



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**

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**

## Editorial



Die Bedeutung der Chemie für die Zukunft der Pharmaindustrie

H. Wild,\* D. Heimbach,  
C. Huwe \_\_\_\_\_ 7590–7592

## Autoren-Profil



„Das größte Problem, dem Wissenschaftler gegenüberstehen, ist absichtlicher wissenschaftlicher Analphabetismus.  
Wenn ich nicht Wissenschaftler wäre, wäre ich leitender Bibliothekar (Jorge de Burgos in Umberto Eco's „Der Name der Rose“) ...“  
Dies und mehr von und über Emmanuel Lacôte finden Sie auf Seite 7612.

Emmanuel Lacôte \_\_\_\_\_ 7609

## Bücher

Vom Mikrofilm zur Wissensmaschine

Michael Buckland

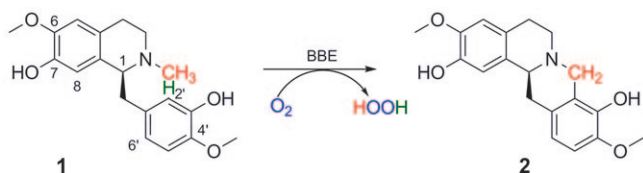
rezensiert von H. Hennig \_\_\_\_\_ 7613

## Highlights

### Enzyme

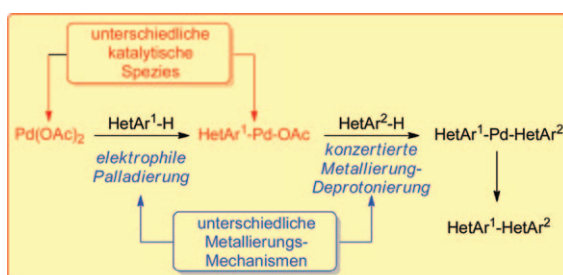
J. E. Vick,  
C. Schmidt-Dannert\* — 7614–7617

Neue Enzymwerkzeuge für die Biokatalyse



**Talentierte:** Das Spektrum der Enzymreaktivität wird ständig durch Enzyme mit neuartigen katalytischen Fähigkeiten erweitert, wie das Berberin-Brücken-Enzym (BBE) veranschaulicht. Bioaktive Analoga

von **2** konnten mithilfe von BBE aus Analoga von **1** hergestellt werden. Solche neuartigen Enzyme lassen auf eine einfache Synthese potenziell nützlicher nicht-natürlicher Stoffe hoffen.



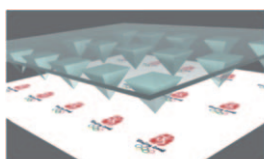
### Oxidative Kreuzkupplungen

X. Bugaut, F. Glorius\* — 7618–7620

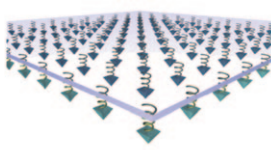
Palladium-katalysierte selektive dehydrierende Kreuzkupplung von Heteroarenen

**Eine hübsche Verbindung:** Zwei nicht eigens zu diesem Zweck funktionalisierte Heteroarene können durch Pd<sup>II</sup>-Katalyse effizient zu Biheteroarylen gekuppelt

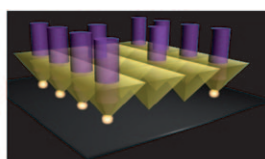
werden. Die Selektivität dieser Transformation kann dabei auf zwei mechanistisch unterschiedliche Metallierungsschritte zurückgeführt werden.



Polymerstiftlithographie



Hartspitzen-Weichfeder-Lithographie



Beam-Pen-Lithographie

**25 bzw. 30 Jahre** nach der Erfindung der Rasterkraft- und Rastersondenmikroskopie markieren auslegerlose Rastersondenlithographietechniken wie die Polymerstiftlithographie (siehe Bild) eine wichtige Stufe in der Entwicklung von

Molekulardrucktechniken. Mit diesen einfachen, robusten und preiswerten Methoden können nahezu beliebige nano- und mikroskalige Strukturen organischer und anorganischer Materialien auf Oberflächen erzeugt werden.

## Essays

### Oberflächenstrukturierung

L. R. Giam, C. A. Mirkin\* — 7622–7625

Molekulardrucken mit auslegerlosen Rastersondentechniken

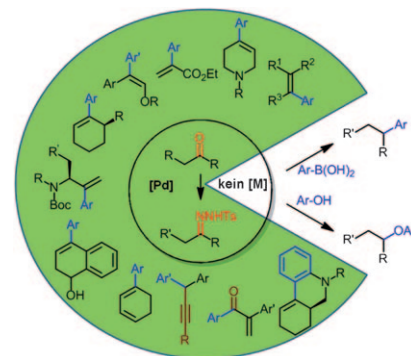
## Kurzaufsätze

### Kreuzkupplungen

J. Barluenga,\* C. Valdés\* — 7626 – 7640

Tosylhydrazone – neue Anwendungen klassischer Reagentien in palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen und metallfreien Umsetzungen

**Klassiker im neuen Gewand:** Die Untersuchung von Tosylhydrazonen – weit verbreiteten Zwischenverbindungen in der organischen Synthese – als Reaktionspartner in palladiumkatalysierten und metallfreien Kreuzkupplungsreaktionen führte zur Entdeckung effizienter C-C- und C-O-Bindungen. Die Reaktionen bieten neue Ansätze für ungewöhnliche Modifizierungen von Carbonylverbindungen (siehe Produktbeispiel; Ts = *p*-Toluolsulfonyl).



## Aufsätze

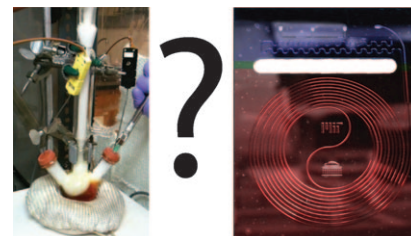
### Strömungschemie

R. L. Hartman, J. P. McMullen,  
K. F. Jensen\* — 7642 – 7661



Pro und contra Strömungsreaktoren in der Synthese

**Strömung oder Batch?** In der chemischen und pharmazeutischen Industrie gibt es Bestrebungen, Produktionsverfahren – wo immer möglich – vom Batchbetrieb auf kontinuierliche Verfahren umzustellen. Diese Entwicklung hat Auswirkungen auf die Synthesechemie jeglicher Größenskala, vom Labormaßstab bis hin zu großtechnischen Anlagen. Dieser Aufsatz diskutiert die Vor- und Nachteile von Batch-Reaktoren und Mikroströmungsreaktoren für die Durchführung chemischer Synthesen im Labor.



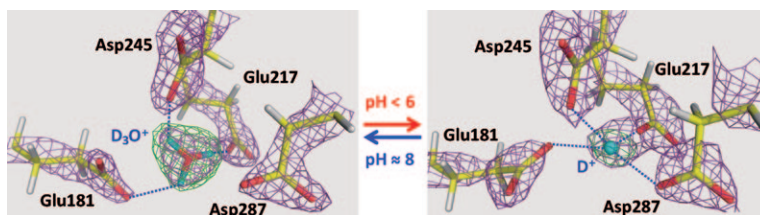
## Zuschriften

### Röntgen-/Neutronenkristallographie

A. Y. Kovalevsky,\* B. L. Hanson,  
S. A. Mason, T. Yoshida, S. Z. Fisher,  
M. Mustyakimov, V. T. Forsyth,  
M. P. Blakeley, D. A. Keen,  
P. Langan\* — 7662 – 7665

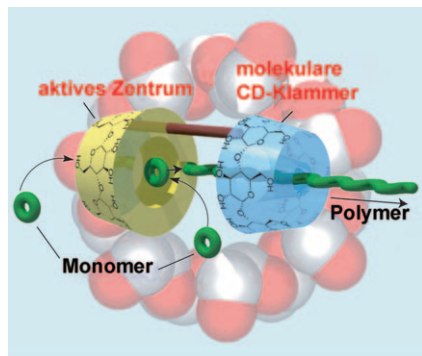


Identification of the Elusive Hydronium Ion Exchanging Roles with a Proton in an Enzyme at Lower pH Values



**Sichtbar für Neutronen:** Hydroniumionen wurden nie in Strukturen von Biomakromolekülen nachgewiesen, obwohl man stets angenommen hat, dass sie an biologischen Prozessen beteiligt sind. Durch Neutronen- und Röntgenkristallographie wurde nun ein Hydroniumion

gefunden, das mit Metall-Cofaktoren im aktiven Zentrum eines Enzyms wechselwirkt. Unter acideren Bedingungen wird das Hydroniumion zu einem Proton dehydriert, und das Bindungszentrum bricht zusammen (siehe Bild).

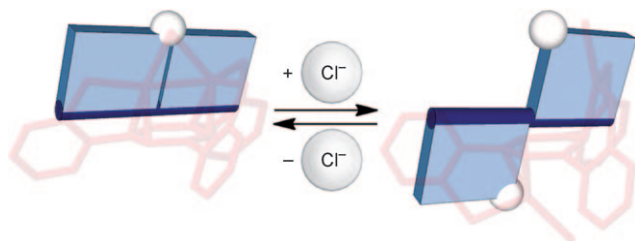


Mit **synthetischen Polymerasen**, die aus einem Cyclodextrin(CD)-Dimer bestehen, werden Polymere hohen Molekulargewichts aus cyclischen Estern ohne Lösungsmittel und Kokatalysator hergestellt. Eine CD-Einheit wird als molekulare Klammer am aktiven Zentrum eines supramolekularen Katalysators angebracht und führt dort die Polymerisation fort. Die andere CD-Einheit initiiert die ringöffnende Polymerisation (siehe Bild).

### Supramolekulare Katalyse

Y. Takashima, M. Osaki, Y. Ishimaru, H. Yamaguchi, A. Harada\* – **7666–7670**

Artificial Molecular Clamp: A Novel Device for Synthetic Polymerases



**Die Dinickel-Chlorid-Affaire:** Die Zugabe von Chlorid zu einem zweikernigen Tris-(phosphanylaryl)benzol-Nickel(I)-Komplex, der durch Metal-Aren-Wechselwirkungen stabilisiert ist, verursacht einen reversiblen Ni-Ni-Bindungsbruch, der

eine 180°-Drehung um eine Aryl-Aryl-Bindung auslöst (siehe Schema). Dabei dreht eine Dinickel-Chlorid-Einheit unter Spaltung und Bildung von Ni-P-Bindungen um das verbrückende Aren.

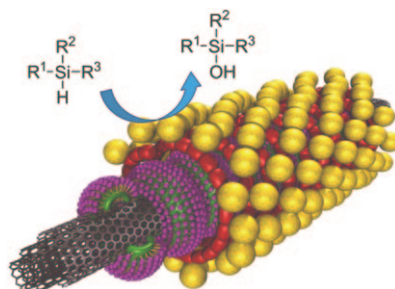
### Dinickelkomplexe

S. T. Chao, N. C. Lara, S. Lin, M. W. Day, T. Agapie\* – **7671–7674**

Reversible Halide-Modulated Nickel–Nickel Bond Cleavage: Metal–Metal Bonds as Design Elements for Molecular Devices



**Veredelte Nanoröhren:** Das erste nanoröhrenbasierte katalytische System für die Silan-Oxidation wird beschrieben (siehe Schema). Das wiederverwendbare Gold-Nanoröhren-Hybrid oxidiert unter milden Bedingungen sowohl Alkyl- als auch Arylsilane in hohen Ausbeuten und ist hinsichtlich Gesamteffizienz und Umsatzgrad anderen katalytischen Systemen überlegen.



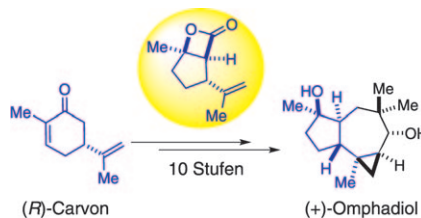
### Heterogene Katalyse

J. John, E. Gravel, A. Hagège, H. Li, T. Gacoin, E. Doris\* – **7675–7678**

Catalytic Oxidation of Silanes by Carbon Nanotube–Gold Nanohybrids



**Eine glatte Umwandlung** von (*R*)-Carvon in ein  $\beta$ -Lacton und dann in (+)-Omphadiol kennzeichnet die erste Totalsynthese dieses Sesquiterpens in 10 Stufen und 18% Gesamtausbeute. Alle sechs benachbarten Stereozentren wurden hoch diastereoselektiv eingeführt. Schlüsselschritte waren eine Nucleophil-vermittelte Aldollactonisierung, eine sequenzielle intra-/intermolekulare Eintopfalkylierung, eine Tandem-Olefinisomerisierung/RCM und eine Cyclopropanierung mit ungewöhnlicher Seitenselektivität.



### Totalsynthese

G. Liu, D. Romo\* – **7679–7682**

Total Synthesis of (+)-Omphadiol

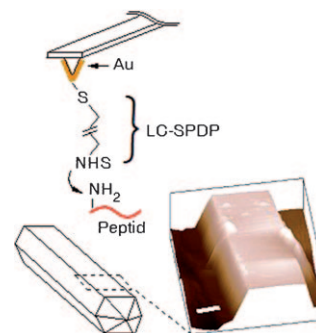
## Protein-Mineral-Wechselwirkungen

R. W. Friddle, K. Battle, V. Trubetskoy,  
J. Tao, E. A. Salter, J. Moradian-Oldak,  
J. J. De Yoreo,\*  
A. Wierzbicki\* ————— **7683 – 7687**



Single-Molecule Determination of the  
Face-Specific Adsorption of Amelogenin's  
C-Terminus on Hydroxyapatite

Mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops, die mit dem Protein Amelogenin (Amel) funktionalisiert ist, kann die Freie Energie der Bindung einzelner Amel-Moleküle an verschiedene Flächen von kristallinem Hydroxyapatit direkt bestimmt werden (siehe Bild). Die experimentellen Werte stimmen gut mit Ergebnissen aus Moleküldynamiksimulationen überein; somit konnten die Schlüsselwechselwirkungen für die flächenspezifische Bindung identifiziert werden.

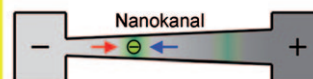
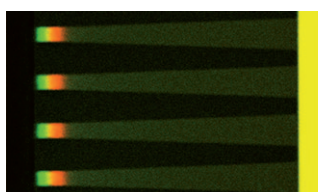


## Nanotechnologie

D. W. Inglis,\* E. M. Goldys,  
N. P. Calander ————— **7688 – 7692**



Simultaneous Concentration and  
Separation of Proteins in a Nanochannel



Die **Fokussierung** des Leitfähigkeitsgradienten in einem Nanokanal ermöglicht die gleichzeitige Trennung und Aufkonzentrierung von Proteinen ohne Temperaturgradient, Membran, Matrix, Ampholyten oder externe Pumpe. Die elektro-

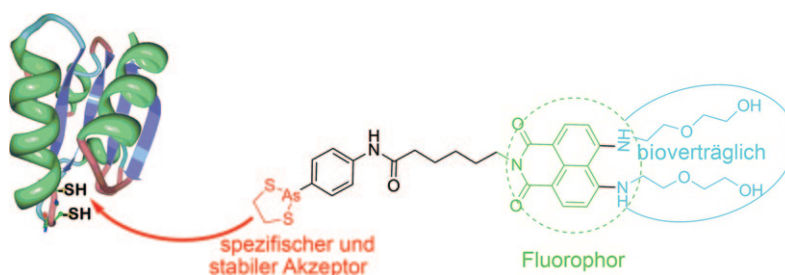
phoretische Kraft (siehe Bild, roter Pfeil), die die Seite mit niedriger Salzkonzentration (–) dominiert, bildet ein Gegengewicht zur elektroosmotischen Kraft (blau) auf der Seite mit hoher Salzkonzentration (+).

## Redoxproteomik

C. Huang, Q. Yin, W. Zhu,\* Y. Yang,\*  
X. Wang, X. Qian, Y. Xu\* — **7693 – 7698**



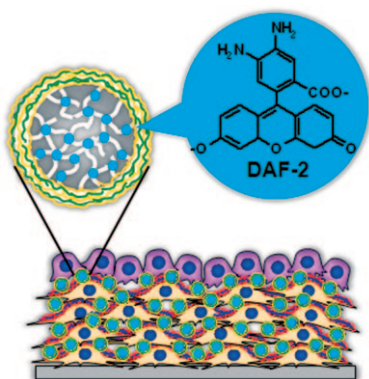
Highly Selective Fluorescent Probe for  
Vicinal-Dithiol-Containing Proteins and In  
Situ Imaging in Living Cells



**Direkter Ansatz:** Bei einem schnellen und spezifischen Nachweis für Proteine mit vicinalen Dithiolgruppen (VDPs) ermöglicht eine Fluoreszenzsonde (siehe Bild) eine direkte Fluoreszenzanalyse. In diesem Ansatz gelingt durch Fluoreszenz-

zpolarisation, Elektrophorese und direkte Bildgebung von VDPs deren nichtinvasive Verfolgung in vitro und in lebenden Zellen. Ferner erhält man einen Einblick in ihre mögliche Bedeutung für Zellfunktionen.



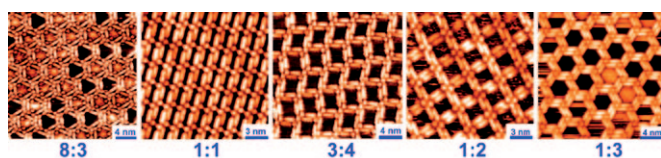


**Ein Modell tut es auch:** Eine 3D-Analyse der Stickstoffmonoxid(NO)-Diffusion in Blutgefäßen nach Wirkstoffstimulation wurde mithilfe von Arterienmodellen mit Sensorpartikeln für NO realisiert. Die Mengen und Diffusionslängen von NO, die mithilfe der fünfzähligen Modelle ermittelt wurden, waren nahezu gleich zu den In-vivo-Werten in Blutgefäßen. Die Methode ermöglicht den Einsatz von In-vitro-Tests von Gewebereaktionen anstelle von Tierexperimenten.

## Biosensoren

M. Matsusaki, S. Amemori, K. Kadowaki, M. Akashi\* — 7699–7703

Quantitative 3D Analysis of Nitric Oxide Diffusion in a 3D Artery Model Using Sensor Particles



Belegungsverhältnis TMA:BPBP

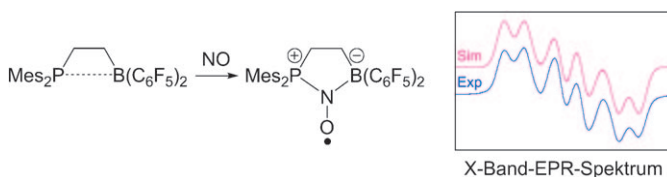
**Poren nach Wunsch:** Die Porengröße und -form (einschließlich „rechteckig“, dreieckig, tetragonal, rautenförmig, pentagonal und hexagonal) in binären molekularen porösen Netzwerken aus Trimesinsäure-

(TMA)- und 4,4'-Bis(4-pyridyl)biphenyl (BPBP)-Molekülen auf Au(111) lassen sich ganz einfach über das TMA/BPBP-Verhältnis einstellen (siehe Bild).

## Poröse Netzwerke

H. Liang, W. Sun, X. Jin, H. Li, J. Li, X. Hu,\* B. K. Teo,\* K. Wu\* — 7704–7708

Two-Dimensional Molecular Porous Networks Formed by Trimesic Acid and 4,4'-Bis(4-pyridyl)biphenyl on Au(111) through Hierarchical Hydrogen Bonds: Structural Systematics and Control of Nanopore Size and Shape



X-Band-EPR-Spektrum

**Mit NO gegen Frustration:** Das intramolekulare frustrierte Lewis-Paar (FLP) Mes<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> fängt NO unter Bildung des neuartigen N-Oxylradikals P/B-FLP-NO• ab (siehe Schema). Nach

der Koordination von NO an das FLP kann dieses H-Atome aus Cyclohexen und Ethylbenzol abspalten, was zu P/B-FLP-NOH und der O-funktionalisierten Spezies P/B-FLP-NOR führt.

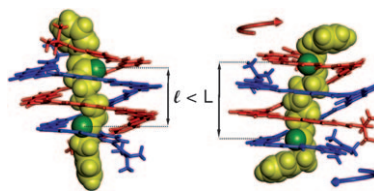
## Frustrierte Lewis-Paare

A. J. P. Cardenas, B. J. Culotta, T. H. Warren,\* S. Grimme,\* A. Stute, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker\* — 7709–7713

Capture of NO by a Frustrated Lewis Pair: A New Type of Persistent N-Oxyl Radical



**Eingewickelt:** Ein antiparalleles doppelhelicales aromatisches Oligoamid-Foldamer bindet stabförmige Gastspezies verschiedener Länge durch Umwinden (siehe Schema). Kristallstrukturanalysen der Wirt-Gast-Komplexe im Festkörper zeigen, dass die beiden Stränge eine Schraubenbewegung gegeneinander ausführen, um den Abstand zwischen Wasserstoffbrücken-Donoren an jeweils einem ihrer Enden so einzustellen, dass sie an Wasserstoffbrücken-Akzeptoren des Gastes binden können.



## Molekulare Maschinen

Y. Ferrand, Q. Gan, B. Kauffmann, H. Jiang,\* I. Huc\* — 7714–7717

Template-Induced Screw Motions within an Aromatic Amide Foldamer Double Helix

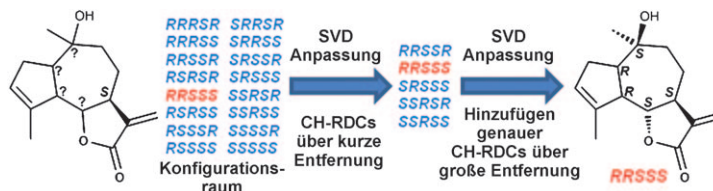


## NMR-Spektroskopie

P. Trigo-Mouriño, A. Navarro-Vázquez,  
J. Ying, R. R. Gil,\* A. Bax\* — 7718–7722



Structural Discrimination in Small Molecules by Accurate Measurement of Long-Range Proton–Carbon NMR Residual Dipolar Couplings



**Die genaue Bestimmung** von dipolaren CH-Restkopplungen (RDCs;  $^2D_{CH}$  und  $^3D_{CH}$ ) in einem selektiven  $J$ -skalierten HSQC-Experiment verbessert die Möglichkeiten der Strukturunterscheidung von niedermolekularen Verbindungen mit mehreren Stereozentren auf der Grund-

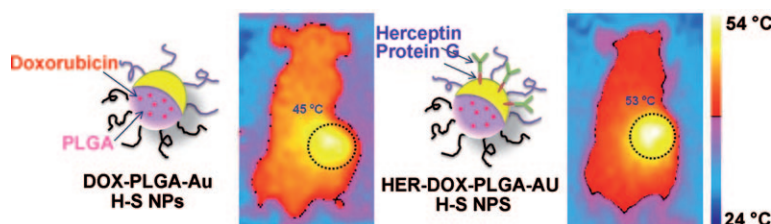
lage von RDCs deutlich. Die Anwendung dieses Ansatzes auf 10-Epi-8-desoxycumambrin B, einen tricyclischen Naturstoff mit fünf Stereozentren, wird vorgestellt (siehe Bild; SVD = „singular value decomposition“).

## Krebstherapeutika

S.-M. Lee, H. Park, J.-W. Choi, Y. N. Park,  
C.-O. Yun, K.-H. Yoo\* — 7723–7728



Multifunctional Nanoparticles for Targeted Chemophotothermal Treatment of Cancer Cells



**Aktive Teilnahme:** Der Wirkstofftransport zu Tumoren durch aktives Targeting mit Herceptin-konjugierten Doxorubicin-beladenen Poly(ethylenglycol)-Poly(lactid-co-glycolid)-Au-Halbschalenanopartikeln (HER-DOX-PLGA-Au H-S NPs) ist effektiver als passives Targeting mit den HER-

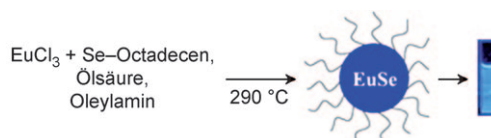
freien Partikeln (DOX-PLGA-Au H-S NPs). Demzufolge wurden mit dem hypothermischen HER-System bei NIR-Bestrahlung von Tumormäusen höhere intratumorale Temperaturen erreicht (siehe Bild).

## Funktionelle Nanokristalle

C. Wang, D. Zhang, L. Xu, Y. Jiang,  
F. Dong, B. Yang, K. Yu,\*  
Q. Lin\* — 7729–7733



A Simple Reducing Approach Using Amine To Give Dual Functional EuSe Nanocrystals and Morphological Tuning



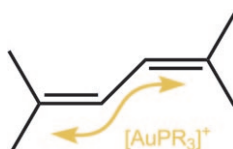
**Ein injektionsfreier Ansatz** unter Verwendung eines Amins als Reduktionsmittel liefert sphärische EuSe-Nanokristalle (EuSe-NCs) mit blauer Emission (Maximum bei 403 nm mit 2.8 % Quan-

tenausbeute) und einer magnetischen Koerzitivfeldstärke bei Raumtemperatur von 80.2 Oe. Auf einfache Weise lassen sich gezielt hohle, sphärische oder stabförmige NCs erhalten.



## Goldkationen

R. A. Sanguramath, T. N. Hooper,  
C. P. Butts, M. Green,\* J. E. McGrady,  
C. A. Russell\* — 7734–7737

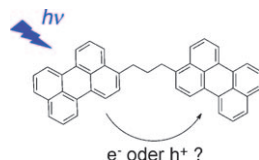


**Einfacher Platzwechsel:** Gold(I)-Kationen binden nur an eine Doppelbindung einer 1,3-Dieneinheit, können aber auf einem Weg mit geringer Aktivierungsenergie über das  $C_4$ -Gerüst gleiten. Doch die Bindungsart wird von Substituenten am Diengerüst beeinflusst, was auch zu deutlich höheren Barrieren für die Wanderung führt.



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

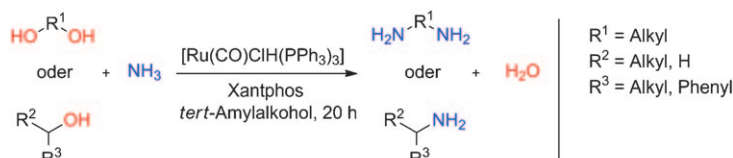
In **polgaren L6sungsmitteln** kommt es in einer 1,3-Bis(perylene)propan-Diade binnen weniger Pikosekunden zu einer lichtinduzierten Ladungstrennung unter Symmetriebruch. Polarisierte Transienten-Absorptionsmessungen zeigen, dass die Ladung dabei in zufälliger Richtung fließt, nur gesteuert durch Fluktuationen der L6sungsmittel-Orientierung in der Umgebung der Diade.



### Ultraschnelle dynamische Prozesse

V. Markovic, D. Villamaina, I. Barabanov, L. M. Lawson Daku, E. Vauthey\* — 7738 – 7740

Photoinduced Symmetry-Breaking Charge Separation: The Direction of the Charge Transfer



R<sup>1</sup> = Alkyl  
R<sup>2</sup> = Alkyl, H  
R<sup>3</sup> = Alkyl, Phenyl

### Katalytische Aminierung

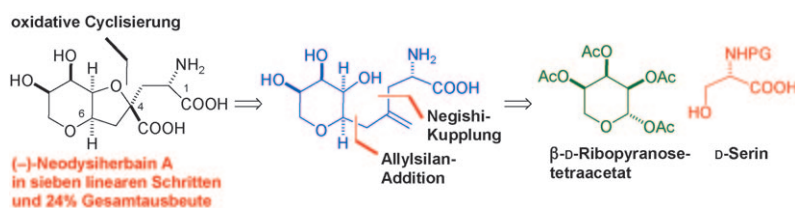
S. Imm, S. Bähn, M. Zhang, L. Neubert, H. Neumann, F. Klasovsky, J. Pfeffer, T. Haas, M. Beller\* — 7741 – 7745

Improved Ruthenium-Catalyzed Amination of Alcohols with Ammonia: Synthesis of Diamines and Amino Esters



**Aus O wird N:** Die erste homogen katalysierte Diaminierung primärer und sekundärer Dirole mit Ammoniak liefert die entsprechenden Diamine. Auch primäre und sekundäre Alkohole einschließlichs hydroxysubstituierter Ester

werden effizient in primäre Amine überführt. Dieses atomeffiziente und selektive Aminierungsverfahren läuft in einer Ammoniakatmosphäre ohne zusätzliche Wasserstoffquellen ab.



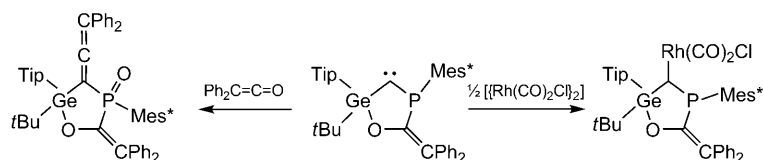
**Kurz und bündig:** Die Synthese der Titelverbindung gelang über eine nur siebenstufige lineare Reaktionssequenz in 24 % Gesamtausbeute (siehe Schema). Ausschlaggebend waren hierbei die faciale

Selektivität eines aus einer Ribopyranose abgeleiteten Oxocarbeniumions sowie eine Osmium-katalysierte oxidative Cyclisierung, die mit verschiedenen säurelabilen Gruppen verträglich war.

### Naturstoffe

T. J. Donohoe,\* P. C. M. Winship, M. R. Tatton, P. Szeto — 7746 – 7748

A Short and Efficient Synthesis of Neodysiherbaine A by Using Catalytic Oxidative Cyclization



**Ein hoch reaktives Phosphagermacarben** (PGeHC) wurde durch [3+2]-Cycloaddition zwischen dem Phosphagermacallen Tip(tBu)Ge=C=PMes\* (Tip = 2,4,6-Triisopropylphenyl; Mes\* = 2,4,6-Tris-*tert*-butyl-

phenyl) und Diphenylketen synthetisiert. Es bildet Komplexe mit [{Rh(CO)<sub>2</sub>Cl}]<sub>2</sub> und Me<sub>3</sub>P und geht eine Wittig-Reaktion mit Diphenylketen ein (siehe Schema).

### Carbene

D. Ghereg, S. Ladeira, N. Saffon, J. Escudié,\* H. Gornitzka\* — 7749 – 7752

Electronic Properties and Reactivity of an Isolable Phosphagermaheterocyclic Carbene



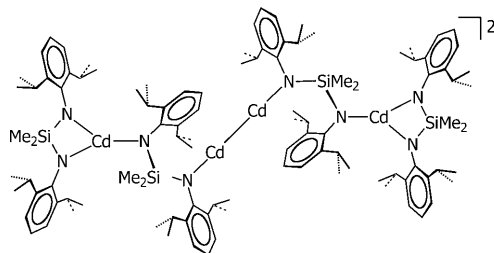


## Metall-Metall-Bindungen

D.-Y. Lu, J.-S. K. Yu, T.-S. Kuo, G.-H. Lee,  
Y. Wang, Y.-C. Tsai\* 7753–7757



Theory-Guided Experiments on the Mechanistic Elucidation of the Reduction of Dinuclear Zinc, Manganese, and Cadmium Complexes



**Zwei Dimangankomplexe mit Mn-Mn-Bindungen** sowie der gezeigte Tetracadmiumkomplex wurden durch Reduktion von  $[M_2\{\mu-\kappa^2\text{-Me}_2\text{Si(NDipp)}_2\}_2]$  ( $M = \text{Mn}$ ,  $\text{Cd}$ ;  $\text{Dipp} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) erhalten. Die

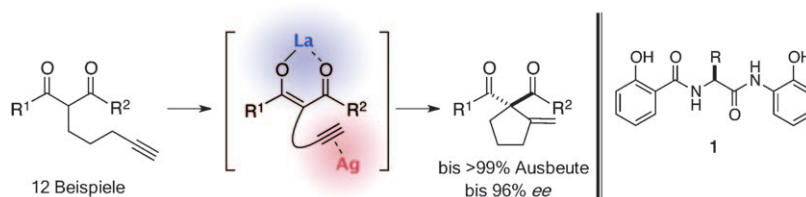
Strukturen der Komplexe stimmen mit berechneten Zwischenstufen der Reduktion von  $[\text{Zn}_2\{\mu-\kappa^2\text{-Me}_2\text{Si(NDipp)}_2\}_2]$  überein.

## Homogene Katalyse

A. Matsuzawa, T. Mashiko, N. Kumagai,\*  
M. Shibasaki\* 7758–7761



La/Ag Heterobimetallic Cooperative Catalysis: A Catalytic Asymmetric Conia-Ene Reaction



**Aufgabenteilung:** Durch Kooperation einer harten und einer weichen Lewis-Säure ( $\text{La}^{\text{III}}$  bzw.  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ) gelingt die gleichzeitige Aktivierung von 1,3-Dicarbonyl- und Alkylgruppen für eine intramolekulare

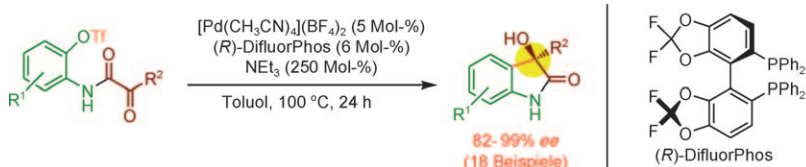
Cyclisierung zu enantiomerenangereicherten Cyclopentan-Derivaten (siehe Schema). Ein weiterer Bestandteil des Katalysatorsystems ist der Ligand **1** mit Amid-Rückgrat.

## Asymmetrische Katalyse

L. Yin, M. Kanai,\*  
M. Shibasaki\* 7762–7765



A Facile Pathway to Enantiomerically Enriched 3-Hydroxy-2-Oxindoles: Asymmetric Intramolecular Arylation of  $\alpha$ -Keto Amides Catalyzed by a Palladium-DifluorPhos Complex



**Am Metall gespart:** Die erste katalytische enantioselektive intramolekulare Arylübertragung von Aryltriflaten auf Ketone (siehe Schema;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{aromatische}$

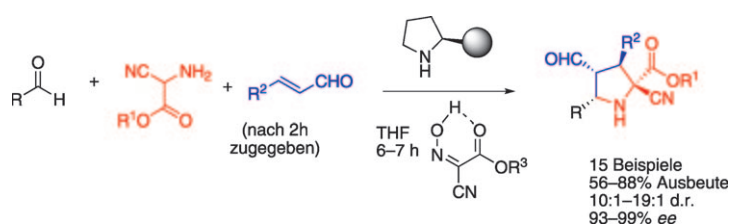
und aliphatische Reste) geht von leicht zugänglichen (schutzgruppenfreien) und stabilen Substraten aus und benötigt keine stöchiometrischen Metallmengen.

## Mehrkomponentenreaktionen

S. Lin, L. Deiana, G.-L. Zhao, J. Sun,  
A. Córdova\* 7766–7772

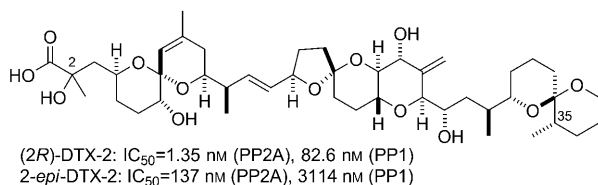


Dynamic One-Pot Three-Component Catalytic Asymmetric Transformation by Combination of Hydrogen-Bond-Donating and Amine Catalysts



**Ganz schön dynamisch:** Die erste dynamische asymmetrische Umsetzung dreier Komponenten (Aldehyde, geschützte  $\alpha$ -Cyanglycinester und Enale) in einem Eintopfprozess unter Katalyse durch einen einfachen Wasserstoffbrückendonator und

ein chirales Amin wird vorgestellt. Mehrfach substituierte Prolinderivate mit quartären Stereozentren in  $\alpha$ -Stellung wurden hoch *endo*-, diastereo- und enantioselektiv synthetisiert (93–99% ee).



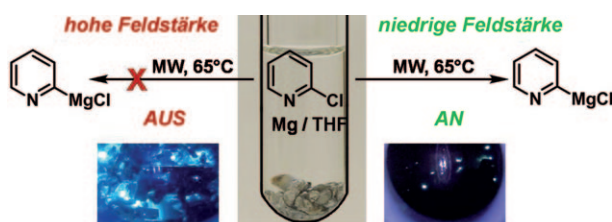
Die ersten Totalsynthesen der Titelverbindungen nutzten einen neuartigen Aufbau der Einheiten C1–C14 und C28–C38 mit einer unerwarteten Diastereoselektivität der asymmetrischen Sharpless-Dihydroxylierung eines

C1=C2-Alkens. 2-*epi*-DTX-2 erwies sich bei der PPase-Inhibierung als mindestens ein bis zwei Größenordnungen weniger effektiv als DTX-2, was auf eine entscheidende Rolle der C2-Konfiguration in DTX-2 hinweist (siehe Bild).

### Naturstoffsynthese

Y. Pang, C. Fang, M. J. Twiner, C. O. Miles, C. J. Forsyth\* 7773–7777

Total Synthesis of Dinophysistoxin-2 and 2-*epi*-Dinophysistoxin-2 and Their PPase Inhibition



Es ist die Feldstärke, nicht die Temperatur! Das Wechseln der elektrischen Feldstärke in einem Mikrowellenexperiment kann das Ergebnis der Reaktion völlig verändern. Betrachtet wird die Bildung des Grignard-Reagens aus Mg-Metall und Arylhalogeniden: Während eine niedrige

Feldstärke den Initiationschritt beschleunigt, wird bei hoher Feldstärke bei gleicher Temperatur die Mg-Insertion unterdrückt, und es kommt zu Lösungsmittelzersehung und Passivierung des Mg-Metalls (siehe Schema).

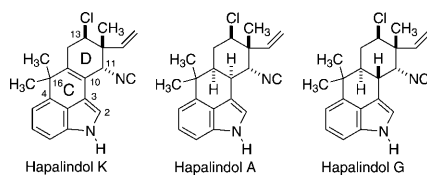
### Mikrowellenchemie

B. Gutmann, A. M. Schwan, B. Reichart, C. Gspan, F. Hofer, C. O. Kappe\* 7778–7782

Activation and Deactivation of a Chemical Transformation by an Electromagnetic Field: Evidence for Specific Microwave Effects in the Formation of Grignard Reagents



**Gemeinsamer Ansatz:** Durch die Synthese eines Neopentylchlorids als gemeinsamer Stammverbindung wird die Herstellung der Titelverbindungen über kurze Routen ermöglicht. Schlüsselschritte sind hierbei die sequenzielle elektrophile aromatische Substitution von Indol sowie eine regio- und diastereoselektive intramolekulare Diels-Alder-Cycloaddition. Die Isonitrilfunktion wird durch eine stereoselektive Ritter-Reaktion und Dehydratisierung eingeführt.



### Naturstoffe

A. Chandra, J. N. Johnston\* 7783–7786

Total Synthesis of the Chlorine-Containing Hapalindoles K, A, and G

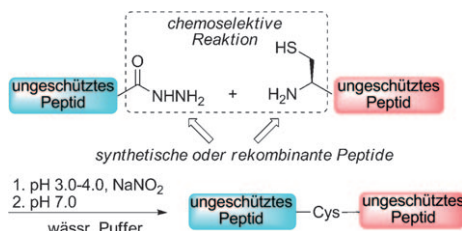


## Chemische Proteinsynthese

G.-M. Fang, Y.-M. Li, F. Shen, Y.-C. Huang,  
J.-B. Li, Y. Lin, H.-K. Cui,  
L. Liu\* 7787–7791



Protein Chemical Synthesis by Ligation of  
Peptide Hydrazides



**Der pH-Wert bestimmt die Selektivität:**  
Die Ligation von Peptidhydraziden  
ergänzt als neues Verfahren der chemi-  
schen Proteinsynthese die native chemi-  
sche Ligation. Peptidhydrazid-Reagentien

könnten sich als lange gesuchtes Äquiva-  
lent zu dem „Thioester-Synthon“ erwei-  
sen, das unter den Bedingungen der  
nativen chemischen Ligation beständig  
ist.

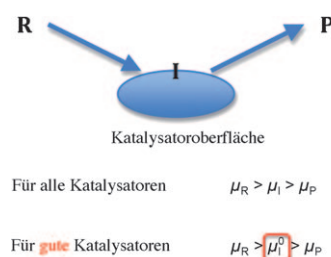
## Heterogene Katalyse

J. Cheng,\* P. Hu\* 7792–7796



Theory of the Kinetics of Chemical  
Potentials in Heterogeneous Catalysis

**Einfach und leistungsfähig:** Die Reakti-  
onskinetik an Oberflächen heterogener  
Katalysatoren wird unter Einbeziehung  
der chemischen Potentiale neu formuliert.  
Anhand dieses Formelismus wird ein  
Ansatz zur Katalysatorsuche aufgestellt,  
der ohne aufwendige Berechnungen der  
Reaktionsbarrieren und detaillierte kinesi-  
sche Analysen auskommt (siehe Bild;  
R = Reaktant, I = Oberflächenintermediat,  
P = Produkt,  $\mu^\circ$  = chemisches Standard-  
potential).

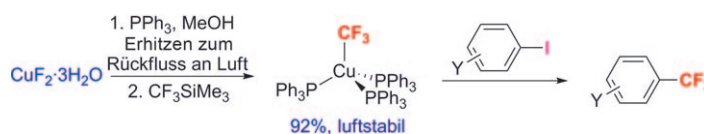


## Trifluormethylierungen

O. A. Tomashenko, E. C. Escudero-Adán,  
M. Martínez Belmonte,  
V. V. Grushin\* 7797–7801



Simple, Stable, and Easily Accessible Well-  
Defined  $\text{CuCF}_3$  Aromatic  
Trifluoromethylating Agents



**Gib mir ein F:**  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cu}(\text{CF}_3)]$  (siehe  
Schema), ein seltenes gut definiertes  
Kupfer(I)-Trifluormethylierungsagens, ist  
außerordentlich einfach in über 90 %  
Ausbeute zugänglich, im festen Zustand

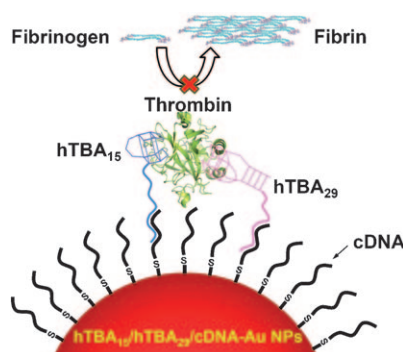
luftstabil und lange lagerbar. Außerdem  
eignet es sich als Ausgangsmaterial für  
die Synthese anderer  $\text{CuCF}_3$ -Komplexe wie  
 $[(\text{phen})\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{CF}_3)]$ .

## Nanopartikel als Antikoagulantien

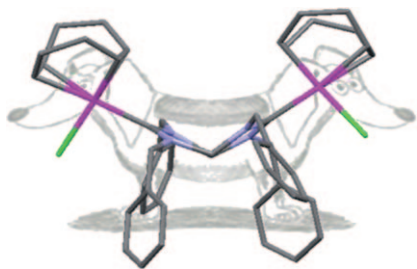
Y.-C. Shiang, C.-L. Hsu, C.-C. Huang,\*  
H.-T. Chang\* 7802–7807



Gold Nanoparticles Presenting  
Hybridized Self-Assembled Aptamers  
That Exhibit Enhanced Inhibition of  
Thrombin



**Die DNA-Hybridisierung** Thrombin-bin-  
dender Aptamere (TBAs) unter Bildung  
einer selbstorganisierten Monoschicht  
von Goldnanopartikeln (Au-NPs) wurde  
genutzt, um die Koagulationswirkung von  
Thrombin zu steuern. Die hTBA<sub>15</sub>/hTBA<sub>29</sub>/  
cDNA-Au-NPs konnten die hTBA<sub>15</sub>- und  
hTBA<sub>29</sub>-Einheiten in geeignetem Abstand  
und passender Orientierung binden,  
sodass sie stark mit Thrombin wechsel-  
wirken und die Koagulation extrem  
hemmen können.

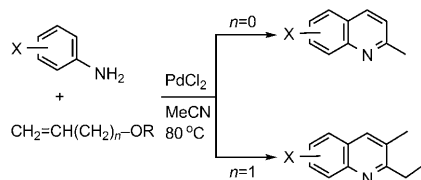


**Zweiköpfige Carbene:** Komplexe von N-heterocyclischen Carbenen mit Rhodium und Iridium wurden durch die doppelte C-H-Aktivierung von CH<sub>2</sub>-Gruppen in N-Heterocyclen erhalten (siehe Struktur; C grau, N blau, Cl grün, Ir pink). Diese Reaktion bietet einen nützlichen Ansatz zur Herstellung neuartiger Carbenliganden.

### N-Heterocyclische Carbene

A. Prades, M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris\* 7808–7811

Double C–H Bond Activation of C(sp<sup>3</sup>)H<sub>2</sub> Groups for the Preparation of Complexes with Back-to-Back Bisimidazolinylidenes



**Vielfalt:** Substituierte 2-Alkylchinoline werden durch einen generellen und effizienten Ansatz unter milden Reaktionsbedingungen zugänglich gemacht. Grundlage für die einstufige Synthese sind die in einem Reaktionsschritt ablaufenden C–N- und C–C-Bindungsknüpfungen mit anschließender Palladium-katalysierter Aromatisierung.

### Synthesemethoden

Y. Matsubara,\* S. Hirakawa, Y. Yamaguchi, Z.-i. Yoshida\* 7812–7815

Assembly of Substituted 2-Alkylquinolines by a Sequential Palladium-Catalyzed C–N and C–C Bond Formation



DOI: 10.1002/ange.201104812

## Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

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

„Sei naiv und mach’ ein Experiment“, so lautet der Titel einer aktuellen Biographie des Biochemikers Feodor Lynen.<sup>[1]</sup> Im April 2011 wäre der 1979 verstorbene Lynen, Träger des Nobelpreises 1964 für Physiologie oder Medizin für seine Arbeiten über den Mechanismus und die Regulation des Cholesterin- und Fettsäuremetabolismus, 100 Jahre alt geworden. In Heft 15 aus dem Jahr 1961 widmet er sich den biochemischen Grundlagen der Polyacetatregel. Der Leser erfährt Einiges über die Fettsäurebiosynthese und über Lynens Beiträge zur Aufklärung des Aufbaus aromatischer Ringe über Malonyl-CoA.

Ein weiterer Übersichtsartikel thematisiert die Besonderheiten einfacher organischer Moleküle, die mehrfach mit Nitrilgruppen substituiert sind, wie Tetracyanethylen oder Tricyanvinylchlorid.

Bedingt durch ihre stark elektronenziehenden Eigenschaften und ihren geringen sterischen Anspruch verleiht die CN-Gruppe dem Molekül Eigenschaften, die sich z.T. wesentlich von denen der analogen Verbindung ohne Nitrilgruppen unterscheiden und laut den Autoren Cairns und McKusick im Jahr 1961 noch ein vergleichsweise neues Forschungsgebiet sind. Tetracyanethylen, das 1957 von diesen beiden Chemikern und ihren Kollegen bei E. I. du Pont de Nemours und Co. erstmals über die Kupfer-katalysierte Thermolyse von Dibrommalononitril synthetisiert wurde, ist ein bedeutendes Molekül für die Elektronentransferchemie und wird in zahlreichen Reaktionen eingesetzt.

Großen Raum nimmt in diesem Heft ein Bericht zur in München (!) stattfindenden Südwestdeutschen Chemiedozent-

entagung ein. Zu den Vortragenden gehörten unter anderem Hans Bock (über Derivate der Azodiphosphonsäure), Kurt Dehnicke (Oxidchloride von Va<sup>V</sup>, Ta<sup>V</sup> und Pb<sup>IV</sup>), Wolfgang Kirmse (Bildung von Carbenen durch α-Eliminierung) und Emanuel Vogel (Addition von Carbenen an Cyclooctatetraen) – alles Matadoren ihres Fachs, die in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts die Chemie in Deutschland prägten.

**Lesen Sie mehr in Heft 15/1961**

[1] H. Will, *Sei naiv und mach’ ein Experiment: Feodor Lynen: Biographie des Münchner Biochemikers und Nobelpreisträgers*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011

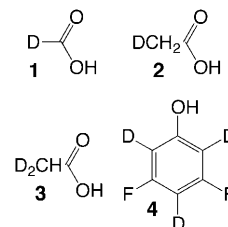
## Isotopeneffekte

C. L. Perrin,\* A. Flach — 7816–7818



No Contribution of an Inductive Effect to Secondary Deuterium Isotope Effects on Acidity

**Wirkung und Ursache:** Sekundäre Deuteriumisotopeneffekte auf die Acidität der deuterierten Verbindungen **1–4** wurden mithilfe einer NMR-Titrationsmethode gemessen, die auf Mischungen anwendbar und durch sehr hohe Genauigkeit gekennzeichnet ist. Temperaturabhängige Messungen ergaben als alleinige Ursache der Isotopeneffekte Änderungen der Schwingungsfrequenzen, was eine induktive Ursache ausschließt.

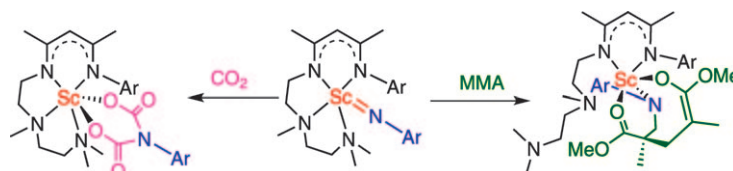


## Metallorganische Komplexe

J. X. Chu, E. L. Lu, Z. X. Liu, Y. F. Chen,\*  
X. B. Leng, H. B. Song — 7819–7822



Reactivity of a Scandium Terminal Imido Complex Towards Unsaturated Substrates



**Ein komplexer Komplex:** Die Reaktionen eines Scandiumkomplexes, der einen terminalen Imidoliganden trägt, mit ungesättigten Substraten wie CO<sub>2</sub>, PhCN,

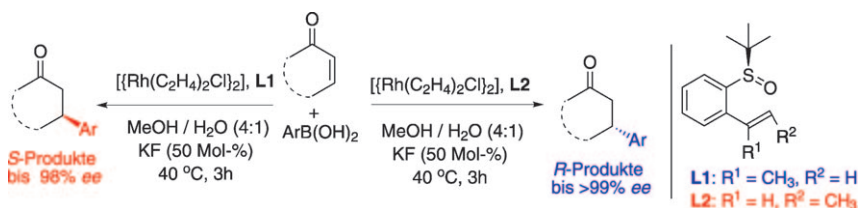
Methylmethacrylat (MMA), Cyclopentadien, PhNCO und Propylenoxid führen zu einer Reihe ungewöhnlicher Produkte. Ar = 2,6-(iPr)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

## Asymmetrische Katalyse

G. Chen, J. Gui, L. Li,  
J. Liao\* — 7823–7827



Chiral Sulfoxide-Olefin Ligands: Completely Switchable Stereoselectivity in Rhodium-Catalyzed Asymmetric Conjugate Additions



**Zwei aus einem:** Eine neuartige Klasse chiraler Sulfoxid-Olefin-Liganden wurde von einer einzigen chiralen Quelle aus synthetisiert. Die Liganden wurden in der Rh-katalysierten 1,4-Addition von Arylboronsäuren an elektronenarme Olefine

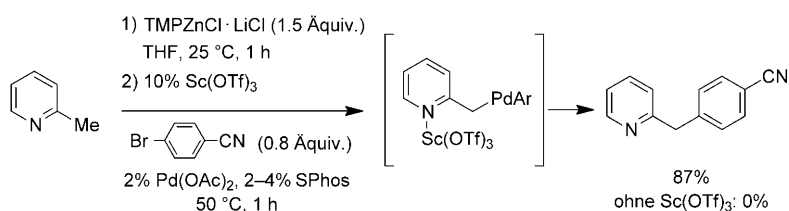
getestet. Dabei erfolgte eine olefingesteuerte Umkehrung der Stereoselektivität (98 % ee, S-Isomer; bis > 99 % ee, R-Isomer), wenn Ligandenpaar **L1** (verzweigtes Olefin) bzw. **L2** (lineares Olefin) verwendet wurden (siehe Schema).

## Arylierungen

S. Duez, A. K. Steib, S. M. Manolikakes,  
P. Knochel\* — 7828–7832



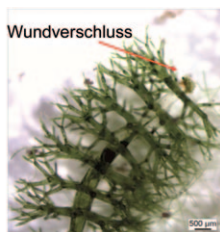
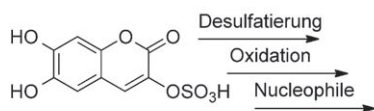
Lewis-Säure-vermittelte benzyliche Kreuzkupplungen von Pyridinen mit Arylbromiden



**ZnCl<sub>2</sub>, Sc(OTf)<sub>3</sub> oder BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>** vermitteln die Pd-katalysierte Arylierung von Methylpyridinen und ähnlichen Heterocyclen (siehe Beispiel). Die Komplexbildung des Stickstoffatoms im Heterocyclen durch die Lewis-Säure erleichtert die reduktive

Eliminierung, was in hohen Ausbeuten zu zahlreichen arylierten Produkten führt. Mit BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> gelingt darüber hinaus im Fall des 2,4-Lutidins eine hoch regioselektive Metallierung.





**Schnell und effizient** führt eine Kaskade aus Desulfatierung, Oxidation und Vernetzung zum Wundverschluss in der großzelligen Alge *Dasycladus vermicularis*. UV- und Fluoreszenz-Untersuchungen

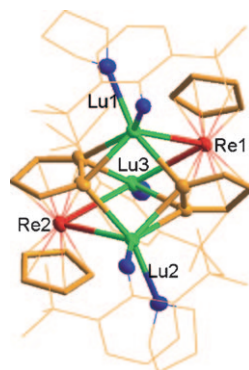
sowie eine MS-Analyse sprechen dafür, dass der Wundverschlusspfropfen aus einem auf Coumarin basierenden Polymer besteht.

## Phytochemie

M. Welling, C. Ross,  
G. Pohnert\* — 7833 – 7836

Eine Desulfatierungs-Oxidations-Kaskade aktiviert auf Coumarin basierende Vernetzer in der Wundverschlussreaktion der einzelligen Makroalge *Dasycladus vermicularis*

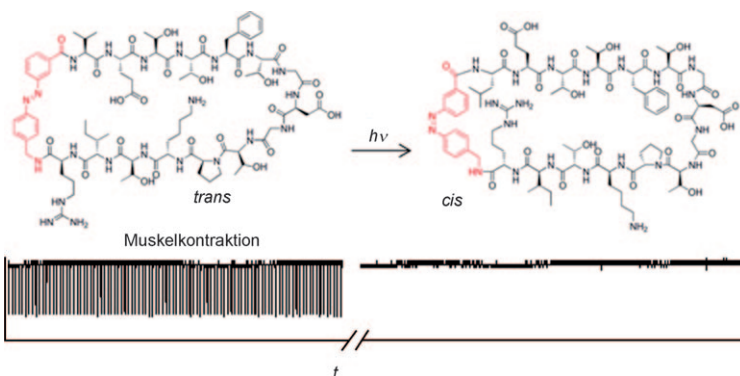
**Cp verbindet:** Lanthanoid-Übergangsmetall-Cluster mit Zweielektronen-Mehrzentren-Bindungen entstehen aus chiralen vierfach gebundenen Organolanthanoid-Komplexen, die über eine unverbrückte Metall-Metall-Bindung verfügen. Die Reaktion verläuft über C-H-Bindungsaktivierungen an polaren Metall-Metall-Bindungen und führt zur „einseitigen“ Mehrfachmetallierung von Cyclopentadienylliganden in Metallocenen.



## Metall-Metall-Bindungen

M. V. Butovskii, O. L. Tok, V. Bezugly,  
F. R. Wagner,\* R. Kempe\* — 7837 – 7840

Molekulare Lanthanoid-Übergangsmetall-Cluster mittels C-H-Bindungsaktivierung an polaren Metall-Metall-Bindungen



**Muskelspiele:** Die lichtgesteuerte Inhibierung der Proteinwechselwirkung zwischen  $\alpha$ -1-Syntrophin und der neuronalen NO-Synthase (nNOS) mit einem zellpermeablen photoschaltbaren Peptidliganden

den ermöglicht es, die Kontraktion von lebenden Skelettmuskelfasern und die Freisetzung des sekundären Botenstoffes Stickstoffmonoxid von Skelettmuskelzellen mit Licht zu kontrollieren.

## Muskelkontraktion

C. Hoppmann,\* P. Schmieder,  
P. Domaing, G. Vogelreiter, J. Eichhorst,  
B. Wiesner, I. Morano, K. Rück-Braun,  
M. Beyermann — 7841 – 7845

Lichtkontrollierte Kontraktion von Muskelfasern



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

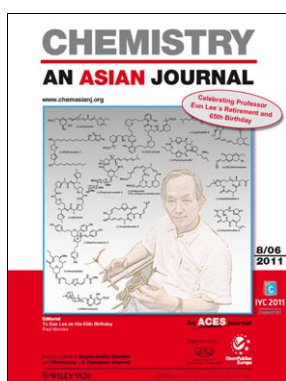
E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

## Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften  
der Angewandten \_\_\_\_\_ 7610–7612

Vorschau \_\_\_\_\_ 7847

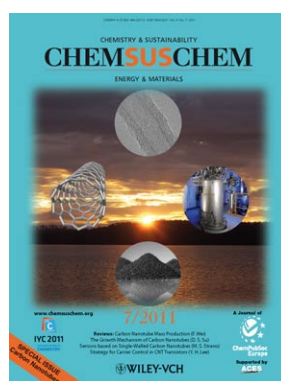
### Weitere Informationen zu:



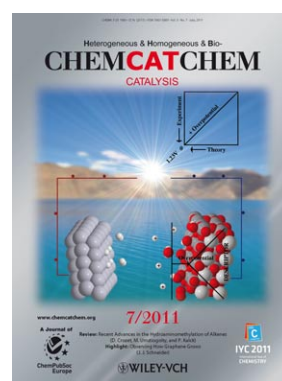
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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