



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

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

Das schwer fassbare Diaziridon, N₂CO

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

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. Nadjio, U. Kortz*

The Dicopper(II)-Containing 22-Palladate(II)

[Cu^{II}₂Pd^{II}₂₂P^V₁₂O₆₀(OH)₈]²⁰⁻

R. Langer, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein

Efficient Hydrogenation of Ketones Catalyzed by an Iron Pincer Complex

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

J. Vogelsang,* J. Brazard, T. Adachi, J. C. Bolinger, P. F. Barbara

Watching the Annealing Process One Polymer Chain at a Time

H. Ishikawa, M. Honma, Y. Hayashi*

One-Pot Synthesis of a DPP4 Inhibitor by a Four-Component Coupling Reaction Mediated by Diphenylprolinol Silyl Ether

Z. Shao,* C. Zhang, W. Wang, C. Su, W. Zhou, Z. Zhu, H. J. Park, C. Kwak

Cogeneration of Electric Power and Synthesis Gas from Methane with Zero Waste Gas Emission

Z. Liutkevičiūtė, E. Kriukienė, I. Grigaitytė, V. Masevičius, S. Klimašauskas*

Methyltransferase-Directed Derivatization of 5-Hydroxymethylcytosine in DNA



„Wenn ich für einen Tag jemand anders sein könnte, wäre ich Leonardo da Vinci.“

Meine größte Leistung bisher war die Konzeptionierung eines molekularen Motors ...“

Dies und mehr von und über Ben L. Feringa finden Sie auf Seite 1506.

Autoren-Profil

Ben L. Feringa ————— 1506 – 1508

Carbon Nanotubes and Related Structures

Dirk M. Guldi, Nazario Martín

Bücher

rezensiert von T. Torres ————— 1509

Eine Schicht genügt: Ein neuer Katalysator, der aus einer Platinmonolage auf Wolframmonocarbide (WC) besteht, könnte zu einer kostengünstigen und effizienten (photo)elektrochemischen Herstellung von molekularem Wasserstoff führen (siehe Schema). In diesem System wird sehr viel weniger Platin benötigt als bei herkömmlichen Elektroden aus Platinfolie, es ist jedoch genauso effizient.



Highlights

Wasserstoffherzeugung

I. E. L. Stephens, I. Chorkendorff* ————— 1512 – 1513

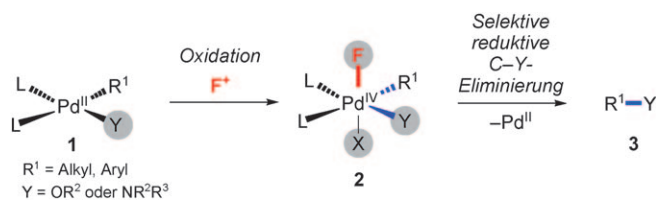
Minimierung des Platinbedarfs bei wasserstoffentwickelnden Elektroden

Kurzaufsätze

Reduktive Eliminierungen

K. M. Engle, T.-S. Mei, X. Wang,
J.-Q. Yu* — 1514–1528

Passive F^+ -Oxidationsmittel ermöglichen die selektive reduktive Eliminierung hochvalenter Metallzentren in der Katalyse



Eine neue Strategie zur Steuerung der Selektivität reduktiver Eliminierungsreaktionen hochvalenter Metallspezies wurde untersucht: die Verwendung von passiven F^+ -Oxidationsmitteln. Dabei werden neue Anwendungen dieses Konzepts bei der

Katalyse mit $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$ und $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ vorgestellt, zusammen mit einem seltenen Beispiel, bei dem Ein-Elektronen-Oxidationsmittel die selektive reduktive Eliminierung bei C-H-Funktionalisierungen begünstigen.

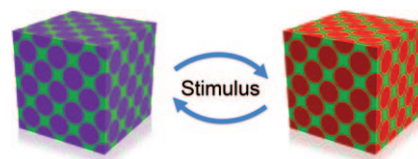
Aufsätze

Materialwissenschaften

J. Ge, Y. Yin* — 1530–1561

Responsive photonische Kristalle

Eine gute Antwort parat: Selbstorganisationsprozesse führen zu responsiven photonischen Kristallen, deren photonische Eigenschaften durch externe Stimuli abgestimmt werden können. Für diese „intelligenten“ Materialien gibt es viele Anwendungen wie Farbdisplays, chemische und biologische Sensoren, wiederbeschreibbares Papier und optische Schalter.

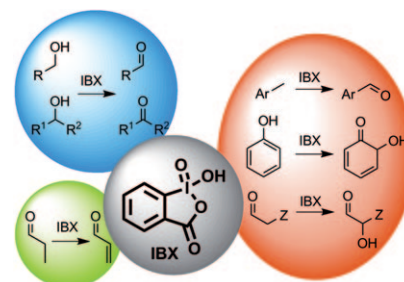


Synthesemethoden

A. Duschek, S. F. Kirsch* — 1562–1590

2-Iodoxybenzoesäure – ein einfaches Oxidationsmittel mit einer Vielfalt an Anwendungsmöglichkeiten

Oxidation leicht gemacht! 2-Iodoxybenzoesäure (IBX) hat sich zu einem ubiquitär einsetzbaren Oxidationsmittel entwickelt. Neben der einfachen Oxidation von Alkoholen eignet es sich für Dehydrierungen zu Enonen, für Oxygenierungen und für weitere oxidative Prozesse, die vielfach Anwendung in der Totalsynthese gefunden haben.



Zuschriften

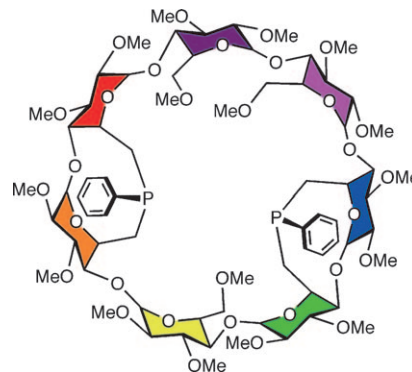
Koordinationschemie

R. Gramage-Doria, D. Armspach,*
D. Matt,* L. Toupet — 1592–1597

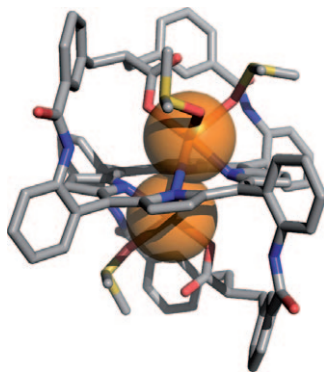


A Cavity-Shaped Diphosphane Displaying „Oschelating“ Behavior

Ein molekulares Schwungrad: Übergangsmetalle bilden Chelatkomplexe mit β -Cyclodextrin-Diphosphanen (Bild: Struktur des Liganden), in denen eine schnelle Oszillationsbewegung um das Metallion herum stattfindet. Die beobachtete Bewegung läuft ohne Dissoziation der Metall-Phosphor-Bindung ab.



Die Strukturaufklärung des ersten zweikernigen Hg^{II} -Komplexes mit einem regulären Porphyrin offenbart eine Unsymmetrie, die durch Anbindung von DMSO-Molekülen an die Metallionen, die zwei allosterisch verbundene Bindungsstellen bilden, bewirkt wird (siehe Struktur; grau C, orange Hg, blau N, rot O, gelb S). Der kooperative Verlauf der Metallinsertion lässt sich durch Gegenwart einer Base oder Wechselwirkung mit exogenen Liganden positiv bzw. negativ beeinflussen.



Metalloporphyrine

N. Motreff, S. Le Gac, M. Luhmer, E. Furet, J.-F. Halet, T. Roisnel, B. Boitrel* 1598 – 1602

Formation of a Dinuclear Mercury(II) Complex with a Regular Bis-Strapped Porphyrin Following a Tunable Cooperative Process



Ausgezeichnet ist die Quantenausbeute der Photofarbreaktion eines photochromen Moleküls, das auf einer dreieckigen Terärylenstruktur beruht. Das Molekül wird durch eine Vielzahl intramolekularer

Wechselwirkungen, darunter CH-N-Wasserstoffbrücken und S-N- sowie CH- π -Wechselwirkungen, in eine für die Photocyclisierung günstige Konformation gebracht (siehe Bild).

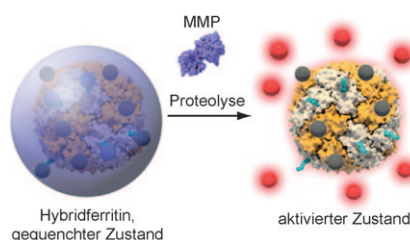
Photochrome Schalter

S. Fukumoto, T. Nakashima, T. Kawai* 1603 – 1606

Photon-Quantitative Reaction of a Dithiazolylarylene in Solution



Tumorbildgebung: Proteinkäfige werden als Gerüste für den Aufbau von proteaseaktivierbaren Sonden genutzt. Die Selbstorganisation von Ferritinkäfigen führt zu Hybridproteinen mit Matrixmetalloproteinase(MMP)-spezifischer Aktivierung (siehe Bild). Das Hybrid mit der höchsten Aktivierungseffizienz wird als tumorspezifische Sonde in einem Xenograft-Mausmodell validiert.



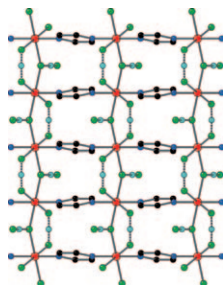
Protein-Nanosonden

X. Lin, J. Xie, L. Zhu, S. Lee,* G. Niu, Y. Ma, K. Kim, X. Chen* 1607 – 1610

Hybrid Ferritin Nanoparticles as Activatable Probes for Tumor Imaging



Zweidimensionales antiferromagnetisches $[\text{Cu}(\text{HF}_2)_2(\text{pyz})]_n$ (pyz = Pyrazin) weist ein rechteckiges Gitter mit unterschiedlichen Koordinationsweisen der verbrückenden FHF^- -Liganden auf (siehe Bild). Der Spinaustausch über $\text{Cu}-(\text{FHF})_2$ -Cu ist ungefähr 90% stärker als der über Cu-pyz-Cu , und er verläuft weitgehend über die $\mu_{1,1}$ - FHF^- -Brücke, die einer Anordnung $\text{F}^- \cdots \text{HF}$ sehr ähnlich ist. C schwarz, N blau, Cu rot, F grün, H hellblau.



Magnetische Eigenschaften

J. L. Manson,* M. L. Warter, J. A. Schlueter, T. Lancaster, A. J. Steele, S. J. Blundell, F. L. Pratt, J. Singleton, R. D. McDonald, C. Lee, M.-H. Whangbo, A. Plonczak 1611 – 1614

$[\text{Cu}(\text{HF}_2)_2(\text{pyrazine})]_n$: A Rectangular Antiferromagnetic Lattice with a Spin Exchange Path Made Up of Two Different FHF^- Bridges

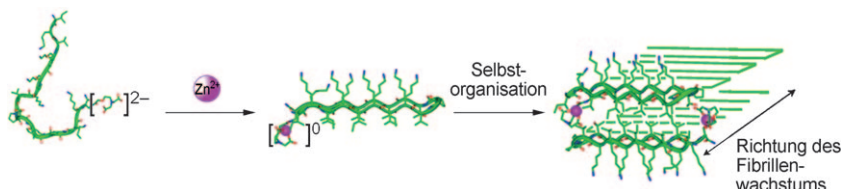


Hydrogele

C. M. Micklitsch, P. J. Knerr, M. C. Branco,
R. Nagarkar, D. J. Pochan,
J. P. Schneider* 1615–1617



Zinc-Triggered Hydrogelation of a Self-Assembling β -Hairpin Peptide



Zink-chronisierte Gelbildung: Die selektive, durch Zink ausgelöste Bildung eines Hydrogels wird durch die Selbstorganisation eines de novo konzipierten Peptids erzielt (siehe Bild). Ein nicht-natür-

licher, Zink-bindender Aminocarboxylat-Rest wird in das Peptid eingebaut und wird zur Auslösung der Faltung, Organisation und anschließenden Gelbildung des Peptids genutzt.

Asymmetrische Synthese

G. Dickmeiss, K. L. Jensen, D. Worgull,
P. T. Franke,
K. A. Jørgensen* 1618–1621



An Asymmetric Organocatalytic One-Pot Strategy to Octahydroacridines



Elegante Sequenz: Eine effiziente Methode für die Bildung von Octahydroacridinen liefert hohe Ausbeuten und Stereoselektivitäten und kann auf ein breites Spektrum von Aldehyden, Anilinen und Nucleophilen angewendet werden (siehe Schema; TMS = Trimethylsilyl;

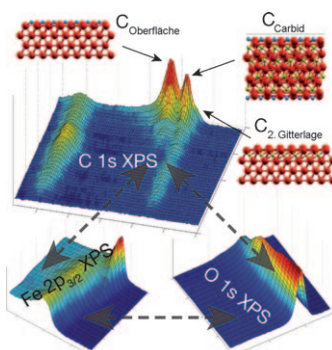
EWG = elektronenziehende Gruppe). Die Anwendung verschiedener Nucleophile offenbart einen *endo*-Übergangszustand, in dem eine π - π -Überlappung der aromatischen Ringe eine wichtige Rolle für die Reaktivität und Selektivität spielt.

Heterogene Katalyse

E. de Smit, M. M. van Schooneveld,
F. Cinquini, H. Blum, P. Sautet,
F. M. F. de Groot,*
B. M. Weckhuysen* 1622–1626



On the Surface Chemistry of Iron Oxides in Reactive Gas Atmospheres



Wie Details an die Oberfläche kommen:

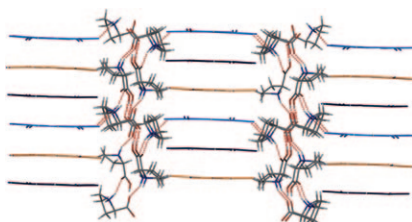
Die Oberflächenchemie von kleinen und großen Eisenoxid-Kristalliten wurde in CO- und H₂-Atmosphäre durch In-situ-XPS untersucht. Kleine Partikel reagierten dynamischer auf die sich ändernden experimentellen Bedingungen als die großen. Atomistische Ab-initio-Thermodynamikstudien gaben Einblicke in die komplexe Eisen- und Kohlenstoffchemie.

Halbleiter aus Aminosäuren

X. Qu, J. Lu, C. Zhao, J. F. Boas,
B. Moubarak, K. S. Murray,
A. Siriwardana, A. M. Bond,*
L. L. Martin* 1627–1630

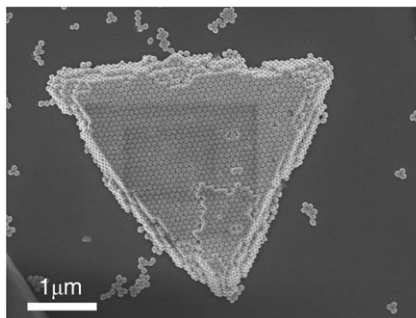


(Pro₂H⁺)₂(TCNQ⁻)₂·TCNQ: An Amino Acid Derived Semiconductor



Ein attraktives Pärchen: Das Titelsystem (TCNQ = Tetracyanoquinodimethan) ist durch eine durch H-Brücken verstärkte Schichtstruktur aus alternierenden TCNQ-Anionen und Prolin-Kationen charakterisiert (siehe Bild). Das Kation wird von zwei zwitterionischen Prolinmolekülen mit einer Protonenbrücke zwischen den Carboxylatgruppen gebildet, die anionische Komponente besteht aus einem neutralen TCNQ-Molekül zwischen zwei anionischen TCNQ⁻.

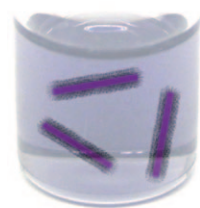
Formidabel: Die Formen von Goldnanokristallen bestimmen deren Verhalten bei der Selbstorganisation: Rhombododekaedrische Nanokristalle bilden dreieckige Mehrfachschichten (siehe Bild), kubische und oktaedrische hingegen Mono- oder Mehrfachschichten mit schlecht definierten Konturen. Die drei Überstrukturen haben unterschiedliche optische Eigenschaften; so zeigen die rhombododekaedrischen Goldnanokristalle starke anisotrope SERS-Effekte.



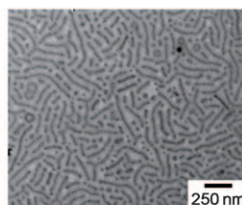
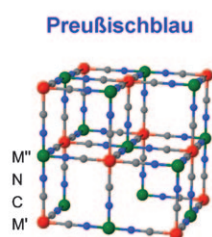
Nanostrukturen

Z. Zhu, H. Meng, W. Liu, X. Liu, J. Gong, X. Qiu, L. Jiang, D. Wang,*
Z. Tang* _____ 1631 – 1634

Superstructures and SERS Properties of Gold Nanocrystals with Different Shapes



lösliche Nanowürmer



2D-Anordnung

Metall-organische Gerüste

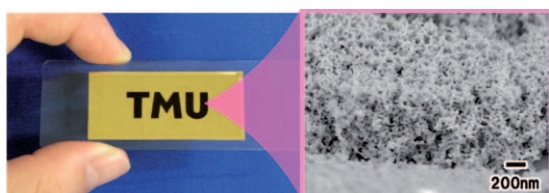
X. Roy, J. K.-H. Hui, M. Rabnawaz, G. Liu, M. J. MacLachlan* _____ 1635 – 1640

Soluble Prussian Blue Nanoworms from the Assembly of Metal–Organic Block Ionomers



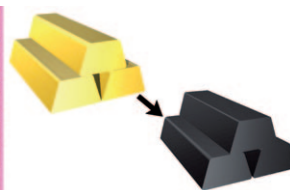
Ein Nanowurm ist nicht gern allein: Die Selbstorganisation eines neuartigen geladenen metallhaltigen Diblockcopolymers liefert lösliche Nanowürmer, die sich zweidimensional zu nanogemusterten

Oberflächen anordnen (siehe Bild; $M', M'' = \text{Fe, Zn, Cu, Co}$). Die Neigung nanostrukturierter Metall-organischer Gerüste, große Kristalle zu bilden, wurde damit überwunden.



Schwarzes Gold – aber kein Öl: Ein nanoporöser schwarzer Goldfilm bildet sich durch Anodisierung von Gold in einer Oxalatlösung. Der schwammartige Film ist porös mit einer gleichförmigen Lochgröße von ca. 20 nm (siehe Bild). Der

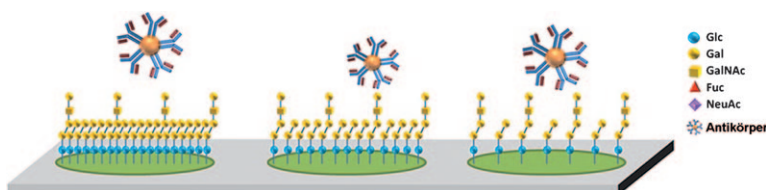
Bildungsmechanismus ist noch unklar, wahrscheinlich tragen aber Kohlenstoff-Formen, die durch die anodische Reaktion von Oxalationen entstehen, zum Wachstum zahlreicher Nanoporen auf der Goldanode bei.



Nanoporöse Materialien

K. Nishio,* H. Masuda _____ 1641 – 1645

Anodization of Gold in Oxalate Solution To Form a Nanoporous Black Film



Hilfreiche Nachbarn! Heterogene Glycan-Mikroarrays wurden für die Untersuchung der Bindungsspezifität und -avidität von Antikörpern hergestellt. Heterogene Glycane zeigen eine bessere Bindungsavidität

als ihre einzelnen Bestandteile (siehe Bild), was eine neue Strategie zum Design von Impfstoffen auf Kohlenhydratbasis nahelegt.

Biokonjugate

Liang, S.-K. Wang, C.-W. Lin, C.-C. Wang, C.-H. Wong,* C.-Y. Wu* _____ 1646 – 1650

Effects of Neighboring Glycans on Antibody–Carbohydrate Interaction

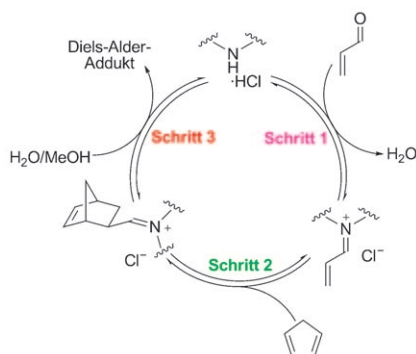


Organokatalyse

J. B. Brazier, K. M. Jones, J. A. Platts,*
N. C. O. Tomkinson* — 1651 – 1654



On the Roles of Protic Solvents in Imidazolidinone-Catalyzed Transformations



Schritt für Schritt: Der Effekt protischer Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit und den stereochemischen Verlauf der Imidazolidinon-katalysierten Diels-Alder-Cycloaddition wurde untersucht. Es ergibt sich folgendes Bild: Das Solvens beschleunigt die Bildung von Iminium-ionen (Schritt 1), die Diels-Alder-Cycloaddition ist reversibel (Schritt 2), und das Solvens fängt das Iminiumionenaddukt ab (Schritt 3).

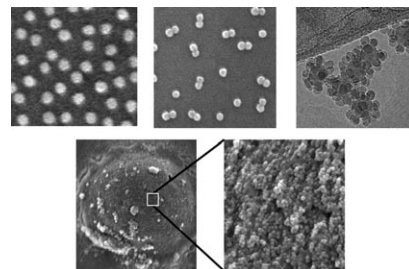
Nanopartikelaggregation

N. Atchison, W. Fan, D. D. Brewer,
M. A. Arunagirinathan, B. J. Hering,
S. Kumar, K. K. Papas, E. Kokkoli,*
M. Tsapatsis* — 1655 – 1659



Silica-Nanoparticle Coatings by Adsorption from Lysine–Silica-Nanoparticle Sols on Inorganic and Biological Surfaces

Kontrollierte Abscheidung: SiO₂-Nanopartikel mit fein einstellbarer Größe und Oberflächenladung wurden unter milden Bedingungen synthetisiert. Durch Justieren der elektrostatischen Wechselwirkungen lassen sich die SiO₂-Nanopartikel auf anorganischen und biologischen Oberflächen kontrolliert anordnen. Mögliche Anwendungen für die Verkapselung von Zellen werden demonstriert.

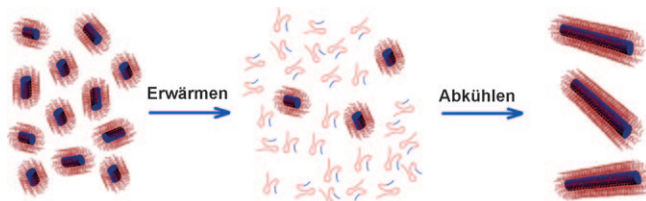


Self-Seeding von Micellen

J. S. Qian, G. Guerin, Y. J. Lu,
G. Cambridge, I. Manners,*
M. A. Winnik* — 1660 – 1663



Self-Seeding in One Dimension: An Approach To Control the Length of Fiberlike Polyisoprene–Polyferrocenylsilane Block Copolymer Micelles



Selbst ist die Micelle: Indem kurze Fragmente (ca. 50 nm) von stabförmigen PI-PFS-Blockcopolymermicellen in Decan über eine bestimmte Temperaturschwelle (60°C) erhitzt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt werden, gewinnt man eine kleinere Zahl von längeren Micellen mit schmäler Längenverteilung. Dieser

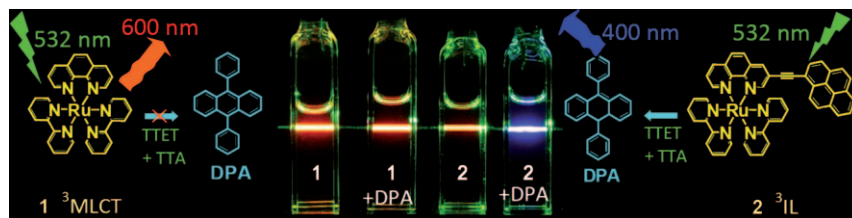
Prozess ähnelt dem Self-Seeding von Polymerkristallen: Die Fragmente mit niedrigstem Kristallinitätsgrad gehen selektiv in Lösung, und die „überlebenden“ submikroskopischen Keime agieren beim Abkühlen als Kristallisationskerne für das Micellwachstum.

Photochemie

S. Ji, W. Wu, W. Wu, H. Guo,
J. Zhao* — 1664 – 1667



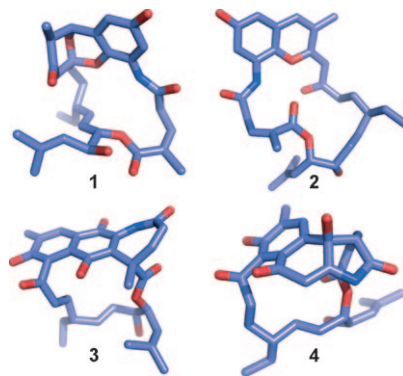
Ruthenium(II) Polyimine Complexes with a Long-Lived ³IL Excited State or a ³MLCT/³IL Equilibrium: Efficient Triplet Sensitizers for Low-Power Upconversion



Hoch hinaus! Die langlebigen angeregten ³IL-Zustände von Ruthenium(II)-Polyimin-Komplexen erwiesen sich als effizientere Sensibilisatoren für die Upconversion unter Triplett-Triplett-Auslöschung (TTA)

und Energietransfer (TTET) als ³MLCT-Zustände mit kürzeren Lebensdauern (siehe Bild). Die Upconversion geht mit Anti-Stokes-Verschiebungen bis 0.77 eV einher.

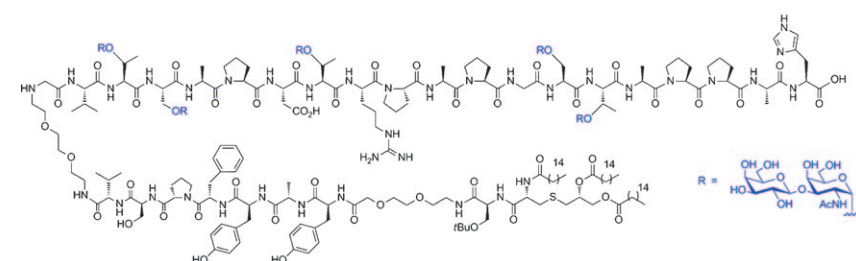
Eingebaute Diversität: Aus dem bakteriellen Endophyten des Mangroven-Baums *Bruguiera gymnorrhiza* wurden vier Ansamakrolide mit ungewöhnlichen Strukturen isoliert. Die Analyse der Kohlenstoffgerüste dieser Divergolide A–D (1–4) deutet auf eine gemeinsame Biogenese hin, ausgehend von einer linearen Vorstufe, die verschiedene polycyclische Strukturen aufbauen kann. Diese beachtliche Flexibilität in der Biosynthese führt zu Metaboliten, die sich in ihren Bioaktivitätsprofilen unterscheiden und antibakterielle und zytotoxische Eigenschaften abdecken.



Polyketide

L. Ding, A. Maier, H.-H. Fiebig, H. Görls, W.-H. Lin, G. Peschel, C. Hertweck* _____ 1668 – 1672

Divergolides A–D from a Mangrove Endophyte Reveal an Unparalleled Plasticity in ansa-Macrolide Biosynthesis



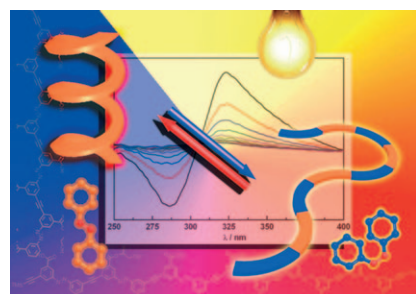
Mehr Zucker im „T“: Kandidaten für mehrkomponentige selbstadjuvierende Tumorkandidaten bestehend aus perglycosylierten MUC1-Peptiden, einem T-Zell-Helferprotein und einem Immunadjuvans wurden durch Pentafluorphenylester-vermittelte Fragmentkondensationen in

hohen Ausbeuten aufgebaut. Immunologische Tests identifizierten ein dreikomponentiges Vakzin mit glycosyliertem T-Antigen (siehe Struktur), das ohne externes Adjuvans hohe IgG-Antikörpertiter im Mausmodell erzielte.

Glycopeptid-Vakzine

B. L. Wilkinson, S. Day, L. R. Malins, V. Apostolopoulos, R. J. Payne* _____ 1673 – 1677

Self-Adjuvanting Multicomponent Cancer Vaccine Candidates Combining Per-Glycosylated MUC1 Glycopeptides and the Toll-like Receptor 2 Agonist Pam₃CysSer



Intelligente photoschaltbare Foldamere, die ausschließlich aus Azobenzol-Einheiten bestehen, nehmen im Dunkeln stabile helicale Formen an. Sie lassen sich durch UV-Strahlung leicht und reversibel entfalten, erkennbar durch verschwindende Circular dichroismus-Signale (siehe Bild). Die Variation der Oligomerlänge führt zur Optimierung der Effizienz und damit zu quantitativem lichtinduziertem Entfalten und erneutem Falten der Foldamere.

Foldamere

Z. Yu, S. Hecht* _____ 1678 – 1681

Reversible and Quantitative Denaturation of Amphiphilic Oligo(azobenzene) Foldamers

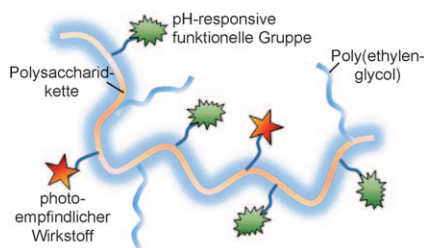


Bildgebungsagentien

S. Y. Park, H. J. Baik, Y. T. Oh, K. T. Oh,
Y. S. Youn, E. S. Lee* — 1682 – 1685



A Smart Polysaccharide/Drug Conjugate for Photodynamic Therapy



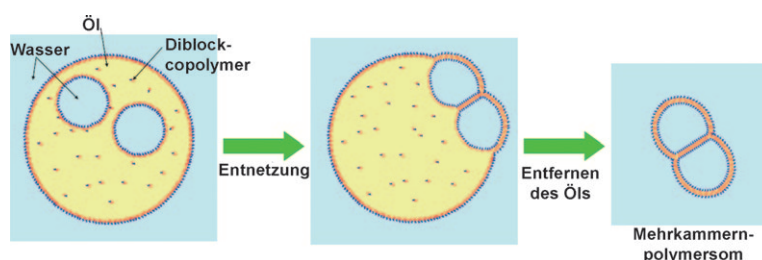
Trojanisches Pferd: Ein neu entwickeltes Polysaccharid-Wirkstoff-Konjugat (siehe Bild) reagiert auf Änderungen des pH-Werts und kann in HeLa-Mäusetumoren eindringen, wie durch Fluoreszenzbildgebung gezeigt wurde. Das Konjugat hat Anwendungspotenzial in der photodynamischen Therapie: Es greift gezielt den Tumor an, ohne das umgebende Gewebe zu schädigen.

Polymervesikel

H. C. Shum, Y. J. Zhao, S. H. Kim,
D. A. Weitz* — 1686 – 1689



Multicompartment Polymersomes from Double Emulsions



Vielseitige Kammern: Eine Mikrofluidik-technik mit Doppel-Emulsionen unterschiedlicher Morphologie als Templaten lieferte die Titelsysteme (siehe Schema), die zur gleichzeitigen Verkapselung

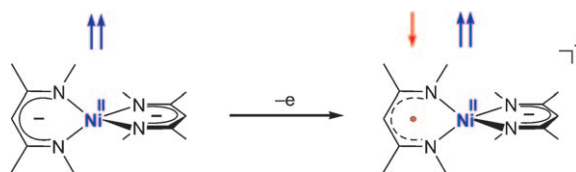
unterschiedlicher Substanzen oder als Reaktionskammern mit kontrollierbarem Verhältnis der Reaktionspartner genutzt werden könnten.

Radikalische Liganden

M. M. Khusniyarov,* E. Bill,
T. Weyhermüller, E. Bothe,
K. Wieghardt* — 1690 – 1693



Hidden Noninnocence: Theoretical and Experimental Evidence for Redox Activity of a β -Diketiminate(1-) Ligand



Das Ende der Unschuld: Ein β -Diketiminat(1-)-Ligand, den man früher für „unschuldig“ hielt, erweist sich nun als redoxaktiv: Er geht eine Einelektronen-oxidation zu einem neutralen π -Radikal ein, das durch Koordination an ein High-

Spin-Ni^{II}-Ion stabilisiert wird (siehe Schema). Weil die Änderung des Oxidationszustandes die Bindungslängen im Liganden kaum beeinflusst, war in kristallographischen Studien sein Redoxverhalten unerkannt geblieben.

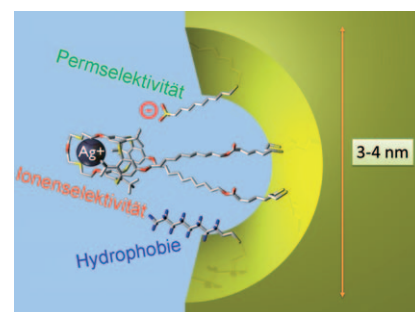
Synthetische Ionenkanäle

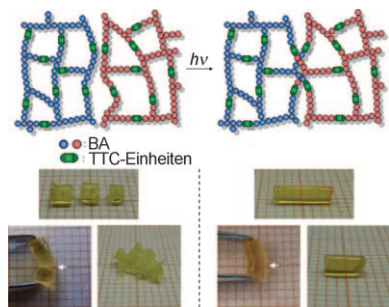
G. Jágorszki, Á. Takács, I. Bitter,
R. E. Gyurcsányi* — 1694 – 1697



Solid-State Ion Channels for Potentiometric Sensing

Äußerst wählerisch: Die Selektivitätsfilter biologischer Ionenkanäle dienen als Vorlage für die Entwicklung von ionophor-modifizierten Festkörpnanoporen mit außergewöhnlicher Ionenselektivität (siehe Bild). Die potentiometrische Transduktion wird als eine Methode eingeführt, um die Ionensensorwirkung solcher Nanoporen zu demonstrieren.



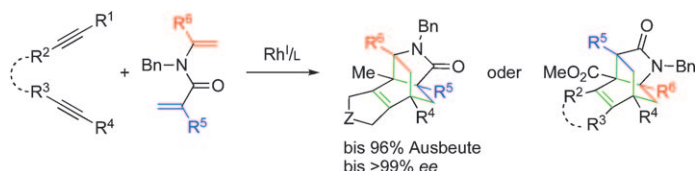


Gut geheilt: Mit Trithiocarbonat (TTC)-Einheiten vernetzte Polymere wurden durch RAFT-Polymerisation hergestellt. Die selbstheilenden Systeme oder makroskopischen Zusammenschlüsse entstanden bei UV-Bestrahlung des vernetzten Polymers in Lösung und im Festkörper. Es gelang sogar der Zusammenschluss vollständig getrennter Teile (siehe Bilder, BA = *n*-Butylacrylat).

Selbstheilende Materialien

Y. Amamoto, J. Kamada, H. Otsuka, A. Takahara, K. Matyjaszewski* 1698–1701

Repeatable Photoinduced Self-Healing of Covalently Cross-Linked Polymers through Reshuffling of Trithiocarbonate Units



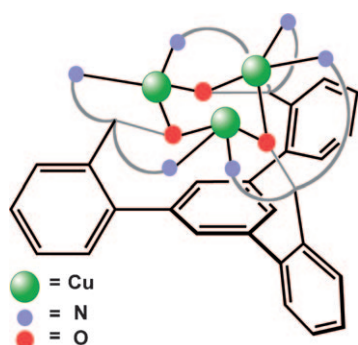
Brückenbau: Ein kationischer Rhodium(I)-Ligand-Komplex katalysiert die Titelreaktion zwischen Alkinen und 1,5-Dienen mit einer Amidbrücke, bei der

verbrückte Polycyclen mit hoher Chemo-, Regio- und Enantioselektivität entstehen (siehe Schema; Bn = Benzyl).

Asymmetrische Katalyse

M. Kobayashi, T. Suda, K. Noguchi, K. Tanaka* 1702–1705

Enantioselective Construction of Bridged Multicyclic Skeletons: Intermolecular [2+2] Cycloaddition/Intramolecular Diels–Alder Reaction Cascade

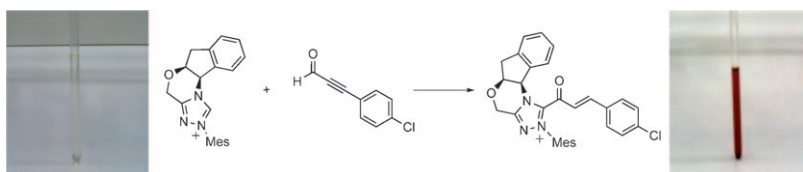


Drei Kupferzentren koordiniert ein Hexapyridylligand mit 1,3,5-Triphenylbenzol-Gerüst. Der Trikupfer(I)-Komplex (siehe Bild) reduziert Disauerstoff unter Bildung eines Trikupfer(II)-Clusters. Die zusätzlichen anionischen Liganden beeinflussen die magnetischen Eigenschaften und EPR-Spektren dieser Spezies, für die eine lineare Abhängigkeit zwischen den antiferromagnetischen Austauschparametern und den Cu–O–Cu-Winkeln gefunden wird.

Mehrkernige Komplexe

E. Y. Tsui, M. W. Day, T. Agapie* 1706–1710

Trinucleating Copper: Synthesis and Magnetostructural Characterization of Complexes Supported by a Hexapyridyl 1,3,5-Triarylbenzene Ligand



Auf frischer Tat ertappt: Acylazolium-Ionen wurden seit langem als reaktive Zwischenstufen in Katalysen mit N-heterocyclischen Carbenen vermutet, konnten unter Katalysebedingungen aber nie nachgewiesen werden. Dies ist jetzt gelungen, und α,β -ungesättigte Acylazo-

lium-Zwischenstufen (siehe Schema) wurden mit verschiedenen spektroskopischen Methoden charakterisiert. Kinetische Messungen geben zudem Einblick in ihre unerwartete Chemo-selektivität in Acylierungs- und Anellierungsreaktionen.

N-heterocyclische Carbene

J. Mahatthananchai, P. Zheng, J. W. Bode* 1711–1715

α,β -Unsaturated Acyl Azoliums from N-Heterocyclic Carbene Catalyzed Reactions: Observation and Mechanistic Investigation

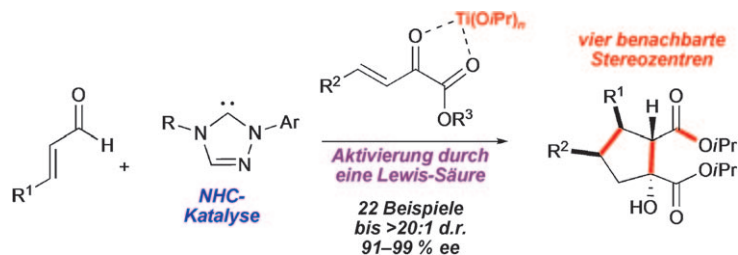


Asymmetrische Katalyse

D. T. Cohen, B. Cardinal-David,
K. A. Scheidt* 1716–1720



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



Ein Topteam: Cyclopentane mit vier benachbarten stereogenen Zentren konnten aus einfachen β,γ -ungesättigten α -Ketoestern und Enalen in einer durch ein N-heterocyclisches Carben katalysierten und durch eine Titan(IV)-Lewis-Säure

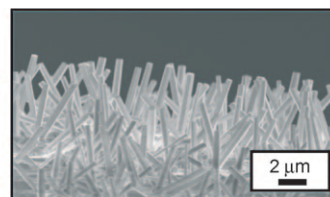
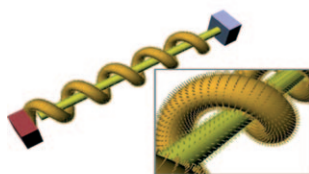
vermittelten Reaktion ausgezeichnet diastereo- und enantioselektiv erhalten werden (siehe Schema). Die Lewis-Säure ist für eine erfolgreiche Umsetzung essenziell.

Faserförmige Superkondensatoren

J. Bae, M. K. Song, Y. J. Park, J. M. Kim,*
M. Liu, Z. L. Wang* 1721–1725



Fiber Supercapacitors Made of Nanowire-Fiber Hybrid Structures for Wearable/Flexible Energy Storage



Modisches Accessoire: Ein elastischer faserförmiger Superkondensator mit vollständig eingekapseltem Elektrolyt besteht aus um eine Kevlar-Faser mit einem Überzug aus goldbeschichteten ZnO-

Nanodrähten geschlungenen und mit ZnO-Nanodrähten belegten Kunststoff-Fasern (siehe SEM-Bild). Er könnte sich als tragbarer hoch effizienter Energiespeicher eignen.

DOI: 10.1002/ange.201100430

Vor 50 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.

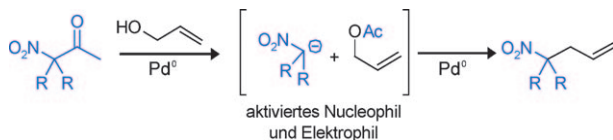
Heinrich Zollinger berichtet im Aufsatz „Chemismus der Reaktivfarbstoffe“, diese haben „sich inzwischen als technisch wichtigste Entdeckung der letzten 2 Jahrzehnte auf dem Gebiet der Farbenchemie“ erwiesen. „Überraschenderweise lassen sich Reaktivfarbstoffe im wässrigen Färbebad auch mit Cellulose umsetzen“, heißt es in der Einleitung. Für diesen Zweck sind sie heute die bedeutsamste Farbstoffklasse. Zollinger hatte nach mehrjähriger Tätigkeit bei der CIBA AG erst kurz zuvor eine Stelle als Assistenzprofessor an der ETH Zürich angetreten, deren Rektor er

von 1973 bis 1977 war. Später war er auch Präsident der IUPAC, ist aber vor allem durch seine Arbeiten und Bücher über Farbstoffe, vor allem Azofarbstoffe, bekannt geworden.

Eine Optimierung seiner wenige Jahre zuvor entwickelten Imidazolid-Methode zur Estersynthese aus Carbonsäuren und Alkoholen (ebenfalls in der *Angewandten Chemie* veröffentlicht) beschreibt Heinz Staab, der spätere Präsident der GDCh und der Max-Planck-Gesellschaft; eine Variante zur Synthese von Carbonsäureanhydriden wird im selben

Heft in den *Versammlungsberichten* erwähnt. Diese widmen sich vorrangig der Arbeitstagung der GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie vom Oktober 1960. Unter der Überschrift „Moderne Methoden der Analyse organischer Verbindungen“ wird über Mikroelementaranalyse, Polarographie und Chromatographie berichtet – NMR-Spektroskopie kommt noch nicht vor.

Lesen Sie mehr in Heft 4, 1961



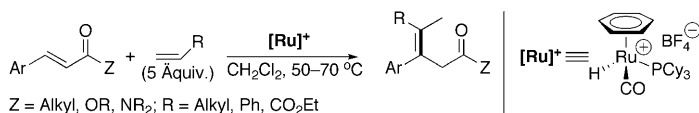
Nach Gebrauch entsorgen! Allylalkohole wurden direkt für die Synthese diallylierter Nitroalkane mithilfe einer Dreikomponentenkupplung genutzt, in der die des-

acylierende Allylierung zur In-situ-Erzeugung eines Nucleophils und eines Allylelektrophils dient (siehe Schema).

Synthesemethoden

A. J. Grenning, J. A. Tunge* · 1726–1729

Deacylative Allylation of Nitroalkanes: Unsymmetric Bisallylation by a Three-Component Coupling



So gelingt die Verzweigung: Der kationische Rutheniumhydridkomplex $[Ru]^+$ ist eine hoch effektive Katalysatorvorstufe für die konjugierte Addition nichtaktivierter Olefine an α,β -ungesättigte Carbonylver-

bindungen, die tetrasubstituierte Olefine liefert. Eine Kinetikanalyse stützt einen Mechanismus aus regioselektiver Olefininsertion und schnellen Alkenisomerisierungen.

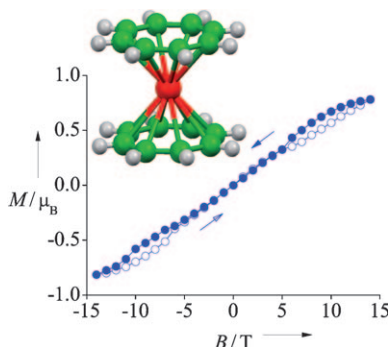
Homogene Katalyse

K.-H. Kwon, D. W. Lee, C. S. Yi* · 1730–1733

Tetrasubstituted Olefins through the Stereoselective Catalytic Intermolecular Conjugate Addition of Simple Alkenes to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds



Selektives Gedächtnis: Die Verwendung von Actinoiden in molekularen Nanomagneten könnte wegen der speziellen Eigenschaften der 5f-Elektronenschale zu verbesserten Materialien mit höheren Anisotropiebarrieren führen. Für Neptunocen wurde ein offener magnetischer Hystereszyklus bei tiefen Temperaturen gefunden (siehe Bild), und die Wechselwirkung mit den Freiheitsgraden der Hyperfeinstruktur bestimmt, ob die magnetische Relaxation bei gegebenem Feld schnell oder langsam ist.



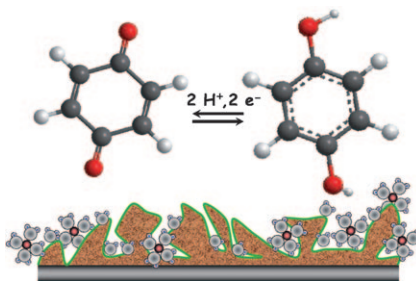
Actinoid-Magnetochemie

N. Magnani, C. Apostolidis, A. Morgenstern, E. Colineau, J.-C. Griveau, H. Bolvin, O. Walter, R. Caciuffo* · 1734–1736

Magnetic Memory Effect in a Transuranic Mononuclear Complex



Ein aktiver Beitrag: Die spezifische Kapazität kohlenstoffbasierter Superkondensatoren lässt sich durch Zugabe einer elektrochemisch aktiven Verbindung (Hydrochinon) zum Leitsalz deutlich erhöhen (siehe Bild; Molekülstrukturen: grau C, weiß H, rot O). Der starke Beitrag des redoxaktiven Elektrolyten zur Pseudokapazität des Systems führt zu den größten Kapazitätswerten, die bisher für einen Superkondensator auf Basis aktivierten Kohlenstoffs erhalten wurden.



Energiespeicherung

S. Roldán, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría* · 1737–1739

Towards a Further Generation of High-Energy Carbon-Based Capacitors by Using Redox-Active Electrolytes

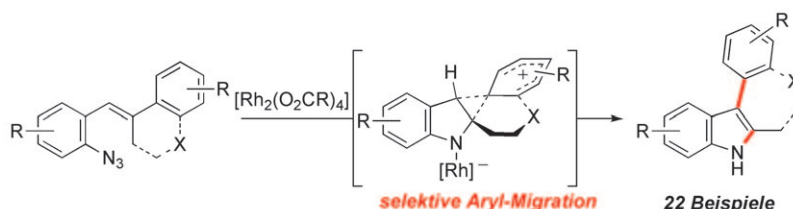


Heterocyclensynthese

K. Sun, S. Liu, P. M. Bec,
T. G. Driver* 1740 – 1744



Rhodium-Catalyzed Synthesis of 2,3-Disubstituted Indoles from β,β -Disubstituted Stryryl Azides



Ringe ganz nach Wunsch: Rhodium-carboxylat-Komplexe katalysieren eine selektive Reaktionskaskade, die eine Serie von 2,3-disubstituierten Indolen aus β,β -disubstituierten Stryrylaziden liefert. Die

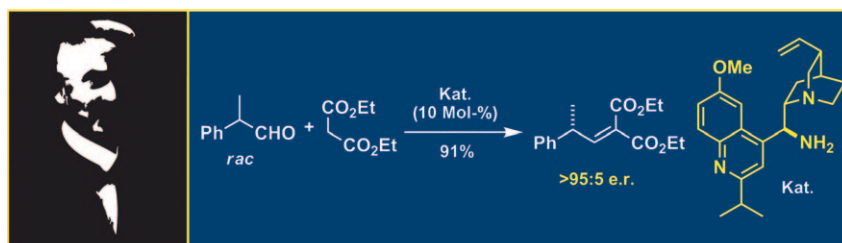
selektive Migration der Arylgruppen ist vermutlich auf die Bildung eines reaktiven Phenonium-Ions als Zwischenstufe zurückzuführen (siehe Schema).

Aminokatalyse

A. Lee, A. Michrowska, S. Sulzer-Mosse,
B. List* 1745 – 1748



Die katalytische asymmetrische Knoevenagel-Kondensation



116 Jahre nach der Entdeckung der Knoevenagel-Kondensation wurde nun die erste katalytische asymmetrische Variante entwickelt. Durch Einsatz eines neuen und einfach zugänglichen modifizierten Cinchona-Aminkatalysators wurden α -

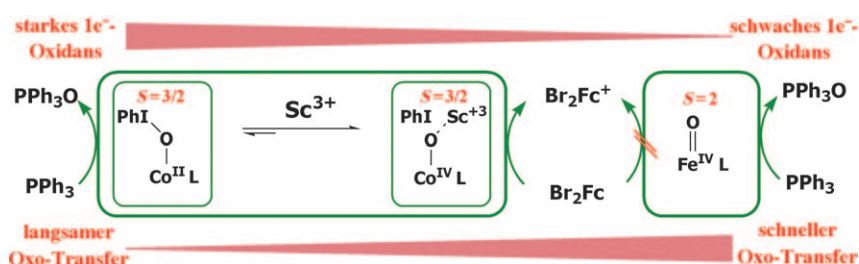
verzweigte Aldehyde mit Malonaten umgesetzt. Dabei lieferte eine dynamische kinetische Racematspaltung die entsprechenden Alkylidenmalonate mit hohen Enantioselektivitäten.

Bioanorganische Chemie

F. F. Pfaff, S. Kundu, M. Risch, S. Pandian,
F. Heims, I. Pryjomska-Ray, P. Haack,
R. Metzinger, E. Bill, H. Dau, P. Comba,
K. Ray* 1749 – 1753



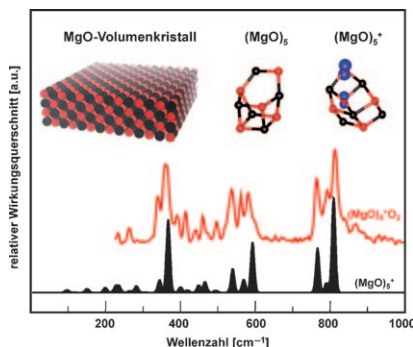
Ein Cobalt(IV)-Oxido-Komplex: Stabilisierung durch Lewis-Säure-Wechselwirkung mit Sc^{3+}



Seltene Spezies: Ein schwer fassbarer Oxocobalt(IV)-Komplex mit $S = 3/2$ wurde mithilfe einer Lewis-Säure-Wechselwirkung mit einem Sc^{3+} -Ion stabilisiert. Die $\text{Co}^{\text{IV}}\text{-O-Sc}^{3+}$ -Einheit, die durch verschiedene spektroskopische und DFT-Metho-

den charakterisiert wurde, zeigt stärkeres Elektronentransfer- und H-Abstraktionsvermögen, dafür aber langsameren Oxo-Transfer als der entsprechende $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{=O}$ -Komplex (siehe Schema; $\text{L} = \text{Tris}[2\text{-(N-te-tramethylguanidyl)ethyl}]\text{amin}$).

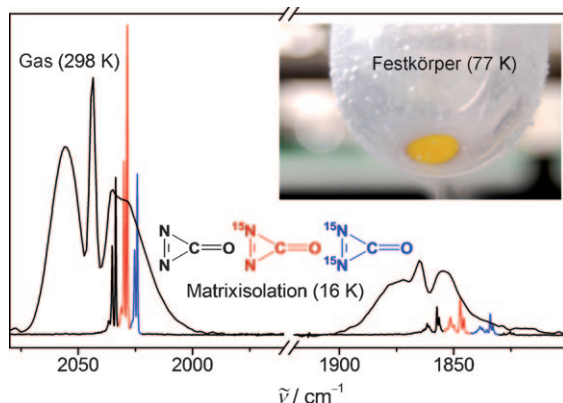
Mehr los in der Gasphase: Für den MgO-Festkörper gibt es nur einen bekannten Strukturtyp. Dagegen zeigen quantenchemische Rechnungen in Kombination mit Infrarot-Mehrphotonen-Dissoziationsexperimenten, dass neutrale und kationische MgO-Cluster in der Gasphase eine ungewöhnliche strukturelle Vielfalt und Flexibilität aufweisen (siehe Bild).



Gasphasen-MgO-Cluster

K. Kwapien, M. Sierka,* J. Döbler, J. Sauer,
M. Haertelt, A. Fielicke,*
G. Meijer _____ 1754–1757

Strukturelle Vielfalt und Flexibilität von
MgO-Clustern in der Gasphase



Diazirine

X. Zeng, H. Beckers,* H. Willner,*
J. F. Stanton _____ 1758–1761

Das schwer fassbare Diazirine, N₃CO



Die Vakuum-Blitzpyrolyse von Carbonyldiazid, OC(N₃)₂, ergab Diazirine, N₃CO, das bei 77 K als gelber Feststoff ausgefroren und über seine IR-Spektren in Gasphase und Matrix sowie durch Isotopenmarkierungsexperimente

charakterisiert werden konnte. Wie das ^{14/15}N-Isotopenmuster der IR-Banden zweifelsfrei belegt, weist die Struktur der Titelverbindung die N-N- und C-O-Bindungen ihrer molekularen Bestandteile CO und N₂ auf.



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 _____ 1502–1504

Vorschau _____ 1763