



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:

T. Lewis, M. Faubel, B. Winter, J. C. Hemminger\*

**CO<sub>2</sub> Capture in an Aqueous Solution of an Amine: Role of the Solution Interface**

Y. H. Kim, S. Banta\*

**Complete Oxidation of Methanol in an Enzymatic Biofuel Cell by a Self-Assembling Hydrogel Created from Three Modified Dehydrogenases**

W. Gan, B. Xu, H.-L. Dai\*

**Activation of Reactions of Thiols at the Silver-Nanoparticle Surface**

M. Sasaki, Y. Kondo, M. Kawahata, K. Yamaguchi, K. Takeda\*

**Enantioselective Synthesis of Siloxallenes from Alkynoyl Silanes by Reduction and a Brook Rearrangement and Their Subsequent Trapping in a [4+2] Cycloaddition with Unusual Facial Selectivity**

H. S. Choi, K. Nasr, S. Alyabyev, D. Feith, J. H. Lee, S. H. Kim, Y. Ashitate, H. Hyun, G. Patonay, L. Strekowski, M. Henary,\* J. V. Frangioni\*

**Zwitterionic Near-Infrared Fluorophores and Their Fate In Vivo**

A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo,\* H. Gulyás,\* E. Fernández\*

**Transition-Metal-Free Diboration by the Activation of Diboron Compounds with Simple Lewis Bases**

M. Evangelisti,\* O. Roubeau, E. Palacios, A. Camón, T. N. Hooper, E. K. Brechin, J. J. Alonso

**Cryogenic Magnetocaloric Effect in a Ferromagnetic Molecular Dimer**

W. Liu, V. Khedkar, B. Baskar, M. Schürmann, K. Kumar\*

**Branching Cascades: A Concise Synthetic Strategy Targeting Diverse and Complex Molecular Frameworks**



„Das größte Problem, dem Wissenschaftler gegenüberstehen, ist die effiziente Nutzung von Solarenergie.

Sollte ich im Lotto gewinnen, würde ich so viele Sportwagen jeglicher Art wie möglich kaufen ...“

Dies und mehr von und über Kenichiro Itami finden Sie auf Seite 5914.

## Autoren-Profil

Kenichiro Itami \_\_\_\_\_ 5914

Catalyzed Carbon–Heteroatom Bond Formation

Andrei K. Yudin

Image and Reality

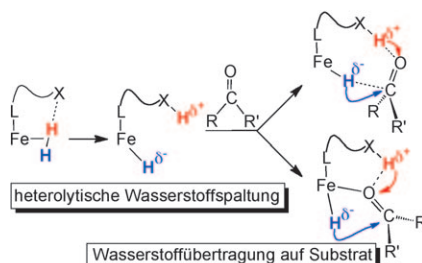
Alan J. Rocks

## Bücher

rezensiert von C. Nevado \_\_\_\_\_ 5915

rezensiert von H. Hopf \_\_\_\_\_ 5916

**Zwei Funktionen sind wichtig:** Dieses Highlight beschreibt drei Beispiele von definierten und sehr effizienten difunktionellen Eisenkatalysatoren für die Hydrierung von Ketonen (siehe Schema). Diese bemerkenswerten Arbeiten sind wichtig für die weitere Entwicklung von umweltfreundlicheren und nachhaltigeren Reduktionsreaktionen in der näheren Zukunft.



## Highlights

### Eisenkatalyse

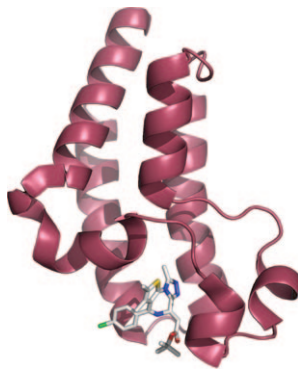
G. Bauer, K. A. Kirchner\* — 5918–5920

Definierte difunktionelle Eisenkatalysatoren zur Hydrierung von Ketonen – Eisen, das neue Ruthenium

## Chromatin-Disruptoren

S. S. Oliver, J. M. Denu\* — 5921 – 5923

Störung von Histon-Ablesern



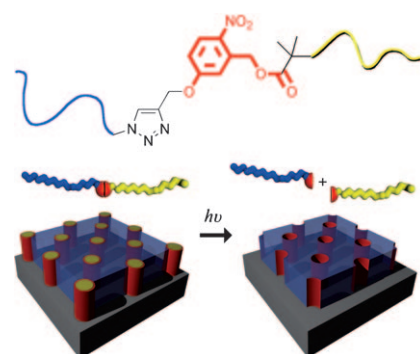
**Neue Ziele, neue Wirkstoffe:** Bei der Regulation der Genexpression spielen niedermolekulare Verbindungen eine Rolle, die die Wechselwirkung zwischen dem „Ableser“ (z. B. einem Protein mit Bromodomäne) und dem Chromatin spezifisch stören. Dieser Befund belegt das Konzept, dass die Störung von Histon-Ablesern einen Zugang zu epigenetischen Wirkstoffen eröffnen könnte. (Das Bild zeigt den Komplex aus (+)-JQ1 und der Bromodomäne hBRD2.)

## Polymerdesign

P. Theato\* — 5924 – 5926

Eine genügt: Beeinflussung von Polymereigenschaften mittels einer einzelnen Chromophoreinheit

**Die überlegte Verwendung** eines einzelnen Chromophors für systematisch entworfene Polymere kann ausreichend für die Modifizierung der Polymereigenschaften sein. Aktuelle Beispiele reichen von gesteuerter Micellenerstörung und lichtinduzierter Fällung in wässriger Lösung bis hin zur Herstellung nanoporöser dünner Filme (siehe Bild zur Verwendung eines photospaltbaren Blockcopolymers als Templat für einen nanoporösen dünnen Film).



## Aufsätze

### Aufwärtskonversion

M. Haase, H. Schäfer\* — 5928 – 5950

Nanopartikel für die Aufwärtskonversion

**Aus lang wird kurz:** Bei der Aufwärtskonversion (UC) führt eine Absorption mehrerer Photonen großer Wellenlänge zur Emission kürzerwelliger Strahlung. Heute kennt man Methoden zur Synthese kleiner, hocheffizienter UC-Partikel mit enger Größenverteilung, die transparente Lösungen in zahlreichen Solventien bilden (Photo: UC-Lumineszenz in Nanokristall-Lösungen); mittlerweile gibt es Routen zur Herstellung hochwertiger UC-Nanokristalle, die eine Steuerung wichtiger Eigenschaften ermöglichen.

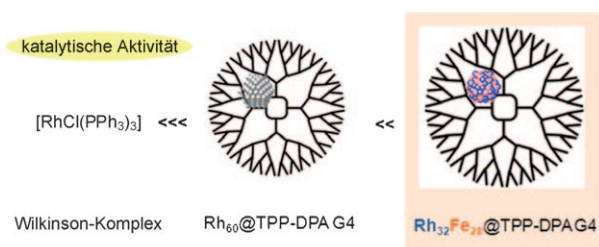


## Zuschriften

### Hydrierungen

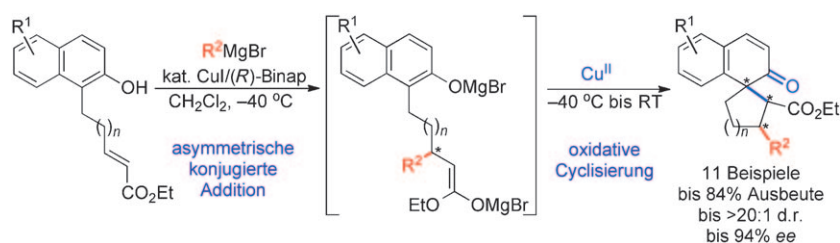
I. Nakamura, Y. Yamanoi, T. Imaoka,  
K. Yamamoto,\*  
H. Nishihara\* \_\_\_\_\_ 5952 – 5955

A Uniform Bimetallic Rhodium/Iron  
Nanoparticle Catalyst for the  
Hydrogenation of Olefins and Nitroarenes



**Die bessere Wahl:** Rh/Fe-Dimetallnanopartikel in Dendrimeren sind bessere Katalysatoren für die Hydrierung von Olefinen als reine Rh-Nanopartikel in einem Dendrimerkäfig, und anders als der

Wilkinson-Katalysator katalysieren sie auch die Nitroarenydrierung (siehe Schema, G4 = Dendrimer der 4. Generation).



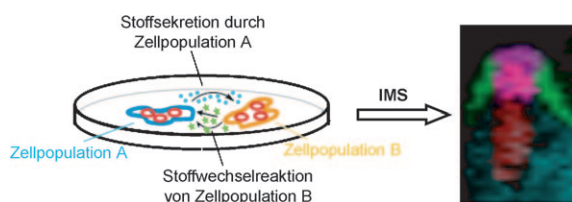
**Naphthole** mit einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Esterfunktion in der Seitenkette reagieren in einer Cu<sup>I</sup>-katalysierten asymmetrischen konjugierten Addition mit anschließender Cu<sup>II</sup>-vermittelter oxidativer Cyclisierung zu benzanellierten spirocyclischen Cyclohe-

xenonen (siehe Schema). Dieses Eintopfverfahren führt zwei neue C-C-Bindungen und drei benachbarte Stereozentren ein und resultiert in hoch funktionalisierten Produkten.

### Asymmetrische Katalyse

A. Rudolph, P. H. Bos,  
A. Meetsma, A. J. Minnaard,  
B. L. Feringa\* \_\_\_\_\_ 5956 – 5960

Catalytic Asymmetric Conjugate Addition/  
Oxidative Dearomatization Towards  
Multifunctional Spirocyclic Compounds



**Bakterien im Dialog:** Bildgebende Massenspektrometrie (IMS) einer Meeressprobe ergab, dass ein von einem immobilen *Promicromonosporaceae*-Stamm abgesondertes Peptid die Beweglichkeit eines motilen *Bacillus-subtilis*-Stammes

verändert. Die *Promicromonosporaceae* reagieren auch auf *B. subtilis*, indem sie Hydroxamat-Siderophore produzieren. Mit IMS lassen sich also vielfältige und multifunktionale Stoffaustauschprozesse zwischen Mikroben erfassen (siehe Bild).

### Stoffaustausch

Y.-L. Yang, Y. Xu, R. D. Kersten, W.-T. Liu,  
M. J. Meehan, B. S. Moore, N. Bandeira,  
P. C. Dorrestein\* \_\_\_\_\_ 5961 – 5964

Connecting Chemotypes and Phenotypes  
of Cultured Marine Microbial  
Assemblages by Imaging Mass  
Spectrometry



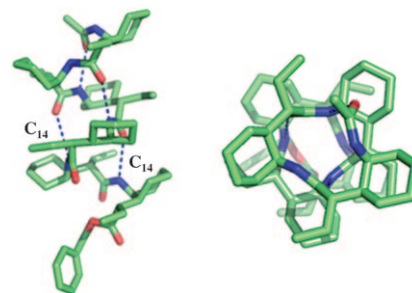
## Peptidstrukturen

L. Guo, W. Zhang, A. G. Reidenbach, M. W. Giuliano, I. A. Guzei, L. C. Spencer, S. H. Gellman\* — 5965 – 5968



Characteristic Structural Parameters for the  $\gamma$ -Peptide 14-Helix: Importance of Subunit Preorganization

**Kristallographische Daten** für einen Satz homologer Peptide, die aus Gabapentin und zwei bis sechs vororganisierten  $\alpha$ -Aminosäureresten aufgebaut wurden (siehe Struktur des längsten Peptids), ermöglichen die Ableitung charakteristischer Parameter für die  $\alpha$ -Peptid-14-Helix und liefern Richtlinien für die Charakterisierung einer 14-helicalen Faltung. Das Substitutionsmuster eines  $\alpha$ -Rests dürfte starke Auswirkungen auf die Neigung zur 14-helicalen Faltung haben.

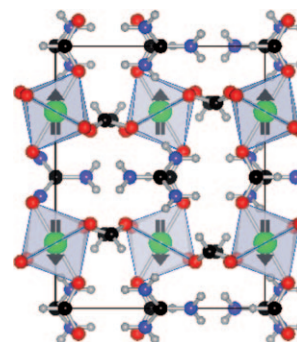


## Multiferroika

A. Stroppa,\* P. Jain,\* P. Barone, M. Marsman, J. M. Perez-Mato, A. K. Cheetham, H. W. Kroto, S. Picozzi — 5969 – 5972

Electric Control of Magnetization and Interplay between Orbital Ordering and Ferroelectricity in a Multiferroic Metal-Organic Framework

**Gut geschaltet:** Im gezeigten multiferroischen Metall-organischen Gerüst (Cu grün, O rot, C schwarz, N blau, H grau; Pfeile beschreiben die Spinkonfiguration) lösen Jahn-Teller- und antiferroische Verzerrungen eine schaltbare ferroelektrische Polarisation aus, die an eine schwache ferromagnetische Komponente gekoppelt ist. Dieses wirklich magneto-elektrische Multiferroikum sollte für hochwertige Speicherbausteine von Interesse sein.

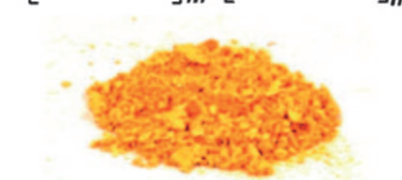
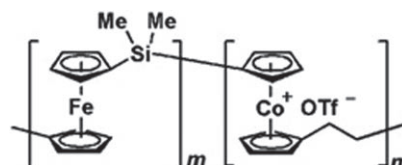


## Heterodimetall-Blockcopolymere

J. B. Gilroy, S. K. Patra, J. M. Mitchels, M. A. Winnik,\* I. Manners\* — 5973 – 5977



Main-Chain Heterobimetallic Block Copolymers: Synthesis and Self-Assembly of Polyferrocenylsilane-*b*-Poly(cobaltoceniummethylene)



**Zwei Metalle sind besser als eins:** Heterodimetall-Blockcopolymere, deren Hauptketten aus eisen- und cobalthaltigen Blöcken bestehen (siehe Bild), wurden durch photochemische Ringöffnungspolymerisation (ROP) aus siliciumverbrückten [1]Ferrocenophanen und  $C_2R_4$ -verbrückten [2]Cobaltocenophanen nach Oxidation des Cobaltocen-haltigen Blocks erhalten. Die Redox Eigenschaften und das Selbstorganisationsverhalten der Blockcopolymere in Lösung wurden untersucht.

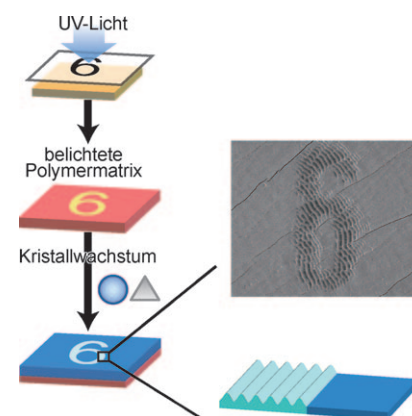
## Selbstorganisierte Hybridmaterialien

T. Sakamoto, Y. Nishimura, T. Nishimura, T. Kato\* — 5978 – 5981

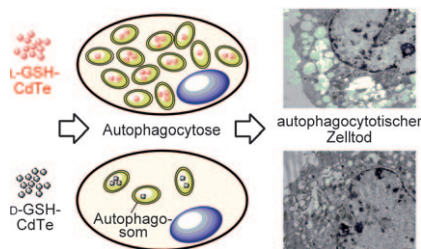


Photoimaging of Self-Organized  $CaCO_3$ /Polymer Hybrid Films by Formation of Regular Relief and Flat Surface Morphologies

**Was für ein Bild:** Ein phototechnisch durch UV-Licht in einem reaktiven Polymer erzeugtes Bild wird in  $CaCO_3$ -Kristallmorphologien überführt (siehe Bild). Die  $CaCO_3$ -Kristallfilme verfügen über regelmäßige Reliefstrukturen und glatte Oberflächen und sind in den nicht bestrahlten bzw. den mit UV-Licht bestrahlten Bereichen der Polymermatrix selbstorganisiert.





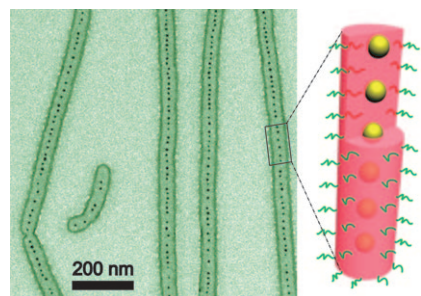


**Wähle dein Gift:** Chirale CdTe-Quantenpunkte (CdTe-QDs) mit Hüllen aus einem L- oder D-Glutathion (GSH)-Stabilisator sind unterschiedlich cytotoxisch, obwohl ihre Zusammensetzungen und Größen identisch sind: D-GSH-QDs sind weniger giftig als L-GSH-QDs. Die Fähigkeit von QDs zur Induktion des Zelltods korreliert mit ihrer Fähigkeit zur Induktion von Autophagocytose, die chiralitätsunabhängig ist (siehe Bild).

### Quantenpunkte

Y. Li, Y. Zhou, H. Y. Wang, S. Perrett, Y. Zhao,\* Z. Tang,\* G. Nie\* **5982 – 5986**

Chirality of Glutathione Surface Coating Affects the Cytotoxicity of Quantum Dots

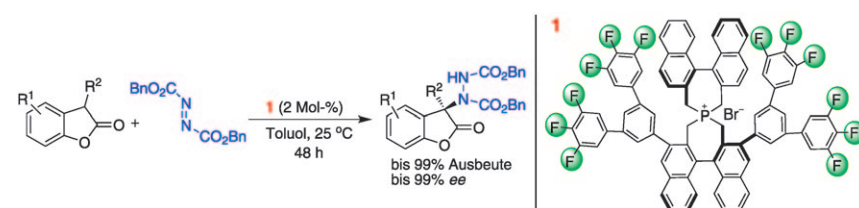


**Wurmlöcher:** Zylindrische oder wurmförmige Blockcopolymermicellen mit Goldnanopartikeln, die in einem micellaren Kern eingeschlossen sind, wurden durch gesteuerte supramolekulare Organisation hergestellt. Dieser vielseitige Ansatz ermöglicht die Abstimmung der Partikelabstände und der Micelltopologie durch Variation des Gehalts an Nanopartikeln oder H-Brückenbildern in den supramolekularen Anordnungen.

### Nanostrukturen

W. K. Li, S. Q. Liu, R. H. Deng, J. T. Zhu\* **5987 – 5990**

Encapsulation of Nanoparticles in Block Copolymer Micellar Aggregates by Directed Supramolecular Assembly



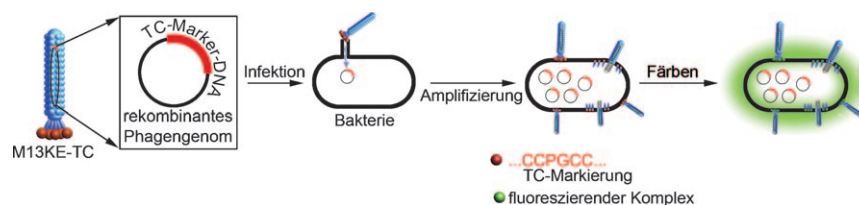
**Inspirierende Reaktivität:** Eine Serie von quartären P-Spirophosphoniumsalzen wurde entworfen, hergestellt und erstmals in der hoch enantioselektiven Aminierung von Benzofuranonen eingesetzt (siehe

Schema; Bn = Benzyl). DFT-Studien sprechen für einen ungewöhnlichen Mechanismus unter Beteiligung von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und dem Katalysator.

### Asymmetrische Synthese

C.-L. Zhu, F.-G. Zhang, W. Meng, J. Nie, D. Cahard, J.-A. Ma\* **5991 – 5994**

Enantioselective Base-Free Electrophilic Amination of Benzofuran-2(3H)-ones: Catalysis by Binol-Derived P-Spiro Quaternary Phosphonium Salts



**Ein wirtsspezifischer Phage** wurde gentechnisch so modifiziert, dass er einen Tetracyclin (TC)-Rest an seinem Capsidprotein anbringt. Bei einer Bakterieninfektion wird die TC-Markierung auf der Oberfläche von Tochterviren exprimiert

und durch einen membrangängigen Diarsenfarbstoff gefärbt, was zu Fluoreszenzverstärkung führt (siehe Bild). Die markierten Bakterien sind durch Flusszytometrie und Fluoreszenzmikroskopie detektierbar.

### Bakteriendetection

L. Wu, T. Huang, L. Yang, J. Pan, S. Zhu, X. Yan\* **5995 – 5999**

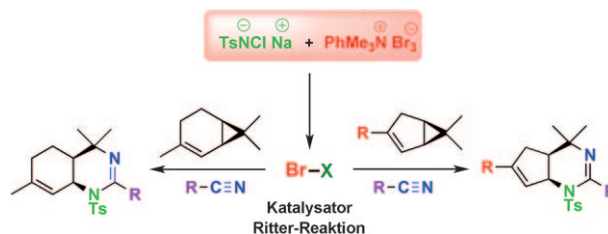
Sensitive and Selective Bacterial Detection Using Tetracycline-Tagged Phages in Conjunction with Biarsenical Dye

## Synthesemethoden

V. Ganesh, D. Sureshkumar,  
S. Chandrasekaran\* — 6000 – 6003



Tandem Ring Opening/Cyclization of Vinylcyclopropanes: A Facile Synthesis of Chiral Bicyclic Amidines



**Ring auf, Ring zu:** Eine bromkatalysierte Tandemsequenz aus Ringöffnung und Cyclisierung von bicyclischen Vinylcyclopropanen mit Chloramin-T ([TsNCl]Na) liefert chirale bicyclische Amidinderivate

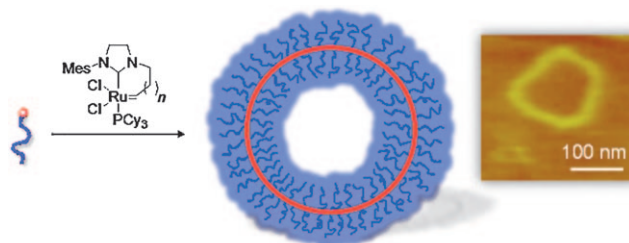
in guten Ausbeuten. Auf Grundlage der experimentellen Beobachtungen wird ein plausibler Mechanismus vorgeschlagen. Ts = *p*-Toluolsulfonyl.

## Große Polymerringe

Y. Xia, A. J. Boydston,  
R. H. Grubbs\* — 6004 – 6007



Synthesis and Direct Imaging of Ultrahigh Molecular Weight Cyclic Brush Polymers



**Bequemer Zugang zu cyclischen Polymeren:** Cyclische Bürstenpolymere mit sehr hohem Molekulargewicht wurden durch Ringerweiterungsmetathese-Polymerisation verschiedenster Makromonomere synthetisiert. Mithilfe von Rasterkraftmi-

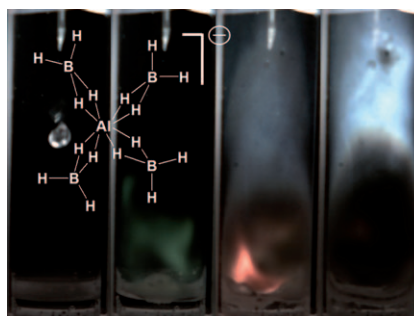
kroskopie wurden toroidale Formen und große Porenöffnungen sichtbar gemacht. Die ebenfalls beobachtete Bildung von linearen Polymeren kann der Anfälligkeit von Bürstenpolymeren gegen mechanischen Abbau zugeschrieben werden.

## Hypergole

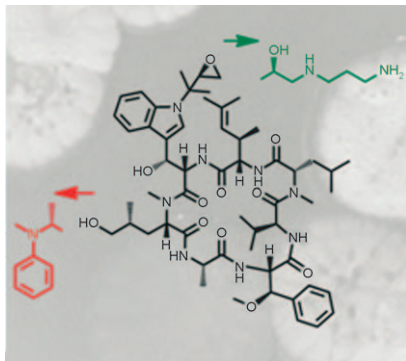
S. Schneider,\* T. Hawkins, Y. Ahmed,  
M. Rosander, L. Hudgens,  
J. Mills — 6008 – 6010



Green Bipropellants: Hydrogen-Rich Ionic Liquids that Are Hypergolic with Hydrogen Peroxide



**Als Raketentreibstoff** sind ionische Flüssigkeiten (ILs) wegen ihrer geringen Dampftoxizität ein vielversprechender Ersatz für Hydrazin, allerdings müssen auch Alternativen zu giftigen Oxidationsmitteln wie HNO<sub>3</sub> oder N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gefunden werden. Hier werden ILs vorgestellt, die mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Hypergole bilden (siehe Bild); die wasserstoffreiche Zusammensetzung steigert zudem ihre Leistungsfähigkeit.

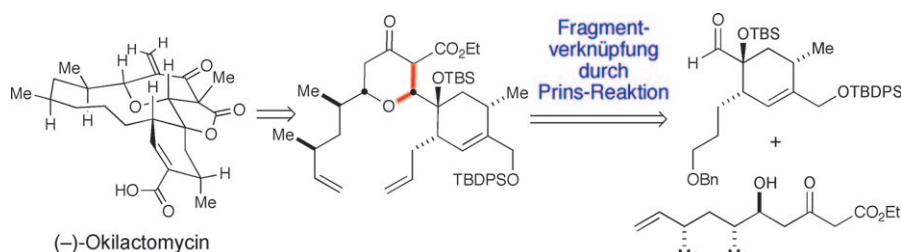


**Die Zielstruktur** des antibiotischen Cyclomarins A wurde in *Mycobacterium* identifiziert. Cyclomarin A (siehe Struktur) bindet hoch affin an die regulatorische Untereinheit des Clp-Protease-Komplexes und führt damit zu erhöhter Proteolyse und Apoptose. Die Eigenschaft von Cyclomarin, wachsende wie auch nicht-replizierende Mycobakterien abzutöten, macht die Clp-Protease zu einer vielversprechenden Zielstruktur für die Antituberkulose-Wirkstoffsuche.

## Antibiotika

E. K. Schmitt,\* M. Riwanto, V. Sambandamurthy, S. Roggo, C. Miault, C. Zwingelstein, P. Krastel, C. Noble, D. Beer, S. P. S. Rao, M. Au, P. Niyomrattanakit, V. Lim, J. Zheng, D. Jeffery, K. Pethe, L. R. Camacho\* \_\_\_\_\_ **6011 – 6013**

The Natural Product Cyclomarin Kills *Mycobacterium Tuberculosis* by Targeting the ClpC1 Subunit of the Caseinolytic Protease



## Naturstoffsynthese

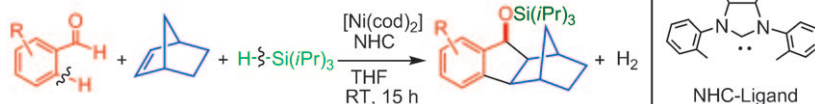
J. M. Tenenbaum, W. J. Morris, D. W. Custar, K. A. Scheidt\* \_\_\_\_\_ **6014 – 6017**

Synthesis of (-)-Okilactomycin by a Prins-Type Fragment-Assembly Strategy



Eine konvergente Synthese von (-)-Okilactomycin nutzt eine Prins-Maitland-Japp-Cyclisierung zur Verknüpfung zweier komplizierter Zwischenstufen (siehe Schema). Außerdem kam eine hoch dia-

stereoselektive Lewis-Säure-vermittelte Diels-Alder-Reaktion zum Einsatz, und eine Olefin-Ringschlussmetathese ergab den gespannten 11-gliedrigen Makrocyclus.



Das erste Beispiel der Titelreaktion eines Arylaldehyds mit Norbornen und einem Silan wurde entwickelt (siehe Schema). Die Reaktion umfasst die aromatische C-H-Aktivierung eines Arylaldehyds in der *ortho*-Position, verläuft mit guter Diaste-

reoselektivität und kann auf verschiedenen Aldehyden und Norbornenen oder Norbornadienen angewendet werden. cod = Cycloocta-1,5-dien, THF = Tetrahydrofuran, NHC = N-heterocyclisches Carben.

## Synthesemethoden

K. Ogata,\* Y. Atsuumi, D. Shimada, S.-i. Fukuzawa\* \_\_\_\_\_ **6018 – 6021**

Nickel-Catalyzed Three-Component Coupling between Aryl Aldehydes, Norbornenes, and Silanes Leading to Indanols through Aromatic C–H Bond Activation of Aryl Aldehydes

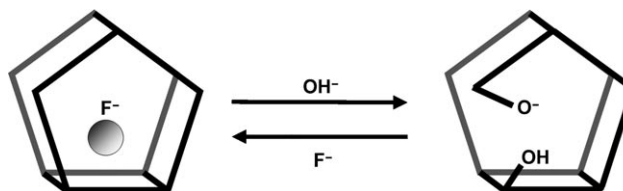


## Zeolithe

X. Liu, U. Ravon, A. Tuel\* — 6022–6025



Evidence for  $F^-/SiO^-$  Anion Exchange in the Framework of As-Synthesized All-Silica Zeolites



**Nicht alles ändert sich:** In frisch hergestellten Zeolith-Gerüsten können die ladungskompensierenden Anionen ausgetauscht werden, wodurch sich sowohl die Dichte der Defektstellen als auch der hydrophobe Charakter des Zeolithen ändern lässt. Die reversible Umwandlung

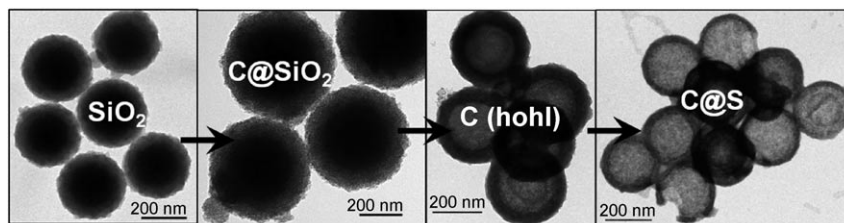
findet ohne Auflösung/Umkristallisation des Zeolithen statt, sodass die Kristalle ihre Größe und Form behalten (siehe Bild). Kein Fluorid kann aus rein silicatischen D4R-Einheiten entfernt werden, für die Fluorid-Ionen eine strukturdirektierende Rolle spielen.

## Li-S-Batterie

N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer\* — 6026–6030



Porous Hollow Carbon@Sulfur Composites for High-Power Lithium–Sulfur Batteries



**Schwefel bleibt, wo er ist:** C@S-Nanokomposite (siehe TEM-Bild) auf der Basis mesoporöser hohler Kohlenstoffkapseln wurden durch einen Templatanatz hergestellt. Ihre hervorragenden Eigenschaften als Kathodenmaterial in einer

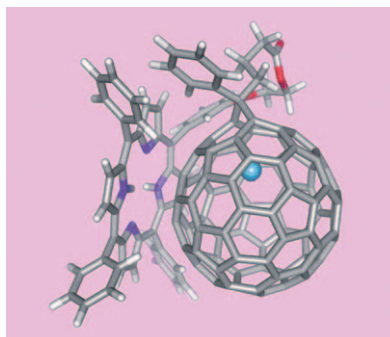
Li-S-Sekundärbatterie werden der Sequestrierung von elementarem Schwefel in den Kohlenstoffkapseln, einem eingeschränkten Polysulfid-Shuttling und einem verbesserten Elektronentransport am Schwefel zugeschrieben.

## Endofullerene

L. Feng, Z. Slanina, S. Sato, K. Yoza, T. Tsuchiya, N. Mizorogi, T. Akasaka,\* S. Nagase,\* N. Martín, D. M. Guldi — 6031–6034



Covalently Linked Porphyrin–La@C<sub>82</sub> Hybrids: Structural Elucidation and Investigation of Intramolecular Interactions



**$\pi$ - $\pi$ -Unterhaltung:** Drei isomere Porphyrin–La@C<sub>82</sub>-Hybride wurden erstmals synthetisiert und strukturell charakterisiert (siehe Bild: La blaue Kugel, N dunkelblau, O rot). Die beiden Chromophore, die große  $\pi$ -Oberflächen aufweisen, zeigen offensichtliche elektronische Wechselwirkungen im Grundzustand und kommunizieren miteinander im photoangeregten Zustand.

## Extraktionsmethoden

Q. Liu, J. B. Shi, J. T. Sun, T. Wang, L. X. Zeng, G. B. Jiang\* — 6035–6039



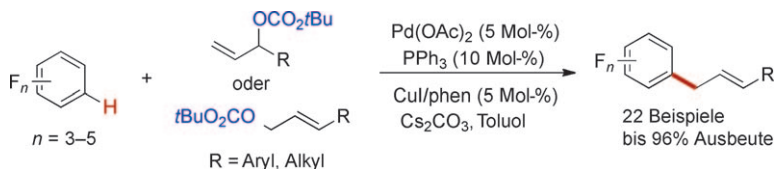
Graphene and Graphene Oxide Sheets Supported on Silica as Versatile and High-Performance Adsorbents for Solid-Phase Extraction



**Klebrige Partikel:** Graphen (G) und Graphenoxid (GO) auf SiO<sub>2</sub> sind ausgezeichnete Adsorbentien für die Umkehrphasen- und Normalphasen-Festkörperextraktion (RP- und NP-SPE) verschiedenster Analyte – von niedermolekularen Verbindungen

bis hin zu Proteinen und Peptiden. G@SiO<sub>2</sub> vermag Proteine mit hohem Molekulargewicht und phosphorylierte Peptide zu extrahieren, weshalb es für Anwendungen in der MALDI-TOF-Massenspektrometrie besonders geeignet ist.





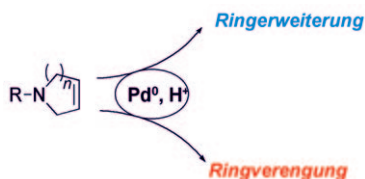
**Ganz einfach:** Der Einsatz von einfach erhältlichem  $\text{PPh}_3$ , hohe Reaktionseffizienz und gute Stereo- und Regioselektivität ergeben einen einfachen Zugang zu poly-

fluorierten Allylderivaten (siehe Schema; phen = 1,10-Phenanthrolin). Der Mechanismus der Titelreaktion wurde untersucht.

## C-H-Aktivierung

S. Fan, F. Chen, X. Zhang\* – 6040 – 6045

Direct Palladium-Catalyzed Intermolecular Allylation of Highly Electron-Deficient Polyfluoroarenes

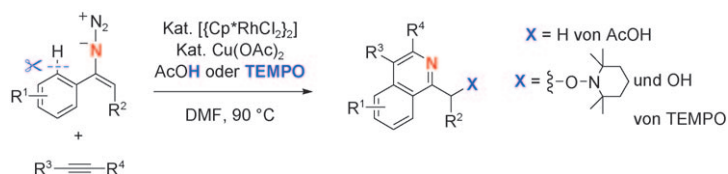


**Ringelreihen:** Eine Aminogruppe kann in einer palladiumkatalysierten allylischen Aminierung als Abgangsgruppe oder als Nucleophil fungieren. Damit können einfach zugängliche cyclische Amine entweder ringverengt oder ringerweitert werden (siehe Schema).

## Cyclische Amine

I. Dubovyk, D. Pichugin, A. K. Yudin\* – 6046 – 6048

Palladium-Catalyzed Ring-Contraction and Ring-Expansion Reactions of Cyclic Allyl Amines



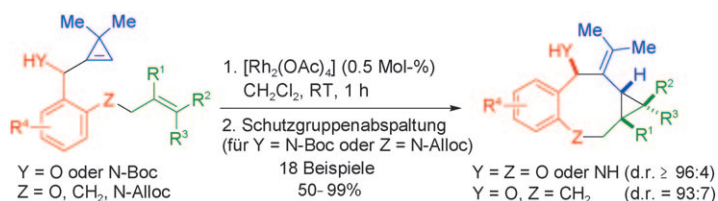
**Katalysatoren als Partner:** Im Schema ist ein neues Verfahren zur Synthese hoch substituierter Isochinoline illustriert ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ , DMF = *N,N*-Dimethylformamid, TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethyl-

piperidin-1-oxyl). Aus ersten mechanistischen Untersuchungen lässt sich folgern, dass Rhodium und Kupfer in der Mehrstufensequenz synergistisch kooperieren.

## Synthesemethoden

Y.-F. Wang, K. K. Toh, J.-Y. Lee, S. Chiba\* – 6049 – 6053

Synthesis of Isoquinolines from  $\alpha$ -Aryl Vinyl Azides and Internal Alkynes by Rh-Cu Bimetallic Cooperation



**Mittlere Ringe:** Die Titelreaktion von Cyclopropenylcarbinolen und Carbinylaminen ergibt Carbo- und Heterocyclen, deren [6.1.0]-Bicyclus an einen aromatischen Ring anelliert ist (siehe Schema; Alloc = Allyloxycarbonyl, Boc = *tert*-Butoxycarbonyl). Diese Reaktionen sind die

ersten Beispiele für die Bildung mittelgroßer Ringe durch intramolekulare Cyclopropanierung eines Alkens mit einem donorsubstituierten Rhodiumcarbenoid, das nicht aus einer Diazoverbindung erzeugt wird.

## Rhodiumkatalyse

F. Miede, C. Meyer,\* J. Cossy\* – 6054 – 6059

Rhodium-Catalyzed Cycloisomerization Involving Cyclopropenes: Efficient Stereoselective Synthesis of Medium-Sized Heterocyclic Scaffolds

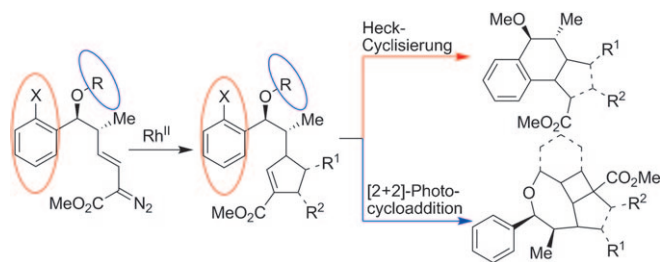


## Gerüstvielfalt

J. Wu, J. Becerril, Y. Lian, H. M. L. Davies,  
J. A. Porco, Jr., J. S. Panek\* – 6060–6064



Sequential Transformations to Access  
Polycyclic Chemotypes: Asymmetric  
Crotylation and Metal Carbenoid  
Reactions



**Der Reihe nach:** Die Titelreaktionen machten bi- und tricyclische Chemotypen zugänglich. Das schrittweise Paaren vorhandener funktioneller Gruppen mithilfe der Heck-Cyclisierung oder der [2+2]-

Photocycloaddition lieferte Tetra- und Pentacyclen sowie kondensierte Polycyclen mit hoher stereochemischer und Gerüstvielfalt.

DOI: 10.1002/ange.201103543

## Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

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

Heft 25 von 1911 beginnt mit einem historischen Überblick über die Entwicklung der Benzolformel seit Kekulé's Formulierung der Ringstruktur in den 1860er Jahren. Zwar hatte Kekulé mit der Annahme zweier Grenzstrukturen richtig gelegen, viele Fragen zum chemischen Verhalten des Benzols konnten damit aber nicht erklärt werden. Das Konzept der Delokalisierung war noch nicht bekannt, und so wurden vor allem Ende des 19. Jahrhunderts noch viele Modifizierungen der Kekulé'schen Formel vorgeschlagen. Die uns heute vertraute Schreibweise mit dem mittigen Kreis in der Strukturformel wurde übrigens erst in den 1920er Jahren eingeführt. Dass das Thema Benzolstruktur bis in die heutige Zeit aktuell ist, zeigt ein Beitrag von O. Dopfer in der *Angewandten Chemie* aus dem Jahr 2002, in dem die Gasphasenstruktur von protoniertem Benzol,  $C_6H_7^+$ , aufgeklärt wurde.

In zwei weiteren Beiträgen wird Natriumthiosulfat als Urtitersubstanz in der Alkalimetrie vorgeschlagen und eine Aufschlussmethode für die Analyse von Chrom in Chromeisenstein vorgestellt.

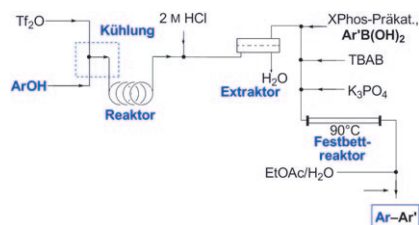
[Lesen Sie mehr in Heft 25/1911](#)

„Selbst der Chemiker wagt sich nur selten in dieses chaotische Gebiet und schreckt vor den voluminösen Bänden, die ich z. B. über die Darstellung der seltenen Erden geschrieben habe, zurück.“ Dieser Satz findet sich in Heft 26 von 1911 im Aufsatz von C. R. Böhm, der dem „erschreckten Leser“ darum eine überschaubare Kurzfassung der Selten-erdchemie mit dem Titel „Die seltenen Erden mit besonderer Berücksichtigung der Thorium-Industrie“ bietet. Thorium rechnete man damals tatsächlich den

Seltenen Erden zu, mit denen es in der Natur vergesellschaftet vorkommt. Das schwach radioaktive Thoriumnitrat wurde früher zur Herstellung von Glühstrümpfen verwendet. Es zerfällt in der Hitze in Thoriumoxid und nitrose Gase unter Aussendung von weißem Licht. Inzwischen wurde es wegen seiner Radioaktivität durch andere Stoffe ersetzt.

Die Vereinsnachrichten enthalten einen langen Bericht über die 18. Hauptversammlung der Bunsengesellschaft in Kiel. Namhafte Vortragende waren A. Werner (Valenztheorie), W. Nernst (Elektrochemie), L. Wöhler (Phasenregel) und R. J. Meyer (Seltene Erden).

[Lesen Sie mehr in Heft 26/1911](#)

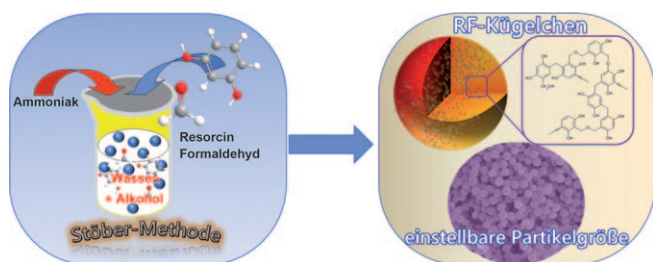


**Steter Erfolg:** Eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung, die von Phenolen ausgeht, wurde in einem kontinuierlichen Strömungssystem durch die Anwendung einer effizienten mikrofluidischen Extraktion in Kombination mit einem Festbettreaktor ermöglicht. 14 verschiedene Biaryle wurden in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten. TBAB =  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ .

### Durchflussmethoden

T. Noël, S. Kuhn, A. J. Musacchio,  
K. F. Jensen,\*  
S. L. Buchwald\* ————— 6065 – 6068

Suzuki–Miyaura Cross-Coupling  
Reactions in Flow: Multistep Synthesis  
Enabled by a Microfluidic Extraction



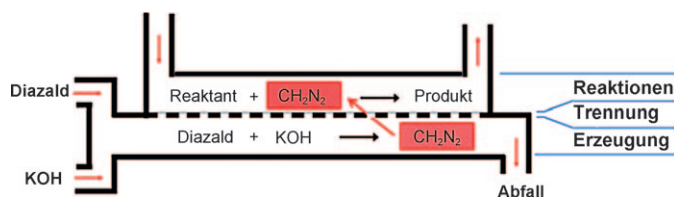
**Es geht rund:** Monodisperse Resorcin-Formaldehyd(RF)-Polymerharzkügelchen mit genau einstellbarer Größe zwischen 200 und 1000 nm (siehe Bild) sind nach einer verbesserten Stober-Methode

zugänglich. Die Pyrolyse der kollektionalen RF-Kügelchen bei 600 °C unter  $\text{N}_2$  liefert einheitliche Kohlenstoffkügelchen mit 19% weniger Volumen.

### Kolloidale Kügelchen

J. Liu, S. Z. Qiao,\* H. Liu, J. Chen, A. Orpe,  
D. Y. Zhao, G. Q. Lu\* ————— 6069 – 6073

Extension of The Stober Method to the  
Preparation of Monodisperse Resorcinol-  
Formaldehyde Resin Polymer and Carbon  
Spheres



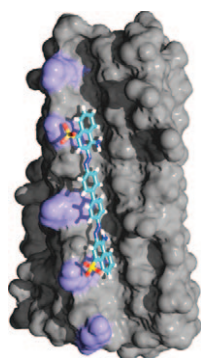
**Ein bissiger Hund:** Die bedarfsgesteuerte kontinuierliche In-situ-Erzeugung, Trennung und Reaktion von Diazomethan in einem Zweikanalmikroreaktor (siehe Bild; Diazald = *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsul-

fonamid) ermöglicht die Durchführung zahlreicher Diazomethanreaktionen unter Vermeidung der gängigsten Probleme bei Herstellung, Handhabung, Transport und Zersetzung.

### Mikroreaktoren

R. A. Maurya, C. P. Park, J. H. Lee,  
D.-P. Kim\* ————— 6074 – 6077

Continuous In Situ Generation,  
Separation, and Reaction of  
Diazomethane in a Dual-Channel  
Microreactor



**Enträtselt** wurde die Bindung von Kongorot an Amyloide (siehe Bild), und auf der Grundlage der Ergebnisse wurde eine Punktmutation eingeführt, die zwar die dreidimensionale Proteinstruktur nicht verändert, jedoch die Kongophilie ausschaltet. Diese überraschende Spezifität könnte die Entwicklung selektiver Medikamente gegen Amyloidablagerungen voranbringen.

### Amyloide

A. K. Schütz, A. Soragni, S. Hornemann,  
A. Aguzzi, M. Ernst, A. Böckmann,\*  
B. H. Meier\* ————— 6078 – 6082

Die Amyloid-Kongorot-Bindungsstelle in  
atomarer Auflösung



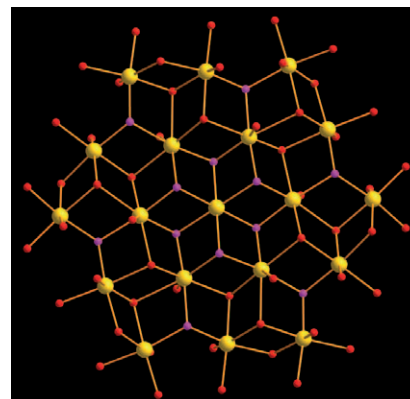
## Polyoxometallate

B. S. Bassil, M. Ibrahim, R. Al-Oweini, M. Asano, Z. Wang, J. van Tol, N. S. Dalal,\* K.-Y. Choi, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, U. Kortz\* **6083 – 6087**



Planare  $\{Mn_{19}(OH)_{12}\}^{26+}$ -Einheit in einem 60-Wolframat-6-silicat-Polyanion

**Mangan zuhauf:** Die hier vorgestellte planare, magnetische  $Mn_{19}$ -Oxo-Hydroxo-Einheit, die in ein diskretes 60-Wolframat-6-silicat eingebaut ist, enthält die bisher größte Zahl an Mangan-Ionen in der Polyoxometallatchemie und weist interessante strukturelle, magnetische und elektrochemische Eigenschaften auf.

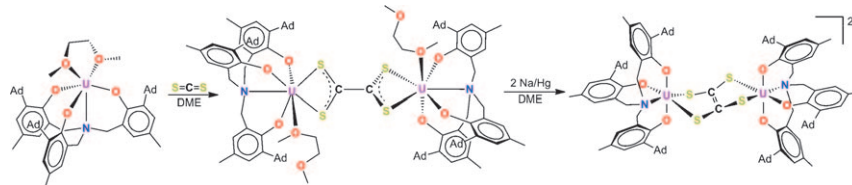


## CS<sub>2</sub>-Aktivierung

O. P. Lam, F. W. Heinemann, K. Meyer\* **6088 – 6091**



C-C-Bindungsknüpfung durch reduktive Kupplung von CS<sub>2</sub> an Uran zur Bildung von Tetrathiooxalat- und Ethylentetrathiolatkomplexen



**Eine neue Wendung:** Der Uran(III)-Komplex  $[(AdArO)_3N]U$  reagiert mit CS<sub>2</sub> und bildet durch reduktive Kupplung die Tetrathiooxalatverbindung  $\{[(AdArO)_3N]U\}_2(\mu-\kappa^2:\kappa^2-C_2S_4)$  mit einer neu geknüpften C-C-Bindung (siehe Schema). Der U<sup>IV</sup>/U<sup>IV</sup>-Tetrathiooxalatkomplex enthält eine nicht-

planare  $C_2S_4^{2-}$ -Einheit in bislang einzigartiger  $\mu-\kappa^2:\kappa^2$ -Bindungsweise und kann durch weitere Reduktion zum Ethylentetrathiolatkomplex  $[Na(DME)_3]_2\{[(AdArO)_3N]U\}_2(\mu-C_2S_4)$  reagieren. DME = 1,2-Dimethoxyethan.



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 Schwesterzeitschriften der *Angewandten* **5910 – 5912**

Vorschau **6093**