



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

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

CO₂ Capture in an Aqueous Solution of an Amine: Role of the Solution Interface

Y. H. Kim, S. Banta*

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

F. Freire, A. M. Almeida, J. D. Fisk, J. D. Steinkruger, S. H. Gellman*

Impact of Strand Length on the Stability of Parallel- β -Sheet Secondary Structure

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

Y. Kitagawa, H. Segawa, K. Ishii*

Magnetochiral Dichroism of Organic Compounds

A. S. Pensado, A. A. Pádua*

Solvation and Stabilization of Metallic Nanoparticles in Ionic Liquids

Y. Kou, Y. Xu, Z. Guo, D. Jiang*

Supercapacitive Energy Storage and Electric Power Supply Using an Aza-Fused Conjugated Microporous Framework

P. Höhn,* F. Jach, B. Karabiyik, S. Agrestini, F. R. Wagner, M. Ruck, L. H. Tjeng, R. Kniep*

Highly Reduced Cobaltates Sr₃[Co(CN)₃] and Ba₃[Co(CN)₃]: Crystal Structure, Chemical Bonding, and Conceptual Considerations

C.-Y. Chang, C.-E. Wu, S.-Y. Chen, C. Cui, Y.-J. Cheng, C.-S. Hsu,* Y.-L. Wang,* Y. Li

Enhanced Performance and Stability of a Polymer Solar Cell by Incorporating Vertically Aligned, Cross-Linked Fullerene Nanorods



Why Help a Growing Scientific Giant?

Editorial

Richard N. Zare _____ 8352 – 8353



„In einer Veröffentlichung suche ich als erstes nach der Fragestellung und dann den Daten. Sollte ich im Lotto gewinnen, würde ich weiterhin forschen. ...“
Dies und mehr von und über Ralph Weissleder finden Sie auf Seite 8374.

Autoren-Profil

Ralph Weissleder _____ 8374

Bücher

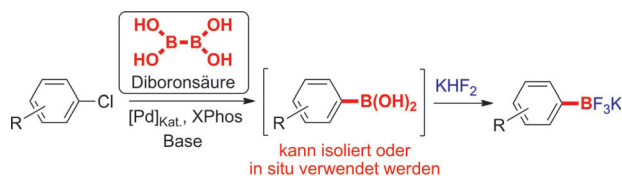
Surface Enhanced Raman Spectroscopy Sebastian Schlücker

rezensiert von K. F. Domke _____ 8376

Boronsäuren

L. T. Pilarski, K. J. Szabó* — 8380–8382

Palladium-katalysierte direkte Synthese von Organoboronsäuren



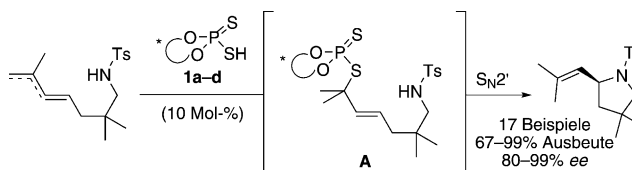
Diborsäure im Rampenlicht: Molander et al. haben eine Methode für die direkte Synthese von Arylboronsäuren aus Arylchloriden entwickelt (siehe Schema), das in diesem Pd-katalysierten Verfahren Di-

boronsäure als Borquelle verwendet. Die Boronsäureprodukte können entweder isoliert oder in Eintopfreaktionen für die Generierung von Boronaten und Biarylen verwendet werden.

Chirale Brønsted-Säuren

I. Dion, A. M. Beauchemin* 8383–8385

Asymmetrische Brønsted-Säure-Katalyse von Hydroaminierungen mit Dienen und Allenen



Säurebehandlung: Ein neuer Weg zur asymmetrischen Brønsted-Säure-Katalyse von Reaktionen mit Dienen oder Allenen ermöglicht hocheffiziente intramolekulare Hydroaminierungen und Hydroarylierun-

gen (siehe Schema). Die Sequenz aus Assoziation und Verdrängung führte zu chiralen Pyrrolidinen und Isoxazolidinen in ausgezeichneten Ausbeuten und *ee*-Werten.

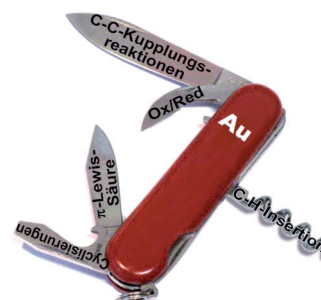
Kurzaufsätze

Goldkatalyse

H. A. Wegner,* M. Auzias — 8386–8397

Gold in C-C-Kupplungsreaktionen – ein Katalysator so vielseitig wie ein Schweizer Taschenmesser?

Nicht nur schön anzusehen: Gold ist dank seiner π -Lewis-Acidität, seiner Fähigkeit zur Insertion in C-H-Bindungen sowie seiner Eignung für Oxidationen und Reduktionen ein wertvoller Katalysator in der organischen Synthese. Behandelt wird der aktuelle Stand der goldkatalysierten C-C-Kupplung zusammen mit mechanistischen Aspekten dieser Reaktionen.

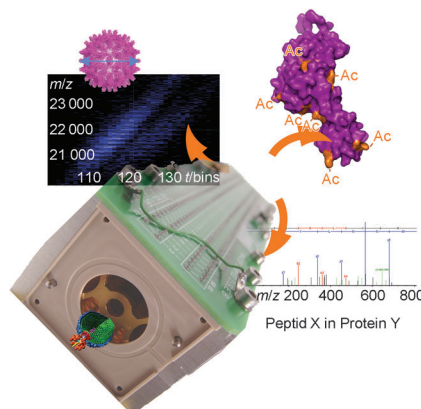


Aufsätze

Massenspektrometrie in der Biologie

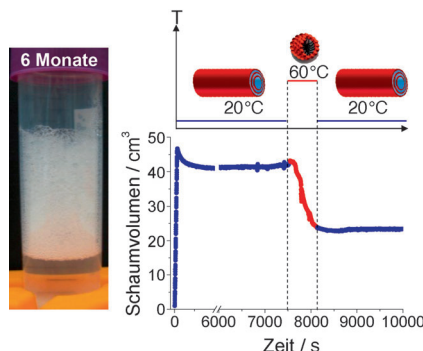
C. Uetrecht, A. J. R. Heck* – 8398–8413

Moderne biomolekulare Massenspektrometrie und ihre Bedeutung für die Erforschung der Struktur, der Dynamik und des Aufbaus von Viren



Die biomolekulare Massenspektrometrie nimmt heute eine wichtige Position in der Strukturbio­logie ein. Dieser Aufsatz be­handelt verschiedene massenspektrome­trische Methoden – darunter Proteomik, H/D-Austausch, chemische Markierung, native und Ionenmobilitätsmassenspek­trometrie – und ihren Beitrag zur Struk­turenbio­logie anhand von Untersuchungen der Struktur, der Dynamik und des Zu­sammenbaus von Viren.

Ultrastabile Schäume mit optimaler Schäumbarkeit sind mithilfe von Hydroxyfettsäure-Röhren zugänglich (siehe Bild). Die Stabilisierung ist die Folge der Adsorption von Monomeren an der Luft-Wasser-Grenzfläche und dem Vorliegen von Röhren in den Plateau-Grenzen. Beim Erwärmen gehen die Röhren in Micellen über, was zur Schaumdestabilisierung und damit zu den ersten Schäumen mit temperaturgesteuerter Schäumbarkeit führt.



Zuschriften

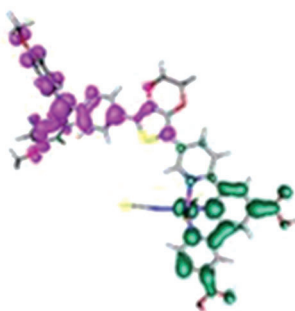
Schäume

A. L. Fameau, A. Saint-Jalmes, F. Cousin, B. Houinsou Houssou, B. Novales, L. Navailles, F. Nallet, C. Gaillard, F. Boué, J. P. Douliez* — 8414–8419

Smart Foams: Switching Reversibly between Ultrastable and Unstable Foams

Panchromatische Sensibilisatoren:

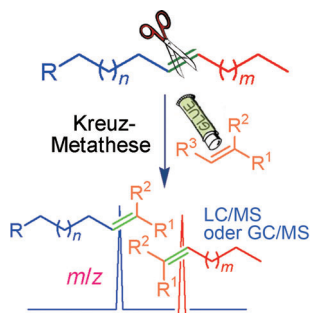
Mehrere Ruthenium(II)-Verbindungen mit drei Thiocyanatliganden und einem neuartigen chelatisierenden Terpyridinliganden wurden hergestellt. Letzterer (siehe Bild; die Farben geben die Orbitalbesetzung wieder) dient als effektives Lichtsammeloxochrom. Eine der Verbindungen hat eine Umwandlungseffizienz für Sonnenlicht bis 10.3 %.



Farbstoffsolarzellen

S.-H. Yang, K.-L. Wu, Y. Chi,* Y.-M. Cheng, P.-T. Chou* — 8420–8424

Tris(thiocyanate) Ruthenium(II) Sensitizers with Functionalized Dicarboxyterpyridine for Dye-Sensitized Solar Cells



Partnertausch sorgt für klare Verhältnisse:

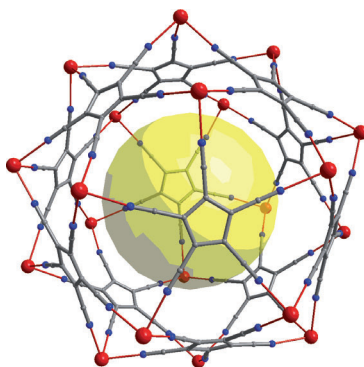
Die Stellung der Doppelbindungen in ungesättigten langkettigen Verbindungen lässt sich leicht nach chemischer Derivatisierung über Kreuzmetathese bestimmen, weil die physikochemischen Eigenschaften der erhaltenen Olefine, die von den verwendeten Kreuzmetathesepartnern abhängen, eine LC/MS- oder GC/MS-Analyse ermöglichen. Die Methode ist einfach und im Submilligramm-Maßstab ausführbar.

Strukturaufklärung

Y. Kwon, S. Lee, D.-C. Oh,* S. Kim* — 8425–8428

Simple Determination of Double-Bond Positions in Long-Chain Olefins by Cross-Metathesis

Eingeschlossen: Langsames Kristallisieren von $\text{Na}[\text{C}_5(\text{CN})_5]$, dem nichtsolvierten Natriumsalz von Pentacyanocyclopentadienid, ist das erste Beispiel für ein anionisches Koordinationsnetzwerk, das auf Metall-Fulleren-Einheiten basiert. Seine Struktur ist verwandt mit der des Typ-I-Gasclathrats (siehe Bild), in der ungefähr 66 % des Volumens der Elementarzelle mit Lösungsmittelmolekülen besetzt sind.



Metall-organische Gerüste

J. Bacsá, R. J. Less,* H. E. Skelton, Z. Soracevic, A. Steiner, T. C. Wilson, P. T. Wood,* D. S. Wright* — 8429–8432

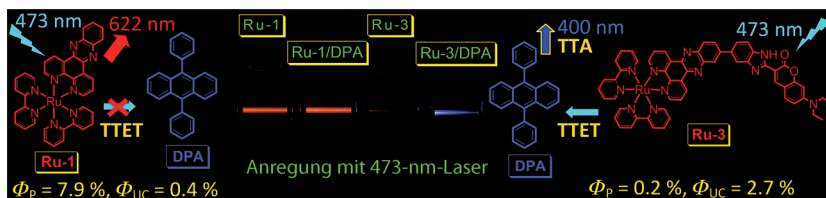
Assembly of the First Fullerene-Type Metal–Organic Frameworks Using a Planar Five-Fold Coordination Node

Photochemie

S. Ji, H. Guo, W. Wu, W. Wu,
J. Zhao* 8433–8436



Ruthenium(II) Polyimine–Coumarin Dyad with Non-emissive ^3IL Excited State as Sensitizer for Triplet–Triplet Annihilation Based Upconversion



Lichtspiele: Die meisten Sensibilisatoren für eine Aufkonversion durch Triplet–Triplet–Annihilation (TTA) phosphoreszieren stark. Eine neue Ru^{II}–Cumarin-Diade verfügt zum einen über einen

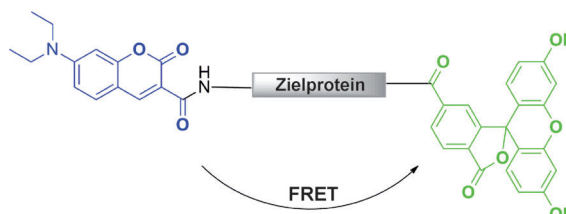
nichtemittierenden angeregten ^3IL -Zustand ($\Phi_P = 0.2\%$), zum anderen über eine gute Aufkonversions-Quantenausbeute ($\Phi_{UC} = 2.7\%$; siehe Bild, TTET = Triplet–Triplet–Energietransfer).

Proteinchemie

L. Yi, H. Sun, A. Itzen, G. Triola,
H. Waldmann, R. S. Goody,*
Y. W. Wu* 8437–8440



One-Pot Dual-Labeling of a Protein by Two Chemoselective Reactions



Duales System für Proteine: Die ortsspezifische Zweifarbenmarkierung einer Rab-GTPase gelang in einem Eintopfverfahren durch die Kombination von chemoselektiver nativer chemischer Ligation und Oximligation. Auf diesem Prinzip könnte

eine einfache, allgemeine und effiziente Methode zur spezifischen Mehrfachmodifizierung von Proteinen aufbauen. Ein Rab-GTPase-Biosensor für das Studium von Proteinfaltung und Protein–Protein–Wechselwirkungen wird vorgestellt.

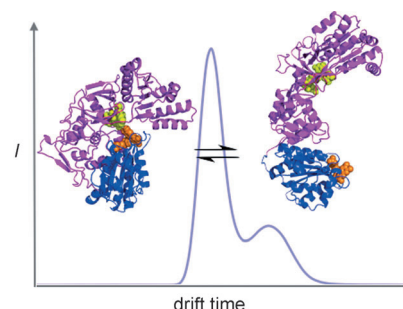
Proteinkonformation

M. Jenner, J. Ellis, W.-C. Huang,
E. Lloyd Raven, G. C. K. Roberts,
N. J. Oldham* 8441–8444



Detection of a Protein Conformational Equilibrium by Electrospray Ionisation–Ion Mobility–Mass Spectrometry

In der Gasphase wurden mithilfe der Ionenmobilitätsspektrometrie Hinweise auf kompakte und gestreckte Formen der Cytochrom-P450-Reduktase gefunden, von denen man glaubt, dass sie in Lösung im dynamischen Gleichgewicht vorliegen. Der Anteil der beiden Konformationen (siehe Bild) kann durch die Ionenstärke der Elektrospray-Lösung beeinflusst werden.

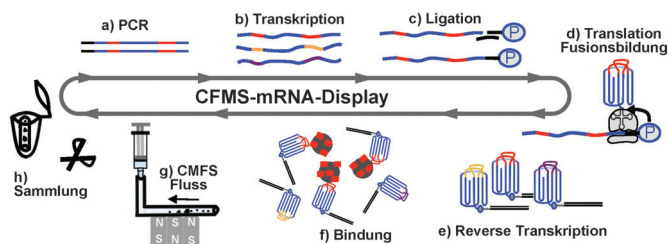


Selektionsverfahren

C. A. Olson, J. D. Adams, T. T. Takahashi,
H. Qi, S. M. Howell, T. Wu,
R. W. Roberts,* R. Sun,*
H. T. Soh* 8445–8448

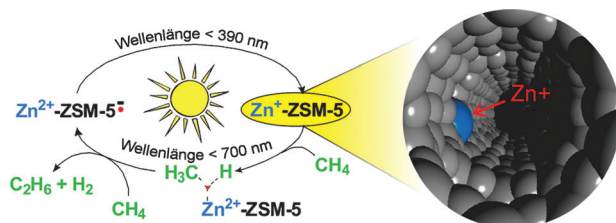


Rapid mRNA-Display Selection of an IL-6 Inhibitor Using Continuous-Flow Magnetic Separation



Wenige Auserwählte: Mithilfe von Mikrofluidiktechniken sind rasch Affinitätsreagentien zugänglich, die in einem mRNA-Display an Zielproteine binden. Ein kontinuierliches Flussverfahren mit magnetischer Trennung (CFMS; Schritte a–h)

ohne Spezialapparatur bietet reproduzierbar stringente Selektionsbedingungen. Die Methode übertraf für das Zielprotein Interleukin-6 die Partitionseffizienz konventioneller Verfahren um einen Faktor von etwa 30.



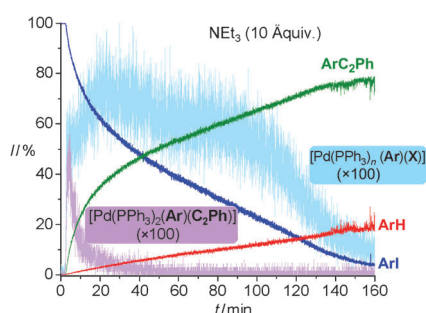
Sonnenbad: Ein Zn^{2+} -modifizierter Zeolithkatalysator mit verbesserter photokatalytischer Aktivität für die selektive Aktivierung einer C-H-Bindung konvertierte unter Einstrahlung von Sonnenlicht

Methan zu Ethan und Wasserstoff (siehe Bild). Licht mit Wellenlängen unter 390 nm überführte Elektronen vom Zeolithgerüst zu den Zinkzentren.

Konvertierung von Methan

L. Li, G. D. Li, C. Yan, X. Y. Mu, X. L. Pan, X. X. Zou, K. X. Wang, J. S. Chen* — 8449–8453

Efficient Sunlight-Driven Dehydrogenative Coupling of Methane to Ethane over a Zn^{2+} -Modified Zeolite

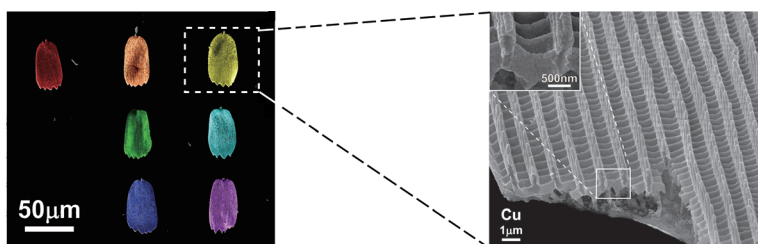


Alle Mitspieler im Blick: Die Kombination aus sperrigen Phosphonium-Gruppen als Markierung und Probeninfusion unter Druck ermöglicht es, mithilfe von Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie einen dichten Datensatz für die relativen Konzentrationen aller Komponenten einer katalytischen Reaktion zu erheben. Als Beispiel diente die palladiumkatalysierte Kupplung eines Aryliodids mit Phenylacetylen (siehe Diagramm).

Reaktionsmechanismen

K. L. Vikse, Z. Ahmadi, C. C. Manning, D. A. Harrington, J. S. McIndoe* — 8454–8456

Powerful Insight into Catalytic Mechanisms through Simultaneous Monitoring of Reactants, Products, and Intermediates



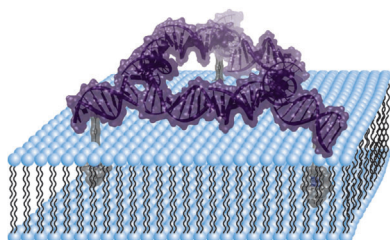
Aus den Schuppen von Schmetterlingsflügeln sind durch Oberflächenfunktionalisierung und stromlose Abscheidung von Metallen anders nicht zugängliche metallische Abgüsse mit submikrometer-

großen 3D-Strukturen erhältlich (siehe Bild), die interessante optische, elektronische, magnetische, thermische oder katalytische Anwendungen haben können.

3D-Nanostrukturen

Y. W. Tan, J.-J. Gu,* X. N. Zang, W. Xu, K. C. Shi, L. H. Xu, D. Zhang* — 8457–8461

Versatile Fabrication of Intact Three-Dimensional Metallic Butterfly Wing Scales with Hierarchical Sub-micrometer Structures



Zweidimensionale DNA-Nanokonstrukte können sich über Porphyrinnucleosid-Membrananker an die Oberfläche einer weichen Lipidmembran anlagern, wobei wenigstens drei Verankerungspunkte erforderlich sind (siehe Bild). Die DNA-Konstrukte können frei auf der Oberfläche diffundieren und sich reversibel aggregieren – ein Verhalten, das für selbstreparierende Systeme interessant ist.

Nanotechnologie

K. Börjesson, E. P. Lundberg, J. G. Woller, B. Nordén, B. Albinsson* — 8462–8465

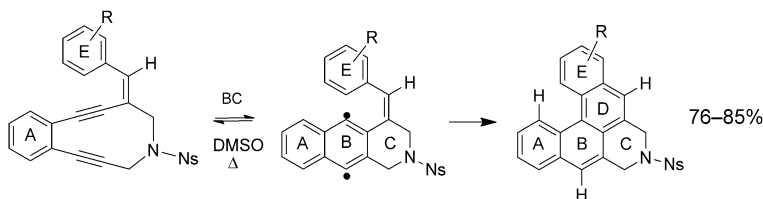
Soft-Surface DNA Nanotechnology: DNA Constructs Anchored and Aligned to Lipid Membrane

Radikalreaktionen

S. Roy, A. Anoop, K. Biradha,
A. Basak* — 8466–8469



Synthesis of Angularly Fused Aromatic Compounds from Alkenyl Enediynes by a Tandem Radical Cyclization Process



Radikal neu: Eine allgemeingültige Syntheseroute zu gewinkelt *ortho*-anellierten polyaromatischen [4]Helicenen geht von N-substituierten cyclischen Aryl-Alkenyl-Endiinen aus (siehe Schema; Ns = 4-

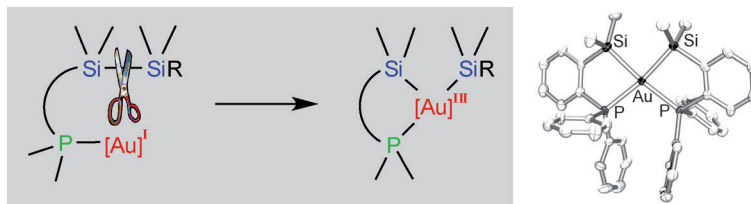
Nitrobenzolsulfonyl). Die Synthese verläuft über eine Bergman-Cyclisierung (BC) als entscheidenden Schritt einer neuartigen Tandemradikalreaktion.

Goldchemie

P. Gualco, S. Ladeira, K. Miqueu,*
A. Amgoune,*
D. Bourissou* — 8470–8474



Spontaneous Oxidative Addition of σ -Si–Si Bonds at Gold



Gold kann's! Die Aktivierung von Disilanen an Gold wurde experimentell beobachtet und theoretisch analysiert. Nach Chelatisierung durch zwei oder auch nur einen Phosphandonor verläuft die oxidative Addition von Si-Si- σ -Bindungen

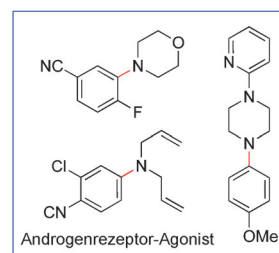
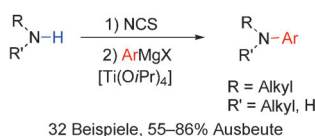
ganz einfach bei tiefen Temperaturen. Diese Befunde enthüllen eine unerwartete Ähnlichkeit von Gold mit den anderen späten Übergangsmetallen bei der Aktivierung von σ -Bindungen.

Aminierungen

T. J. Barker, E. R. Jarvo* — 8475–8478



Titanium-Mediated Amination of Grignard Reagents Using Primary and Secondary Amines



N-Chlorsuccinimid (NCS) ist das Oxidationsmittel bei der Synthese von Anilinderivaten über die Titelreaktion (siehe Schema). Funktionalisierungen sowohl am Amin als auch am Grignard-Reagens

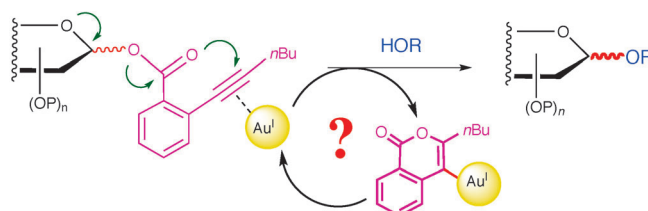
werden dabei gut toleriert. Um die Nützlichkeit dieser Methode aufzuzeigen, wurden ein Androgenrezeptor-Agonist und mehrere Analoga synthetisiert.

Glycosylierungen

Y. Zhu, B. Yu* — 8479–8482

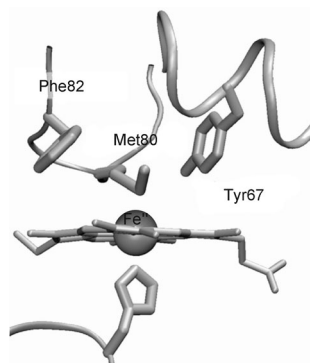


Characterization of the Isochromen-4-yl-gold(I) Intermediate in the Gold(I)-Catalyzed Glycosidation of Glycosyl *ortho*-Alkynylbenzoates and Enhancement of the Catalytic Efficiency Thereof



Goldstandard: Der Goldkomplex im Titel (siehe Schema) wurde zweifelsfrei als wesentliches Intermediat der Titelreaktion charakterisiert. Seine Protonolyse war entscheidend für die Regenerierung der

im Katalysezyklus aktiven Gold(I)-Spezies, und der Einsatz einer protischen Säure als Kokatalysator reduzierte die benötigte Katalysatormenge auf 0.5 Mol-%.

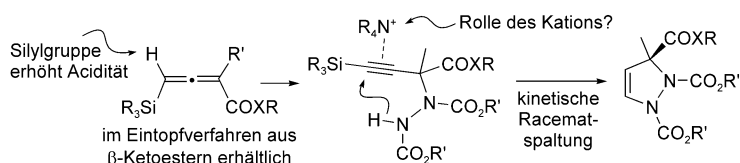


Sondentest: Die Cyangruppe reagiert auf ihre Umgebung, absorbiert in einem einzigartigen Bereich von Protein-IR-Spektren und kann an Aminosäuren gebunden werden. Mit stationären und zeitaufgelösten Methoden wurde sie in mehreren Cytochrom-*c*-Varianten (siehe Struktur der Hämtasche) als nützliche ortsspezifische Sonde für Proteinmikroumgebungen und -dynamiken belegt; doch sie kann ihre Umgebung auch stören und den gefalteten Proteinzustand destabilisieren.

Proteinsonden

J. Zimmermann, M. C. Thielges, Y. J. Seo, P. E. Dawson, F. E. Romesberg* — 8483 – 8487

Cyano Groups as Probes of Protein Microenvironments and Dynamics



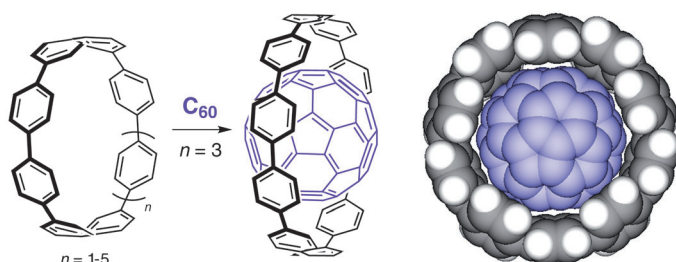
Metallfrei: Ausgehend von leicht zugänglichen γ -Silyllallenylestern wurden zunächst in einer Stufe β -Alkynylhydrazine aufgebaut, die dann in Gegenwart von Ammonium- oder Phosphoniumkatalysatoren zu Dehydroazaprolinen

cyclisierten (siehe Schema; $X = O, S$). Diese Heterocyklen waren auch in hohen Enantiomerenschüssen durch kinetische Racematspaltung mit chiralen Ammoniumsalzen als Phasentransferkatalysatoren erhältlich.

Alkinaktivierung

P. Maity, S. D. Lepore* — 8488 – 8491

Catalytic Synthesis of Nonracemic Azaprolin Derivatives by Cyclization of β -Alkynyl Hydrazines under Kinetic Resolution Conditions



Passt genau: Bei der Umsetzung von C_{60} mit einer Mischung von Cycloparaphenylenen (CPPs) verkapselte [10]CPP selektiv C_{60} unter Bildung von [10]CPP- C_{60} (siehe Bild). Entsprechende komplementäre

Wirt-Gast-Komplexe könnten sich als nützlich für die Trennung höherer Fullere und Kohlenstoffnanoröhren nach Größe und Form erweisen.

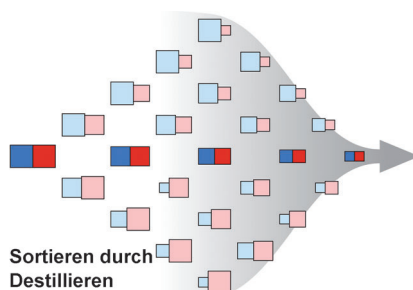
Wirt-Gast-Chemie

T. Iwamoto, Y. Watanabe, T. Sadahiro, T. Haino, S. Yamago* — 8492 – 8494

Size-Selective Encapsulation of C_{60} by [10]Cycloparaphenylene: Formation of the Shortest Fullerene-Peapod



Ganz einfach: Die Reaktion von n Aldehyden mit n Aminen ergibt eine dynamische Bibliothek aus $[n \times n]$ Iminen. Durch deren langsame Destillation wird das flüchtigste Imin angereichert, und damit die flüchtigsten Aldehyde und Amine aus allen anderen Bibliothekskomponenten extrahiert. Iterative Wiederholung des Prozesses führte zur Sortierung der dynamischen Bibliothek in n mechanisch getrennte Imine, die in hohen Ausbeuten erhalten wurden.



Dynamische kovalente Chemie

K. Osowska, O. Š. Miljanić* — 8495 – 8499

Self-Sorting of Dynamic Imine Libraries during Distillation

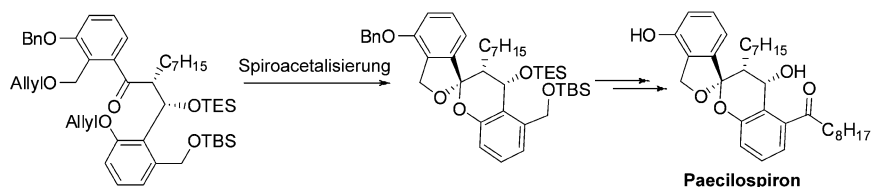


Naturstoffsynthese

T.-Y. Yuen, S.-H. Yang,
M. A. Brimble* 8500–8503



Total Synthesis of Paecilospirone



Neutralität ist die beste Taktik: Zu den Schlüsselementen der ersten Totalsynthese von Paecilospiron gehören eine *anti*-selektive, auf einem Lactat aufbauende Aldolreaktion und eine doppelte Desallylierung/Spirocyclisierung im neutralen

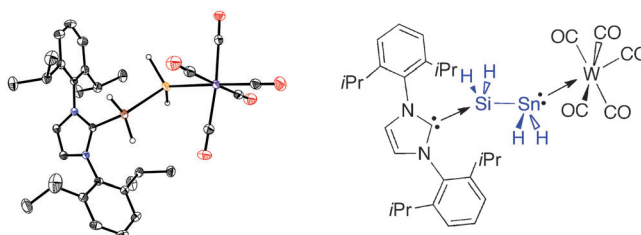
pH-Bereich, um das empfindliche hydroxysubstituierte benzanellierte Spiroacetal aufzubauen (siehe Schema; Bn = Benzyl, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl, TES = Triethylsilyl).

Hauptgruppenverbindungen

S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm,
R. McDonald, M. J. Ferguson,
E. Rivard* 8504–8507



Trapping the Parent Inorganic Ethylenes H_2SiGeH_2 and H_2SiSnH_2 in the Form of Stable Adducts at Ambient Temperature



Höhere Gewichtsklasse: Eine Reihe stabiler Addukte der bislang unbekannten gemischten Ethylenanaloge H_2SiGeH_2

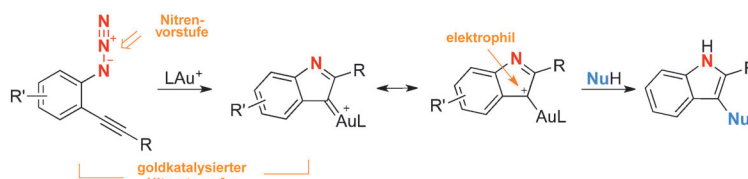
und H_2SiSnH_2 wurde nach einer vielseitigen Donor-Akzeptor-Methode synthetisiert.

Heterocyclen

B. Lu, Y. Luo, L. Liu, L. Ye, Y. Wang,
L. Zhang* 8508–8512



Umpolung Reactivity of Indole through Gold Catalysis



Elektrophiles Indol? Indole, die typischerweise nucleophil sind, können durch Gold-Katalyse in Elektrophile verwandelt werden. Mithilfe einer *ortho*-Azidgruppe, die intramolekular ein Nitren erzeugt,

wird ein Arylalkin in ein Goldcarben-Intermediat mit Indolgerüst überführt, das in 3-Stellung hoch elektrophil ist. Eine Reihe von funktionalisierten Indolen ist auf diese Weise zugänglich.

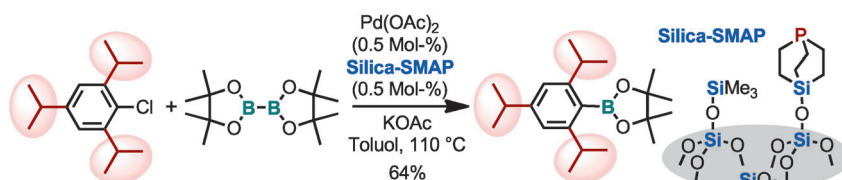


Borylierung

S. Kawamorita, H. Ohmiya, T. Iwai,
M. Sawamura* 8513–8516



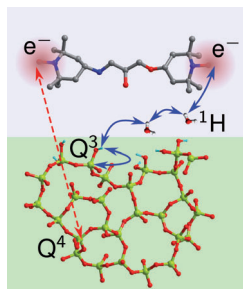
Palladium-Catalyzed Borylation of Sterically Demanding Aryl Halides with a Silica-Supported Compact Phosphane Ligand



Unbeweglich, aber aktiv: Ein Siliciumoxid-gebundenes „kompaktes“ Phosphan, Silica-SMAP, wurde für die Pd-katalysierte Borylierung von Arylchloriden und -bromiden mit Bis(pinakolato)dibor genutzt

(siehe Schema). Das Silica-SMAP/Pd-System erweitert das Substratspektrum der Borylierung auf sterisch und elektronisch anspruchsvolle Arylhalogenide.

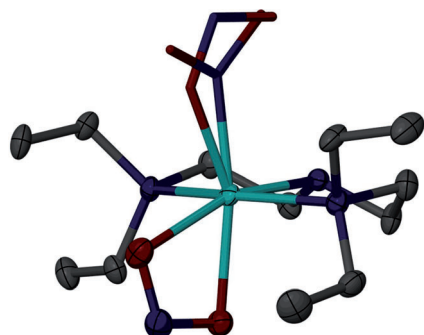
Tiefenwirkung: Dynamische Kernpolarisation unter Rotation im magischen Winkel (MAS-DNP) in einem starken Magnetfeld erhöht die Empfindlichkeit der Festkörper-NMR-Spektroskopie, jedoch nur für protonierte Oberflächen. Direkte ^{29}Si -DNP unter Verwendung des Diradikals TOTAPOL (siehe Bild) umgeht diese Einschränkung; sie verstärkt NMR-Signale von ^{29}Si -Atomen unter der Oberfläche von mesoporösem Siliciumoxid um das 30fache.



NMR-Spektroskopie

O. Lafon,* M. Rosay, F. Aussenac, X. Lu, J. Trébosc, O. Cristini, C. Kinowski, N. Touati, H. Vezin, J.-P. Amoureux _____ 8517–8520

Beyond the Silica Surface by Direct Silicon-29 Dynamic Nuclear Polarization



N oder lieber O? Die N-gebundene NO_2 -Gruppe in $[\text{Ni}(\text{Et}_4\text{dien})(\eta^2\text{-O,ON})(\eta^1\text{-NO}_2)]$ (siehe Strukturdarstellung) lagert sich im Einkristall sowohl bei thermischer Aktivierung als auch bei Bestrahlung reversibel in ein O-gebundenes Isomer um. $\text{Et}_4\text{dien} = N,N,N',N'$ -Tetraethyldiethylentriamin.

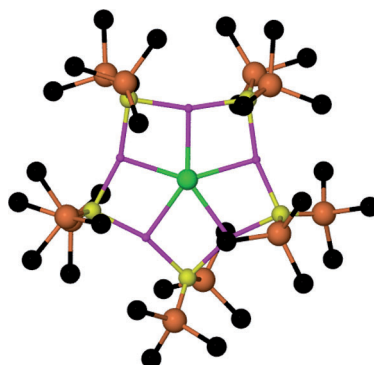
Isomerisierungen

L. E. Hatcher, M. R. Warren, D. R. Allan, S. K. Brayshaw, A. L. Johnson,* S. Fuentres, S. Schiffers, A. J. Stevenson, S. J. Teat, C. H. Woodall, P. R. Raithby* _____ 8521–8524

Metastable Linkage Isomerism in $[\text{Ni}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{NO}_2)_2]$: A Combined Thermal and Photocrystallographic Structural Investigation of a Nitro/Nitrito Interconversion



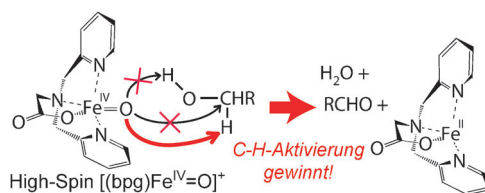
Metallkronen: Die Zugabe substöchiometrischer Mengen an Lithiumhalogeniden zu Lithiumhexamethyldisilazid führt überraschend zu einer neuen Klasse von makrocyclischen gemischten Amido-Halogenid-Komplexen: metallischen anionischen Kronen (siehe Bild: Li pink, N gelb, Cl grün, Si orange, C schwarz).



Inverse Kronenstrukturen

A. R. Kennedy, R. E. Mulvey,* C. T. O'Hara,* G. M. Robertson, S. D. Robertson _____ 8525–8528

Mixed Lithium Amide–Lithium Halide Compounds: Unusual Halide-Deficient Amido Metal Anionic Crowns



C-H-, O-H- oder C-O-Aktivierung? Der Nicht-Häm-Komplex $[(\text{bpg})\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^+$ aktiviert die $\alpha\text{-C-H}$ -Bindung primärer Alkohole im Vakuum durch H-Abstraktion im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt

(siehe Schema). Der Effekt wirkt jedem Versuch einer Reaktivitätssteigerung entgegen, die aus einer Erhöhung der formalen Oxidationsstufe von Fe folgt, steigert aber die Selektivität der Reaktion.

High-Spin-Nicht-Häm-Eisenkomplex

W. A. Donald, C. J. McKenzie, R. A. J. O'Hair* _____ 8529–8533

C–H Bond Activation of Methanol and Ethanol by a High-Spin $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$ Biomimetic Complex

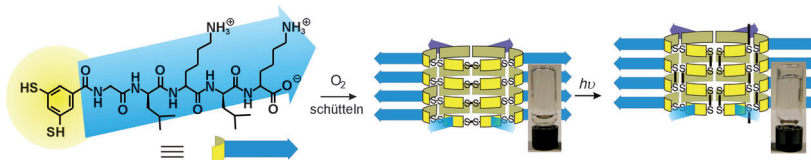


Dynamische kombinatorische Chemie

J. Li, J. M. A. Carnall, M. C. A. Stuart,
S. Otto* — 8534–8536



Hydrogel Formation upon Photoinduced Covalent Capture of Macrocycle Stacks from Dynamic Combinatorial Libraries



Säulen aus Makrocyclen entstehen durch das reversible Knüpfen von Disulfidbindungen. Die Säulen werden kovalent durch einen lichtinduzierten Austausch von Disulfidbindungen stabilisiert, was zur Bildung eines Hydrogels führt (siehe

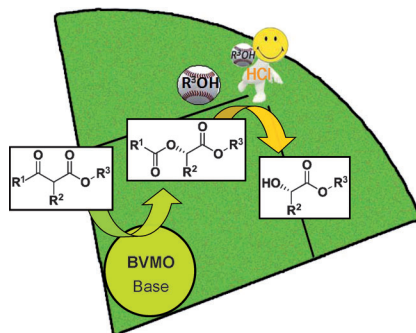
Bild). Diese Strategie liefert Strukturen, die jenseits der thermodynamischen Minima liegen, die üblicherweise mit dynamischer kombinatorischer Chemie untersucht werden.

Biokatalyse

A. Rioz-Martínez, A. Cuetos, C. Rodríguez,
G. de Gonzalo, I. Lavandera,
M. W. Fraaije, V. Gotor* — 8537–8540



Dynamic Kinetic Resolution of α -Substituted β -Ketoesters Catalyzed by Baeyer–Villiger Monooxygenases: Access to Enantiopure α -Hydroxy Esters



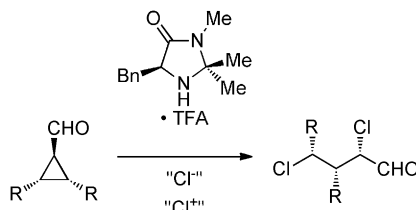
BVMOs machen das Spiel: Die dynamische kinetische Racematspaltung von α -Alkyl- β -ketoestern gelang durch selektive Oxidation mit verschiedenen Baeyer–Villiger-Monooxygenasen (BVMO) im schwach basischen Medium. Die Diester wurden in ausgezeichneten Ausbeuten und Enantioselektivitäten erhalten und weiter zu optisch aktiven α -Hydroxyestern umgesetzt.

Synthesemethoden

C. Sparr,* R. Gilmour* — 8541–8545



Cyclopropyl Iminium Activation: Reactivity Umpolung in Enantioselective Organocatalytic Reaction Design



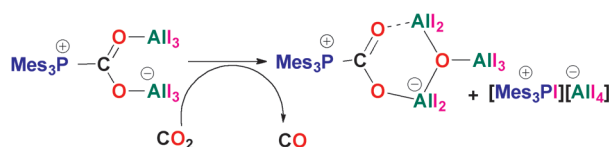
Der Trick mit dem Iminium: Das Konzept der Cyclopropyliminium-Aktivierung zur organokatalytischen Desymmetrisierung von *meso*-Cyclopropylcarbaldehyden wird vorgestellt. Mit einer Kombination aus nucleophilen und elektrophilen Chlorierungsreagentien gelingt die katalytische formale Addition von Cl_2 an eine Bindung des Cyclopropanrings unter enantioselectiver Bildung von 1,3-Dichloriden.

CO₂-Reduktion

G. Ménard, D. W. Stephan* — 8546–8549



Stoichiometric Reduction of CO₂ to CO by Aluminum-Based Frustrated Lewis Pairs



Reduktion dank Frustration: In einer CO₂-Atmosphäre wird $\text{Mes}_3\text{P}(\text{CO}_2)(\text{AlI}_3)_2$ unter CO-Entwicklung zu $[\text{Mes}_3\text{P}][\text{AlI}_4]$ und $\text{Mes}_3\text{P}(\text{CO}_2)(\text{O}(\text{AlI}_2)_2)(\text{AlI}_3)$ umgesetzt

(Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂). So gelingt die Umwandlung von CO₂ in CO bei Raumtemperatur mithilfe eines frustrierten Al–P-Lewis-Paares.

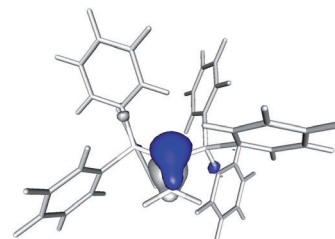
Boreniumkationen

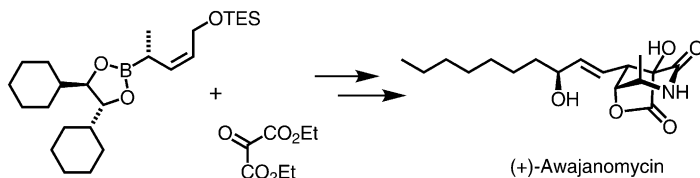
B. Inés, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard,
W. Thiel, M. Alcarazo* — 8550–8553



Synthese, Struktur und Reaktivität eines Dihydridoboreniumkations

Eingefangen! Die Verwendung von Hexaphenylcarbodiphosphoran als stabilisierendem Liganden ermöglichte die Isolierung einer Verbindung des ansonsten kurzlebigen Dihydridoboreniumkations.





Eine effiziente, stereoselektive Totalsynthese von (+)-Awajanomycin nutzte erstmals die asymmetrische Allylborierung einer *vic*-Tricarbonylverbindung (siehe Schema; TES = Triethylsilyl). Durch stereokontrollierte Alkendihydroxylierung mit

nachfolgender Differenzierung diastereotoper Estergruppen und abschließender Lactamisierung konnte das bicyclische Grundgerüst des Naturstoffs erhalten werden.

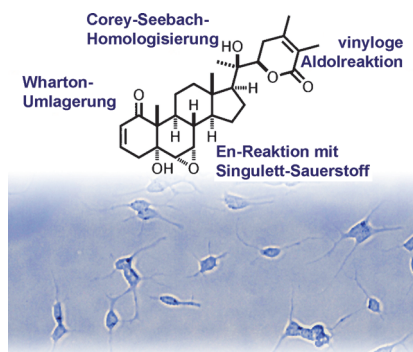
Totalsynthese

M. Wohlfahrt, K. Harms,
U. Koert* 8554–8556

Asymmetrische Allylborierung von *vic*-Tricarbonylverbindungen: Totalsynthese von (+)-Awajanomycin



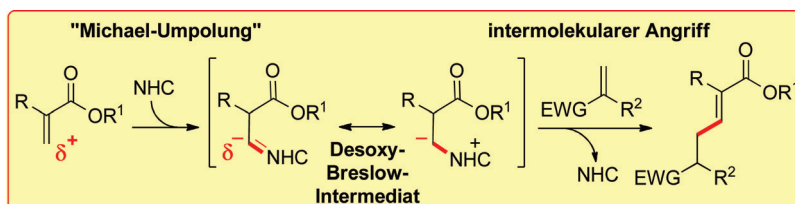
Nervenzellen-Doping: In einer stereoselektiven Synthese des Steroidlactons Withanolid A dienen eine En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff, eine Wharton-Fragmentierung, eine Corey-Seebach-Homologisierung und eine vinyloge Aldolreaktion als Schlüsselschritte. Biologische Untersuchungen demonstrieren Neuritenwachstum, was die potenziell neuroaktive Wirkung dieses Naturstoffs in der traditionellen indischen Medizin stützt.



Neurosteroid

C. K. Jana, J. Hoecker, T. M. Woods,
H. J. Jessen, M. Neuburger,
K. Gademann* 8557–8561

Synthese von Withanolid A, Untersuchung der neuritogenen Eigenschaften und Studien zur Sekretase-Inhibierung



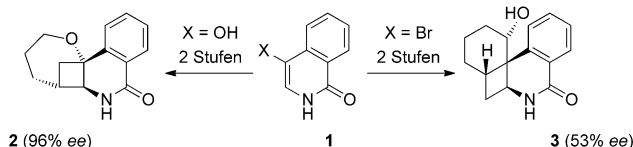
leahciM! Die von einem N-heterocyclischen Carben (NHC) katalysierte Umpolung von Michael-Akzeptoren gelingt unter Bildung von Desoxy-Breslow-Intermediaten (siehe Schema; EWG = elektroziehende Gruppe). Diese nukleophile

Spezies kann intermolekular mit einem weiteren Michael-Akzeptormolekül reagieren, wobei homo- oder heterodimere Olefine entstehen können. Diese „Michael-Umpolung“ kann nützlich für die Synthese dicht funktionalisierter Olefine sein.

Organokatalyse

A. T. Biju, M. Padmanaban, N. E. Wurz,
F. Glorius* 8562–8565

Durch ein N-heterocyclisches Carben katalysierte Umpolung von Michael-Akzeptoren für intermolekulare Reaktionen



Von einfach zu kompliziert: Ausgehend von den leicht zugänglichen Isochinolonen **1** (X = Br, OH) wurden durch Einsatz eines chiralen Templats komplexe Cyclobutan-Photoprodukte wie **2** mit hohen Enantiomerenüberschüssen (88–96% ee)

erhalten. **3** ist das Produkt einer bislang so nicht bekannten kinetischen Racematspaltung. Ausgehend von einem racemischen Substrat wurde Produkt **3** mit 53% ee isoliert.

Photochemie

K. A. B. Austin, E. Herdtweck,
T. Bach* 8566–8569

Intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition von substituierten Isochinolonen: Templat-vermittelte Enantioselektivität und kinetische Racematspaltung

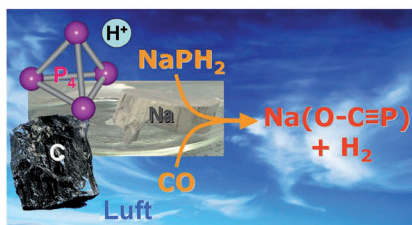


Natriumphosphaethinolat

F. F. Puschmann, D. Stein, D. Heift,
C. Hendriksen, Z. A. Gal,
H.-F. Grützmacher,*
H. Grützmacher* — 8570–8574



Phosphanierung von Kohlenmonoxid:
eine einfache Synthese von
Natriumphosphaethinolat (NaOCP)



Aus einfachen Grundchemikalien gelingt die Synthese von $\text{Na}(\text{O}-\text{C}\equiv\text{P})$ ausgehend von NaPH_2 (hergestellt aus Na, P und einer Protonenquelle) und CO (aus Kohle und Luft). Dieses Salz, das Phosphoranalogen zu Natriumcyanat, ist bemerkenswert stabil – anders als das hochgradig instabile $\text{H}-\text{C}\equiv\text{P}$, das vor 50 Jahren entdeckt wurde.

DOI: 10.1002/ange.201105522

Vor 100 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 ab jetzt an dieser Stelle wöchentlich Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Gleich zu Anfang von Heft 35 des Jahrgangs 1911 wenden sich Vorstand und Vorstandsrat des Vereins deutscher Chemiker an ihre gut 4600 Mitglieder. (Zum Vergleich: Die Gesellschaft Deutscher Chemiker bringt es heute auf über 30000 Mitglieder!) Für 1912 steht die 25jährige Jubiläumsfeier des Vereins ins Haus, und eines der Projekte ist die Ausgliederung des *Zentralblatts für technische Chemie* als eigenständige Veröffentlichung aus der *Zeitschrift für angewandte Chemie*, die mit einer Auflage von rund 6000 Exemplaren damals schon „das wichtigste [ist], was der Verein besitzt, um anregend und fördernd auf seine Mitglieder zu wirken“. Ferner soll weniger gut gestellten Mitgliedern bei der Teilnahme an Konferenzen, wie dem anstehenden VIII. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in

Washington und Neu-York, finanziell unter die Arme gegriffen werden.

Klar, das kostet Geld, aber auch auf die Frage, wer's denn bezahlen soll, hat man schon die passende Antwort parat: Ein Jubiläumsfonds wird gestiftet, in den jedes Mitglied, nach seinem Können, doch bitte reichlich geben möge.

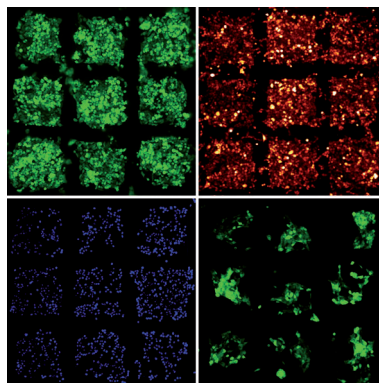
[Lesen Sie mehr in Heft 35/1911](#)

Der minutiöse Bericht über die XXIV. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker 1911 in Stettin nimmt dann den Großteil des folgenden Hefts 36 ein – aufgeteilt in die Sitzung des Vorstandsrats unter Vorsitz von Carl

Duisberg, eine erste allgemeine Sitzung sowie eine geschäftliche Sitzung. Während es hier noch um (vereins)politische Aspekte der Chemie geht, erscheint der übrige Inhalt dieses Hefts streckenweise regelrecht transdisziplinär: So wird in der Rubrik Buchbesprechungen das gänzlich fachfremde Werk „Über Persönlichkeit, Aufgaben und Ausbildung des Richters“ von A. N. Zacharias rezensiert, und auch der Verweis auf die Gründung eines nicht näher spezifizierten „Vereins freier Knocheninteressenten“ in Berlin kommt eher überraschend. Offensichtlich ermuntert die *Angewandte* ihre Leser schon seit langem, über den (chemischen) Tellerand hinauszublicken.

[Lesen Sie mehr in Heft 36/1911](#)

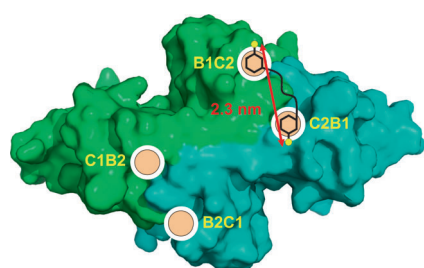
Eine einfache Methode liefert hochdichte Zellmikroarrays auf der Basis superhydrophob-superhydrophiler Mikrostrukturen. Die hydrophilen Felder adsorbieren wässrige Lösungen, während die superhydrophoben Barrieren Kreuzkontamination und Zellmigration zwischen benachbarten Feldern verhindern. Dies ermöglicht den Einsatz der Felder als Reservoirs für Transfektionsreagentien. Das fluoreszenzmikroskopische Bild zeigt vier verschiedene Zelllinien nach zwei Tagen Wachstum auf dem Mikroarray.



Hochdichte Zellmikroarrays

F. L. Geyer, E. Ueda, U. Liebel, N. Grau, P. A. Levkin* 8575–8578

Superhydrophob-superhydrophile Mikrostrukturen: Auf dem Weg zum Ein-Genom-Zellmikroarray

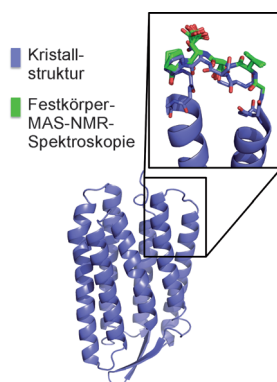


Durch Abstandsmessungen mit Spinsonden-EPR-Spektroskopie gelang der direkte Nachweis multivalenter Protein-Ligand-Interaktionen in Lösung (siehe Bild; Proteinuntereinheiten: blau/grün, Ligand: schwarz, Spinsonden: gelbe Kreise, Bindungsstellen: gelbe Schrift). Man erhält ein detailliertes Bild des Mechanismus der Bindung divalenter Liganden an ein Lectin. Chelatbindung lässt sich so von monovalentem Binden mehrerer Moleküle unterscheiden.

Chemische Glycobiologie

P. Braun, B. Nägele, V. Wittmann,* M. Drescher 8579–8582

Mechanistische Untersuchung multivalenter Kohlenhydrat-Protein-Wechselwirkungen durch EPR-Spektroskopie



Zur Ergänzung kristallographischer Studien von Bacteriorhodopsin wurden Festkörper-MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Proteins in seiner nativen Umgebung durchgeführt, wobei die Struktur (möglicherweise verformter) Peptidschleifen validiert und neu definiert wurde. Rückgrat-Diederwinkel wurden von chemischen Verschiebungen abgeleitet und mit den Kristallstrukturen verglichen. Bei Konformationsunterschieden wurde die Struktur der Peptidschleife anhand der Diederwinkel neu errechnet.

Membranproteinstrukturen

V. A. Higman, K. Varga, L. Aslimovska, P. J. Judge, L. J. Sperling, C. M. Rienstra, A. Watts* 8583–8586

Ermittlung der Konformation von Bacteriorhodopsin-Peptidschleifen in Purpormembranen durch Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie



Hintergrundinformationen sind unter www.angewandte.de erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access)

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 8370–8372

Stellenanzeigen 8369

Vorschau 8587

Neugierig?



Sachbücher von WILEY-VCH

GERHARD GOTTSCHALK

Welt der Bakterien

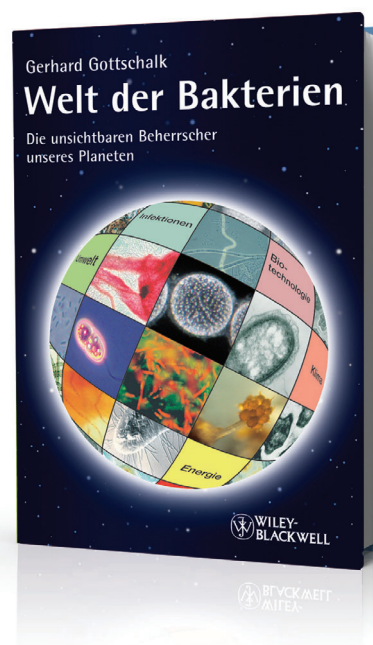
Die unsichtbaren Beherrscher
unseres Planeten

ISBN: 978-3527-32520-7

April 2009 274 S. mit 75 Abb., davon
49 in Farbe Broschur € 24,90

Gerhard Gottschalks Buch gibt überraschende Einblicke
in die erstaunliche Welt der Bakterien. Diese Mikroorga-
nismen haben unsere Erde in einem Ausmaß verändert,
wie keine andere Lebensform und sie zu dem Planeten
gemacht, auf dem wir leben können. Jedoch haben
Bakterien auch ihre „schlechten“ Seiten: Sie verursachen
Krankheiten und produzieren die stärksten Gifte, die es
überhaupt gibt.

Was Sie schon immer über Bakterien wissen wollten
und nie zu fragen wagten; was es an faszinierenden
Leistungen dieser Kleinstlebewesen zu bestaunen gibt,
das beschreibt einer der bekanntesten Mikrobiologen
unserer Zeit.



532540908_bu

WILEY-VCH

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400 • Fax +49 (0) 62 01-606-184 • E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch