



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

T. Lewis, M. Faubel, B. Winter, J. C. Hemminger*
CO₂ 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

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

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

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

M. Nakanishi, D. Katayev, C. Besnard, E. P. Kündig*

Synthesis of Fused Indolines by Palladium-Catalyzed Asymmetric
C–C Coupling Involving an Unactivated Methylene Group

A. S. P. Frey, F. G. N. Cloke,* M. P. Coles, L. Maron, T. Davin

Facile Conversion of CO/H₂ into Methoxide at a Uranium(III)
Center

A. W. Fay, M. A. Blank, C. C. Lee, Y. Hu,* K. O. Hodgson,*

B. Hedman,* M. W. Ribbe*

Spectroscopic Characterization of a Precursor Isolated from
NifEN of an Iron–Molybdenum Cofactor

V. Zinth, T. Dellmann, H.-H. Klauss, D. Johrendt*

Recovery of a Parentlike State in Ba_{1-x}K_xFe_{1.86}Co_{0.14}As₂

Autoren-Profile



„Ich genieße die freien Minuten, die ich damit verbringe,
mit meinen vielen guten Kollegen auf der Welt E-Mails
auszutauschen.

Das Wichtigste, was ich gelernt habe, ist Studenten,
Postdocs und junge Kollegen einzustellen, die schlauer als
ich sind ...“

Dies und mehr von und über Flemming Besenbacher
finden Sie auf Seite 6328.

Flemming Besenbacher ————— 6328



F. H. Arnold



C. P. R.
Hackenberger



K. C. Nicolaou



G. A. Somorjai



H. Waldmann

Nachrichten

Charles Stark Draper Prize:

F. H. Arnold ————— 6329

Heinz-Maier-Leibnitz-Preis:

C. P. R. Hackenberger ————— 6329

Franklin Institute Award:

K. C. Nicolaou ————— 6329

Frontiers of Knowledge Award:

G. A. Somorjai ————— 6329

Wilhelm-Manchot-Forschungsprofessur:

H. Waldmann ————— 6330

Bücher

rezensiert von C. Palomo Nicolau — 6331

Organocatalytic Enantioselective
Conjugate Addition Reactions

Jose L. Vicario, Dolores Badía, Luisa
Carillo, Efraim Reyes

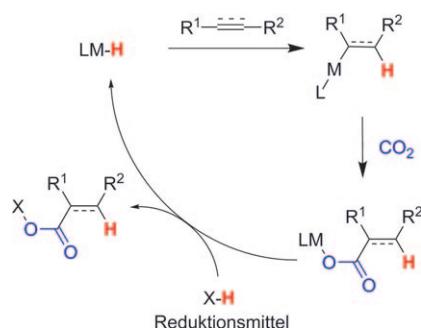
Highlights

Carbonsäure-Synthese

Y. G. Zhang,* S. N. Riduan – **6334–6336**

Katalytische Hydrocarboxylierung von Alkenen und Alkinen mit CO_2

Einbauen statt 'rauspusten': Glänzende Perspektiven in der organischen Synthese eröffnen sich für Kohlendioxid als erneuerbare und umweltverträgliche Kohlenstoffquelle durch die Hydrocarboxylierung einfacher Alkene und Alkine (siehe Schema). Auf dieser Grundlage sind einige vielseitige Syntheseverfahren für Carbonsäuren entwickelt worden.



Niedrig koordinierte Komplexe

P. L. Holland* — **6337–6338**

Zweifach koordinierte Übergangsmetallzentren mit Metall-Metall-Bindungen

M-M-Bindung trifft Zweifachkoordination:

Systeme mit Metall-Metall-Bindungen sind für die anorganische Chemie von großem Interesse. Eine neue Veröffentlichung beschreibt das erste Beispiel einer Metall-Metall-Bindung an ein zweifach koordiniertes Übergangsmetallzentrum (siehe Struktur; Fe orange, O rot, C grau). Die Metall-Metall-Bindung in diesem „xenophilen Komplex“ ist am besten als dative Bindung zu beschreiben.

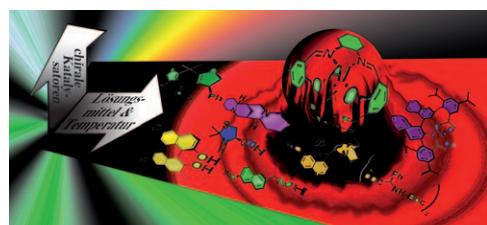


Kurzaufsätze

Asymmetrische Katalyse

S. Piovesana, D. M. Scarpino Schietroma, M. Bella* — **6340–6357**

Mehrfachkatalyse durch zwei chirale Einheiten: eine weitere Dimension in der asymmetrischen Synthese



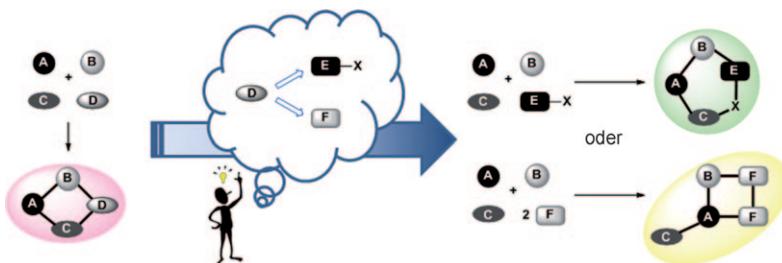
Divide et impera: Ein neuer Katalyseansatz, bei dem zwei chirale Katalysatoren gleichzeitig angewendet werden (siehe Bild), ist das Thema dieses Kurzaufsatzes.

In seinem Mittelpunkt stehen die Besonderheiten der Zwei-Katalysatoren-Reaktionen und die Anwendungen der Methoden in der Synthese.

Aufsätze**Mehrkomponentenreaktionen**

E. Ruijter, R. Scheffelaar,
R. V. A. Orru* **6358–6371**

Mehrkomponentenreaktionen als Weg zu molekularer Komplexität und Diversität

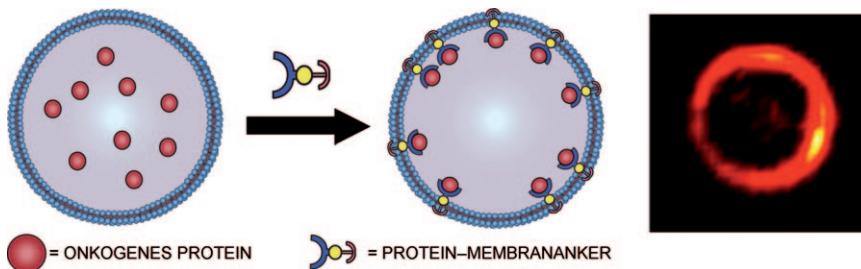


MCRs à la carte: Mehrkomponentenreaktionen (MCRs) haben sich als wichtige Hilfsmittel für die schnelle Erzeugung molekularer Komplexität und Diversität in chemischer Biologie und Wirkstoffent-

wicklung etabliert. Diese Reaktionen werden oft zufällig entdeckt, sie können mittlerweile aber auch gezielt entwickelt werden. Verschiedene Strategien werden in diesem Aufsatz diskutiert.

Zuschriften**Tumorthерапеутика**

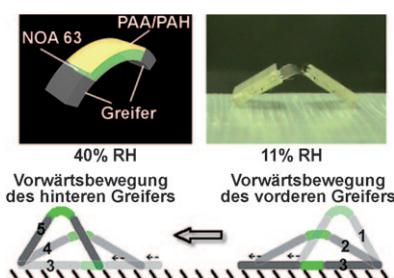
M. Avadisian, S. Fletcher, B. Liu, W. Zhao, P. Yue, D. Badali, W. Xu, A. D. Schimmer, J. Turkson, C. C. Gradinariu,*
P. T. Gunning* **6372–6377**



Protein als Randerscheinung: Die Beweglichkeit eines onkogenen STAT3-Proteins in Brusttumorzellen lässt sich *in vitro* mithilfe eines speziell entworfenen Protein-Membranankers auf Cholesterolbasis

einschränken. Das Fluoreszenzbild zeigt die Lokalisierung des Proteins an der Liposom-Grenzfläche eines multilamellaren Vesikels.

Artificially Induced Protein–Membrane Anchorage with Cholesterol-Based Recognition Agents as a New Therapeutic Concept



Schnell und leistungsfähig: Aus einem mehrlagigen Polyelektrolytfilm wurde ein feuchtigkeitsempfindlicher Aktuator hergestellt, der einen molekularen Läufer antreibt, der durch periodischen Wechsel der relativen Feuchte (RH) zwischen 11 und 40% auf einem gerippten Substrat entlangschreitet (siehe Bild) und dabei das 120-fache Gewicht des Aktuators trägt. NOA 63: Norland Optical Adhesive 63, PAA: Polyacrylsäure, PAH: Poly(allylaminohydrochlorid).

Intelligente Materialien

Y. Ma, Y. Zhang, B. Wu, W. Sun, Z. Li, J. Sun* **6378–6381**



Polyelectrolyte Multilayer Films for Building Energetic Walking Devices



Fluoreszenzsonden

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* — **6382–6387**



Synthesis and In Vivo Fate of Zwitterionic Near-Infrared Fluorophores

Zur Untersuchung zweier grundlegender ungelöster Probleme in der optischen Bildgebung (unspezifische Aufnahme von Nahinfrarot-Fluorophoren durch normale Gewebe und Organe und unvollständige Entfernung nichtgebundener zielgerichteter Fluorophore aus dem Körper) wurden neue zwitterionische Nahinfrarot-Fluorophore (z. B. ZW800-1) synthetisiert und hinsichtlich ihrer Leistung *in vivo* in Abhängigkeit von Ladung, Ladungsverteilung und Hydrophobie mit herkömmlichen Fluorophoren wie ICG verglichen (siehe Bild).

ZW800-1



ICG



Selbstorganisation von Biomolekülen

B. Cao, H. Xu, C. Mao* — **6388–6392**



Controlled Self-Assembly of Rodlike Bacterial Pili Particles into Ordered Lattices



Hoch geordnete Nanostrukturen entstehen bei der durch molekulare Erkennung in Gegenwart eines geeigneten Auslösers bewirkten Selbstorganisation stäbchenförmiger bakterieller Typ-1-Pili (rot im Bild). 1D-Bündel, 2D-Doppelschichtgitter

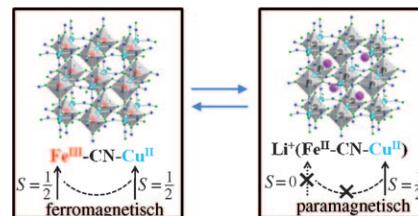
und 3D-Mehrschichtgitter resultieren abhängig von der Art und der Konzentration des Auslösers. Die selbstorganisierten Pili dienen als Template für die Keimbildung und Organisation anorganischer Nanomaterialien wie Siliciumoxid.

Magnetische Materialien

M. Okubo,* D. Asakura, Y. Mizuno, T. Kudo, H. S. Zhou,* A. Okazawa, N. Kojima, K. Ikeda, T. Mizokawa, I. Honma* — **6393–6397**



Ion-Induced Transformation of Magnetism in a Bimetallic CuFe Prussian Blue Analogue



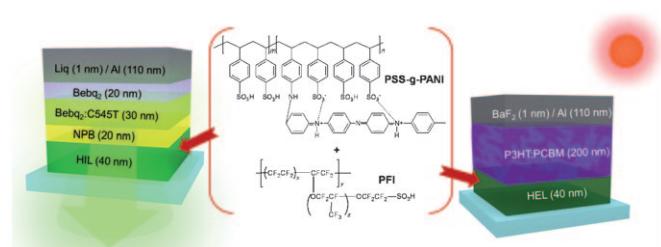
Entmagnetisierende Li-Ionen: Ein Preußischblau-Analogon, dessen Fe^{III} - und Cu^{II} -Ionen über CN-Liganden verbrückt sind, ist durch Wechselwirkungen zwischen den Fe- und Cu-Ionen ferromagnetisch (siehe Bild). Li-Ionen, die in dieses ferromagnetische Gerüst eindringen, schalten die ferromagnetischen Wechselwirkungen aus und führen zu einer paramagnetischen Struktur. Der Ferromagnetismus kann durch Extraktion der Li-Ionen wiederhergestellt werden.

Organische Elektronik

M.-R. Choi, T.-H. Han, K.-G. Lim, S.-H. Woo, D. H. Huh, T.-W. Lee* — **6398–6401**

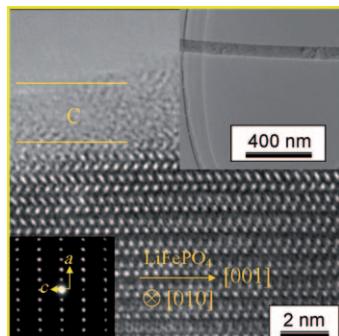


Soluble Self-Doped Conducting Polymer Compositions with Tunable Work Function as Hole Injection/Extraction Layers in Organic Optoelectronics



Wasserlösliche Polymerkomposite mit einem perfluorierten Ionomer (PFI) als Lochinjektions- (HIL) und Lochextraktionschicht (HEL) für organische LEDs und organische Solarzellen wurden entwickelt. Die Arbeitsfunktion der Schichten

kann über den Abscheidungsprozess abgestimmt werden, um Effizienz und Lebensdauer zu optimieren. Der Einfluss der Arbeitsfunktion auf die Ladungsinjektion und -extraktion wurde untersucht.

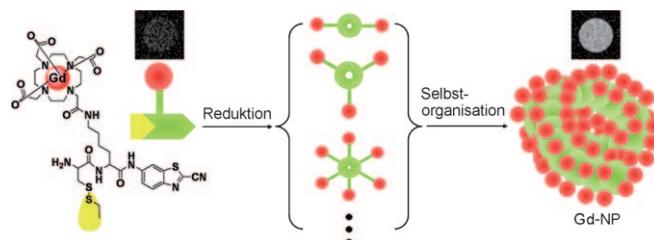


Aus der Spinnstube: LiFePO₄ ist ein vielversprechendes Kathodenmaterial für Lithiumbatterien, allerdings wirken der langsame Masse- und Ladungstransport einschränkend. Mithilfe der Elektrospinn-technik können nun einkristalline LiFePO₄-Nanodrähte mit amorphen Kohlenstoffbeschichtungen erzeugt werden (siehe TEM-Bilder und Kleinwinkelelektronenbeugungsmuster). Netzwerke solcher Drähte ergeben sehr kurze Diffusionslängen und weisen hohe Leistungsfähigkeiten und Langzeitbeständigkeiten auf.

Kathodenmaterialien

C. Zhu, Y. Yu,* L. Gu,* K. Weichert,
J. Maier* **6402–6406**

Electrospinning of Highly Electroactive Carbon-Coated Single-Crystalline LiFePO₄ Nanowires



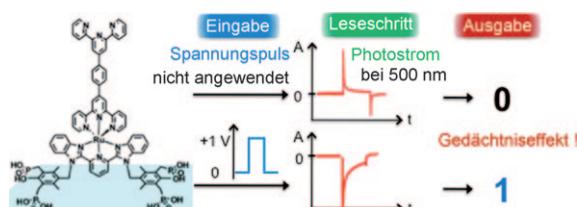
Stark im Team: MRI-Kontrastmittel können durch eine bioverträgliche Kondensationsreaktion erzeugt werden. Nach der Reduktion kondensiert eine zellgängige molekulare Gadoliniumkomplex-

Sonde unter Bildung cyclischer Oligomere, die sich zu Nanopartikeln (NPs) mit erhöhter Relaxivität zusammenlagern (um 110% bei 1.5 T und 35 °C; um 104% in lebenden Zellen bei 0.5 T).

Kontrastmittel

G. Liang, J. Ronald, Y. Chen, D. Ye,
P. Pandit, M. L. Ma, B. Rutt,
J. Rao* **6407–6410**

Controlled Self-Assembling of Gadolinium Nanoparticles as Smart Molecular Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents



Gedächtnistraining: Beim Anlegen eines oxidierenden Spannungspulses zeigten auf einer Indiumzinnoxid-Elektrode immobilisierte Rutheniumkomplexe einen

Gedächtniseffekt: Der zunächst als Antwort erhaltenen anodische Photostrom (oben) änderte sich in einer kathodischen (unten).

Molekulare Funktionseinheiten

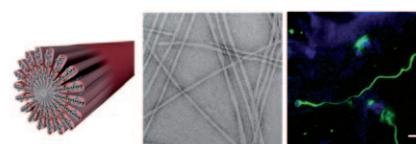
K. Terada, K. Kanaizuka, V. M. Iyer,
M. Sannodo, S. Saito, K. Kobayashi,
M. Haga* **6411–6415**

Memory Effects in Molecular Films of Free-Standing Rod-Shaped Ruthenium Complexes on an Electrode



Die Macht der Unabhängigkeit: Das hydrophobe, vom Laminin abgeleitete IKVAV-Epitop induziert die Bündelung von Peptidamphiphilen-Nanofasern und verhindert dadurch ihre biologische Akti-

vität. Durch Einführung von geladenen Aminosäuren in die Peptidamphiphile wird die Bündelung verhindert, und es kommt zu einem signifikanten Neuritenwachstum (siehe Bild).



Supramolekulare Biomaterialien

J. E. Goldberger, E. J. Berns, R. Bitton,
C. J. Newcomb, S. I. Stupp* **6416–6419**

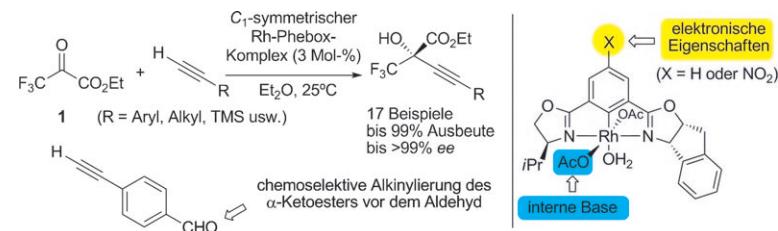
Electrostatic Control of Bioactivity



Asymmetrische Katalyse

T. Ohshima,* T. Kawabata, Y. Takeuchi,
T. Kakinuma, T. Iwasaki, T. Yonezawa,
H. Murakami, H. Nishiyama,
K. Mashima* — **6420–6424**

C₁-Symmetric Rh/Phebox-Catalyzed Asymmetric Alkylation of α -Ketoesters



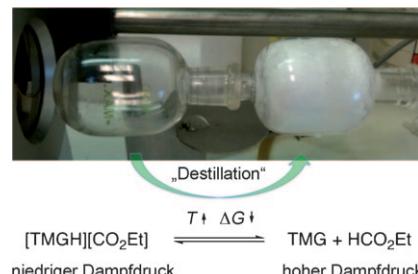
Nicht wählerisch, sondern selektiv:
Ein neuer C₁-symmetrischer Rhodium-Phebox-Komplex katalysiert effizient die asymmetrische Alkylierung des α -Ketoesters **1** mit verschiedenen termi-

nalen Aryl- und Alkylalkinen zu den entsprechenden chiralen tertiären Propargylalkoholen (bis 99% ee; siehe Schema). TMS = Trimethylsilyl.

Destillierbares Salz

A. W. T. King,* J. Asikkala, I. Mutikainen,
P. Järvi, I. Kilpeläinen* — **6425–6429**

Distillable Acid–Base Conjugate Ionic Liquids for Cellulose Dissolution and Processing



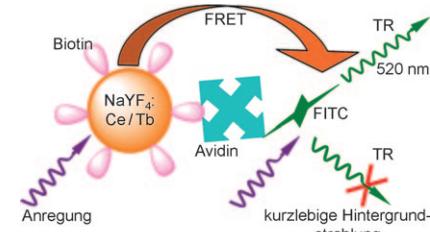
Wenn's heiß wird, halten sie nicht zusammen: Wiederverwendbarkeit ist essenziell für ionische Flüssigkeiten, die zur Prozessierung von Holz-Biomasse genutzt werden sollen. „Destillierbare“ geschmolzene Säure-Base-Konjugate lösen Cellulose bei 100°C effizient auf. Eine weitere Temperaturerhöhung verschiebt das Säure-Base-Gleichgewicht auf die Seite der Neutralverbindungen (siehe Bild; TMG = 1,1,3,3-Tetramethylguanidin), die aus der Mischung abdestilliert werden können.

Biosensoren

D. T. Tu, L. Q. Liu, Q. Ju, Y. S. Liu,
H. M. Zhu, R. F. Li,
X. Y. Chen* — **6430–6434**

Time-Resolved FRET Biosensor Based on Armine-Functionalized Lanthanide-Doped NaYF₄ Nanocrystals

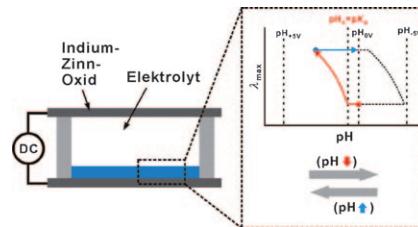
Ausblenden des Hintergrunds und eine erhöhte Empfindlichkeit kennzeichnen das hier beschriebene Verfahren zur Detektion von Biomolekülen. So kann Avidin bis hinab zu 4.8 nm nachgewiesen werden. Die UV-Anregung biotinylierter NaYF₄:Ce/Tb-Nanokristalle löst eine Energieübertragung auf Fluoresceiniso-thiocyanat aus, dessen langlebige Emission nach dem FRET von der kurzlebigen Hintergrundstrahlung als Folge direkter Anregung unterschieden werden kann.



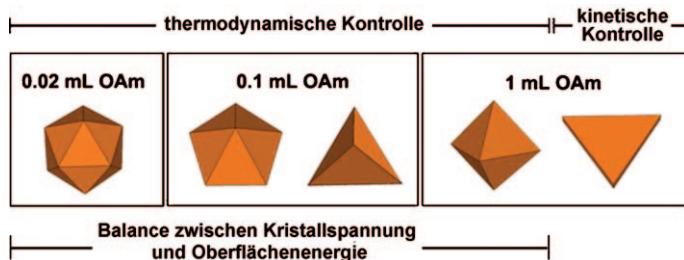
Optoelektronik

K. Hwang, D. Kwak, C. Kang, D. Kim,
Y. Ahn, Y. Kang* — **6435–6438**

Electrically Tunable Hysteretic Photonic Gels for Nonvolatile Display Pixels

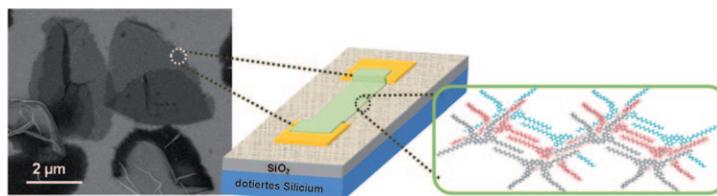


Plastikpixel: Elektrisch abstimmbare, farbechte photonische Pixel wurden durch Kopplung der hysteretischen optischen Eigenschaften von phototonischen Gelen aus PS-*b*-P2VP-Blockcopolymeren mit einem elektrochemisch induzierten pH-Gradienten erzeugt. Die Farbechtheit der phototonischen Pixel wurde über die Hysteresestärke und den pH-Wert des Strukturübergangs abgestimmt, die beide von der Art des Gegenions zur Pyridiniumgruppe abhängen.



Formkontrolle: Einheitliche Pd-Nanokristalle als Ikosa-, Deka-, Okta- oder Tetraeder sowie dreieckige Plättchen wurden in einem hydrophoben System hergestellt. Oleylamin (OAm) spielt eine entscheidende Rolle bei der Formgebung,

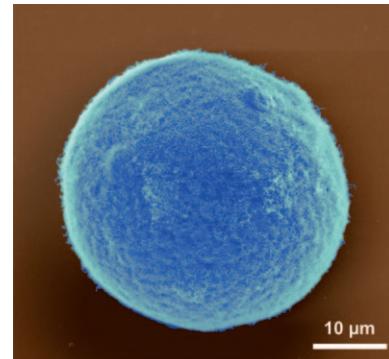
indem es die Balance zwischen Formänderungs- und Oberflächenenergie vermittelt (siehe Bild). Die erhaltenen Pd-Nanokristalle katalysieren die Oxidation von Ameisensäure.



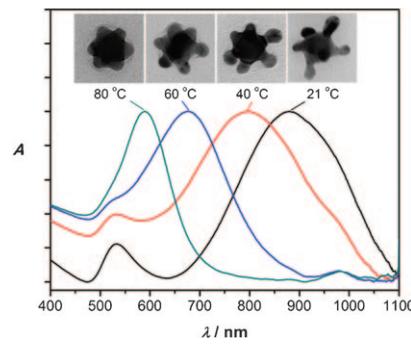
Schmetterlinge im Bauch: Organische Feldeffekttransistoren mit einem freistehenden Film, selbstorganisiert aus einem amphiphilen schmetterlingsförmigen Benzodithiophen, als aktiver Schicht (siehe

Bild) wurden durch Übertragung aus Lösung erhalten. Die direkte Selbstorganisation des Films aus der Lösung bedeutet, dass für die Filmbildung kein Substrat benötigt wird.

Umzingelt: Peptidamphiphile und entgegengesetzt geladene Polymere aggregieren unter Bildung hoch organisierter Membranen (siehe Bild) an der Grenzfläche zweier wässriger Lösungen. Tropfen einer Biopolymerlösung, die mithilfe einer Zerstäubungstechnik in eine Lösung des Peptidamphiphils geprägt werden, wirken als Templat beim Aufbau der Mikrokapseln. Diese enthalten die Biopolymerlösung in ihrem Inneren und tragen Nanofasern an ihrer Oberfläche.



Ein Stern wird geboren: Gold-Hexapoden mit kontrollierten Armlängen wurden durch selektives Wachstum an den Ecken oktaedrischer Au-Keime gebildet. Abhängig von der Armlänge, die über die HAuCl₄-Menge und die Reaktionstemperatur eingestellt werden kann, verschiebt sich die Oberflächenplasmonenresonanz der Nano-hexapoden vom sichtbaren in den nahinfraroten Bereich (siehe Bild).



Metall-Nanokristalle

Z. Niu, Q. Peng, M. Gong, H. Rong,
Y. Li* **6439–6443**

Oleylamine-Mediated Shape Evolution of Palladium Nanocrystals



Molekulare Elektronik

J. Yin, Y. Zhou, T. Lei, J. Pei* **6444–6447**

A Butterfly-Shaped Amphiphilic Molecule: Solution-Transferable and Free-Standing Bilayer Films for Organic Transistors



Amphiphile

D. I. Rožkiewicz, B. D. Myers,
S. I. Stupp* **6448–6451**

Interfacial Self-Assembly of Cell-like Filamentous Microcapsules



Nanokristalle

D. Y. Kim, T. Yu, E. C. Cho, Y. Ma,
O O. Park, Y. Xia* **6452–6455**

Synthesis of Gold Nano-hexapods with Controllable Arm Lengths and Their Tunable Optical Properties

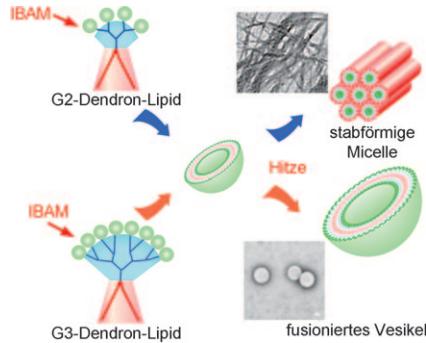


Dendrimer-basierte Vesikel

K. Kono,* E. Murakami, Y. Hiranaka,
E. Yuba, C. Kojima, A. Harada,
K. Sakurai ————— **6456–6460**

Thermosensitive Molecular Assemblies from Poly(amidoamine) Dendron-Based Lipids

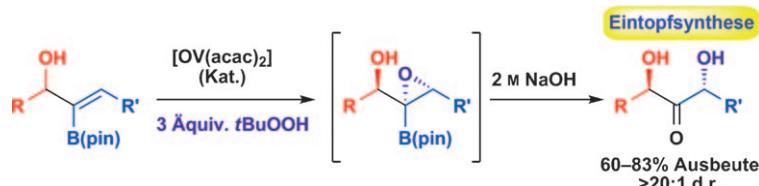
Nicht hitzebeständig: Vesikel aus Poly(amidoamin)-Dendron-basierten Lipiden mit endständigen Isobutyramid(IBAM)-Gruppen erfahren einen temperatur-abhängigen Strukturübergang durch eine Veränderung in der Hydratation der Vesikeloberfläche. Die Vesikel sind stabil bei niedriger Temperatur, bilden aber oberhalb einer spezifischen Temperatur Aggregate und wandeln sich in invertierte stabförmige Micellen oder fusionierte Vesikel um (siehe Bild; G2/G3 = 2./3. Generation).



Tandemoxidationen

M. M. Hussain, J. Hernández Toribio,
P. J. Carroll, P. J. Walsh* ————— **6461–6464**

Synthesis of 2-Keto-*anti*-1,3-diols by Chemosselective Tandem Oxidation of 2-B(pin)-Substituted Allylic Alcohols



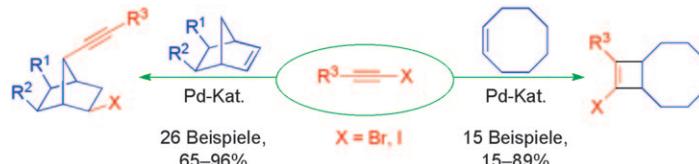
Eine neue Rolle für Vinylboronate: Vinylboronate sind bekannt als Synthon für Ketone sowie für ihre Fähigkeit, an Kreuzkupplungen teilzunehmen. Eine Tandemoxidation wurde entwickelt, die 2-B(pin)-substituierte Allylalkohole mit

hoher Diastereoselektivität in 2-Keto-*anti*-1,3-diole überführt. Unter diesen Reaktionsbedingungen ist das Vinylboronat nun auch ein Synthon für α -Hydroxyketone. B(pin) = Pinakolylboronat.

Synthesemethoden

Y. B. Li, X. H. Liu, H. F. Jiang,* B. F. Liu,
Z. W. Chen, P. Zhou ————— **6465–6469**

Palladium-Catalyzed Bromoalkynylation of C–C Double Bonds: Ring-Structure-Dependent Synthesis of 7-Alkyln Norbornanes and Cyclobut enyl Halides



Gespannt \leftrightarrow flexibel: Die Palladium-katalysierte Reaktion von Halogenalkinen mit Norbornenderivaten erzeugt 7-Alkylnorbornane (siehe Schema). Der Schlüssel zum Erfolg ist die Bildung einer „verbrückenden“ Palladiumspezies, die

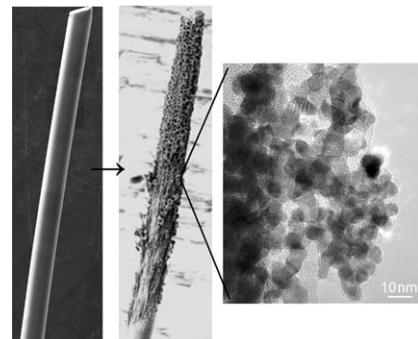
unter Funktionalisierung an C-7 umlagern kann. Die von der Ringstruktur abhängige [2+2]-Cycloaddition von Halogenalkinen mit Cycloocten gelang unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen mit guten Ausbeuten.

Synthese von Nanopartikeln

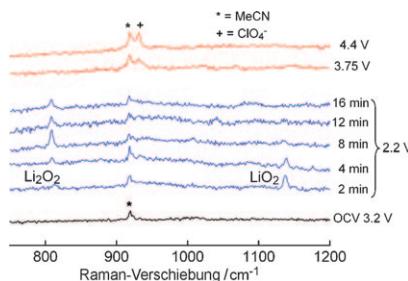
A. I. Yanson, P. Rodriguez,
N. Garcia-Araez, R. V. Mom,
F. D. Tichelaar,
M. T. M. Koper* ————— **6470–6474**

Cathodic Corrosion: A Quick, Clean, and Versatile Method for the Synthesis of Metallic Nanoparticles

Eine einfache und effektive Methode zur Synthese von Nanopartikeln, die auf extremer kathodischer Polarisation eines Metalls, Bildung von kationisch stabilisierten Metallanionen und ihrer Aggregation beruht, wird vorgestellt (siehe Bild). Am Beispiel von Platin wird die verbesserte katalytische Aktivität dieser Nanopartikel bei der Oxidation von Kohlenmonoxid sowie Methanol gezeigt.



Ohne Umweg: Spektroskopische Daten (siehe Bild) liefern direkte Belege, dass in nichtwässrigem Li⁺-Elektrolyt O₂ zu O₂⁻ reduziert wird. Dieses bildet dann auf der Elektrodenoberfläche LiO₂, das zu Li₂O₂ disproportioniert. Beim Ladevorgang zerstetzt sich Li₂O₂ direkt in einer einstufigen Reaktion unter Bildung von O₂, d.h., es wird keine LiO₂-Zwischenstufe durchlaufen.



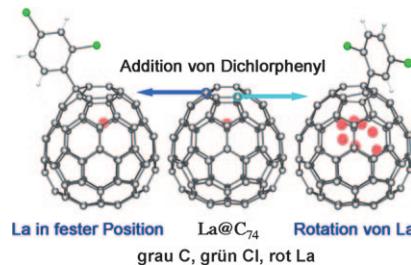
Lithium-Sauerstoff-Batterie

Z. Peng, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, Y. Chen, V. Giordani, F. Bardé, P. Novák, D. Graham, J.-M. Tarascon, P. G. Bruce* **6475–6479**

Oxygen Reactions in a Non-Aqueous Li⁺ Electrolyte



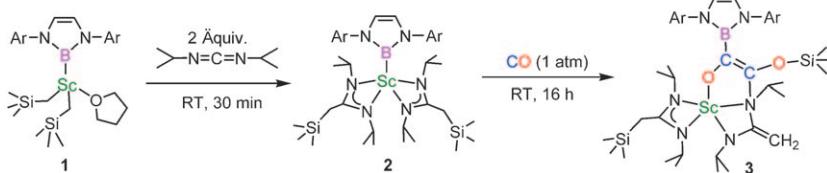
Solubilisierung unlöslicher Fullerene: Die Addition von Dichlorphenylradikalen an unlösliches La@C₇₄ liefert zwei Serien von Regiosomeren, in denen unterschiedlich substituierte Dichlorphenylgruppen an eines von zwei benachbarten Käfig-Kohlenstoffatomen binden. Röntgenbeugungsstudien offenbaren, dass das interne Metallatom die Additionsmuster verursacht und im Gegenzug die Additionsstelle die Beweglichkeit des Metallatoms beeinflusst (siehe Bild).



Endofullerene

X. Lu, H. Nikawa, T. Kikuchi, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, S. Nagase,* T. Akasaka* **6480–6483**

Radical Derivatives of Insoluble La@C₇₄: X-ray Structures, Metal Positions, and Isomerization



Die ersten ihrer Art: Der Scandiumborylkomplex **1** und der analoge Gd-Komplex wurden durch Reaktion einer Boryllithiumverbindung mit [Ln(CH₂SiMe₃)₂(thf)_x][BPh₄] (Ln = Sc, Gd) hergestellt. Die Umsetzung von **1** mit *N,N'*-Diisopropyl-

carbodiimid ergab den Bis(aminodinitato)-Komplex **2**, der durch doppelte CO-Insertion in die Sc-B-Bindung, nukleophile Addition eines Amidinats und Wanderung der SiMe₃-Gruppe zur resultierenden Keteneinheit das Produkt **3** bildete.

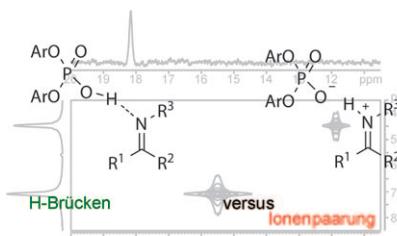
Borylkomplexe

S. Li, J. Cheng, Y. Chen, M. Nishiura, Z. Hou* **6484–6487**

Rare Earth Metal Boryl Complexes: Synthesis, Structure, and Insertion of a Carbodiimide and Carbon Monoxide



Mit NMR-Spektroskopie wurde zwischen H-Brückenbildung und Ionenpaarung bei der Aktivierung von Iminen durch einen Phosphatkatalysator unterschieden (siehe Strukturen). Die H-Brückenstärke und der Gehalt an H-verbrückter Spezies sind entscheidend für die Katalysereaktion und lassen sich durch Substituenten mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften verändern. Diese Einblicke können bei der Entwicklung effizienterer Katalysesysteme helfen.



Organokatalyse

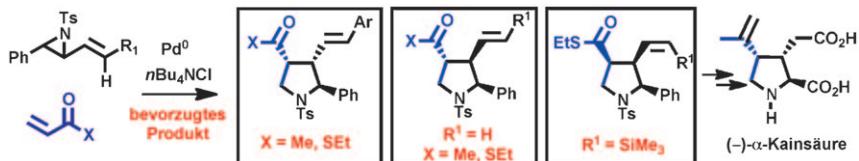
M. Fleischmann, D. Drettwan, E. Sugiono, M. Rueping,* R. M. Gschwind* **6488–6493**

Brønsted Acid Catalysis: Hydrogen Bonding versus Ion Pairing in Imine Activation



Cyclisierungen

M. A. Lowe, M. Ostovar, S. Ferrini,
C. C. Chen, P. G. Lawrence, F. Fontana,
A. A. Calabrese,
V. K. Aggarwal* **6494–6498**



Salz nicht vergessen: In Gegenwart von Pd⁰ cyclisieren Vinylaziridine mit Methylvinylketon oder Ethylthioacrylat mit mäßigen bis guten Diastereoselektivitäten

zu Pyrrolidinen – allerdings nur bei Zugabe des Salzes $n\text{Bu}_4\text{NCl}$. Die Methode wurde in einer kurzen (formalen) Synthese von $(-)\text{-}\alpha$ -Kainsäure angewendet.

VIP

Siloxvallene

M. Sasaki, Y. Kondo, M. Kawahata,
K. Yamaguchi, K. Takeda* — **6499–6502**

Enantioselective Synthesis of Siloxyallenes from Alkynoilsilanes by Reduction and a Brook Rearrangement and Their Subsequent Trapping in a [4+2] Cycloaddition

In einem Eintopfprozess aus enantioselektiver Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion von Alkinoylsilanen durch ein chirales Lithiumamid, Brook-Umlagerung und elektrophiler S_F2'-Substitution entstehen

die Titelverbindungen. Im Fall von Eninoysilanen reagieren die gebildeten Vinylallene *in situ* in einer [4+2]-Cycloaddition mit ungewöhnlicher Seitenselektivität zu hochfunktionalisierten Polycyclen.

DOI: 10.1002/ange.201103826

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

Jn einer außerordentlichen Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin berichtete Professor Sabatier auf Französisch (!) über seine Arbeiten zur Hydrierung und Dehydrierung organischer Verbindungen an Metallkatalysatoren und insbesondere an fein verteiltem Nickel. Die wichtigste Reaktion war die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan, aber auch Umsetzungen unter „Sprengung“ eines Rings, wie die Reduktion von Indol zu Toluidin, stießen auf Interesse. Das abschließende Lob des Sitzungsleiters, Prof. Liebermann, an Sabatier und seine Mitarbeiter für „das Verdienst, die Katalyse auf ein neues Gebiet, nämlich das der organischen Verbindungen, ausgedehnt zu haben,“ drang offensichtlich bis zum Nobelpreis-

Komitee durch: Schon im darauffolgenden Jahr 1912 wurde Paul Sabatier mit ähnlicher Begründung der Nobelpreis für Chemie verliehen.

Lesen Sie mehr in Heft 27/1911

Lichtechtheit von Wandfarben zuverlässig quantifizieren – dieses Ziel trieb P. Krais an, der einen „Vorschlag zu einer maßstäblichen Bemessung der Lichteinwirkung auf Farbstoffe nach 'Bleichstunden'“ unterbreitete. Sein Tapeten-surrogat – Streifen eines Belichtungspapiers, bestrichen mit einer Zubereitung aus Victoriablau, Kaolin und Gummi

arabicum – setzte er an klaren, sonnigen Maitagen um die Mittagszeit über verschiedene Zeiträume der Sonnenstrahlung aus. Anhand dieser Versuche zeigte er, dass nicht jeder „Sonnenstunde“ auch die gleiche Bleichwirkung zukommt. Zwar beteuert der Autor, sein Maßstab der „Bleichstunden“ sei allgemein und leicht anzuwenden, doch hier war viel Empirie im Spiel: Die Frage, wie sich die Bleichwirkung mit Himmelsrichtung und Platzierung („im Zimmer, im Freien, an der Decke, am Fenster etc.“) ändert, harrte zum Zeitpunkt der Veröffentlichung noch einer weiteren Untersuchung.

Lesen Sie mehr in Heft 28/1911



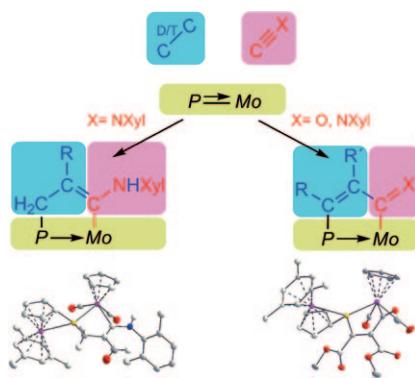
Bindungsaktivierung in Aktion: Eine neuartige rutheniumkatalysierte oxidative Anellierung von Alkinen durch die Spaltung von C–H-Bindungen eröffnet einen effizienten und breit anwendbaren

Zugang zu 1(2*H*)-Isochinolonen (siehe Schema; $t\text{Am} = \text{tert-Amyl}$). Mechanistische Studien stützen eine carboxylatvermittelte C–H-Metallierung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

C–H-Aktivierung

L. Ackermann,* A. V. Lygin,
N. Hofmann ————— 6503–6506

Ruthenium-Catalyzed Oxidative Annulation by Cleavage of C–H/N–H Bonds

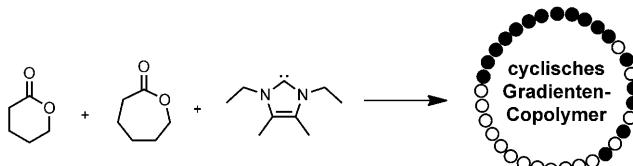


Ein Ligand macht den Unterschied: Die Reaktivität eines Dimolybdänphosphiniden-Komplexes gegenüber Alkenen und Alkinen ändert sich drastisch, wenn Zwei-Elektronen-Donoren wie CO oder CN_{Xyl} ($\text{Xyl} = \text{Xylyl}$) im Reaktionsgemisch vorliegen. In diesem Fall führt eine Mehrkomponentenreaktion bei Raumtemperatur rasch und hoch chemo- wie regioselektiv zur Bildung von Phosphametallacyclopentenen.

Phosphinidene

M. A. Alvarez, M. E. García,* M. A. Ruiz,*
J. Suárez ————— 6507–6511

Enhanced Nucleophilic Behavior of a Dimolybdenum Phosphinidene Complex: Multicomponent Reactions with Activated Alkenes and Alkynes in the Presence of CO or CN_{Xyl}



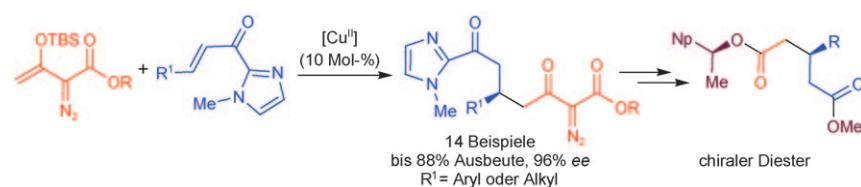
Schnell reich werden: Die zwitterionische Copolymerisation von δ -Valerolacton (VL) und ϵ -Caprolacton (CL) bietet eine nützliche Route zur Synthese von cyclischen Gradienten-Copolymeren. Die schnellere Ringöffnung von VL im Vergleich zu CL beim Einwirken N-heterocyclischer Car-

bene, verbunden mit einer genügend langen Lebensdauer der wachsenden Zwitterionen, führt zu einer Polymerstruktur aus VL-reichen Sequenzen, die in CL-reiche Sequenzen in einem cyclischen Makromolekül übergehen (siehe Schema).

Gradienten-Polymer

E. J. Shin, H. A. Brown, S. Gonzalez,
W. Jeong, J. L. Hedrick,
R. M. Waymouth* ————— 6512–6515

Zwitterionic Copolymerization: Synthesis of Cyclic Gradient Copolymers



Einfach addiert: Die Mukaiyama-Michaelis-Addition in Gegenwart einer chiralen Kupfer(II)-Lewis-Säure eignet sich für den hoch enantioselektiven und effizienten Aufbau vielfältiger chiraler γ -funktionali-

sierter Diazoacetoacetate. Die Produkte lassen sich leicht in nützliche enantiomerangereicherte 1,5-Diester umwandeln (siehe Schema, Np = 1-Naphthyl, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl).

Asymmetrische Katalyse

X. Xu, W. Hu, M. P. Doyle* ————— 6516–6519

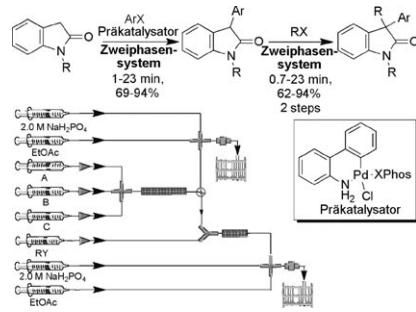
Highly Enantioselective Catalytic Synthesis of Functionalized Chiral Diazoacetoacetates

Kontinuierliche Syntheseverfahren

P. Li, S. L. Buchwald* — 6520–6524

Continuous-Flow Synthesis of 3,3-Disubstituted Oxindoles by a Palladium-Catalyzed α -Arylation/Alkylation Sequence

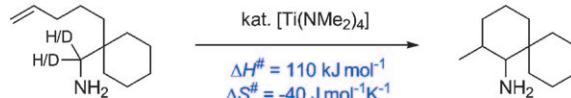
Entscheidend für den Erfolg der Pd-katalysierten α -Arylierung von Oxindolen in einem Strömungsreaktor sind ein Zweiphasensystem, der Prækatalysator und ein Festbett-Mikroreaktor. Diese Reaktion wurde in eine modulare zweistufige Sequenz zur schnellen und effizienten Synthese 3,3-disubstituierter Oxindole in einem kontinuierlichen Strömungsverfahren eingegliedert.



C-H-Aktivierung

I. Prochnow, P. Zark, T. Müller,*
S. Doye* — 6525–6529

Der Mechanismus der titankatalysierten Hydroaminoalkylierung von Alkenen



Reaktion 0. Ordnung bezüglich Aminoalkenkonzentration
Kinetischer Isotopeneffekt $k_H/k_D = 7.3$

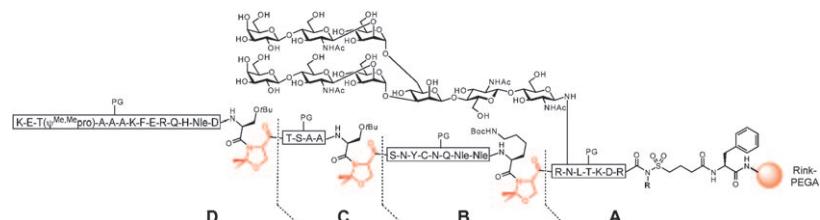
Übereinstimmende Ergebnisse von kinetischen und theoretischen Untersuchungen der intramolekularen titankatalysierten Hydroaminoalkylierung von Alkenen führen zu dem Schluss, dass es sich beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt

im Reaktionsmechanismus um die C-H-Aktivierung in der α -Position zum N-Atom handelt. Die Reaktion weist eine hohe Aktivierungsenthalpie auf und verläuft über einen moderat geordneten Übergangszustand.

Peptidsynthese

C. Heinlein, D. Varón Silva, A. Tröster,
J. Schmidt, A. Gross,
C. Unverzagt* — 6530–6534

Racemisierungsfreie
Fragmentkondensation C-terminaler
Pseudoprolinpeptide an der Festphase



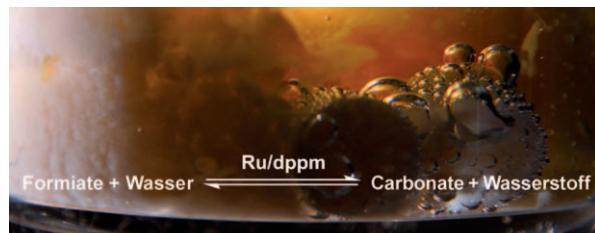
Heiße Kupplungen ohne Racemisierung: An der Festphase wurden Bedingungen zum Aufbau von geschützten Peptidfragmenten mit C-terminalem Pseudoprolin entwickelt. Diese vielseitigen Bausteine konnten in konvergenten Segmentkupp-

lungen eingesetzt werden, die selbst im Mikrowellenreaktor racemisierungsfrei abliefen. Die löslichkeitsverbessernden Eigenschaften der Pseudoprolin-Einheiten erleichterten die Synthese von komplexen 39-meren Thioestern der Ribonuclease.

Wasserstoffspeicherung

A. Boddien, F. Gärtner, C. Federsel,
P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell,
H. Junge, M. Beller* — 6535–6538

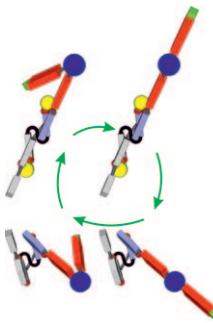
Kohlenstoffdioxid-neutrale
Wasserstoffspeicherung basierend auf
Bicarbonaten und Formiaten



Die selektiven Hydrierungen von Bicarbonaten und Carbonaten sowie von CO_2 und Base zu Formiaten und die selektive Dehydrierung von Formiaten zu Bicarbonaten gelingen mit ein und demselben In-

situ-Rutheniumkatalysator. Beide Reaktionen können zu einem reversiblen Wasserstoffspeichersystem gekoppelt werden. dppm = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)-methan.

Beim molekularen 4-Takt-Schubmotor
wird die Hin- und Herbewegung eines Schubblatts des Motors mit dem Ein- und Ausklappen des Schubblatts so kombiniert, dass es insgesamt zur Rotation eines Maschinenteils um eine fiktive Achse kommt. Dies sollte automatisch zu einem Transport von umgebenden Molekülen in eine Richtung führen.



Molekularer Motor

G. Haberhauer* ————— 6539–6543

Ein molekularer 4-Takt-Schubmotor



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 Schwesternzeitschriften der Angewandten ————— 6324–6326

Bezugsquellen ————— A51–A54

Vorschau ————— 6545

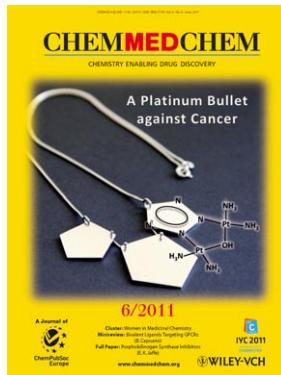
Die Junihefte 2011 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:

Heft 24: 1. Juni · Heft 25: 7. Juni · Heft 26: 15. Juni · Heft 27: 21. Juni

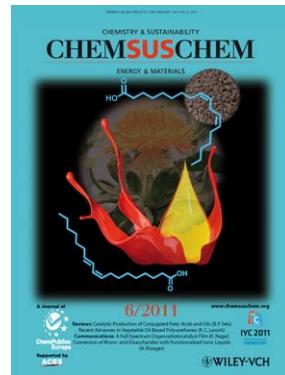
Weitere Informationen zu:



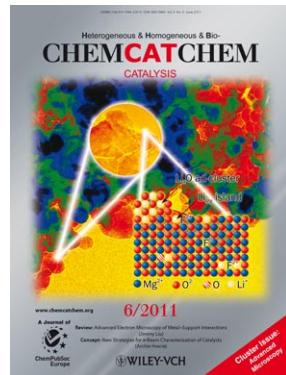
www.chemasianj.org



www.chemmedchem.org



www.chemsuschem.org



www.chemcatchem.org