. Filippov, R. Gobetto, L. Gonsalvi, A. Lledós, E. S. Shubina,* F. Zanobini, M. Peruzzini* — 1403 – 1406

Acid–Base Interaction between Transition-Metal Hydrides: Dihydrogen Bonding and Dihydrogen Evolution



Robuste Elektrokatalysatoren für die H_2 -Freisetzung und -Aufnahme entstehen durch Funktionalisierung mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhren mit molekularen Komplexen über π -Stapelung. Die edelmetallfreien Nanomaterialien haben Vorteile gegenüber herkömmlichen Platinkatalysatoren, weil sie kompatibel mit den Arbeitsbedingungen in Protonenaustauschmembran-Systemen und unempfindlich gegen CO sind.



Bioinspirierte Nanokatalysatoren

P. D. Tran, A. Le Goff, J. Heidkamp, B. Jousselme,* N. Guillet, S. Palacin, H. Dau, M. Fontecave, V. Artero* — 1407 – 1410

Noncovalent Modification of Carbon Nanotubes with Pyrene-Functionalized Nickel Complexes: Carbon Monoxide Tolerant Catalysts for Hydrogen Evolution and Uptake



Indiumkatalyse

T. Tsuchimoto,* M. Iwabuchi, Y. Nagase,
K. Oki, H. Takahashi — 1411 – 1415

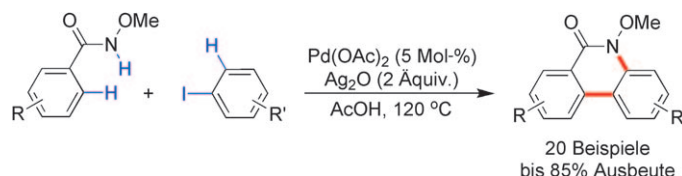


Heteroarene sind reaktiv genug: Bi-, Ter- und Quaterheteroaryle wurden durch nucleophile aromatische Substitutionen (S_NAr) unter Indiumkatalyse erhalten. Damit gelang erstmals die katalytische

Verknüpfung von zwei Heteroarylsubstraten ohne aktivierende Gruppen durch S_NAr -Substitution (siehe Schema; El = Elektrophil, In-Kat. = $In(OTf)_3$ oder $In(ONf)_3$, Nu = Nucleophil).

C-H-Aktivierung

G.-W. Wang,* T.-T. Yuan,
D.-D. Li — 1416 – 1419

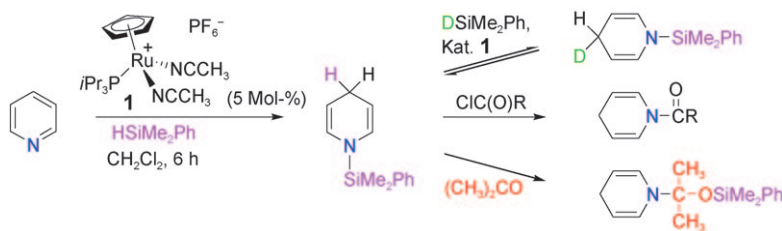


Zwei Katalysezyklen: Die Synthese biologisch bedeutsamer Phenanthridinone gelang durch C-C- und C-N-Verknüpfung unter doppelter C-H-Aktivierung in einem palladiumkatalysierten Eintopfverfahren; dabei werden vier Bindungen gebrochen

und zwei neue Bindungen gebildet (siehe Schema). Die Umwandlung der Phenanthridinone in naturstoffähnliche Derivate stellt den Nutzen dieses Syntheseverfahrens unter Beweis.

Synthesemethoden

D. V. Gutsulyak, A. van der Est,
G. I. Nikonov* — 1420 – 1423

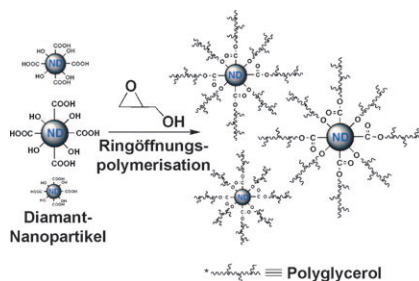


Nicht nur überraschend einfach, sondern zudem 1,4-regioselektiv und reversibel verläuft die Hydrosilylierung von Pyridinen mit $[Cp(iPr_3P)Ru(NCCH_3)_2]^+$ (Cp = Cyclopentadienyl) als Katalysator. Die Produkte können auf vielfältige Art

weiter umgesetzt werden (siehe Schema). Der verwandte Komplex $[CpRu(NCCH_3)_3]^+$ katalysiert die Reduktion von Phenanthrolin durch $HSiMe_2Ph$ /Wasser, bei der zwei H-Atome übertragen werden.

Nanodiamanten

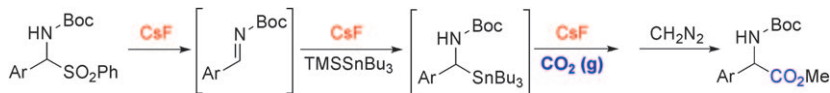
L. Zhao, T. Takimoto, M. Ito, N. Kitagawa,
T. Kimura, N. Komatsu* — 1424 – 1428



Diamant-Nanopartikel

* $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \equiv \text{Polyglycerol}$

So werden selbst Minidiamanten wertvoll: Nanodiamanten (NDs) wurden durch Ringöffnungspolymerisation mit hyperverzweigtem Polyglycerol (PG) kovalent funktionalisiert, um ihre Eignung für biomedizinische Anwendungen zu verbessern (siehe Schema). Die PG tragenden NDs waren nicht nur in reinem Wasser hoch löslich ($> 20 \text{ mg mL}^{-1}$), sondern auch in einem Puffer ($> 16 \text{ mg mL}^{-1}$) und konnten chromatographisch nach ihrer Größe getrennt werden.



CO₂-Gas als Kohlenstoffquelle und Imin-Äquivalente liefern in einer neuartigen Synthese mit der Reagentienkombination TMS₃SnBu₃ und CsF α -Aminosäuren (siehe Schema). Eine Folge von drei

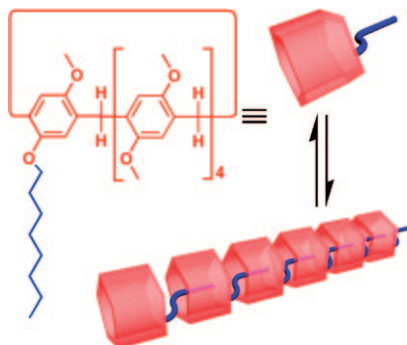
Reaktionen – Iminbildung, Stannylierung und Carboxylierung – in einem Eintopfverfahren ergibt die Produkte in bis zu 79% Ausbeute. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, TMS = Trimethylsilyl.

Aminosäuresynthese

T. Mita,* J. Chen, M. Sugawara, Y. Sato* 1429–1432

One-Pot Synthesis of α -Amino Acids from Imines through CO₂ Incorporation: An Alternative Method for Strecker Synthesis

Bildet eine Kette: Ein Copillararen-Monomer bildet in Lösung ein lineares supramolekulares Polymer (siehe Bild). Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und NMR-Spektren belegen die enthalpisch angeordnete Aggregation über vierfache C–H... π -Wechselwirkungen zwischen dem Octylrest (blau) und dem mit aromatischen Gruppen ausgekleideten Hohlraum (rot).



Supramolekulare Polymere

Z. Zhang, Y. Luo, J. Chen, S. Dong, Y. Yu, Z. Ma, F. Huang* 1433–1437

Formation of Linear Supramolecular Polymers That Is Driven by C–H... π Interactions in Solution and in the Solid State

DOI: 10.1002/ange.201100258

Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, und in diesem 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.

1911 setzt die *Angewandte Chemie* zu einem Höhenflug an: A. Sander berichtet über die Herstellung von Ballongasen, vor allem von Wasserstoff (Helium war erst 16 Jahre zuvor überhaupt entdeckt worden). Seinerzeit wurde er vor allem durch Elektrolyse, durch Zersetzung von Acetylen oder Wasserdampf sowie durch Abtrennung aus Wassergas gewonnen. Die Solarenergie spielte in der frühen Wasserstoffwirtschaft keine Rolle. Die zunächst viel versprechende Luftschiffahrt konnte sich langfristig nicht gegen das zunächst belächelte Flugzeug durchsetzen (nicht zuletzt infolge des Unglücks von Lakehurst 1937) und führt heute ein Nischendasein.

In der Rubrik Personal- und Hochschulschulnachrichten erfährt man, dass

Marie Curies Wahl in die Académie des Sciences in Paris scheiterte. Später in diesem Jahr erhielt Curie ihren zweiten Nobelpreis; erst 1962 wählte die Akademie eine Frau in ihre Reihen. Albert Einstein folgte einem Ruf von der Universität Zürich an die Deutsche Universität in Prag, von wo er allerdings nach nur etwas über einem Jahr an die ETH nach Zürich zurückkehrte.

Lesen Sie mehr in Heft 5/1911

Über die Fettanalyse und -chemie des vorangegangenen Jahres berichtet W. Fahrion auf immerhin 14 Seiten. Hinweise auf Dioxin sucht man jedoch vergeblich.

Ein weiterer Beitrag zum Thema beschäftigt sich mit den Brechungseigenschaften von Pflanzenölen.

Schon damals waren Steuern und Abgaben ein heiß diskutiertes Thema, und so wird im wirtschaftlich-gewerblichen Teil auf den Jahresbericht der Essener Handelskammer hingewiesen, in dem es heißt, das neue Arbeitskammergesetz schaffe „einen neuen Tummelplatz [...] für sozialdemokratische Agitation [und eine] weitere Beeinträchtigung von Autorität und Disziplin...“

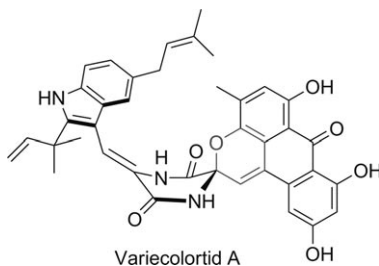
Lesen Sie mehr in Heft 6/1911

Naturstoffsynthese

C. A. Kuttruff, H. Zipse,*
D. Trauner* 1438 – 1441



Kompakte Totalsynthese von Variecolortid A und B durch eine ungewöhnliche Hetero-Diels-Alder-Reaktion



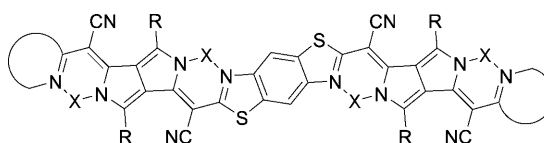
Besondere Alkaloide aus Pilzen, die Variecolortide, scheinen eine Kombination aus bestimmten Anthrachinonen und Diketopiperazinen zu sein. Eine neue, kompakte Totalsynthese der Variecolortide A und B ergibt die natürlichen Racemate in beinahe schutzgruppenfreier und hoch konvergenter Weise. Sie verläuft über eine Hetero-Diels-Alder-Reaktion eines 1,4-Anthrachinons mit einem Didehydridiketopiperazin zum Aufbau des spirocyclischen Kerns.

NIR-Farbstoffe

G. M. Fischer, E. Daltrozzi,
A. Zumbusch* 1442 – 1445



Selektive Nah-Infrarot-Chromophore: Bis(pyrrolopyrrol)-Cyanine



Sehr unsichtbar: Bis(pyrrolopyrrol)-Cyanine sind ausgedehnte Chromophore auf der Basis von Diketopyrrolopyrrolen (siehe allgemeine Struktur). Die Verbindungen zeigen eine sehr hohe, schmalbandige Absorption im Nah-Infrarot-

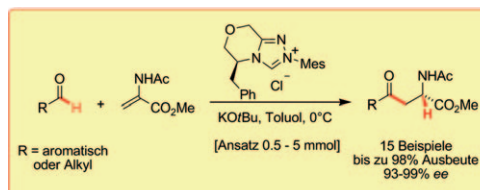
(NIR)-Bereich und intensive Fluoreszenz bei 1 μm . Da sie im sichtbaren Bereich fast nicht absorbieren, kommen sie dem Ideal eines selektiven NIR-Absorbers nahe.

Asymmetrische Organokatalyse

T. Jousseume, N. E. Wurz,
F. Glorius* 1446 – 1450



Hoch enantioselektive Synthese von α -Aminosäurederivaten durch NHC-katalysierte intermolekulare Stetter-Reaktion



PROTONtyp! Eine NHC-katalysierte (NHC = N-heterocyclisches Carben), hoch enantioselektive intermolekulare Stetter-Reaktion mit einer stereoselektiven intramolekularen Protonierung im entscheidenden Schritt liefert auf effiziente

und atomökonomische Weise Aminosäurederivate (siehe Schema). Erstmals wurde ein in β -Position nicht substituierter Michael-Akzeptor in einer solchen Reaktion eingesetzt, und zwar mit einer großen Substratbreite an Aldehyden.

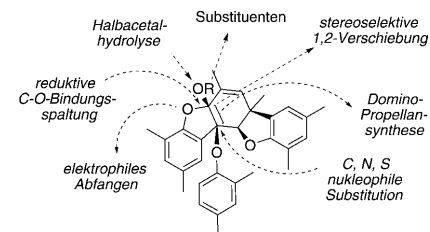
Diversität von Gerüststrukturen

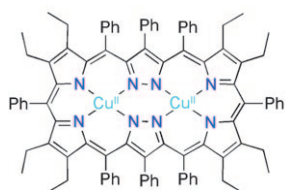
J. Barjau, G. Schnakenburg,
S. R. Waldvogel* 1451 – 1455



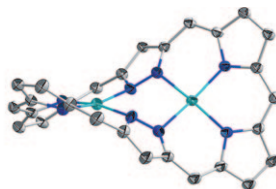
Diversitäts-orientierte Synthese von polycyclischen Gerüsten durch Umsetzung eines von 2,4-Dimethylphenol abgeleiteten anodischen Zwischenproduktes

Ähnlich wie ein Schweizer Taschenmesser kann ein anodisch aus 2,4-Dimethylphenol erhaltenes Zwischenprodukt (siehe Strukturformel) je nach Reaktionsbedingungen stereo-, regio- und chemoselektiv zu neuen polycyclischen Phenoloxida-tions-Architekturen umgesetzt werden. Diese komplexen Strukturen sind über wenige Stufen gut erhältlich und haben unterschiedliche Funktionen.





Porphyrine an der Hüfte vereint: Ein expandiertes Porphyrin mit zwei Porphyrin-ähnlichen $\{N_4\}$ -Taschen, die durch verbrückende Pyrazole verbunden sind, wurde synthetisiert. Strukturelle und spektroskopische Daten belegen das Fehlen eines makrocyclischen aromati-

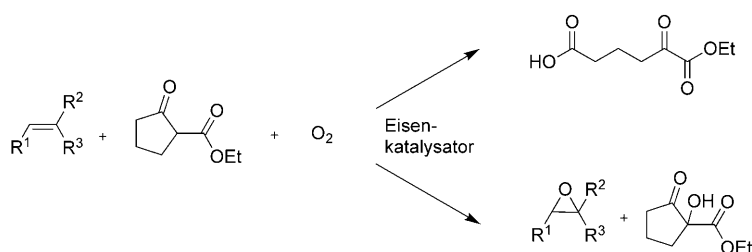


schen π -Systems. In seinem Dikupferkomplex (siehe Bild) wird als Folge der fast orthogonalen magnetischen Kupfer(II)-Orbitale erstmals eine ferromagnetische Kopplung in zweifach Pyrazolato-verbrückten Komplexen beobachtet.

Expandierte Porphyrine

L. K. Frensch, K. Pröpper, M. John, S. Demeshko, C. Brückner,*
F. Meyer* 1456 – 1460

Siamesisches Zwillingssporphyrin: ein Pyrazol-expandiertes Porphyrin mit Bindungstaschen für Dimetallkomplexe



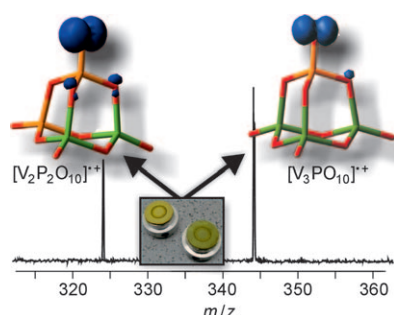
Für Synthesen nutzbar ist ein Eisenkatalysator nach biologischem Vorbild, der Olefine unter milden Bedingungen mit Luft zu Epoxiden oxidieren kann (siehe Schema). Aromatische Olefine werden in

hohen Ausbeuten mit exzellenten Chemo-selektivitäten oxidiert. Mechanistische Untersuchungen zeigen deutliche Unterschiede zu bekannten radikalischen Auto-oxidationen.

Katalytische Oxidation

K. Schröder, B. Join, A. J. Amali, K. Junge, X. Ribas, M. Costas,*
M. Beller* 1461 – 1465

Ein biomimetischer Eisenkatalysator für die Epoxidation von Olefinen mit molekularem Sauerstoff bei Raumtemperatur



Die Mischung macht's! Das Zusammenspiel aus anorganischer Synthese, Massenspektrometrie und quantenchemischen Rechnungen machte die Titel-Clusterionen $[V_nP_{4-n}O_{10}]^{3+}$ ($n=2, 3$) zugänglich und ermöglichte die Untersuchung ihrer Reaktivität gegenüber CH_4 , C_2H_4 und C_2H_6 . Neben der erwarteten C-H-Bindungsaktivierung von Methan wurde auch eine unerwartete Produktverteilung mit den beiden C_2 -Kohlenwasserstoffen beobachtet.

C-H-Aktivierung

N. Dietl, R. F. Höckendorf, M. Schlangen, M. Lerch, M. K. Beyer,
H. Schwarz* 1466 – 1470

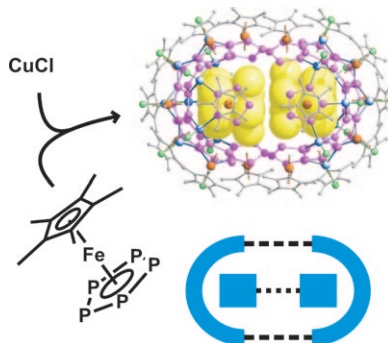
Darstellung, Reaktivität gegenüber Kohlenwasserstoffen und elektronische Struktur von heteronuclearen Vanadium-Phosphor-Sauerstoff-Clusterionen

Metallorganische Nanokapsel

S. Welsch, C. Gröger, M. Sierka,
M. Scheer* 1471 – 1474



Eine metallorganische Nanokapsel aus *cyclo*-P₅-Einheiten und Kupfer(I)-Ionen



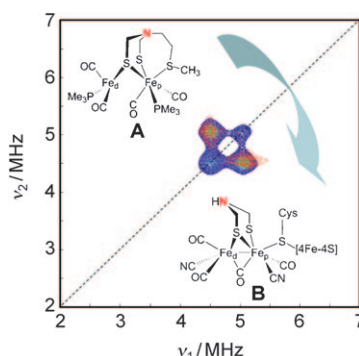
Ein metallorganisches Riesenmolekül und ein zweidimensionales Koordinationspolymer werden durch Selbstorganisation aus CuCl und dem *cyclo*-P₅-Komplex [Cp*Fe(η⁵-P₅)] erhalten. Das kapselartige Riesenmolekül hat ein Gerüst aus 110 Atomen, die zwei Halbschalen dreizähliger Symmetrie aufbauen. Dispersionswechselwirkungen zwischen zwei eingeschlossenen [Cp*Fe(η⁵-P₅)]-Komplexen und den Halbschalen sind für den Zusammenhalt der Kapsel verantwortlich (siehe Strukturanalyse und Modell; Cp* = η⁵-C₅Me₅).

Hydrogenasemodell

Ö. F. Erdem,* L. Schwartz, M. Stein,
A. Silakov, S. Kaur-Ghumaan, P. Huang,
S. Ott,* E. J. Reijerse,
W. Lubitz* 1475 – 1479



Ein Modell des aktiven Zentrums der [FeFe]-Hydrogenasen mit biologisch relevanter Azadithiolat-Brücke: eine spektroskopische und theoretische Untersuchung



Überzeugende Beweise für das Vorhandensein eines Stickstoffatoms in der Dithiolatbrücke des aktiven Zentrums von natürlichen [FeFe]-Hydrogenasen **B** liefert die spektroskopische, elektrochemische und theoretische Untersuchung eines gut charakterisierten Strukturmodells der [FeFe]-Hydrogenasen (siehe ¹⁴N-Matched-HYSCORE-Spektrum der Modellverbindung **A**). Dies ist von großer Bedeutung für das Verständnis des Mechanismus der Wasserstoffkonversion und -produktion in diesem hochaktiven Enzym.



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access)

Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten* 1252 – 1254

Stellenanzeigen 1251, 1259

Vorschau 1481