



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

Editorial



Theoretische Chemie – Quo Vadis?

W. Thiel ————— 9382 – 9384

Autoren-Profil



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

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.

Jürgen O. Metzger ————— 9404

Nachrichten



C. Amatore



B. L. Feringa



P. Göllitz



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

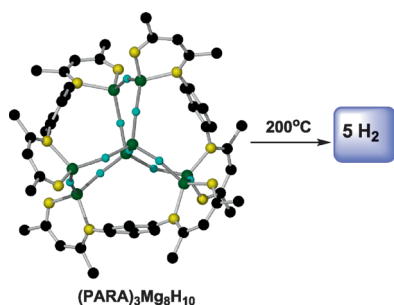
rezensiert von K. Müller — 9408

Highlights

Wasserstoffspeicherung

E. Hevia, R. E. Mulvey* — 9410–9411

Ein rekordverdächtiger molekularer Magnesiumhydrid-Cluster: Auswirkungen für die Wasserstoffspeicherung

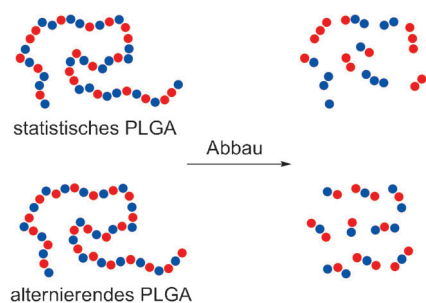


Hydridträger: Bei einem deutlichen Fortschritt auf dem Weg zu praktischen Wasserstoffspeichermaterialien für mobile Anwendungen zeigt uns die anorganische Chemie, wie sich die größten bisher bekannten ligandenunterstützten Magnesiumhydrid-Cluster aufbauen lassen.

Polymersequenzen

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

Präzisionssynthese bioabbaubarer Polymere



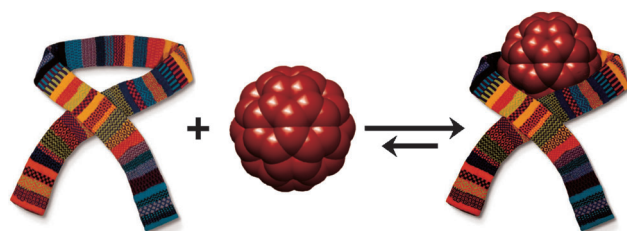
Das Geheimnis liegt in der Sequenz: Die Primärstruktur von Poly(lactid-co-glycolid) (PLGA), einem Vertreter der meistgenutzten Klasse bioabbaubarer Polymere für biomedizinische Anwendungen, hat großen Einfluss auf die Abbaueigenschaften des Polymers. Experimentelle Studien zeigen den positiven Einfluss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

Kurzaufsätze

Fullerenrezeptoren

D. Canevet, E. M. Pérez, N. Martín* — 9416–9427

Wirte für Fullerene: maßgeschneiderte Makrocyclen und Käfige



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-

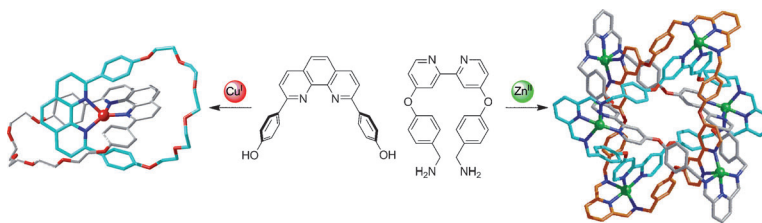
rialien. Die neue Generation makrocyclischer Wirte scheint in diesem Zusammenhang sehr vielversprechend zu sein und ermöglichte bereits wichtige Durchbrüche.

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.

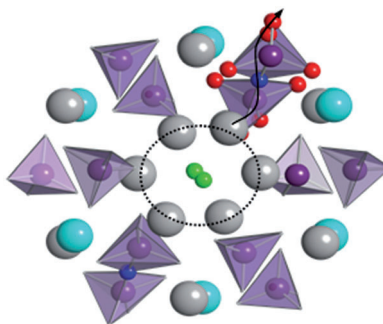
Zuschriften

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}O NMR and Modeling Studies



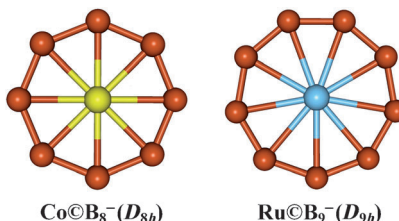
Auf Germanium basierende Apatit-Verbindungen sind schnelle Oxidionenleiter, die möglicherweise in Brennstoffzellen Verwendung finden können. Mit einer Kombination aus ^{17}O -Festkörper-NMR-Spektroskopie, atomistischen Berechnungen und DFT-Techniken ist es möglich, die Sauerstoff-Fehlstellen und neue 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 σ -Elektronen und sechs delokalisierte π -Elektronen hergestellt, was doppelte Aromatizität zur Folge hat.

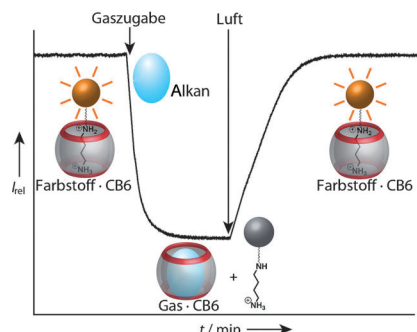
Supramolekulare Chemie

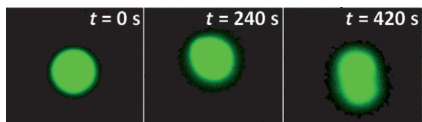
M. Florea, W. M. Nau* _____ 9510–9514



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

Kohlenwasserstoffe sind nicht mehr wasserscheu, wenn sie reversibel in Cucurbiturilen eingekapselt werden (siehe Bild). Die kürbisförmigen molekularen Container 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.



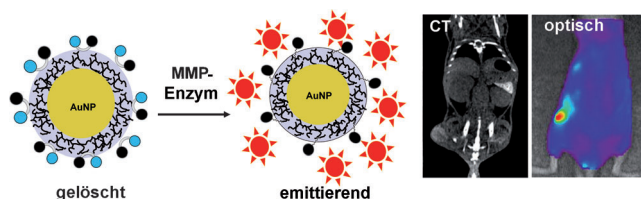


Zellmodell: Der enzymvermittelte Aufbau eines supramolekularen Hydrogels auf Aminosäurebasis wird genutzt, um ein Vesikel-basiertes Protozellenmodell mit einem primitiven Cytoskelett-ähnlichen Inneren herzustellen. Die Vesikel zeigen temperaturabhängige Veränderungen der Morphologie (siehe Bild) und 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



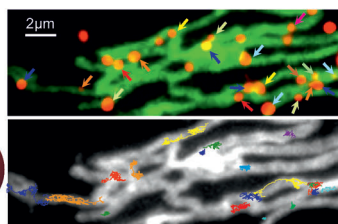
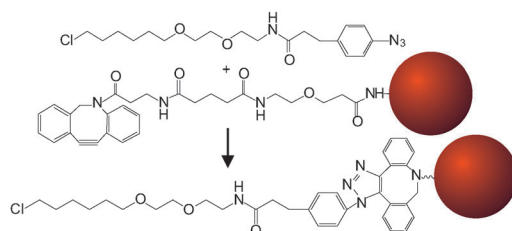
Zweifach im Blickpunkt: Eine duale Goldnanopartikel(AuNP)-Sonde für die Computertomographie (CT) und optische Bildgebung wurde entwickelt. Ihre exzellenten Eigenschaften – Stabilität, Tumorerkenkung, Röntgenabsorption und

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



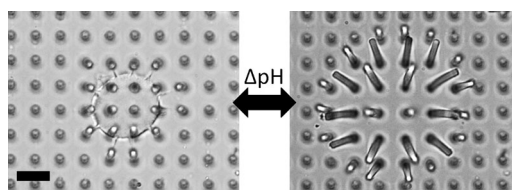
Proteine in der Zelle verfolgen: Mithilfe einer Klick-Reaktion wurde ein optimiertes Substrat hergestellt, um im Zytoplasma lebender Zellen Nanopartikel spezifisch und irreversibel an Proteine anzubinden, die an eine modifizierte Halogenalkan-

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

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



Responsive Hydrogele, die mithilfe von Mehrphotonenlithographie auf den Spitzen 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 μm).

Hydrogele

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





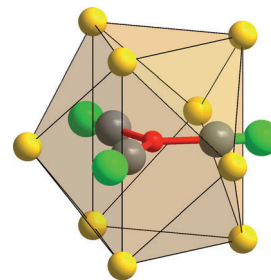
Metallate

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 geschlossenschalige (d^{10} -)Konfiguration.



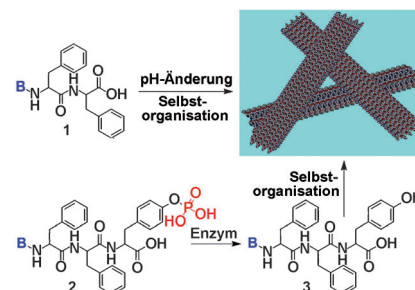
Supramolekulare Hydrogele

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 Nanofaserart und Hydrogelatoren. Sie weisen eine hohe Biokompatibilität und Biostabilität auf und haben Potenzial als neuartige Biomaterialien.

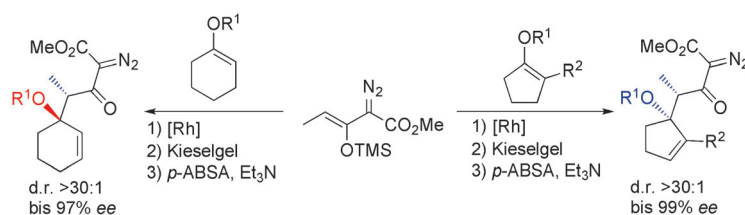


C-H-Funktionalisierung

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

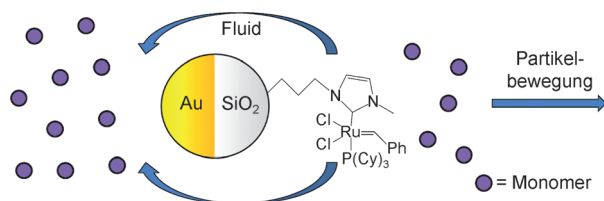
einen Boot-Übergangszustand reagieren. Dabei ändert sich die Diastereoselektivität gegenüber der früherer Methoden (siehe Schema, ABSA = Acetamidobenzolsulfonylazid).

Mikromotoren

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

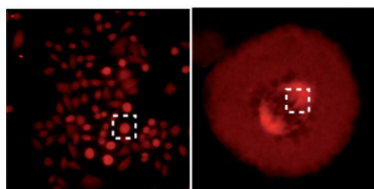


A Polymerization-Powered Motor

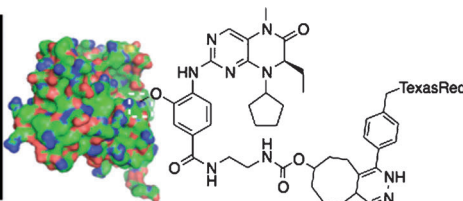


Eine Polymerisationsreaktion treibt den ersten Mikromotor an, der nicht Teil eines biologischen Systems ist. Der Motor nutzt einen Grubbs-Katalysator, der unsymmetrisch an Janus-Mikrokügelchen mit einem Gold- und einem Siliciumdioxidteil

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 Kollokalisierung des Farbstoffs und Proteins wurde durch Antikör-

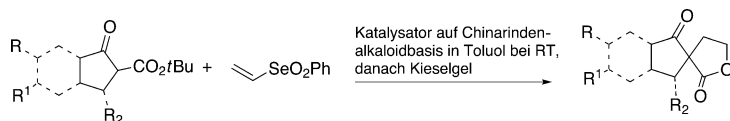


perfärbung und Expression eines GFP-Konstrukts der PLK1 bestätigt. Die zweistufige Prozedur wurde genutzt, um Expressionsspiegel von PLK1 in Krebszell-Linien aus verschiedenen Geweben zu quantifizieren.

Lebendzellbildung

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

Bioorthogonal Probes for Polo-Like Kinase 1 Imaging and Quantification



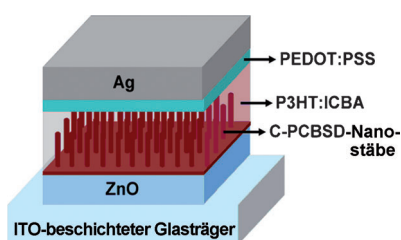
Hoch präzise: Mit einer neuartigen Sequenz aus organokatalytischer Michael-Addition und Cyclisierung, die die Bis(elektrophilie) von Vinylselenonen nutzt, gelang die Synthese hochfunktionalisierter Spirocyclen. Mit einem einfa-

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

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

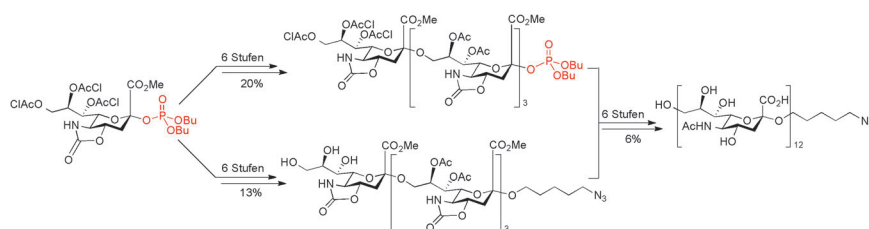


Let the sun shine in: Hocheffiziente und stabile Heterokontakt-Solarzellen werden durch Einführung von vertikal ausgerichteten, vernetzten Polymernanostäben erhalten (siehe Bild). Die Solarzelle zeigt einen Rekordwert für den Konversionswirkungsgrad von 7.3%.

Organische Solarzellen

C.-Y. Chang, C.-E. Wu, S.-Y. Chen, C. Cui, Y.-J. Cheng, C.-S. Hsu,* Y.-L. Wang,* Y. Li 9558–9562

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



Kettenbildung: $\alpha(2\rightarrow9)$ -Dodeciasialinsäure wurde in einer konvergenten Blocksynthese stereoselektiv über 12 Stufen aufgebaut. Der Einsatz von Chloracetyl-Schutzgruppen und einer Phos-

phat-Abgangsgruppe verbesserte die α -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 $\alpha(2\rightarrow9)$ Oligosialic Acids: From Monomers to Dodecamers



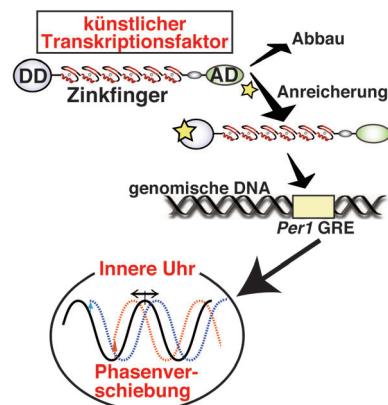
Tag-Nacht-Rhythmus

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-Responseelement (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.

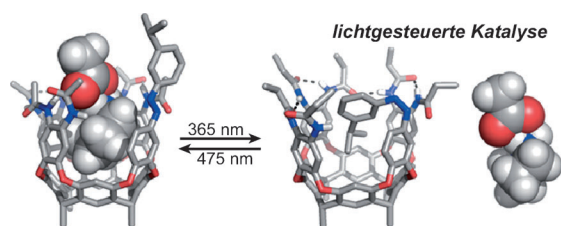


Supramolekulare Katalyse

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

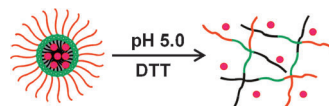
genutzt, um die Bindung von Gastmolekülen zu steuern. Durch Einführung eines organokatalytischen Gastes lässt sich die Geschwindigkeit der Knoevenagel-Kondensation mittels Licht steuern.

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

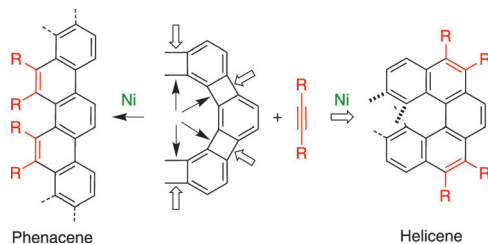


Remarkably High Reactivity of Pd(OAc)₂/Pyridine Catalysts: Nondirected C–H Oxygenation of Arenes

Die gezielte Optimierung und generelle Anwendbarkeit des Katalysatorsystems Pd(OAc)₂/Pyridin werden vorgestellt. Das System ist hoch aktiv in der C–H-Oxygenierung einfacher Arene, wobei das Pd/Pyridin-Verhältnis entscheidend ist: Der Einsatz von 1 Äquivalent Pyridin pro Pd-Zentrum führt zu wesentlich höheren Reaktivitäten und Selektivitäten als die alleinige Verwendung von Pd(OAc)₂.



Drastische Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, Anwendbarkeit und Regioselektivität



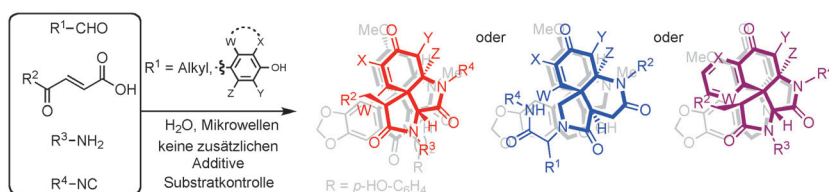
Zickzackförmig, helical oder dazwischen: Angulare Phenylene addieren Alkine in [Ni(cod)(PMe₃)₂]-katalysierten Prozessen bevorzugt in der Bucht-Region. Die Umwandlungen ergeben neuartige span-

nungs- und elektronisch aktivierte Phenacene. Mechanistische Studien im Verbund mit DFT-Rechnungen (R = 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 Phenylenes by Nickel-Catalyzed Alkyne Cycloadditions



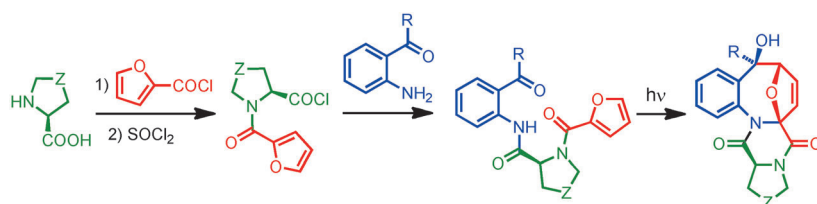
Reaktionskaskade: Eine mikrowellen-unterstützte Sequenz aus Ugi-, Michael- und Aza-Michael-Reaktion führt zu quartären Spirozentren und zu *Amaryllidaceae*- und *Erythrina*-Alkaloid-artigen Verbindun-

gen (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



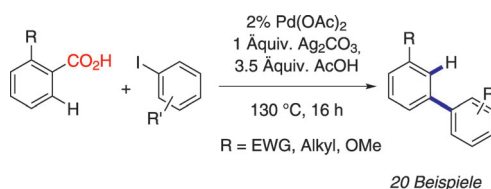
Molekulare Vielfalt: Ein neuer photochemischer Zugang zu konformativ eingeschränkten polyheterocyclischen N,O,S-Gerüsten beruht auf intramolekularen [4+4]- und [4+2]-Cycloadditionen photogenerierter *o*-Azaxylylene (23 Bei-

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

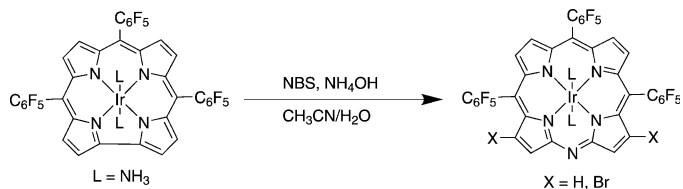
J. Cornella, M. Righi, I. Larrosa* — 9601 – 9604

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 Kurzurückblicke, 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.

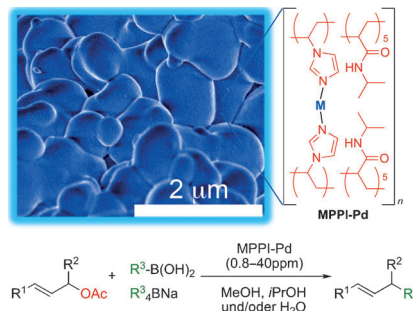
„Jedes Organ, jedes Gewebe und in letzter Linie jede Zelle verändert die Zusammensetzung der Säftemasse und übt durch spezifische Produkte unter Vermittlung des zirkulierenden Blutes auf die übrigen Teile einen bestimmten Einfluß aus.“ So definierte Arthur

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.

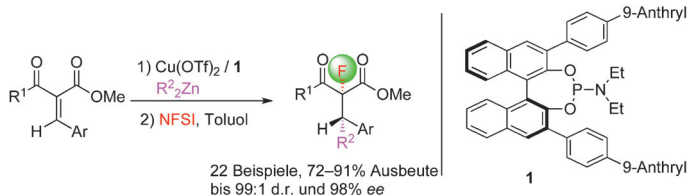
Selbstorganisierter Katalysator: Ein polymerer Imidazol/Acrylamid-Palladiumkatalysator, MPPI-Pd ($M = Pd^{II}Cl$ und Pd^0), wurde für die allylische Arylierung/Alkenylierung von Allylestern mit Aryl-/Alkenylboronsäuren und Tetraarylboraten verwendet. Bereits geringe Katalysatormengen sorgen für eine 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



22 Beispiele, 72–91% Ausbeute bis 99:1 d.r. und 98% ee

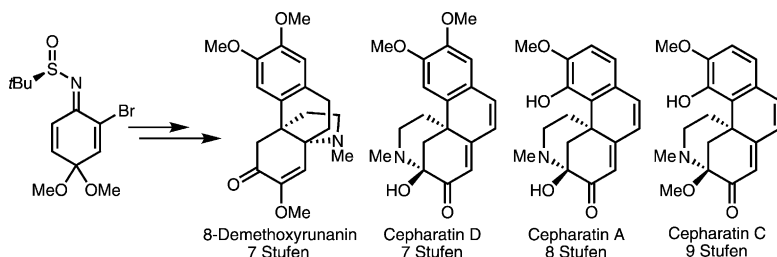
Lange Arme kennzeichnen den Phosphoramidit-Liganden **1**, der in der Titelreaktion von acyclischen Alkyliden-β-ketoestern mit Dialkylzink und Fluorierungsmitteln eingesetzt wird. Die Produkte mit

benachbarten Kohlenstoff- und Fluor-substituierten Stereozentren werden in hohen Ausbeuten sowie hoch diastereo- und enantioselectiv erhalten. NFSI = *N*-Fluorbenzolsulfonimid.

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



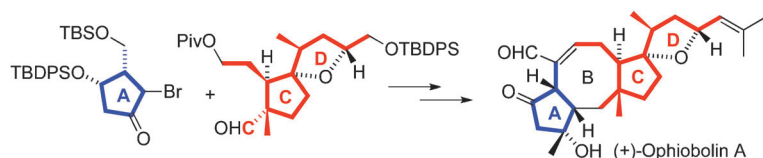
Alle gemeinsam! Eine vereinheitlichte Synthesestrategie ermöglichte die erste enantioselective Totalsynthese der Natur-

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

Naturstoffsynthesee

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 enantioselective 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 achthgliedrige 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



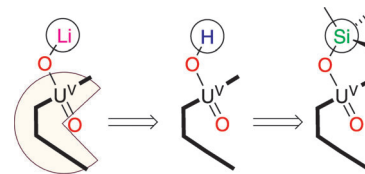
Reaktivität von Uranylen

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



Oxo Group Protonation and Silylation of Pentaivalent Uranyl Pacman Complexes

Neue Bindungen für Uranylen: Die kontrollierte Umwandlung einer Uranyl-Oxo-Gruppe ($[UO_2]^{2+}$) in kovalente UO-H- oder UO-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 U^V bei. Es wird durch Behandlung mit einem Chlorsilan unter Bildung einer UO-Si-Bindung silyliert (siehe Schema).



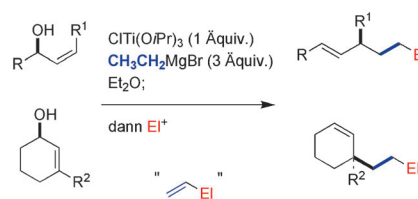
Alkylierungen

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



Stereoselective Alkylation of Allylic Alcohols: Tandem Ethylation and Functionalization

Eine vielseitige formale S_N2' -Alkylierung von Allylkoholen 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.

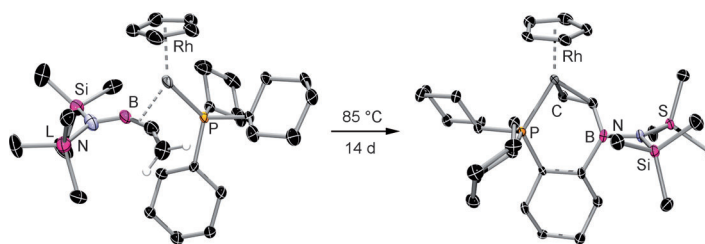


Boracumulen-Komplexe

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



Synthese von 1-Aza-2-borabutatrien-Rhodiumkomplexen durch thermischen Boryltransfer von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$



Ein beispielloser Boryltransfer 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. $[(\eta^5-C_5H_5)Rh-(PCy_3)\{(B,C-\eta^2)-(SiMe_3)_2N=B=C-CH_2\}]$ und sein Umlagerungsprodukt wurden über Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

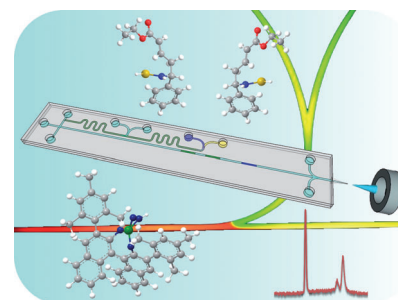
Chip-Laboratorien

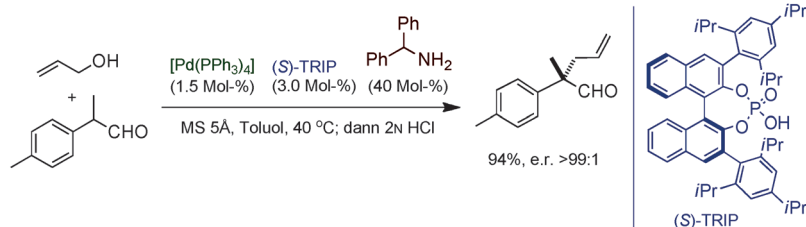
S. Fritzsche, S. Ohla, P. Glaser, D. S. Giera,
M. Sickert, C. Schneider,
D. Belder* 9639–9642



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.





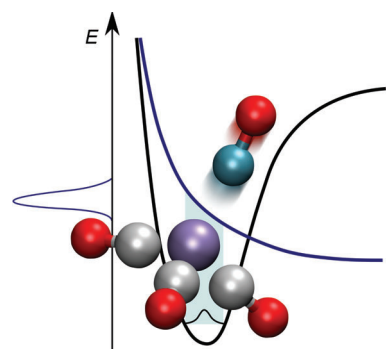
Dreifachkatalyse: Die Titelreaktion zwischen α -verzweigten Aldehyden und Allylalkoholen, die vollständig Kohlenstoff-substituierte quartäre Stereozentren erzeugt, stellt die erste asymmetrische

Tsuji-Trost- α -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 α -Allylierung von Aldehyden mit Allylalkoholen, ermöglicht durch das Zusammenwirken dreier Katalysatoren

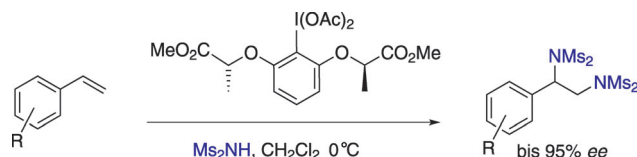


Nenne die Zahl: Absolute Querschnitte für die dissoziative Elektronenanlagerung (DEA) an Tricarbonyl(nitrosyl)cobalt in der Gasphase werden zusammen mit den Verzweungsverhältnissen der anionischen Fragmente und den Elektronenaffinitäten der entsprechenden Radikale präsentiert. Ein allgemeingültiger Mechanismus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

Gasphasenchemie

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

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



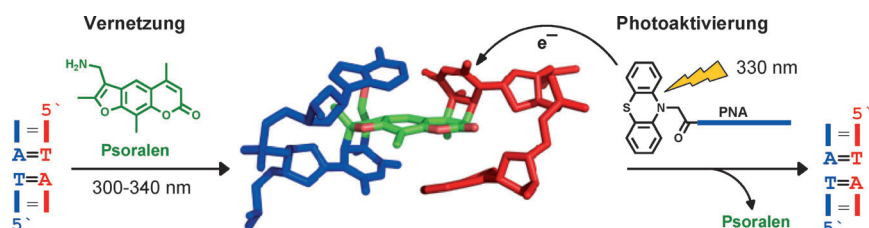
Metallfrei und asymmetrisch: Die erste enantioselektive Diaminierung von Styrolen benötigt lediglich ein chirales hypervalentes Iod(III)-Reagens als Oxidationsmittel und Bismesylimid als Stickstoff-

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. Lishchynskiy, 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

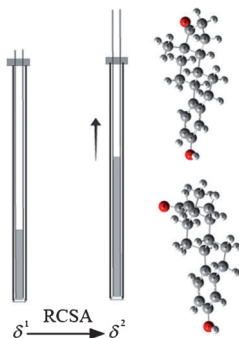
Photolyase-artige Reparatur Psoralen-quervernetzter Nucleinsäuren

Konfigurationsbestimmung

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



Residuale chemische
Verschiebungsanisotropie (RCSAs) –
ein Parameter zur Konfigurationsanalyse
kleiner Moleküle



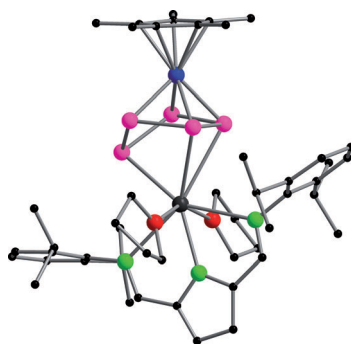
Gemeinsam stark: Eine neue Methode ermöglicht die zuverlässige Messung residualer chemischer Verschiebungsanisotropien (RCSAs) als zusätzliche NMR-spektroskopische Parameter für die Konformations- und Konfigurationsbestimmung kleiner Moleküle. Am Beispiel von Estron und 13-*epi*-Estron (siehe Strukturen) 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



Gemischte Lanthanoid-Eisen-
Tripeldeckerkomplexe mit einem *cyclo*-P₃-
Baustein



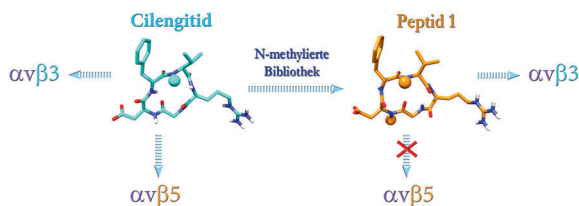
P-Ring mittendrin: Gemischte d/f-Metall-Tripeldeckerkomplexe mit rein anorganischem Mitteldeck waren bislang unbekannt. Hier wird ein gemischter Eisen-Samarium-Komplex mit einem *cyclo*-P₃-Polyphosphid zwischen den Metallzentren vorgestellt [siehe Struktur; klein schwarz C, blau Fe, grün N, rot O, pink 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



Erhöhung der $\alpha\beta 3$ -Selektivität des
Angiogenese hemmenden Wirkstoffs
Cilengitid durch N-Methylierung



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

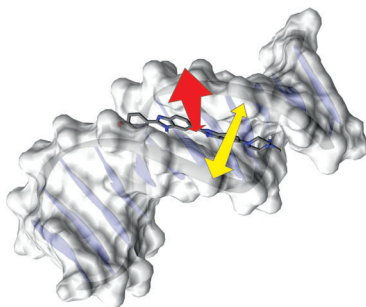
der nach N-Methylierung an bestimmten Positionen zwischen den eng verwandten pro-angiogenetischen Integrinen $\alpha\beta 3$ und $\alpha\beta 5$ unterscheiden kann.

Femtosekundenspektroskopie

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



Beobachtung einer DNA-Ligand-
Schwingung über zeitaufgelöste
Fluoreszenzmessung



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



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 _____ 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.

Entry	Product	Yield ^[a]
	R = 1: H	92%
	2: OMe	78%
	3: CN	66%
	7: F	80%
	4: I	83%
	5: Br	85%
	6: Cl	85%
	8: 72% ^[b]	
	10: X = O ^[e]	64%
	11: X = S ^[e]	72%
	12: R = Boc ^[e]	73%
	13: R = Cbz ^[e]	59%
	14: 68% ^[c]	
	15: 84% ^[b]	
	16: 76%	

[a] Yield of isolated product; SiR₃ = TIPS unless otherwise noted. [b] TES ether employed. [c] TBS ether employed. [d] 2.2:1 d.r. [e] With NaHCO₃ in MeCN and TES ether.

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

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

Angew. Chem. 2011, 123

DOI 10.1002/ange.201101861