



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

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) $[\text{Cu}^{II}2\text{Pd}^{II}22\text{P}^{VI}12\text{O}_{60}(\text{OH})_8]^{20-}$

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

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

A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina*

Strain-Releasing Trap for Highly Reactive Electrophiles: Structural Characterization of Bowl-Shaped Arenium Carbocations

F. E. Zilly, J. P. Acevedo, W. Augustyniak, A. Dege, U. W. Häusig, M. T. Reetz*

Tuning a P450 Enzyme for Methane Oxidation

H. C. S. Chan, J. Kendrick, F. J. J. Leusen*

The Tale of Molecule VI, a Benchmark Sulfonimide for Crystal-Structure Prediction: Are Its Polymorphs Predictable?

A. Nagy, J. Fulara, I. Garkusha, J. P. Maier*

On the Benzylum/Tropylium-Ion Dichotomy: Electronic Absorption Spectra in Neon Matrices

R. P. Sonawane, V. Jheengut, C. Rabalakos, R. Larouche-Gauthier, H. K. Scott, V. K. Aggarwal*

Enantioselective Construction of Quaternary Stereogenic Centers from Tertiary Boronic Esters: Methodology and Applications

X. Lang, H. Ji, C. Chen, W. Ma,* J. Zhao*

Selective Formation of Imines by Aerobic Photocatalytic Oxidation of Amines on TiO_2

G. Kummerlöwe, B. Crone, M. Kretschmer, S. F. Kirsch,* B. Luy*

Dipolare Restkopplungen (RDCs) als effektives Instrument der Konstitutionsanalyse: die unerwartete Bildung tricyclischer Verbindungen

Autoren-Profile



„Mit achtzehn wollte ich Profi-Baseballspieler werden. Die größte Herausforderung, der Wissenschaftler gegenüberzustehen, ist die Geldgeber davon zu überzeugen, dass das, was sie tun, wichtig ist. ...“
Dies und mehr von und über Steven P. Nolan finden Sie auf Seite 2260.

Steven P. Nolan 2260

Stable Radicals

Robin G. Hicks

Bücher

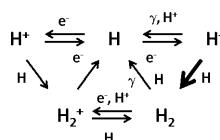
rezensiert von J. C. Walton 2261

Highlights

Astrochemie

S. Schlemmer* 2262–2263

Die entscheidende Rolle der Wasserstoffbildung bei der Sternentstehung im frühen Universum

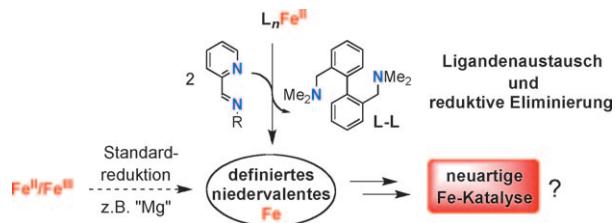


Sterngeburten: Die Bildung von H_2 steuerte die Entstehung der ersten Generation von Sternen und möglicherweise auch der ersten Galaxien. Die Geschwindigkeit der H_2 -Entstehung durch assoziative Abtrennung (dicker Pfeil im Schema der chemischen H_2 -Bildung im frühen Universum) konnte jetzt mit hoher Genauigkeit experimentell bestimmt werden. So ist es möglich, ein klareres Bild von der Entstehung der ersten Sterne zu erhalten.

Eisenkatalyse

O. García Mancheño* 2264–2266

Neue Trends bei der Katalyse mit definierten niedervalenten Eisenkomplexen



Weniger ist mehr! Dieses Highlight beschreibt eine einfache neue Methode zur Herstellung von definierten, formal niedervalenten Eisenkomplexen durch

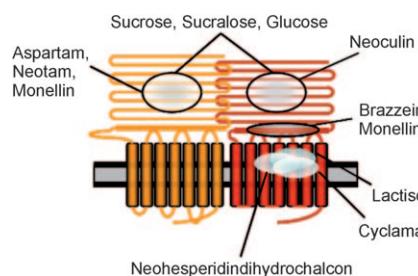
Ligandenaustausch und reduktive Eliminierung (siehe Schema). Diese Methode bietet einen guten Ausgangspunkt für die Weiterentwicklung der Eisenkatalyse.

Aufsätze

Chemie des Geschmacks

M. Behrens, W. Meyerhof, C. Hellfritsch, T. Hofmann* 2268–2291

Moleküle und biologische Mechanismen des Süß- und Umamigeschmacks



Geschmacksfragen: Unser Genuss von Nahrungsmitteln hängt stark davon ab, inwieweit sie den Geschmack „süß“ oder „umami“ auslösen. Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über Stoffe, die diese Geschmackseindrücke hervorrufen. Behandelt werden die Aktivierung der Geschmacksrezeptoren und die Signaltransduktion, die zu neuraler Aktivität führt, die an die Großhirnrinde weitergeleitet wird, wo letztlich der Geschmack bewertet wird (Bild: Bindungsstelle eines Süßgeschmacksrezeptors).

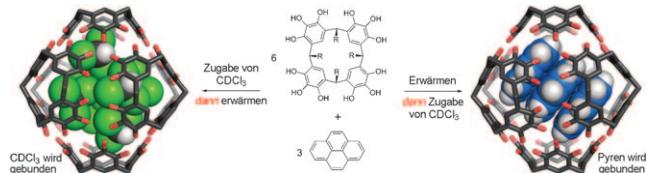
Zuschriften

Supramolekulare Chemie

M. Kvasnica, J. C. Chapin, B. W. Purse* 2292–2296



Efficient Loading and Kinetic Trapping of Hexameric Pyrogallolarene Capsules in Solution



Lösungsmittel stört nur: Die Selbstorganisation von Pyrogallolarene-Hexameren unter thermischen Bedingungen in Abwesenheit von Lösungsmittel führt zur effizienten Beladung mit Gastmolekülen

unter Bildung von kinetisch abgefangenen Aggregaten. Diese entstehen nicht, wenn ein Lösungsmittel anwesend ist (siehe Schema).

Asymmetrische Synthese

M. Hayashi, S. Nakamura* 2297–2300

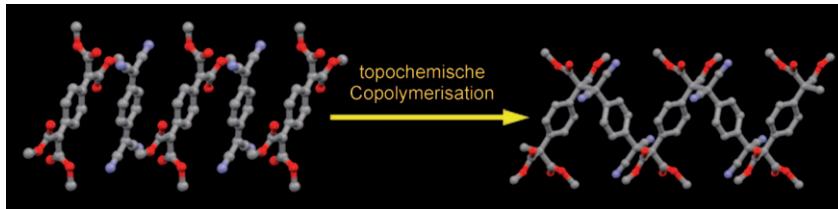


Catalytic Enantioselective Protonation of α -Oxygenated Ester Enolates Prepared through Phospha-Brook Rearrangement



Phosphonate jetzt auch chiral: Die organokatalytische enantioselektive Reaktion von α -Ketoestern mit Phosphiten in Gegenwart von Chinaalkaloiden und Na_2CO_3 führt mit hohen Enantioselektivitäten zu α -Phosphonyloxyestern (siehe

Schema). Der Prozess ermöglicht die Bildung von beiden Enantiomeren des Produkts. Auch bei Katalysatorbeladungen von nur 2 Mol-% war kein nennenswerter Rückgang der Enantioselektivität zu beobachten.



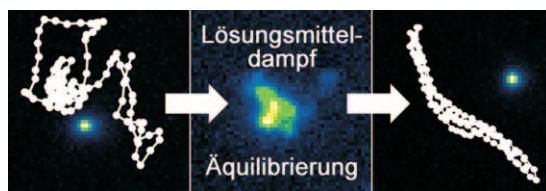
Einkristall bleibt Einkristall: Ein kristalliner Charge-Transfer-Komplex aus den Titelverbindungen geht unter UV-Bestrahlung oder beim Erhitzen eine radikalische topochemische Polymeri-

sation ein. Diese *cis*-spezifische Copolymerisation der substituierten Chinodimethane im Festkörper erfordert eine Verkipfung der alternierenden Monomere im Cokristall (siehe Bild).

Photopolymerisation im Festkörper

T. Itoh,* T. Suzuki, T. Uno, M. Kubo, N. Tohnai, M. Miyata — 2301–2304

Cis-Specific Topochemical Polymerization: Alternating Copolymerization of 7,7,8,8-Tetrakis(methoxycarbonyl)quinodimethane with 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane in the Solid State



Einzelmolekülspektroskopisch (SMS) wurden mehrere Effekte der durch Lösungsmitteldampf induzierten Äquilibrierung (SVA) konjugierter Polymere aufgedeckt: Translokationen, Faltungs- und Entfaltungsdynamiken, Änderungen

der Morphologie. Es wird gezeigt, dass Einzelketten durch Schleuderbeschichtung in einer ungeordneten Konformation abgefangen werden können und nachfolgende SVA zu einer äquilibrierten, geordneten Konformation führt (siehe Schema).

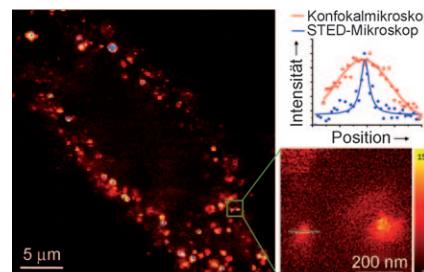
Einzelmolekülstudien an Polymeren

J. Vogelsang,* J. Brazard, T. Adachi, J. C. Bolinger, P. F. Barbara — 2305–2309

Watching the Annealing Process One Polymer Chain at a Time



Ohne oder fast ohne Agglomeration werden fluoreszierende Nanodiamanten (FNDs), an die Rinderserumalbumin (BSA) oder α -Lactalbumin nichtkovalent gebunden ist, in einem Puffer dispergiert. Sie können als photostabile Fluoreszenzmarker in Zellen bei der hochauflösenden Bildgebung durch STED-Mikroskopie dienen (siehe das konfokalmikroskopische Fluoreszenzbild einer FND-markierten Zelle (links) und das STED-Bild einzelner BSA-konjugierter FNDs (rechts)).



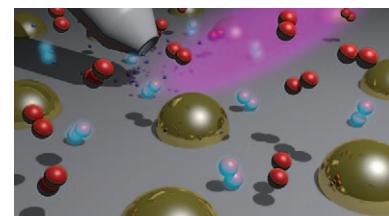
Biomarkierung

Y.-K. Tzeng, O. Faklaris, B.-M. Chang, Y. Kuo, J.-H. Hsu, H.-C. Chang* — 2310–2313

Superresolution Imaging of Albumin-Conjugated Fluorescent Nanodiamonds in Cells by Stimulated Emission Depletion



Molekularer Sauerstoff induziert eine reversible Bandverbiegung, wie Untersuchungen des Ladungszustands von Au-Nanopartikeln auf einem TiO_2 -Träger unter O_2 -Druck mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie ergaben (siehe Bild). Die Ergebnisse geben Aufschluss über Ladungstransferphänomene bei Katalysatoren und erklären insbesondere die hohe katalytische Aktivität von Au/ TiO_2 -Katalysatoren in zahlreichen Reaktionen, einschließlich der CO-Oxidation.



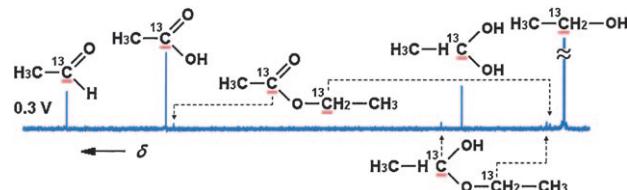
Ladungstransfer

S. Porsgaard, P. Jiang, F. Borondics, S. Wendt, Z. Liu, H. Bluhm, F. Besenbacher, M. Salmeron* — 2314–2317

Charge State of Gold Nanoparticles Supported on Titania under Oxygen Pressure

Brennstoffzellen

I. Kim, O. H. Han,* S. A. Chae, Y. Paik,
S.-H. Kwon, K.-S. Lee, Y.-E. Sung,
H. Kim **2318–2322**



Catalytic Reactions in Direct Ethanol Fuel Cells

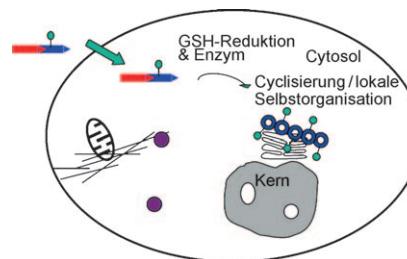
Der Anodenkatalysator (Pt/C, PtRu/C, Pt₃Sn/C) und die Betriebsspannung beeinflussen laut ¹³C-NMR-Spektroskopie in flüssiger Phase die Produktverteilung im Anodenabgas direkter Ethanolbrennstoffzellen (siehe typisches Spektrum).

Mit Ru oder Sn ist die Stromdichte höher, vor allem aufgrund einer erhöhten Essigsäureproduktion. Die Potentialabhängigkeit der Produktverteilung lässt Rückschlüsse auf Reaktionspfade der Elektro-oxidation zu.

Makrocyclisierung in Zellen

D. Ye, G. Liang, M. L. Ma,
J. Rao* **2323–2327**

Controlling Intracellular Macrocyclization for the Imaging of Protease Activity

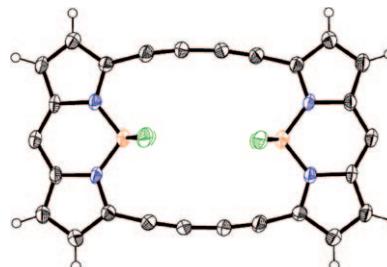


Reporter an der Basis: Durch ein spezifisches Enzym und die Reduktion durch Glutathion (GSH) wird eine hoch effiziente intramolekulare Makrocyclisierung in lebenden Zellen gesteuert (siehe Bild). Die in den Zellen erzeugten Makrocyclen (als blaue Ringe dargestellt) ordnen sich zu Nanopartikeln an, die in der Nähe des Enzyms bleiben und so Informationen über die lokale Proteolyseaktivität in lebenden Zellen liefern.

Antiaromatizität

T. Sakida, S. Yamaguchi,
H. Shinokubo* **2328–2331**

Metal-Mediated Synthesis of Antiaromatic Porphyrinoids from a BODIPY Precursor



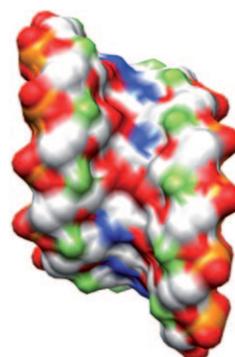
Die Synthese cyclischer BODIPY-Dimere (siehe Struktur; C weiß, B orange, N blau, F grün) und -Trimere mit Butadiin-Brücken gelingt durch eine Pd-katalysierte Stille-Kupplung mit anschließender Cu-vermittelte Glaser-Kupplung. Die cyclischen BODIPYs sind stabile antiaromatische 24π- bzw. 36π-Porphyrinoide mit planaren Konformationen. Strukturen, elektronische Zustände und Reaktivität der Verbindungen wurden untersucht.

RNA-Interferenz

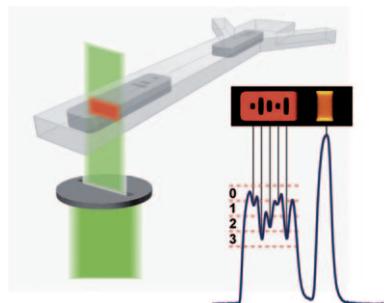
M. Manoharan,* A. Akinc, R. K. Pandey,
J. Qin, P. Hadwiger, M. John, K. Mills,
K. Charisse, M. A. Maier, L. Nechev,
E. M. Greene, P. S. Pallan, E. Rozners,
K. G. Rajeev, M. Egli* **2332–2336**

Unique Gene-Silencing and Structural Properties of 2'-Fluoro-Modified siRNAs

Eine vorteilhafte Variante: Die Modifikation 2'-Desoxy-2'-fluor (2'-F) ist insofern einzigartig, als sie die Aktivität kleiner interferierender RNAs (siRNAs) nicht oder nur sehr gering beeinträchtigt, und zwar unabhängig von der Zahl an Modifikationen oder der Position innerhalb des Strangs. Die 2'-F-modifizierte siRNA (siehe Kristallstruktur) war außerdem thermodynamisch stabiler und nuclease-resistenter als die Stamm-siRNA, und sie erzeugte keine immunstimulierende Antwort.



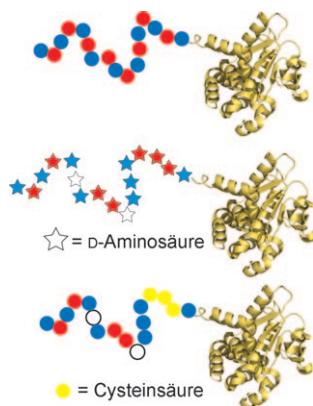
Empfindlich, flexibel und schnell: Ein Markierungsverfahren mit nachgeschalteter Hybridisierung wurde mit einem Hochdurchsatz-Mikrofluidiksystem kombiniert und für die schnelle Quantifizierung von MikroRNAs mithilfe graphisch codierter Gelpartikel genutzt (siehe Bild). Ein vielseitig einsetzbares Partikelcodierungsschema ermöglicht dabei skalierbare Parallelanalysen mit Empfindlichkeiten im amol-Bereich in einem einfachen und effizienten Arbeitsgang.



Bioanalytikmethoden

S. C. Chapin, D. C. Appleyard,
D. C. Pregibon, P. S. Doyle* **2337–2341**

Rapid microRNA Profiling on Encoded Gel Microparticles

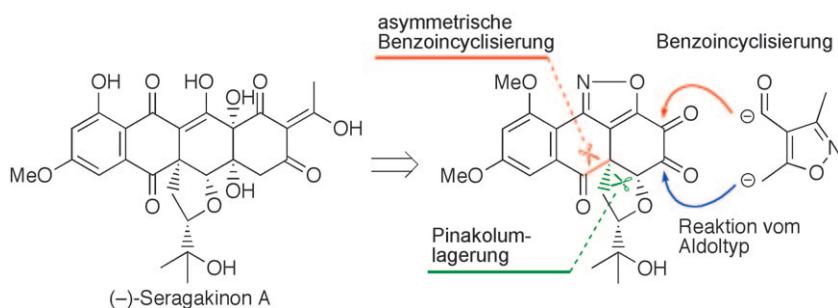


Durch die Pore: Ersetzt man saure Aminosäurereste in der N-terminalen Domäne des Letalfaktors von Anthrax-toxin durch Cysteinsäure, wird die Proteintranslokation blockiert, während die Einführung von D-Aminosäuren oder einer alternierenden Lys-Glu-Sequenz keinerlei Effekt hat. Das heißt, dass die Translokation weder stereospezifisch noch strikt sequenzabhängig ist, dafür aber vom Ladungszustand saurer Aminosäurereste abhängt.

Proteintranslokation

B. L. Pentelute, O. Sharma,
R. J. Collier* **2342–2344**

Chemical Dissection of Protein Translocation through the Anthrax Toxin Pore



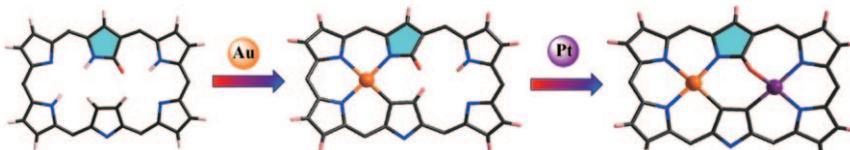
Cyclische Umwandlung: Die Schlüsselreaktionen der asymmetrischen Totalsynthese des marinen Naturstoffs Seragakinon A sind zwei durch ein N-heterocyclisches Carben katalysierte Benzoincycli-

sierungen, die zwei Ringe ergeben, und eine Pinakolumlagerung, um den Prenylsubstituenten am Brückenkopf einzuführen.

Naturstoffsynthese

A. Takada, Y. Hashimoto, H. Takikawa,
K. Hikita, K. Suzuki* **2345–2349**

Total Synthesis and Absolute Stereochemistry of Seragakinone A



Nimm zwei: Das im Titel bezeichnete Porphyrinoid kann zwei verschiedene Metallionen in unterschiedlichen Oxidationsstufen koordinieren (siehe Bild). Eine

Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Rechteck-Konformation für sowohl ein- als auch zweikernige Komplexe.

Porphyrinoide

S. Gokulnath, K. Yamaguchi, M. Togano, S. Mori, H. Uno, H. Furuta* **2350–2354**

Singly N-Confused [26]Hexaphyrin: A Binucleating Porphyrinoid Ligand for Mixed Metals in Different Oxidation States

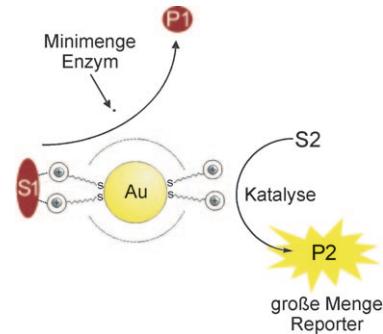


Enzym-Assays

R. Bonomi, A. Cazzolaro, A. Sansone, P. Scrimin,* L. J. Prins* **2355–2360**

 Detection of Enzyme Activity through Catalytic Signal Amplification with Functionalized Gold Nanoparticles

Eine Kaskade aus zwei katalytischen Prozessen ermöglicht den Nachweis von Enzymaktivität: Hydrolysiert man ein Peptidsubstrat, das ein katalytisches Goldnanopartikel inhibiert, mit einem Enzym, wird das Nanopartikel wieder katalytisch aktiv, und eine große Menge eines gelben Reportermoleküls wird produziert (siehe Bild; S=Substrat, P=Produkt). Der Assay kann über die Wahl des Inhibitorproteins für ein bestimmtes Enzym selektiv gemacht werden.

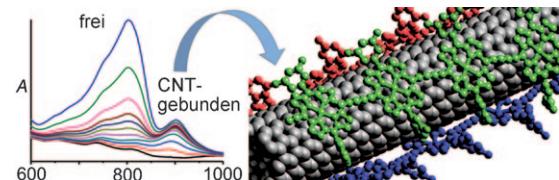


Kohlenstoffnanoröhren

J. K. Sprafke, S. D. Stranks, J. H. Warner, R. J. Nicholas, H. L. Anderson* **2361–2364**

 Noncovalent Binding of Carbon Nanotubes by Porphyrin Oligomers

Wie die Tentakel einer Krake: Porphyrinoligomere binden fest an einwändige Kohlenstoffnanoröhren und entbündeln Nanoröhrenaggregate. Die Stärke der Wechselwirkung steigt mit der Zahl der Porphyrineinheiten im Oligomer stark an,

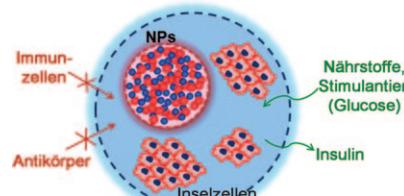


und die höchste Affinität wird bei chiralen (7,5)- und (8,6)-Röhren erreicht. Quantitative Informationen über diesen nichtkovalenten Erkennungsprozess wurden aus UV/Vis/NIR-Absorptions- (siehe Bild) und Fluoreszenztitrationen erhalten.

Freisetzung in Zellen

J. Kim, D. R. Arifin, N. Muja, T. Kim, A. A. Gilad, H. Kim, A. Arepally, T. Hyeon,* J. W. M. Bulte* **2365–2369**

 Multifunctional Capsule-in-Capsules for Immunoprotection and Trimodal Imaging

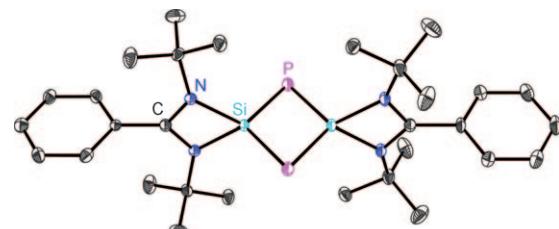


Das getrennte Einschließen von Nanopartikeln (NPs) und Inselzellen in eine Kapsel-in-Kapsel (CIC)-Alginatstruktur bewirkt, dass die Nanopartikel in großer Menge für Bildgebungszwecke vorliegen können, ohne die Zellen zu schädigen (siehe Bild). Die CIC-eingeschlossenen Inselzellen zeigen eine bessere Insulinsekretion als in Einzelkapseln eingeschlossene Zellen, und ihre Verpflanzung in diabetische Mäuse stellte wieder normale Glykämiewerte her.

Siliciumchemie

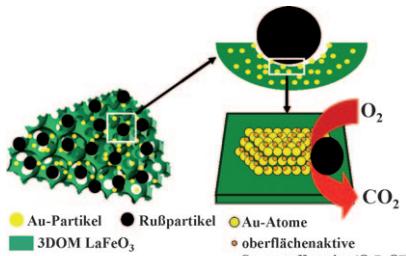
S. S. Sen, S. Khan, H. W. Roesky,* D. Kratzert, K. Meindl, J. Henn, D. Stalke,* J.-P. Demers, A. Lange **2370–2373**

 Zwitterionic Si-C-Si-P and Si-P-Si-P Four-Membered Rings with Two-Coordinate Phosphorus Atoms



Vier gewinnt: Bei den Reaktionen des Amidinatochlorsilylens $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiCl}$ mit Adamantylphosphaalkin und weißem Phosphor entstehen Produkte mit Si-C-Si-P - bzw. Si-P-Si-P -Vierringen (siehe

Beispiel). Beide Verbindungen wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert. DFT-Rechnungen geben Einblicke in die Bindungsverhältnisse.



Der Katalysatorträger 3DOM LaFeO₃ enthält hoch geordnete Makroporen, die über kleine Fenster miteinander verbunden sind. Entsprechende Goldkatalysatoren weisen einerseits einen guten Kontakt durch den makroporösen Träger und andererseits hoch aktive Goldcluster als Zentren für die O₂-Aktivierung auf und ergeben hervorragende Resultate in der RuOxidation.

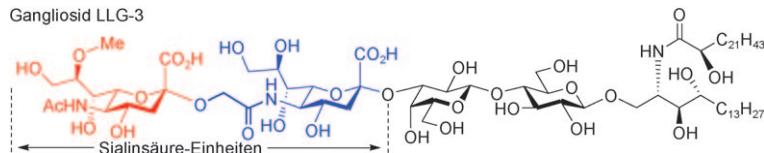
Heterogene Katalyse

Y. Wei, J. Liu,* Z. Zhao,* Y. Chen, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, H. He — 2374–2377



Highly Active Catalysts of Gold Nanoparticles Supported on Three-Dimensionally Ordered Macroporous LaFeO₃ for Soot Oxidation

Gangliosid LLG-3



Aus Seesternen stammt die Titelverbindung, die zwei Sialinsäure-Einheiten enthält. Bei der Synthese wurde ein Sialinsäure-Derivat als Schlüsselvorstufe ver-

wendet, und die potenziell schwierige Konjugation des Phytoceramids an das Glycan gelang unter Verwendung des Glucosyl-Ceramid-Kassettenansatzes.

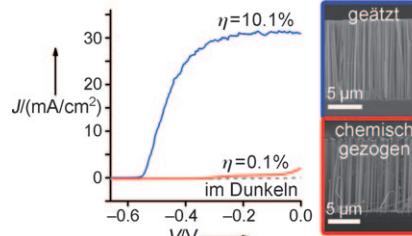
Oligosaccharide

H. Tamai, H. Ando,* H.-N. Tanaka, R. Hosoda-Yabe, T. Yabe, H. Ishida, M. Kiso* — 2378–2381



The Total Synthesis of the Neurogenic Ganglioside LLG-3 Isolated from the Starfish *Linckia laevigata*

Schwer auf Draht: Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (ESI) zeigt, dass bei durch stromloses Ätzen erhaltenen vertikal ausgerichteten Si-Nanodrähten hohe Energieumwandlungseffizienzen erhältlich sind (siehe Bild). Der Hauptgrund für die geringe Leistung chemisch gezogener Si-Nanodrähte sind die aus dem chemischen Wachstum resultierenden Midgap-Zustände der Drähte.

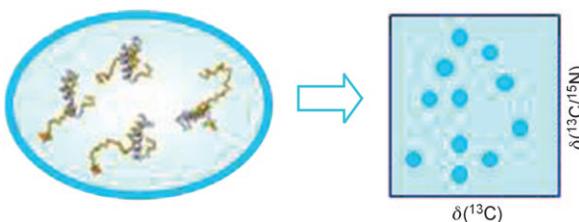


Nanodraht-Solarzellen

G. Yuan, K. Aruda, S. Zhou, A. Levine, J. Xie, D. Wang* — 2382–2386



Understanding the Origin of the Low Performance of Chemically Grown Silicon Nanowires for Solar Energy Conversion



Direkte Antwort: Bei Heterokern-2D-NMR-Experimenten mit direkter ¹³C-Detektion an ¹³C,¹⁵N-angereicherten Proteinen in *E. coli*-Zellen ergeben ungefal-

tete Proteine oder Proteinfragmente gut aufgelöste Carbonylsignale, während gefaltete Proteine oder Strukturteile keine verwertbaren Spektren liefern.

NMR-Spektroskopie in Zellen

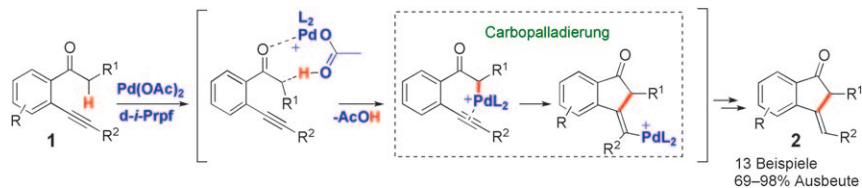
I. Bertini,* I. C. Felli, L. Gonnelli, V. Kumar M. V., R. Pierattelli — 2387–2389



¹³C Direct-Detection Biomolecular NMR Spectroscopy in Living Cells

C-H-Funktionalisierung

N. Chernyak, S. I. Gorelsky,*
V. Gevorgyan* **2390–2393**



Palladium-Catalyzed Carbocyclization of Alkynyl Ketones Proceeding through a Carbopalladation Pathway

Die 5-exo-dig-Carbocyclisierung von **1** zu **2** verläuft über eine intramolekulare Carbopalladierung der Alkinfunktion mit einem Pd-Enolat (siehe Schema). DFT-Rechnungen zufolge entsteht das Pd-Enolat durch eine Pd^{II}-acetat-vermittelte Deprotonie-

rung. Anschließend führen die intramolekulare Carbopalladierung, eine Z-E-Isomerisierung der gebildeten Vinylpalladiumspezies und eine Protiodepalladierung zu den *E*-Alkylenindanonen.

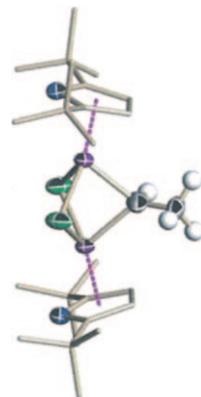
Katalysatorentwicklung

S. Licciulli, K. Albahily, V. Fomitcheva,
I. Korobkov, S. Gambarotta,*
R. Duchateau* **2394–2397**

A Chromium Ethyliidene Complex as a Potent Catalyst for Selective Ethylene Trimerization

Eins, zwei, drei ...: Der Einkernkomplex $[\{\eta^5-(t\text{Bu})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{N}\}\text{CrCl}_2(\text{thf})]$ reagiert mit AlEt_3 zu der zweikernigen Spezies $[\{\eta^5-(t\text{Bu})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{N}\}\text{CrEt}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (siehe Bild: Cr violett, Cl grün, C grau, H weiß).

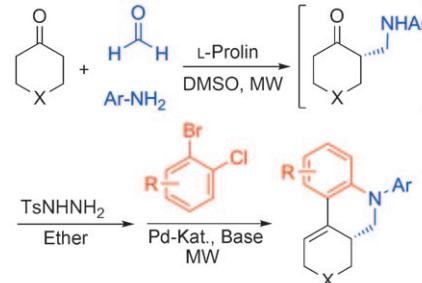
Der Komplex wirkt als Einkomponentenkatalysator für die selektive Trimerisierung von Ethylen; bei Zugabe größerer Mengen an aktivierendem AlEt_3 kommt es zur Isomerisierung von 1-Hexen zu *cis/trans*-2-Hexen.



Tandemkatalyse

J. Barluenga,* N. Quiñones, M. P. Cabal,
F. Aznar, C. Valdés* **2398–2401**

Tosylhydrazide-Promoted Palladium-Catalyzed Reaction of β -Aminoketones with *o*-Dihaloarenes: Combining Organocatalysis and Transition-Metal Catalysis

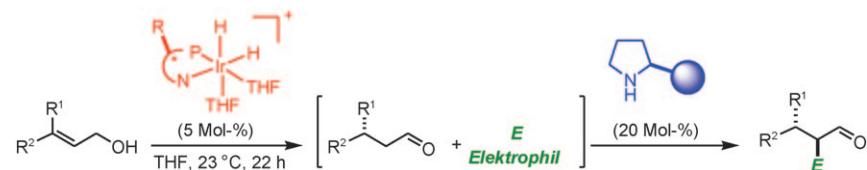


Hand in Hand: Mannich-Addukte, die in organokatalytischen Reaktionen erhalten wurden, können leicht durch eine Pd-katalysierte Umsetzung bestehend aus Tosylhydrazid(TsNNH_2)-vermittelter Kreuzkupplung und anschließender intramolekularer Aminierung in Phenanthridin- und Chinolinderivate umgewandelt werden (siehe Schema; MW = Mikrowellenstrahlung). Die in der organokatalytischen Reaktion erzielte Enantioselektivität bleibt über den Gesamtprozess erhalten.

Sequentielle Katalyse

A. Quintard, A. Alexakis,*
C. Mazet* **2402–2406**

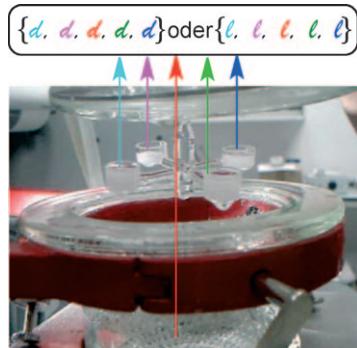
Access to High Levels of Molecular Complexity by One-Pot Iridium/Enamine Asymmetric Catalysis



Unabhängige Arbeiter mit Teamgeist: Eine katalytische Umsetzung, die die Kompatibilität (chiraler) kationischer Iridiumkatalysatoren für die Isomerisierung primärer Allylalkohole zu Aldehyden mit Organokatalysatoren nutzt, ermöglicht

die hoch enantioselektive α -Funktionalisierung von Aldehyden (siehe Schema: bis 66% Ausbeute, d.r. 49:1, 99% ee) und lässt sich mit einer Reihe von Nucleophilen und Elektrophilen durchführen.

Eine Chiralitätsanalyse eines Kristallgemisches, das aus kochenden NaClO_3 -Lösungen erhalten wurde (siehe Bild), deutet darauf hin, dass ein Symmetriebruch hin zu homochiralen Zusammensetzungen in dem metastabilen Stadium vor dem Start der Kristallisation, auf der Ebene subkritischer Cluster, beginnen könnte.



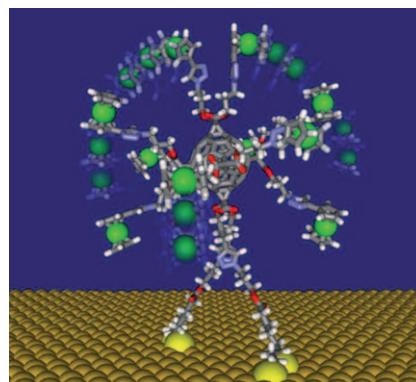
Chiralität

Z. El-Hachemi,* J. Crusats, J. M. Ribó,*
J. M. McBride,
S. Veintemillas-Verdaguer* – 2407–2411

Metastability in Supersaturated Solution and Transition towards Chirality in the Crystallization of NaClO_3



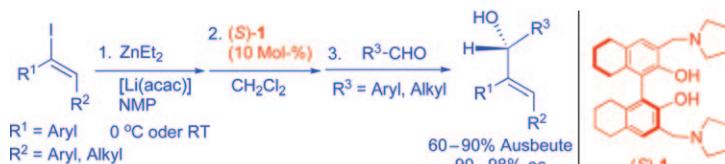
Ein gemischtes [5:1]-Fulleren-Hexaaddukt mit zehn peripheren Ferrocen-Redoxeinheiten wurde auf einer Goldoberfläche verankert (siehe Bild, grün: Eisen, schwarz: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff). Ultraschnelle Cyclovoltammetrie-Untersuchungen zeigen, dass sowohl intramolekulares Elektronen-Hopping als auch Molekülbewegungen den Elektronentransfer von den Ferrocen-Einheiten zur Elektrode beeinflussen.



Elektronentransfer

P. Fortgang, E. Maisonhaute,*
C. Amatore,* B. Delavaux-Nicot,* J. Iehl,
J.-F. Nierengarten* – 2412–2415

Molecular Motion Inside an Adsorbed [5:1] Fullerene Hexaadduct Observed by Ultrafast Cyclic Voltammetry



Unter **milden Bedingungen** wurden Vinylzinkreagentien direkt aus Vinyliodiden und ZnEt_2 erhalten und in Gegenwart des Katalysators (S)-1 an Aldehyde addiert, wobei Ester-, Ether- und Silylfunktionen

sowie Chlorsubstituenten toleriert werden. Dieser Prozess liefert Allylalkohole mit hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten. acac = Acetylacetonat, NMP = *N*-Methyl-2-pyrrolidon.

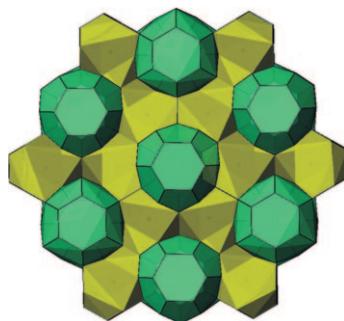
Asymmetrische Katalyse

A. M. DeBerardinis, M. Turlington,
L. Pu* – 2416–2418

Activation of Vinyl Iodides for the Highly Enantioselective Addition to Aldehydes



Somit wären es 10! Die Titelverbindung mit neuartiger Kristallstruktur wurde gemäß der allgemeinen Klassifikation für solche Strukturen als Clathrat X bezeichnet. Anders als in typischen Clathraten enthält das Gerüst dieser Verbindung aber dreifach koordinierte Atome, und es kombiniert verzerrte 24-eckige Polyeder (grün im Bild), die eingelagerte Telluratome umschließen, mit stark ungleichmäßigen 10-eckigen Polyedern (gelb) um die Schwefelatome.



Clathrate

M. A. Kirsanova, A. V. Olenev,
A. M. Abakumov, M. A. Bykov,
A. V. Shevelkov* – 2419–2422

Extension of the Clathrate Family: The Type X Clathrate $\text{Ge}_{79}\text{P}_{29}\text{S}_{18}\text{Te}_6$

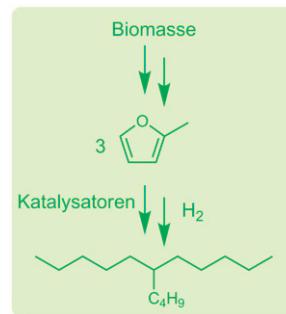




A. Corma,* O. d. I. . Torre, M. Renz,
N. Villandier **2423 – 2426**



Production of High-Quality Diesel from
Biomass Waste Products



Hochwertige Flüssigtreibstoffe werden mithilfe energieeffizienter Prozesse aus nicht essbaren Kohlenhydraten gewonnen. Durch Hydrierung von Furfural erhaltenes 2-Methylfuran wird in einem lösungsmittelfreien katalytischen Verfahren in 6-Alkylundecane wie 6-Butylundecan umgewandelt. Der Prozess liefert einen Diesel-Treibstoff mit ausgezeichneter Cetanzahl (71) und einem Pourpoint von -90°C , wobei Gesamtumsatz und -selektivität nahe 90% liegen.

DOI: 10.1002/ange.201100881

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 Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Das noch junge Gebiet der Enzyme fand seinen Niederschlag in Heft 9 von 1911 mit einem Beitrag von A. Welter über diese „durch lebende Organismen hervorgebrachten Katalysatoren“. Der Autor findet, dass das Ricinusferment, das damals in der Öl- und Fettindustrie zur Gewinnung von Fettsäuren und Glycerin aus Fetten eingesetzt wurde, auch die umgekehrte Reaktion der Glycerinveresterung bewirkt und nimmt dies als Beweis für eine „Reversibilität der Enzymwirkung“. Eine mutige Behauptung, war man doch von der Isolierung einzelner Enzyme damals noch ein ganzes Stück entfernt.

Im Beitrag von O. Wentzki geht der Schlagabtausch um die Theorie des Bleikammerprozesses in die nächste Runde. Insbesondere die Identität der „blauen Säure“ war damals Gegenstand der Debatte, und es sollten noch einige

Jahre vergehen, bis man zu einer allgemein akzeptierten Molekülstruktur kam. In einer weiteren Replik verteidigt die Firma Kalkow das von ihr verwendete Verfahren zur Synthese von Bleiweiß, nachdem selbiges in Heft 5 durch das Deutsche Bleiweißkartell kritisiert worden war. Anfang des 20. Jahrhunderts war das Arbeiten in einer Farbenfabrik gewiss kein Vergnügen, auch wenn es durchaus schon gesetzliche Auflagen gab. Heute sind Bleifarben natürlich längst verboten.

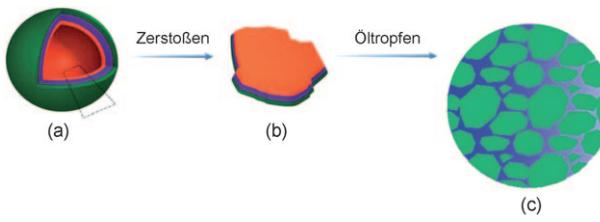
[Lesen Sie mehr in Heft 9/1911](#)

Bischoffs Akademie der Wissenschaften in Berlin, erster Nobelpreisträger für Chemie (1901) und seit 1906 Ehrenmitglied des Vereins deutscher Chemiker.

Im Hauptteil geht es um Faser- und Spinnstoffe, Zinn- und Wolframerze und einen neuen Luftverflüssigungsapparat des Kälteingenieurs Paul Heylandt. Heylandt machte sich in den 20er Jahren einen Namen als Entwickler von Raketenfahrzeugen und nutzte dabei auch flüssigen Sauerstoff als Treibstoff. Miterfinder und Testfahrer Max Valier kam 1930 bei der Explosion einer Brennkammer ums Leben. Ebenfalls mit im Team war als Assistent Walter Riedel, der später als Chefentwickler der V2-Rakete fungierte.

[Lesen Sie mehr in Heft 10/1911](#)

Heft 10 von 1911 enthält einen Nachruf auf J. H. van't Hoff, der am 1. März 1911 im Alter von nur 59 Jahren verstarb. Van't Hoff war Professor an der Preu-



Janus-Partikel

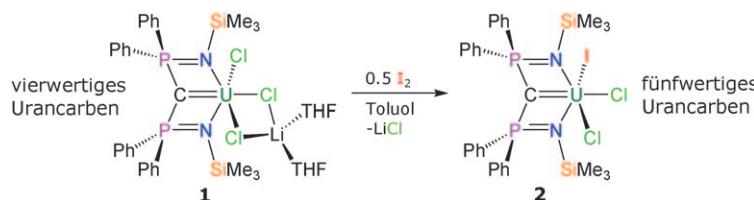
F. X. Liang, K. Shen, X. Z. Qu, C. L. Zhang,
Q. Wang, J. L. Li, J. G. Liu,
Z. Z. Yang* 2427–2430

Inorganic Janus Nanosheets



Ein neues Gesicht: Silicium-Nanoschichten mit Janus-Morphologie wurden synthetisiert, indem Janus-Hohlkugeln, die durch selbstorganisierte Materialisation einer amphiphilen Emulsionsgrenzfläche

entstanden waren, zerstoßen wurden. Das Janus-Nanoschichtmaterial dient als festes Detergens und kann zum Binden von Öl und gefährlichen Chemikalien genutzt werden.



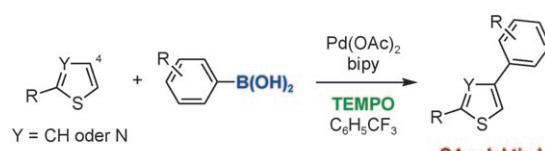
Eine einfache Oxidationsstrategie lieferte den ersten Carbenkomplex von fünfwertigem Uran (2). Dank der ähnlichen Strukturen von **1** und **2** konnten auch erstmals

die Unterschiede im Doppelbindungsverhalten bei der Oxidation von U^{IV} zu U^V untersucht werden.

Uran-Carben-Komplexe

O. J. Cooper, D. P. Mills, J. McMaster,
F. Moro, E. S. Davies, W. Lewis, A. J. Blake,
S. T. Liddle* 2431–2434

Uranium–Carbon Multiple Bonding:
Facile Access to the Pentavalent Uranium Carbene $[U\{C(PPh_2NSiMe_3)_2\}(Cl)_2(I)]$ and Comparison of $U^V=C$ and $U^{IV}=C$ Bonds



Oxidative C-H-Arylierung

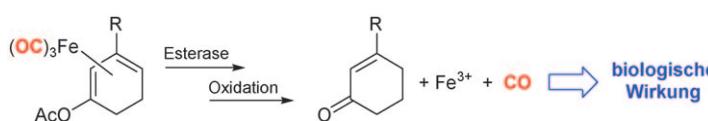
S. Kirchberg, S. Tani, K. Ueda,
J. Yamaguchi, A. Studer,*
K. Itami* 2435–2439

Palladiumkatalysierte oxidative Kupplung von Thiophenen und Thiazolen mit Arylboronsäuren: ungewöhnliche C4-selective C-H-Arylierung durch den Einsatz von Boronsäuren



Ungewöhnlich und selektiv: Mit dem hier vorgestellten Verfahren lassen sich Thiophene und Thiazole in einer neuen C-H-Funktionalisierungsreaktion in der 4-statt wie sonst in der 5-Position arylieren (siehe Schema; TEMPO: 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl), wobei die Boron-

säure für die ungewöhnliche C4-Selektivität entscheidend ist. Als erste Anwendung wird die Synthese eines pharmakologisch wichtigen Gerüsts mit potenzieller Aktivität gegen die Alzheimer-Krankheit beschrieben.



CO-Freisetzung

S. Romanski, B. Kraus,
U. Schatzschneider, J.-M. Neudörfl,
S. Amslinger,*
H.-G. Schmalz* 2440–2444

Acyloxybutadien-Fe(CO)₃-Komplexe als enzymatisch aktivierbare, CO freisetzende Moleküle (ET-CORMs)



Molekularer Gefahrguttransport: Enzymatisch aktivierbare, CO freisetzende Moleküle (ET-CORMs) eröffnen neue Möglichkeiten für die Verabreichung von CO. Die Spaltung von Dienylester-Fe(CO)₃-Komplexen durch Esterasen

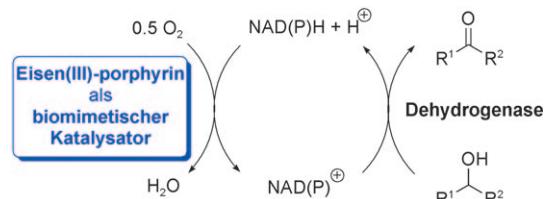
unter milden oxidierenden Bedingungen liefert CO, das in einem Zell-Assay eine starke inhibierende Wirkung der Substanzen gegen die induzierbare Stickstoffmonoxid-Synthase verursacht.

Metalloporphyrine

H. Maid, P. Böhm, S. M. Huber, W. Bauer,
W. Hummel, N. Jux,
H. Gröger* **2445–2448**



Eisenkatalyse zur In-situ-Regenerierung
oxidierten Cofaktoren durch Aktivierung
und Reduktion von O_2 : ein synthetisches
Metalloporphyrin als biomimetische
NAD(P)H-Oxidase



Enzymersatz: Ein synthetisches Eisen(III)-porphyrin wurde als Katalysator für die Aktivierung und Reduktion von O_2 zu H_2O mithilfe des Cofaktors NAD(P)H in wässriger Lösung angewendet. Das Eisen(III)-porphyrin ist kompatibel mit verschiedenen präparativen enzymatischen Oxida-

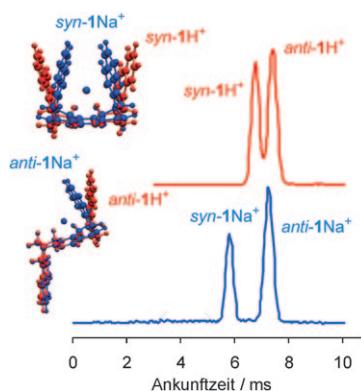
tionsreaktionen. Damit gibt es nun eine neue Möglichkeit zur In-situ-Regenerierung des oxidierten Cofaktors NAD(P)⁺ in derartigen Reaktionen allein mithilfe eines nichtenzymatischen, synthetischen Katalysators (siehe Schema).

Ionenmobilitäts-Massenspektrometrie

Á. Révész, D. Schröder,* T. A. Rokob,
M. Havlík, B. Dolenský **2449–2452**



Epimerisierung einer Bis-Tröger-Base im Flug



Sichtlich mobiler als ihre protonierten Entsprechungen sind die Natrium-Addukte des *syn*- und *anti*-Isomers der Bis-Tröger-Base **1** (siehe Bild). Ionenmobilitätsmessungen belegen, dass die Pseudoepimerisierung von **1** über eine protonenvermittelte Ringöffnung verläuft und nicht über eine Retro-Diels-Alder-Sequenz.



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? Angewandte Chemie

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 Schwesternzeitschriften
der Angewandten** **2256–2258**

Vorschau **2453**