



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

K. Ohmori, T. Shono, Y. Hatakoshi, T. Yano, K. Suzuki*
An Integrated Synthetic Strategy for Higher Catechin Oligomers

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

X. Wurzenberger, H. Piotrowski, P. Klüfers*
Ein stabiler molekularer Ausschnitt aus seltenen Eisen(II)-Mineralen: das quadratisch-planare high-spin-d⁶-Fe^{II}O₄-Chromophor

I. Piel, M. Steinmetz, K. Hirano, R. Fröhlich, S. Grimme,* F. Glorius*
Hoch asymmetrische NHC-katalysierte Hydroacylierung nicht-aktivierter Alkene und mechanistischer Einblick

Y. Han-ya, H. Tokuyama, T. Fukuyama*
Total Synthesis of (-)-Conophylline and (-)-Conophyllidine

N. Dietl, C. van der Linde, M. Schlangen, M. K. Beyer, H. Schwarz*
The Final Piece in an Intriguing Puzzle: Diatomic [CuO]⁺ and Its Role in Spin-Selective Hydrogen- and Oxygen-Atom Transfer in the Thermal Activation of Methane

I. Garcia-Bosch, A. Company, C. W. Cady, S. Styring, W. R. Browne, X. Ribas, M. Costas*
Evidence for a Precursor Complex in C–H Hydrogen-Atom-Transfer Reactions Mediated by a Manganese(IV) Oxo Complex

G. N. Newton, S. Yamashita, K. Hasumi, J. Matsuno, N. Yoshida, M. Nihei, T. Shiga, M. Nakano, H. Nojiri, W. Wernsdorfer, H. Oshio*
Redox-Controlled Optimization of the Magnetic Properties of Keggin-Type {Mn₁₃} Clusters

I. Nischang,* O. Brüggemann, I. Teasdale
Facile, Single-Step Preparation of Versatile, High-Surface-Area, Hierarchically Structured Hybrid Materials

Autoren-Profile



„Meine wissenschaftliche Lieblingsarbeit ist Emil Fischers wunderschöner Beitrag zu den Hexosen.

Mit achtzehn wollte ich unbedingt in Spanien leben (es hat mich dann nur noch 20 Jahre gekostet, es auch zu verwirklichen) ...“

Dies und mehr von und über Kilian Muñiz finden Sie auf Seite 4348.

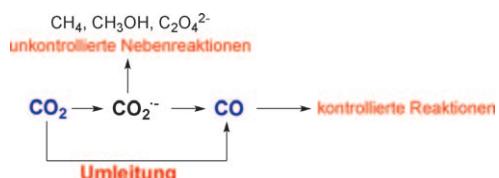
Kilian Muñiz _____ 4348

Highlights

Kohlendioxidreduktion

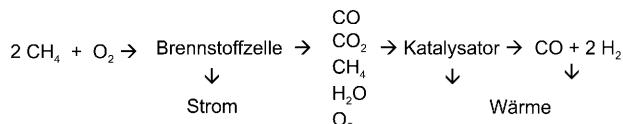
U.-P. Apfel,* W. Weigand* — 4350–4352

Effiziente Aktivierung des Treibhausgases CO₂



Die Reduktion von CO₂ zu CO gelang kürzlich zwei Gruppen über eine direkte Zwei-Elektronen-Reduktion unter Umgehung der radikalischen CO₂^{·-}-Zwischenstufe. Armstrong et al. nutzten dabei einen photoaktiven Ru-Komplex und das

CO₂ reduzierende Enzym CODH I, immobilisiert an TiO₂-Nanopartikeln. Cummins et al. führten dagegen eine Reduktion von CO₂ an einem Nitrido-Nb^V-Komplex durch, wobei der Nitridoligand mit CO₂ zu einer Carbamat spezies reagiert.



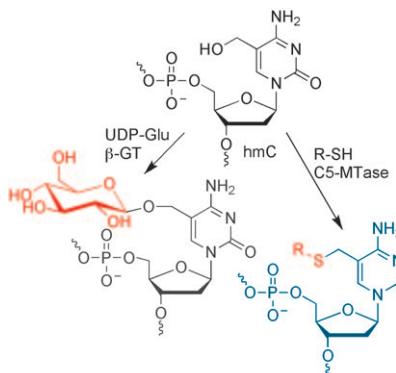
Ohne Verkokung lässt sich CH_4 mit O_2 in einer Einkammerbrennstoffzelle unter Stromgewinnung zu einem Gemisch aus H_2O , CO , H_2 , CH_4 , CO_2 und O_2 umsetzen, das dann über einen Synthesegaskatalysator geleitet wird, der es zum thermodynamischen Gleichgewicht treibt und dabei

Wärme erzeugt. Vorteile gegenüber der direkten Konvertierung von CH_4 und O_2 zu Synthesegas bei hoher Temperatur sind die zusätzliche Stromgewinnung und die erhöhte Reaktorsicherheit wegen reduzierter Exothermie.

Einkammerbrennstoffzelle

W. F. Maier* 4353–4356

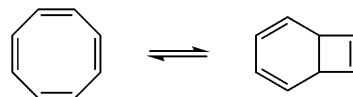
Strom und Synthesegas aus Methan – eine energieeffiziente Kombination von Einkammerbrennstoffzelle mit nachgeschalteter katalytischer Äquilibrierung



Neue Methoden zur chemoenzymatischen Markierung von 5-Hydroxymethylcytosin (hmC) beruhen auf der Aktivität von Glycosyltransferasen (GT) aus Bakteriophagen oder nutzen eine unerwartete Aktivität von Cytosin-5-Methyltransferasen (MTases), um funktionelle Gruppen an der modifizierten Nucleobase zu installieren, die Nachweis, Quantifizierung, Anreicherung und Analyse dieser biologisch interessanten epigenetischen Modifikation ermöglichen (siehe Schema).



Von Cope-Umlagerungen und Valenzisomerisierungen von Kleinringssystemen spannt sich dieser persönliche Rückblick über das zentrale Thema von E. Vogels Forschungen – Aromatizität und Hückel-Regel – mit 1,6-Methano[10]annulen als Prototyp überbrückter Acene bis zu Porphycenen und anderen Porphyrin-Strukturvarianten.



Modifizierte DNA

C. Höbartner* 4357–4359

Enzymatische Derivatisierung von 5-Hydroxymethylcytosin in DNA

Essays

Porphyrinisomere

M. O. Senge* 4360–4365

Extrovertierte Verwirrung – Linus Pauling, Melvin Calvin und Porphyrinisomere

Zeitzeugen

E. Vogel* 4366–4375

Von kleinen Kohlenstoffringen zu Porphyrinen – ein persönlicher Bericht über 50 Jahre Forschung

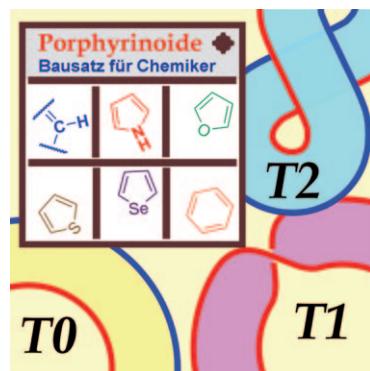
Aufsätze

Porphyrinoide

M. Stępień,* N. Sprutta,
L. Łatos-Grażyński* **4376–4430**

Figure-Eight-Strukturen, Möbius-Bänder und mehr: Konformation und Aromatizität von Porphyrinoiden

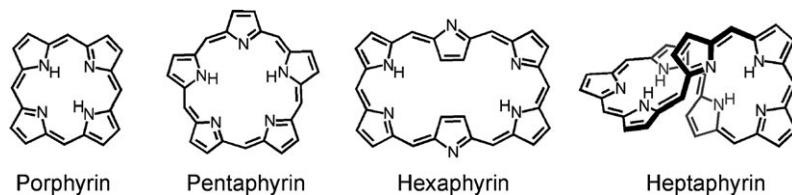
Unglaublich elastisch, exzellent π -konjugiert – und welche Farben! Mit Porphyrinoiden zu spielen, ist für Chemiker mit einem Faible für Aromatizität ein grandioser Zeitvertreib. Und der Baukasten stellt jetzt nicht nur Pyrrole und Methinbrücken, sondern auch viele andere Hetero- und Kohlenstoffringe zur Verfügung. Nur ein paar π -Bindungen an die richtige Stelle gesetzt, und schon sind nicht nur die Lieblingsmakrocyclen der Natur in Reichweite, sondern auch – genügend Abenteuerlust vorausgesetzt – zahlreiche Ringe von nichttrivialer Topologie.



Porphyrinoide

S. Saito, A. Osuka* **4432–4464**

Expandierte Porphyrine: überraschende Strukturen, elektronische Eigenschaften und Reaktivitäten



Die höheren Homologe der Porphyrine zeichnen sich durch vielseitige chemische und physikalische Eigenschaften aus. Expandierte Porphyrine – Makrocyclen aus Pyrroleinheiten – zeigen topologisch unterschiedliche Konformationen, aromati-

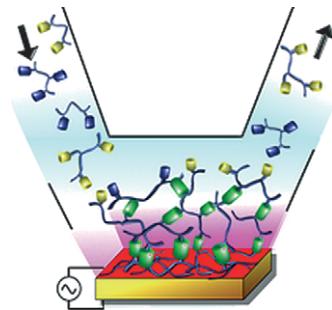
sche/antiaromatische konjugierte π -Elektronensysteme, Redoxreaktionen und chemische Modifikationen. Außerdem sind sie in der Lage, ein oder mehrere Metallzentren zu binden.

Zuschriften

Filmbildung

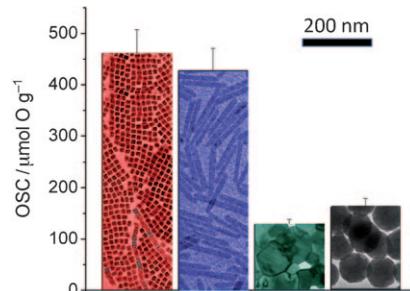
G. Rydzek, L. Jierry, A. Parat,
J.-S. Thomann, J.-C. Voegel, B. Senger,
J. Hemmerlé, A. Ponche, B. Frisch,
P. Schaaf,* F. Boulmedais **4466–4469**

Electrochemically Triggered Assembly of Films: A One-Pot Morphogen-Driven Buildup



Polymere, die „klicken“: Ein Polymerfilm wird durch die Cu^I-katalysierte Sharpless-Klickreaktion zwischen zwei Polymeren, die entweder eine Azid- oder eine Alkin-Gruppe tragen und gleichzeitig in einer Cu^{II}-Lösung vorliegen, erhalten (siehe Bild). Das Cu^I-Morphogen bildet sich durch Anlegen eines Potentials an einer Elektrode. Dieses Konzept kann auf supramolekulare, durch Koordinationskomplexe gebildete Filme erweitert werden.

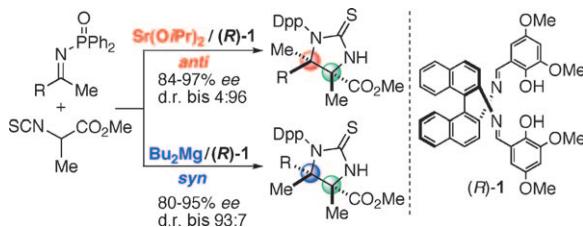
Die Plättchenstruktur macht den Unterschied: Eine bequeme Methode für die Synthese von qualitativ hochwertigen CeO_2 -Nanoplättchen mit (100)-Flächen beruht auf der Verwendung eines Mineralisators. Die 2D-Strukturen zeigen bessere Sauerstoffspeicherkapazitäten als dreidimensionale CeO_2 -Nanomaterialien, die durch Verbrennungs- und Hydrothermalsynthese hergestellt werden (siehe Diagramm).



CeO₂-Nanoplättchen

D. Y. Wang, Y. J. Kang, V. Doan-Nguyen, J. Chen, R. Küngas, N. L. Wieder, K. Bakhmutsky, R. J. Gorte, C. B. Murray* **4470–4473**

Synthesis and Oxygen Storage Capacity of Two-Dimensional Ceria Nanocrystals



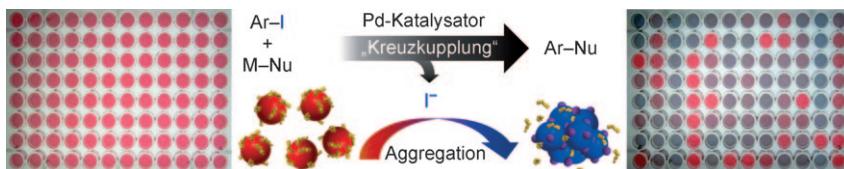
Variabel: Sterisch gehinderte Produkte mit benachbarten tetrasubstituierten Kohlenstoffstereozentren, die nicht durch asymmetrische Hydrierung aufgebaut werden können, sind durch eine katalytische asymmetrische C-C-Verknüpfung zugänglich.

lich (siehe Schema; Dpp = Diphenylphosphinoyl). Der Wechsel des Gruppe-2-Metallzentrums ebnet einen stereodivergenten Weg zu α,β -tetrasubstituierten α,β -Diaminoestern.

Asymmetrische Synthesen

G. Lu, T. Yoshino, H. Morimoto, S. Matsunaga,* M. Shibasaki* **4474–4477**

Stereodivergent Direct Catalytic Asymmetric Mannich-Type Reactions of α -Isothiocyanato Ester with Ketimines



Kolorimetrischer Assay

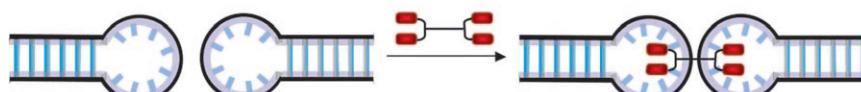
E. Jung, S. Kim, Y. Kim, S. H. Seo, S. S. Lee, M. S. Han,* S. Lee* **4478–4481**

A Colorimetric High-Throughput Screening Method for Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Iodides Using a Gold Nanoparticle-Based Iodide-Selective Probe

Auf Goldnanopartikeln beruht ein einfaches und allgemeines Screeningverfahren für palladiumkatalysierte Kupplungen von Aryliodiden. Die Methode wurde erfolgreich auf einige Aminierungen, α -Arylierungen von Ketonen und decarboxylierende Kupplungen angewendet. Binnen weniger Minuten wurden Informationen über 96 Proben erhalten.

rungen von Ketonen und decarboxylierende Kupplungen angewendet. Binnen weniger Minuten wurden Informationen über 96 Proben erhalten.

Haarnadel-DNA



Liganden-assistierter Komplex

Voller Schleifen: Die Wechselwirkung einer Reihe von fehlpaarenden Molekülen mit Haarnadelschleifen-DNA, die eine d(CGG)₃-Sequenz in der Schleife enthält, wird beschrieben (siehe Bild). Native Polyacrylamid-Gelektrophorese von Haarnadelschleifen-DNA zeigt, dass das

neu synthetisierte fehlpaarende Molekül, eine tetramere Form von *N*-Methoxycarbonyl-1,8-naphthyridin, an der Bildung eines Schleifen-Schleifen-Komplexes zwischen zwei DNA-Haarnadelschleifen beteiligt ist.

DNA-Wechselwirkungen

C. Hong, M. Hagiwara, K. Nakatani* **4482–4485**

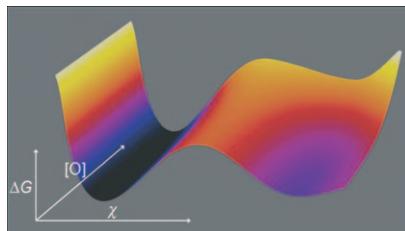
Ligand-Assisted Complex Formation of Two DNA Hairpin Loops

Proteinfaltung

D. Aioanei, S. Lv, I. Tessari, A. Rampioni,
L. Bubacco, H. Li, B. Samorì,
M. Brucale* **4486–4489**



Single-Molecule-Level Evidence for the Osmophobic Effect



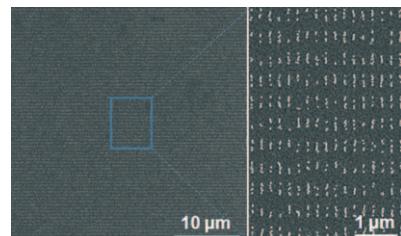
Schützende Osmolyte spielen eine wesentliche Rolle dabei, die Denaturierung von Proteinen lebender Organismen unter harschen Umweltbedingungen zu verhindern. Experimentelle Hinweise sprechen für einen Mechanismus der Proteinfaltungs-Stabilisierung durch diese Moleküle, der in Einklang mit der Hypothese eines Rückgrat-basierten osmophoben Effekts ist (ΔG = freie Enthalpie, $[O]$ = Osmolytkonzentration, χ = Koordinate der Entfaltungsreaktion).

Herstellen von Nanostrukturen

Y. H. Zheng, C. H. Lalander, T. Thai,
S. Dhuey, S. Cabrini,
U. Bach* **4490–4494**



Gutenberg-Style Printing of Self-Assembled Nanoparticle Arrays:
Electrostatic Nanoparticle Immobilization and DNA-Mediated Transfer



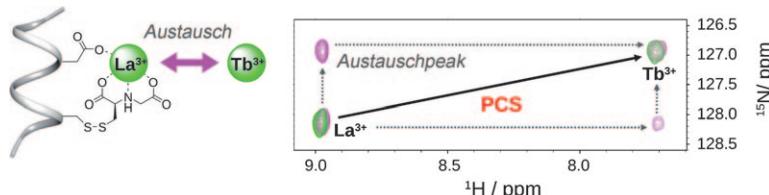
Druckfrisch: In Anlehnung an das Druckprinzip von Gutenberg wurde eine Technik entwickelt, die elektrostatisches Ordnen von Nanopartikeln und Kopieren von lithographisch definierten Nanostrukturen durch DNA-Moleküle nutzt (siehe Bild). Eine dichte Beladung mit Nanopartikeln sowie eine hohe Übertragungsrate für drei nacheinander folgende Druckzyklen wurden beobachtet und beweisen, dass kostengünstige Druckelemente auf Basis von Nanopartikeln hergestellt werden können.

Lanthanoid-Marker

J. D. Swarbrick,* P. Ung, S. Chhabra,
B. Graham* **4495–4498**



An Iminodiacetic Acid Based Lanthanide Binding Tag for Paramagnetic Exchange NMR Spectroscopy



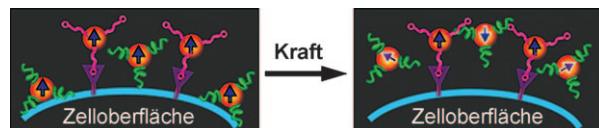
Mit IDA klappt's: Die Konjugation von Iminodiacidsäure (IDA) an eine Proteinhelix erzeugt eine starre Bindungsstelle für Lanthanoide, die für die paramagnetische NMR-Spektroskopie genutzt werden kann (siehe Bild). Mit dem Marker werden Pseudokontaktverschiebungen

(PCSSs) größer als 8 ppm erreicht, und der Metallaustausch ist genügend schnell für eine Signalzuordnung mittels $^{15}\text{N}_z$ -Austauschspektroskopie, sodass die vorherige Aufstellung eines Proteinmodells überflüssig wird.

Zellbildung

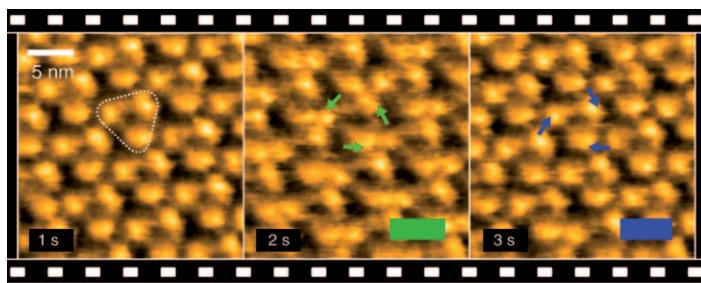
L. Yao, S. Xu* **4499–4501**

Force-Induced Remnant Magnetization Spectroscopy for Specific Magnetic Imaging of Molecules



Molekülspezifisch ist die Bildgebung mit Hilfe des neuen im Titel genannten FIRMS-Verfahrens, bei dem die Magnetisierung von magnetischen Partikeln in Abhängigkeit einer externen Kraft gemessen wird. Weil magnetische Partikel, die

durch die Krafteinwirkung abgespalten werden, nicht zum Signal beitragen, kann die Bindungsstärke als ein spektroskopischer Parameter für die spezifische Identifizierung von Molekülen und Zellen dienen.



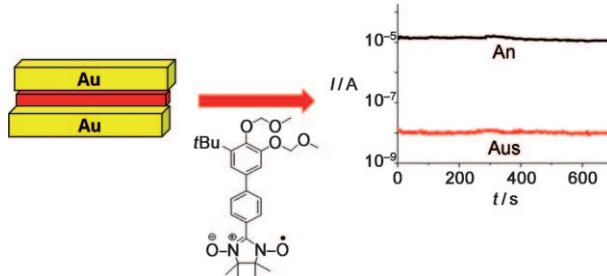
Echtzeit-Kraftmikroskopie

M. Shibata, T. Uchihashi, H. Yamashita,
H. Kandori, T. Ando* — 4502–4505

Structural Changes in Bacteriorhodopsin
in Response to Alternate Illumination
Observed by High-Speed Atomic Force
Microscopy

Grün und Blau: Schnelle Rasterkraftmikroskopie visualisiert lichtinduzierte Strukturänderungen einer D96N-Bacteriorhodopsin(bR)-Mutante bei abwechselnder Bestrahlung mit zwei Farben. Unter grünem Licht wird jedes bR-

Moleköl vom Trimerzentrum nach außen hin verschoben. Diese aktivierte Struktur geht bei der anschließenden Bestrahlung mit blauem Licht wieder in den Grundzustand über (siehe Bild).



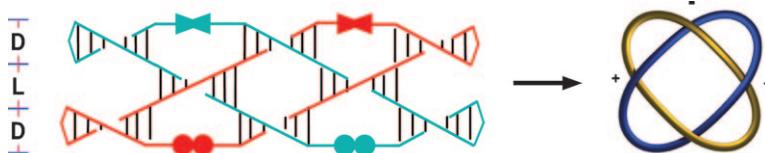
Molekulare Elektronik

J. Lee, E. Lee, S. Kim, G. S. Bang,
D. A. Shultz,* R. D. Schmidt,
M. D. E. Forbes, H. Lee* — 4506–4510

Nitronyl Nitroxide Radicals as Organic
Memory Elements with Both
n- and p-Type Properties

SEEPER – simultane elektrochemische und Elektronenspinresonanz – belegt die Redoxaktivität einer molekularen Verbindung mit radikalischer Nitronylnitroxid-(NN)-Struktur (siehe Formel und rote

Schicht) sowie die Schaltfähigkeit zwischen deren oxidiertem und reduziertem Zustand. Ein Speicherelement nutzt diese p- und n-Eigenschaften organischer NN-Radikale.



Webmuster aus DNA: Zwei DNA-Einzelstrände mit gemischten D- und L-Nukleotiden hybridisieren zu einem verflochtenen toroidalen Knoten. 5',5'-Verknüpfungen (gefüllte Kreise) und 3',3'-Verknüpfungen

(fliegenvörmige Symbole) werden benötigt, um die Strangpolarität aufrechtzuerhalten. Richtig platzierte L-Nukleotide werden benötigt, um das Webmuster zu erzielen.

DNA-Nanotechnologie

T. Ciengshin, R. Sha,
N. C. Seeman* — 4511–4514

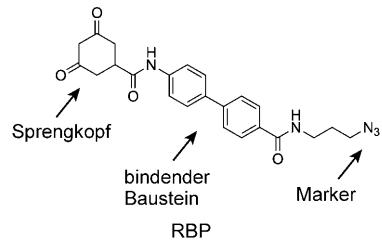
Automatic Molecular Weaving Prototyped
by Using Single-Stranded DNA

Chemoselектив Redoxsonden

S. E. Leonard, F. J. Garcia, D. S. Goodsell,
K. S. Carroll* 4515–4519

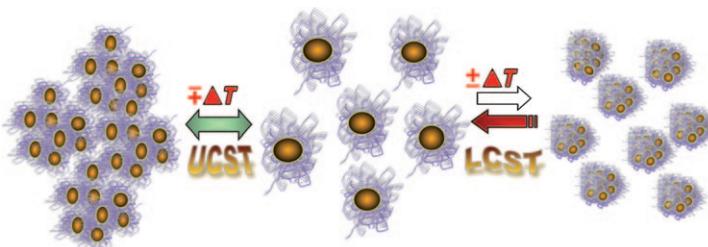
Redox-Based Probes for Protein Tyrosine Phosphatases

Drei in eins: Für den Aufbau von Redoxsondenmolekülen (RBPs), mit denen die reversible Oxidation der Protein-Tyrosinphosphatasen nachgewiesen werden kann, benötigt man einen molekularen „Sprengkopf“, der ein kovalentes Addukt mit dem oxidierten aktiven Cystein-Zentrum der PTPs bildet, einen Synthesebaustein, der den Sprengkopf zum aktiven Zentrum der PTPs führt, und einen Marker, mit dem die gekennzeichneten Proteine identifiziert, gereinigt oder direkt visualisiert werden können (siehe Bild).



Protein-Engineering

N. K. Dutta,* M. Y. Truong, S. Mayavan,
N. Roy Choudhury,* C. M. Elvin, M. Kim,
R. Knott, K. M. Nairn,
A. J. Hill 4520–4523



A Genetically Engineered Protein Responsive to Multiple Stimuli

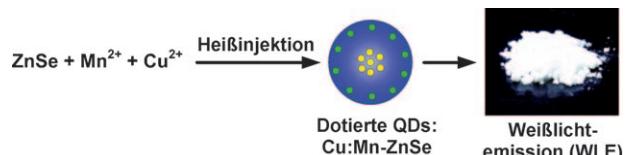
Sorgfältiges Design kann neuartige biologisch inspirierte Materialien ergeben, die ein verbessertes Ansprechverhalten zeigen. Ein gentechnisch hergestelltes, elastisches Protein hat sowohl eine untere

als auch eine obere kritische Entmischungstemperatur (LCST bzw. UCST, siehe Bild); sein photophysikalisches Verhalten hängt vom pH-Wert der Lösung ab.

Doppelt dotierte Nanokristalle

S. K. Panda, S. G. Hickey,* H. V. Demir,
A. Eychmüller 4524–4528

Bright White-Light Emitting Manganese and Copper Co-Doped ZnSe Quantum Dots



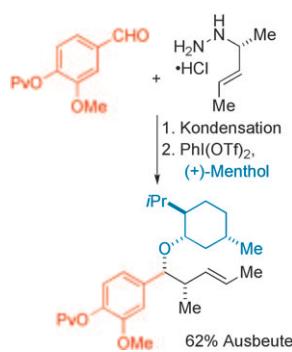
Doppelt dotierte Quantenpunkte (QDs) mit hoch effizienter Weißlichtemission (17%) wurden durch eine einfache Heißinjektionsmethode synthetisiert (siehe Bild). Die Erzeugung der Weißlichtemis-

sion erforderte eine sorgfältige Anpassung der Synthesestrategie für die Codotierung des Wirtsmaterials – ZnSe-QDs – mit Mn und Cu.

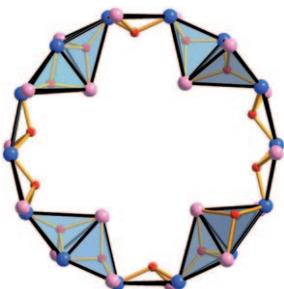
Synthesemethoden

K. E. Lutz, R. J. Thomson* 4529–4532

A Hypervalent Iodide-Initiated Fragment Coupling Cascade of N-Allylhydrazones



Highway zum Hydrazon: Eine durch hypervalentes Iodid ausgelöste Reaktionskaskade ermöglicht die rasche Kupplung eines Aldehyds mit einem allylischen Hydrazid und einem Alkohol (siehe Schema). Die Reaktion liefert ein breites Spektrum funktionalisierter Ether und richtet zudem eine stereodefinierte Alkengruppe und zwei neue vicinale Stereozentren ein. Die Verwendung chiraler nichtracemischer Hydrazine und Alkohole bietet einen raschen Zugang zu komplexen „naturstoffartigen“ Strukturen.



Das Doppelrad erfunden: Ein gemischtsvalenter $[Mn_{32}]$ -Cluster mit einer seltenen „Doppeldecker“-Radtopologie (siehe seinen Metall-Sauerstoff-Kern: Mn^{III} blau, Mn^{II} pink, O rot) wurde entwickelt. Der Cluster ist bei weitem das kernreichste Beispiel seiner Art und zeigt einzelmolekülmagnetisches Verhalten mit der höchsten effektiven Barriere für die Magnetisierungsrelaxation ($U_{eff} \approx 44.5$ K) aller bekannten molekularen Räder.

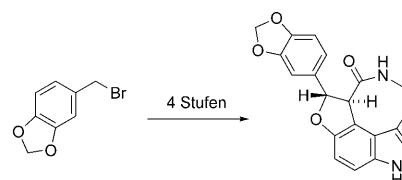
Einzmolekülmagneten

M. Manoli, R. Inglis, M. J. Manos,
V. Nastopoulos, W. Wernsdorfer,
E. K. Brechin,*
A. J. Tasiopoulos* **4533–4536**

A $[Mn_{32}]$ Double-Decker Wheel



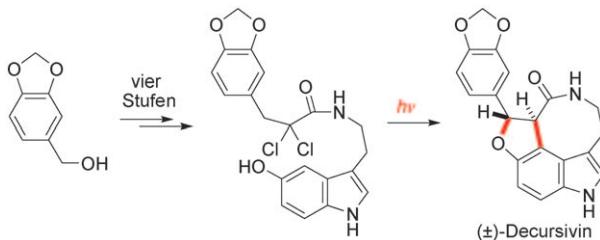
Eine vierstufige Synthese des Antimalaria-Naturstoffs Decursivin geht von kommerziell erhältlichem Piperonylbromid und Serotonin aus (siehe Schema). Eine photochemische Reaktionskaskade bestehend aus der Bildung, Umlagerung und Radikalkombination eines indolischen Radikalkations, Rearomatisierung, Eliminierung und säurekatalysiertem diastereoselektivem Ringschluss zum Dihydrofuran schließt die bemerkenswert effiziente Synthese in einem einzigen Schritt ab.



Decursivin

M. Mascal,* K. V. Modes,
A. Durmus **4537–4538**

Concise Photochemical Synthesis of the Antimalarial Indole Alkaloid Decursivine



Decursivin

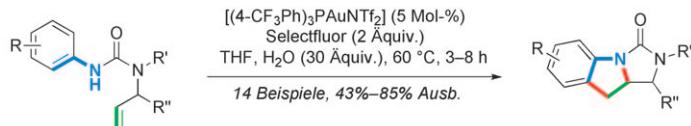
H. Qin, Z. Xu, Y. Cui, Y. Jia* **4539–4541**

Total Synthesis of (\pm) -Decursivine and (\pm) -Serotonin: A Witkop Photocyclization/Elimination/O-Michael Addition Cascade Approach



Photochemischer Schlüsselschritt: Kurze Totalsynthesen von (\pm) -Decursivin und (\pm) -Serotonin nutzen die im Titel bezeichnete, biomimetische Reaktions-

kaskade. Die Synthese des Antimalariawirkstoffs (\pm) -Decursivin gelang in fünf Stufen ohne Einsatz von Schutzgruppen.



Goldrausch: Eine Kombination aus oxidativer Au^I/Au^{III} -Katalyse und C–H-Funktionalisierung führte zur ersten oxidativen Kupplung zwischen *in situ* generierten Alkylgoldreaktienten und C_{sp^2} -H-Bindun-

gen unter Bildung tricyclischer Indoline über eine formale $[3+2]$ -Anellierung zwischen einer Vinylgruppe und einer Anilinseinheit (siehe Schema; Tf = Trifluoromethansulfonyl).

Stickstoffheterocyclen

G. Zhang, Y. Luo, Y. Wang,
L. Zhang* **4542–4546**

Combining Gold(I)/Gold(III) Catalysis and C–H Functionalization: A Formal Intramolecular $[3+2]$ Annulation towards Tricyclic Indolines and Mechanistic Studies



Asymmetrische Desaromatisierung

Q.-F. Wu, W.-B. Liu, C.-X. Zhuo,
Z.-Q. Rong, K.-Y. Ye,
S.-L. You* — **4547–4550**



Iridium-Catalyzed Intramolecular Asymmetric Allylic Dearomatization of Phenols

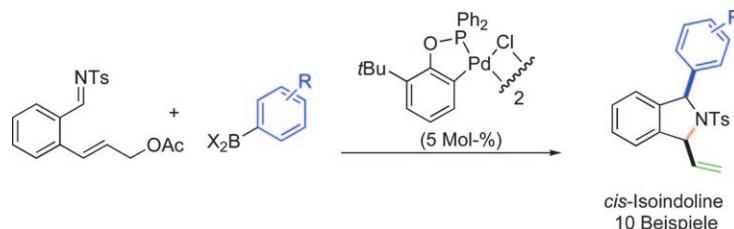
Ein Phosphoramidit-Ligand mit Binol-Gerüst vermittelt in Kombination mit $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ die intramolekulare asymmetrische desaromatisierende Allylierung

von Phenolen unter Bildung von Spirocyclohexadienon-Derivaten mit bis zu 97% ee (siehe Schema; cod = Cycloocta-1,5-dien).

Reaktionskaskaden

F. J. Williams, E. R. Jarvo* — **4551–4554**

Palladium-Catalyzed Cascade Reaction for the Synthesis of Substituted Isoindolines



Arylierung, dann Ringschluss: Eine Palladium(II)-katalysierte Reaktionsfolge führt zu diastereomerangereicherten *cis*-1-Aryl-3-vinylisoindolinen (siehe Schema). Bei der Methode werden kommerziell

erhältliche Arenboronsäuren und Boroxine mit elektronenreichen und -armen sowie elektronisch neutralen aromatischen Gruppen eingesetzt. Ts = 4-Toluolsulfonyl.

DOI: 10.1002/ange.201102183

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, und in diesem Jahr gibt es auch die *International Edition* schon 50 Jahre. Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorrufen: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

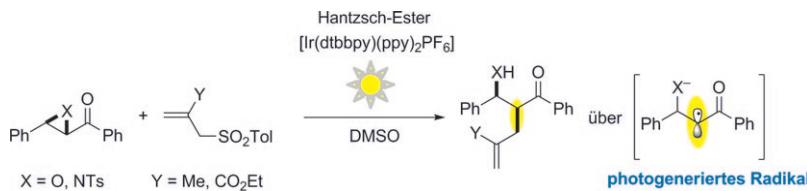
In Heft 9 des Jahres 1961 finden wir Teil III der Reihe von Übersichtartikeln über die Konstitution und Eigenschaften grenzflächenaktiver Stoffe von H. Kölbel et al. In diesem Teil geht es um die Oberflächenfilmbildung, das Netz-, Schaum- und Waschvermögen sowie die Micellbildung verschiedener organischer Sulfate und Sulfonate; durch Strukturvariation erschließen sich Zusammenhänge zwischen der Konstitution und den Eigenschaften der Tenside. In einem weiteren Übersichtsartikel fasst K. J. Vetter die Kinetik der elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff zusammen und gibt dabei einen

detaillierten Überblick über mögliche Mechanismen und Einflussgrößen der kathodischen Wasserstoffüberspannung sowie der anodischen Sauerstoffüberspannung.

In der Rubrik „Versammlungsberichte“ beschäftigt sich C. D. Nenitzescu (der Vater der wohlbekannten Nenitzescu-Indolsynthese) bei einem Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg mit den möglichen Gründen für die geringe Stabilität des Cyclobutadiens: „Meist wird angenommen, daß die Unbeständigkeit des Cyclobutadiens durch die starke Ringspannung verur-

sacht sei.“ Er schildert einige – gescheiterte – Versuche zur Herstellung dieses Vierrings und spekuliert über dessen mögliche Bildung als kurzlebiges Zwischenprodukt sowie über seinen potentiellen Diradikalcharakter. Die Synthese von Cyclobutadien sollte erst 1965 R. Pettit durch Zersetzung von Cyclobutadieneisentricarbonyl gelingen, und das Konzept der Antiaromatizität – des Hauptgrundes für die Instabilität von Cyclobutadien – wurde noch später, im Jahr 1973, von R. Breslow eingeführt.

Lesen Sie mehr in Heft 9/1961



Gefangen! Epoxide und Aziridine mit Arylketonsubstituenten können effizient mit Photoredoxkatalysatoren reduziert werden, die mit sichtbarem Licht arbeiten. Die erzeugten Radikale wurden mit Allylsulfonen abgefangen, wobei unter hoher

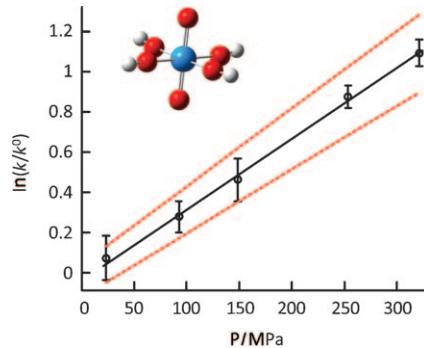
Diastereokontrolle α -verzweigte β -Hydroxy- oder β -Aminoderivate gebildet wurden (siehe Schema; dtbbpy = 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridin, ppy = 2-Phenylpyridin, Tol = Toluyl, Ts = 4-Toluolsulfonyl).

Photoredoxkatalyse

M.-H. Larraufie, R. Pellet, L. Fensterbank,*
J.-P. Goddard, E. Lacôte, M. Malacria,
C. Ollivier* **4555–4558**

Visible-Light-Induced Photoreductive Generation of Radicals from Epoxides and Aziridines

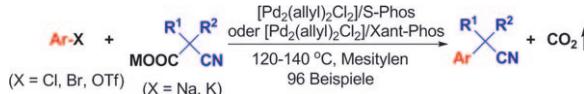
Mit Hochdruck: Für die apikalen Sauerstoffatome im $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ -Ion wurde die Druckabhängigkeit der Isotopenaustauschgeschwindigkeit bestimmt (siehe Bild). Die Ergebnisse sprechen für einen assoziativen Charakter der Reaktion.



Reaktionskinetik

S. J. Harley, C. A. Ohlin, R. L. Johnson,
A. F. Panasci, W. H. Casey* **4559–4561**

The Pressure Dependence of Oxygen Isotope Exchange Rates Between Solution and Apical Oxygen Atoms on the $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ Ion



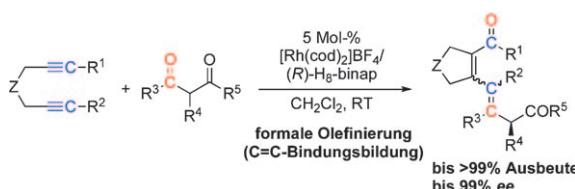
Nimm das Salz: Die palladiumkatalysierte decarboxylierende Kupplung von Cyanacetatsalzen und deren mono- und disubstituierten Derivaten mit Arylchloriden, -bromiden und -triflate (siehe Schema; S-Phos = 2-(2,6-Dimethoxybi-

phenyl)dicyclohexylphosphan), Xant-Phos = 4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-9,9-dimethylxanthen) ist ein potenziell nützliches Verfahren zur Herstellung vielfältiger α -Arylnitrile. Die Reaktion ist gut verträglich mit funktionellen Gruppen.

Kreuzkupplungen

R. Shang, D.-S. Ji, L. Chu, Y. Fu,
L. Liu* **4562–4566**

Synthesis of α -Aryl Nitriles through Palladium-Catalyzed Decarboxylative Coupling of Cyanoacetate Salts with Aryl Halides and Triflates



Ein kationischer Rhodium(I)-Komplex katalysiert die Titelreaktion von 1,6-Diinen als [2+2+2]-Cycloaddition und anschließende elektrocyclische Ringöffnung (siehe Schema; cod = 1,5-Cyclooctadien, H₈-binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-

5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-binaphthalen). Die asymmetrische intramolekulare [2+2+2]-Cycloaddition zwischen 1,3-Dicarbonylverbindungen und 1,6-Eninen gelang ebenfalls.

Asymmetrische Katalyse

T. Suda, K. Noguchi,
K. Tanaka* **4567–4571**

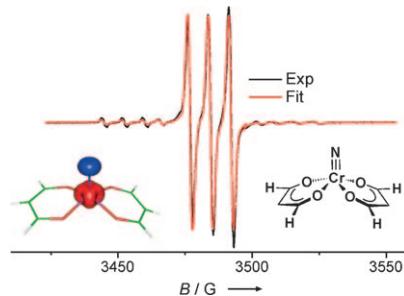
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Formal Olefination or Cycloaddition: 1,3-Dicarbonyl Compounds Reacting with 1,6-Diynes or 1,6-Enynes

EPR-Spektroskopie

J. Bendix,* C. Anthon,
M. Schau-Magnussen,
T. Brock-Nannestad, J. Vibenholt,
M. Rehman, S. P. A. Sauer – **4572–4575**

Heterobimetallic Nitride Complexes from Terminal Chromium(V) Nitride Complexes: Hyperfine Coupling Increases with Distance

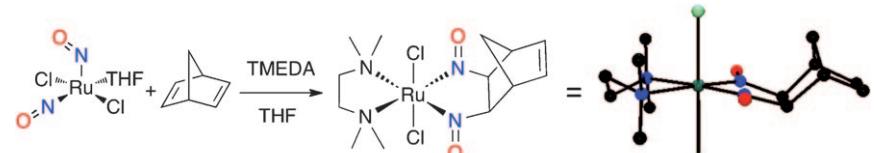
Länger und trotzdem stärker: Terminale Chrom(V)-Nitridkomplexe (siehe Bild) bilden mit niedervalenten Komplexen der Platin-Metalle sowie mit Hauptgruppen-Lewis-Säuren nitridverbrückte Systeme. Die Simulation von experimentellen EPR-Datensätzen zeigt, dass die Super-hyperfeinstruktur des Chrom(V)-Zentrums mit dem ^{14}N -Kernspin sich ungefähr verdoppelt, wenn sich eine Cr-N-Brücke bildet. Dieser Effekt existiert auch in Berechnungen, in denen die Cr-N-Bindung hypothetisch verlängert wird.



Ligandenbasierte Reaktivität

M. R. Crimmin, R. G. Bergman,*
F. D. Toste* – **4576–4579**

Synthesis of $[\text{RuCl}_2(\text{NO})_2(\text{THF})]$ and its Double C–N Bond-Forming Reactions with Alkenes



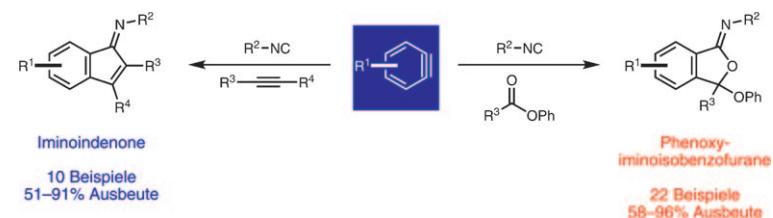
Alkene gezähmt: Die Synthese des Nitrosylkomplexes $[\text{RuCl}_2(\text{NO})_2(\text{THF})]$ wurde durch die Reaktion von $\{(\text{Cymol})\text{RuCl}_2\}$ mit NO in THF erreicht. In Gegenwart

eines chelatisierenden L_2 -Liganden bindet $[\text{RuCl}_2(\text{NO})_2(\text{THF})]$ Alkene an die Nitrosyl-Stickstoffatome (siehe Schema).

Mehrkomponentenreaktionen

K. M. Allan, C. D. Gilmore,
B. M. Stoltz* – **4580–4583**

Benzannulated Bicycles by Three-Component Aryne Reactions



Dreier-Krone: Zwei Arten von Dreikomponentenkupplungen zwischen Arinen, Isocyaniden und entweder aktivierten Alkinen oder Phenylestern liefern ungewöhnliche Iminoindenone oder Phenoxy-iminoisobenzofurane (siehe Schema),

wobei letztere durch direkte Hydrolyse in Ketobenzamide überführt werden können. Der Nutzen dieser Verbindungen wird anhand einer schnellen Synthese von substituierten Dibenzoketocaprolactamen demonstriert.

Hydroformylierung

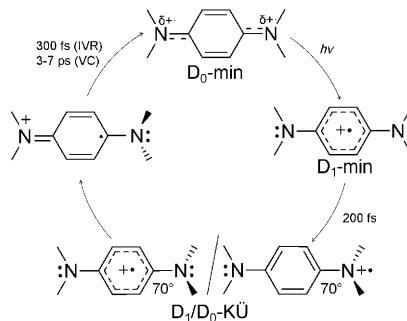
M. Jakuttis, A. Schönweiz, S. Werner,
R. Franke, K.-D. Wiese, M. Haumann,*
P. Wasserscheid* – **4584–4588**

Rhodium-Phosphit-SILP-Katalysatoren für die hochselektive Hydroformylierung von gemischten C₄-Strömen



Ein besonders aktiver, hochselektiver Di-phosphitligand ermöglicht die Titelreaktion unter Bildung linearen *n*-Pentanals durch eine Kombination von Isomerisierung und Hydroformylierung. Wird der Wassergehalt des C₄-Substrats verringert, um die Bildung von sauren Abbauprodukten zu unterbinden, lässt sich die Standzeit des SILP-Katalysators auf > 800 h ausdehnen. Ex-situ-NMR-Analysen bestätigen die Langzeitstabilität des Katalysators. Die Gefäße 1–4 enthalten typische SILP-Katalysatoren.

Die Fluoreszenzlebensdauer des Radikal-kations von Wursters Blau verringert sich von 260 ps bei 82 K auf 200 fs bei Raumtemperatur. Rechnungen weisen auf die Existenz einer kleinen Barriere zwischen dem Minimum des angeregten Zustandes ($D_1\text{-min}$) und einer konischen Über-schneidung (KÜ) hin, die ihn mit dem Grundzustand verbindet. Diese Über-schneidung wird binnen 200 fs durch eine Torsion der C-N-Bindung erreicht.

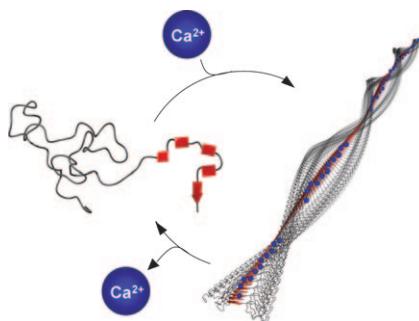


Ultraschnelle Prozesse

J. Grilj, E. N. Laricheva, M. Olivucci,*
E. Vauthey* ————— 4589–4591

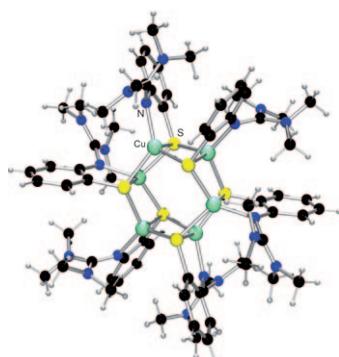
Fluoreszenz von Radikalionen in flüssiger Phase: der Fall Wursters Blau

Durch einen biomimetischen Ansatz, die inter- und intramolekularen Coulomb-Wechselwirkungen von Peptiden zu modulieren, lässt sich die Selbstorganisation von Peptid-Polymer-Konjugaten steuern. Bei Zusatz von Calciumionen werden Ladungen des Peptids abgeschirmt und hierarchische Strukturen gebildet. Weil diese Sekundärstrukturen durch die Senkung der Ca^{2+} -Konzentration mithilfe kompetitiver Ca^{2+} -Binder wieder abgebaut werden können, resultiert ein reversibler Schaltmechanismus für die Selbstorganisation von Biokonjugaten.



Selbstorganisation von Biokonjugaten

R. I. Kühnle, H. G. Börner* ————— 4592–4595
Calciumionen als Schalter zur reversiblen Steuerung der Sekundär- und Quartärstrukturen in Biokonjugaten

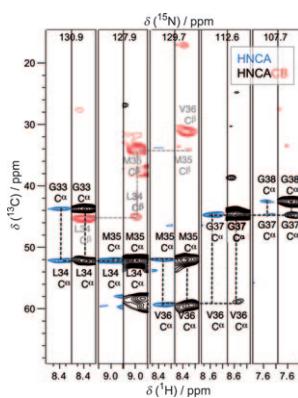


Ein redoxaktiver gemischtvalenter Kupfer-Thiolat-Komplex entsteht bei der Reaktion von $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ mit einem CPh_3 -Thioether durch ein Zusammenwirken von homo- und heterolytischer Spaltung der S-CPh_3 -Bindung. Die Metallatome in dem sechskernigen Kupfer-Schwefel-Cluster (siehe Bild) haben im oxidierten Zustand dieselbe mittlere Oxidationsstufe wie im zweikernigen Kupfer-Thiolat-Zentrum (Cu_A) von Cytochrom-c-Oxidase und N_2O -Reduktase.

Kupfer-Schwefel-Cluster

A. Neuba, U. Flörke, W. Meyer-Klaucke, M. Salomone-Stagni, E. Bill, E. Bothe, P. Höfer, G. Henkel* ————— 4596–4600

Die dreikernigen Kupfer(I)-Thiolat-Komplexe $[\text{Cu}_3(\text{NGuaS})_3]^{0/1+}$ und ihre dimeren Varianten $[\text{Cu}_6(\text{NGuaS})_6]^{1+/2+/3+}$ mit biomimetischen Redoxeigenschaften



Die strukturelle Charakterisierung von unlöslichen Proteinen stützt sich auf Festkörper-NMR-Spektroskopie. Versuche mit Perdeuterierung und partiellem Rückaustausch, wie sie schon für kristalline Modellproteine vorgeschlagen wurden, erwiesen sich nun auch als vorteilhaft zur Detektion von Protonen in heterogenen Systemen wie Fibrillen, die aus dem Alzheimer'schen β -Amyloidpeptid $\text{A}\beta40$ gebildet werden, das β -Fass-Membranprotein OmpG und das α -helikale Membranprotein Bakteriorhodopsin.

Proteinanalytik

R. Linser, M. Dasari, M. Hiller, V. Higman, U. Fink, J.-M. Lopez del Amo, S. Markovic, L. Handel, B. Kessler, P. Schmieder, D. Oesterhelt, H. Oschkinat,*
B. Reif* ————— 4601–4605

Festkörper-NMR-Spektroskopie mit Protonendetektion an fibrillären Proteinen und Membranproteinen

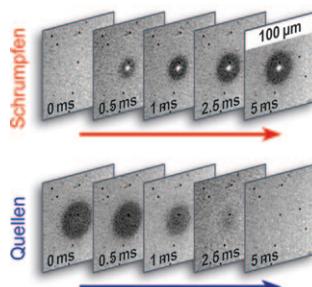


Stroboskopische Lasertechnik

C. Amiri Naini, S. Franzka, S. Frost,
M. Ulbricht, N. Hartmann* **4606–4609**



Untersuchungen zur intrinsischen
Schaltkinetik ultradünner
thermoreaktiver Polymerbürsten



Laserstimulierte Polymerbürsten: Die temperaturabhängige Schaltkinetik von oberflächengebundenen thermoresponsiven Polymerbürsten wurde durch ein stroboskopisches Mikromanipulations-/ Mikrocharakterisierungsverfahren zur Echtzeitmessung untersucht (siehe Bild). Intrinsische Schaltzeiten liegen im Mikro- und Millisekundenbereich; diese Ergebnisse könnten zur Herstellung nanodimensionierter Aktuatoren und Sensoren mit bisher unerreichtem Ansprechverhalten führen.



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



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



Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access)

Wer? Was? Wo? Produkt- und Lieferantenverzeichnis

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

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

**Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften
der Angewandten** **4344–4346**

Vorschau **4611**

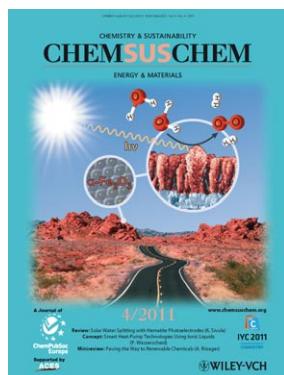
Weitere Informationen zu:



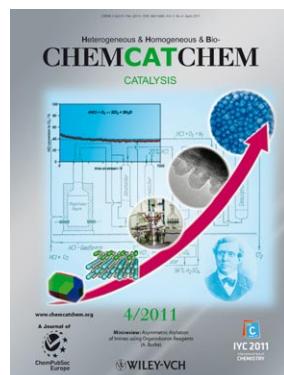
www.chemasianj.org



www.chemmedchem.org



www.chemsuschem.org



www.chemcatchem.org