



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**

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**

P. G. Cozzi,\* A. Gualandi, E. Emer, M. G. Capdevila  
**Highly Enantioselective  $\alpha$  Alkylation of Aldehydes with 1,3-Benzodithiolium Tetrafluoroborate: A General Formal Organocatalytic  $\alpha$  Alkylation of Aldehydes by Carbenium Ions**

V. Zinth, T. Dellmann, H.-H. Klauss, D. Johrendt\*  
**Kompensation der Dotierung in Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>1.86</sub>Co<sub>0.14</sub>As<sub>2</sub>**

I. Coin, M. H. Perrin, W. W. Vale, L. Wang\*  
**Photo-Cross-Linkers Incorporated into G-Protein-Coupled Receptors in Mammalian Cells: A Ligand Comparison**

C. Nilewski, N. R. Deprez, T. C. Fessard, D. Bo Li, R. W. Geisser, E. M. Carreira\*

**Synthese von Undecachlorsulfolipid A: Reevaluierung der nominalen Struktur**

S. Kawamorita, H. Ohmiya, T. Iwai, M. Sawamura\*  
**Palladium-Catalyzed Borylation of Sterically Demanding Aryl Halides with a Silica-Supported Compact Phosphane Ligand**

R. A. Sanguramath, T. N. Hooper, C. P. Butts, M. Green,\* J. E. McGrady, C. A. Russell\*

**Interaction of Gold(I) Cations with 1,3-Dienes**

F. Freire, A. M. Almeida, J. D. Fisk, J. D. Steinkruger, S. H. Gellman\*  
**Impact of Strand Length on the Stability of Parallel- $\beta$ -Sheet Secondary Structure**

K. A. B. Austin, E. Herdtweck, T. Bach\*  
**Intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition von substituierten Isochinolonen: Templat-vermittelte Enantioselektivität und kinetische Racematspaltung**

S.-H. Kim, D. A. Weitz\*  
**One-Step Emulsification of Multiple Concentric Shells with Capillary Microfluidic Devices**



„In einer Veröffentlichung suche ich als erstes ein spannendes neues Konzept. Das größte Problem, dem Wissenschaftler gegenüberstehen, ist – traurig genug – sich auf die Wissenschaft zu konzentrieren ...“  
Dies und mehr von und über Stefan Hecht finden Sie auf Seite 7356.

## Autoren-Profil

Stefan Hecht \_\_\_\_\_ 7356



A. Corma



L. González



V. W.-W. Yam

## Nachrichten

Pierre-Gilles-de-Gennes-Preis von Rhodia:  
A. Corma \_\_\_\_\_ 7357

Dirac-Medaille:  
L. González \_\_\_\_\_ 7357

L'Oreal-Unesco-Preis:  
V. W.-W. Yam \_\_\_\_\_ 7357

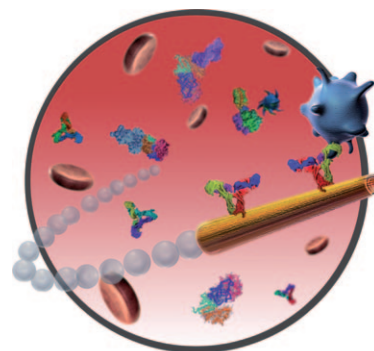
## Highlights

### Krebszellen

W. Gao, O. C. Farokhzad\* — 7358–7359

Mikroraketen mit Eigenantrieb zum Einfangen und Isolieren zirkulierender Tumorzellen

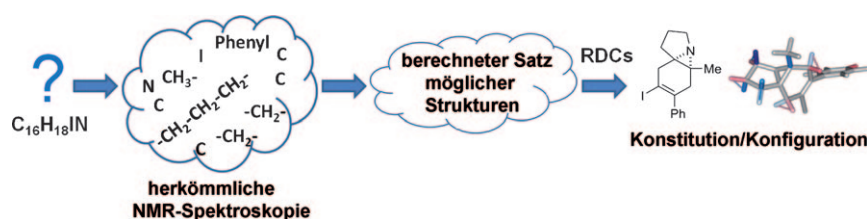
**Lenkbares Minigeschoss:** Eine „Mikrorakete“ mit Eigenantrieb wurde entwickelt, um in einer Zellmischung zirkulierende Krebszellen zu fangen und zu isolieren (siehe Bild). Dieser Ansatz basiert auf Techniken zum Einfangen von Zellen, in denen Zellmischungen mit antikörperfunktionalisierten Oberflächen in Kontakt gebracht werden, um die Zellen durch Bindung zu fangen. Selbstangetriebene Mikroraketen werden für viele biomedizinische Anwendungen förderlich sein.



### Strukturaufklärung

R. R. Gil\* — 7360–7362

Konstitutions-, Konfigurations- und Konformationsanalyse niedermolekularer organischer Verbindungen auf der Grundlage von dipolaren Restkopplungen



**Knapp 50 Jahre nach dem Entwurf** ist die Konfigurations- und Konformationsanalyse niedermolekularer organischer Verbindungen auf der Grundlage dipolarer Restkopplungen (RDCs) nun Realität geworden – dank neuer Ausrichtungsmedi-

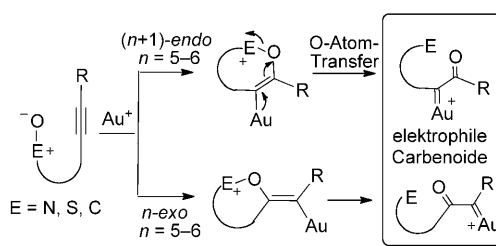
en, die mit organischen Lösungsmitteln kompatibel sind. Mithilfe von RDCs wurde auch die Konstitution eines Syntheseprodukts bestimmt, die nicht durch die üblichen Spektroskopietechniken aufgeklärt werden konnte (siehe Bild).

## Kurzaufsätze

### Gold-Katalyse

J. Xiao, X. Li\* — 7364–7375

Gold- $\alpha$ -Oxocarbenoide in der katalysierten Übertragung von Sauerstoffatomen auf Alkine



**Ohne Carbenoide geht es nichts:** Gold- $\alpha$ -Oxocarbenoide sind wichtige Zwischenstufen, die sich aus Goldkomplexen, Alkinen und verschiedenen Sauerstoffatome übertragenden nukleophilen Gruppen (siehe Schema) herstellen lassen. Die

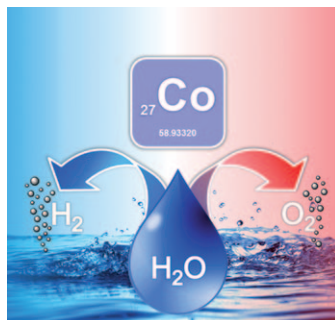
elektrophilen  $\alpha$ -Oxocarbenoide können durch unterschiedliche Gruppen nukleophil angegriffen werden, was zur Bildung von C-E-Einfachbindungen ( $E=C, N, S$  oder  $O$ ) und zur Modifizierung der Molekülstruktur führen kann.

## Aufsätze

### Photokatalytische Wasserspaltung

V. Artero,\* M. Chavarot-Kerlidou,  
M. Fontecave\* 7376–7405

Wasserspaltung mit Cobalt



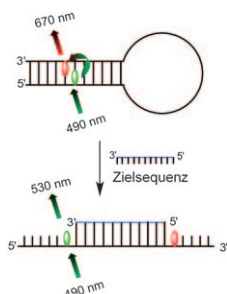
**Cobalt kommt:** Die Wasserspaltung unter Nutzung von Sonnenlicht bietet eine vielversprechende Lösung für die nachhaltige Wasserstoffherzeugung. In diesem Aufsatz werden Fortschritte in der  $\text{H}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Freisetzung durch Cobaltkatalysatoren beschrieben. Diese Katalysatoren können mit Photosensibilisatoren zu photochemischen Systemen kombiniert oder auf leitfähigen Materialien verankert werden, um Elektroden für photoelektrochemische Zellen zu erhalten.

## Zuschriften

### Molecular Beacons

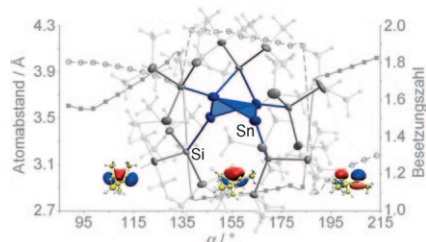
C. Holzhauser,  
H.-A. Wagenknecht\* 7406–7410

Deutliche Fluoreszenzfarbwechsel durch Markierung des Stamminneren von „Molecular Beacons“



### DNA-Ampel als Hybridisierungssonde:

Ein durch die DNA-Stammarchitektur vermittelter, sehr effizienter Energietransfer zwischen Thiazol-Orange und Thiazol-Rot ergibt eine rote Fluoreszenz, die nach Hybridisierung mit einer Zielsequenz nach Grün umschlägt.



**Kleine Ursache, große Wirkung:** Die Umsetzung von  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Br}$  mit  $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3$  ergibt die Titelverbindung, ein neues Mitglied der Singulett-Biradikaloide. Rechnungen zeigen, dass die Ligandenanordnung die Bindungssituation im Clusterkern beeinflusst und zu einem scharfen Übergang annähernd erster Ordnung zwischen gebundener und biradikaloider Form führt. Der Cluster könnte eine ideale Modellsubstanz für diesen Übergang sein.

### Zinncluster

C. Schrenk, A. Kubas, K. Fink,  
A. Schnepf\* 7411–7415

$[\text{Sn}_4\text{Si}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_4(\text{SiMe}_3)_2]$ : eine Modellverbindung für den unerwarteten Übergang erster Ordnung eines Singulett-Biradikaloids zu einem klassisch gebundenen System



**Alkohol und CO:** Eine neue Methode zur Ameisensäuresynthese durch  $\text{CO}_2$ -Hydrierung wurde entwickelt. Zur Aufklärung der Rolle des Alkoholsolvans wurden kalorimetrische Untersuchungen durchgeführt. Die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung ist thermodynamisch nur möglich, wenn sie in Ge-

genwart H-Brücken bildender Solventien stattfindet. NMR-Spektroskopie zufolge bilden sich beim Einsatz von Komplexen mit stark basischen Alkylphosphanliganden katalytisch aktive Monocarbonylkomplexe.

### $\text{CO}_2$ -Hydrierung

T. Schaub,\* R. A. Paciello\* 7416–7420

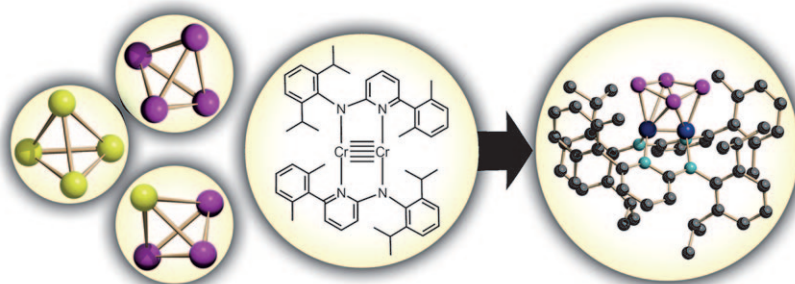
Ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure durch  $\text{CO}_2$ -Hydrierung: Thermodynamik und die Rolle von CO

## Pnicogen-Komplexe

C. Schwarzmaier, A. Noor, G. Glatz,  
M. Zabel, A. Y. Timoshkin, B. M. Cossairt,  
C. C. Cummins, R. Kempe,\*  
M. Scheer\* **7421 – 7424**



Die Bildung von *cyclo*-E<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Einheiten  
(E<sub>4</sub> = P<sub>4</sub>, As<sub>4</sub>, AsP<sub>3</sub>) durch einen Komplex  
mit Chrom-Chrom-Fünffachbindung



**Weißer Phosphor, gelbes Arsen und AsP<sub>3</sub>**  
werden durch einen Komplex mit Chrom-  
Chrom-Fünffachbindung in einem Schritt  
unter Bildung seltener, terminal gebun-  
dener *cyclo*-P<sub>4</sub><sup>2-</sup>, *cyclo*-As<sub>4</sub><sup>2-</sup> und *cyclo*-  
AsP<sub>3</sub>-Einheiten aktiviert. Die anschließen-

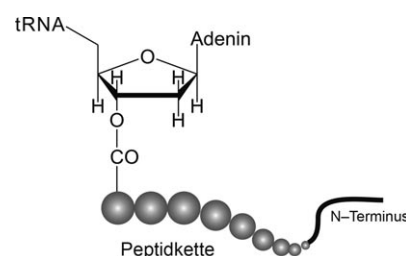
de Umsetzung mit einem Überschuss an  
[W(CO)<sub>5</sub>(thf)] führt zur Koordination  
eines [W(CO)<sub>5</sub>]-Fragments in der laut  
DFT-Rechnungen thermodynamisch sta-  
bilsten Form.

## Ribosomen

Y. Huang, M. Sprinzl\* **7425 – 7427**



Bildung der Peptidbindung im Ribosom:  
die Rolle der 2'-OH-Gruppe des  
terminalen Adenosins der Peptidyl-tRNA  
und der Länge der entstehenden  
Peptidkette



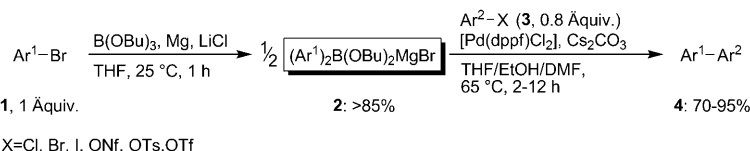
**Essenziell** für die Bildung der Peptidbin-  
dung im Ribosom ist die Konformation  
der 3'-terminalen Ribose. Die wachsende  
Peptidkette, die im ribosomalen Peptid-  
ausgangskanal verankert ist, stabilisiert  
die benötigte Konformation und stellt  
einen Rahmen für die präzise Positionie-  
rung der Peptidyl-tRNA und Aminoacyl-  
tRNA zur Verfügung. Die 2'-OH-Gruppe  
des 3'-terminalen Adenosins der Peptidyl-  
tRNA ist nicht essenziell.

## Magnesiumdiorganoboronate

B. A. Haag, C. Sämann, A. Jana,  
P. Knochel\* **7428 – 7432**



Praktische Eintopfsynthese von  
Magnesiumdi(hetero)aryl- und  
Magnesiumdialkenylboronaten für  
Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen



**Vielfalt im Eintopf:** In einer atomökono-  
mischen Eintopfsynthese wird durch di-  
rekte Mg-Insertion in Gegenwart von  
B(OBu)<sub>3</sub> und LiCl eine große Bandbreite  
an funktionalisierten (Hetero-)Aryl- und  
Alkenylbromiden in funktionalisierte Ma-

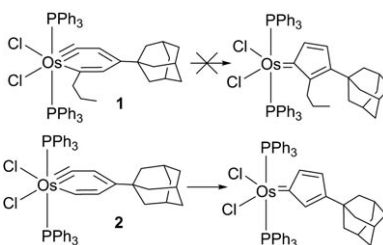
gnesiumdiorganoboronate **2** umgewan-  
delt, die anschließend Suzuki-Miyaura-  
Kreuzkupplungen mit Aryl(pseudo)hale-  
geniden eingehen können. Beide Aryl-  
gruppen von **2** werden übertragen und  
liefern die Produkte in guten Ausbeuten.

## Metallacyclen

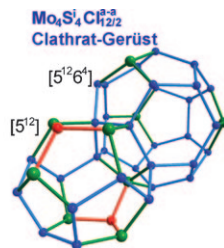
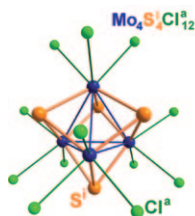
J. Chen, C. Shi, H. H. Y. Sung,  
I. D. Williams, Z. Lin,\*  
G. Jia\* **7433 – 7437**



Conversion of Metallabenzynes into  
Carbene Complexes



**Osmabenzine** lagern in Carbenkomplexe  
um. Diese zuvor nicht beobachtete Reak-  
tion von Metallabenzinen ist analog zur  
wohlbekannten Bildung von Cyclopenta-  
dienylkomplexen aus Metallabenzolen.  
Schon eine geringfügige Änderung der  
Substituenten am Metallacyclus kann  
drastische Auswirkungen auf diesen Pro-  
zess haben, wie ein Vergleich der thermi-  
schen Beständigkeiten von **1** und **2** belegt  
(siehe Schema).



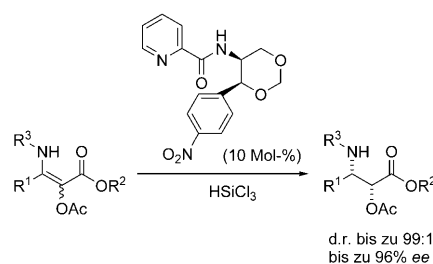
**Cluster im Clathrat:** Anorganische Bausteine  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{Cl}_{12}$  (siehe Bild: i = innen, a = apikal) mit  $\text{Mo}_4$ -Clustern aggregieren zu einem riesigen Gerüst mit einer dem Typ-II-Clathrat verwandten Struktur. Diese Verbindung ist das erste Mitglied einer

Materialklasse mit vielversprechenden physikalischen Eigenschaften, die metallische Cluster mit ihrer charakteristischen Elektronendelokalisierung und anorganische Clathrate vereint.

## Clathrate

M. A. Shestopalov, A. Y. Ledneva, S. Cordier\*, O. Hernandez, M. Potel, T. Roisnel, N. G. Naumov, C. Perrin\* — 7438 – 7441

Tetrahedral  $\text{Mo}_4$  Clusters as Building Blocks for the Design of Clathrate-Related Giant Frameworks

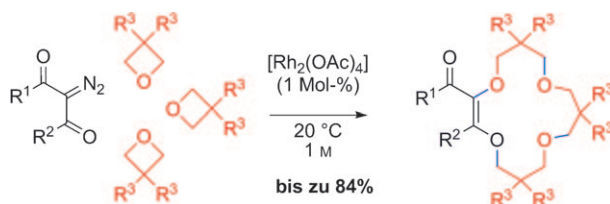


**Gezielter Entwurf:** Eine Reihe von  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -enaminestern **1** wurde synthetisiert und katalytischen asymmetrischen Hydrosilylierungen unterworfen. In Gegenwart eines chiralen Lewis-Base-Katalysators verliefen die Reaktionen glatt und lieferten vielfältige chirale  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -aminosäuren in hohen Ausbeuten und mit guten Diastereo- und Enantioselektivitäten.

## Asymmetrische Hydrosilylierung

Y. Jiang, X. Chen, Y. Zheng, Z. Xue, C. Shu, W. Yuan, X. Zhang\* — 7442 – 7445

Highly Diastereoselective and Enantioselective Synthesis of  $\alpha$ -Hydroxy  $\beta$ -Amino Acid Derivatives: Lewis Base Catalyzed Hydrosilylation of  $\alpha$ -Acetoxy  $\beta$ -Enamino Esters



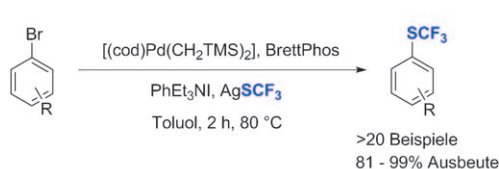
**Hoch konzentriert:** Die Titelreaktion liefert einen seltenen Typ von 15-gliedrigem Polyethermakrocyclus in bis zu 84% Ausbeute ( $\text{R}^1$  = Alkyl, Alkoxy, O-Allyl,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ;  $\text{R}^2$  = Alkyl, Ph;  $\text{R}^3$  = H, Me,

Et). Diese templatfreie Makrocyclisierung wird im Eintopfverfahren unter hohen Konzentrationen ausgeführt und vermeidet die sonst übliche Polymerisation.

## Synthesemethoden

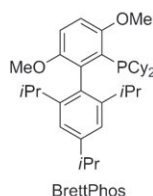
D. Rix, R. Ballesteros-Garrido, W. Zeghida, C. Besnard, J. Lacour\* — 7446 – 7449

Macrocyclization of Oxetane Building Blocks with Diazocarbonyl Derivatives under Rhodium(II) Catalysis



**Gute bis ausgezeichnete Ausbeuten** an Aryl(trifluormethyl)sulfiden, einer wichtigen Verbindungsklasse im Bereich sowohl der Pharmaka als auch der Agrochemikalien, lassen sich unter milden Bedingungen

gen mithilfe der Pd-katalysierten Reaktion von Arylbromiden mit einem Trifluormethylthiolat-Nucleophil erreichen (siehe Schema).



## C-S-Kupplung

G. Teverovskiy, D. S. Surry, S. L. Buchwald\* — 7450 – 7452

Pd-Catalyzed Synthesis of  $\text{Ar}-\text{SCF}_3$  Compounds under Mild Conditions



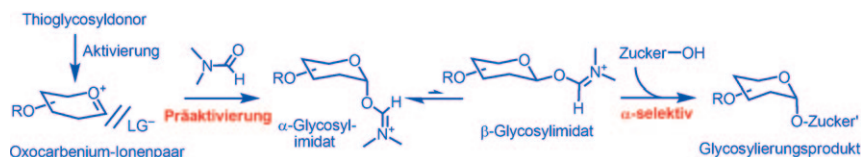


## Glycosylierung

S.-R. Lu, Y.-H. Lai, J.-H. Chen, C.-Y. Liu,  
K.-K. T. Mong\* 7453 – 7458



Dimethylformamide: An Unusual  
Glycosylation Modulator



**Eine einfache Lösung:** *N,N*-Dimethylformamid führt bei Glycosylierungen mit ausgezeichneter stereochemischer Selektivität zu den 1,2-*cis*-Glycosylierungsprodukten. Eine unkomplizierte hoch  $\alpha$ -stereoselektive Glycosylierung über eine

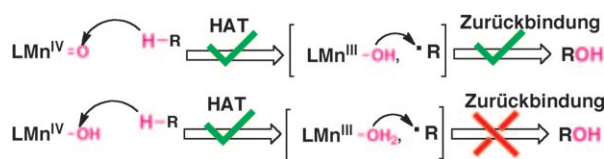
Präaktivierung (siehe Schema) sollte breit anwendbar und besonders nützlich für sequenzielle Glycosylierungen zum Aufbau von Oligosacchariden sein. LG = Abgangsgruppe.

## Oxidationen

S. Shi, Y. Wang, A. Xu, H. Wang, D. Zhu,  
S. B. Roy, T. A. Jackson, D. H. Busch,  
G. Yin\* 7459 – 7462



Distinct Reactivity Differences of Metal  
Oxo and Its Corresponding Hydroxo  
Moieties in Oxidations: Implications from  
a Manganese(IV) Complex Having  
Dihydroxide Ligand



**Die  $M^{n+}OH$ -Einheit** in einem Mangan(IV)-Komplex hat ein stärkeres Elektronentransfervermögen als die  $M^{n+}=O$ -Einheit. Eine  $M^{n+}=O$ -Einheit kann ein Wasserstoffatom von einem Substrat abstrahieren und anschließend mit der OH-Gruppe des gebildeten  $M^{(n-1)+}OH$  an das nun

radikalische Substrat binden. Setzt man dagegen ein  $M^{n+}OH$ -Zentrum ein, so kann die reduzierte  $M^{(n-1)+}OH_2$ -Gruppe dieses Zurückbinden nicht eingehen (siehe Schema; HAT = Wasserstoffabstraktion).

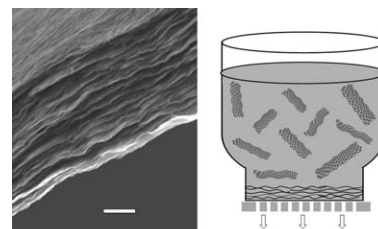
## Graphen-Hydrogele

X. Yang, L. Qiu, C. Cheng, Y. Wu, Z.-F. Ma,  
D. Li\* 7463 – 7466



Ordered Gelation of Chemically Converted  
Graphene for Next-Generation  
Electroconductive Hydrogel Films

**Modifiziertes Graphen** kann sich an der Flüssig-fest-Grenzfläche in einen ausgerichteten leitfähigen Hydrogelfilm zusammenlagern. Dieser ungewöhnliche Prozess führt zu neuartigen Hydrogelen mit hoher elektrischer Leitfähigkeit, außergewöhnlicher mechanischer Stärke und Elastizität sowie anisotropem Antwortverhalten. Maßstab: 1  $\mu$ m.

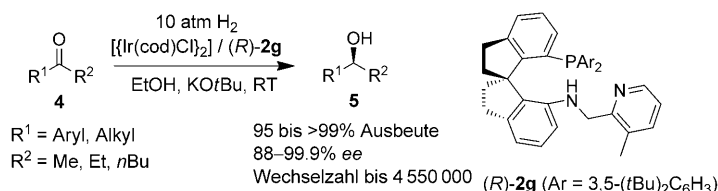


## Asymmetrische Hydrierungen

J.-H. Xie,\* X.-Y. Liu, J.-B. Xie, L.-X. Wang,  
Q.-L. Zhou\* 7467 – 7470

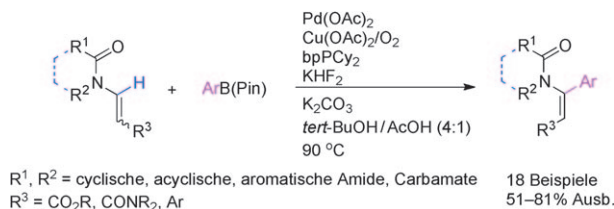


An Additional Coordination Group Leads  
to Extremely Efficient Chiral Iridium  
Catalysts for Asymmetric Hydrogenation  
of Ketones



**Zeit für einen Wechsel:** Ein effizienter chiraler Iridiumkatalysator, der einen dreizähligen Spiro-Aminophosphan-Liganden trägt, katalysiert asymmetrische

Hydrierungen von Ketonen mit exzellenten Enantioselektivitäten (bis 99.9% *ee*) und extrem hohen Wechselzahlen (bis 4 550 000).



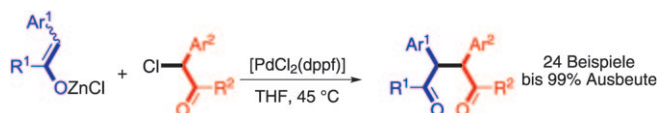
**Die Funktionalisierung von Enamiden**  
unter Heck-Bedingungen war bisher auf Enamide mit unsubstituierten Vinylgruppen beschränkt. Durch Einstellen der

Reaktionsparameter gelang nun die oxidative Heck-Kreuzkupplung unter Bildung hoch substituierter Enamide in guten bis exzellenten Ausbeuten (siehe Schema).

## Kreuzkupplung

Y. Liu, D. Li, C.-M. Park\* — 7471–7474

Stereoselective Synthesis of Highly Substituted Enamides by an Oxidative Heck Reaction



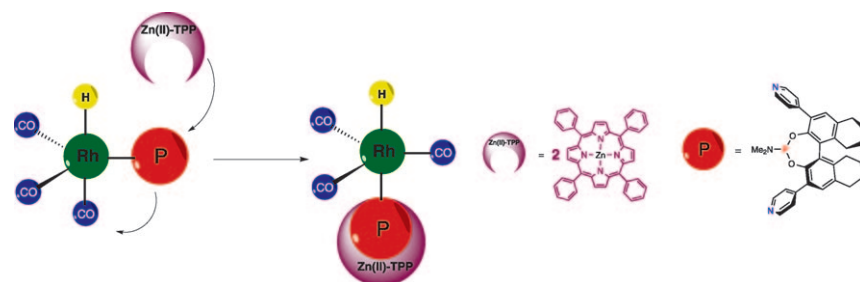
**Palladium kann's!** Eine neuartige palladiumkatalysierte Reaktion zwischen den sperrigen  $\alpha$ -Kohlenstoffzentren zweier Ketone ergab mit  $\alpha$ -Chlorketonen als Elektrophilen und Zinkketonenolaten als

Nucleophilen 2,3-Diaryl-1,4-diketone (siehe Schema). Auf diesem Weg sind sperrige 1,4-Diketone zugänglich, was ihn komplementär zu klassischen nucleophilen Substitutionsreaktionen macht.

## C-C-Kupplung

C. Liu, Y. Deng, J. Wang, Y. Yang, S. Tang, A. Lei\* — 7475–7479

Palladium-Catalyzed C–C Bond Formation To Construct 1,4-Diketones under Mild Conditions



**Die Koordinationsweise** eines einzähligen Phosphoroamiditliganden in einem Rhodiumkomplex kann durch eine einzigartige supramolekulare Pseudo-einkapselung von äquatorial zu axial

geändert werden (siehe Schema). Der axiale Komplex ist bei der schwierigen asymmetrischen Hydroformylierung interner Alkene aktiver und selektiver.

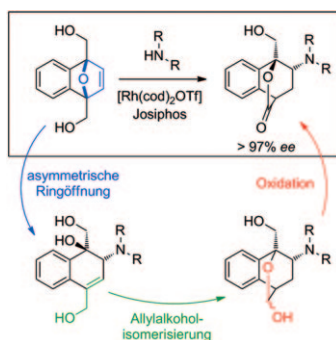
## Koordinationschemie

R. Bellini, S. H. Chikkali, G. Berthon-Gelloz,\* J. N. H. Reek\* — 7480–7483

Supramolecular Control of Ligand Coordination and Implications in Hydroformylation Reactions



**Ein Katalysator, drei Funktionen:** Eine neuartige Rh<sup>I</sup>-katalysierte asymmetrische Umwandlung substituierter oxabicyclischer Alkene zu bicyclischen [2.2.2]-Lactonen verläuft mit guten Ausbeuten (bis 78 %) und exzellenten Stereoselektivitäten (> 97% ee; siehe Schema; cod = 1,5-Cyclooctadien, Tf = Trifluormethansulfonyl). Mechanistischen Studien zufolge verläuft der Prozess über eine Rh-katalysierte asymmetrische Ringöffnung, Allylkoholisomerisierung und Oxidation.



## Dominoreaktionen

A. Boyer, M. Lautens\* — 7484–7487

Rhodium-Catalyzed Domino Enantioselective Synthesis of Bicyclo[2.2.2]lactones

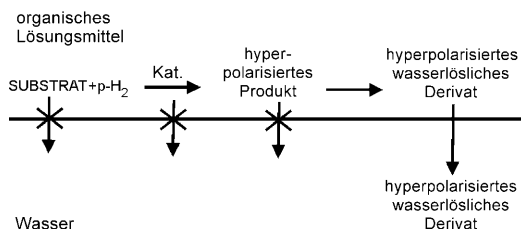


## Hyperpolarisierte Moleküle

F. Reineri, A. Viale, S. Ellena, T. Boi,  
V. Daniele, R. Gobetto,  
S. Aime\* ————— 7488 – 7491



Use of Labile Precursors for the Generation of Hyperpolarized Molecules from Hydrogenation with Parahydrogen and Aqueous-Phase Extraction



**Eine Hyperpolarisierung mithilfe von Parawasserstoff** kann effizienter sein, wenn man von einer Vorstufe ausgeht, die dann schnell in die gewünschte Sonde umgesetzt wird. Als Beispiel wurde  $[1-^{13}\text{C}]$ Succinat durch Hydrierung von

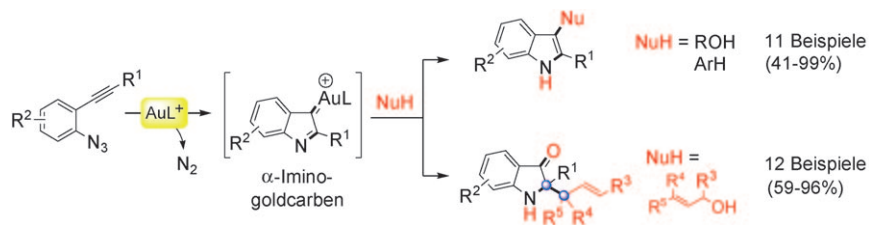
Maleinsäureanhydrid mit Parawasserstoff und anschließende Hydrolyse hergestellt. Bei diesem Verfahren kann außerdem ein Katalysator ohne Verlust an Polarisation entfernt werden.

## Homogene Goldkatalyse

A. Wetzel, F. Gagosz\* ————— 7492 – 7496



Gold-Catalyzed Transformation of 2-Alkynyl Arylazides: Efficient Access to the Valuable Pseudoindoxyl and Indolyl Frameworks



**Überraschung:** Eine Reihe funktionalisierter 2-Alkynylarylazide kann in Gegenwart eines Gold(I)-Komplexes in 3-substituierte Indole oder 2,2-disubstituierte Indolin-3-one überführt werden. Das intermediäre  $\alpha$ -Iminogoldcarben lässt

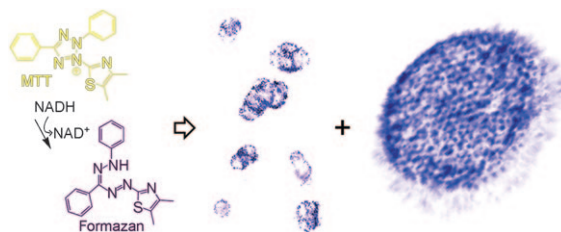
sich mit einer Vielzahl an Sauerstoff- und Arylnucleophilen abfangen. Die Struktur-motive der Produkte finden sich in zahlreichen biologisch aktiven Verbindungen und Naturstoffen.

## Bildgebung an Zellen

Y. Zhang, X. Cai, Y. Wang, C. Zhang, L. Li,  
S.-W. Choi, L. V. Wang,\*  
Y. Xia\* ————— 7497 – 7501



Noninvasive Photoacoustic Microscopy of Living Cells in Two and Three Dimensions through Enhancement by a Metabolite Dye

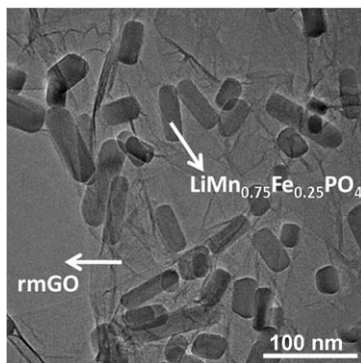


**Kontrastreich:** Ein neuer Typ von Kontrastmittel, 1-(4,5-Dimethyl-2-thiazolyl)-3,5-diphenylformazan (MTT-Formazan), dient zur zerstörungsfreien und ungiftigen Bildgebung an lebenden Zellen mit photoakustischer Mikroskopie (siehe

Bild). Der Mechanismus der Kontrastgebung ist universell und kann auf alle stoffwechselaktiven Zellen, einschließlich Stamm- und Tumorzellen, angewendet werden.



**Eine zweistufige Lösungsphasensynthese** ergab  $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ -Nanostäbe auf Graphen mit verbesserter elektrischer Leitfähigkeit (siehe Bild; rmGO = reduziertes, milde oxidiertes Graphenoxid). Die Nanostabmorphologie eignet sich ideal für eine schnelle  $\text{Li}^+$ -Diffusion entlang der kurzen radialen Richtung (20–30 nm) der Nanostäbe. Dies führt zu einer ultraschnellen Entladeleistung dieses Hybrid-Kathodenmaterials.



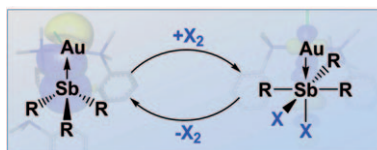
### Lithiumionenbatterien

H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, L. Cui, H. Sanchez Casalongue, Y. Li, G. Hong, Y. Cui,\* H. Dai\* — 7502 – 7506

$\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  Nanorods Grown on Graphene Sheets for Ultrahigh-Rate-Performance Lithium Ion Batteries



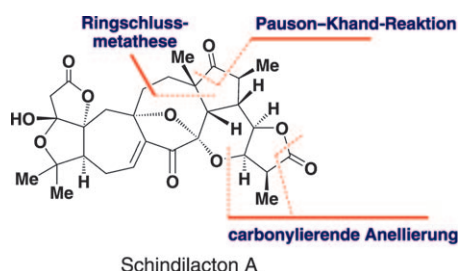
**Einfacher Richtungswechsel!** Die Zweielektronenoxidation einer neuartigen zweikernigen Stibin-Gold-Verbindung bewirkt eine Umpolung der dativen Sb-Au-Bindung von  $\text{Sb} \rightarrow \text{Au}$  im reduzierten zu  $\text{Sb} \leftarrow \text{Au}$  im oxidierten Zustand (siehe Schema). Dieser reversible Prozess kann durch die Addition/Eliminierung eines Halogenmoleküläquivalents ausgelöst werden.



### Reversible Umpolung

C. R. Wade, F. P. Gabbaï\* — 7507 – 7510

Two-Electron Redox Chemistry and Reversible Umpolung of a Gold–Antimony Bond



**Eine kurze Route** führt zur diastereoselektiven Totalsynthese von ( $\pm$ )-Schindilactone A. Schlüsselschritte sind eine Ringschlussmetathese, eine Thioharnstoff/Cobalt-katalysierte Pauson-Khand-

Reaktion und eine Thioharnstoff/Palladium-katalysierte carbonylierende Anellierung. Derivate von Schindilactone A sind ebenfalls zugänglich.

### Naturstoffe

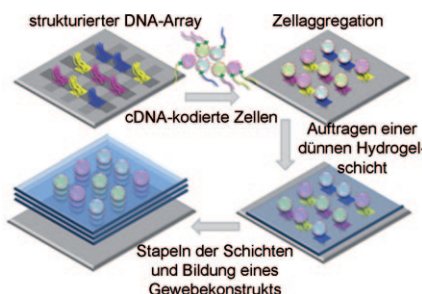
Q. Xiao, W.-W. Ren, Z.-X. Chen, T.-W. Sun, Y. Li, Q.-D. Ye, J.-X. Gong, F.-K. Meng, L. You, Y.-F. Liu, M.-Z. Zhao, L.-M. Xu, Z.-H. Shan, Y. Shi, Y. F. Tang,\* J.-H. Chen,\* Z. Yang\* — 7511 – 7515

Diastereoselective Total Synthesis of ( $\pm$ )-Schindilactone A



### Oberflächenchemie trifft Gewebezucht

**Ein neuartiger Ansatz zur Musterbildung auf Oberflächen** wurde zum Aufbau quadratischer DNA-Strukturen genutzt. In Kombination mit einer speziellen Methode der DNA-Kodierung lassen sich dichte Anordnungen von Einzelzellen erzeugen. Die Zellmuster können von der Substratoberfläche in dünne Hydrogelfilme übertragen werden, die sich zu Gewebekonstrukten stapeln lassen.



### Gewebezucht

U. Vermesh, O. Vermesh, J. Wang, G. A. Kwong, C. Ma, K. Hwang, J. R. Heath\* — 7516 – 7518

High-Density, Multiplexed Patterning of Cells at Single-Cell Resolution for Tissue Engineering and Other Applications



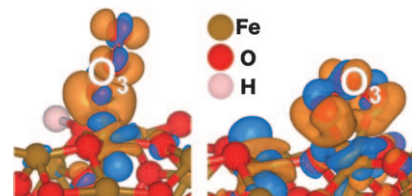
## Mesoporöse Materialien

T. Mathew,\* K. Suzuki,\* Y. Ikuta, Y. Nagai, N. Takahashi, H. Shinjoh — **7519–7522**



Mesoporous Ferrihydrite-Based Iron Oxide Nanoparticles as Highly Promising Materials for Ozone Removal

Die große Zahl ungesättigter Fe-Oberflächenzentren macht mesoporöses Zweiband-Ferrihydrit zu einem effektiven Fänger von  $O_3$ , das an drei- (Ladungstransfer von Blau zu Orange links im Bild) wie auch vierfach koordinierte Zentren adsorbieren kann (rechts). Von Vorteil für die gute Wechselwirkung mit  $O_3$  ist offenbar die weniger dichte Packung von Sauerstoff um die Fe-Positionen mit Elektronen, die stärker an den gut strukturierten Fe-3d-Zuständen dieser mesoporösen Eisenoxide lokalisiert sind.



DOI: 10.1002/ange.201104522

## 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.

Ausländische Studenten an deutschen Hochschulen – ein Thema schon vor hundert Jahren. Jegor Bronn (über den in der Deutschen Biographie Interessantes zu finden ist) nennt als Auslöser seiner Betrachtungen unter dem Titel *Ist das Studium der Ausländer an deutschen Hochschulen zu bekämpfen?* einen Widerspruch: Der Verein Deutscher Maschinenfabriken habe beschlossen, „für Heranziehung chinesischer Studenten nach Deutschland und ev. für Gründung deutscher technischer Schulen in China zu sorgen, um deutschen Fabrikaten in Ostasien größeren Absatz zu sichern“, während sich bei Versammlungen des Vereins deutscher Chemiker die Hochschule mit dem höchsten Ausländeranteil für „dieses Malheur“ entschuldigen müsse. Eine sicherlich nach wie vor gültige Feststellung von Bronn ist: „Nun kann es für kein auf Export angewiesenes Land, und daher auch für Deutschland nicht, gleichgültig sein, ob es draußen Sympathien findet oder nicht, und

die einzige Möglichkeit, die es hat, um zu zeigen, daß es wirklich besser ist, als sein Ruf, besteht darin, den Ausländern Gelegenheit zu geben, es von seinen besten Seiten kennen zu lernen.“ Einen Alternativweg, Deutschlands gute Seiten bekannt zu machen, beschritten in diesem Frühjahr die Gesellschaft Deutscher Chemiker und die Redaktion der *Angewandten Chemie*, indem sie zwei hochkarätige eintägige Symposien in Tokio und Beijing organisierten.

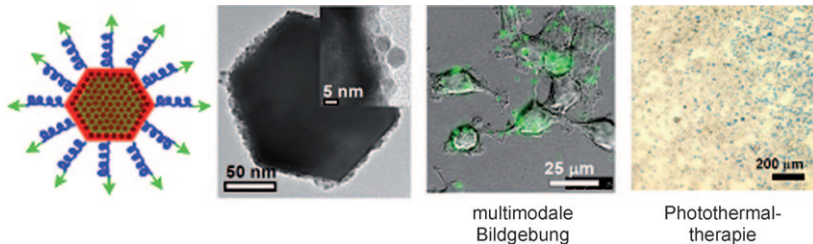
[Lesen Sie mehr in Heft 31/1911](#)

Kautschuk und Kautschukersatzstoffe sind das Thema von Prof. Dr. A. Klages, der die damals noch wenig erfolgreichen Versuche diskutiert, zum einen Isopren anders als durch Destillation von Kautschuk herzustellen und zum anderen seine vollständige Polymerisation zu

Produkten zu erreichen, deren Vulkanisierung Gummis mit ähnlich guten Eigenschaften wie Naturkautschuk liefert.

Beim Beitrag von K. Pietrusky über Öl zur Verfeuerung in den USA verblüfft vor allem der Vergleich mit heute. Für 1909 gibt er einen Gesamtverbrauch von rund 196 Mio „Faß (zu 159 L)“ an, der damals noch ausschließlich aus einheimischen Quellen gedeckt wurde. Dagegen wurden 2010 in den USA ca. 2494 Mio Barrel Rohöl gefördert, und trotzdem reichen diese Mengen den USA schon lange nicht mehr – 2008 etwa verbrauchten sie rund 6643 Mio Barrel –, obwohl die größten Konsumenten von Rohöl für Heizzwecke Anfang des 20. Jahrhunderts, die Eisenbahnen und die Dampfschiffe, keine nennenswerte Rolle mehr spielen.

[Lesen Sie mehr in Heft 32/1911](#)



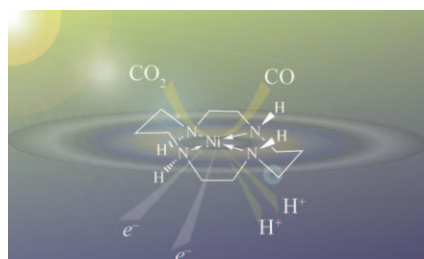
**Alleskönner:** Multifunktionelle Nanopartikel (MFNP) aus einem aufkonvertierenden Nanopartikel (grün, für Upconversion-Lumineszenz), einer Schicht von Eisenoxid-Nanopartikeln (schwarz, für Magnetresonanz) und einer Goldhülle

(rot, für Lichtstreuung) eignen sich für die multimodale Bildgebung von Zellen in vitro. Die Lichtabsorption der MFNPs im Nahinfrarot-Bereich ermöglicht überdies die photothermische Zerstörung von Krebszellen.

### Multifunktionelle Nanopartikel

L. Cheng, K. Yang, Y. Li, J. Chen, C. Wang, M. Shao,\* S.-T. Lee, Z. Liu\* **7523 – 7528**

Facile Preparation of Multifunctional Upconversion Nanoprobes for Multimodal Imaging and Dual-Targeted Photothermal Therapy



**Mehr als ein Solvens:** CO<sub>2</sub> wurde unter überkritischen Bedingungen in einem Zweiphasensystem aus Wasser und überkritischem CO<sub>2</sub> reduziert, wobei ein in der wässrigen Phase gelöster Katalysator Verwendung fand (siehe Bild). Die Phasengrenzen bieten ein geeignetes Reaktionsmedium, in dem Adsorption, CO<sub>2</sub>-Bindung und Protonierung von Intermediaten eng verbunden sind.

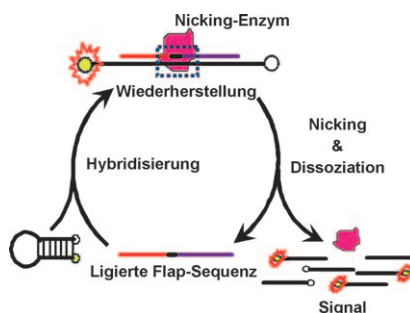
### Überkritisches CO<sub>2</sub>

M. A. Méndez, P. Voyame, H. H. Girault\* **7529 – 7532**

Interfacial Photoreduction of Supercritical CO<sub>2</sub> by an Aqueous Catalyst



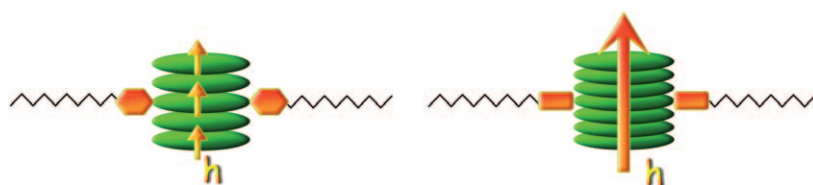
**Empfindliches Diagnosewerkzeug:** Eine kaskadische enzymatische Signalverstärkung (CESA) für den DNA-Nachweis wird in drei Stufen erreicht: invasive Signalverstärkung durch Afu-Endonuklease zur Erzeugung amplifizierter Flap-Sequenzen, Ligation der Flap-Sequenzen durch T4-Ligase zur Bildung einer Nicking-Stelle und Nicking-Reaktion durch die Nicking-Endonuklease zur Signalverstärkung (siehe Bild für den letzten Schritt). CESA erreicht eine Empfindlichkeit von 1 fM DNA.



### DNA-Nachweis

B. Zou, Y. Ma, H. Wu, G. Zhou\* **7533 – 7536**

Ultrasensitive DNA Detection by Cascade Enzymatic Signal Amplification Based on Afu Flap Endonuclease Coupled with Nicking Endonuclease



**Die Stapelordnung** und der Abstand in columnaren Phasen triindolbasierter Flüssigkristalle werden durch einen Ethinyllinker (orangefarbene Stäbe im Bild) zwischen dem zentralen Triindolkern (grün) und den peripheren flexiblen

Ketten eines discotischen Mesogens festgelegt. Die Loch(h)-Beweglichkeit ist selbst bei nicht sehr kleinen Stapelabständen sehr hoch, und das konjugierte System ist nicht sonderlich ausgedehnt.

### Flüssigkristalle

E. M. García-Frutos, U. K. Pandey, R. Termine, A. Omenat, J. Barberá, J. L. Serrano, A. Golemme,\* B. Gómez-Lor\* **7537 – 7540**

High Charge Mobility in Discotic Liquid-Crystalline Triindoles: Just a Core Business?

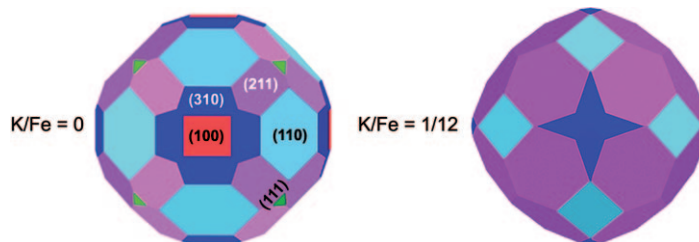


## Heterogene Katalyse

C.-F. Huo,\* B.-S. Wu, P. Gao, Y. Yang,  
Y.-W. Li, H. Jiao\* — 7541 – 7544



The Mechanism of Potassium Promoter:  
Enhancing the Stability of Active Surfaces



**Der Kaliumpromotor  $K_2O$**  modifiziert DFT-Rechnungen und Experimenten zufolge die kristallographische Orientierung in Katalysatoren zugunsten der Bildung von Fe-Kristalliten, die hoch aktive Flächen präsentieren (siehe Bild). Diese

Beobachtung zeigt die Wirkung von Promotoren in einem neuen Licht und könnte die Entwicklung effizienter Katalysatoren mit gewünschten Oberflächenstrukturen vorantreiben.

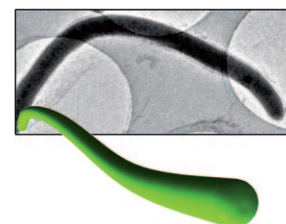
## Selbstorganisierte Nanodrähte

I. Böhm, K. Isenbügel, H. Ritter,\*  
R. Branscheid, U. Kolb — 7545 – 7547



Fluorescent Nanowires Self-Assembled  
through Host–Guest Interactions in  
Modified Calcein

**Selbstorganisierte Nanodrähte** (siehe Bild), die in wässriger Lösung aus cyclodextrin- und adamantanmodifiziertem Calcein entstehen, werden mit einer Kombination aus Rasterelektronenmikroskopie, Laserrasterelektronenmikroskopie und Wärmestrom-Differenzkalorimetrie untersucht, wodurch die Stabilität und Widerstandsfähigkeit dieser Drähte bezüglich ihres Abbaus belegt wird.

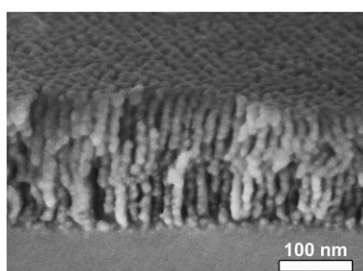


## Mesoporöse Filme

H. Oveisi, X. Jiang, M. Imura, Y. Nemoto,  
Y. Sakamoto, Y. Yamauchi\* — 7548 – 7551



A Mesoporous  $\gamma$ -Alumina Film with  
Vertical Mesoporosity: The Unusual  
Conversion from a  $Im\bar{3}m$  Mesostructure  
to Vertically Oriented  $\gamma$ -Alumina  
Nanowires



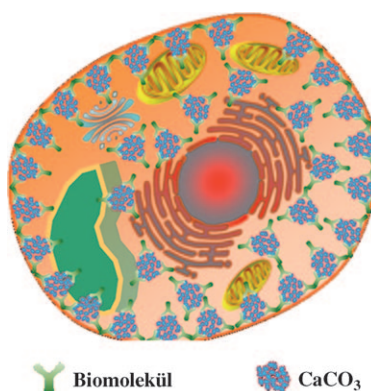
**In die richtige Richtung:** Nanodrähte aus  $\gamma$ -Aluminiumoxid, die aus einer käfigartigen  $Im\bar{3}m$ -Mesostruktur hervorgehen, zeigen eine einheitliche Mesoporosität, die vertikal zum Substrat ausgerichtet ist. Stabile  $\gamma$ -Aluminiumoxid-Filme mit vertikalen Mesoporen (siehe Bild) sind für eine Reihe von Anwendungen nützlich, z. B. als hochempfindliche Sensoren und hochreaktive Katalysatorträger.

## Biosynthese

X. M. Ma, H. F. Chen, L. Yang,\* K. Wang,  
Y. M. Guo, L. Yuan — 7552 – 7555

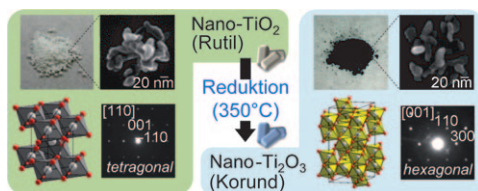


Construction and Potential Applications  
of a Functionalized Cell with an  
Intracellular Mineral Scaffold



**Die endogene Erzeugung** eines  $CaCO_3$ -Gerüsts in funktionalisierten Zellen ist das Resultat der Reaktion von zugesetzten  $Ca^{2+}$ -Ionen mit dem durch die Atmung erzeugten  $CO_2$  (siehe Bild). Die Zellen können als pH-empfindliche Tumortheraeutikaträger fungieren und die Zytotoxizität von Wirkstoffen durch deren verstärkte Aufnahme in Zellen erhöhen. Des Weiteren könnten sie zur Schwermetall-extraktion geeignet sein.





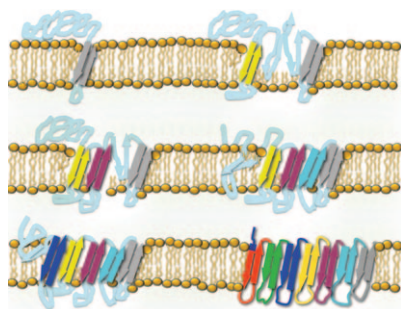
**Reduktion ohne Partikelwachstum:**  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel mit Korundstruktur wurden durch Reduktion von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln vom Rutiltyp mit  $\text{CaH}_2$ -Pulver bei einer niedrigen Temperatur von  $350^\circ\text{C}$  herge-

stellt. Die Morphologie des reduzierten Oxids ist die gleiche wie die der Vorstufe, obwohl die Kristallstruktur vom tetragonalen zum hexagonalen System wechselt (siehe Bild).

## Nanomaterialien

S. Tominaka,\* Y. Tsujimoto,\*  
Y. Matsushita, K. Yamaura — 7556–7559

Synthesis of Nanostructured Reduced Titanium Oxide: Crystal Structure Transformation Maintaining Nanomorphology

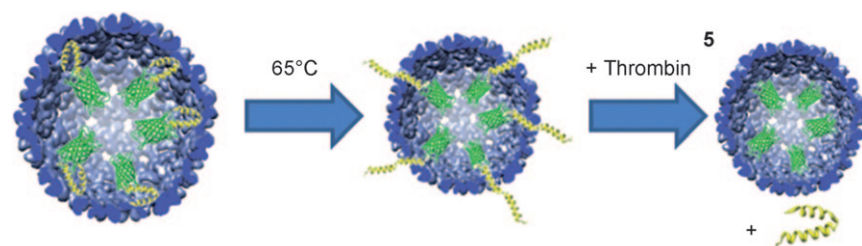


**Eine nach der anderen:** Mithilfe der Einzelmolekül-Rasterkraftspektroskopie wurde ein Außenmembranprotein mit  $\beta$ -Fass-Struktur in die native Lipidmembran gefaltet. Überraschenderweise falten die  $\beta$ -Stränge von OmpG aus *E. coli* nicht einzeln, sondern als  $\beta$ -Haarnadeln eine nach der anderen, bis das gesamte Protein gefaltet ist (siehe Bild). Dieser Mechanismus erweitert das Verständnis über derzeitige Faltungsmodelle von Proteinen mit  $\beta$ -Fass-Struktur.

## Membranproteine

M. Damaghi, S. Köster, C. A. Bippes,  
Ö. Yildiz, D. J. Müller\* — 7560–7562

One  $\beta$  Hairpin Follows the Other: Exploring Refolding Pathways and Kinetics of the Transmembrane  $\beta$ -Barrel Protein OmpG



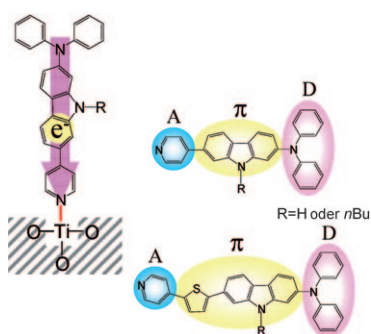
**Ein Gerüstprotein (SP)** vermittelt die Anordnung des *Salmonella-typhimurium*-Bakteriophagen P22 zu einem Kapsid unter Verkapselung des SP. Der Prozess wurde genutzt, um einen fluoreszierenden Proteingast (grün im Bild) mit einem Teil

des SP (gelb) zu verknüpfen, das dann als Templat für die Anordnung zum Kapsid wirkt. Erhitzen des Kapsids und Behandeln mit Thrombin setzen das SP, nicht aber den Gast frei.

## In-vivo-Verkapselung

A. O'Neil, C. Reichhardt, B. Johnson,  
P. E. Prevelige, T. Douglas\* — 7563–7566

Genetically Programmed In Vivo Packaging of Protein Cargo and Its Controlled Release from Bacteriophage P22



**Gut befestigt:** Die Photostromdichte und der Wirkungsgrad von Solarzellen auf der Basis Pyridin-haltiger,  $\pi$ -konjugierter Donor-Akzeptor(D- $\pi$ -A)-Farbstoffe (siehe Schema) übertreffen die Parameter herkömmlicher D- $\pi$ -A-Farbstoffsensibilisatoren mit Carboxygruppen als elektronenziehender Ankergruppe. Die Farbstoffe sind über eine koordinative Bindung zu den Lewis-sauren Zentren von  $\text{TiO}_2$  an der Oberfläche befestigt.

## Solarzellen

Y. Ooyama, S. Inoue, T. Nagano,  
K. Kushimoto, J. Ohshita, I. Imae,  
K. Komaguchi, Y. Harima\* — 7567–7571

Dye-Sensitized Solar Cells Based On Donor-Acceptor  $\pi$ -Conjugated Fluorescent Dyes with a Pyridine Ring as an Electron-Withdrawing Anchoring Group





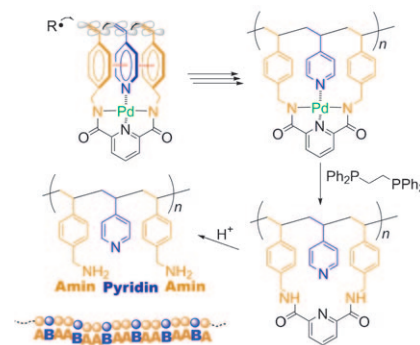
## Sequenzregulierte Polymere

Y. Hibi, M. Ouchi,\*  
M. Sawamoto\* ————— 7572–7575



Sequence-Regulated Radical Polymerization with a Metal-Templated Monomer: Repetitive ABA Sequence by Double Cyclopolymerization

**Doppelt hält besser:** Sich periodisch wiederholende ABA-Sequenzen in Copolymeren wurden mit einem monomeren Palladium-Templat erhalten. Wichtig für die Polymerisation waren  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen aromatischen Seitengruppen, um drei Vinylgruppen gezielt anzuordnen (siehe Bild). Aufgrund dieser Wechselwirkungen war doppelte Cyclopolymerisation am monomeren Palladium-Templat möglich. Entfernen des Templats ergab sequenzregulierte Copolymere.

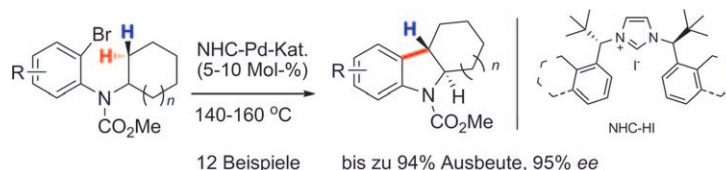


## C-H-Aktivierung

M. Nakanishi, D. Katayev, C. Besnard,  
E. P. Kündig\* ————— 7576–7579



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



**Selektivität bei hohen Temperaturen:** Sperrige, thermisch stabile, chirale Palladiumkomplexe, die aus N-heterocyclischen Carbenen (NHCs, siehe Bild) erzeugt wurden, wurden in der Synthese von hoch enantiomerenangereicherten

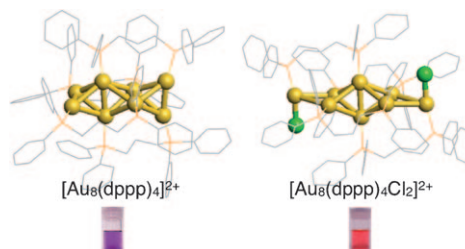
*trans*-anellierten Indolinen eingesetzt. Bemerkenswerterweise findet die Reaktion bei erhöhten Temperaturen mit ausgezeichneter asymmetrischer Erkennung einer enantiotopen C-H-Bindung in einer nichtaktivierten Methylenheit statt.

## Goldcluster

Y. Kamei, Y. Shichibu,  
K. Konishi\* ————— 7580–7583



Generation of Small Gold Clusters with Unique Geometries through Cluster-to-Cluster Transformations: Octanuclear Clusters with Edge-sharing Gold Tetrahedron Motifs



**Des Pudels Kern:** Ein Postsyntheseansatz mit einem Diphosphanliganden lieferte zwei Au<sub>8</sub>-Cluster mit einzigartigen Kerngeometrien, die auf kantenverknüpften Gold-Tetraedern basieren (siehe Bild).

Obwohl die Kerne der Cluster isomer sind, unterscheiden sich die Cluster in der Farbe und den optischen Eigenschaften, wofür die Kerngeometrien als Ursache identifiziert wurden.



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)

# Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?  
... Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren,  
Verkaufsrepräsentanten ...

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

## Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65, Fax: 0 62 01 – 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

## Service

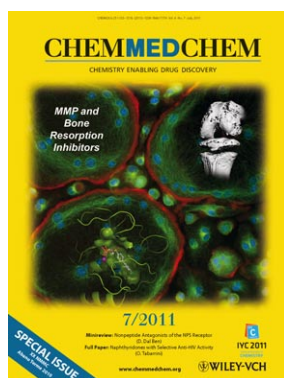
Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften  
der Angewandten \_\_\_\_\_ 7352 – 7354

Vorschau \_\_\_\_\_ 7585

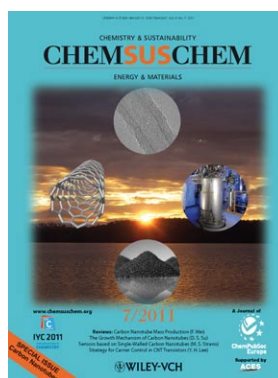
## Weitere Informationen zu:



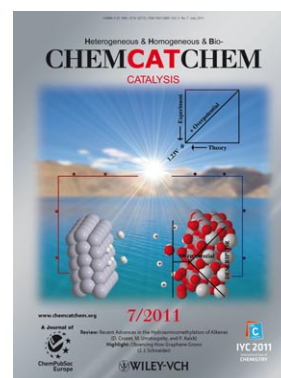
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



[www.chemmedchem.org](http://www.chemmedchem.org)



[www.chemsuschem.org](http://www.chemsuschem.org)



[www.chemcatchem.org](http://www.chemcatchem.org)