



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

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

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

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

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?

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

Selective Formation of Imines by Aerobic Photocatalytic Oxidation of Amines on TiO₂

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

K. Press, Ad Cohen, I. Goldberg, V. Venditto, M. Mazzeo, M. Kol*
Salalen–Titanium Complexes for the Highly Isospecific Polymerization of 1-Hexene and Propylene

K. Nakano, S. Hashimoto, M. Nakamura, T. Kamada, K. Nozaki*
Synthesis of Stereogradient Poly(propylene carbonate) by Stereo- and Enantioselective Copolymerization of Propylene Oxide with Carbon Dioxide

D. Portehault,* S. Devi, P. Beaunier, C. Gervais, C. Giordano, C. Sanchez, M. Antonietti

A General Solution Route toward Metal Boride Nanocrystals



„Mein Lieblingsfach in der Schule war Kunst.
Mit achtzehn wollte ich Architekt werden ...“

Dies und mehr von und über Rüdiger Knip finden Sie auf Seite 2720.

Autoren-Profil

Rüdiger Knip ————— 2720

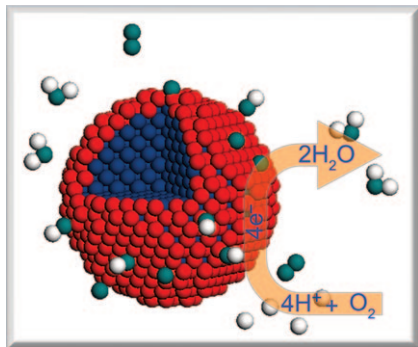
Das Erhabene in Wissenschaft und Kunst Roald Hoffmann, Iain Boyd Whyte

Sieben Moleküle Jürgen-Hinrich Fuhrhop, Tianyu Wang

Bücher

rezensiert von M. Hampe ————— 2723

rezensiert von H. Hopf ————— 2724



Der Kern der Sache: Elektrokatalysatoren müssen unter harschen reaktiven Umgebungen hoch aktiv und langlebig sein, um den Anforderungen für ihren Einsatz im Automobilsektor zu genügen. Platin-basierte Kern-Schale- und Kern-Schale-artige Nanostrukturen haben ein großes Potential für den Entwurf multifunktionaler Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR; siehe Bild).

Highlights

Kern-Schale-Elektrokatalysatoren

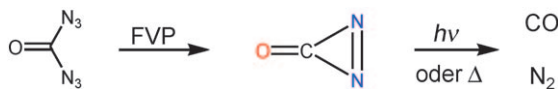
H. Yang* ————— 2726–2728

Platin-Elektrokatalysatoren mit Kern-Schale-Nanostruktur

Metastabilität

C. J. Shaffer, D. Schröder* — 2729–2730

Fall und Wiederaufstieg des Diazirins



Totgeglaubte leben länger: Diazirino hat eine bewegte Geschichte, wurde postuliert, vermeintlich nachgewiesen und wieder verworfen. Die kürzlich gelungene Synthese durch Vakuumpyrolyse von Car-

bonyldiazid hat nun die Isolierung und vollständige spektroskopische Charakterisierung von Diazirino ermöglicht (siehe Schema; FVP = Flash-Vakuumpyrolyse).

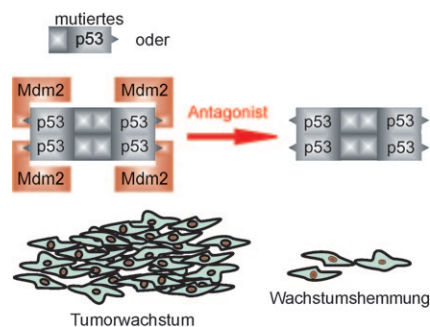
Kurzaufsätze

Wirkstoff-Design

G. M. Popowicz, A. Dömling,
T. A. Holak* — 2732–2741

Jetzt wird es ernst: strukturbasiertes Design von Mdm2/Mdmx-p53-Inhibitoren

Zielgerichtete, nicht gentoxische Tumorthherapie ist ein vielversprechendes Feld der Pharmakologie. Der Einblick in die zellulären Mechanismen, die an der Tumorgenese beteiligt sind, ermöglicht es den Wissenschaftlern, die Regulation der molekularen Maschinerie der DNA-Reparatur und die Zellzykluskontrolle zu verstehen. Strukturdaten sind essenziell für die Entwicklung dieser neuen, nicht gentoxischen Arzneimittel, die der Zelle im Kampf gegen den Krebs helfen sollen.



Aufsätze

Thermodynamik in endlicher Zeit

B. Andresen* — 2742–2757

Aktuelle Trends in der Thermodynamik in endlicher Zeit

Wesentliches Element thermodynamischer Optimierungen ist es, ein System (das Pferd) durch Wechselwirkung mit einem sich gerichtet verändernden Reservoir (die Karotte an der Stange) entlang eines optimalen Pfads zu lenken. Wenn der Reiter dem Pferd die Karotte in zu kleinem Abstand vorhält, strengt sich das Pferd nicht an, ist der Abstand aber zu groß, gibt es auf. Ziel der Optimierung ist es, für gegebene Randbedingungen genau den richtigen Anreiz zu finden.



Zuschriften

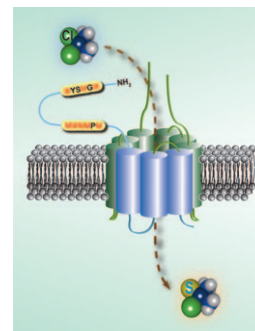
Wirkstoff-Protein-Addukte

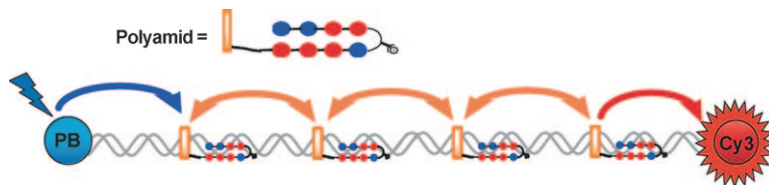
X. Wang, X. Du, H. Li, D. S.-B. Chan,
H. Sun* — 2758–2763



The Effect of the Extracellular Domain of Human Copper Transporter (hCTR1) on Cisplatin Activation

Einblick gewonnen: Die Methioninreste der extrazellulären Domäne von hCTR1 (hCTR1_N) und seinen Mutanten erwiesen sich als entscheidend für das Binden von Cisplatin. hCTR1_N erleichtert die Aktivierung des Wirkstoffs durch die Bildung von Pt-Thioether-Spezies deutlich. Das Tumorthérapeutikum wird durch hCTR1 wahrscheinlich mithilfe eines methioninbasierten Schwefel-Schwefel-Austauschs transportiert (siehe Bild).





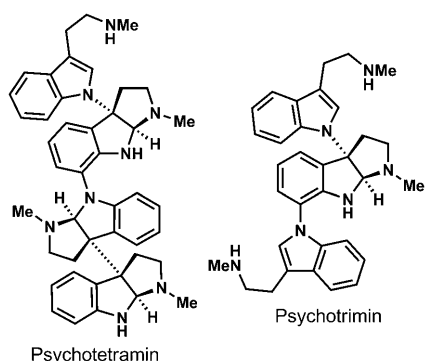
Staffellauf: Das erste Beispiel eines programmierbaren photonischen DNA-Drahtes wurde durch die Verwendung von fluorophormarkierten Pyrrolimidazolpolyamiden zur sequenzgenauen Anordnung von Fluorophoren entlang eines DNA-

Doppelstrangs entwickelt (siehe Schema; PB = Pazifischblau, Cy3 = Cyanin 3, orangefarbene Rechtecke = Fluorophor). Der Draht zeigt einen effizienten Energietransport über Entfernungen von mehr als 27 nm.

DNA-Photonik

W. Su, M. Schuster, C. R. Bagshaw, U. Rant,* G. A. Burley* — 2764–2767

Site-Specific Assembly of DNA-Based Photonic Wires by Using Programmable Polyamides



Des Rätsels Lösung: Totalsynthese spielte eine Schlüsselrolle bei der Aufklärung der Konfiguration und Verifizierung der Konstitution des polymeren Naturstoffs Psychotetramin. Die Syntheseroute umfasst drei effiziente Kupplungen, die vier Runden von totalsynthesegelenkter Strukturauflärung ermöglichten. Die Untersuchungen führten auch zu einer verbesserten Prozedur für die Indol-Anilin-Kupplung und einer effizienten enantio-selektiven Synthese von Psychotrimin.

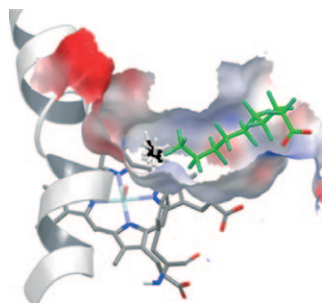
Naturstoffsynthese

K. Foo, T. Newhouse, I. Mori, H. Takayama, P. S. Baran* — 2768–2771

Total Synthesis Guided Structure Elucidation of (+)-Psychotetramine



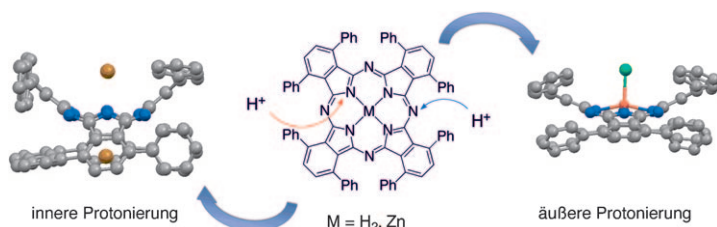
Ein neuer Dreh: Die Zugabe chemisch inerte Perfluorcarbonsäuren (grün im Bild) zu P450-Enzymen erhöht deren katalytische Aktivität drastisch. Gründe sind der Übergang des Fe/Häms von einem Low- in einen High-Spin-Zustand und die Verkleinerung der Bindungstasche. In der Summe hat das zur Folge, dass sonst inerte Substrate wie Propan und sogar Methan oxidiert werden.



C-H-Aktivierung

F. E. Zilly, J. P. Acevedo, W. Augustyniak, A. Deege, U. W. Häusig, M. T. Reetz* — 2772–2776

Tuning a P450 Enzyme for Methane Oxidation



Protonierung leicht gemacht: Die Bildung und kristallographische Charakterisierung von Phthalocyanin mit protonierten *meso*- oder Isoindol-Stickstoffatomen (siehe Bild) gelang ausgehend von Sattel-ver-

zerrtem Octaphenylphthalocyanin als freie Base bzw. mit Zink komplexiert. Die Satteldeformation verändert die Elektronenstruktur des Phthalocyaninrings und erleichtert seine Protonierung.

Phthalocyanine

T. Honda, T. Kojima,* N. Kobayashi,* S. Fukuzumi* — 2777–2780

Crystal Structures and Electronic Properties of Saddle-Distorted and Protonated Phthalocyanines

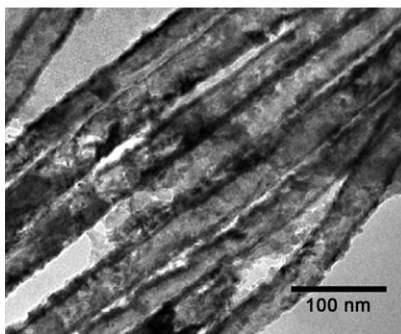


Elektrokatalyse

L. Liu,* E. Pippel — 2781 – 2785



Low-Platinum-Content Quaternary PtCuCoNi Nanotubes with Markedly Enhanced Oxygen Reduction Activity



Templatvermittelte elektrochemische

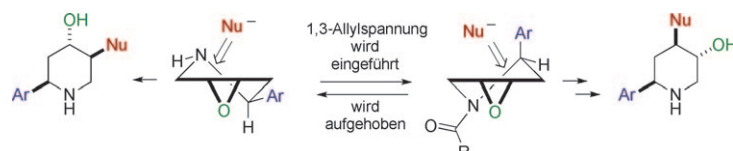
Abscheidung führt in einer Stufe zu den im Titel beschriebenen Nanoröhren, deren hohe elektrokatalytische Aktivität in der Sauerstoffreduktion auf mehrere Faktoren zurückgeführt werden kann: eine Synergie der verschiedenen Komponenten, Spannungs- und elektronische Effekte im Zusammenhang mit Entlegierungsprozessen an der Oberfläche und eine hohle, poröse Struktur.

Heterocyclen

T. C. Coombs, G. H. Lushington, J. Douglas, J. Aubé* — 2786 – 2789



1,3-Allylic Strain as a Strategic Diversification Element for Constructing Libraries of Substituted 2-Arylpiperidines



Zünglein an der Waage: Die Minimierung der 1,3-Allylspannung ist ein wiederkehrendes Motiv beim Entwurf von stereochemisch und räumlich vielfältigen Sammlungen von 2-Arylpiperidinen. Die Allylspannung lenkt die regioselektive

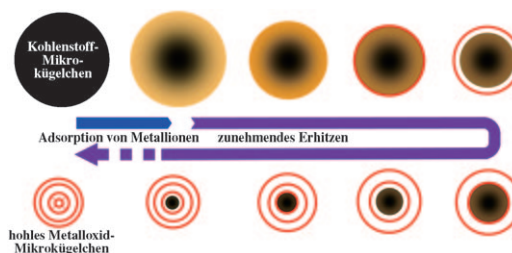
Addition von Nucleophilen, wobei N-Substituenten dafür sorgen, dass jedes Stereoisomer in Form zweier Konformere vorliegt. Dadurch wird die Zahl an Spezies in der Bibliothek verdoppelt.

Mikrokügelchen

X. Lai, J. Li, B. A. Korgel, Z. Dong, Z. Li, F. Su, J. Du, D. Wang* — 2790 – 2793



General Synthesis and Gas-Sensing Properties of Multiple-Shell Metal Oxide Hollow Microspheres



Schale auf Schale: Ein sequenzieller Templatprozess zur Herstellung von hohlen Metalloxid-Mikrokügelchen mit mehreren Schalen (rot) aus α -Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO,

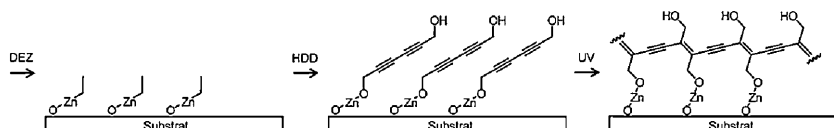
CuO, ZnO und ZnFe₂O₄ eröffnet einen neuen Weg zu fortgeschrittenen, kompliziert aufgebauten Materialien mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten.

Dünne Filme

S. Cho, G. Han, K. Kim, M. M. Sung* — 2794 – 2798

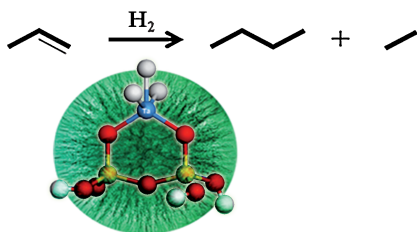


High-Performance Two-Dimensional Polydiacetylene with a Hybrid Inorganic–Organic Structure



Durch Abscheidung molekularer Schichten über wiederholte Adsorption von Diethylzink (DEZ) und Hexadiindiol (HDD) mit UV-Polymerisation wurden die im Titel bezeichneten Filme erhalten. Die Filme aus Zinkoxid-vernetztem Poly-

diacetylen waren thermisch und mechanisch stabil und verfügten, neben weiteren vorteilhaften Eigenschaften infolge ihrer 2D-Struktur, auch über eine hohe Ladungsträgermobilität ($> 1.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

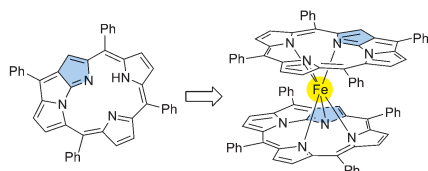


Rauf und runter: Auf faserförmigen Siliciumoxid-Nanokügelchen (KCC-1) fixiertes Tantalhydrid katalysiert in Gegenwart von Wasserstoff die direkte Umwandlung von Alkenen in Alkane mit höherer und niedrigerer Zahl an Kohlenstoffatomen (siehe Schema). Der Katalysator zeigt eine bemerkenswerte Aktivität und Stabilität mit vielversprechender Regenerierbarkeit.

Olefin-Hydrometathese

V. Polshettiwar,* J. Thivolle-Cazat,* M. Taoufik,* F. Stoffelbach, S. Norsic, J.-M. Basset* 2799–2803

„Hydro-metathesis“ of Olefins: A Catalytic Reaction Using a Bifunctional Single-Site Tantalum Hydride Catalyst Supported on Fibrous Silica (KCC-1) Nanospheres

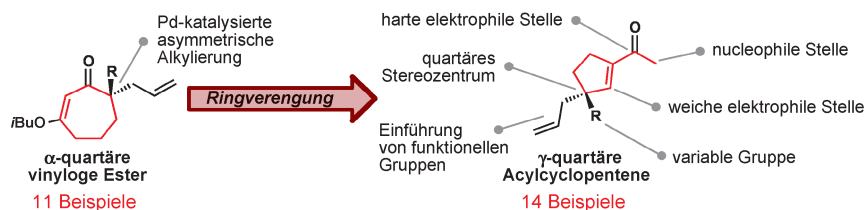


Ein Doppeldecker-Ferrocenkomplex mit N-kondensierten Porphyrinatoliganden (siehe Bild) wurde aus N-kondensiertem Porphyrin synthetisiert. Struktur und Eigenschaften des Komplexes wurden durch Röntgenkristallographie, ^1H -NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen und elektrochemische Messungen charakterisiert. Das einzigartige dreidimensionale d- π -konjugierte System wurde mithilfe von DFT-Studien untersucht.

Metallocene

M. Toganoh, A. Sato, H. Furuta* 2804–2807

Double-Decker Ferrocene-Type Complex of N-Fused Porphyrin: A Model of π -Extended Ferrocene?



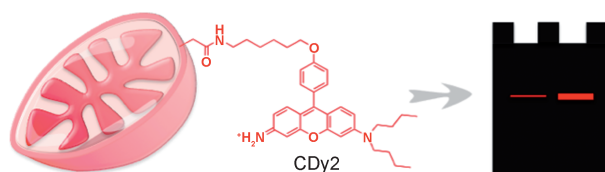
Ein einfaches Protokoll für die katalytische asymmetrische Synthese von hoch funktionalisierten γ -quartären Acylcyclopenten (siehe Schema) mit bis zu 91 % Gesamtausbeute und 92 % ee wurde entwickelt. Die Reaktionssequenz enthält

eine Palladium-katalysierte enantioselektive Alkylierung und nutzt die ungewöhnliche Stabilität von β -Hydroxycycloheptanon für eine allgemeine und robuste Methode zur Ringverengung um zwei Kohlenstoffatome.

Ringverengungen

A. Y. Hong, M. R. Krout, T. Jensen, N. B. Bennett, A. M. Harned, B. M. Stoltz* 2808–2812

Ring-Contraction Strategy for the Practical, Scalable, Catalytic Asymmetric Synthesis of Versatile γ -Quaternary Acylcyclopentenones



Erleuchtet! Um intrazelluläre Binder für myotubenspezifische Sonden zu untersuchen, wurde das thiolreaktive Derivat CDy2 synthetisiert. In lebenden Zellen

reichert sich dieses Derivat selektiv in Mitochondrien an und markiert seine Bindungspartner kovalent.

Fluorophorbindende Proteine

Y. K. Kim, J.-S. Lee, X. Bi, H.-H. Ha, S. H. Ng, Y.-h. Ahn, J.-J. Lee, B. K. Wagner, P. A. Clemons, Y.-T. Chang* 2813–2815

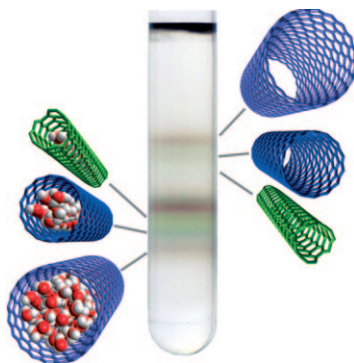
The Binding of Fluorophores to Proteins Depends on the Cellular Environment

Kohlenstoffnanoröhren

S. Cambré, W. Wenseleers* 2816–2820



Separation and Diameter-Sorting of Empty (End-Capped) and Water-Filled (Open) Carbon Nanotubes by Density Gradient Ultracentrifugation



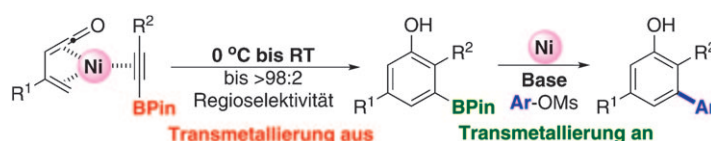
Durch Ultrazentrifugieren mit Dichtegradient lassen sich leere (geschlossene) und mit Wasser gefüllte (offene) Kohlenstoffnanoröhren, die beide in wässriger Lösung vorliegen, voneinander trennen (siehe Bild); die leeren Röhren ermöglichen dabei eine bessere Auftrennung nach ihrem Durchmesser. Die isolierten leeren Nanoröhren verfügen über schmalere elektronische und Schwingungsübergänge sowie höhere Quanteneffizienzen als die mit Wasser gefüllten.

Katalyse

A.-L. Auvinet,
J. P. A. Harrity* 2821–2824



A Nickel-Catalyzed Benzannulation Approach to Aromatic Boronic Esters



Aus und an: Eine Nickel-katalysierte Benzannulierung von Alkynylboronaten liefert funktionalisierte Phenole mit hoher Chemo- und Regioselektivität. Während bei der Cycloaddition keine Transmetallierung der Organobor-Zwischenstufe zur

Organonickelspezies stattfindet, wird diese Reaktivität bei Zugabe einer Base „eingeschaltet“, sodass Benzannulierung und Kreuzkupplung in einem Eintopfverfahren gelingen. Ms = Mesyl, Pin = Pinakolato.

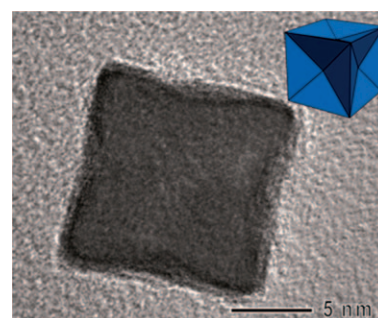
Elektrokatalyse

T. Yu, D. Y. Kim, H. Zhang,
Y. Xia* 2825–2829



Platinum Concave Nanocubes with High-Index Facets and Their Enhanced Activity for Oxygen Reduction Reaction

Form und Funktion: Eine einfache Synthese führt über eine Reduktion in wässriger Lösung zu konkaven Pt-Nanowürfeln (siehe Bild) mit hochindizierten Flächen wie {510}, {720} und {830}. Die elektrokatalytische Aktivität der Nanokristalle (bezogen auf die Oberfläche) in der Sauerstoffreduktion ist 3.5-mal höher als die eines Pt/C-Katalysators.

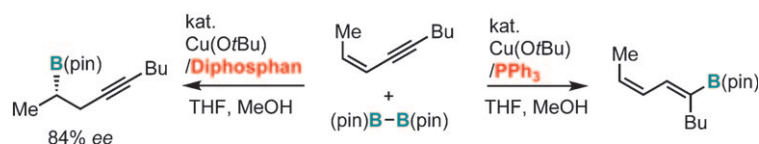


Katalytische Hydroborierung

Y. Sasaki, Y. Horita, C. Zhong,
M. Sawamura, H. Ito* 2830–2834

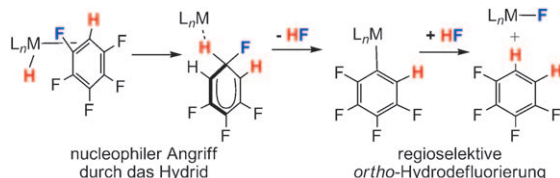


Copper(I)-Catalyzed Regioselective Monoborylation of 1,3-Enynes with an Internal Triple Bond: Selective Synthesis of 1,3-Dienylboronates and 3-Alkynylboronates



Vom Substitutionsmuster der Doppelbindung in den 1,3-Eninsubstraten hängt das Resultat der Titelreaktion ab (siehe Schema), aber beide Produkte, sowohl 1,3-Dienyl- als auch 3-Alkynylboronsäure-

reester, sind mit anderen Methoden nur schlecht zugänglich. Ein interessanter Aspekt ist die in einigen Fällen hoch selektive ligandengesteuerte Borylierung. pin = Pinakolato, THF = Tetrahydrofuran.



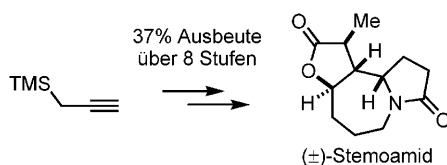
Geheimnis gelüftet: Der Mechanismus der katalytischen Hydrodefluorierung von Pentafluorobenzol mit dem NHC-Komplex $[\text{Ru}(\text{IMes})(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{H}_2]$ wurde durch DFT-Rechnungen aufgeklärt. Zwei Sätze von neuartigen Reaktionswegen (konzertiert und stufenweise) wurden durchge-

spielt, in denen ein Ru-H-Ligand als Nukleophil am Fluorarenssubstrat angreifen kann. Der günstigste Reaktionspfad führt zur Bildung von 1,2,3,4- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ und erklärt die ungewöhnliche Regioselektivität, die experimentell beobachtet wird (siehe Schema).

C-F-Aktivierung

J. A. Panetier, S. A. Macgregor,*
M. K. Whittlesey* 2835 – 2838

Catalytic Hydrodefluorination of Pentafluorobenzene by $[\text{Ru}(\text{NHC})(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{H}_2]$: A Nucleophilic Attack by a Metal-Bound Hydride Ligand Explains an Unusual *ortho*-Regioselectivity



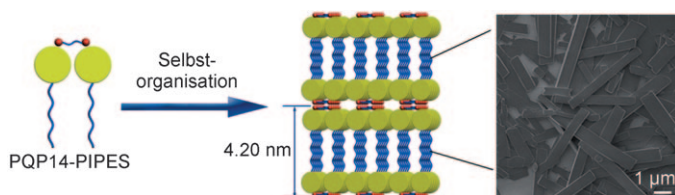
Natürlich: Eine N-Acyliminium-Ion-Cyclisierung nach biologischem Vorbild und eine dynamische rutheniumkatalysierte Cyclocarbonylierung sorgen für die hoch effiziente Synthese von (±)-Stemoamid.

Die silbervermittelte Cyclisierung eines Allenylalkohols könnte sich bei künftigen asymmetrischen Synthesen der Zielverbindung als nützlich erweisen. TMS = Trimethylsilyl.

Biologisch inspirierte Synthese

Y. Wang, L. Zhu, Y. Zhang,
R. Hong* 2839 – 2842

Bioinspired and Concise Synthesis of (±)-Stemoamide



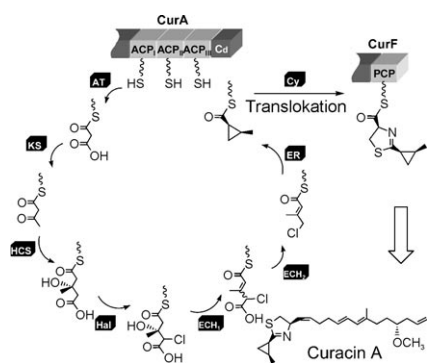
Amphiphile PQP14-Komplexe bilden durch den Einsatz von Alkylsulfonaten oder Disulfonaten als Anionen auf kontrollierte Art und Weise zweidimensionale (2D) Nanostrukturen (siehe Bild). Die Morphologien dieser 2D-Nanostrukturen

beeinflussen die Ionenleitfähigkeit einer Mischung der PQP14-Komplexe mit Lithiumsalzen nachhaltig. Die gebildeten planaren Aggregate weisen eine um zwei Größenordnungen höhere Leitfähigkeit auf als die faltigen Aggregate.

Nanostrukturen

D. Wu, R. Liu, W. Pisula, X. Feng,*
K. Müllen* 2843 – 2846

Two-Dimensional Nanostructures from Positively Charged Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

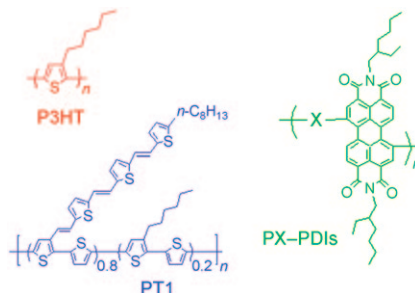


Polymer-Solarzellen

E. J. Zhou, J. Z. Cong, Q. S. Wei,
K. Tajima,* C. H. Yang,
K. Hashimoto* ————— 2851–2855



All-Polymer Solar Cells from Perylene
Diimide Based Copolymers: Material
Design and Phase Separation Control



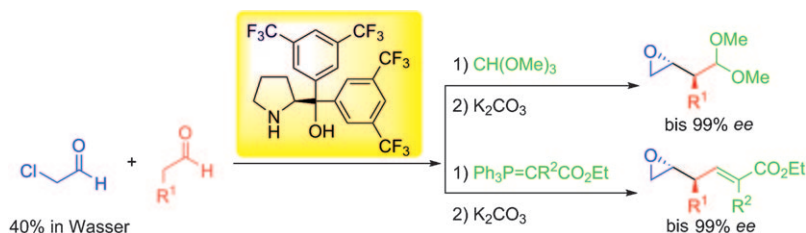
Ausschließlich auf Polymeren beruhende Solarzellen (all-PSCs), denen als Akzeptormaterialien sechs Perylendiimid-Polymere (PX-PDIs) und als Donormaterialien zwei Polythiophenderivate (P3HT und PT1) zugrundeliegen, wurden systematisch untersucht (siehe Bild). Der höchste Wirkungsgrad (PCE) von 2.23 % entspricht einem der bisher höchsten publizierten Wirkungsgrade für Solarzellen aus Polymer/Polymer-Gemischen.

Asymmetrische Synthese

Y. Hayashi,* Y. Yasui, T. Kawamura,
M. Kojima, H. Ishikawa — 2856–2859



One-Pot Synthesis of Chiral α -Substituted
 β,γ -Epoxy Aldehyde Derivatives through
an Asymmetric Aldol Reaction of
Chloroacetaldehyde



Wasser schadet nicht: Chirale α -substituierte β,γ -Epoxide wurden in guten Ausbeuten und mit ausgezeichneten Enantioselektivitäten in einem Eintopfverfahren synthetisiert. Der Schlüsselschritt

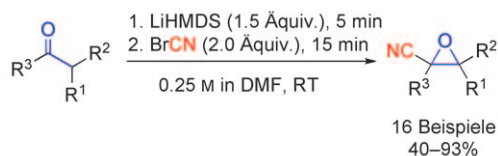
dieser Reaktionsfolge ist eine asymmetrische Aldolreaktion mit einer wässrigen Chloroacetaldehyd-Lösung, die durch ein Diarylprolinol-Derivat vermittelt wird (siehe Schema).

Kaskadenreaktionen

Z. Li, V. Gevorgyan* — 2860–2862



Double Duty for Cyanogen Bromide in a
Cascade Synthesis of Cyanoepoxides



Eine neuartige Reaktivität von Bromcyan: Unter basischen Bedingungen wirkt es als Br^+ - und als CN^- -Äquivalent und überführt so enolisierbare Ketone in guter Ausbeute in die entsprechenden Cyan-

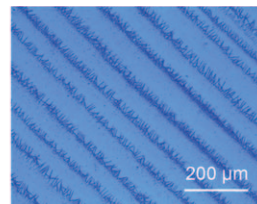
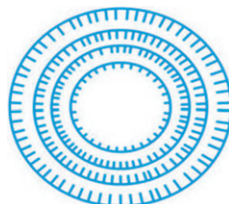
epoxide. Diese einzigartige Reaktivität ermöglicht eine neue Eintopf-Synthese von hochsubstituierten Cyanoepoxiden ausgehend von einfach erhältlichen Ketonen (siehe Schema).

Kontrolliertes Verdampfen

Z. L. Wang, R. R. Bao, X. J. Zhang,
X. M. Ou, C. S. Lee, J. C. Chang,
X. H. Zhang* — 2863–2867

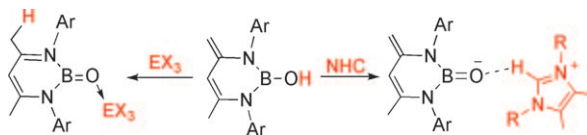


One-Step Self-Assembly, Alignment, and
Patterning of Organic Semiconductor
Nanowires by Controlled Evaporation of
Confined Microfluids



Konzentrische Ringe aus organischen Nanodrähten (siehe Schema und Mikroskopiebild) sind einfach durch Verdampfen eines Tröpfchens Farbstofflösung in einem beschränkten Raum erhältlich. Dichte und Abstand in den konzentri-

schen Nanodraht-Anordnungen sind über die Ausgangskonzentration einstellbar. Dieser Ansatz eignet sich auch für die Produktion von Funktionseinheiten mit entsprechenden organischen Halbleitern im größeren Maßstab.



B=O im Doppelpack: Metallfreie anionische Oxoborane und Lewis-Säure-stabilisierte Oxoborane mit formaler B-O-Doppelbindung lassen sich leicht aus einer N-

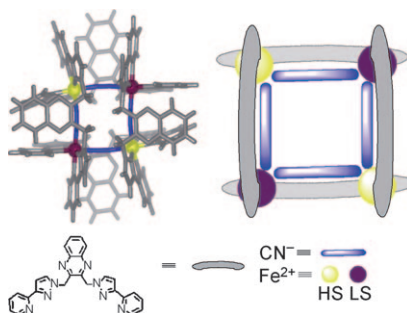
heterocyclischen Borinsäure in Gegenwart von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) bzw. Lewis-Säuren erhalten (siehe Schema).

Oxoborane

Y. Wang, H.-F. Hu, J.-Y. Zhang,
C.-M. Cui* 2868–2871

Comparison of Anionic and Lewis Acid Stabilized N-Heterocyclic Oxoboranes: Their Facile Synthesis from a Borinic Acid

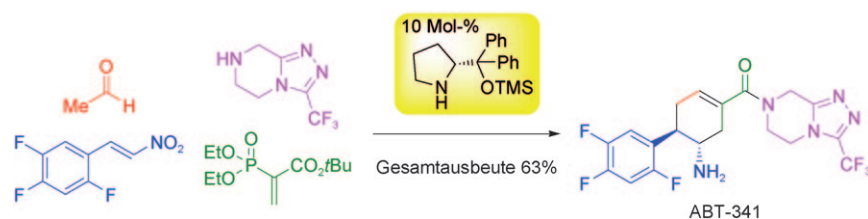
Hoch und niedrig vereint: Ein rautenförmiger cyanidverbrückter Fe^{II}-Fe^{II}-Komplex mit gemischten Spins der Fe-Zentren (High-Spin (HS) und Low-Spin (LS)) wurde durch Selbstorganisation mittels Zersetzung von SeCN erhalten. Das Strukturmotiv entspricht einem Hybrid aus [2×2]-Gitter und Metalloctylus (siehe Bild).



Metallostrukturen

F. Li, J. K. Clegg, L. Goux-Capes,
G. Chastanet, D. M. D'Alessandro,
J.-F. Létard, C. J. Kepert* 2872–2875

A Mixed-Spin Molecular Square with a Hybrid [2×2]Grid/Metalloctylus Architecture



Ein Traum wird wahr: ABT-341 wurde in hohen Ausbeuten und mit exzellenter Diastereo- und Enantioselektivität in einem durch einen Diphenylprolinol-silylether vermittelten Eintopfprozess synthetisiert (siehe Schema; TMS=Trimethylsilyl). Somit fanden eine asymme-

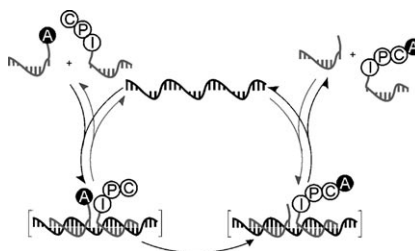
trische Michael-Reaktion, eine Michael-/Horner-Wadsworth-Emmons-Domino-reaktion, eine Retroaldolreaktion, eine basenkatalysierte Isomerisierung, die Bildung einer Amidbindung und die Reduktion der Nitrogruppe in einem einzigen Reaktionskolben statt.

Dominoreaktionen

H. Ishikawa, M. Honma,
Y. Hayashi* 2876–2879

One-Pot High-Yielding Synthesis of the DPP4-Selective Inhibitor ABT-341 by a Four-Component Coupling Mediated by a Diphenylprolinol Silyl Ether

Ein großer Schritt für eine Aminosäure wird durch eine DNA-gesteuerte Reaktion ermöglicht. Dabei findet der Transfer einer Aminoacylgruppe von einem übertragenden Thioester-verbrückten Peptidnukleinsäure(PNA)-Peptid-Hybrid auf einen Peptid-PNA-Akzeptor statt (siehe Schema). Die entstehenden Peptidkonjugate wirkten als Antagonisten des Proteins XIAP (X-linked Inhibitor of Apoptosis Protein) und ermöglichten die Reaktivierung der Initiatorcaspase-9 und nachgeschalteten Caspase-3.



DNA-gesteuerte Synthese

A. Erben, T. N. Grossmann,
O. Seitz* 2880–2884

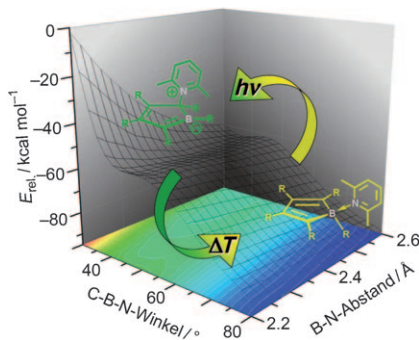
DNA-gesteuerte Synthese und Bioaktivität proapoptotischer Peptide

Borheterocyclen

K. Ansorg, H. Braunschweig,* C.-W. Chiu,
B. Engels,* D. Gamon, M. Hügel,
T. Kupfer, K. Radacki — 2885–2888



Das Pentaphenylborol-2,6-Lutidin-Addukt: ein System mit ungewöhnlichen thermo- und photochromen Eigenschaften



Chameleon: Das gezeigte Pentaphenylborol-2,6-Lutidin-Addukt **1** (R = Ph) hat ungewöhnliche photophysikalische Eigenschaften. So führt das Abkühlen einer Lösung von **1** zu einem Verschwinden der charakteristischen Absorptionsbande bei 578 nm und einem Farbwechsel von Blau nach Gelb. Bestrahlung von **1** bei tiefen Temperaturen resultiert in einer Wanderung der Lewis-Base vom B-Zentrum zu einem benachbarten C-Atom unter B=C-Bindungsbildung sowie in einem Farbwechsel nach Grün.

DOI: 10.1002/ange.201101117

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 Kurzuruckblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Nicht alles, was auf der Straße liegt, ist Gold – da wäre zum Beispiel auch der sprichwörtliche Asphalt als prominenter Bestandteil des Fahrbahnbelags. Wie natürlicher Asphalt entsteht – als ein „Verwitterungsprodukt aus Kohlenwasserstoffen“, sprich Erdöl – und wo Lagerstätten zu finden sind – nämlich „regellos über die Erde verteilt“, unter anderem auch in Ahlem bei Hannover –, darüber referiert Privatdozent Dr. Schöndorf vor der hannoverschen Sektion des Vereins deutscher Chemiker. Die Asphaltforderung in Ahlem wurde wenig später zurückgefahren; der Groteil des heute verwendeten Asphalts stammt aus Mischanlagen.

Unter dem Titel „Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern“ fasst ein über 500-seitiges Buch von A. F. Holleman zusammen, „welche (ortho-,

meta-, para-) Substitutionsprodukte von Fall zu Fall, und in welchen Menge sie sich bilden“. Zielverbindungen und Methoden haben sich seither geändert, das Grundmotiv ist aber auch heute noch aktuell – in Form der direkten Funktionalisierung von Arenen unter C-H-Aktivierung mithilfe ausgesuchter ubergangsmetallkatalysatoren.

Lesen Sie mehr in Heft 11/1911

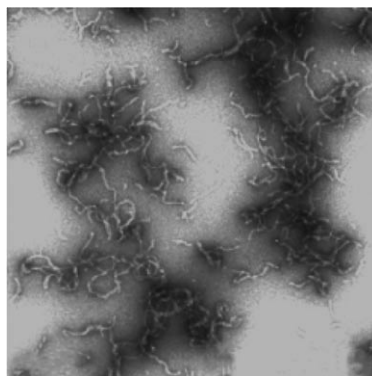


„Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Groindustrie im Jahre 1910“ stellt Dr. H. von Keler in Heft 12 der Jahrgangs 1911 vor: Grote Beachtung findet die Schwefelsäure-Herstellung nach den damals bekannten Bleikammer- und Diaphragmaverfahren,

wobei vor allem apparative Verbesserungen bei der Prozessführung und bei der Aufreinigung des Produkts interessieren. Auch der Salpetersäure-Produktion durch Oxidation von Luftstickstoff im Lichtbogen – bei sehr hohen Temperaturen also – wird einiges an Platz eingeräumt. Die Feststellung „Die Gewinnung von Salpetersäure resp. von Nitraten und Nitriten aus Ammoniak erscheint vorläufig nicht sehr aussichtsreich“ bedurfte allerdings schon wenig später der Revision, als das Ostwald-Verfahren in Mode kam, nach dem die wichtige Grundchemikalie nun seit geraumer Zeit deutlich eleganter gewonnen wird – ein Hoch auf die Katalyse!

Lesen Sie mehr in Heft 12/1911

Mit Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde die Sekundärstruktur von A β -Protofibrillen auf Aminosäureebene bestimmt. Die β -Faltblattelemente ausgereifter Fibrillen sind in Protofibrillen bereits vorhanden, müssen aber während der Umwandlung in fertige Fibrillen ausgeweitet werden. Die Daten vertiefen unser Wissen über den Fibrillierungsprozess und bilden eine Basis für das strukturelle Verständnis der Alzheimer-Krankheit.



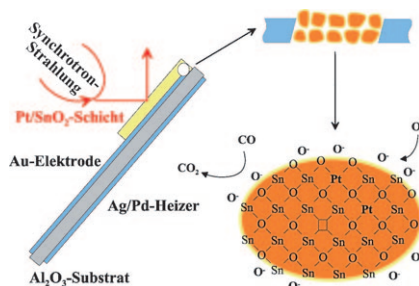
Amyloidprotofibrillen

H. A. Scheidt, I. Morgado, S. Rothmund, D. Huster,* M. Fändrich* — **2889 – 2892**

Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an A β -Protofibrillen: Nachweis einer Umgestaltung der β -Faltblätter bei der Ausreifung von Amyloidfibrillen



Sensor in Aktion: Die Struktur von Platin in einer 50 nm dünnen SnO₂-Schicht wird in einem speziell konstruierten Sensoraufbau durch die Kombination hochauflösender Röntgenabsorptionsspektroskopie mit Fluoreszenzdetektion und vollständigen EXAFS-Daten untersucht, um Einblicke in die lokale Struktur der Dotierung zu erlangen.



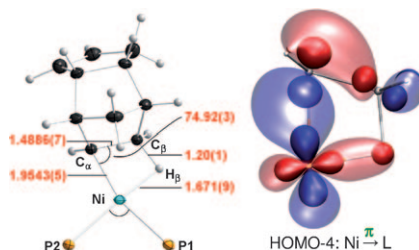
Gassensoren

M. Hübner, D. Koziej, M. Bauer, N. Barsan, K. Kvashnina, M. D. Rossell, U. Weimar, J.-D. Grunwaldt* — **2893 – 2896**

Struktur und Verhalten von Platin in SnO₂-basierten Gassensoren unter realistischen Arbeitsbedingungen



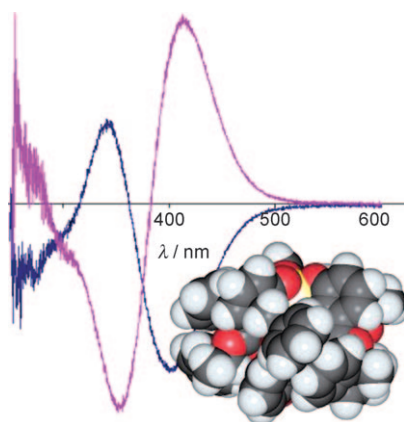
Experimentelle Ladungsdichteanalysen zeigen signifikante Unterschiede in der Natur β -agostischer Bindungen in den Komplexen früher und später Übergangsmetalle M. Im Fall der späten M-Alkyle mit dⁿ-Konfiguration kann die β -agostische Wechselwirkung mit einem modifizierten Dewar-Chatt-Duncanson-Modell beschrieben werden, das drei σ/π -Bindungskomponenten umfasst, wohingegen ein delokalisiertes Orbital ausreicht, um die hyperkonjugative Stabilisierung in den entsprechenden agostischen d⁰-Systemen zu beschreiben.



Agostische Alkylkomplexe

W. Scherer,* V. Herz, A. Brück, C. Hauf, F. Reiner, S. Altmannshofer, D. Leusser, D. Stalke — **2897 – 2902**

Über die Natur der β -agostischen Bindung in späten Übergangsmetall-Alkyl-Komplexen



Unentschieden! Ein Titan(IV)-triscatechol mit chiralen Esterseitengruppen führt in Methanol oder DMSO zu verschiedenen CD-Spektren. Die Beobachtung unterschiedlicher Stereoisomere liegt an der bevorzugten Konformation der Seitengruppe in Abhängigkeit vom Lösungsmittel-beeinflussten Dimerisierungsverhalten der Verbindung.

Supramolekulare Metallkomplexe

M. Albrecht,* E. Isaak, M. Baumert, V. Gossen, G. Raabe, R. Fröhlich — **2903 – 2906**

„Induced fit“ in der chiralen Erkennung: Epimerisierung durch Dimerisierung bei der hierarchischen Selbstorganisation Helicat-artiger Titan(IV)-Komplexe





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)

Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?

... Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren, Verkaufsrepräsentanten ...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

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 2716–2718

Vorschau 2907

Berichtigung

Asymmetric Mannich Reaction of Fluorinated Ketoesters with a Tryptophan-Derived Bifunctional Thiourea Catalyst

X. Han, J. Kwiatkowski, F. Xue, K.-W. Huang,* Y. Lu* 7740–7743

Angew. Chem. **2009**, 4121

DOI 10.1002/ange.200903635

Die Autoren dieser Zuschrift haben entdeckt, dass in Abbildung 1 unbeabsichtigt eine Modellstruktur wiedergegeben wurde. Die korrekte Abbildung ist hier gezeigt.

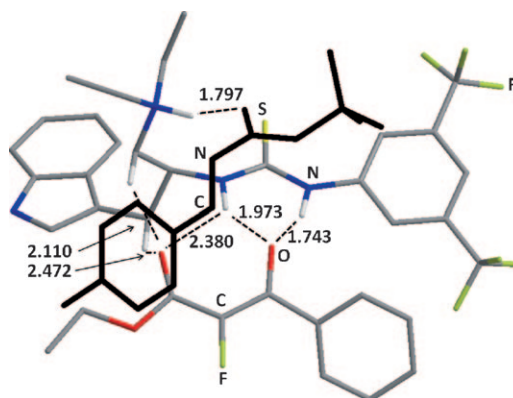


Figure 1. Intermediate **IMa** formed from **1a**, **2a**, and **Trp-1**. Hydrogen-bond distances are given in Å (non-hydrogen-bonded hydrogen atoms were omitted for clarity).

Auch der Text mit Bezug auf Abbildung 1 (S. 7741, rechte Spalte, letzter Absatz) muss wie folgt abgeändert werden: „We carried out density functional theory calculations to elucidate the stereochemical outcome of this novel Mannich reaction.^[12] Our preliminary efforts were focused on the identification of the structure of the pre-transition-state complex. Complex **IMa** (for the formation of **3a**) was located as the most plausible intermediate. With a C–C bond distance of 3.637 Å, it is ready to undergo the bond-forming step (Figure 1). The diethylamino group of **Trp-1** could first deprotonate **1a** to yield an ammonium group. Non-classical C–H...O interactions were observed, which might presumably assist the thiourea moiety in binding the resulting ketoenolate. The ammonium group could later direct and bind the incoming imine to bring it into proximity with the ketoenolate in a locked conformation.“

Die Autoren möchten betonen, dass dieser Fehler die Interpretation der Resultate in ihrer Zuschrift nicht beeinflusst.