



**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**

P. G. Bomben, T. J. Gordon, E. Schott, C. P. Berlinguet\*  
**A Trisheteroleptic Cyclometalated Ru(II) Sensitizer that Enables High-Power Output in a Dye-Sensitized Solar Cell**

L. P. Hansen, Q. M. Ramasse, C. Kisielowski, M. Brorson, E. Johnson, H. Topsøe, S. Helveg  
**Atomic-Scale Edge Structures on Industrial MoS<sub>2</sub> Nanocatalysts**

C. Pirez, M. Capron, H. Jobic, F. Dumeignil, L. Jalowiecki-Duhamel\*  
**Highly Efficient and Stable CeNiH<sub>2</sub>O<sub>Y</sub> Nano-oxyhydride Catalyst for H<sub>2</sub> Production from Ethanol at Room Temperature**

X. Xin, M. He, W. Han, J. Jung, Z. Lin\*  
**Low-Cost Counter Electrodes for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells**

S. J. Zuend, O. P. Lam, F. W. Heinemann, K. Meyer\*  
**Insertion of Carbon Dioxide into Uranium-Activated Dicarbonyl Complexes**

## Autoren-Profile



„Nach was ich in einer Veröffentlichung als Erstes suche, ist eine neue Idee.  
 Wenn ich kein Wissenschaftler wäre, wäre ich Schlagzeuger in einer sich durchschlagenden Jazzband ...“  
 Dies und mehr von und über Eric T. Kool finden Sie auf Seite 9704;.

Eric T. Kool 9704

## Nachrichten



E. F. Aziz

B. G. Davis

Z.-J. Shi

R. S. Langer

A.-V. Mudring

Karl-Scheel-Preis:

E. F. Aziz 9705

Tetrahedron Awards:

B. G. Davis und Z.-J. Shi 9705

Priestley-Medaille: R. S. Langer 9705

Humboldt-Forschungsstipendium:

A.-V. Mudring 9705

## Nachrufe

Jürgen Sauer (1931–2011)

R. Huisgen 9707 – 9708

## Bücher

Sei naiv und mach' ein Experiment:  
 Feodor Lynen

Heike Will

rezensiert von R. K. Thauer 9709

Physical Electrochemistry

Eliezer Gileadi

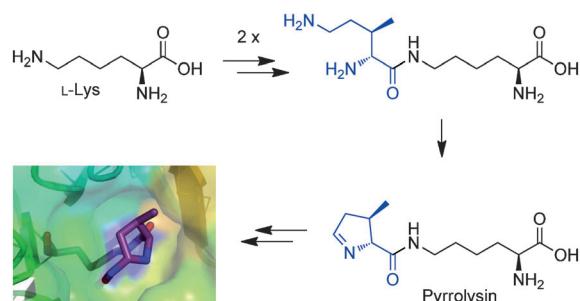
rezensiert von J. Janata 9710

## Highlights

### Seltene Aminosäuren

C. Hertweck\* ————— 9712–9714

Biosynthese und Einbau von Pyrrolysin, der 22. genetisch codierten Aminosäure



**Zwei werden eins:** Pyrrolysin, eine essentielle Komponente zahlreicher Methyltransferasen in Archaeabakterien, ist das neueste Mitglied der Familie der genetisch codierten Aminosäuren. Genetische, biochemische und chemische Studien

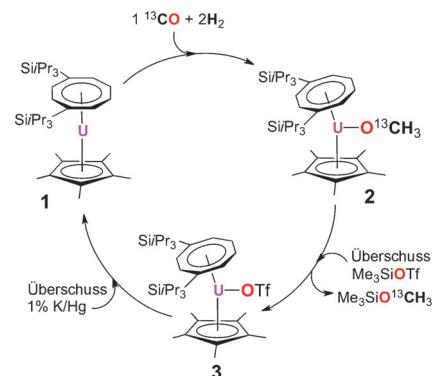
haben nun ergeben, dass diese seltene Aminosäure aus zwei Lysineinheiten über ein ungewöhnliches ε-Dipeptid zusammengesetzt und dann über eine spezielle Translationsmaschinerie aufgeladen wird (siehe Schema).

### CO-Hydrierung

O. P. Lam, K. Meyer\* ————— 9715–9717

Hydrierung von CO an einem Uran(III)-Zentrum

**Uranförderung:** Zu den aktuellen Höhepunkten der urankatalysierten CO-Umsetzungen zählt außer der reduktiven Kupplung oder CO-Homologisierung auch die CO-Hydrierung zu Methanolat mithilfe des gemischten Uran(III)-Sandwich-Komplexes **1**. Der Katalysezyklus umfasst die urankatalysierte Hydrierung von  $^{13}\text{CO}$  zum Methanolatkomplex **2** mit nachfolgender Bildung von  $\text{Me}_3\text{SiO}^{13}\text{CH}_3$  und dem Urantriflat **3**, das schließlich mit K/Hg wieder zu **1** reduziert wird.

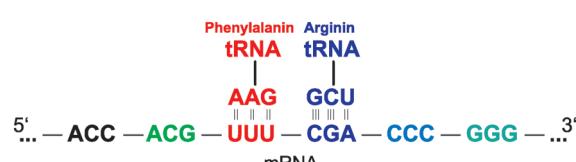


## Essays

### Genetischer Code

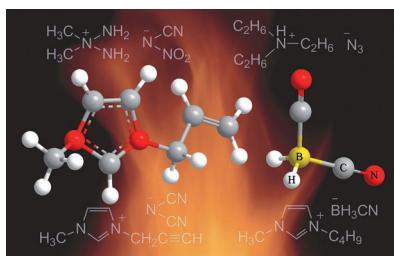
V. A. Erdmann,\*  
J. Barciszewski ————— 9718–9724

2011: 50 Jahre Entdeckung des genetischen Codes



**Am 27. Mai 1961** führten Nirenberg und Matthaei ein In-vitro-Translationsexperiment durch, in dem bakterielle Ribosomen mit niedermolekularer RNA versetzt wurden. Dabei konnten sie zeigen, dass Polyuridylsäure für Polyphenylalanin kodiert. Diese Experimente lieferten erste

Informationen über den genetischen Code. Dieser Essay erinnert an die bedeutenden Errungenschaften vor der Entdeckung des genetischen Codes, die Experimente, die zu seiner Entschlüsselung führten, und nachfolgende Entwicklungen auf dem Gebiet der Molekularbiologie.

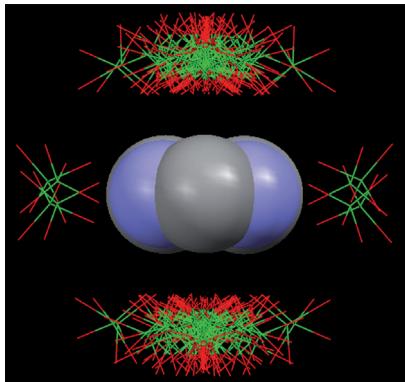
**Kurzaufsätze**

**Flüssiges Feuer:** Design und Synthese von energetischen Materialien auf der Grundlage ionischer Flüssigkeiten haben zu neuartigen hypergolen Treibstoffen geführt – also zu Brennstoffen, die sich beim Kontakt mit einem Oxidationsmittel spontan entzünden. Ionische Flüssigkeiten auf Dicyanoboratbasis (siehe Abbildung) sind in Wasser herstellbar und erfüllen nahezu alle wichtigen Kriterien für leistungsstarke Treibstoffe.

**Ionische Flüssigkeiten**

Y. Zhang, H. Gao, Y.-H. Joo,  
J. M. Shreeve\* **9726–9734**

Ionische Flüssigkeiten als hypergole Treibstoffe

**Aufsätze**

**π-Systeme binden gut** mit Kationen, ihre Bindung mit Anionen blieb aber lange unerkannt – bis beide Partner in so vielen Kristallstrukturen in Kontakt miteinander gefunden wurden, dass es kein Zufall mehr sein konnte. Mittlerweile hat die Anion- $\pi$ -Wechselwirkung ihren festen Platz im Ensemble der nichtkovalenten Wechselwirkungen gefunden. Die physikalische Natur der Wechselwirkung und ihre Verwendung zum Aufbau von Wirtsspezies und dem Engineering von Festkörperstrukturen sind in umfassenden theoretischen und experimentellen Studien untersucht worden.

**Supramolekulare Chemie**

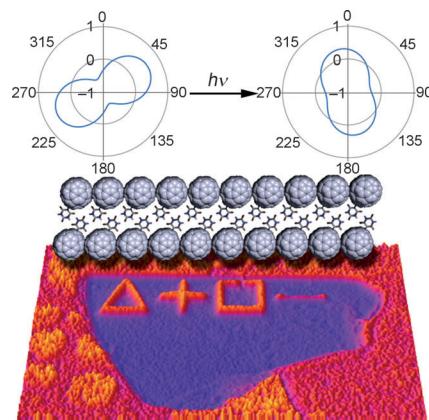
A. Frontera,\* P. Gamez,\* M. Mascal,\*  
T. J. Moobroek,\* J. Reedijk\* **9736–9756**

Anion- $\pi$ -Wechselwirkungen ins rechte Licht gerückt

**Zuschriften****Photoaktive Materialien**

G. Raffy, D. Ray, C.-C. Chu, A. Del Guerzo,  
D. M. Bassani\* **9758–9762**

Controlling the Emission Polarization from Single Crystals Using Light: Towards Photopolic Materials



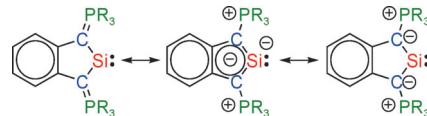
Ein kristallines Fullerensmaterial, das auf Wasserstoffbrücken basiert, zeigte eine hoch polarisierte Fluoreszenzemission, deren Polarisationswinkel durch Licht verändert werden kann (siehe Bild). Dieser Prozess wurde für das Schreiben optischer Information auf das Material genutzt, welche mittels der Polarisationskomponente der vom Material emittierten Lumineszenz gelesen werden kann.

## Siliciumchemie

M. Asay, S. Inoue,  
M. Driess\* **9763–9766**

Aromatic Ylide-Stabilized Carbocyclic Silylene

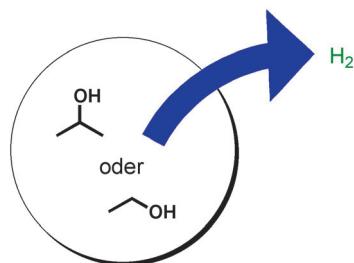
**Ein neuartiges Silylen** (siehe Schema) wird durch ylidische Kohlenstoffzentren stabilisiert, die als  $\pi$ -Donor-Substituenten wirken, ohne wie Stickstoffzentren auch  $\sigma$ -Akzeptoren zu sein. Die elektronischen und strukturellen Eigenschaften dieser neutralen silaaromatischen Systeme wurden durch DFT-Rechnungen untersucht.



## Nachhaltige Energiequellen

M. Nielsen, A. Kammer, D. Cozzula,  
H. Junge, S. Gladiali,  
M. Beller\* **9767–9771**

Efficient Hydrogen Production from Alcohols under Mild Reaction Conditions

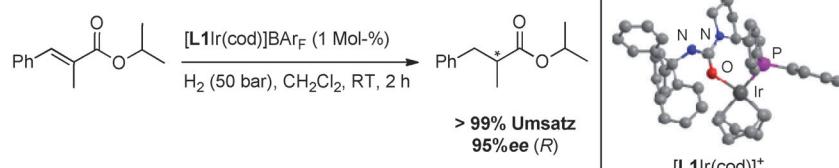


**Wasserstoff marsch!** Bei der Titelumwandlung unter milden Bedingungen ergab ein *in situ* aus einem HPNP*i*Pr-Liganden und  $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3\text{CO}]$  (1:1) erzeugter Katalysator die höchsten Aktivitäten. Isopropylalkohol lieferte Wasserstoffgas mit Umsatzfrequenzen bis  $14\,145 \text{ h}^{-1}$  und Umsatzzahlen über 40 000.

## Asymmetrische Katalyse

D. Rageot, D. H. Woodmansee, B. Pugin,  
A. Pfaltz\* **9772–9775**

Proline-Based P,O Ligand/Iridium Complexes as Highly Selective Catalysts: Asymmetric Hydrogenation of Trisubstituted Alkenes



**P,O-Liganden (L1)** bilden Iridium-Katalysatoren für die asymmetrische Hydrierung von Olefinen. Die von Prolin abgeleiteten Liganden führen mit verschiedenen Klassen von Alkenen zu hohen Enantioselektivitäten – am bemerkenswertesten mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern und Ketonen, mit denen sie teilweise sogar die besten *ee*-Werte von N,P- und C,N-Ligan-

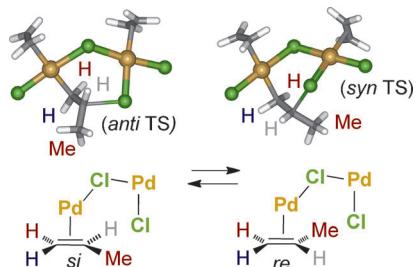
den übertreffen.

## Reaktionsmechanismen

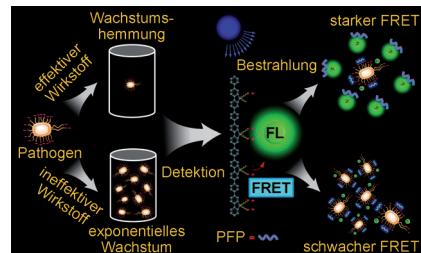
E. H. P. Tan, G. C. Lloyd-Jones,\*  
J. N. Harvey,\* A. J. J. Lennox,  
B. M. Mills **9776–9780**

$[(\text{RCN})_2\text{PdCl}_2]$ -Catalyzed *E/Z* Isomerization of Alkenes: A Non-Hydride Binuclear Addition-Elimination Pathway

**Eine Katalyse im Dämmerzustand:** Die Alken-Wanderung in Gegenwart katalytischer  $[(\text{RCN})_2\text{PdCl}_2]$ -Komplexe verläuft über eine *in situ* gebildete Pd-H-Spezies. Die Zugabe von 1,5-Dien hemmt die Migration und ermöglicht die Untersuchung der langsameren katalytischen *E/Z*-Isomerisierung, die experimentellen und Rechenergebnissen zufolge über ein Konformationsgleichgewicht zwischen Dipalladacyclen verläuft.



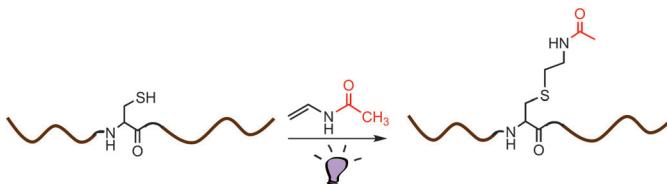
**Farbige Trefferanzeige:** Das Auftreten antibiotikaresistenter Pathogene verlangt nach schnellen und einfachen Hochdurchsatz-Methoden für die Evaluierung antimikrobieller Wirkstoffe. Eine neuartige Methode mit resonantem Fluoreszenzenergietransfer (FRET; siehe Bild) erfüllt diese Anforderungen und sollte die Entwicklung neuer und gezielt anwendbarer Antibiotika erleichtern.



## Antibiotika

C. Zhu, Q. Yang,\* L. Liu,  
S. Wang\* ————— 9781–9784

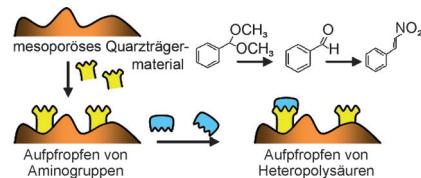
Rapid, Simple, and High-Throughput Antimicrobial Susceptibility Testing and Antibiotics Screening



**Radikale am Werk:** Die radikalvermittelte Thiol-En-Addition der Thiolgruppe von Cys an N-Vinylacetamid ergibt Acetylthiolyisin ( $K_s\text{Ac}$ ), ein nahezu perfektes Acetyllyisin-Imitat (siehe Bild). Die Reaktion ist

hocheffizient mit nahezu quantitativer Umsetzung nach kurzen Reaktionszeiten. Das gebildete  $K_s\text{Ac}$  ist zu seinem natürlichen Gegenstück funktional identisch oder ihm sehr ähnlich.

**Coniuga et impera:** Ein difunktioneller Katalysator, der auf einem mesoporösen Quarzträgermaterial Säuren und Basen kombiniert, wurde hergestellt (siehe Bild). Die Koexistenz dieser Funktionen wird anhand einer zweistufigen Eintopfreaktion gezeigt. Die hervorragenden Ausbeuten, die nicht mit getrennten Säure- und Basefunktionen erhalten werden können, zeigen die Gültigkeit dieses Konzepts.



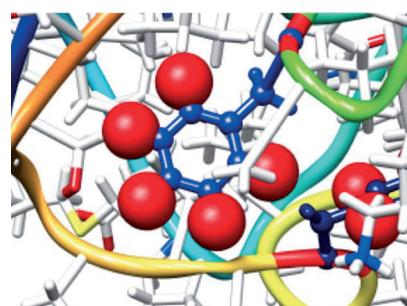
## Proteinacetylierung

F. Li, A. Allahverdi, R. Yang, G. B. J. Lua,  
X. Zhang, Y. Cao, N. Korolev,  
L. Nordenskiöld, C. F. Liu\* ————— 9785–9788

A Direct Method for Site-Specific Protein Acetylation



**Vorhersage chemischer Verschiebungen:** Mit der hier vorgestellten strukturbasierten Vorhersage der  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen aromatischer Seitenketten von Proteinen können Unterschiede in röntgenkristallographisch und NMR-spektroskopisch bestimmten Strukturen identifiziert werden (siehe Bild; blaue Strukturen: aromatische Seitenketten, rote Kugeln: Wasserstoffatome an Aromaten). Solche Unterschiede können durch die Bindung von Cofaktoren oder Liganden verursacht sein oder durch Unterschiede in den Sequenzen.



## Konformationsanalyse

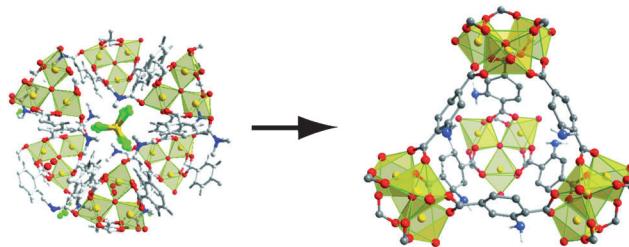
A. B. Sahakyan, W. F. Vranken, A. Cavalli,  
M. Vendruscolo\* ————— 9794–9797

Using Side-Chain Aromatic Proton Chemical Shifts for a Quantitative Analysis of Protein Structures



## MOF-Kristallisation

E. Stavitski,\* M. Goesten, J. Juan-Alcañiz,  
A. Martínez-Joaristi, P. Serra-Crespo,  
A. V. Petukhov, J. Gascon,\*  
F. Kapteijn ————— 9798–9802



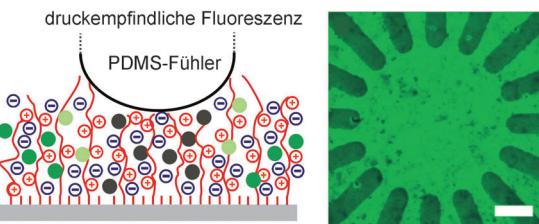
Kinetic Control of Metal–Organic Framework Crystallization Investigated by Time-Resolved In Situ X-Ray Scattering

**Der Mechanismus**, der der mehrstufigen Synthese zweier Metall-organischer Gerüste aus dem gleichen Metall und den gleichen organischen Vorstufen zugrundeliegt, wurde aufgeklärt. Schlüs-

seltfaktoren für den Kristallaufbau, darunter Lösungsmittel, Temperatur und Vorstufenkonzentration, konnten identifiziert werden (siehe Bild: C grau, H weiß, N blau, O rot, Al gelb, grün Cl).

## Druckresponsive Polymere

J. Bünsow, J. Erath, P. M. Biesheuvel,  
A. Fery,\* W. T. S. Huck\* ————— 9803–9806



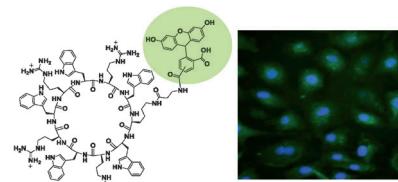
Direct Correlation between Local Pressure and Fluorescence Output in Mechanoresponsive Polyelectrolyte Brushes

**Feinste Berührung:** Mechanoresponsive Polyelektrolytbürsten zeigen eine starke Korrelation zwischen lokaler Fluoreszenzintensität und lokalem Druck (siehe Bild; PDMS = Polydimethylsiloxan). Die Ant-

wort der Oberfläche auf mechanische Stimuli war vollständig reversibel, und die Druckempfindlichkeit von unter 10 kPa kommt derjenigen menschlicher Haut nahe.

## Wirkstofftransport

D. Mandal, A. Nasrolahi Shirazi,  
K. Parang\* ————— 9807–9811

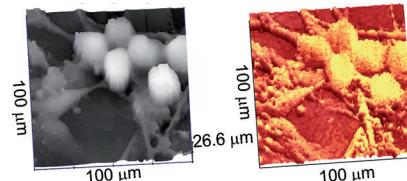


Cell-Penetrating Homochiral Cyclic Peptides as Nuclear-Targeting Molecular Transporters

**Amphipathische cyclische L-Peptide** erleichtern die Aufnahme von fluoreszenzmarkiertem Lamivudin und einem Phosphopeptid in Zellen. Das entsprechende fluoreszenzmarkierte Konjugat F-[W<sub>5</sub>R<sub>4</sub>K] wurde hoch effizient in den Kern von Darmadenokarzinom-, Brustkarzinom- und Ovarialadenokarzinom-Zellen transloziert (siehe Bild).

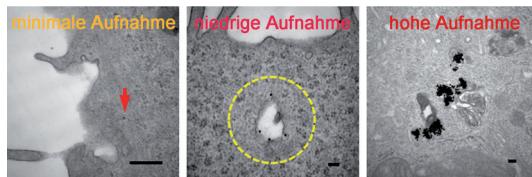
## Rastersondenmikroskopie

Y. Takahashi, A. I. Shevchuk, P. Novak,  
Y. Zhang, N. Ebejer, J. V. Macpherson,  
P. R. Unwin, A. J. Pollard, D. Roy,  
C. A. Clifford, H. Shiku, T. Matsue,  
D. Klenerman,  
Y. E. Korchev\* ————— 9812–9816



Multifunctional Nanoprobes for Nanoscale Chemical Imaging and Localized Chemical Delivery at Surfaces and Interfaces

**Doppelläufige Kohlenstoff-Nanosonden** mit integrierter Abstandskontrolle für die simultane elektrochemische und Ionenleitfähigkeitsmikroskopie mit breit variierbarer Sondengröße lassen sich in weniger als zwei Minuten herstellen. Die Nanosonden ermöglichen die kontaktfreie topographische (links) und elektrochemische Abbildung (rechts) lebender Neuronen, und sie eignen sich zur lokalen K<sup>+</sup>-Abgabe bei simultaner Detektion von Neurotransmittern.

**Die Aufnahme von Gold-Nanopartikeln**

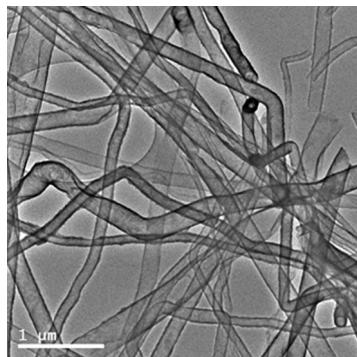
durch Krebszellen kann über die Art der Hexapeptidliganden an der Partikeloberfläche gezielt manipuliert werden. Bereits 5% eines Tryptophan- oder Serin-terminierten Peptids in der Ligandenmischung

genügen, um eine solche Feinabstimmung herbeizuführen. Die Partikelaufnahme wird durch die Struktur des aromatischen Rings an der terminalen Aminosäure bestimmt, nicht etwa durch ihre Hydrophobie.

**Nanopartikelhybride**

H. Yang, S. Y. Fung, M. Liu\* **9817–9820**

Programming the Cellular Uptake of Physiologically Stable Peptide–Gold Nanoparticle Hybrids with Single Amino Acids

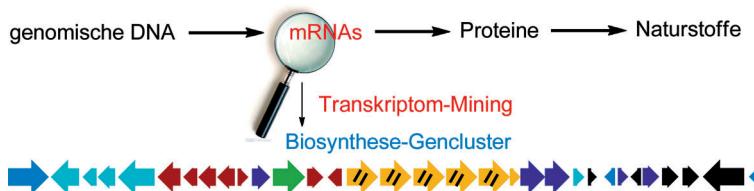
**Ultralange Germaniumnanoröhren**

(Ge NTs; siehe Bild) werden unter Ausnutzung des Kirkendall-Effekts in hohen Ausbeuten durch Behandlung von Ge-Sb-Kern-Schale-Nanodrähten bei 700 °C erhalten. Die Ge NTs verfügen über eine außergewöhnlich hohe Ratenkapazität ( $40 \text{ A g}^{-1}$ ) bei einer reversiblen Kapazität über  $1000 \text{ mAh g}^{-1}$ , die in 400 Zyklen erhalten bleibt; auch bei der Kombination mit einer  $\text{LiCoO}_2$ -Kathode in einer Lithiumionen-Zelle tritt nur minimaler Kapazitätsverlust auf.

**Germaniumnanoröhren**

M.-H. Park, Y. Cho, K. Kim, J. Kim, M. Liu, J. Cho\* **9821–9824**

Germanium Nanotubes Prepared by Using the Kirkendall Effect as Anodes for High-Rate Lithium Batteries



**Alternativer Ansatz:** Biosynthesewege und die Produktion dazugehöriger Naturstoffe wurden auf Transkriptionsebene in *Streptomyces flaveolus* mit einer Transkriptom-Screening-Strategie untersucht (siehe

Bild). Der Ansatz ergänzt jüngste Fortschritte in der Genomanalyse und könnte die Entdeckung von Naturstoffen aus Bakterienstämmen, deren Genom noch nicht sequenziert wurde, erleichtern.

**Naturstoffe**

X. Qu, C. Lei, W. Liu\* **9825–9828**

Transcriptome Mining of Active Biosynthetic Pathways and Their Associated Products in *Streptomyces flaveolus*

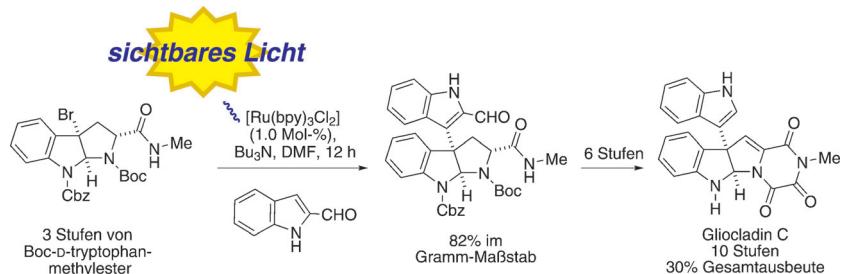




## Totalsynthese

L. Furst, J. M. R. Narayanan,  
C. R. J. Stephenson\* — **9829–9833**

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



**Leuchtendes Beispiel:** Bei der zehnstufigen Totalsynthese der Titelverbindung wurde durch die direkte Kupplung eines Pyrroloindolin-Radikals mit einem substituierten Indol unter Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht eine entscheidende

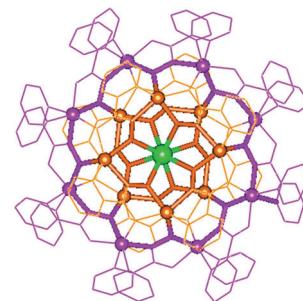
Bindung geknüpft (siehe Schema; Boc = *tert*-Butyloxycarbonyl, Cbz = Benzyloxycarbonyl, DMF = *N,N'*-Dimethylformamid). Dieses Verfahren wurde erstmals in einer Totalsynthese eingesetzt.

## Metallamakrocyclen

J. Jankolovits, C. M. Andolina, J. W. Kampf,  
K. N. Raymond,\*  
V. L. Pecoraro\* — **9834–9838**

Assembly of Near-Infrared Luminescent  
Lanthanide Host(Host–Guest)  
Complexes With a Metallacrown  
Sandwich Motif

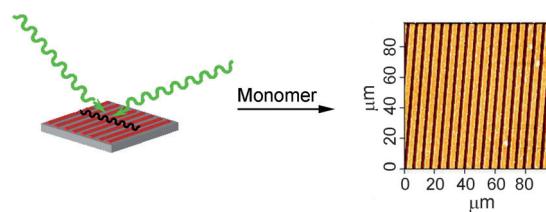
**Oszillatoren ausgeschaltet:** Ein selbstorganisierter Einschluskomplex aus einem  $\text{Ln}^{\text{III}}[12\text{-Metallakrone-4}]_2^{3+}$ -Sandwich (grün und bronzeroten) und einer [24-Metallakrone-8]-Einheit (violett) ist in Methanol stabil. Der  $\text{Yb}^{\text{III}}$ -Komplex weist eine hohe Quantenausbeute (0.89%) und Lumineszenzdauer ( $14 \mu\text{s}$ ) auf, was mit dem Ausschalten von energiereichen Oszillatoren im Bereich von  $6.7 \text{ \AA}$  um das emittierende  $\text{Yb}^{\text{III}}$ -Ion durch die Metallakrontopologie erklärt wird.



## Polymerisationskatalysatoren

J. Huber, B. Scheinhardt, T. Geldhauser,  
J. Boneberg, S. Mecking\* — **9839–9841**

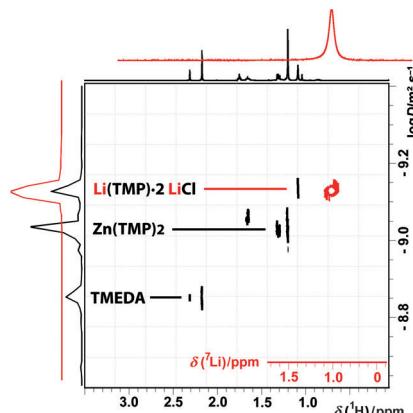
Polymerization Catalyst Laser-Interference  
Patterning



**Räumlich wohlauflöste Muster** eines Polymerisationskatalysators werden durch Laserinterferenz generiert (siehe Bild). Die Polymerisation führt zu funktionellen Polymer-Replika des Katalysa-

tormusters, wie anhand von Polyacetylenen als Beispiel eines für die Postpolymerisationsverarbeitung nicht geeigneten Polymers gezeigt wird.

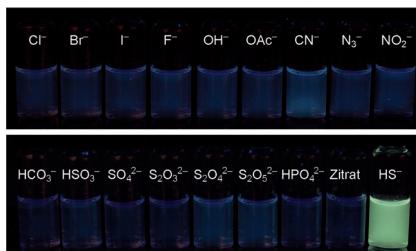
**LiCl zählt!** DOSY-NMR-Studien (siehe Bild;  $\text{TMP} = 2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidin}$ ;  $\text{TMEDA} = N,N,N',N'\text{-Tetramethylethylenediamin}$ ) enthüllen die wahre Natur der präparativ nützlichen basischen Mischung, die durch die Reaktion von drei Äquivalenten LiTMP mit einem Äquivalent  $(\text{TMEDA}) \cdot \text{ZnCl}_2$  in THF erhalten wird. Überraschenderweise fungiert  $\text{Zn}(\text{TMP})_2$  nur als ein „Zuschauer“ der gegenseitigen Umwandlungen zwischen LiTMP und dem LiCl-Beiproduct, das in der Transmetallierungs-/Salzeliminierungs-Reaktion freigesetzt wird.



Lithiumzinkat-Reagentien

P. García-Álvarez,\* R. E. Mulvey,\*  
J. A. Parkinson **9842–9845**

## „LiZn(TMP)<sub>3</sub>“, a Zincate or a Turbo-Lithium Amide Reagent? DOSY NMR Spectroscopic Evidence

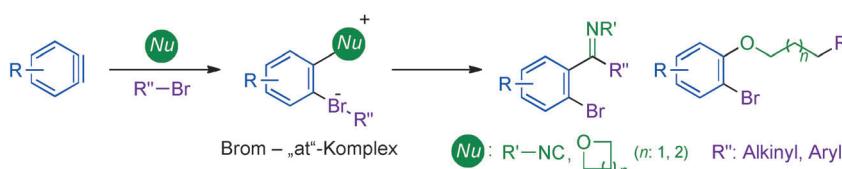


**In Maßen, nicht in Massen:** Ein Reagens, das den sekundenschnellen, selektiven und quantitativen Nachweis des wichtigen Gasotransmitters Schwefelwasserstoff in Pufferlösung, Serum und Vollblut ermöglicht, wurde entwickelt, hergestellt und getestet (siehe Bild).

## Fluoreszenzsonden

H. Peng, Y. Cheng, C. Dai, A. L. King,  
B. L. Predmore, D. J. Lefer,  
B. Wang\* 9846–9849

# A Fluorescent Probe for Fast and Quantitative Detection of Hydrogen Sulfide in Blood



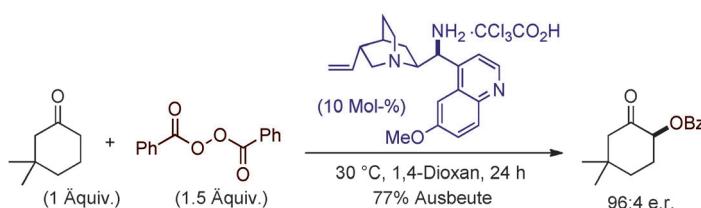
**Drei Bausteine** – Arine, neutrale Nucleophile (Nu) und organische Bromverbindungen – werden leicht unter Bildung funktionalisierter Bromarene gekuppelt.  
Durch diese Dreikomponentenreaktionen

die über Brom-„at“-Komplexe verläuft, können mehrfach substituierte Isocholinine und Benzo[b]oxepine mit pharmakologischen Aktivitäten erhalten werden.

## Mehrkomponentenreaktionen

H. Yoshida,\* Y. Asatsu, Y. Mimura, Y. Ito,  
J. Ohshita, K. Takaki 9850-9853

## Three-Component Coupling of Arynes and Organic Bromides



**Ein leicht zugängliches primäres Amin mit Cinchona-Grundgerüst katalysiert effizient die direkte asymmetrische  $\alpha$ -Benzoyloxylierung von cyclischen Ketonen (siehe Schema; Bz = Benzoyl). Dabei werden stöchiometrische Mengen des Ketons**

eingesetzt, und kostengünstiges Benzoylperoxid dient als Sauerstoffquelle. Das hoch enantioselektive Verfahren erweitert die Möglichkeiten bei der Synthese von geschützten 2-Hydroxyketonen.

Organokatalyse

O. Lifchits, N. Demoulin,  
B. List\* **9854–9857**

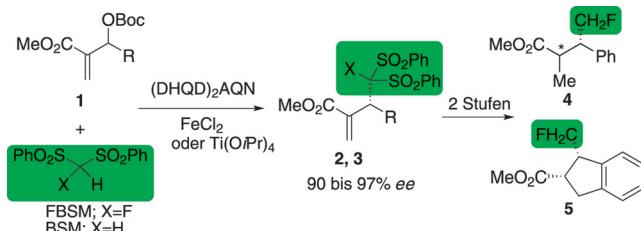
## Direct Asymmetric $\alpha$ Benzoyloxylation of Cyclic Ketones

## Organokatalyse

T. Furukawa, J. Kawazoe, W. Zhang,  
T. Nishimine, E. Tokunaga, T. Matsumoto,  
M. Shiro, N. Shibata\* — 9858–9862



**Asymmetric Allylic Monofluoromethylation and Methylation of Morita–Baylis–Hillman Carbonates with FBSM and BSM by Cooperative Cinchona Alkaloid/FeCl<sub>2</sub> Catalysis**



**Hohe Ausbeuten und Enantioselektivitäten** werden in den Titelreaktionen (siehe Schema) durch die kooperative Katalyse von dimeren Cinchona-Alkaloiden und Lewis-Säuren, speziell FeCl<sub>2</sub>, erzielt. Die

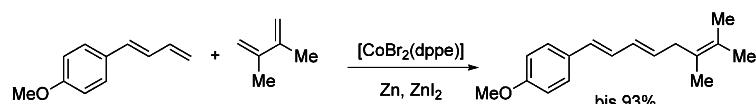
Monofluormethylierungsprodukte werden mit 90% ee, die Methylierungsprodukte mit bis zu 97% ee erhalten.  
(DHQD)<sub>2</sub>AQN = Hydrochinidin(anthracinon-1,4-diy)-diether.

## Synthesemethoden

M. A. Bohn, A. Schmidt, G. Hilt,\*  
M. Dindaroğlu,  
H.-G. Schmalz — 9863–9867



**Cobalt-Catalyzed 1,4-Hydrobutadienylation of 1-Aryl-1,3-dienes with 2,3-Dimethyl-1,3-butadiene**



**Cobalt kuppelt zwei Diene:** Die cobalt-katalysierte 1,4-Hydrobutadienylierung eines 1-Aryl-1,3-diens mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien ergibt hoch chemoselektiv und in hervorragenden Ausbeuten die

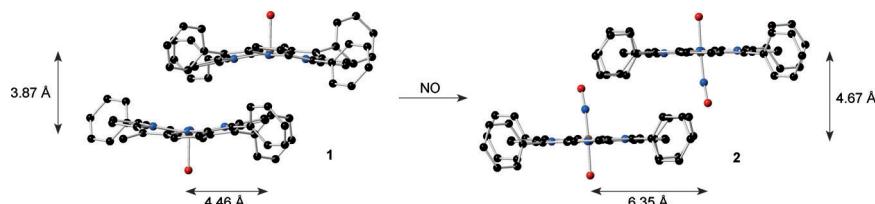
entsprechenden 1,3,6-Triene. Beim Einsatz des sperrigen Liganden SchmalzPhos entsteht selektiv ein einziges Regio- und Stereoisomer.

## Eisen-Porphyrinoide

N. Xu,\* D. R. Powell,  
G. B. Richter-Addo\* — 9868–9870



**Nitrosylation in a Crystal: Remarkable Movements of Iron Porphyrins Upon Binding of Nitric Oxide**



**Die Diffusion von NO-Gas** in Kristalle aus  $[(\text{TPP})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_3\text{CF}_3$  (**1**) führt zur Nitrosylierung der Hälfte aller Moleküle unter Bildung von  $[(\text{TPP})\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_3\text{CF}_3$  (**2**). Diese Festphasenreaktion geht mit einer deutlichen Verschiebung der Porphyrine einher, um Platz für die

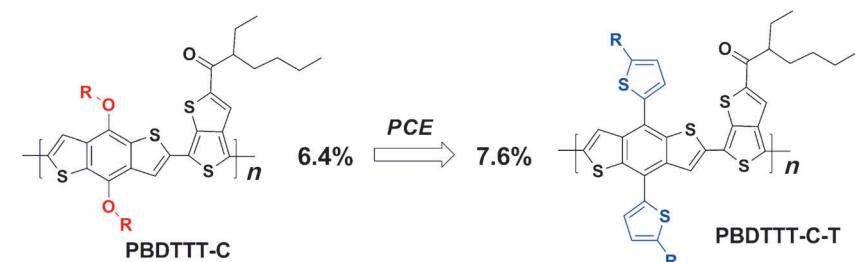
NO-Liganden zu schaffen. Weil beide Molekülarten in demselben Kristall vorliegen, können ihre geometrischen Parameter direkt verglichen werden.  
TPP = Tetraphenylporphyrin; C schwarz, N blau, O rot.

## Solarzellen

L. Huo, S. Zhang, X. Guo, F. Xu, Y. Li,\*  
J. Hou\* — 9871–9876

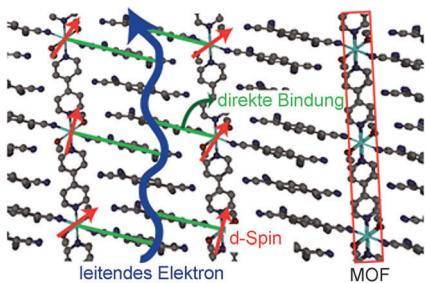


**Replacing Alkoxy Groups with Alkylthienyl Groups: A Feasible Approach To Improve the Properties of Photovoltaic Polymers**



**Eine andere Dimension:** Zwei neuartige zweidimensionale konjugierte Polymere wurden hergestellt und mit alkoxylierten Analoga verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass PBDTTT-C (links) bessere

photovoltaische Eigenschaften aufweist als PBDTTT-C-T (rechts) und die 2D-Strukturen somit zum Aufbau von Photovoltaikpolymeren geeignet sind.

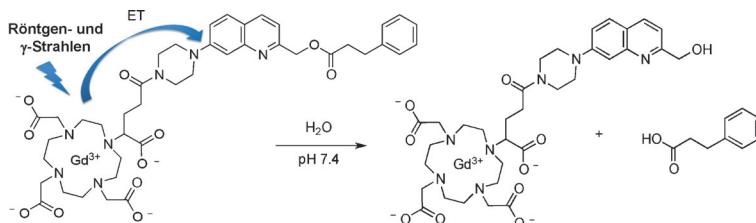


**Hochgradig leitfähige Koordinationspolymere** vom Typ  $[M(4,4'-bpy)(\eta^1\text{-TCNQ})_2\text{-}(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{TCNQ}$  ( $M = \text{Mn}, \text{Zn}$ ) wurden mit TCNQ (7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan) als Baustein hergestellt (siehe Bild). Stapel von TCNQ mit regelmäßigen Abständen sind durch zwei  $\eta^1\text{-TCNQ}$ -Liganden aus einem Stapel mit freien TCNQ-Radikalen mit einem  $\text{Mn}^{II}\text{-}4,4'\text{-Bipyridin-Rückgrat}$  verbunden.

## Leitfähige Materialien

M. Ballesteros-Rivas, A. Ota,  
E. Reinheimer, A. Prosvirin,  
J. Valdés-Martínez,  
K. R. Dunbar\* **9877–9881**

Highly Conducting Coordination Polymers Based on Infinite  $M(4,4'\text{-bpy})$  Chains Flanked by Regular Stacks of Non-Integer TCNQ Radicals



**Lichtempfindlich:** Eine mit einem Metall sensibilisierte organische Sonde, die Moleküle nach Anregung mit Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen freilässt, wurde entwickelt (siehe Bild). Diese Methode überwindet

eine derzeitige Grenze, indem eine Photolyse eingesetzt wird, um Materialien zu untersuchen, die sonst nicht von Licht durchdrungen werden (ET = Elektronentransfer).

## Photolyse

M. Petit, G. Bort, B.-T. Doan, C. Sicard,  
D. Ogden, D. Scherman, C. Ferroud,  
P. I. Dalko\* **9882–9885**

X-ray Photolysis To Release Ligands from Caged Reagents by an Intramolecular Antenna Sensitive to Magnetic Resonance Imaging

**Ringschluss unter Wasserverlust:** Fünf- und sechsgliedrige Ringe sind durch eine einfache dehydratisierende Cyclisierung endständiger Alkinale in Gegenwart von Osmium-, Iridium- oder Rhodium-Vorstufen zugänglich (siehe Schema).

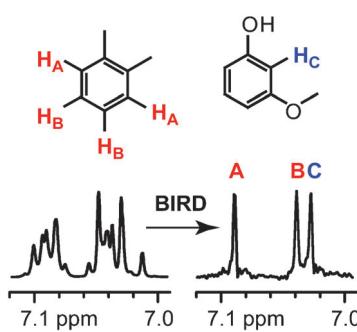


## Synthesemethoden

M. Batuecas, L. Escalante,  
M. A. Esteruelas,\* C. García-Yebra,  
E. Oñate, C. Saá\* **9886–9889**

Dehydrative Cyclization of Alkyals: Vinylidene Complexes with the  $C_\beta$  Incorporated into Unsaturated Five- or Six-Membered Rings

**Aus Multipletts werden Singulets:** Die Methode der Entkopplung durch bilineare Rotation (BIRD) ermöglicht selbst bei stark gekoppelten Spins – wie bei den zwei gezeigten Arenen der Fall – die Homokern-Breitbandentkopplung von Protonen-NMR-Spektren.



## NMR-Spektroskopie

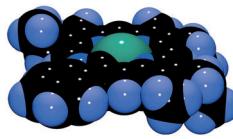
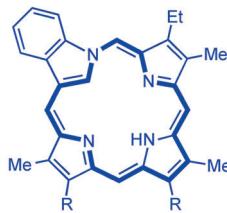
J. A. Aguilar, M. Nilsson,  
G. A. Morris\* **9890–9891**

Simple Proton Spectra from Complex Spin Systems: Pure Shift NMR Spectroscopy Using BIRD

## Porphyrin-Isomere

T. D. Lash,\* A. D. Lammer,  
G. M. Ferrence **9892–9895**

 Neo-Confused Porphyrins, a New Class of Porphyrin Isomers

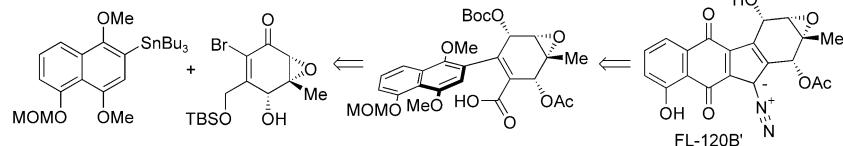


**Invertiert und doch diatrop:** Ein neuer Typ von Porphyrin-Isomeren wird beschrieben, in denen ein Pyrrol-Stickstoffatom an eine der *meso*-Brücken gebunden ist. Das System behält die typischen Charakteristika der Porphyrine und bildet mit Nickel(II)-acetat einen stabilen metallorganischen Komplex.

## Naturstoffsynthese

S. S. Scully, J. A. Porco, Jr.\* **9896–9900**

 Asymmetric Total Synthesis of the Epoxykinamycin FL-120B'



**Heiße Sache:** Eine Route zu Diazobenzo-fluoren en mit Epoxidgruppen als potenzielle Monomere für die dimeren Lomaiticine wird vorgestellt. Schlüsselschritte beim Aufbau des FL-120B'-Kerns in der

Synthese der Titelverbindung sind eine Sharpless-Epoxidierung, eine Stille-Kupp lung und eine intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung von atropisomeren Carbonsäuren unter Erhitzen.

DOI: 10.1002/ange.201106230

## Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

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

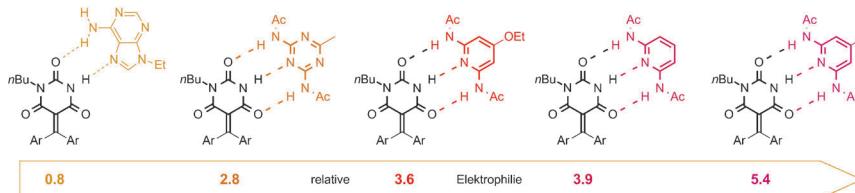
**P**olymeres als elektrische Leiter und Halbleiter – ein derzeit bedeutendes und doch nicht ganz neues Thema, wie der Aufsatz von M. Becher und H. F. Mark verdeutlicht. „Elektrisch leitende Kunststoffe kann man erhalten, indem man entweder in das Produkt bewegliche Ionen einbaut oder aber dafür sorgt, dass für die Leitung Elektronen verfügbar sind“, heißt es in der Einleitung. Eher wie ein „alter Hut“ kommt uns heutzutage dagegen das Thema des anderen Aufsatzes im Heft vor: „Neue

Anwendungsgebiete der Dünnschicht-chromatographie“ von E. Stahl. „Die Möglichkeit der Schnelltrennung sehr kleiner Mengen von Alkaloidgemischen ist in der Toxikologie und Arzneimittel-analyser von besonderem Wert“, erfahren wir.

Aus der *Rundschau* geht hervor, dass der gelegentlich für die Färbung von Lakritzen verwendete Farbstoff Erd-schwarz M 90 (eine treffende Bezeichnung, wird er doch aus kohlenstofffrei-

chen Schiefertonen gewonnen) nicht als Lebensmittelfarbstoff zugelassen werden darf, nachdem er sich in Tier-versuchen als cancerogen erwiesen hat. „Eine Zuordnung der Wirkung zu einem bestimmten Inhaltsstoff war [...] noch nicht möglich.“

**Lesen Sie mehr in Heft 19, 1961**



**Kontrollierte Reaktivität:** Eine Feinabstufung der Elektrophilie eines Barbiturat-Merocyanins gelingt mit kooperativen Wasserstoffbrücken: Substituenteneffekte

am Rezeptor werden direkt zum reaktiven Zentrum des Elektrophils weitergeleitet, was eine nahezu stufenlose Einstellung der Reaktivität ermöglicht.

### Justierbare Elektrophilie

M. Bauer, S. Spange\* ————— 9901 – 9904

Justierbare Elektrophilie durch kooperative Wasserstoffbrücken



**Rohe Schweinepankreas-Lipase** wirkt als effizienter Biokatalysator in der stereo-selektiven Umesterung prochiraler Allen-diole. Dabei werden hochfunktionalisierte,

axial-chirale Allene in sehr guten Ausbeuten und nahezu enantiomerenreiner Form präparativ zugänglich (siehe Schema).

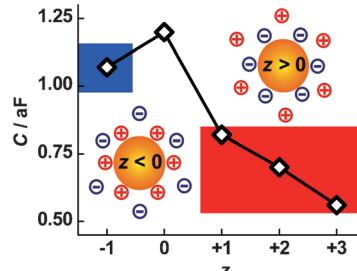
### Axiale Chiralität

C. Manzuna Sapu, J.-E. Bäckvall,  
J. Deska\* ————— 9905 – 9908



Enantioselektive enzymatische Desymmetrisierung prochiraler Allendiole

**Häppchenweise:** Aus der experimentellen Kapazität pro Cluster ( $C$ ) als Funktion des Ladungszustands ( $z$ ) ließ sich die quantisierte Aufladung von „ligandenfreien“ Metallclustern in einer ionischen Flüssigkeit ableiten. Im Bild ist zudem die Umkehr der Polarität der Clusterionenschale gezeigt, die aus DFT-Rechnungen folgt. Die Rechnungen erklären auch das Kapazitätsmaximum für den neutralen Cluster.

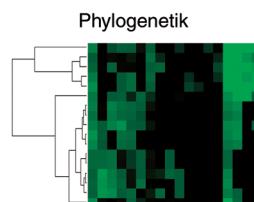
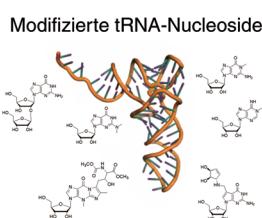


### Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten

S. F. L. Mertens,\* C. Vollmer, A. Held,  
M. H. Aguirre, M. Walter,\* C. Janiak,\*  
T. Wandlowski\* ————— 9909 – 9912



Quantisierte Aufladung von „ligandenfreien“ Clustern in einer ionischen Flüssigkeit



**Modifizierte tRNA-Nukleoside** wurden in 16 Arten quantifiziert, und die Ergebnisse belegen, dass die evolutionäre Entwicklung der Modifikationsmengen mit den phylogenetischen Beziehungen einher-

geht. Der Vergleich der Modifikationsprofile ermöglicht die Charakterisierung von Arten und die Unterscheidung zwischen pathogenen und nichtpathogenen Bakterienstämmen.

### Nukleobasenmodifikationen

D. Globisch, D. Pearson, A. Hienzsch,  
T. Brückl, M. Wagner, I. Thoma,  
P. Thumbs, V. Reiter, A. C. Kneuttinger,  
M. Müller, S. A. Sieber,  
T. Carell\* ————— 9913 – 9916



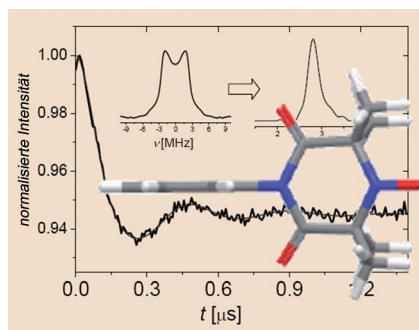
Systembasierte Analyse von modifizierten tRNA-Basen

## Spinmarkierungen

S. Stoller, G. Sicoli,\* T. Y. Baranova,  
M. Bennati,  
U. Diederichsen\* **9917–9920**

TOPP – eine Aminosäure mit Nitroxid-Spinmarkierungen für EPR-Abstandsmessungen

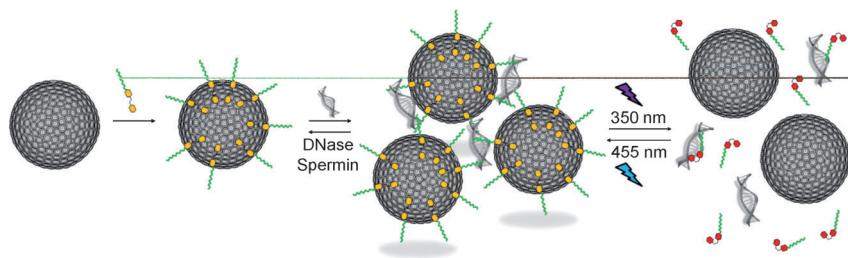
**Neues Werkzeug zur Peptidstrukturbestimmung:** Die Aminosäure 4-(3,3,5,5-Tetramethyl-2,6-dioxo-4-oxypiperazin-1-yl)-L-phenylglycin (TOPP) mit einer starren Nitroxidgruppe als Spinmarkierung wurde für EPR-spektroskopische Abstandsmessungen in Peptiden entwickelt. EPR-Messungen bestätigen eine definierte Orientierung des Nitroxids bezüglich des Peptidrückgrats sowie eine geringe konformativale Flexibilität von TOPP.



## Lichtreaktive Systeme

S. K. M. Nalluri, J. Voskuhl, J. B. Bultema,  
E. J. Boekema, B. J. Ravoo\* **9921–9925**

Lichtgesteuerte Bindung und Freisetzung von DNA aus einem ternären supramolekularen Komplex



**Eine Frage der Wellenlänge** ist es, ob DNA in einem lichtreaktiven ternären supramolekularen Komplex gebunden vorliegt oder freigesetzt wird (siehe Schema). Die reversible DNA-Bindung wird bewirkt

durch eine Photoisomerisierung, die zwischen einem multivalenten und einem monovalenten Bindungsmodus umschaltet.

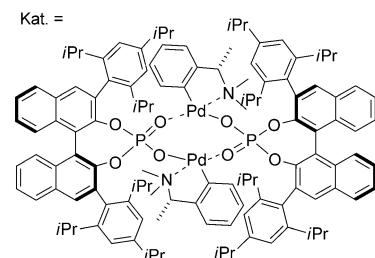
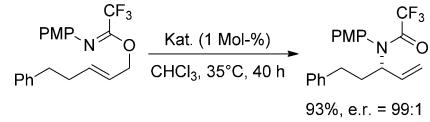
## Asymmetrische Katalyse

G. Jiang, R. Halder, Y. Fang,  
B. List\* **9926–9929**

Hoch enantioselektive Overman-Umlagerung durch asymmetrische Gegenanionen-vermittelte Palladium-Katalyse

## Die Kombination des chiralen Anions

TRIP mit einem einfachen käuflichen Palladacyclus liefert einen hoch aktiven Katalysator, der Allylimidate enantioselektiv und in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Amid-Produkten umlagert. Die Stereoselektivität wird vollständig durch das chirale Phosphat-Anion induziert, obwohl der Katalysator einen chiralen Palladacyclus enthält.



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

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

Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access)

# Wer? Was? Wo?

## Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

**Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung**

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

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

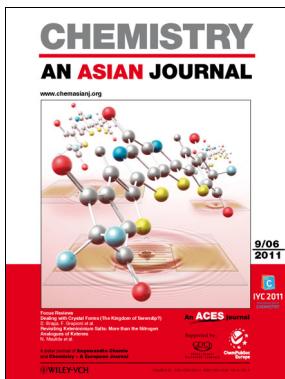
## Service

**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften  
der Angewandten** 9700–9702

**Stellenanzeigen** 9711

**Vorschau** 9931

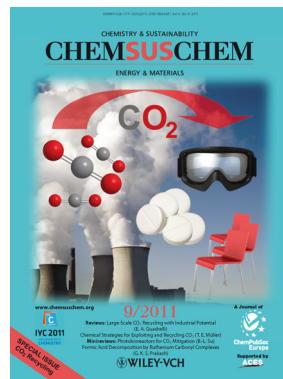
## Weitere Informationen zu:



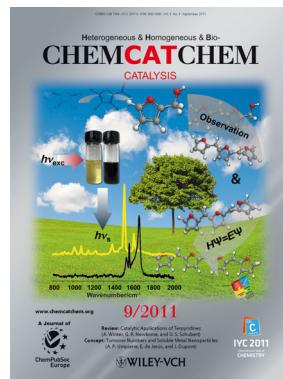
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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