



**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**

## Editorial



Theoretische Chemie – Quo Vadis?

W. Thiel 9382 – 9384

## Autoren-Profile



„Ich bin gerne Gutachter, weil ich mir ein ursprünglicheres Bild des Artikels machen kann.“ Jürgen O. Metzger 9404

Der größte wissenschaftliche Fortschritt des nächsten Jahrzehnts wird der Übergang zur nachhaltigen Chemie auf Basis nachwachsender Rohstoffe sein ...“

Dies und mehr von und über Jürgen O. Metzger finden Sie auf Seite 9404.

## Nachrichten



C. Amatore



B. L. Feringa



P. Gölitz



G. J. Hutchings

Neue Mitglieder der Academia Europaea 9405 – 9406



J. A. Lercher



M. Orrit



M. Verdaguer



B. M. Weckhuysen

**Bücher**

On Being

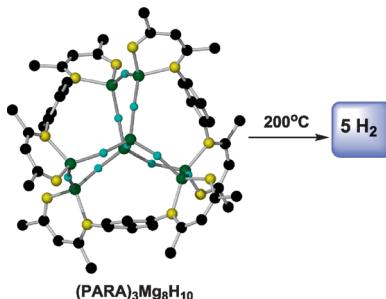
Peter Atkins

rezensiert von U. Meierhenrich 9407

Paul Ehrlich

Axel C. Hüntelmann

rezensiert von K. Müller 9408

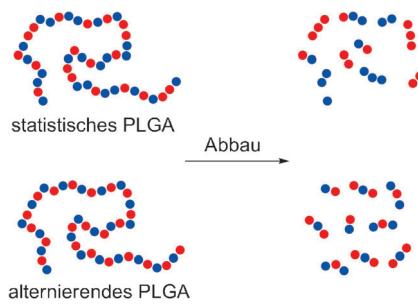


**Hydridträger:** Bei einem deutlichen Fortschritt auf dem Weg zu praktischen Wasserstoffspeichermaterialien für mobile Anwendungen zeigt uns die anorganische Chemie, wie sich die größten bisher bekannten ligandenunterstützten Magnesiumhydrid-Cluster aufbauen lassen.

**Highlights****Wasserstoffspeicherung**

E. Hevia, R. E. Mulvey\* 9410–9411

Ein rekordverdächtiger molekularer Magnesiumhydrid-Cluster: Auswirkungen für die Wasserstoffspeicherung

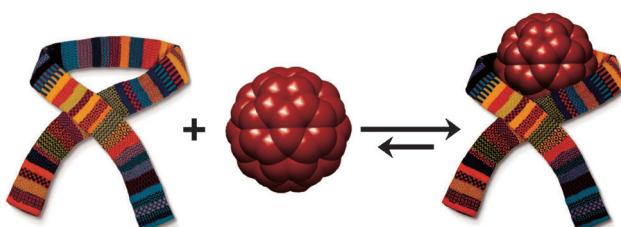


**Das Geheimnis liegt in der Sequenz:** Die Primärstruktur von Poly(lactid-co-glycolid) (PLGA), einem Vertreter der meistgenutzten Klasse bioabbaubarer Polymere für biomedizinische Anwendungen, hat großen Einfluss auf die Abbaueigenschaften des Polymers. Experimentelle Studien zeigen den positiven Einfluss geordneter Monomersequenzen auf die Materialeigenschaften (siehe Bild).

**Polymersequenzen**

C. M. Thomas,\* J.-F. Lutz\* 9412–9414

Präzisionssynthese bioabbaubarer Polymere



**Sicher verpackt:** Auf dem Gebiet der Fullerenerkennung sehen sich Chemiker derzeit neuen Herausforderungen gegenüber: der selektiven Extraktion höherer Fullerene, ihrer Racematspaltung und ihrer Organisation zu molekularen Mate-

rialien. Die neue Generation makrocyclischer Wirte scheint in diesem Zusammenhang sehr vielversprechend zu sein und ermöglichte bereits wichtige Durchbrüche.

**Kurzaufsätze****Fullerenrezeptoren**D. Canevet, E. M. Pérez,  
N. Martín\* 9416–9427

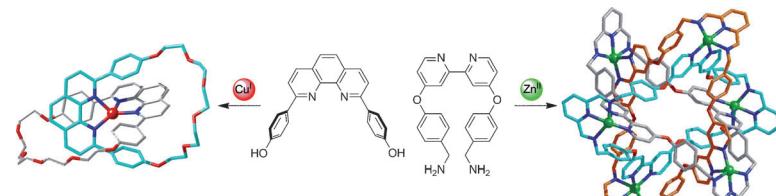
Wirte für Fullerene: maßgeschneiderte Makrocyclen und Käfige

## Aufsätze

### Verzahnte Moleküle

J. E. Beves, B. A. Blight, C. J. Campbell,  
D. A. Leigh,\*  
R. T. McBurney — 9428–9499

Strategien und Taktiken für die metallgesteuerte Synthese von Rotaxanen, Knoten, Catenanen und Verschlingungen höherer Ordnung



**Metallionen als Vermittler:** Metallionen wurden auf verschiedenen Wegen zum Aufbau mechanisch verbundener Architekturen eingesetzt. Das Spektrum an

Produkttopologien reicht von Catenanen und Rotaxanen zu Dreifachknoten, Salomonischen Verschlingungen und Borromäischen Ringen.

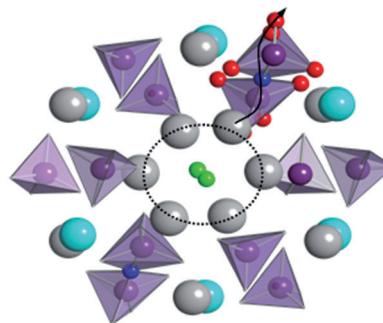
## Zuschriften

### Brennstoffzellen

P. M. Panchmatia, A. Orera, G. J. Rees,  
M. E. Smith, J. V. Hanna,\* P. R. Slater,\*  
M. S. Islam\* — 9500–9505



Oxygen Defects and Novel Transport Mechanisms in Apatite Ionic Conductors: Combined  $^{17}\text{O}$  NMR and Modeling Studies



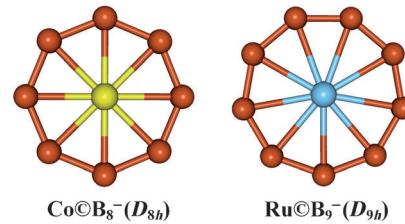
**Auf Germanium basierende Apatit-Verbindungen** sind schnelle Oxidionenleiter, die möglicherweise in Brennstoffzellen Verwendung finden können. Mit einer Kombination aus  $^{17}\text{O}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie, atomistischen Berechnungen und DFT-Techniken ist es möglich, die Sauerstoff-Fehlstellen und neue kooperative Mechanismen der Ionenleitung aufzuklären. Das Bild zeigt Moleküldynamiksimulationen der Diffusion von Sauerstoff zwischen den Kanälen des untersuchten Apatits.

### Aromatizität

C. Romanescu, T. R. Galeev, W. L. Li,  
A. I. Boldyrev,\* L. S. Wang\* — 9506–9509



Aromatic Metal-Centered Monocyclic Boron Rings:  $\text{Co}@\text{B}_8^-$  and  $\text{Ru}@\text{B}_9^-$



**Perfekte Symmetrie:** Laut Photoelektronenspektroskopie und Rechnungen sind die Borringe in  $\text{Co}@\text{B}_8^-$  und  $\text{Ru}@\text{B}_9^-$  mit  $D_{8h}$ - bzw.  $D_{9h}$ -Symmetrie (siehe Bild) durch die Metallatome stabilisiert. Die Bindung zwischen Metallatom und Borring wird durch sechs delokalisierte  $\sigma$ -Elektronen und sechs delokalisierte  $\pi$ -Elektronen hergestellt, was doppelte Aromatizität zur Folge hat.

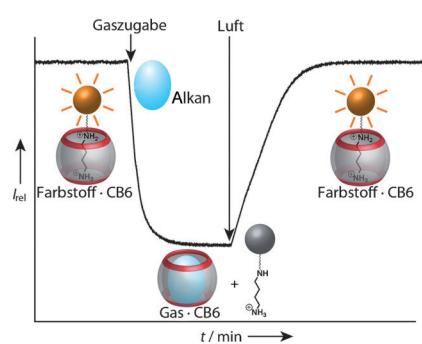
### Supramolekulare Chemie

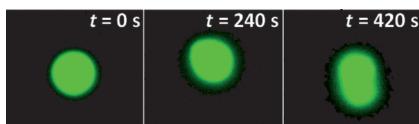
M. Florea, W. M. Nau\* — 9510–9514



Strong Binding of Hydrocarbons to Cucurbituril Probed by Fluorescent Dye Displacement: A Supramolecular Gas-Sensing Ensemble

**Kohlenwasserstoffe** sind nicht mehr waserscheu, wenn sie reversibel in Cucurbiturile eingekapselt werden (siehe Bild). Die kürbisförmigen molekularen Kontainer zeigen eine hohe Affinität und Selektivität gegenüber neutralen Molekülen in salzfreien wässrigen Lösungen. Ein supramolekularer Cucurbit[6]uril-Gassensor, an dem Indikatorfarbstoffe verankert sind, wird als hochempfindliches fluoreszenzbasiertes Nachweisreagens in Lösungen genutzt.





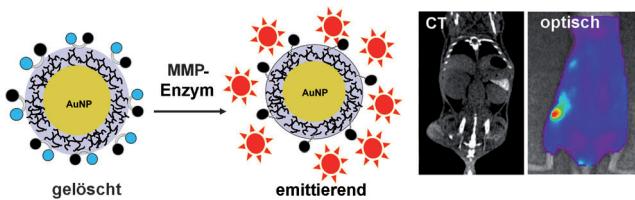
**Zellmodell:** Der enzymvermittelte Aufbau eines supramolekularen Hydrogels auf Aminosäurebasis wird genutzt, um ein Vesikel-basiertes Protozellenmodell mit einem primitiven Cytoskelett-ähnlichen Inneren herzustellen. Die Vesikel zeigen temperaturabhängige Veränderungen der Morphologie (siehe Bild) und eine chemisch angetriebene Bewegung, wenn Pt-Nanopartikel an ihrer Außenoberfläche angebracht werden und die Lösung mit  $H_2O_2$  versetzt wird.

## Künstliche Zellen

R. Krishna Kumar, X. Yu, A. J. Patil, M. Li, S. Mann\* **9515–9519**



Cytoskeletal-like Supramolecular Assembly and Nanoparticle-based Motors in a Model Protocell



**Zweifach im Blickpunkt:** Eine duale Goldnanopartikel(AuNP)-Sonde für die Computertomographie (CT) und optische Bildgebung wurde entwickelt. Ihre exzellenten Eigenschaften – Stabilität, Tumorerkennung, Röntgenabsorption und

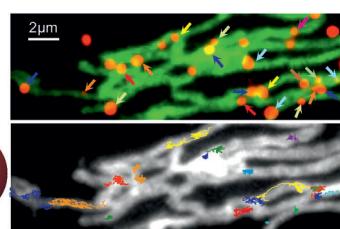
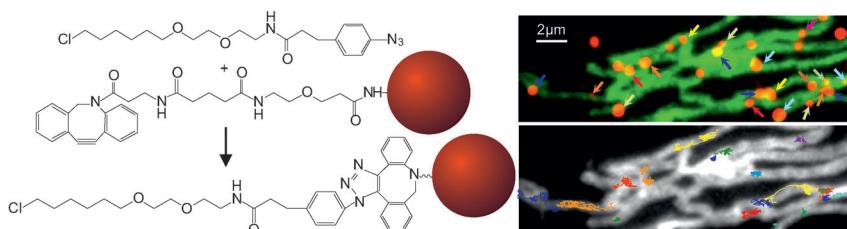
Matrixmetalloproteinase(MMP)-aktivierbare Fluoreszenzwiederherstellung – wurden durch Oberflächenmodifikation der AuNPs mit Glycolchitosan und MMP-Fluoreszenzsonden erreicht.

## Bildgebungsreagentien

I. C. Sun, D. K. Eun, H. Koo, C. Y. Ko, H. S. Kim, D. K. Yi, K. Choi, I. C. Kwon, K. Kim,\* C. H. Ahn\* **9520–9523**

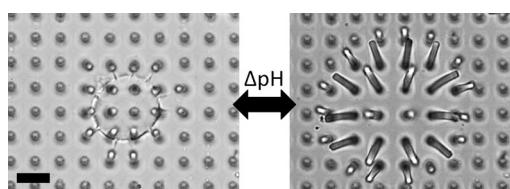


Tumor-Targeting Gold Particles for Dual Computed Tomography/Optical Cancer Imaging



**Proteine in der Zelle verfolgen:** Mithilfe einer Klick-Reaktion wurde ein optimiertes Substrat hergestellt, um im Zytosplasma lebender Zellen Nanopartikel spezifisch und irreversibel an Proteine anzubinden, die an eine modifizierte Halogenalkan-

Dehalogenase fusioniert sind. So konnten Proteine in der äußeren Mitochondrienmembran über längere Zeit hinweg mit einer Auflösung von wenigen Nanometern verfolgt werden (siehe Bild).



**Responsive Hydrogеле, die mithilfe von Mehrphotonenlithographie auf den Spalten flexibler Säulen hergestellt wurden, ebnen den Weg zu adaptiven Systemen. Die Materialien verfügen über einstellbare Aktuationsrichtungen und -winkel sowie**

empfindliche optische Eigenschaften und können Gele mit unterschiedlichem Antwortverhalten auf pH- und Temperaturänderungen in präziser räumlicher Anordnung enthalten (siehe Bild; Maßstab: 20  $\mu$ m).

## Nanopartikel in der Biologie

D. Liße, V. Wilkens, C. You, K. Busch, J. Piehler\* **9524–9527**



Selective Targeting of Fluorescent Nanoparticles to Proteins Inside Live Cells

## Hydrogеле

L. D. Zarzar, P. Kim, M. Kolle, C. J. Brinker, J. Aizenberg,\* B. Kaehr\* **9528–9532**



Direct Writing and Actuation of Three-Dimensionally Patterned Hydrogel Pads on Micropillar Supports



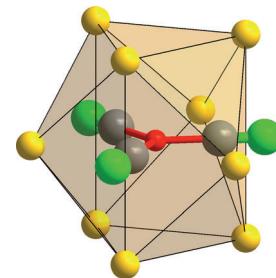
## Metallate

P. Höhn,\* F. Jach, B. Karabiyik, Y. Prots, S. Agrestini, F. R. Wagner, M. Ruck, L. H. Tjeng, R. Kniep\* **9533–9536**



$\text{Sr}_3[\text{Co}(\text{CN})_3]$  and  $\text{Ba}_3[\text{Co}(\text{CN})_3]$ : Crystal Structure, Chemical Bonding, and Conceptual Considerations of Highly Reduced Metalates

Überraschende Eigenschaften hält der trigonal-planare Komplex  $[\text{Co}(\text{CN})_3]^{6-}$  bereit (siehe Strukturbild; Co rot, C grau, N grün, Erdalkalimetall-Gegenionen gelb). Bindungslängen und Ladungen der CN-Liganden variieren, und das Co-Zentrum verfügt über eine geschlossenschläge ( $d^{10}$ ) Konfiguration.



## Supramolekulare Hydrogele

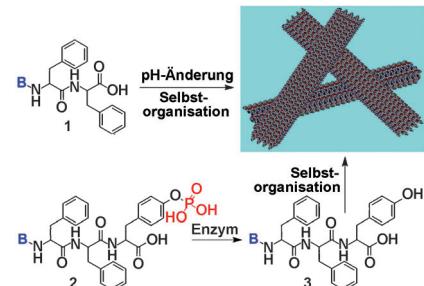
X. M. Li, Y. Kuang, H.-C. Lin, Y. Gao, J. F. Shi, B. Xu\* **9537–9541**



Supramolecular Nanofibers and Hydrogels of Nucleopeptides

## Watson-Crick-Wechselwirkungen

Die Konjugation von Nukleobasen (B=Thymin, Adenin, Cytosin und Guanin; siehe Bild) mit kleinen Peptiden liefert eine neue supramolekulare Nano-faserart und Hydrogelatoren. Sie weisen eine hohe Biokompatibilität und Biostabilität auf und haben Potenzial als neuartige Biomaterialien.

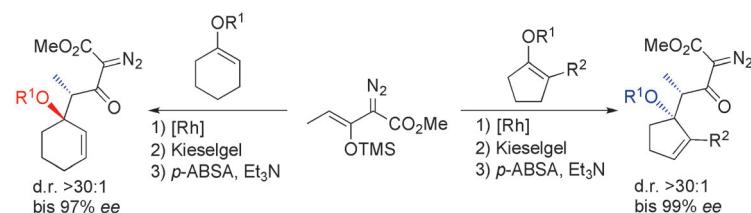


## C–H-Funktionalisierung

Y. Lian, K. I. Hardcastle, H. M. L. Davies\* **9542–9545**



Computationally Guided Stereocontrol of the Combined C–H Functionalization/Cope Rearrangement



Die Anwendungsbreite einer Reaktionsfolge aus C–H-Funktionalisierung und Cope-Umlagerung wurde deutlich erweitert durch das Design von Substraten, die nicht über einen Sessel-, sondern über

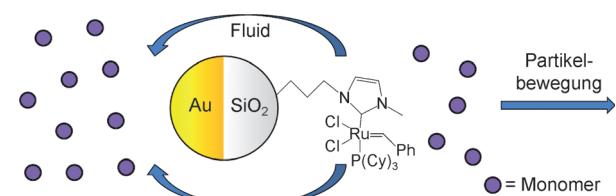
einen Boot-Übergangszustand reagieren. Dabei ändert sich die Diastereoselektivität gegenüber der früheren Methoden (siehe Schema, ABSA=Acetamidobenzolsulfonylazid).

## Mikromotoren

R. A. Pavlick, S. Sengupta, T. McFadden, H. Zhang, A. Sen\* **9546–9549**

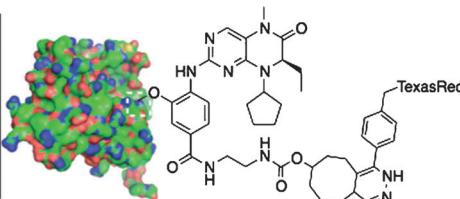
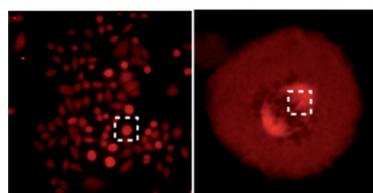


A Polymerization-Powered Motor



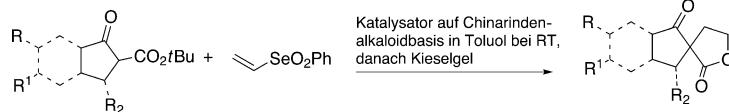
Eine Polymerisationsreaktion treibt den ersten Mikromotor an, der nicht Teil eines biologischen Systems ist. Der Motor nutzt einen Grubbs-Katalysator, der unsymmetrisch an Janus-Mikrokugelchen mit einem Gold- und einem Siliciumdioxidteil

angebracht ist (siehe Bild). Solche Motoren ergeben eine um bis zu 70% erhöhte Diffusion in Lösungen des Monomers und zeigen eine Chemotaxis, wenn ein Monomergradient vorliegt.



Ein Zellkernprotein, die Polo-like-Kinase 1 (PLK1), wurde mithilfe einer biokompatiblen bioorthogonalen Ligation zwischen einem spezifischen Wirkstoff und einem Fluoreszenzfarbstoff in lebenden Zellen abgebildet. Die Colokalisation des Farbstoffs und Proteins wurde durch Antikör-

perfärbung und Expression eines GFP-Konstrukt der PLK1 bestätigt. Die zweistufige Prozedur wurde genutzt, um Expressionsspiegel von PLK1 in Krebszell-Linien aus verschiedenen Geweben zu quantifizieren.



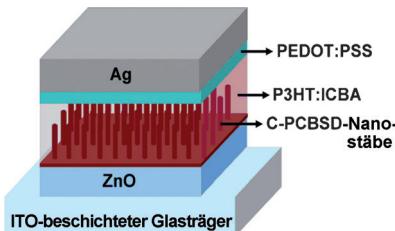
**Hoch präzise:** Mit einer neuartigen Sequenz aus organokatalytischer Michael-Addition und Cyclisierung, die die Bis(elektrophilie) von Vinylselenonen nutzt, gelang die Synthese hochfunktionalisierter Spirocyclen. Mit einem einfa-

chen Eintopfverfahren und unter milden Reaktionsbedingungen wurden die spirocyclischen Verbindungen in hohen Ausbeuten und mit guten Enantioselektivitäten (90–98 % ee) erhalten.

## Lebendzellbildung

G. Budin, K. S. Yang, T. Reiner,  
R. Weissleder\* **9550–9553**

Bioorthogonal Probes for Polo-Like Kinase 1 Imaging and Quantification



**Let the sun shine in:** Hocheffiziente und stabile Heterokontakt-Solarzellen werden durch Einführung von vertikal ausgerichteten, vernetzten Polymernanostäben erhalten (siehe Bild). Die Solarzelle zeigt einen Rekordwert für den Konversionswirkungsgrad von 7.3 %.

## Organokatalyse

S. Sternativo, A. Calandriello,  
F. Costantino, L. Testaferri, M. Tiecco,  
F. Marini\* **9554–9557**

A Highly Enantioselective One-Pot Synthesis of Spirolactones by an Organocatalyzed Michael Addition/Cyclization Sequence



**Kettenbildung:**  $\alpha(2 \rightarrow 9)$ -Dodecasialinsäure wurde in einer konvergenten Blocksynthese stereoselektiv über 12 Stufen aufgebaut. Der Einsatz von Chloracetyl-Schutzgruppen und einer Phos-

phat-Abgangsgruppe verbesserte die  $\alpha$ -Selektivität der Glycosylierungen und ermöglichte dadurch die Synthese von Oligomeren.

## Oligosaccharide

K.-C. Chu, C.-T. Ren, C.-P. Lu, C.-H. Hsu,  
T.-H. Sun, J.-L. Han, B. Pal, T.-A. Chao,  
Y.-F. Lin, S.-H. Wu, C.-H. Wong,\*  
C.-Y. Wu\* **9563–9567**

Efficient and Stereoselective Synthesis of  $\alpha(2 \rightarrow 9)$  Oligosialic Acids: From Monomers to Dodecimers

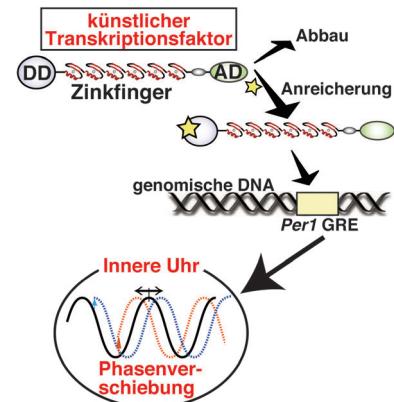


## Tag-Nacht-Rhythmus

M. Imanishi,\* A. Nakamura, M. Doi, S. Futaki, H. Okamura\* **9568–9571**

Control of Circadian Phase by an Artificial Zinc Finger Transcription Regulator

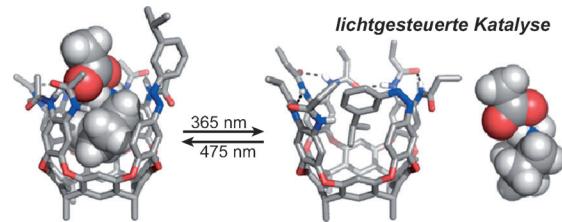
**Innere Uhr:** Der Biorhythmus von Lebewesen, der durch Rückkopplungsschleifen zwischen Transkription und Translation angetrieben wird, kann durch Bindung eines für das Glucocorticoid-Responselement (GRE) des *Period1*-Promotors spezifischen künstlichen Zinkfingerproteins manipuliert werden (siehe Bild; DD = destabilisierende Domäne, AD = Aktivierungsdomäne). Dieses künstliche Protein steuert dabei direkt den Mechanismus der inneren Uhr.



## Supramolekulare Katalyse

O. B. Berryman, A. C. Sather, A. Lledó, J. Rebek, Jr.\* **9572–9575**

Switchable Catalysis with a Light-Responsive Cavitand



**Katalytische Gaststars:** Ein Cavitand mit Azobenzolwand nimmt bei Bestrahlung mit UV-Licht eine introvertierte Form an. Diese Konformation wurde in Lösung und im Festkörper charakterisiert und wird

genutzt, um die Bindung von Gastmolekülen zu steuern. Durch Einführung eines organokatalytischen Gastes lässt sich die Geschwindigkeit der Knoevenagel-Kondensation mittels Licht steuern.

## Wirkstofftransport

J. Dai, S. Lin, D. Cheng, S. Zou, X. Shuai\* **9576–9580**

Interlayer-Crosslinked Micelle with Partially Hydrated Core Showing Reduction and pH Dual Sensitivity for Pinpointed Intracellular Drug Release



**Dual aktivierbar:** In einer dichtgepackten Micelle mit vernetzten Schichten (HP-ICM; highly packed interlayer-crosslinked micelle), die auf Änderung des pH-Werts und chemische Reduktion reagiert (siehe Bild; DTT = Dithiothreitol, rote Kreise = Doxorubicin), bleibt der Wirkstoff beim Transport durch den Blutkreislauf sicher gespeichert und wird in den Lysosomen von Krebszellen rasch freigesetzt. Biologische Studien belegen das Potenzial dieser HP-ICM in der Krebstherapie.

## C–H-Aktivierung

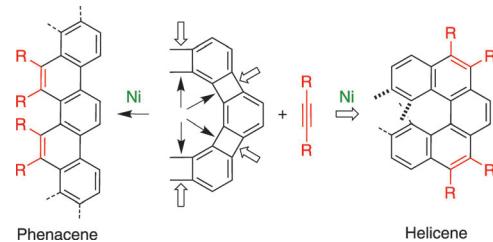
M. H. Emmert, A. K. Cook, Y. J. Xie, M. S. Sanford\* **9581–9584**

Remarkably High Reactivity of  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /Pyridine Catalysts: Nondirected C–H Oxygenation of Arenes

**Die gezielte Optimierung** und generelle Anwendbarkeit des Katalysatorsystems  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /Pyridin werden vorgestellt. Das System ist hoch aktiv in der C–H-Oxygenerierung einfacher Arene, wobei das  $\text{Pd}/\text{Pyridin}$ -Verhältnis entscheidend ist: Der Einsatz von 1 Äquivalent Pyridin pro  $\text{Pd}$ -Zentrum führt zu wesentlich höheren Reaktivitäten und Selektivitäten als die alleinige Verwendung von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ .



Drastische Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, Anwendbarkeit und Regioselektivität



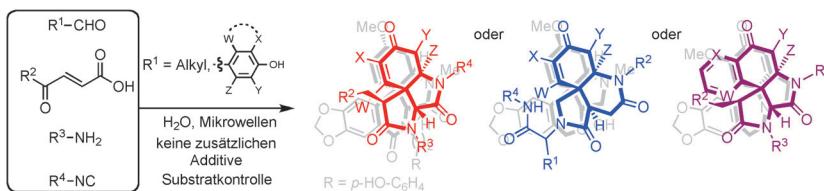
**Zickzackförmig, helical oder dazwischen:** Angulare Phenylene addieren Alkine in  $[\text{Ni}(\text{cod})(\text{PMe}_3)_2]$ -katalysierten Prozessen bevorzugt in der Bucht-Region. Die Umwandlungen ergeben neuartige span-

nungs- und elektronisch aktivierte Phenacene. Mechanistische Studien im Verband mit DFT-Rechnungen ( $\text{R} = \text{Ph}$ ) liefern einen plausiblen Mechanismus.

## Polycyclische Arene

Z. Gu, G. B. Boursalian, V. Gandon, R. Padilla, H. Shen, T. V. Timofeeva, P. Tongwa, K. P. C. Vollhardt,\* A. A. Yakovenko **9585–9589**

Activated Phenacenes from Phenyles by Nickel-Catalyzed Alkyne Cycloadditions



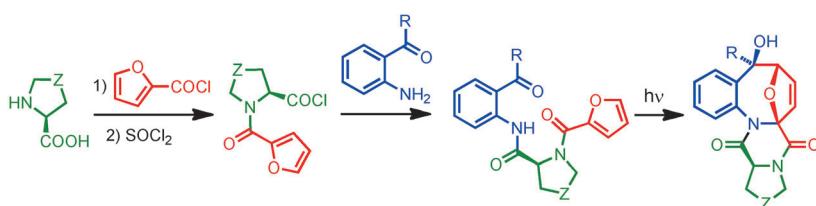
**Reaktionskaskade:** Eine mikrowellenunterstützte Sequenz aus Ugi-, Michael- und Aza-Michael-Reaktion führt zu quartären Spirozentren und zu *Amaryllidaceae*- und *Erythrina*-Alkaloid-artigen Verbindungen

(siehe Schema). Die Sequenz erzeugt vier stereogene Zentren und sechs benachbarte Bindungen; die Produkte werden diastereoselektiv und in guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten.

## Mehrkomponentenreaktionen

S. Santra, P. R. Andreana\* **9590–9594**

A Bioinspired Ugi/Michael/Aza-Michael Cascade Reaction in Aqueous Media: Natural-Product-like Molecular Diversity



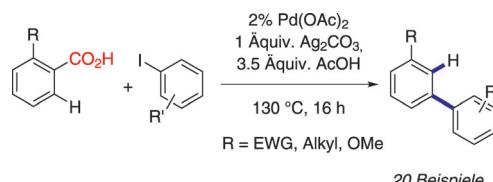
**Molekulare Vielfalt:** Ein neuer photochemischer Zugang zu konformativ eingeschränkten polyheterocyclischen N,O,S-Gerüsten beruht auf intramolekularen [4+4]- und [4+2]-Cycloadditionen photogenerierter *o*-Azaxylylene (23 Bei-

spiele; siehe Schema). Die Vorstufen sind durch einfache und effiziente Reaktionen zugänglich, sodass insgesamt eine leistungsfähige Methode zur Anwendung in diversitätsorientierten Hochdurchsatzsynthesen resultiert.

## Photochemie

O. A. Mukhina, N. N. Bhuvan Kumar, T. M. Arisco, R. A. Valiulin, G. A. Metzel, A. G. Kutateladze\* **9595–9600**

Rapid Photoassisted Access to N,O,S-Polyheterocycles with Benzoazocine and Hydroquinoline Cores: Intramolecular Cycloadditions of Photogenerated Azaxylylenes



20 Beispiele

**Spurlos:** Bei der ersten *meta*-selektiven direkten C-H-Arylierung mit Iodarenen als Kupplungspartnern (siehe Schema, EWG = elektronenziehende Gruppe) werden Carbonsäureeinheiten als tem-

poräre Steuergruppen genutzt, die während der Reaktion abgespalten werden, ohne eine Spur in den gebildeten Biarylprodukten zu hinterlassen.

## C-H-Arylierung

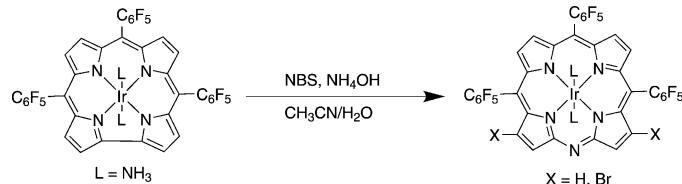
J. Cornella, M. Righi, I. Larrosa\* **9601–9604**

Carboxylic Acids as Traceless Directing Groups for Formal *meta*-Selective Direct Arylation



## Ringerweiterung von Corrol

J. H. Palmer,\* T. Brock-Nannestad,  
A. Mahammed, A. C. Durrell,  
D. VanderVelde, S. Virgil, Z. Gross,  
H. B. Gray ————— 9605–9608



Nitrogen Insertion into a Corrole Ring:  
Iridium Monoazaporphyrins

**Eine neue Route zu seltenen Porphyrinoiden:** Der redoxaktive Corrolring geht unter milden Bedingungen eine oxidative Ringerweiterung um ein Stickstoffatom ein (siehe Schema; NBS = N-Bromsuccinimid). Die entstehenden *meso*-substi-

tuierten Azaporphyrine zeigen kurzwellige Soret-Absorptionsbanden und rote Lumineszenz. Die Syntheseroute wird neuartige Azaporphyrinkomplexe dem Studium biomimetischer Oxidationen zugänglich machen.

DOI: 10.1002/ange.201105957

## Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

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

Das Ende von Kohle und Erdöl spricht Professor Carl Engler bei seinem Vortrag *Über Zerfallsprozesse in der Natur* auf der 83. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Karlsruhe zu einem Zeitpunkt an, zu dem ihr Verbrauch in großem Maßstab noch gar nicht eingesetzt hat. Für das Deutsche Reich nahm er einen für 3000 Jahre reichenden Steinkohlevorrat an, merkte aber auch an: „Allerdings liegen die Kohlenflöze größtenteils so tief, daß an ihre völlige Ausbeutung heutigen Tages der hohen Kosten wegen nicht zu denken ist.“ – In Deutschland wird, so ist es zumindest geplant, ab 2018 keine Steinkohle mehr gefördert werden.

Beim Erdöl setzte er die zehnfache Menge der von 1860 bis 1910 geförderten 540 Millionen Tonnen als Vorrat und eine Jahresförderung von 50 Millionen Tonnen an, sodass das Erdöl rund 100 Jahre reichen würde, und meinte: „... da eine nennenswerte natürliche Nachbil-

dung nicht vorhanden ist, [muß man] in absehbarer Zeit der Abnahme und dem Ende der Erdölproduktion entgegensehen; immerhin eine Kalamität im Hinblick namentlich auf die Bedeutung dieses Naturproduktes für die Kraftfahrzeuge zu Wasser, Land und Luft.“ – Heute wird von rund 160 Milliarden Tonnen Erdöl weltweit ausgegangen und darüber gestritten, ob das globale Fördermaximum bereits erreicht ist oder nicht.

*Lesen Sie mehr in Heft 39/1911.*

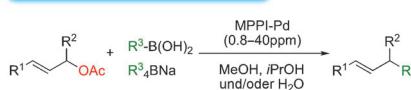
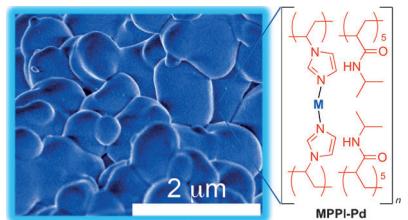
Biedl bei der 83. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte die innere Sekretion, eine damals noch nicht lange akzeptierte Lehre, und Paul Morawicz sprach über die neuesten Erkenntnisse zur Funktion der Produkte dieser inneren Sekretion, der Hormone, – bei manchen Themen schon erstaunlich nahe an dem, was heute bekannt ist.

Ebenfalls ausführlich wiedergegeben wird der Vortrag von Fritz Haber über die *Elektronenemission bei chemischen Reaktionen* als Versuch, ein Bindeglied zwischen chemischen und radioaktiven Veränderungen zu finden. Dazu untersuchte er die Reaktionen von flüssigen Metalllegierungen mit reaktiven Gasen wie Brom und Phosgen.

*Lesen Sie mehr in Heft 40/1911.*

„Jedes Organ, jedes Gewebe und in letzter Linie jede Zelle verändert die Zusammensetzung der Säftemasse und übt durch spezifische Produkte unter Vermittlung des zirkulierenden Blutes auf die übrigen Teile einen bestimmenden Einfluß aus.“ So definierte Arthur

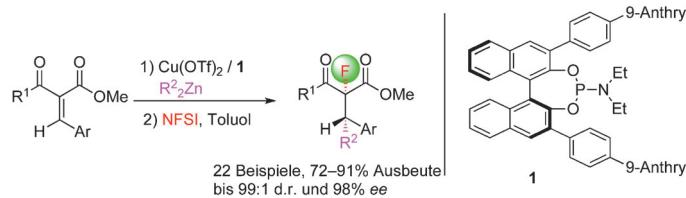
**Selbstorganisierter Katalysator:** Ein polymerer Imidazol/Acrylamid-Palladium-katalysator, MPPI-Pd ( $M = \text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}$  und  $\text{Pd}^0$ ), wurde für die allylische Arylierung/Alkenylierung von Allylestern mit Aryl-/Alkenylboronsäuren und Tetraarylborationen verwendet. Bereits geringe Katalysatormengen sorgen für eine effiziente Umsetzung mit Umsatzzahlen von 20 000 bis 1 250 000. Der Katalysator kann ohne Aktivitätsverlust wiederverwendet werden.



## Supramolekulare Katalysatoren

S. M. Sarkar, Y. Uozumi,\*  
Y. M. A. Yamada\* **9609–9613**

A Highly Active and Reusable Self-Assembled Poly(Imidazole/Palladium) Catalyst: Allylic Arylation/Alkenylation



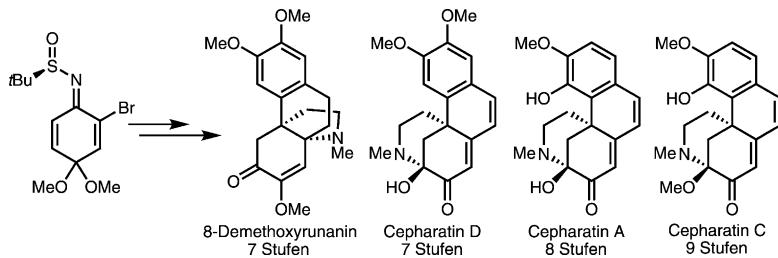
**Lange Arme** kennzeichnen den Phosphoramidit-Liganden **1**, der in der Titelreaktion von acyclischen Alkyleniden-β-ketoestern mit Dialkylzink und Fluorierungsmitteln eingesetzt wird. Die Produkte mit

benachbarten Kohlenstoff- und Fluorsubstituierten Stereozentren werden in hohen Ausbeuten sowie hoch diastereo- und enantioselektiv erhalten. NFSI = *N*-Fluorobenzolsulfonimid.

## Asymmetrische Katalyse

L. Wang, W. Meng, C.-L. Zhu, Y. Zheng, J. Nie, J.-A. Ma\* **9614–9618**

The Long-Arm Effect: Influence of Axially Chiral Phosphoramidite Ligands on the Diastereo- and Enantioselectivity of the Tandem 1,4-Addition/Fluorination



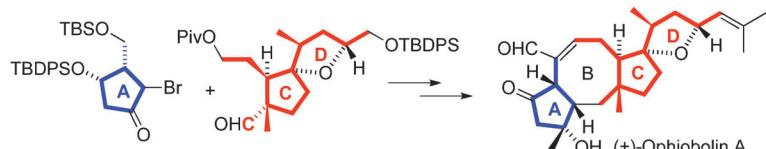
**Alle gemeinsam!** Eine vereinheitlichte Synthesestrategie ermöglichte die erste enantioselektive Totalsynthese der Natur-

stoffe 8-Demethoxyrunanin, Cepharatin A, Cepharatin C und Cepharatin D.

## Naturstoffsynthesen

K. V. Chuang, R. Navarro, S. E. Reisman\* **9619–9623**

Short, Enantioselective Total Syntheses of (–)-8-Demethoxyrunanin and (–)-Cepharatines A, C, and D



**Endlich:** Die enantioselektive Totalsynthese der Titelverbindung, welche im Jahr 1958 isoliert wurde, verläuft über einen konvergenten Ansatz. Das C,D-Ringfragment wurde durch eine Reformatsky-

Reaktion mit dem A-Ringfragment der Kernstruktur verknüpft, und der achtgliedrige carbocyclische B-Ring wurde mit einer anspruchsvollen Ringschlussmetathese aufgebaut (siehe Schema).

## Naturstoffsynthese

K. Tsuna, N. Noguchi, M. Nakada\* **9624–9627**

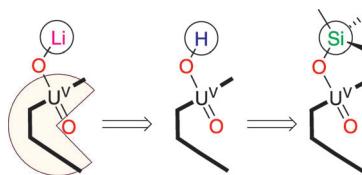
Convergent Total Synthesis of (+)-Ophiobolin A

## Reaktivität von Uranylen

P. L. Arnold,\* A.-F. Pécharman,  
J. B. Love\* **9628–9630**

 Oxo Group Protonation and Silylation of Pentavalent Uranyl Pacman Complexes

**Neue Bindungen für Uranylen:** Die kontrollierte Umwandlung einer Uranyl-Oxo-Gruppe ( $[\text{UO}_2]^{+}$ ) in kovalente  $\text{UO}-\text{H}$ - oder  $\text{UO}-\text{Si}$ -Gruppen wird für fünfwertige Uranyl-„Pacman“-Komplexe beschrieben. Das ungewöhnliche Oxo-Hydroxy-Motiv geht aus einer Protonierungsreaktion hervor und behält die normalerweise instabile Oxidationsstufe  $\text{U}^{\text{V}}$  bei. Es wird durch Behandlung mit einem Chlorsilan unter Bildung einer  $\text{UO}-\text{Si}$ -Bindung silyliert (siehe Schema).

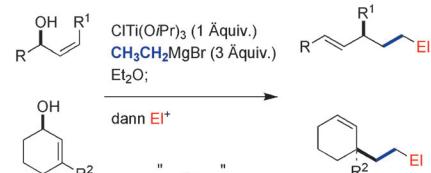


## Alkylierungen

P. P. Das, I. L. Lysenko,  
J. K. Cha\* **9631–9633**

 Stereoselective Alkylation of Allylic Alcohols: Tandem Ethylation and Functionalization

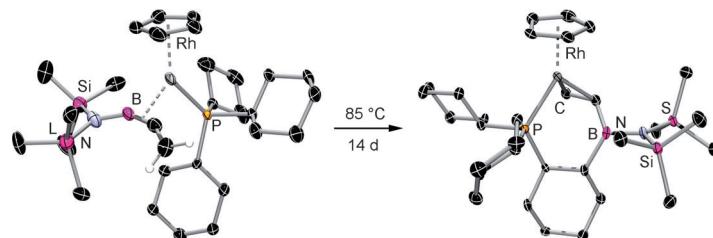
**Eine vielseitige formale  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Alkylierung** von Allylalkoholen wurde mithilfe des Kulinkovich-Reagens und der In-situ-Reaktion der Alkyltitan-Zwischenstufen mit Elektrophilen entworfen (siehe Schema). Die Nützlichkeit der Methode wurde beim stereoselektiven Aufbau quartärer Kohlenstoffzentren demonstriert.



## Boracumulen-Komplexe

H. Braunschweig,\* Q. Ye, A. Damme,  
T. Kupfer, K. Radacki, J. Wolf **9634–9638**

 Synthese von 1-Aza-2-borabutatrien-Rhodiumkomplexen durch thermischen Borylentransfer von  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$



**Ein beispielloser Borylentransfer** auf Metall-Kohlenstoff-Doppelbindungen überführt Vinylidenrhodium-Vorstufen in die Titelverbindungen. Erste Reaktivitätsstudien ergaben einen thermisch induzierten Wechsel des Koordinationsmodus von „B–C“ nach „C–C“ unter nachfol-

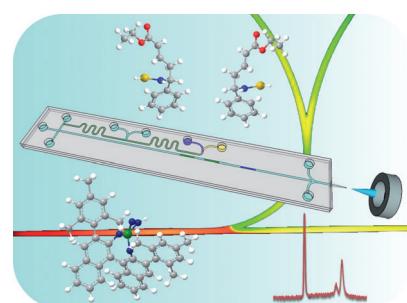
gender stereoselektiver C–H-Aktivierung durch die B=C-Bindung.  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}-(\text{PCy}_3)\{(\text{B},\text{C}-\eta^2)-(\text{SiMe}_3)_2\text{N}=\text{B}=\text{C}=\text{CH}_2\}]$  und sein Umlagerungsprodukt wurden über Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

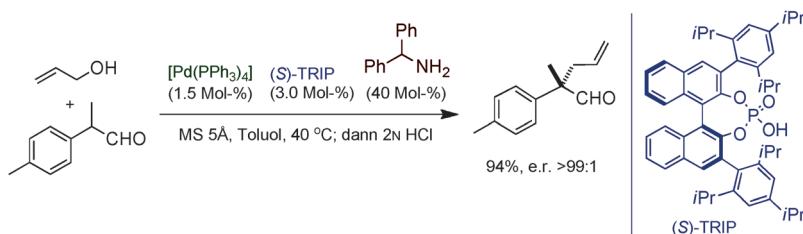
## Chip-Laboratorien

S. Fritzsche, S. Ohla, P. Glaser, D. S. Giera,  
M. Sickert, C. Schneider,  
D. Belder\* **9639–9642**

 Asymmetrische Organokatalyse und Analyse in einem mikrofluidischen Nanospray-Chip

**Organokatalyse trifft Chip-Massenspektrometrie:** Durch die Integration von asymmetrischer Organokatalyse und Analyse auf einem Chip gelingt die Reaktionsoptimierung unter minimalem Einsatz von Zeit und Ressourcen.





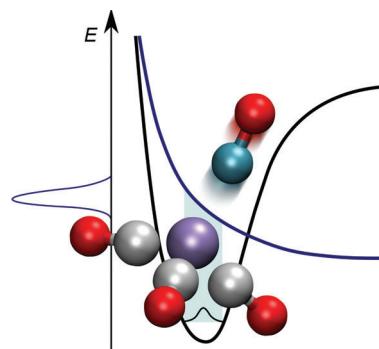
**Dreifachkatalyse:** Die Titelreaktion zwischen  $\alpha$ -verzweigten Aldehyden und Allylalkoholen, die vollständig Kohlenstoffsubstituierte quartäre Stereozentren erzeugt, stellt die erste asymmetrische

Tsuji-Trost- $\alpha$ -Allylierung von Carbonylverbindungen mit Allylalkohol selbst dar. Sie wird durch drei verschiedene Spezies katalysiert:  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , die chirale Brønsted-Säure TRIP und Benzhydrylamin.

### Dreifachkatalyse

G. Jiang, B. List\* — 9643–9646

Direkte asymmetrische  $\alpha$ -Allylierung von Aldehyden mit Allylalkoholen, ermöglicht durch das Zusammenwirken dreier Katalysatoren

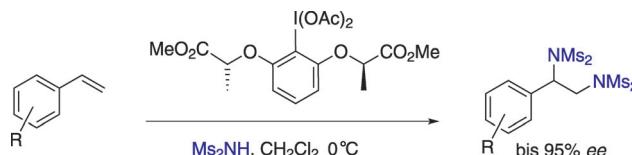


**Nenne die Zahl:** Absolute Querschnitte für die dissoziative Elektronenanzalagerung (DEA) an Tricarbonyl(nitrosyl)cobalt in der Gasphase werden zusammen mit den Verzweigungsverhältnissen der anionischen Fragmente und den Elektronenaffinitäten der entsprechenden Radikale präsentiert. Ein allgemeingültiger Mechanismus für die DEA an Carbonylmethallverbindungen wird vorgeschlagen.

### Gasphasenchemie

S. Engmann, M. Stano, Š. Matejčík,\*  
O. Ingólfsson\* — 9647–9649

Die Rolle dissoziativer Elektronenanzalagerung in Prozessierungsverfahren mit fokussierten Elektronenstrahlen – eine Fallstudie an Tricarbonyl(nitrosyl)cobalt



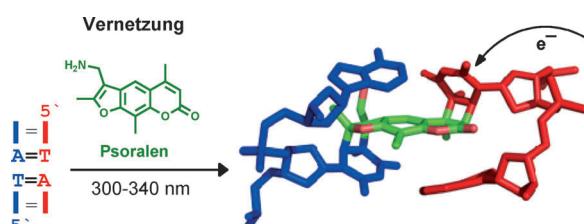
**Metallfrei und asymmetrisch:** Die erste enantioselektive Diaminierung von Styrolen benötigt lediglich ein chirales hypervalentes Iod(III)-Reagens als Oxidationsmittel und Bismesylimid als Stickstoff-

quelle (siehe Schema, Ms = Methansulfonyl). Die Reaktion verläuft unter milden Bedingungen und ergibt hohe Enantiomerenüberschüsse.

### Asymmetrische Synthese

C. Röben, J. A. Souto, Y. González,  
A. Lishchynskyi, K. Muñiz\* — 9650–9654

Enantioselektive metallfreie Diaminierung von Styrolen



**Eine effiziente Reparatur** von Psoralen-Photoschäden bietet ein Photolyase-artiger Mechanismus. Das Lösen der Quervernetzung mittels Photoelektroneninjektion ermöglicht die Steuerung biochemi-

scher Prozesse durch Licht. Dies eröffnet den Weg zu neuen, sequenzspezifischen Aktivierungsanwendungen, wie es hier in einem Primerverlängerungs-Assay demonstriert wird.

### DNA-Reparatur

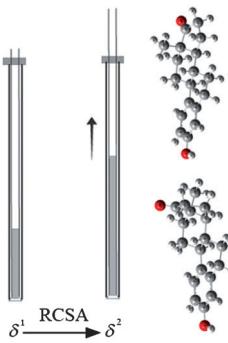
T. Stafforst,\* D. Hilvert\* — 9655–9658

Photolyase-artige Reparatur Psoralen-quervernetzter Nucleinsäuren



## Konfigurationsbestimmung

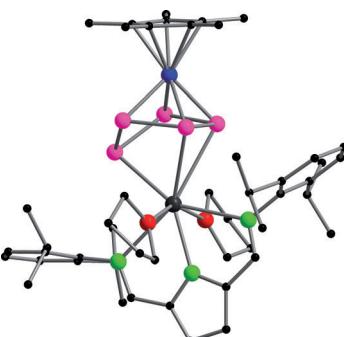
F. Hallwass, M. Schmidt, H. Sun,  
A. Mazur, G. Kummerlöwe, B. Luy,  
A. Navarro-Vázquez, C. Griesinger,\*  
U. M. Reinscheid\* — **9659–9662**



**Gemeinsam stark:** Eine neue Methode ermöglicht die zuverlässige Messung residualer chemischer Verschiebungsanisotropien (RCSAs) als zusätzliche NMR-spektroskopische Parameter für die Konformations- und Konfigurationsbestimmung kleiner Moleküle. Am Beispiel von Estron und 13-*epi*-Estron (siehe Strukturen) wird gezeigt, dass nur die gemeinsame Nutzung von RCSAs und dipolaren Restkopplungen zur eindeutigen Unterscheidung der beiden Diastereomere führt.

## Polyphosphide

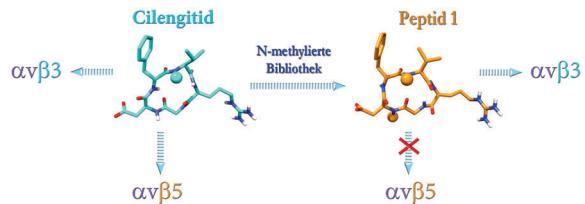
T. Li, J. Wiecko, N. A. Pushkarevsky,  
M. T. Gamer, R. Köppe, S. N. Konchenko,  
M. Scheer, P. W. Roesky\* — **9663–9667**



**P-Ring mittendrin:** Gemischte d/f-Metall-Tripeldeckerkomplexe mit rein anorganischem Mitteldeck waren bislang unbekannt. Hier wird ein gemischter Eisen-Samarium-Komplexe mit einem *cyclo*-P<sub>5</sub>-Polyphosphid zwischen den Metallzentren vorgestellt [siehe Struktur; klein schwarz C, blau Fe, grün N, rot O, pink P, groß schwarz Sm]. Je nach Reaktionsbedingungen wird diese Verbindung als Monomer oder Dimer erhalten.

## Wirkstoffselektivität

C. Mas-Moruno, J. G. Beck, L. Doedens,  
A. O. Frank, L. Marinelli, S. Cosconati,  
E. Novellino, H. Kessler\* — **9668–9672**

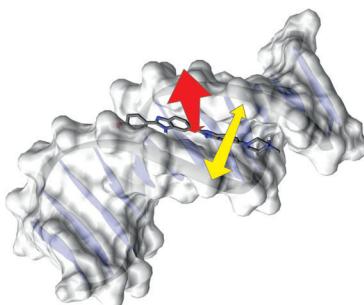


**Feine Unterscheidung:** Strukturänderungen durch Amidbindungsmethylierung verbessern die Selektivität des Angiogenese hemmenden Wirkstoffs Cilengitid,

der nach N-Methylierung an bestimmten Positionen zwischen den eng verwandten pro-angiogenetischen Integrinen αvβ3 und αvβ5 unterscheiden kann.

## Femtosekundenspektroskopie

M. Sajadi, K. E. Furse, X.-X. Zhang,  
L. Dehmel, S. A. Kovalenko,  
S. A. Corcelli,\*  
N. P. Ernsting\* — **9673–9677**



**Auf und ab:** In einem DNA-Ligand-Komplex zeigt die zeitabhängige Stokes-Verschiebung der Ligandenfluoreszenz anfangs leichte Oszillationen. Moleküldynamik-Simulationen ordnen diese einer koärenten Auf- und Abbewegung des Liganden zu, gekoppelt mit einer Atmungsbewegung der kleinen Furche (siehe Bild).



Beobachtung einer DNA-Ligand-Schwingung über zeitaufgelöste Fluoreszenzmessung



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).



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

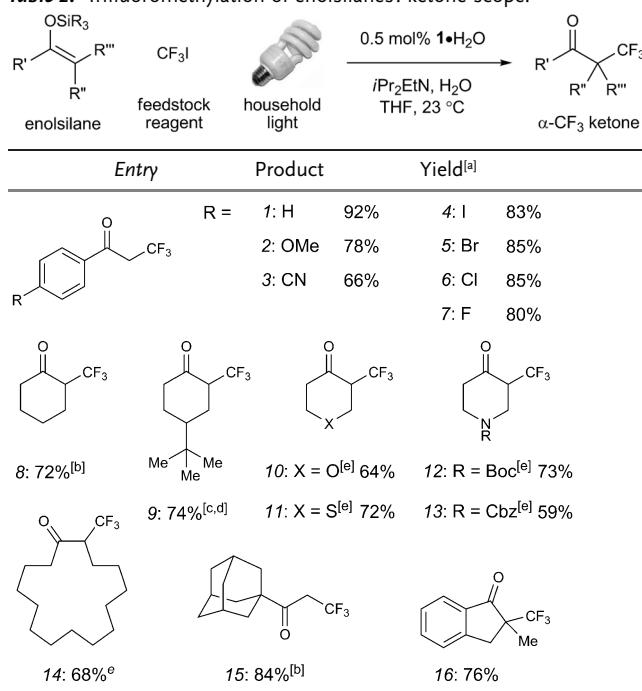
Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften  
der Angewandten — 9400 – 9402

Vorschau — 9679

## Berichtigung

In Tabelle 2 dieser Zuschrift wurde versehentlich dieselbe Reaktionsgleichung abgedruckt wie in Tabelle 3. Die korrekte Tabelle 2 ist daher hier wiedergegeben.

**Table 2:** Trifluoromethylation of enolsilanes: ketone scope.



[a] Yield of isolated product; SiR<sub>3</sub> = TIPS unless otherwise noted. [b] TES ether employed. [c] TBS ether employed. [d] 2.2:1 d.r. [e] With NaHCO<sub>3</sub> in MeCN and TES ether.

Photoredox Catalysis: A Mild,  
Operationally Simple Approach to the  
Synthesis of  $\alpha$ -Trifluoromethyl Carbonyl  
Compounds

P. V. Pham, D. A. Nagib,  
D. W. C. MacMillan\* — 6243–6246

*Angew. Chem.* **2011**, *123*

DOI 10.1002/ange.201101861