



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**

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**

S.-H. Kim, D. A. Weitz\*

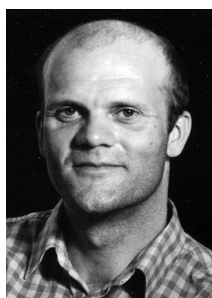
**One-Step Emulsification of Multiple Concentric Shells with Capillary Microfluidic Devices**

L. Furst, J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson\*

**Total Synthesis of (+)-Gliocladin C Enabled by Visible-Light Photoredox Catalysis**

A.-L. Fameau, A. Saint-Jalmes, F. Cousin, B. H. Houssou, B. Novales, L. Navailles, F. Nallet, C. Gaillard, F. Boué, J.-P. Douliez\*

**Smart Foams: Reversible Switching between Ultrastable and Unstable Foams**



„Mit achtzehn wollte ich Astronaut werden - das ultimative Reiseerlebnis.

Junge Leute sollten Chemie studieren, weil sie die Wissenschaft ist, die nach einem umfassenden Verständnis und umfassender Kontrolle der Materie, d. h. der Welt in der wir leben, strebt. ...“

Dies und mehr von und über Sjoerd Harder finden Sie auf Seite 8126.

## Autoren-Profil

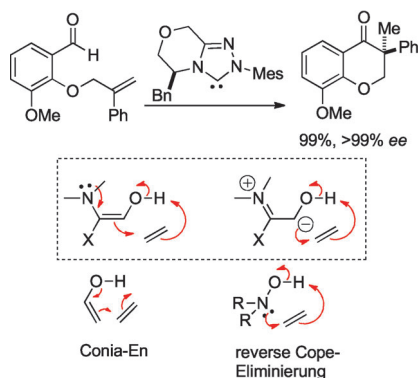
Sjoerd Harder \_\_\_\_\_ 8126

Functional Supramolecular Architectures

Paolo Samorì, Franco Cacialli

## Bücher

rezensiert von M. Mayor \_\_\_\_\_ 8127



**N-heterocyclische Carbene** bilden mit Aldehyden das Breslow-Intermediat, eine Reaktion, die der Umwandlung eines prototypischen Elektrophils in ein Nucleophil entspricht (Umpolung). Neuere Studien belegen, dass diese Intermediate auch an einfache, unpolarisierte Alkene addieren können; mit einem chiralen Präkatalysator entstehen die Addukte in hohen Ausbeuten und mit sehr hohen Selektivitäten.

## Highlights

### Asymmetrische Organokatalyse

D. A. DiRocco, T. Rovis\* \_\_\_\_\_ 8130–8132

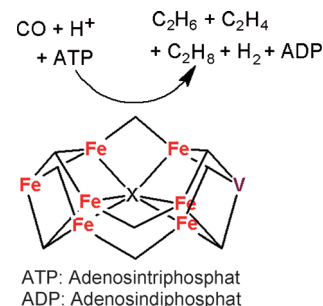
Organokatalytische Hydroacylierung nichtaktivierter Alkene

## Vanadium-Nitrogenase

D. L. Gerlach, N. Lehnert\* – 8133–8135

Fischer-Tropsch-Chemie bei Raumtemperatur?

Die besondere katalytische Aktivität der Vanadium-Nitrogenase stellt neue Methoden für die direkte Erzeugung von Biobrennstoffen aus CO mit synthetischen Katalysatoren oder Nitrogenase-haltigen Bakterien in Aussicht. Die Reduktion von CO durch V-Nitrogenase zu leichten Kohlenwasserstoffen (siehe Schema) hat verblüffende Ähnlichkeiten mit dem etablierten Fischer-Tropsch-Prozess, nur dass das Enzym  $H_2$  nicht direkt in dieser Reaktion einsetzt.

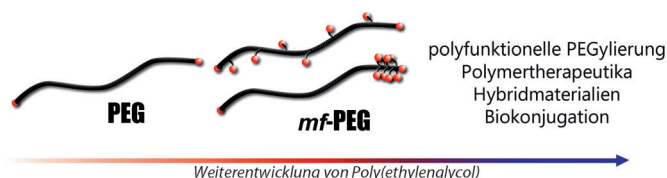


## Kurzaufsätze

### Funktionelle Materialien

B. Obermeier, F. Wurm, C. Mangold, H. Frey\* – 8136–8146

Multifunktionelle Poly(ethylenglycole)



**Wenn Endgruppen nicht ausreichen:** An multidisziplinären Schnittstellen sind oft Polymere mit hohen Beladungskapazitäten erforderlich, z. B. für die Bildung von Antitumorkonjugaten. Mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen am Polymerrückgrat (siehe Bild; rot = funktionelle

Gruppe), die durch lebende anionische Copolymerisation von Ethylenoxid und einem entsprechenden Comonomer eingeführt werden, stellen multifunktionelle Poly(ethylenglycole) (mf-PEGs) eine bemerkenswerte Erweiterung des Goldstandards PEG dar.

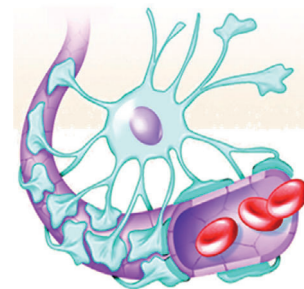
## Aufsätze

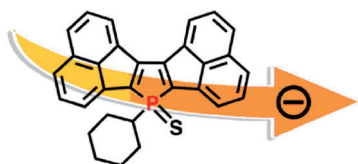
### Wirkstofftransport

M. Malakoutikhah, M. Teixidó,\* E. Giralt\* – 8148–8165

Schleuservermittelter Transport von Wirkstoffen ins Gehirn

**Wirkstoff-Shuttle:** Der Einsatz chemischer Trägerverbindungen, um Wirkstoffe ins Gehirn zu transportieren, ist eine plausible Möglichkeit zur Überwindung der Blut-Hirn-Schranke. Der Wirkstoff wird an ein Schleusermolekül gekuppelt, das die Fähigkeit hat, die BHS zu überqueren und die Substanz ins Gehirn abzugeben.





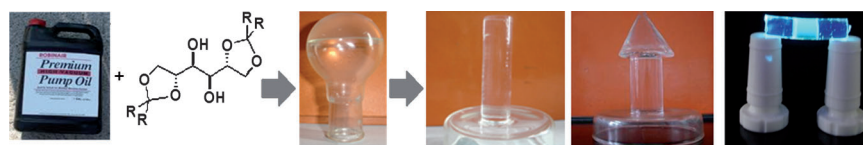
**Filmreife Fähigkeiten:** Diacenaphtho[1,2-*b:1',2'-d*]phosphole, eine neue Klasse Aren-anellierter Phosphol- $\pi$ -Systeme, wurden synthetisiert und auf ihre strukturellen sowie elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht. Das P-Sulfid-Derivat (siehe Bild) zeigt eine ausgeprägte Fähigkeit zum Elektronentransport ( $\mu_E = 2.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) in einem im Vakuum abgeschiedenen Film.

## Zuschriften

### Ausgedehnte $\pi$ -Systeme

Y. Matano,\* A. Saito, T. Fukushima, Y. Tokudome, F. Suzuki, D. Sakamaki, H. Kaji, A. Ito, K. Tanaka, H. Imahori \_\_\_\_\_ **8166–8170**

Fusion of Phosphole and 1,1'-Biacenaphthene: Phosphorus(V)-Containing Extended  $\pi$ -Systems with High Electron Affinity and Electron Mobility



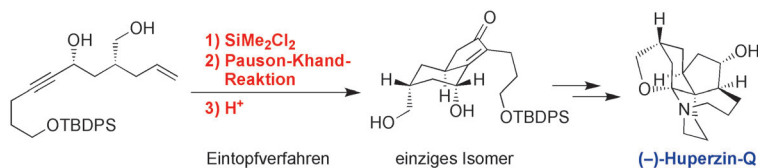
**Gel aus Öl:** Zwei Supergelbildner auf Zuckerbasis können Öle verfestigen, wobei hoch transparente Gele mit glasähnlichen Brechungsindizes entstehen. Diese Gele zeigen eine geringe Durchlässigkeit im UV-Bereich und eine hohe

für sichtbares Licht und zeichnen sich zudem durch eine bemerkenswerte Selbstheilungsfähigkeit aus. Diese einzigartige Mischung von Eigenschaften lässt sich nutzen, um weiche optische Baueinheiten aus diesen Gelen herzustellen.

### Organogele

A. Vidyasagar, K. Handore, K. M. Sureshan\* \_\_\_\_\_ **8171–8174**

Soft Optical Devices from Self-Healing Gels Formed by Oil and Sugar-Based Organogelators



**Cyclisierungs-Festival:** Die erste asymmetrische Totalsynthese von (-)-Huperzin-Q, das sechs stereogene Zentren und eine Spiroaminalfunktion enthält, gelang in 19 Stufen mit 16.4% Gesamtausbeute.

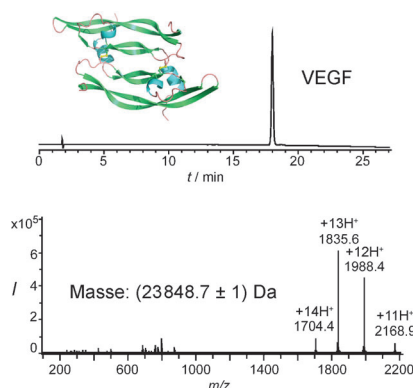
Dabei kamen eine neuartige stereoselektive Pauson-Khand-Reaktion, eine Vinyl-Claisen-Umlagerung und eine biomimetische Spiroaminalbildung zum Einsatz. TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl.

### Naturstoffe

A. Nakayama, N. Kogure, M. Kitajima, H. Takayama\* \_\_\_\_\_ **8175–8178**

Asymmetric Total Synthesis of a Pentacyclic *Lycopodium* Alkaloid: Huperzine-Q

**Effizienter Zugang:** Der aus 204 Resten aufgebaute, kovalent-dimere vaskuläre endotheliale Wachstumsfaktor (VEGF, siehe Bild) wurde durch native chemische Ligationen (Eintopfverfahren) aus drei ungeschützten Peptidsegmenten hergestellt. Der synthetische VEGF hat volle mitogene Aktivität, seine kovalente Verknüpfung wurde durch exakte Massenbestimmung bestätigt und seine dreidimensionale Struktur wurde mit hochauflösender Röntgenkristallographie bestimmt.



### Chemische Proteinsynthese

K. Mandal, S. B. H. Kent\* — **8179–8183**

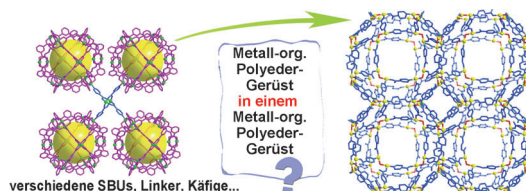
Total Chemical Synthesis of Biologically Active Vascular Endothelial Growth Factor

## Metall-organische Gerüste

S.-T. Zheng, T. Wu, B. Irfanoglu, F. Zuo,  
P. Feng,\* X. Bu\* — 8184–8187



Multicomponent Self-Assembly of a  
Nested  $\text{Co}_{24}@\text{Co}_{48}$  Metal–Organic  
Polyhedral Framework



**Zwei archimedische Polyeder**, ein Rhombikuboktaeder ( $\text{Co}_{48}$ ) und ein Kuboktaeder ( $\text{Co}_{24}$ ), werden in einem Metall-organischen Gerüst aus zwei Dicobalteinheiten und zwei komplementären Liganden auf-

gebaut. Die  $\text{Co}_{24}$ -Käfige sind in den  $\text{Co}_{48}$ -Käfigen des kubischen kovalenten Gerüsts verkapselt und untereinander zu einem „versteckten“ 3D-Gerüst verknüpft.

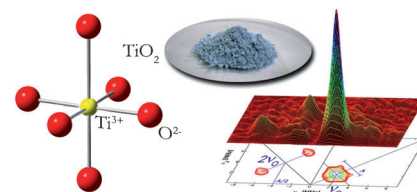
## EPR-Spektroskopie

S. Livraghi, S. Maurelli, M. C. Paganini,  
M. Chiesa, E. Giamello\* — 8188–8190



Probing the Local Environment of  $\text{Ti}^{3+}$   
Ions in  $\text{TiO}_2$  (Rutile) by  $^{17}\text{O}$  HYSCORE

**Reduzierte Zustände in  $\text{TiO}_2$ :**  $^{17}\text{O}$ -Hyperfein-Korrelationsspektroskopie wurde verwendet, um die lokale Umgebung stabiler  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen in einer  $^{17}\text{O}$ -angereicherten polykristallinen  $\text{TiO}_2$ -Probe (Rutil) zu untersuchen (siehe Bild). Die gemessene Hyperfeinwechselwirkung von 8 MHz (bei 4 K) entspricht dem Wert eines molekularen  $\text{Ti}^{3+}$ -Aqua-Komplexkations, was auf eine lokalisierte Natur der ungepaarten Elektronen schließen lässt.

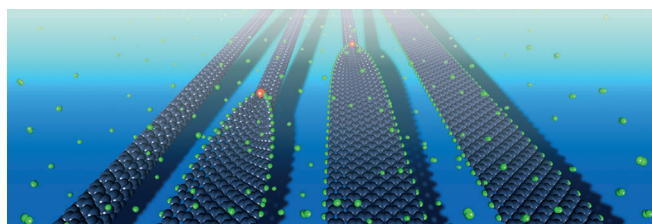


## Kohlenstoffnanoröhren

J. Wang,\* L. Ma, Q. Yuan, L. Zhu,  
F. Ding\* — 8191–8195



Transition-Metal-Catalyzed Unzipping of  
Single-Walled Carbon Nanotubes into  
Narrow Graphene Nanoribbons at Low  
Temperature



**Sesam öffne Dich!** Graphennanobänder (GNRs) mit glatten Kanten und einstellbaren Breiten sind für die Anwendung von Graphen in der Elektronik und Spintronik entscheidend. Hochwertige schmale

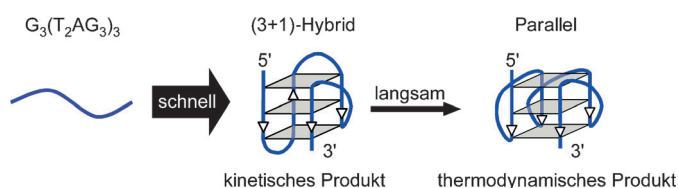
GNRs sind mit einem Cu-Katalysator aus einwandigen Kohlenstoffnanoröhren bei 200–300 °C zugänglich, wobei die Energiebarriere für das Öffnen von 3.11 auf 1.16 eV sinkt.

## DNA-Strukturen

Y. Xue, J.-q. Liu, K.-w. Zheng, Z.-y. Kan,  
Y.-h. Hao, Z. Tan\* — 8196–8200



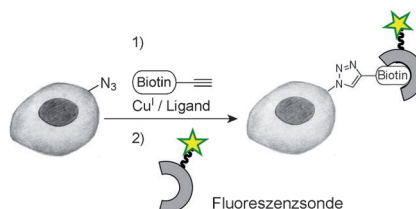
Kinetic and Thermodynamic Control of G-  
Quadruplex Folding



**Eine Frage der Geschwindigkeit:** In einer  $\text{K}^+$ /Polyethylenglycol-haltigen Lösung falten Guanin(G)-reiche Stränge aus telomerer Wirbeltier-DNA innerhalb von Mikrosekunden in parallele/antiparallele G-Quadruplexe –(3+1)-Hybride –, bevor sie sich anschließend innerhalb von

Stunden in parallele Strukturen umwandeln (siehe Abbildung). Daher ist die Konformation, die ein G-Quadruplex zunächst unter physiologischen Bedingungen annimmt, nicht die des Gleichgewichtszustandes.

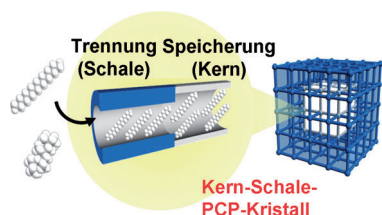
**Neue Maßstäbe:** Die Wirksamkeit bioorthogonaler Reaktionen für die Biokonjugation wurde an vier biologischen Systemen getestet. Mit der Einführung neuer biokompatibler Liganden sind Kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloadditionen (siehe Schema) mit bisher unerreichter Biokonjugationseffizienz möglich, was die Klick-Reaktion zu einer hoch wirksamen Methode für ein breites Spektrum biologischer Anwendungen macht.



### Biokonjugation

C. Besanceney-Webler, H. Jiang, T. Zheng, L. Feng, D. Soriano del Amo, W. Wang, L. M. Klivansky, F. L. Marlow,\* Y. Liu,\* P. Wu\* **8201–8206**

Increasing the Efficacy of Bioorthogonal Click Reactions for Bioconjugation: A Comparative Study

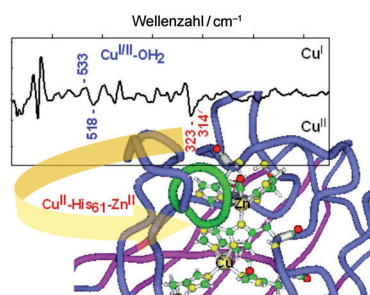


Durch epitaxiales Wachstum gebildete heterostrukturierte Kristalle aus porösen Koordinationspolymeren vereinen zwei widersprüchliche Funktionen: Größenselektivität und hohe Speichereffizienz. Die Kristalle extrahieren einen Erdölbestandteil mit linearem Molekülbau schon in sehr niedrigen Konzentrationen (1 Gew.-%) aus dem Gemisch mit seinem verzweigten Isomer und lagern ihn überdies in ihren Poren ein.

### Metall-organische Gerüste

K. Hirai, S. Furukawa,\* M. Kondo, H. Uehara, O. Sakata, S. Kitagawa\* **8207–8211**

Sequential Functionalization of Porous Coordination Polymer Crystals

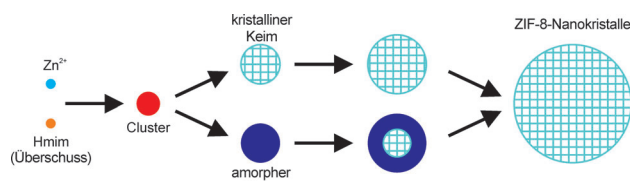


**Schwingungen des aktiven Zentrums** im Cu,Zn-Superoxid-Dismutase-Enzym wurden mit Ferninfrarot-Differenzspektroskopie und Dichtefunktionalrechnungen untersucht (siehe Bild). Beide Redoxzustände, die elektrochemisch eingestellt werden können, Cu<sup>I</sup> und Cu<sup>II</sup>, liefern Infrarotschwingungsmoden, namentlich Moden mit Beiträgen von Histidinliganden, der Cu<sup>II</sup>-His<sub>61</sub>-Zn<sup>II</sup>-Brücke und dem Wasser-Pseudoligand.

### Ferninfrarotspektroskopie

L. Marboutin, H. Petitjean, B. Xerri, N. Vita, F. Dupeyrat, J.-P. Flament, D. Berthomieu,\* C. Berthomieu\* **8212–8216**

Profiling the Active Site of a Copper Enzyme through Its Far-Infrared Fingerprint



**Cluster wird Kristall:** In-situ-Synchrotronröntgenstreuung mit einer zeitlichen Auflösung von einer Sekunde belegt das Auftreten von Nanoclustern bei der Keimbildung und im frühen Wachstumsstadium von Nanokristallen eines zeolithischen Imidazolat-Gerüsts (ZIF). Der komplizierte Kristallisationsprozess ähnelt den Vorgängen bei der Kristallisation von Zeolithen aus Lösung. Hmim = 2-Methylimidazol.

thischen Imidazolat-Gerüsts (ZIF). Der komplizierte Kristallisationsprozess ähnelt den Vorgängen bei der Kristallisation von Zeolithen aus Lösung. Hmim = 2-Methylimidazol.

### Metall-organische Gerüste

J. Cravillon, C. A. Schröder, R. Nayuk, J. Gummel, K. Huber,\* M. Wiebcke\* **8217–8221**

Fast Nucleation and Growth of ZIF-8 Nanocrystals Monitored by Time-Resolved In Situ Small-Angle and Wide-Angle X-Ray Scattering



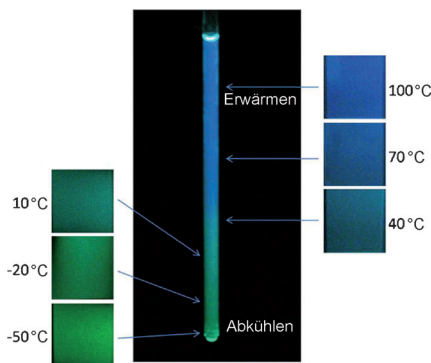


## Fluoreszenz

J. Feng, K. J. Tian, D. H. Hu, S. Q. Wang,  
S. Y. Li,\* Y. Zeng, Y. Li,\*  
G. Q. Yang\* ————— 8222–8226



A Triarylboron-Based Fluorescent  
Thermometer: Sensitive Over a Wide  
Temperature Range



**Kühles Grün, heißes Blau:** Ein Triarylboran luminesziert über einen weiten Temperaturbereich (–50 bis +100 °C) mit hoher Quantenausbeute ( $\geq 0.64$ ), wobei die Farbe mit steigender Temperatur von Grün nach Blau wechselt (siehe Bild). Die Lumineszenzfarbe wird durch die Besetzung zweier angeregter Zustände mit verschiedenen Konformationen bestimmt – ein lokal angeregter Zustand bei hoher und ein verdrehter Zustand mit intramolekularem Ladungstransfer bei tiefer Temperatur.

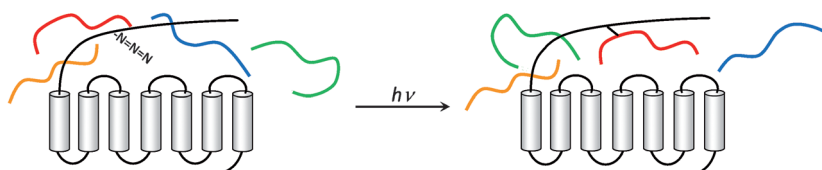


## Biotransformationen

I. Coin, M. H. Perrin, W. W. Vale,  
L. Wang\* ————— 8227–8231



Photo-Cross-Linkers Incorporated into G-  
Protein-Coupled Receptors in Mammalian  
Cells: A Ligand Comparison



**Wer bindet wo?** Ein ausbalanciertes System für die Mutagenese nichtnatürlicher Aminosäuren ermöglicht es, für verschiedene Liganden in der natürlichen Umgebung von Säugerzellen die Ligan-

denbindstellen eines Klasse-II-G-Protein-gekoppelten Rezeptors zu kartieren und unterschiedliche Bindedomänen zu identifizieren.

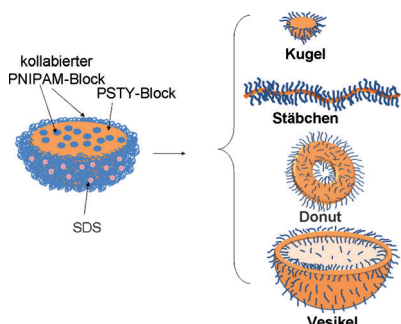
## Polymernanostrukturen

S. Kessel, C. N. Urbani,  
M. J. Monteiro\* ————— 8232–8235



Mechanically Driven Reorganization of  
Thermoresponsive Diblock Copolymer  
Assemblies in Water

**Die kontrollierte Bildung** einer Vielzahl von 3D-Strukturen aus einem einzigen Diblock mit Poly(*N*-isopropylacrylamid)- (PNIPAM)- und Polystyrol (PSTY)-Segmenten wurde in einer wässrigen Lösung mit hohem Gewichtsanteil an Polymer beobachtet (> 8 Gew.-%). Die Strukturen bilden sich in einem mechanischen Prozess, der durch das Quellen hydrophiler Polymersegmente aufgrund von Temperaturänderung angetrieben wird (siehe Bild, SDS = Natriumdodecylsulfat).

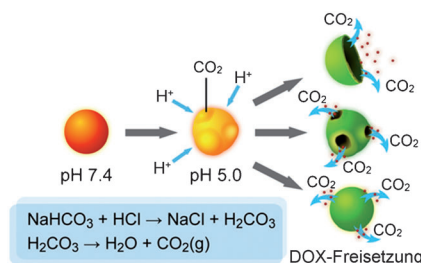


## Wirkstoff-Transport

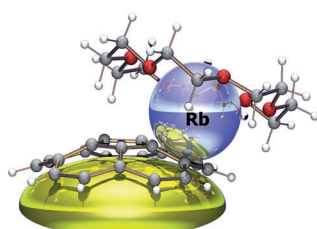
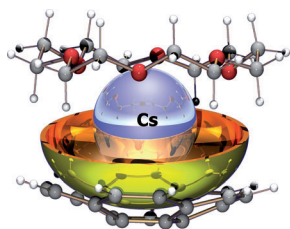
C. J. Ke, T. Y. Su, H. L. Chen, H. L. Liu,  
W. L. Chiang, P. C. Chu, Y. Xia,\*  
H. W. Sung\* ————— 8236–8239



Smart Multifunctional Hollow  
Microspheres for the Quick Release of  
Drugs in Intracellular Lysosomal  
Compartments



**Zerstörung von innen:** Treten hohle, NaHCO<sub>3</sub>-haltige Poly(D,L-lactid-co-glycolid) (PLGA)-Mikrokügelchen in die endozytischen Organellen einer lebenden Zelle ein, reagiert das NaHCO<sub>3</sub> im wässrigen Kern mit eindringenden Protonen zu CO<sub>2</sub>-Gas. Die Entwicklung von CO<sub>2</sub>-Bläschen führt zur Bildung kleiner Löcher in der PLGA-Schale und so zur schnellen Freisetzung des verkapselten Wirkstoffs Doxorubicin (DOX; siehe Bild).



Die inhärenten Bindungspräferenzen von Alkalimetallen werden in den Strukturen von Corannulen-Monoanionen, die mit  $\text{Cs}^+$ - und  $\text{Rb}^+$ -Ionen in Gegenwart von [18]Krone-6 kristallisiert wurden, offenbar, die zudem eine Einschätzung der Scha-

len deformation ermöglichen, die durch die Verteilung der negativen Ladung und die Metallbindung verursacht wird. Das große  $\text{Cs}^+$  wird ausschließlich von der konkaven Seite koordiniert, das kleinere  $\text{Rb}^+$  von der konvexen.

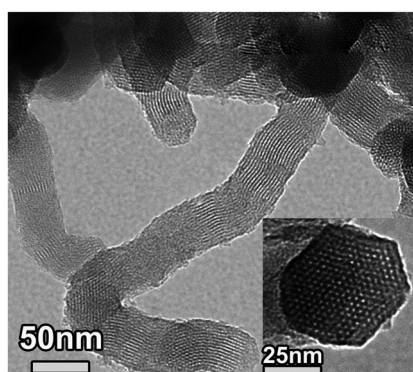
### Komplexierung

S. N. Spisak, A. V. Zabula, A. S. Filatov, A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina\* 8240 – 8244

Selective *Endo* and *Exo* Binding of Alkali Metals to Corannulene



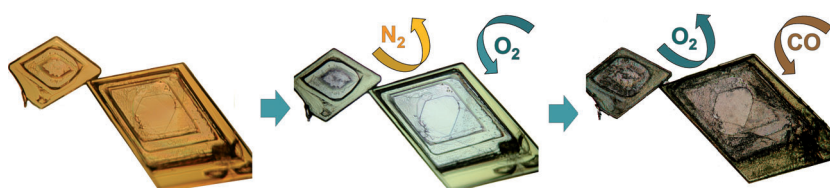
Helicale Organosiliciummaterialien wurden mithilfe eines neuartigen binaphthylbasierten chiralen Comonomers in weniger als einer Stunde synthetisiert. Der Einbau eines chiralen Comonomers in die Wand beeinflusst die Krümmung der helicalen Materialien, und zwar nimmt die Krümmung mit der Menge an chiralem Comonomer zu, was die Bedeutung dieses Monomers für die Gesamt-morphologie unterstreicht.



### Mikroporöse Materialien

X. Wu, T. Blackburn, J. D. Webb, A. E. Garcia-Bennett, C. M. Crudden\* 8245 – 8249

The Synthesis of Chiral Periodic Organosilica Materials with Ultrasmall Mesopores



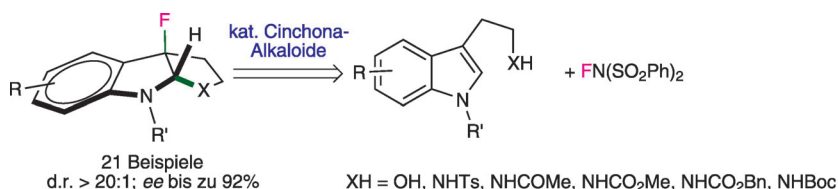
Drei Gase, ein Kristall: Rhodium-NHC-Komplexe können aufeinander folgende Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlungen unter selektivem und nichtreversiblen Ligandenaustausch eingehen (siehe Bild).

Bei langsamer Diffusion von  $\text{O}_2$  wandelt sich ein Distickstoffkomplex in einen Disauerstoffkomplex um, aus dem  $\text{O}_2$  dann durch  $\text{CO}$  verdrängt werden kann.

### Einkristallreaktionen

O. V. Zenkina, E. C. Keske, R. Wang, C. M. Crudden\* 8250 – 8254

Double Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation and Small-Molecule Activation in Rhodium NHC Complexes



Enantiomerenangereicherte fluorierte Heterocyklen können durch Fluorocyclisierungen prochiraler Indole hergestellt werden (siehe Schema; Ts = Tosyl, Bn = Benzyl, Boc = *tert*-Butoxycarbonyl). Mehr als 20 Beispiele dieser Fluorierungs-Cycli-

sierungs-Kaskade, welche von Cinchona-Alkaloiden katalysiert wird und *N*-Fluorbenzolsulfonimid als elektrophile Fluor-Quelle nutzt, wurden untersucht. Eine katalytische asymmetrische Difluorocyclisierung war ebenfalls möglich.

### Asymmetrische Katalyse

O. Lozano, G. Blessley, T. Martinez del Campo, A. L. Thompson, G. T. Giuffredi, M. Bettati, M. Walker, R. Borman, V. Gouverneur\* 8255 – 8259

Organocatalyzed Enantioselective Fluorocyclizations

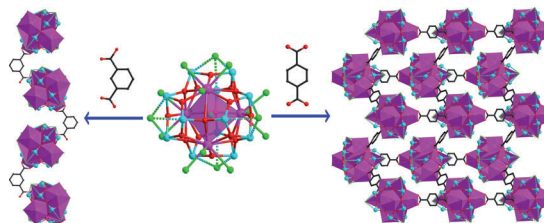


## Clusterverbindungen

B. Hu, M.-L. Feng, J.-R. Li, Q.-P. Lin, X.-Y. Huang\* **8260–8263**



Lanthanide Antimony Oxohalides: From Discrete Nanoclusters to Inorganic–Organic Hybrid Chains and Layers



**Strukturen à la carte:** Die Kombination von freien Elektronenpaaren und Halogenidionen führt zur Bildung des Praseodym-Antimon-Oxohalogenid-Nanoclusters  $[\text{Pr}_4\text{Sb}_{12}\text{O}_{18}\text{Cl}_{17}]^{5-}$  mit nahezu perfekter  $T_d$ -Symmetrie. Mithilfe von gewinkelten oder linearen Dicarboxylat-Ligan-

den wurden die Nanocluster zu organisch-anorganischen Hybridverbindungen mit kettenartiger Struktur bzw. wellenförmiger Schichtstruktur verknüpft (siehe Bild: violett Pr, rot O, blau Sb, grün Cl).

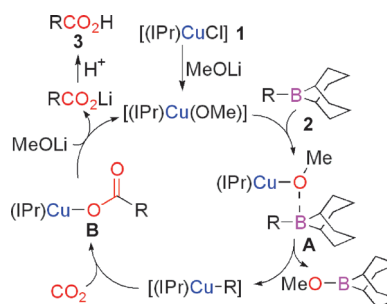
## Kohlendioxidfixierung

T. Ohishi, L. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou\* **8264–8267**



Carboxylation of Alkylboranes by N-Heterocyclic Carbene Copper Catalysts: Synthesis of Carboxylic Acids from Terminal Alkenes and Carbon Dioxide

**CO<sub>2</sub> fixiert:** Kupfer(I)-Komplexe **1** mit dem N-heterocyclischen Carbenliganden 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (IPr) sind ausgezeichnete Katalysatoren der Carboxylierung von Alkylboranen (**2**; R = Alkyl) mit CO<sub>2</sub>, die funktionalisierte Carbonsäuren (**3**) in hohen Ausbeuten liefert. Das neuartige Kupfermethoxid-Alkylboran-Addukt **A** und sein CO<sub>2</sub>-Insertionsprodukt **B** wurden isoliert und als katalytisch aktive Spezies identifiziert.

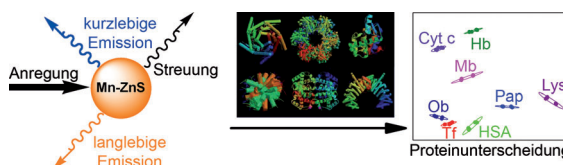


## Proteinsensoren

P. Wu, L.-N. Miao, H.-F. Wang, X.-G. Shao, X.-P. Yan\* **8268–8271**



A Multidimensional Sensing Device for the Discrimination of Proteins Based on Manganese-Doped ZnS Quantum Dots



**Nanopartikel-Labor:** Mn-dotierte ZnS-Quantenpunkte wurden hergestellt, deren optische Eigenschaften in drei Kanälen (Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Lichtstreuung) auslesbar sind. Die Partikel

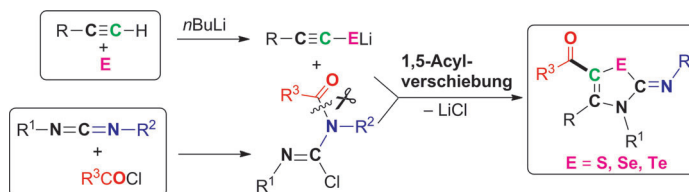
wurden für die Entwicklung eines mehrdimensionalen Detektorelements zur Unterscheidung von Proteinen in einem „Lab-on-a-Nanoparticle“-Verfahren genutzt (siehe Bild).

## Synthesemethoden

Y. Wang, W.-X. Zhang,\* Z. Wang, Z. Xi\* **8272–8276**



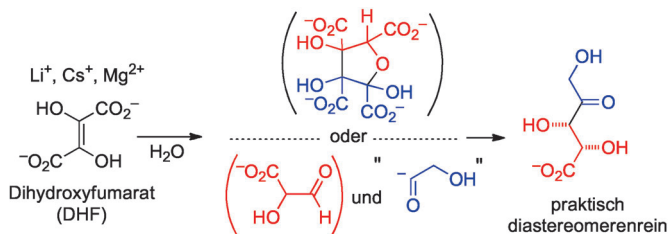
Procedure-Controlled Selective Synthesis of 5-Acyl-2-iminothiazolines and their Selenium and Tellurium Derivatives by Convergent Tandem Annulation



**Ringschluss im Tandem:** Die Synthese der Titelverbindungen gelang erstmals über eine organolithiumvermittelte, konvergente Tandemanellierung unter Beteiligung leicht verfügbarer terminaler Alkine,

Chalkogene (S, Se und Te), Carbodiimide und Säurechloride. Eine neuartige 1,5-Acylverschiebung ist wahrscheinlich essenziell für diese nützliche Umsetzung.





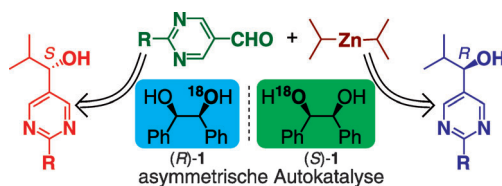
**Vielseitige Salze:** Bei der Kondensation wasserlöslicher DHF-Salze unter Bildung des *threo*-Diastereomers von Pentulonsäure hängt der Reaktionsweg vom verwendeten Metallsalz ab. In dieser

Umwandlung zeigen sich die unterschiedlichen Rollen von DHF als Nucleophil (Synthon für das  $\alpha$ -Hydroxyacetyl-Anion) und Elektrophil ( $\alpha$ -Carboxyglycolaldehyd-Äquivalent).

### Präbiotische Chemie

V. Naidu Sagi, P. Karri, F. Hu,  
R. Krishnamurthy\* — 8277 – 8280

Diastereoselective Self-Condensation of Dihydroxyfumaric Acid in Water: Potential Route to Sugars



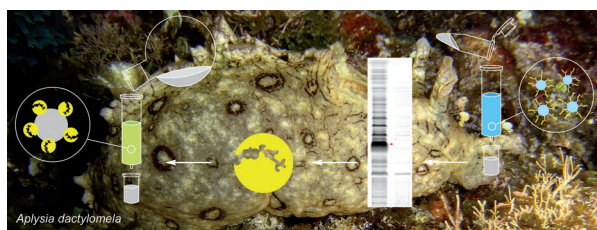
**$^{18}\text{O}$  macht den Unterschied:** Die chiralen Hydrobenzoin-Sauerstoffisotopomere [ $^{18}\text{O}$ ](*R*)-1 und [ $^{18}\text{O}$ ](*S*)-1 induzieren die enantioselective Addition von  $i\text{Pr}_2\text{Zn}$  an Pyrimidin-5-carbaldehyd unter Bildung

eines 5-Pyrimidylalkanols. Der extrem geringe Chiralitätseffekt des Sauerstoffisotops ( $^{18}\text{O}$ ) wird dabei durch eine asymmetrische Autokatalyse verstärkt.

### Asymmetrische Induktion

T. Kawasaki,\* Y. Okano, E. Suzuki,  
S. Takano, S. Oji, K. Soai\* — 8281 – 8283

Asymmetric Autocatalysis: Triggered by Chiral Isotopomer Arising from Oxygen Isotope Substitution



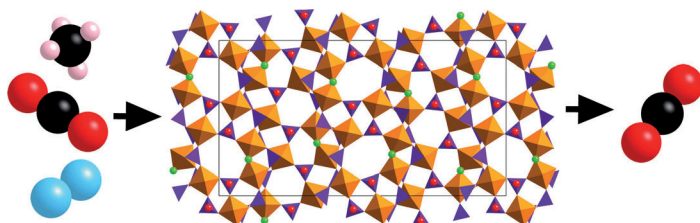
**Ein bidirektionales Affinitätssystem** ermöglicht die Identifizierung krebserlösender Naturstoffe und ihrer biologischen Ziele. So wurde Aplysqualenol A selektiv als ein Ligand der leichten Dyneinkette identifiziert. Aus dem Einsatz

von Vorwärts- und Rückwärts-Affinitätsmethoden kann man schließen, dass sowohl die Isolierung niedermolekularer Substanzen als auch die Zielidentifizierung mit gängigen molekularbiologischen Methoden möglich ist.

### Naturstoffbindung

B. Vera, A. D. Rodríguez,\*  
J. J. La Clair\* — 8284 – 8288

Aplysqualenol A Binds to the Light Chain of Dynein Type 1 (DYNLL1)



**Weniger ist mehr:** Ein Zirkoniumphosphat-Gerüst mit ungewöhnlichen Siebring-Kanälen wurde ionothermal aus einem tiefeutektischen Lösungsmittel hergestellt. Dieses kleinpore Material

weist mit 17.3 bei 1 bar ein  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -Adsorptionsverhältnis auf, das deutlich höher ist als das typischer Achtringmaterialien, was die Substanz für  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -Trennungen interessant macht.

### Ionothermalsynthese

L. Liu, J. F. Yang, J. P. Li, J. X. Dong,\*  
D. Šišak, M. Luzzatto,  
L. B. McCusker\* — 8289 – 8292

Ionothermal Synthesis and Structure Analysis of an Open-Framework Zirconium Phosphate with a High  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  Adsorption Ratio



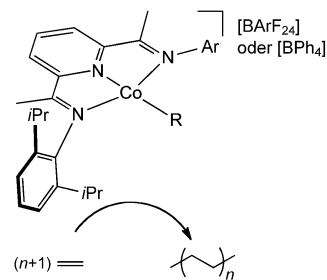
## Polymerisationskatalysatoren

C. C. Hojilla Atienza, C. Milschmann, E. Lobkovsky, P. J. Chirik\* — **8293–8297**



Synthesis, Electronic Structure, and Ethylene Polymerization Activity of Bis(imino)pyridine Cobalt Alkyl Cations

**Einkomponenten-Katalysatoren** für die Ethylenpolymerisation stellen die im Titel bezeichneten Kationen aus Low-spin-Co<sup>II</sup>-Zentren und neutralen Bis(imino)pyridin-Chelatliganden dar (siehe Schema). Ihre Untersuchung gibt Einblick in die Mechanismen von Kettenwachstum und Katalysatordesaktivierung, die eine Folge der Bildung inaktiver kationischer Bis(imino)pyridin-Cobalt-Komplexe mit einem Diethylether-Ligand ist.

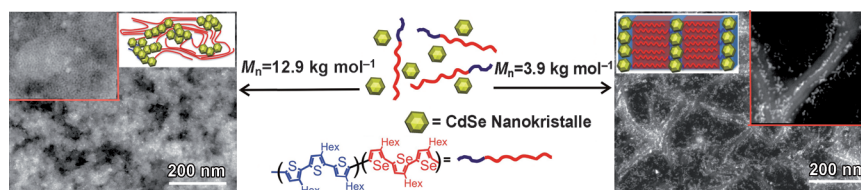


## Halbleitende Nanokomposite

L. Li, J. Hollinger, N. Coombs, S. Petrov, D. S. Seferos\* — **8298–8302**



Nanocrystal Self-Assembly with Rod–Rod Block Copolymers



**Filme mit zwei verschiedenen Morphologien** werden aus stabförmigen Hexylselephen-Hexylthiophen-Blockcopolymeren in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Probe erhalten (siehe Bild:

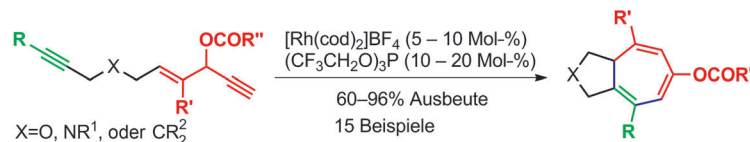
links  $M_n = 12.9$ , rechts  $M_n = 3.9 \text{ kg mol}^{-1}$ ). Die Polymere können sphärische CdSe-Nanokristalle entweder dispergiert oder in ausgerichteten hierarchischen Strukturen einlagern. Maßstab: 200 nm.

## Cycloisomerisierung

X.-z. Shu, S. Huang, D. Shu, I. A. Guzei, W. Tang\* — **8303–8306**



Interception of a Rautenstrauch Intermediate by Alkynes for [5+2] Cycloaddition: Rhodium-Catalyzed Cycloisomerization of 3-Acyloxy-4-ene-1,9-diynes to Bicyclo[5.3.0]decatrines



**Eine Rhodium(I)-katalysierte Cycloisomerisierung** zur Synthese bicyclischer Verbindungen mit einem Cycloheptatrienring aus linearen Alkeninen (siehe Schema; cod = 1,5-Cyclooctadien) verläuft vermutlich über 1,2-Acyloxy-Verschiebung,  $6\pi$ -

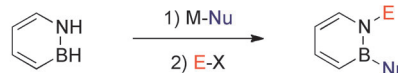
Elektrocyclisierung, migratorische Insertion und reduktive Eliminierung. Der Gesamtprozess kann als neuartige intramolekulare [5+2]-Cycloaddition mit 1,2-Acyloxy-Verschiebung betrachtet werden.

## Heterocyklen

A. N. Lamm, E. B. Garner, III, D. A. Dixon, S.-Y. Liu\* — **8307–8310**

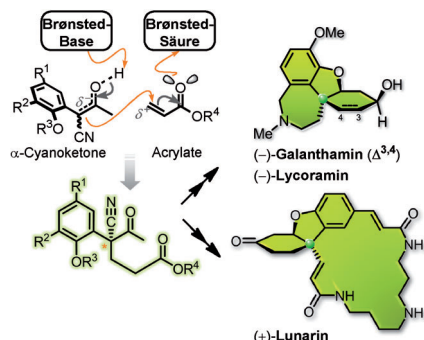


Nucleophilic Aromatic Substitution Reactions of 1,2-Dihydro-1,2-Azaborine



**Der eine Weg oder der andere:** Die Addition von Nucleophilen an 1,2-Dihydro-1,2-azaborin mit anschließender Abfangreaktion durch ein Elektrophil liefert neuartige substituierte 1,2-Azaborin-Derivate (siehe

Schema). Mechanistische Studien offenbaren, dass je nach Nucleophil zwei Reaktionspfade für die nucleophile aromatische Substitution offenstehen.

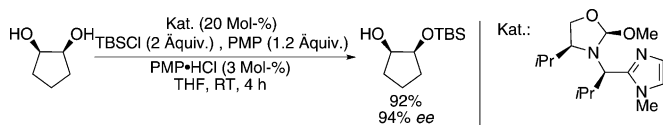


**Vielseitige Strategie:** Durch eine direkte C-C-Kupplung lassen sich die entscheidenden arylsubstituierten quartären Kohlenstoffstereozentren in biologisch aktiven Hydrodibenzofuran-Alkaloiden aufbauen. Dieser Ansatz, der auf einer enantioselektiven organokatalytischen Michael-Addition von  $\alpha$ -Cyanketonen mit Acrylaten beruht (siehe Schema), kam in einer divergenten asymmetrischen Synthese der Titelverbindungen zum Einsatz.

### Organokatalyse

P. Chen, X. Bao, L.-F. Zhang, M. Ding, X.-J. Han, J. Li, G.-B. Zhang, Y.-Q. Tu, C.-A. Fan\* **8311–8316**

Asymmetric Synthesis of Bioactive Hydrodibenzofuran Alkaloids: (–)-Lycoramine, (–)-Galanthamine, and (+)-Lunarine



### Organokatalyse

X. Sun, A. D. Worthy, K. L. Tan\* **8317–8321**

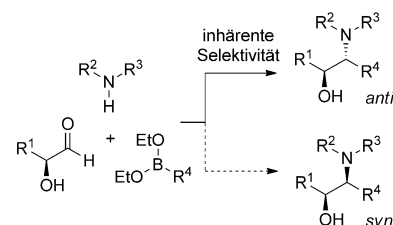
Scaffolding Catalysts: Highly Enantioselective Desymmetrization Reactions



**Die reversible kovalente Bindung** des Katalysators an das Substrat führt zu einer hoch enantioselektiven Desymmetrierung von 1,2-Diolen (siehe Schema; PMP = Pentalmethylpiperidin, TBS = *tert*-

Butyldimethylsilyl). Der induzierte intramolekulare Verlauf erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, sodass die Umsetzung bei Raumtemperatur gelingt.

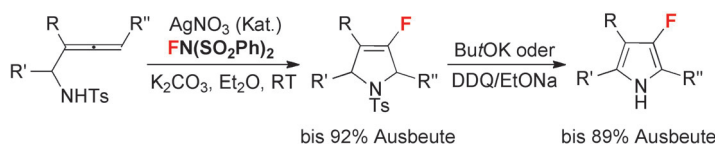
**Echter Mehrwert:** Die erste diastereoselektive Petasis-Reaktion in Gegenwart chiraler Biphenolkatalysatoren ermöglicht die Synthese von *syn*- und *anti*- $\beta$ -Aminoalkoholen in reiner Form. In dieser Mehrkomponentenreaktion kommen Boronate,  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde und Amine zur Anwendung (siehe Schema).



### Mehrkomponenten-Reaktionen

G. Muncipinto, P. N. Moquist, S. L. Schreiber, S. E. Schaus\* **8322–8325**

Catalytic Diastereoselective Petasis Reactions



### Organofluorchemie

T. Xu, X. Mu, H. Peng, G. Liu\* **8326–8329**

Silver-Catalyzed Intramolecular Aminofluorination of Activated Allenes



**Gut kombiniert:** Die hier vorgestellte intramolekulare oxidative Aminofluorierung von Allenen mit einem Silberkatalysator und  $\text{FN}(\text{SO}_2\text{Ph})_2$  als Fluorierungsmittel eröffnet einen effizienten Zugang

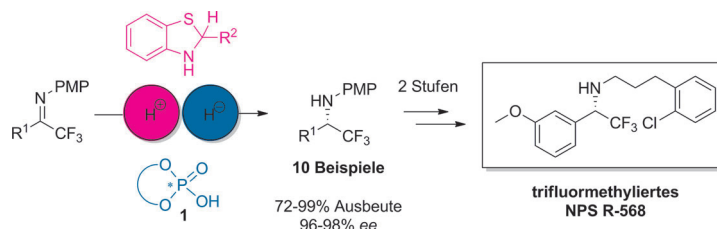
zu einer Vielzahl an 4-Fluor-2,5-dihydropyrrolen. Deren weitere Umsetzung liefert die entsprechenden fluorierten Pyrrol-derivate in guten Ausbeuten (siehe Schema).

## Synthesemethoden

A. Henseler, M. Kato, K. Mori,  
T. Akiyama\* ————— **8330–8333**



Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Transfer Hydrogenation: Facile Synthetic Access to Highly Optically Active Trifluoromethylated Amines



**Optisch aktive**  $\alpha$ -CF<sub>3</sub>-funktionalisierte Amine wurden unter metallfreien Bedingungen erhalten. Die Methode umfasst die Transferhydrierung von CF<sub>3</sub>-substituierten Ketiminen mit **1** als Katalysator

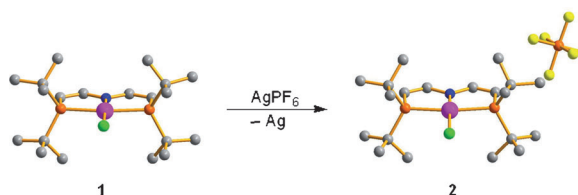
und die reduktive Aminierung von CF<sub>3</sub>-substituierten Ketonen. Der präparative Nutzen der Methode wird anhand der Synthese eines CF<sub>3</sub>-Analogons von NPS R-568 gezeigt. PMP = *para*-Methoxyphenyl.

## Quadratisch-planares Ir<sup>III</sup>

J. Meiners, M. G. Scheibel,  
M.-H. Lemée-Cailleau, S. A. Mason,  
M. B. Boeddinghaus, T. F. Fässler,  
E. Herdtweck, M. M. Khushniyarov,\*  
S. Schneider\* ————— **8334–8337**



Quadratisch-planare Iridium(II)- und Iridium(III)-Amidokomplexe mit einem PNP-Pinzettenliganden



**Quadratur des Kreises:** Der Dienamido-Pinzettenligand N(CHCHP*t*Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>−</sup> ermöglicht die Synthese der ungewöhnlichen, quadratisch-planaren Iridium(II)- und Iridium(III)-Amidokomplexe [IrCl{N(CHCHP*t*Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>*n*</sup> (*n* = 0 (**1**), +1

(**2**)). Dagegen ist der Iridium(I)-Komplex der Redoxserie (*n* = −1) überraschenderweise nicht stabil. Der Diamagnetismus von **2** lässt sich auf starke N → Ir- $\pi$ -Donierung zurückführen.

DOI: 10.1002/ange.201105056

## 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.

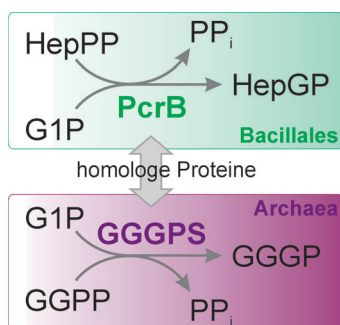
**F**ast die Hälfte der zwölf Zuschriften in Heft 16 von 1961 stammt von Max-Planck-Instituten, davon drei allein vom MPI für Kohlenforschung in Mülheim. (2010 publizierte die *Angewandte Chemie* pro Monat im Durchschnitt zehn Artikel von Autoren der Max-Planck-Gesellschaft.) Unter den Autoren der Zuschriften finden sich der Nobelpreisträger Richard Kuhn sowie die späteren Nobelpreisträger Karl Ziegler und Ernst Otto Fischer. Dieser berichtet über Carbonylmanganverbindungen. Die Carbonylmethylche-

mie im Allgemeinen ist untrennbar mit E. O. Fischers akademischem Lehrer Walter Hieber verbunden, und auch dieser ist – mit gleich zwei Zuschriften – vertreten; u. a. beschreibt er die Synthese von Decacarbonylditechnetium [Tc<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>]. Zur Vorbereitung der Experimente wurden radiochemische Modellversuche mit Rheniumverbindungen durchgeführt.

Die *Versammlungsberichte* handeln hauptsächlich vom IX. Colloquium

Spectroscopicum Internationale, das vom 5. bis 10. Juni 1961 in Lyon stattfand. Da der erste Rubinlaser erst im Jahr zuvor entwickelt worden war, erstaunt es nicht, im Abschnitt „Neue Lichtquellen“ zu lesen, dass die „analytische Erschließung noch wenig bekannter spektroskopischer Lichtquellen ... nur zögernd Fortschritte“ mache.

**Lesen Sie mehr in Heft 16, 1961**

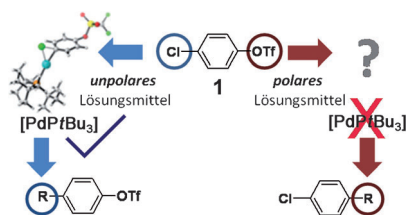


**Ein Archaea-typisches Etherlipid in Bakterien:** Das bakterielle PcrB-Enzym ist homolog zur Archaea-spezifischen Geranylgeranylgeracylphosphat-Synthase (GGGPS) und produziert Heptaprenylglycerylphosphat (HepGP) in den Bacillales. Das Produkt wird anschließend in vivo dephosphoryliert und acetyliert (siehe Schema; G1P = *sn*-Glycerin-1-Phosphat, GGPP = Geranylgeranylpyrophosphat, HepPP = Heptaprenylpyrophosphat, PP<sub>i</sub> = Pyrophosphat).

### Funktionsaufklärung

H. Guldán, F.-M. Matysik, M. Bocola, R. Sterner, P. Babinger\* — 8338 – 8341

Aufklärung der Funktion eines Enzyms mit der Fähigkeit zur Synthese eines Archaea-typischen Lipids in Bacteria



**Suzuki-Kupplungen** des difunktionellen Substrats **1** unter [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>]/PtBu<sub>3</sub>-Katalyse erfolgen in unpolaren Lösungsmitteln selektiv an C–Cl, in polaren Lösungsmitteln hingegen an C–OTf. Experimentelle und theoretische Befunde zeigen, dass die katalytisch aktive Spezies in polaren Lösungsmitteln in Gegenwart von koordinierenden Substanzen nicht mit einfach koordiniertem [Pd(PtBu<sub>3</sub>)] übereinstimmt. Stattdessen sind die Daten mit einem anionischen Palladiumkomplex als reaktive Spezies vereinbar.

### Kreuzkupplungen

F. Proutiere, F. Schoenebeck\* — 8342 – 8345

Mediumeffekte in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen und Implikationen bezüglich der katalytisch aktiven Spezies



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](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

## Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der Angewandten — 8122 – 8124

Vorschau — 8347



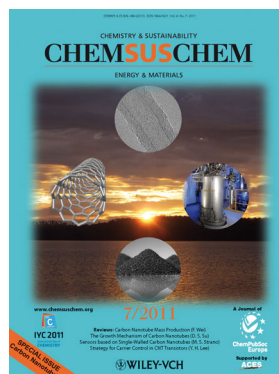
## Weitere Informationen zu:



[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)

## Berichtigungen

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

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

Angew. Chem. 2011, 123

DOI 10.1002/ange.201100983

Die Hintergrundinformationen zu dieser Zuschrift enthalten einen Druckfehler. In der experimentellen Vorschrift wird das Volumen an wässriger NaBH<sub>4</sub>-Lösung für die Herstellung der sphärischen Au-Keime nicht korrekt mit 0.6 ml, sondern mit 6 ml angegeben. Die Autoren entschuldigen sich für diesen Fehler, der keinerlei Auswirkungen auf andere Teile des Beitrags hat.

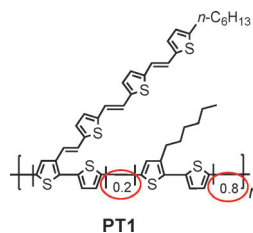
All-Polymer Solar Cells from Perylene Diimide Based Copolymers: Material Design and Phase Separation Control

E. J. Zhou, J. Z. Cong, Q. S. Wei, K. Tajima,\* C. H. Yang, K. Hashimoto\* ————— 2851–2855

Angew. Chem. 2011, 123

DOI 10.1002/ange.201005408

Die Struktur von PT1 in Schema 1 dieser Zuschrift ist nicht korrekt: Das Verhältnis zwischen den Einheiten mit und ohne konjugierte Seitenketten beträgt 0.2:0.8, wie hier gezeigt, und nicht 0.8:0.2.



Die Struktur von PT1 in Abbildung S2 der Hintergrundinformationen enthält denselben Fehler.

Außerdem muss auf Seite S14 der Hintergrundinformationen die Mengenangabe von „Monomer 4 (130 mg, 0.8 mmol)“ in „Monomer 4 (130 mg, 0.2 mmol)“ geändert werden.