



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

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

**Selective Formation of Imines by Aerobic Photocatalytic Oxidation of Amines on TiO<sub>2</sub>**

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**

K. Ohmori, T. Shono, Y. Hatakoshi, T. Yano, K. Suzuki\*

**An Integrated Synthetic Strategy for Higher Catechin Oligomers**

L. Aboshyan-Sorgho, C. Besnard, P. Pattison, K. R. Kittilstved, A. Aebischer, J.-C. Bünzli, A. Hauser,\* C. Piguet\*

**Molecular Near-Infrared to Visible Light Upconversion in a Trinuclear d-f-d Complex**

A. Donazzi, D. Livio, M. Maestri, E. Tronconi, A. Beretta,\* G. Groppi, P. Forzatti

**Synergy of Homogenous and Heterogeneous Processes Probed by In Situ Spatially Resolved Measurements of Temperature and Composition**

C. A. Naini, S. Franzka, S. Frost, M. Ulbricht, N. Hartmann\*

**Probing the Intrinsic Switching Kinetics of Ultrathin Thermoresponsive Polymer Brushes**

R. Linser, M. Dasari, M. Hiller, V. Higman, U. Fink, J.-M. d. Amo, S. Markovic, L. Handel, B. Kessler, P. Schmieder, D. Oesterhelt, H. Oschkinat, B. Reif\*

**Proton-Detected Solid-State NMR Spectroscopy of Fibrillar and Membrane Proteins**

X. Wurzenberger, H. Piotrowski, P. Klüfers\*

**Ein stabiler molekularer Ausschnitt aus seltenen Eisen(II)-Mineralen: das quadratisch-planare High-Spin-d<sup>6</sup>-Fe<sup>II</sup>O<sub>4</sub>-Chromophor**

Y.-G. Zhou, N. V. Rees, R. G. Compton\*

**Electrochemical Detection and Characterization of Silver Nanoparticles in Aqueous Solution**

I. Piel, M. Steinmetz, K. Hirano, R. Fröhlich, S. Grimme,\* F. Glorius\*

**Hoch asymmetrische NHC-katalysierte Hydroacylierung nicht-aktivierter Alkene und mechanistischer Einblick**

## Autoren-Profile



„Mein Lieblingsfach in der Schule war Chemie, obwohl ich damals darin nicht besonders gut war!

Meine größte bisherige Errungenschaft ist, der Mentor einer großen Zahl sehr erfolgreicher junger Wissenschaftler zu sein ...“

Dies und mehr von und über Anthony K. Cheetham finden Sie auf Seite 3676.

Anthony K. Cheetham — 3676 – 3678



S. W. Hell



K. Meerholz



B. M. Weckhuysen

## Nachrichten

Familie-Hansen-Preis:

S. W. Hell — 3679

Innovationspreis:

K. Meerholz — 3679

Paul-H.-Emmett-Preis:

B. M. Weckhuysen — 3679

## Bücher

Modern Drug Synthesis

Jie Jack Li, Douglas S. Johnson

rezensiert von P. Dauban — 3680

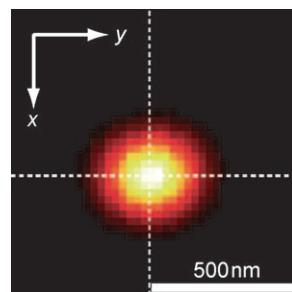
## Highlights

### Einzmolekülausorption

T. Basché\* 3682–3684

Photothermisches Kontrastverfahren erreicht Einzmolekülempfindlichkeit

Die Messung der Absorption einzelner Moleküle bei Raumtemperatur stellt eine große Herausforderung dar, weil sich die winzige Transmissionsänderung nur minimal vom Rauschpegel des Lichtstrahls und von Streusignalen abhebt. Nach Erweiterung der Detektionsgrenzen der photothermischen Bildgebung konnte die Absorption einzelner Moleküle durch den Brechungsindexunterschied, der von der in der Umgebung freigesetzten Wärme hervorgerufen wird, nachgewiesen werden.



### Eintopfreaktionen

C. Vaxelaire, P. Winter,  
M. Christmann\* 3685–3687

Eintopfreaktionen beschleunigen die Synthese pharmazeutischer Wirkstoffe

**Neues Eintopfrezept:** Die Strategie der „ununterbrochenen Abfolge von Reaktionen“, die für die Totalsynthese des Di-peptidylpeptidase-IV-selektiven Inhibitors ABT-341 (siehe Struktur) entwickelt wurde, erweitert das Spektrum der Eintopfreaktionen und hat das Potenzial, die Synthese medizinisch relevanter Wirkstoffgerüste zu beschleunigen.

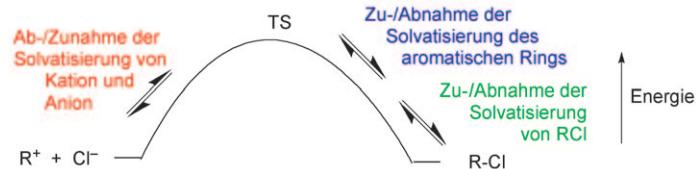


## Korrespondenz

### Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen

T. W. Bentley\* 3688–3691

Limitations of the  $s(E+N)$  and Related Equations: Solvent Dependence of Electrophilicity



**Kationen sind Referenzsubstrate** in der Gleichung  $\log k = s(E+N)$ ; die Vernachlässigung von Solvenseffekten (siehe Bild; TS = Übergangszustand) auf ihre Elektrophilie ( $E$ ) führt zu unzuverlässigen Werten für die Nukleophilie ( $N$ ) und die Stei-

gungsparameter ( $s$ ), durch die Nukleophile charakterisiert werden ( $k$  ist die Geschwindigkeitskonstante). Entgegen dem Vorschlag von Mayr et al. sind diese Parameter daher nicht für eine allgemeine Nukleophilie-Skala zu empfehlen.

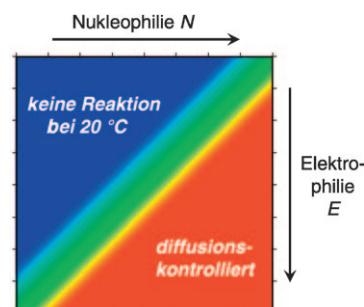
### Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen

H. Mayr\* 3692–3698

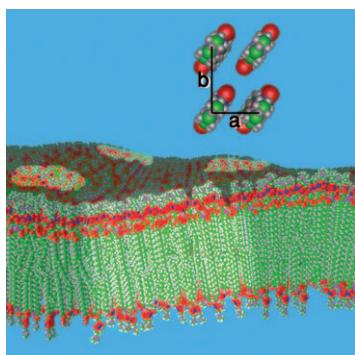


Reply to T. W. Bentley: Limitations of the  $s(E+N)$  and Related Equations

**Einfach und eindeutig:** In der Gleichung  $\log k = s(E+N)$  wird die Nukleophilie  $N$  durch die  $x$ -Achsenabschnitte bei einer linearen Auftragung von  $\log k$  gegen  $E$  (Elektrophilie) erhalten. Mit diesem Ansatz lassen sich Nukleophile, deren Reaktivitäten sich um mehr als 30 Größenordnungen unterscheiden, in einer einzigen Skala einordnen, die als Leitfaden für die Planung organischer Synthesen fungieren kann. Die Gleichung ist nicht nur praktischer, sondern auch präziser als Bentleys Alternativen.



## Kurzaufsätze



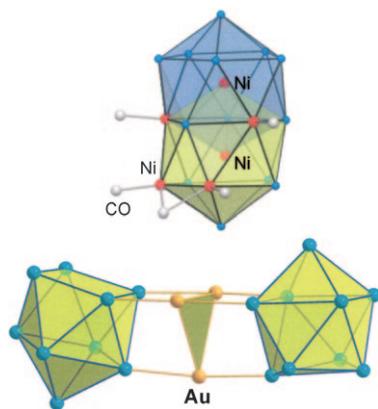
### Sitzen wir alle auf demselben (Lipid-)Floß?

Membranlipide segregieren in Domänen oder „Lipid-Rafts“. In den vergangenen zwei Jahrzehnten wurden die Strukturen solcher Lipiddomänen durch verschiedene Röntgenbeugungstechniken untersucht. Die Korrelation zwischen kristallinen Lipiddomänen und Lipidphasen und deren Bedeutung für funktionelle Domänen in biologischen Membranen werden in diesem Kurzaufsatz diskutiert.

### Lipiddomänen

R. Ziblat, L. Leiserowitz,  
L. Addadi\* **3700–3710**

Kristalline Lipiddomänen:  
Charakterisierung durch Röntgenbeugung  
und ihre Rolle in der Biologie



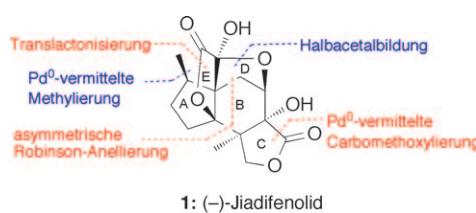
**Zintl-Ionen werden intermetalloid:** Zintl-Phasen gelten als überwiegend in der Festkörperchemie beheimatet, können aber in Form ihrer löslichen Vertreter auch als Vorstufen für intermetalloide Cluster und Käfigverbindungen eingesetzt werden. Der steile Anstieg von Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet führte zu einer Fülle neuer Verbindungen, z. B. durch Funktionalisierung von Zintl-Ionen mit organischen Gruppen, durch oxidative Kupplungsreaktionen oder durch Einlagerung von Metallatomen unter Bildung von endohedralem Clustern und intermetallischen Verbindungen.

## Aufsätze

### Zintl-Ionen

S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier,  
A. Schier, T. F. Fässler\* **3712–3754**

Zintl-Ionen, Käfigverbindungen und intermetalloide Cluster der Elemente der 14. und 15. Gruppe



1: (-)-Jiadifenolid

**Neurofunk:** Höhepunkte der Synthese von **1**, einem leistungsfähigen Modulator neurotropher Faktoren, sind der Aufbau des B-Rings durch eine asymmetrische Robinson-Anellierung sowie des E-Ring-

lactons durch eine neuartige säureinduzierte Kaskadenreaktion und die Pd<sup>0</sup>-vermittelte Carbomethoxylierung und Methylierung, um den C- bzw. A-Ring zu erhalten.

## Zuschriften

### Naturstoffe

J. Xu, L. Trzoss, W. K. Chang,  
E. A. Theodorakis\* **3756–3760**

Enantioselective Total Synthesis of  
(-)-Jiadifenolide

## Synthesemethoden

A. Sharma, L. Guénée, J.-V. Naubron,  
J. Lacour\* **3761–3764**

One-Step Catalytic Asymmetric Synthesis  
of Configurationally Stable Tröger Bases



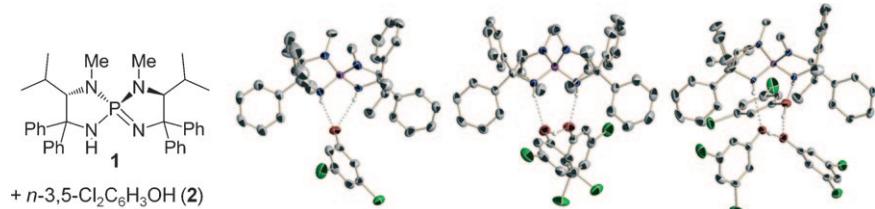
**Brückenbauarbeiten:** Konfigurationsstabile ethanoverbrückte Tröger-Basen werden in einer Stufe durch eine Rhodium(II)-katalysierte Reaktion von methanoverbrückten Tröger-Basen mit Diazo-

estern erhalten (siehe Schema). Der Prozess ist enantiospezifisch, diastereoselektiv (ein neues quartäres Kohlenstoffzentrum wird eingeführt) und regioselektiv sowie allgemein anwendbar.

## Supramolekulare Katalyse

D. Uraguchi, Y. Ueki,  
T. Ooi\* **3765–3767**

Controlled Assembly of Chiral  
Tetraaminophosphonium Aryloxide–  
Arylhydroxide(s) in Solution



**Verhandelbare Zusammensetzung:** Tieftemperatur-<sup>31</sup>P-NMR- und Röntgenstrukturanalysen belegen, dass das chirale *P*-Spiro-Triaminoiminophosphoran **1** und 3,5-Dichlorphenol (**2**) in Abhängigkeit

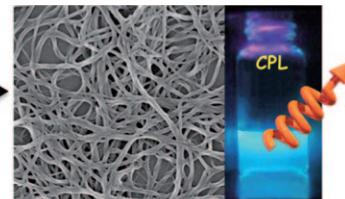
vom stöchiometrischen Verhältnis selektiv zu dreierlei diskreten molekularen Strukturen **1**·[**2**]<sub>n</sub> aggregieren ( $n=1–3$ ; siehe Bild).

## Selbstorganisation

T. Kaseyama, S. Furumi, X. Zhang,  
K. Tanaka, M. Takeuchi\* **3768–3771**

Hierarchical Assembly of a  
Phthalhydrazide-Functionalized Helicene

**Faserreich:** Ein enantiomerenreines Phthalhydrazid-funktionalisiertes Helicen bildet in nichtpolaren Solventien eindimensionale fasrige Überstrukturen, in denen trimere H-Brücken-gebundene Scheiben aus Phthalhydrazideinheiten

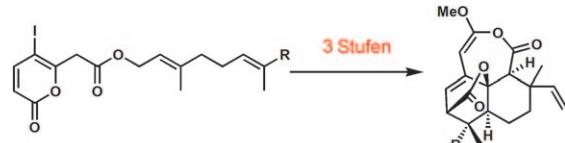


longitudinal verzahnt sind, um optimales Packen zu erreichen (siehe Bild). Die supramolekularen Assoziate zeigen in Lösung eine starke circular polarisierte Lumineszenz.

## Naturstoffsynthese

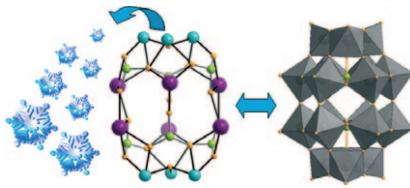
H. M. Nelson, K. Murakami, S. C. Virgil,  
B. M. Stoltz\* **3772–3775**

A General Approach to the Basiliolide/  
Transtaganolide Natural Products: Total  
Syntheses of Basiliolide B, *epi*-8-  
Basiolide B, Transtaganolide C, and  
Transtaganolide D



**Blitzschnell:** Die Totalsynthese von Transtaganolid- und Basiliolid-Naturstoffen gelingt in drei Stufen ausgehend von achiralen monocyclischen Estern (siehe Schema). Entscheidende Schritte in der

Synthese sind eine Ireland-Claisen/Diels-Alder-Kaskade und eine neuartige Sequenz aus Methoxyacetylidkupplung und Cyclisierung.



**Coole Sache:** Mit Phosphonaten wurde eine Gruppe heterometallischer 3d-4f-Käfige mit Wells-Dawson-Struktur zugänglich (siehe Bild; Gd, Dy oder Y lila, Ni cyan, P grün, O orange, C grau). Magnetische Untersuchungen offenbaren ferromagnetische Wechselwirkungen innerhalb des Oxo-zentrierten Nickel-Dreiecks sowie eine sehr große Entropieänderung im Gd-Analogon, das als Kühlmittel für ultratiefen Temperaturen genutzt werden könnte.

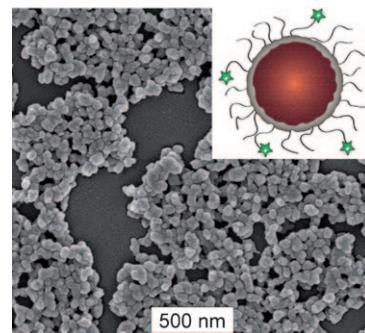
#### Molekulares Kühlmittel

Y.-Z. Zheng, M. Evangelisti,  
R. E. P. Winpenny\* **3776–3779**

Large Magnetocaloric Effect in a Wells–Dawson Type  $\{Ni_6Gd_6P_6\}$  Cage



**Schaut und staunt:** Phosphoreszierende nanoskopische Koordinationspolymere mit außergewöhnlich hoher Farbstoffbeladung wurden mit dünnen Siliciumdioxid-Schalen überzogen, um den Verlauf der Farbstoff-Freisetzung einzustellen (siehe Bild). Eine weitere Funktionalisierung dieser Partikel mit Polyethylenglycol (PEG) und PEG-Anisamid erhöht ihre biologische Verträglichkeit und Zielselektivität, sodass humane Lungenkrebszellen spezifisch abgebildet werden können.



#### Funktionelle Koordinationspolymere

D. Liu, R. C. Huxford,  
W. Lin\* **3780–3784**

Phosphorescent Nanoscale Coordination Polymers as Contrast Agents for Optical Imaging



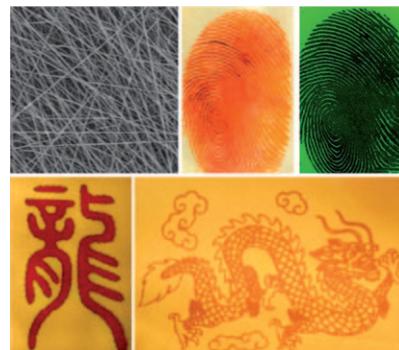
**Borverbindungen in dünnen Lagen:** Bei der chemischen Gasphasenabscheidung von  $(MeO)_3B$  auf einem Rh(111)-Mehrschichtsubstrat erfolgt eine selektive Zersetzung der Vorstufe unter Bildung eines boridartigen Films. Dieser Film kann oxidiert und chemisch in eine geordnete Bornitrid-Monolage (siehe Modell) umgewandelt werden, was einen neuen Zugang zu BN-Systemen eröffnet.

#### Bornitrid-Monolagen

H. Sachdev,\* F. Müller,  
S. Hüfner **3785–3789**

Formation of Boron-Based Films and Boron Nitride Layers by CVD of a Boron Ester

**Daumen hoch!** Mithilfe einer elektrogesponnenen Nanofasermatte können latente Fingerabdrücke auf verschiedenen Oberflächen binnen 30 s identifiziert und Tintenstrahl gedruckte Muster hergestellt werden. Im Unterschied zu klassischen Herangehensweisen ist diese Methode einfach und umweltverträglich; sie hat zudem Potenzial z. B. für chemische Sensoren, Wirkstoff-Transport, biologische Erkennung und Mikroreaktoren.



#### Fingerabdruck-Erkennung

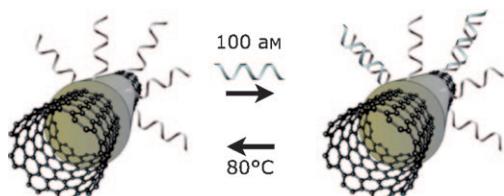
S. Y. Yang, C. F. Wang,  
S. Chen\* **3790–3793**

A Release-Induced Response for the Rapid Recognition of Latent Fingerprints and Formation of Inkjet-Printed Patterns



## Hochempfindlicher DNA-Nachweis

T. Kurkina, A. Vlandas, A. Ahmad, K. Kern, K. Balasubramanian\* **3794–3798**



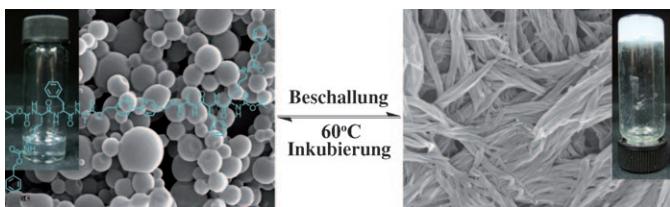
Label-Free Detection of Few Copies of DNA with Carbon Nanotube Impedance Biosensors

**Die Haarnadel im Heuhaufen:** Mithilfe eines markierungsfreien Chip-basierten Nachweisverfahrens, das Kohlenstoffnanoröhren nutzt (siehe Bild), gelang es, eine Oligonukleotid-Zielsequenz ohne den Einsatz von PCR zu detektieren, von der weniger als 2000 Exemplare in einem

30- $\mu$ L-Probentropfen vorhanden waren. Empfindliche, rauscharme Impedanzmessungen zusammen mit Feldeffektdeektion ermöglichen den Nachweis attomolarer Mengen DNA in einer heterogenen Umgebung.

## Peptidselbstorganisation

D. M. Ke, C. L. Zhan,\* A. D. Q. Li, J. N. Yao\* **3799–3803**



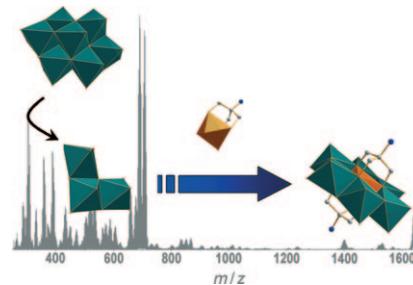
Morphological Transformation between Nanofibers and Vesicles in a Controllable Bipyridine-Tripeptide Self-Assembly

**Strukturwechsel:** Für eine stimulierte Peptidselbstorganisation braucht es eine Balance zwischen Konformationsänderung und struktureller Kontinuität stabiler  $\beta$ -Faltblätter. In einem amphiphilen Bipyridin-Tripeptid-Modell gelingt der rever-

sible Morphologiewechsel zwischen Vesikeln und Nanofasern durch Temperatur und Ultraschall (siehe Bild) dank der Synergie terminaler  $\beta$ -Faltblatt-bildender Peptide, flexibler Linker und drehbarer Bipyridingruppen.

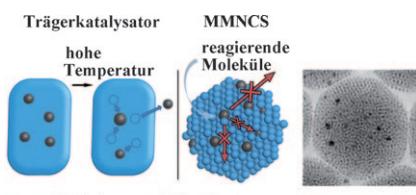
## Organisch-anorganische Hybride

E. F. Wilson, H. N. Miras, M. H. Rosnes, L. Cronin\* **3804–3808**



Real-Time Observation of the Self-Assembly of Hybrid Polyoxometalates Using Mass Spectrometry

**Ein flüchtiger Blick:** Mit Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie ist es möglich, in Lösung und Echtzeit die Bildung eines organisch-anorganischen Polyoxometallathybridsystems zu beobachten (siehe Bild). Damit gelang es, Einblick in die Umlagerung des  $[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Clusters zu erhalten, die bei der Bildung des Tris(hydroxymethyl)-aminomethan-koordinierten Mangan-Anderson-Clusters in Gegenwart von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$  abläuft.

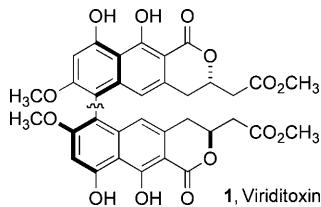


## Heterogene Katalyse

C. Chen, C. Nan, D. Wang, Q. Su, H. Duan, X. Liu, L. Zhang, D. Chu, W. Song, Q. Peng, Y. Li\* **3809–3813**

Mesoporous Multicomponent Nanocomposite Colloidal Spheres: Ideal High-Temperature Stable Model Catalysts

**Ein eingesperrter Katalysator:** Aus Edelmetall- und Oxidnanopartikeln können hochtemperaturstabile mesoporöse Nanokolloidkugeln (MMNCSs, siehe Bild) erhalten werden. Die katalytische Aktivität, Selektivität und Thermostabilität der MMNCSs wurde in der Oxidation von Kohlenmonoxid und der Umsetzung von Cyclohexen mit Wasserstoff getestet. Die katalytischen Eigenschaften lassen darauf schließen, dass die MMNCSs ideale Modellkatalysatoren für Hochtemperaturreaktionen sind.

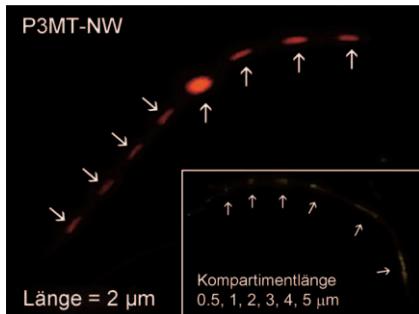


**Fernsteuerung:** Vanadiumkatalysatoren sind der Schlüssel für die Synthese des antibakteriellen Naturstoffs **1**. Ein achiraler Katalysator bewirkt über das stereogene Lactonzentrum eine moderate „fernsteuerte“ Diastereoselektivität, und chirale Katalysatoren können genutzt werden, um diese inhärente Selektivität zu verstärken oder umzukehren.

## Naturstoffsynthese

Y. S. Park, C. I. Grove, M. González-López, S. Ugaonkar, J. C. Fettinger, J. T. Shaw\* **3814–3817**

Synthesis of (–)-Viriditoxin: A 6,6'-Binaphthopyran-2-one that Targets the Bacterial Cell Division Protein FtsZ

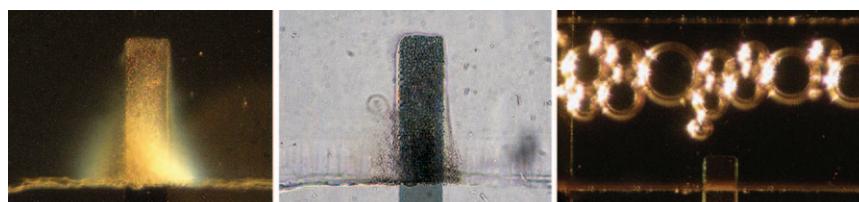


**Minileuchtdrähte:** Lichtemittierende organische und anorganische Nanodrähte (NWs) aus Poly(3-methylthiophen) (P3MT) bzw. Titandioxid zeigen nach Behandlung mit fokussierten Elektronenstrahlen multiple, eindimensionale, serielle Kompartimente (siehe Bild), die Übergitter-NWs ähneln und Anwendung für lichtemittierende Farbstrichcode-NWs finden könnten. Ihre strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften lassen sich durch die Bestrahlungsbedingungen steuern.

## Nanoskalige Abstimmung

Y. K. Hong, D. H. Park, S. G. Jo, M. H. Koo, D.-C. Kim, J. Kim, J. S. Kim, S. Y. Jang, J. Joo\* **3818–3822**

Fine Characteristics Tailoring of Organic and Inorganic Nanowires Using Focused Electron-Beam Irradiation



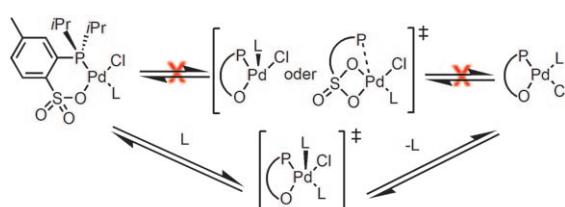
**Mit bloßem Auge sichtbar:** Ein Wechselspiel zwischen Elektrophorese und Elektrochemie kann genutzt werden, um makromolekulare Spezies wie DNA, Proteine oder Cyclodextrane an einer Elektrodenoberfläche zu kompaktieren und gleichzeitig den Molekülfilm mittels Gasblasen aus einer lokalen elektro-

chemischen Reaktion aufzublähen. Der kompaktierte Film ist selbst bei unmarkierten Proben unter gewöhnlichem weißem Licht sichtbar, woraus sich eine markierungsfreie Technik für den Nachweis von Makromolekülen wie DNA, Proteinen und Cyclodextranen ergibt.

## Mikroblasen

Y.-W. Huang, F. A. Shaikh, V. M. Ugaz\* **3823–3827**

Tunable Synthesis of Encapsulated Microbubbles by Coupled Electrophoretic Stabilization and Electrochemical Inflation



**Hilfe von außen:** Für das Kettenwachstum bei der Olefinpolymerisation an  $[\text{PO}]\text{PdR}$ -Katalysatoren wird eine unimolekulare Isomerisierung von *cis*-*P,R*- zu *trans*-*P,R*- $[\text{PO}]\text{PdR(Olefin)}$  mit anschließender Insertion angenommen. Studien mit  $[\text{PO}]\text{Pd}(\text{py})_2^+$  ( $\text{py} = \text{Pyridin}$ ) und *cis*/

*trans*-Nichtgleichgewichtsmischungen von  $[\{\text{PO}\}\text{PdCl}(\text{O}-\text{o-Tolyl})_3]$  deuten an, dass für die *cis/trans*-Isomerisierung der  $\{\text{PO}\}\text{Pd}$ -Komplexe ein externer Ligand erforderlich ist (siehe Schema;  $\{\text{PO}\} = 2\text{-Phosphanylsulfonat}$ ).

## Homogene Katalyse

M. P. Conley, R. F. Jordan\* **3828–3830**

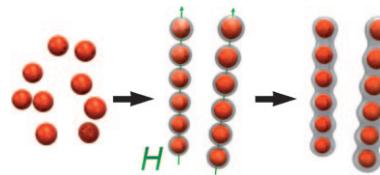
*cis/trans* Isomerization of Phosphinesulfonate Palladium(II) Complexes

## Magnetische Nanomaterialien

Y. Hu, L. He, Y. Yin\* ————— 3831–3834



Magnetically Responsive Photonic Nanochains



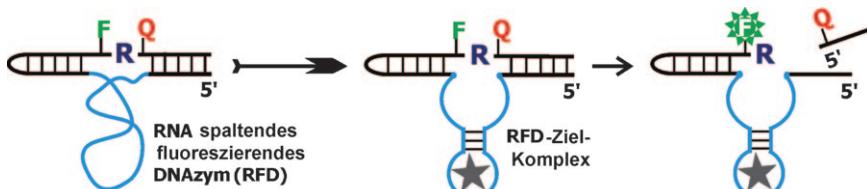
**Nanoschoten:** Magnetoresponsive photonic Nanoketten entstehen durch induzierte Aufreihung einheitlicher magnetischer Partikel im Zuge ihrer Beschichtung mit Siliciumdioxidschalen; die resultierenden Strukturen werden dann mit weiterem Siliciumdioxid überzogen. Die Lichtbeugung durch diese Nanoketten lässt sich mithilfe von Magnetfeldern an- und ausschalten.

## Biosensoren

M. M. Ali, S. D. Aguirre, H. Lazim, Y. Li\* ————— 3835–3838



Fluorogenic DNAzyme Probes as Bacterial Indicators



**Bakterien im Licht:** Ein RNA spaltendes fluoreszierendes DNAzym (RFD) kann in der rohen extrazellulären Mischung, die durch lebende Bakterienzellen erzeugt wurde, ein Fluoreszenzsignal generieren

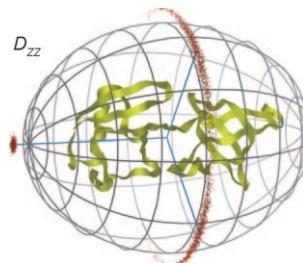
(siehe Bild). Diese DNAzyme spalten eine einzelne RNA-Bindung (R) in einer DNA-Kette, die von mit einem Fluorophor (F) und einem Quencher (Q) markierten Nucleotiden flankiert ist.

## NMR-Spektroskopie

L. Salmon, J.-L. Ortega Roldan, E. Lescop, A. Licinio, N. van Nuland, M. R. Jensen,\* M. Blackledge\* ————— 3839–3843



Structure, Dynamics, and Kinetics of Weak Protein–Protein Complexes from NMR Spin Relaxation Measurements of Titrated Solutions



**Unsichtbares sichtbar machen:** Schwache Wechselwirkungen zwischen Proteinmolekülen spielen eine wichtige Rolle in vielen grundlegenden biologischen Prozessen. Doch kurzlebige und ultraschwarze Komplexe können mit vielen biophysikalischen Methoden nicht im Detail untersucht werden, wohl aber mit einer Methode, die auf der Messung von <sup>15</sup>N-Relaxationsgeschwindigkeiten beruht (siehe Bild;  $D_{zz}$  = Diffusionstensor).



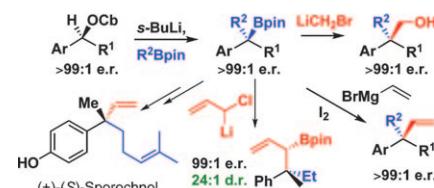
## Quartäre Zentren

R. P. Sonawane, V. Jheengut, C. Rabalakos, R. Larouche-Gauthier, H. K. Scott, V. K. Aggarwal\* . 3844–3847

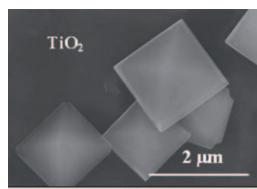


Enantioselective Construction of Quaternary Stereogenic Centers from Tertiary Boronic Esters: Methodology and Applications

**Multitalent:** Substrate mit vielfältigen funktionellen Gruppen und quartären Stereozentren werden hoch enantioselektiv ausgehend von tertiären Boronsäureestern erhalten (siehe Schema; Cb = *N,N*-Diisopropylcarbamoyl, pin = Pinacolato). Des Weiteren werden ein Weg zu Allylboronsäureester mit benachbarten quartären und tertiären Stereozentren sowie deren Anwendung in der Naturstoffsynthese vorgestellt.



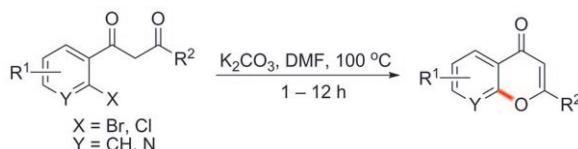
**Hoch hinaus:** Das Leistungsvermögen von  $\text{TiO}_2$ -Anatas-Kristallen in Energie- und Umweltanwendungen korreliert normalerweise mit den exponierten  $\text{TiO}_2$ -Kristallfacetten. Von größter Bedeutung ist die Erhöhung des Anteils hoch reaktiver Oberflächen. Ein neuer Gasphasen-Oxidationsprozess mit  $\text{TiCl}_4$  als Vorstufe ergibt nun  $\text{TiO}_2$ -Anatas-Einkristalle, die hauptsächlich hoch indizierte  $\{105\}$ -Facetten aufweisen, die Wasser photokatalytisch spalten.



## Hoch indizierte Facetten

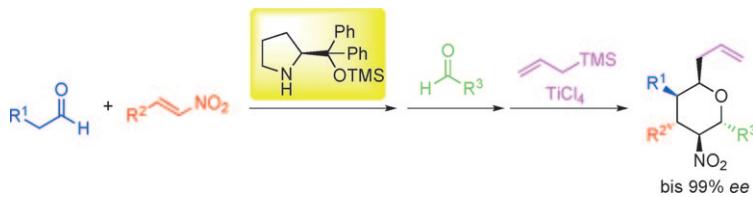
H. B. Jiang, Q. Cuan, C. Z. Wen, J. Xing, D. Wu, X. Q. Gong, C. Li,\* H. G. Yang\* **3848–3852**

Anatase  $\text{TiO}_2$  Crystals with Exposed High-Index Facets



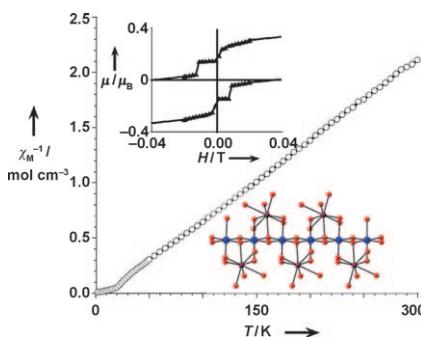
**Unverhofft kommt oft:** Auch ohne Einsatz von Übergangsmetallverbindungen sind Chromon-Derivate zugänglich. Die intramolekulare O-Arylierung substituierter 1-(2-Halogenaryl)propan-1,3-dione in DMF

in Gegenwart von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ergibt die gewünschten Produkte in guten bis hervorragenden Ausbeuten (siehe Schema; DMF =  $N,N'$ -Dimethylformamid).



**Dominoeffekt:** Der Titelprozess führt über asymmetrische Michael/Henry-Reaktion, Acetalisierung und Lewis-Säure-vermittelte Allylierung mit ausgezeichneter Enantioselektivität zu hoch substituierten Tetrahydropyranen (siehe Schema;

TMS = Trimethylsilyl). Alle Kohlenstoffatome im Tetrahydropyranring tragen unterschiedliche Substituenten, und die relative und absolute Konfiguration der fünf benachbarten Kohlenstoffzentren ist genau vorgegeben.



**Stufenform:** Verbindungen der  $\text{Na}_2\text{LnMnO}(\text{AsO}_4)_2$ -Reihe enthalten Ln-überdachte ferromagnetische  $[\text{MnO}_4]_{\infty}$ -Ketten. Im Fall von  $\text{Ln} = \text{Gd}$  auftretende magnetische Anomalien wurden mit einer stärkeren strukturellen Einschränkung dieser magnetischen Ketten erklärt. Mit stufenweiser Magnetisierung und Mehrspin-Dynamik (siehe Bild; Mn blau, Gd violett, O rot) treten zwei Phänomene auf, die zuvor nicht für quasi-eindimensionale 3d-4f-Festkörper beobachtet wurden.

## Sauerstoffheterocyclen

J. Zhao, Y. Zhao, H. Fu\* **3853–3857**

Transition-Metal-Free Intramolecular Ullmann-Type O-Arylation: Synthesis of Chromone Derivatives

## Organokatalyse

H. Ishikawa, S. Sawano, Y. Yasui, Y. Shibata, Y. Hayashi\* **3858–3863**

Asymmetric One-Pot Four-Component Coupling Reaction: Synthesis of Substituted Tetrahydropyrans Catalyzed by Diphenylprolinol Silyl Ether

## Ferromagnetische Materialien

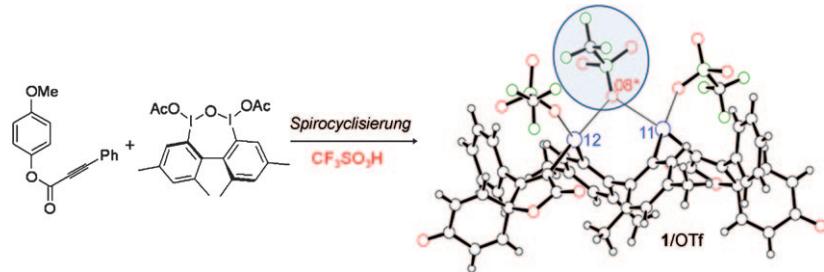
J. P. West, W. L. Queen, S.-J. Hwu,\* K. E. Michaux **3864–3867**

Spaced Heterometallic 3d–4f Magnetic Chains from the Pseudo-One-Dimensional  $\text{Na}_2\text{LnMnO}(\text{AsO}_4)_2$  Series: Stepped Magnetization in the  $\text{Na}_2\text{GdMnO}(\text{AsO}_4)_2$  Ferromagnet

## Hypervalente Verbindungen

T. Dohi, D. Kato, R. Hyodo, D. Yamashita, M. Shiro, Y. Kita\* ————— 3868–3871

Discovery of Stabilized Bisiodonium Salts as Intermediates in the Carbon–Carbon Bond Formation of Alkynes



**Wege zu Spirocyclen:** Die pseudocyclischen Bisiodoniumsalze **1**, die durch eine sekundäre Wechselwirkung (eine  $\text{I}^{\text{III}}\cdots\text{O}\cdots\text{I}^{\text{III}}$ -Pseudoverbrückung; eingekreist) stabilisiert sind, entstehen durch C-C-Verknüpfung von Arylalkinen mit

einem oxoverbrückten hypervalenten Iodreagens. Den Nutzen der Salze **1** belegt ihre leichte Umwandlung in funktionisierte Spirocyclen durch Behandlung mit einem Nucleophil.

DOI: 10.1002/ange.201101735

## 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.

Unter den neuen Arzneimitteln des Jahres 1910 hebt Ferdinand Flury in seinem zweiteiligen Beitrag besonders das Salvarsan von Paul Ehrlich hervor, das er als weitaus wichtigste Erscheinung des vergangenen Jahres auf dem Gebiete der Arzneimittel bezeichnet – schließlich machte es die Bekämpfung von Lues (Syphilis) möglich. Den meisten Raum nehmen allerdings Antiseptika und Desinfektionsmittel ein, darunter auch Quecksilberpräparate, die heute sicherlich weitgehend aus der Praxis verschwunden sind.

Im zweiten großen Beitrag des Heftes wird von Paul Alexander nach vier Jahren eine wissenschaftliche Kontroverse über die Vorgänge bei der Umsetzung von Kautschuk mit nitrosen Gasen wieder aufgegriffen, wobei er sein Schweigen damit begründet, dass er

versucht habe, mehr Belege für seine Sicht zusammenzutragen, was aber wegen des unerwartet verwickelten Reaktionsverlaufs und anderer ihn abhängenden Aufgaben nur in Ansätzen gelungen sei. Doch nun wollte er das Feld nicht länger seinen Kontrahenten überlassen!

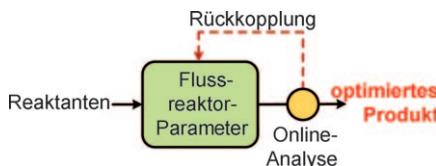
[Lesen Sie mehr in Heft 15/1911](#)

Unterschwefligsaures Natron war der organischen Farbenindustrie und in der Photographie von großer Bedeutung, doch über die Abläufe bei seiner technischen Synthese aus Sodarückständen, Natriumsulfat und Luft war wenig bekannt. E. Schütz versuchte mit seinem Aufsatz „Die Darstellung des unter-

schwefligsauren Natrons (Thiosulfat, Antichlor)“ hier Abhilfe zu schaffen.

Die Fortsetzung der Zusammenstellung von Ferdinand Flury über die neuen Arzneimittel umfasste unter anderem Stoffwechselmittel, Laxantia, Stärkungsmittel (unter diesem Punkt finden sich auch Aphrodisiaka), Kosmetika sowie Serum- und Organpräparate, z. B. ein durch Immunisierung von Pferden mit anaeroben Rheumatismusbakterien erhaltenes Rheumatismusserum, das auch bei Veitstanz und Hirnleiden empfohlen wurde. Heute fragt man sich da vor allem, was wohl Rheumatismusbakterien sind.

[Lesen Sie mehr in Heft 16/1911](#)

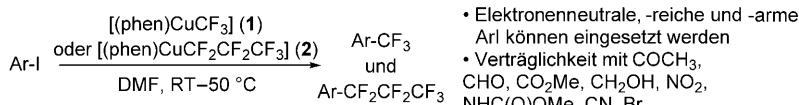


**Vollautomatisch:** Mit einer Kombination aus automatisiertem Flussreaktor, Online-Analyse und Steuerungsalgorithmus (siehe schematischen Aufbau) gelingt die effiziente Optimierung von Reaktionen zu einem gegebenen Produkt ohne die Notwendigkeit eines Eingriffs durch den Menschen.

## Reaktionsoptimierung

A. J. Parrott, R. A. Bourne, G. R. Akien, D. J. Irvine,\* M. Poliakoff\* – **3872–3876**

Self-Optimizing Continuous Reactions in Supercritical Carbon Dioxide



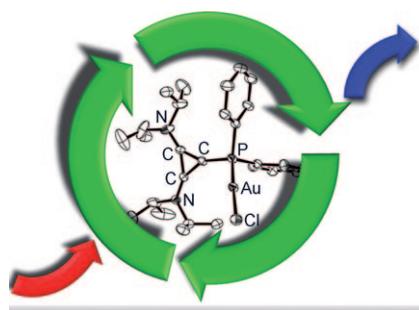
**Allseits verträglich:** Mit den Kupfer(I)-Phenanthrolin-Komplexen **1** und **2** wurden Trifluormethylierungen bzw. Perfluoralkylierungen von Aryliodiden und -bromiden bei nur 25–50°C ausgeführt (siehe Schema). Der Komplex **1** wurde aus

preiswerten Reagentien erzeugt und kann in situ oder in isolierter Form eingesetzt werden. Die Reaktion verträgt eine Reihe von Substituenten und gelingt auch mit Heteroarenen.

## Trifluormethylierung

H. Morimoto, T. Tsubogo, N. D. Litvinas, J. F. Hartwig\* – **3877–3882**

A Broadly Applicable Copper Reagent for Trifluoromethylations and Perfluoroalkylations of Aryl Iodides and Bromides

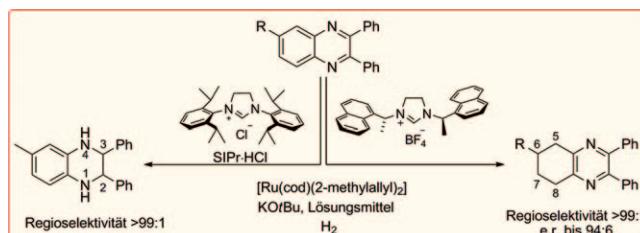


**Kationisch, aber dennoch elektronenreich:** Cyclopropenyliden-stabilisierte Phosphoniumkationen sind elektronenreich wie klassische Tri(aryl/alkyl)phosphane, obwohl sie eine positive Ladung tragen, wobei der kationische Substituent direkt an das Phosphoratom gebunden ist. Diese beiden Eigenschaften wurden genutzt, um Goldkomplexe herzustellen, die nach Benutzung als Katalysator zurückgewonnen und wiederverwendet werden können.

## Ligandendesign

J. Petuškova, H. Bruns, M. Alcarazo\* – **3883–3886**

Cyclopropenyliden-stabilisierte Di(aryl/alkyl)phosphoniumkationen: Anwendungen in der homogenen Gold-Katalyse



**Platte Arene aufgepumpt:** Ein geeignetes N-heterocyclisches Carben (NHC) als Ligand eines Ruthenium-Komplexes ermöglicht die regioselektive Hydrierung wahlweise des heterocyclischen oder des carbocyclischen Rings eines substituierten Chinoxalins. Zudem gelingt mit chi-

ralen NHC-Liganden die schwierige asymmetrische Hydrierung des carbocyclischen Rings dieser Substrate unter Bildung von 5,6,7,8-Tetrahydrochinoxalinen mit Enantiomerenverhältnissen bis zu 94:6.

## Asymmetrische Hydrierung

S. Urban, N. Ortega, F. Glorius\* – **3887–3890**

Ligandengesteuerte hoch regioselektive und asymmetrische Hydrierung von Chinoxalinen, katalysiert durch Ruthenium-Komplexe von N-heterocyclischen Carbenen



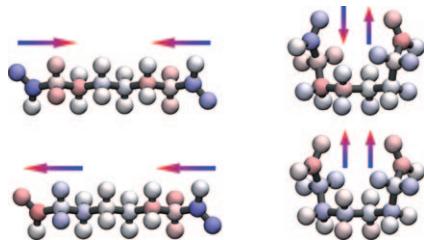
## Solvansinduzierte Faltung

T. Wende, M. Wanko, L. Jiang, G. Meijer, K. R. Asmis,\* A. Rubio\* — 3891–3894



Spektroskopische Charakterisierung der lösungsmittelinduzierten Faltung von Dicarboxylatdianionen

Die **Zusammenhänge** zwischen Konformationsänderungen von Suberatdianionen in Wasserclustern und den zugehörigen spektroskopischen Merkmalen wurden IR-spektroskopisch und theoretisch studiert (Bild: Ladungsverschiebungen nach Anregung der symmetrischen Carboxylatstreckenschwingungen). Gefaltete Strukturen werden durch Bildung zusätzlicher H-Brücken zwischen dem Dianion und H<sub>2</sub>O-Molekülen stabilisiert und sollten daher auch in größeren mikrohydratisierten Clustern erhalten bleiben.

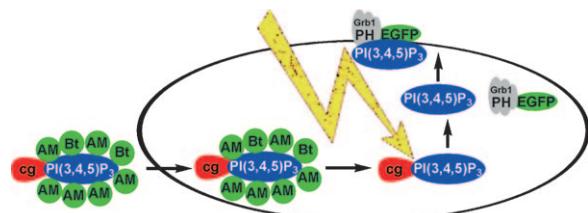


## Signaltransduktion

M. Mentel, V. Laketa, D. Subramanian, H. Gillandt, C. Schultz\* — 3895–3898



Photoaktivierbares und zellmembranpermeables Phosphatidylinositol-3,4,5-trisphosphat



**Freisetzung in Zellen:** Das Signalmolekül PI(3,4,5)P<sub>3</sub> wurde chemisch in einer Form zugänglich gemacht, die seine zelluläre Aufnahme und anschließende Aktivierung durch Licht ermöglicht (siehe Bild). Die

zügige achtstufige Synthesesequenz liefert ein stabiles Derivat des Signalmoleküls mit hoher biologischer Aktivität nach Blitzlichtphotolyse in lebenden Zellen.



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://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](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

## Service

**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten** — 3672–3674

**Stellenanzeigen** — 3671

**Vorschau** — 3899