



**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:**

X. Xin, M. He, W. Han, J. Jung, Z. Lin\*

**Low-Cost Counter Electrodes for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells**

Y. Filinchuk,\* Bo Richter, T. R. Jensen,\* V. Dmitriev, D. Chernyshov,

H. Hagemann

**Porous and Dense  $Mg(BH_4)_2$  Frameworks: Synthesis, Stability, and Reversible Absorption of Guest Species**

A. Ardèvol, C. Rovira\*

**The Molecular Mechanism of Enzymatic Glycosyl Transfer with Retention of Configuration: Evidence for a Short-Lived Oxocarbenium Ion Like Species**

C. Zhang, Z. Xu, L. Zhang, N. Jiao\*

**Copper-Catalyzed Aerobic Oxidative Coupling of Aryl Acetaldehydes with Anilines Leading to  $\alpha$ -Ketoamides**

M. E. Weiss, E. M. Carreira\*

**Total Synthesis of (+)-Daphmanidin E**

J. Bacsa, F. Hanke, S. Hindley, R. Odrea, G. R. Darling, A. C. Jones, A. Steiner\*

**The Solid-State Structures of Dimethylzinc and Diethylzinc**

K. E. Shopsowitz, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan\*

**Chiral Nematic Mesoporous Carbon Derived from Nanocrystalline Cellulose**

Z.-C. Wang, N. Dietl, R. Kretschmer, T. Weiske, M. Schlangen,\* H. Schwarz\*

**Catalytic Redox Reactions in the  $CO/N_2O$  System Mediated by the Bimetallic Oxide-Cluster Couple  $AlVO_3^+/AlVO_4^+$**

C. D. N. Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, T. Cantat\*

**A Diagonal Approach to Chemical Recycling of Carbon Dioxide: New Organocatalytic Transformation for the Reductive Functionalization of  $CO_2$**

## Autoren-Profile



„In einer freien Stunde würde ich gerne bei Sonnen- auf- oder -untergang laufen. Die aktuell größte Herausforderung für Wissenschaftler ist sich ihre Autonomie, Unabhängigkeit und freie Zeit für Kreativität zu erhalten ...“

Dies und mehr von und über Andreas Kirschning finden Sie auf Seite 10672.

Andreas Kirschning ————— 10672



D. Shechtman

## Nachrichten

Nobelpreise 2011

Chemie: D. Shechtman ————— 10673

## Bücher

**Ion Mobility Spectrometry – Mass Spectrometry**

Charles L. Wilkins, Sarah Trimpin

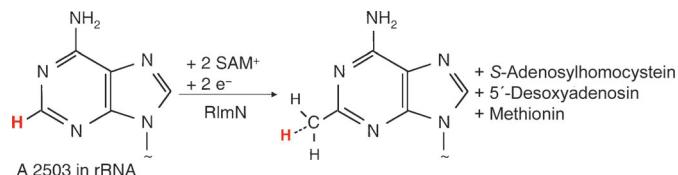
rezensiert von D. Schröder ————— 10674

## Highlights

### Enzymatische C-Methylierung

W. Buckel, R. K. Thauer\* — 10676–10678

Doppelte Rolle von S-Adenosylmethionin (SAM<sup>+</sup>) bei der Methylierung von sp<sup>2</sup>-hybridisierten elektrophilen Kohlenstoffatomen



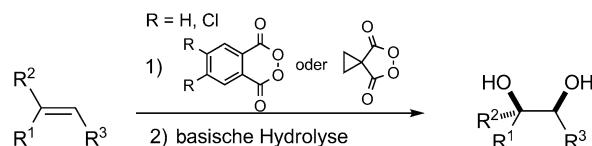
**Ein überraschender Mechanismus:** Die enzymatische Methylierung von Adenosin an C-2 verbraucht zwei Moleküle S-Adenosylmethionin (SAM<sup>+</sup>), eines bei der S<sub>N</sub>2-Übertragung der Methylgruppe auf ein Cysteinthiol im aktiven Zentrum der Methyltransferase und ein zweites bei der

Bildung des 5'-Desoxyadenosylradikals (5'-A<sup>·</sup>), das ein Wasserstoffatom von der proteingebundenen Methylgruppe abstrahiert. Das entstandene Methylenradikal reagiert mit dem C-2-Atom des Adenosins.

### Alkendihydroxylierung

M. Schwarz, O. Reiser\* — 10679–10681

Metall oder kein Metall: Das ist hier die Frage!



**Dihydroxylierung mit Peroxiden:** Das 1,2-Dihydroxy-Strukturmotiv, erhältlich aus einer C=C-Bindung, ist in organischen Verbindungen weit verbreitet. Fortschritte im Bereich der *syn*-Dihydroxylierung von Alkenen mit cyclischen Acylperoxiden er-

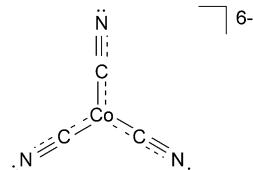
weitern den Anwendungsbereich dieser Umsetzung auf eine Vielzahl an Olefinen. Die Anwendungsmöglichkeiten und Einschränkungen sowie ein Mechanismus dieser Methode werden diskutiert.

### Kleine Moleküle

W. Kaim\* — 10682–10684

Schuldig gesprochen – ein Beweis für die „Nicht-Unschuld“ des Cyanidliganden

**Über drei Jahrhunderte** nach der Erzeugung von CN<sup>−</sup> in der ersten synthetischen Koordinationsverbindung wurde nun das nicht-unschuldige Redox-Verhalten des Cyanidliganden in M<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>3</sub>] (M = Ba oder Sr) eindeutig belegt. Das 18-Valenzelektronen-Komplexion [Co(CN)<sub>3</sub>]<sup>6−</sup> besteht laut strukturellen und spektroskopischen Untersuchungen aus Co<sup>−1</sup> mit abgeschlossener d-Schale und drei teilreduzierten Cyanid-Liganden mit der Ladung  $-5/3$ .



## Essays

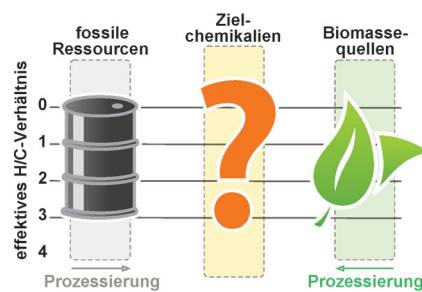
### Erneuerbare Ressourcen

P. N. R. Vennestrøm, C. M. Osmundsen, C. H. Christensen, E. Taarning\* — 10686–10694

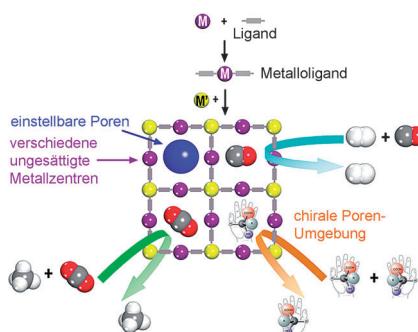


Nach der Petrochemie: eine chemische Industrie auf der Basis erneuerbarer Ressourcen

**Von Erdöl zu Bioöl:** Biomasse ist ein begrenzter Rohstoff, der vernünftig eingesetzt und nicht in erster Linie als Brennstoff verwendet werden sollte. Würden aus ihm ausgewählte Chemikalien hergestellt, ließe sich das Erdöl in der chemischen Industrie leicht ersetzen, sofern die inhärente Funktionalität der Biomasse geschickt genutzt würde (siehe Bild).



## Kurzaufsätze

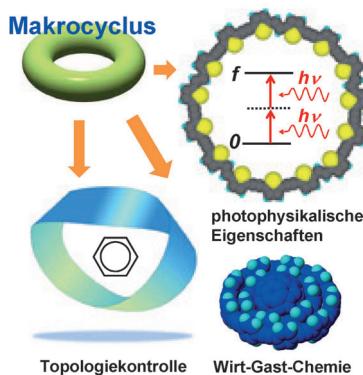


**Die Mischung macht's:** Ein neuartiges Metalloligandverfahren ermöglicht die gezielte Immobilisierung einer Vielzahl funktioneller Zentren in Gemischtmetall-organischen Gerüsten (M'MOFs). Dieser Kurzaufsatz behandelt funktionelle M'MOFs mit Metalloliganden für die Gasspeicherung und -trennung, die enantioselektive Trennung, die heterogene asymmetrische Katalyse, die Sensorik, die Wirkstoff-Freisetzung und die biomedizinische Bildgebung.

## Metall-organische Gerüste

M. C. Das, S. Xiang, Z. Zhang,  
B. Chen\* **10696 – 10707**

Funktionelle Gemischtmetall-organische Gerüste mit Metalloliganden



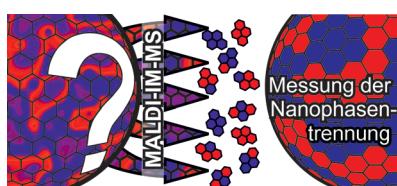
**Molekulare Riesenräder:** Vollständig ungesättigte Makrocyclen zeigen aufgrund ihrer cyclischen Konjugation ungewöhnliche optische und magnetische Eigenschaften, die zudem durch positionsspezifische Substitution an inneren und äußeren Bindungsstellen modifiziert werden können. Dies macht sie zu wertvollen Materialien für diverse Forschungsgebiete von der organischen Chemie über die Polymer- und Materialchemie bis zur supramolekularen Chemie.

## Aufsätze

## Konjugierte Makrocyclen

M. Iyoda,\* J. Yamakawa,  
M. J. Rahman **10708 – 10740**

Konjugierte Makrocyclen: Konzepte und Anwendungen



**Direkter Beweis:** Die Phasenseparation und Domänenbildung innerhalb einer Schutzschicht aus Goldnanopartikeln kann (AuNPs) mittels Ionenbeweglichkeitsmassenspektrometrie (IM-MS), einer zweidimensionalen Trennverfahren in der Gasphase, beobachtet werden. Die experimentellen Daten werden mit einem theoretischen Modell verglichen. Abweichungen vom Modell liefern den Beweis für die Nanophasenseparation.

## Zuschriften

## Oberflächenchemie

K. M. Harkness, A. Balinski,  
J. A. McLean,\*  
D. E. Cliffl\* **10742 – 10747**

Nanoscale Phase Segregation of Mixed Thiolates on Gold Nanoparticles

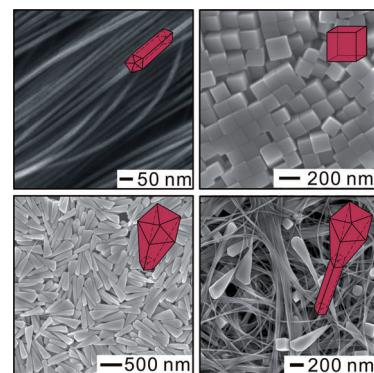


## Nanopartikelsynthese

M. Jin, G. He, H. Zhang, J. Zeng, Z. Xie, Y. Xia\* — **10748–10752**

 Shape-Controlled Synthesis of Copper Nanocrystals in an Aqueous Solution with Glucose as a Reducing Agent and Hexadecylamine as a Capping Agent

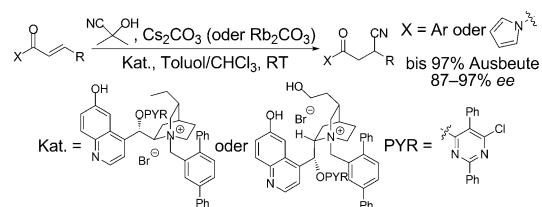
**In Form gebracht:** Kupfer-Nanokristalle unterschiedlicher Form mit hauptsächlich {100}-Oberflächen wurde durch Reduktion von  $\text{CuCl}_2$  mit Glucose hergestellt. Die Synthesen wurden in wässriger Lösung bei  $100^\circ\text{C}$  mit Hexadecylamin als stabilisierendem Reagens durchgeführt.



## Asymmetrische Katalyse

B. A. Provencher, K. J. Bartelson, Y. Liu, B. M. Foxman, L. Deng\* — **10753–10757**

 Structural Study-Guided Development of Versatile Phase-Transfer Catalysts for Asymmetric Conjugate Additions of Cyanide



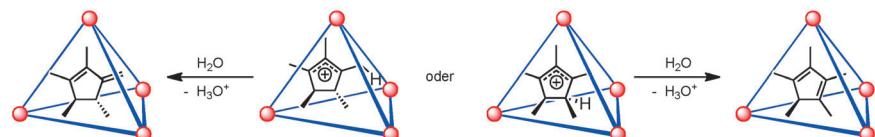
**Neuartige Phasentransferkatalysatoren** für die erste organokatalytische asymmetrische Addition von Cyanid mit Acetoncyanhydrin werden beschrieben (siehe Schema). Dank eines zugänglichen Cupredininium-Salzes und eines für den

industriellen Maßstab geeigneten Cyanierungsreagens ist diese Reaktion vielversprechend für die asymmetrische Synthese. Die Katalysatoren wurden basierend auf der Analyse von Kristallstrukturen entwickelt.

## Supramolekulare Katalyse

C. J. Hastings, M. P. Backlund, R. G. Bergman,\* K. N. Raymond\* — **10758–10761**

 Enzyme-like Control of Carbocation Deprotonation Regioselectivity in Supramolecular Catalysis of the Nazarov Cyclization



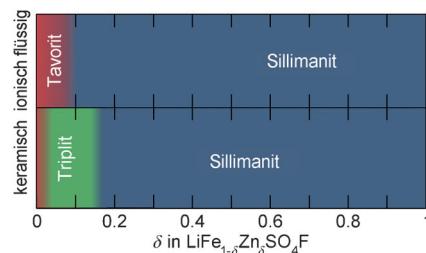
**Die kinetisch kontrollierte, regioselektive Deprotonierung** von Cyclopentenylkationen wird durch Verkapselung mit einem Metall-Ligand-Aggregat vermittelt. Die Regiochemie des Deprotonierungs-

schritts bestimmt, welches der beiden möglichen Produkte gebildet wird. Feine Unterschiede in der Stereochemie des Kations kehren zudem die Selektivität des Prozesses um (siehe Schema).

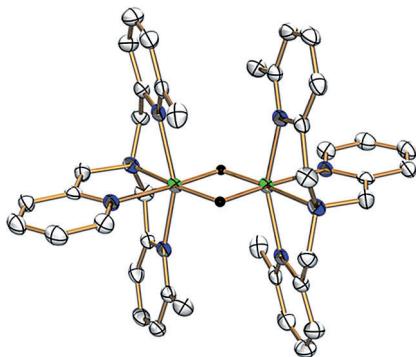
## Festkörperchemie

M. Ati, B. C. Melot, G. Rousse, J.-N. Chotard, P. Barpanda, J.-M. Tarascon\* — **10762–10765**

 Structural and Electrochemical Diversity in  $\text{LiFe}_{1-\delta}\text{Zn}_\delta\text{SO}_4\text{F}$  Solid Solution: A Fe-Based 3.9 V Positive-Electrode Material



**Übergangsmetallhaltige Fluorsulfatverbindungen** werden als Anodenmaterial für Lithiumionenbatterien intensiv untersucht. Durch den Einbau von Zn in  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  kann die Tavorit-Struktur in zwei verschiedene Polymorphe mit Sillimanit- und Triplite-Struktur überführt werden (siehe Bild). Diese neuen Phasen zeigen gegenüber  $\text{Li}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxpotentiale von 3.6 und 3.9 V.

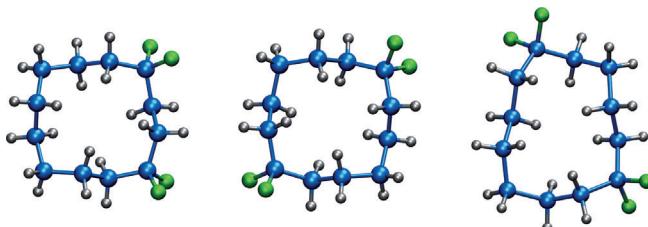


**Ein großzügiger Donor:** Ein zweikerniger oktaedrischer Bis( $\mu$ -hydrido)dinickel(II)-Komplex (siehe Bild; C grau, H schwarz, N blau, Ni grün) fungiert als Elektronendonor und reduziert so Elektronenakzeptoren wie Methylviologen. Der Komplex wird als funktionelles Modell für das Dihydridintermediat eines NiRu-Hydrogenase-Mimetikums und darüber hinaus für [NiFe]Hydrogenase selbst vorgeschlagen.

## Hydrogenase-Mimetika

T. Matsumoto, T. Nagahama, J. Cho,  
T. Hizume, M. Suzuki,\*  
S. Ogo\* **10766–10768**

Preparation and Reactivity of a Nickel Dihydride Complex



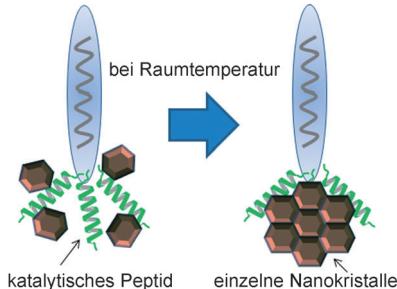
**Man geht sich aus dem Weg:** In fluorierten Cyclododecanen nimmt die  $\text{CF}_2$ -Gruppe ausschließlich Eckpositionen ein (siehe Bild; blau C, grau H, grün F), wodurch transannulare 1,4-H,H-Wechselwirkungen infolge einer Aufweitung des C- $\text{CF}_2$ -C-Winkels relaxieren. Fehlgeordnete

$\text{CF}_2$ -Gruppen verursachen hingegen eine signifikante Verzerrung der Ringstruktur. Der Einbau von  $\text{CF}_2$ -Gruppen könnte daher als Designelement zur Einführung von Ordnung und Polarität in organische Kohlenwasserstoffstrukturen dienen.

## Organofluorchemie

M. Skibinski, Y. Wang, A. M. Z. Slawin,  
T. Lebl, P. Kirsch,  
D. O'Hagan\* **10769–10772**

Alicyclic Ring Structure: Conformational Influence of the  $\text{CF}_2$  Group in Cyclododecanes

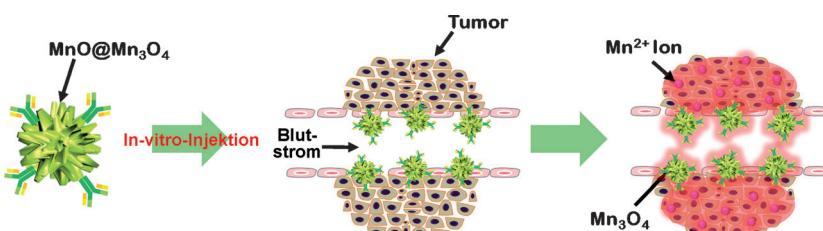


**Einfach und praktisch** ist das hier vorgestellte Verfahren zum direkten Screening von Peptiden, die das Wachstum des Zielmaterials katalysieren. Mit diesem Ansatz wurde ein Peptid identifiziert, das das katalytische Wachstum einkristalliner  $\text{ZnO}$ -Nanokristalle durch einen nichtklassischen Kristallisationsprozess bei Raumtemperatur auslöst (siehe Bild).

## Bioanorganische Chemie

Z. Wei, Y. Maeda,  
H. Matsui\* **10773–10776**

Discovery of Catalytic Peptides for Inorganic Nanocrystal Synthesis by a Combinatorial Phage Display Approach



**Bildverstärkung:** Igelförmige  $\text{MnO}@\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Kern-Schale-Nanopartikel können durch anisotropes Ätzen hergestellt werden und eignen sich als pH-aktivierbare  $T_1$ -Kontrastmittel in der Kernspintomo-

graphie. Die aus der  $\text{MnO}$ -Phase an Stellen in den Tumorzellen mit niedrigem pH-Wert freigesetzten Manganionen erhöhen den  $T_1$ -Kontrast der gesamten Tumormasse.

## Bildgebungsagentien

T. Kim, E.-J. Cho, Y. Chae, M. Kim, A. Oh,  
J. Jin, E.-S. Lee, H. Baik, S. Haam,  
J.-S. Suh, Y.-M. Huh,\*  
K. Lee\* **10777–10781**

Urchin-Shaped Manganese Oxide Nanoparticles as pH-Responsive Activatable  $T_1$  Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging

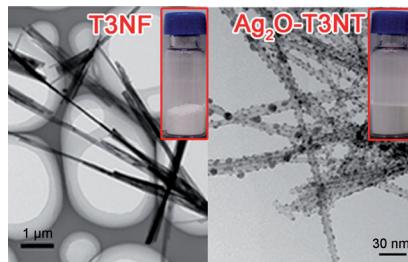


## Nanostrukturen

D. Yang, S. Sarina, H. Zhu,\* H. Liu, Z. Zheng, M. Xie, S. V. Smith, S. Komarneni ————— **10782–10786**



Capture of Radioactive Cesium and Iodide Ions from Water by Using Titanate Nanofibers and Nanotubes



**Aufnahme läuft:** Die schnelle Aufnahme von  $^{137}\text{Cs}^+$ -Ionen in Natriumtrititanat-Nanofasern (T3NF; siehe Bild) und -Nanoröhren (T3NT) löst einen Phasenübergang oder eine Deformation der dünnen Titanatschichten aus.  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Nanokristalle (5–10 nm) wurden an die Oberfläche der Nanostrukturen gebunden und fingen effizient  $\text{I}^-$ -Ionen (ca. 4.5 mmol pro Gramm Sorbens) aus wässrigen Lösungen durch Bildung eines  $\text{AgI}$ -Niederschlags auf den Titanaten ab.

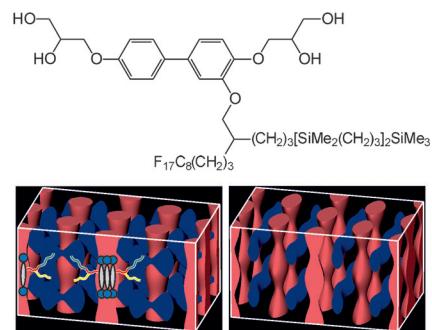
## Flüssigkristalle

F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar,\* C. Tschierske\* ————— **10787–10790**



Two- and Three-Dimensional Liquid-Crystal Phases from Axial Bundles of Rodlike Polyphiles: Segmented Cylinders, Crossed Columns, and Ribbons between Sheets

**Stabförmige Mesogene** (siehe Schema) mit Schwabenschwanz-artigen Seitenketten ordnen sich axial zu bänderförmigen Bündeln an. Bei hoher Temperatur rotieren die Bänder unter Bildung einer neuartigen hexagonalen 3D-Flüssigkristallphase (siehe Bild, links). Bei niedrigerer Temperatur stoppt die Rotation, und man erhält eine Struktur aus gekreuzten aromatischen und fluorierten Säulen (rechts). Bei weiterer Abkühlung fusionieren die Bänder zu Flächen mit interkalierten fluorierten Säulen.

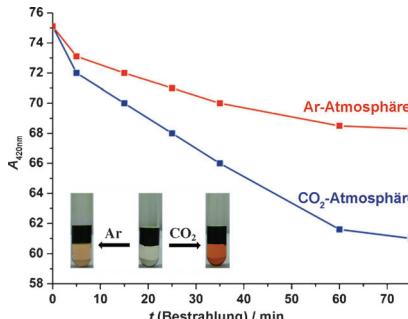


## Photosynthese

J. Bhuyan, R. Sarkar, S. Sarkar\* ————— **10791–10795**



A Magnesium Porphyrin Bicarbonate Complex with  $\text{CO}_2$ -Modulated Photosystem I Action



**Umwandlung von Licht in chemische Energie:** Magnesiumtetraphenylporphyrin ( $\text{MgTPP}$ ; **1**) bildet bei Behandlung mit  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{OH}$  unter einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre sein Bicarbonataddukt  $[\text{Bu}_4\text{N}] [\text{HCO}_3\text{MgTPP}]$  (**2**). Im Vergleich zu **1** genügt zur elektrochemischen Oxidation von **2** ein niedrigeres Potential, das unter Lichteinstrahlung noch weiter sinkt, gleichbedeutend mit einer leichten Elektronenabgabe.

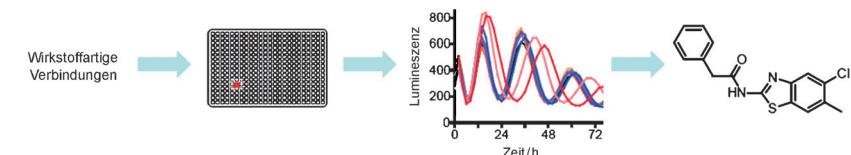
## Chemische Biologie

J. W. Lee, T. Hirota, E. C. Peters, M. Garcia, R. Gonzalez, C. Y. Cho, X. Wu, P. G. Schultz,\* S. A. Kay\* ————— **10796–10799**



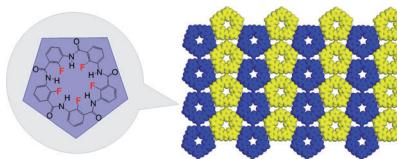
A Small Molecule Modulates Circadian Rhythms through Phosphorylation of the Period Protein

**Zeitverschiebung:** Ein zellbasiertes Hochdurchsatz-Screening lieferte ein Benzothiazolanalogen, LH846, das die Phasen des Tag-Nacht-Rhythmus verlängert. Affinitätschromatographie in



Kombination mit massenspektrometrischer und genomischer Analyse identifizierte die Proteinkinase CK1δ als das biologische Ziel von LH846 (siehe Bild).

**Gleichmäßige pentagonale adhäsive Plättchen** wurden in Form eines cyclischen fluorierten Pentamers mit internem CF...HN-Netzwerk und „klebrigen“ Kanten erzeugt, die die Moleküle über intermolekulare C<sub>Ar</sub>H...O=C-Brücken verknüpfen. Die entstehenden Kristalle enthalten das dichteste Fünfeck-Gitter, das mathematisch berechnet wird; die Packungsdichte beträgt 0.921 (siehe Bild).

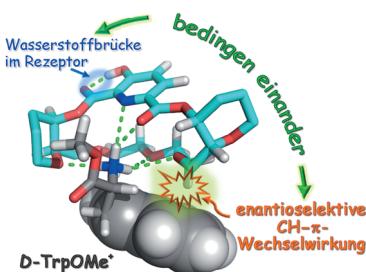


## Dicht gepackte Fünfecke

C. L. Ren, F. Zhou, B. Qin, R. J. Ye, S. Shen, H. B. Su, H. Q. Zeng\* — **10800–10803**



Crystallographic Realization of the Mathematically Predicted Densest All-Pentagon Packing Lattice by C<sub>5</sub>-Symmetric „Sticky“ Fluoropentamers



**Doppelter Einfluss:** Nichtkovalente Wechselwirkungen in einem Rezeptor können zu einer enantioselektiven Guestbindung führen. Ein solcher kooperativer Effekt wird für ein einfaches synthetisches System beschrieben und quantifiziert, in dem eine Wasserstoffbrücke im Rezeptor mit einer CH- $\pi$ -Wechselwirkung kooperiert, die ausschließlich mit dem D-Enantiomer als Guest gebildet wird.

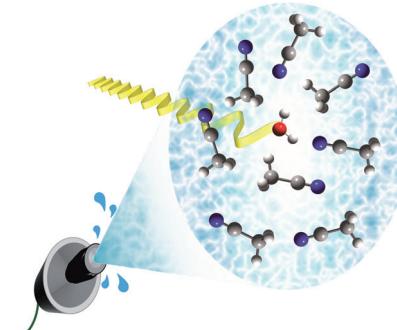
## Molekulare Erkennung

R. Carrillo,\* A. Feher-Voelger, T. Martín\* — **10804–10808**



Enantioselective Cooperativity Between Intra-Receptor Interactions and Guest Binding: Quantification of Reinforced Chiral Recognition

Ein flüssiger Mikrojet wurde genutzt, um Röntgenabsorptions- und -emissionspektren an der Sauerstoff-K-Kante von Wasser-Acetonitril-Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung zu erhalten. Die spektralen Änderungen werden zweifelsfrei der steigenden Zahl gebrochener Wasserstoffbrücken bei sinkender Wasserkonzentration zugeordnet. Das H-Brückennetzwerk flüssigen Wassers kann somit rein experimentell, d.h. ohne theoretische Modellierung, untersucht werden.

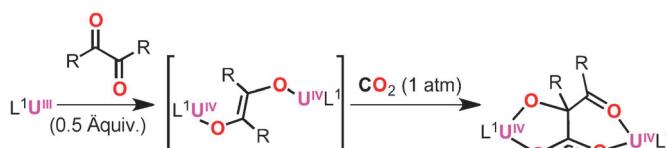


## Wasserstoffbrücken

K. M. Lange, R. Könnecke, M. Soldatov, R. Golnak, J.-E. Rubensson, A. Soldatov, E. F. Aziz\* — **10809–10813**



On the Origin of the Hydrogen-Bond-Network Nature of Water: X-Ray Absorption and Emission Spectra of Water–Acetonitrile Mixtures



**Mit Uran auf neuen Wegen:** Uran(III)-Komplexe mit sechsähnigen makrocyclischen Triazacyclonan-Liganden L<sup>1</sup> ermöglichen Di- und Triketonen Reaktionswege zur Ein- und Zwei-Elektronen-

Reduktion. Der zweikernige Enolatkomplex, der über einen dieser Wege erzeugt wird, reagiert mit CO<sub>2</sub> unter Bildung einer neuen C-C-Bindung (siehe Schema).

## CO<sub>2</sub>-Insertion

S. J. Zuernd, O. P. Lam, F. W. Heinemann, K. Meyer\* — **10814–10818**



Carbon Dioxide Insertion into Uranium-Activated Dicarbonyl Complexes



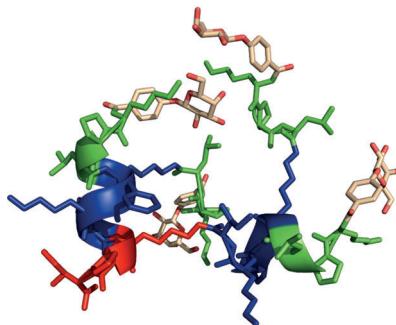
## Biofilm-Inhibitoren



R. U. Kadam, M. Bergmann, M. Hurley, D. Garg, M. Cacciari, M. A. Swiderska, C. Nativi, M. Sattler, A. R. Smyth, P. Williams, M. Cámarra, A. Stocker, T. Darbre, J.-L. Reymond\* **10819–10823**



A Glycopeptide Dendrimer Inhibitor of the Galactose-Specific Lectin LecA and of *Pseudomonas aeruginosa* Biofilms



**Inhibierende Faktoren:** Die Bildung von Biofilmen kann mithilfe eines Phenylgalactosyl-Peptid-Dendrimers (siehe Bild), das an das galactosespezifische Lectin LecA von *P. aeruginosa* bindet, unterdrückt werden. Die Multivalenz des Liganden ist entscheidend für die Inhibierung der Biofilmbildung, wobei der Linker zwischen Peptiddendrimer und Galactose zusätzliche Kontakte mit dem Lectin ermöglicht und somit ebenfalls die Wechselwirkung beeinflusst.

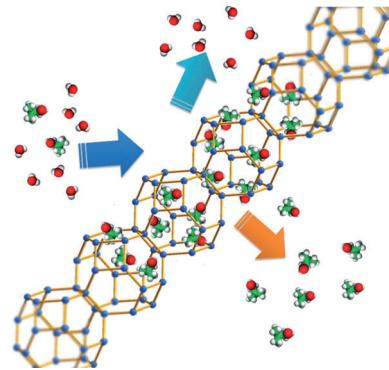
## MOF-Membranen



X.-L. Liu, Y.-S. Li,\* G.-Q. Zhu, Y.-J. Ban, L.-Y. Xu, W.-S. Yang\* **10824–10827**

An Organophilic Pervaporation Membrane Derived from Metal-Organic Framework Nanoparticles for Efficient Recovery of Bio-Alcohols

**Dynamische Öffnungen** und eine superhydrophobe Oberfläche begründen die außergewöhnliche Fähigkeit des Metallorganischen Gerüsts ZIF-8 zur selektiven Adsorption von Alkoholen. In eine Polymermatrix eingebettete ZIF-8-Nanopartikel wirken als bevorzugte Permeationspfade für organische Verbindungen, was in der effizienten Gewinnung von Bioalkoholen aus Fermentationsgemischen genutzt werden kann (siehe Bild).

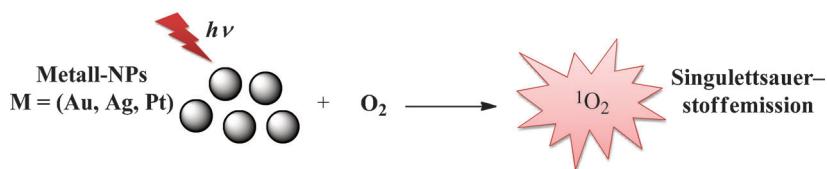


## $^1\text{O}_2$ -Erzeugung



R. Vankayala, A. Sagadevan, P. Vijayaraghavan, C.-L. Kuo, K. C. Hwang\* **10828–10832**

Metal Nanoparticles Sensitize the Formation of Singlet Oxygen



**Zu besseren organischen Photosensibilisatoren:** Die Photoanregung von Metallnanopartikeln führt zur Bildung von Singuletsauerstoff und zu dessen Phosphoreszenz. Da die Nanopartikel gegen photoinduzierten und gegen enzymatischen

Abbau stabil sind und sehr hohe Extinktionskoeffizienten aufweisen, könnten diese Befunde für Techniken zur Erzeugung von Singuletsauerstoff in biologischen Systemen wichtig sein.

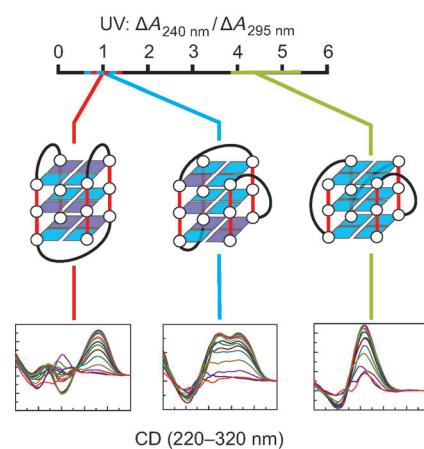
## Quadruplextopologien

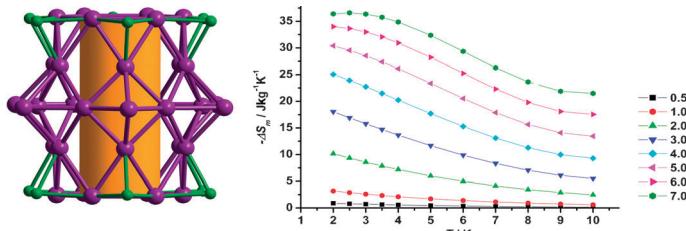


A. I. Karsiotis, N. M. Hessari, E. Novellino, G. P. Spada,\* A. Randazzo,\* M. Webba da Silva\* **10833–10836**

Topological Characterization of Nucleic Acid G-Quadruplexes by UV Absorption and Circular Dichroism

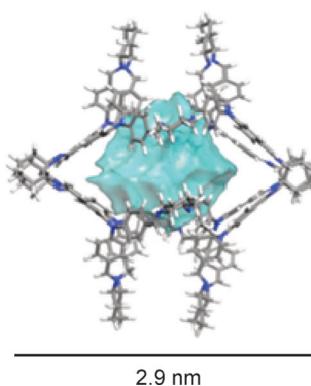
**Vier-fältigkeit:** Nicht nur die Identifizierung, sondern auch die schnelle Charakterisierung und Einteilung von Nucleinsäure-G-Quadruplexen in Topologieruppen ist durch UV- und Circular-Dichroismus(CD)-Spektroskopie möglich (siehe Bild). Mit günstiger UV-Spektroskopie kann nun das bisher nur mit CD-Spektroskopie mögliche Charakterisierungsniveau erreicht werden.



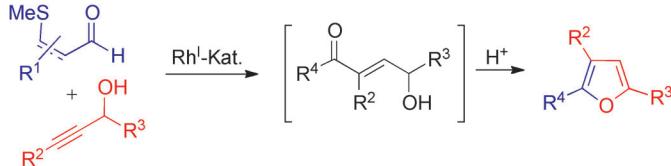


Ein röhrenförmiger Metalcluster, der 36 Gd- und 12 Ni-Atome enthält, wurde durch Selbstorganisation der Metallionen in der Anionenmatrix synthetisiert (siehe Bild mit der Anordnung der 48 Metallionen im Clusterkern). Die großen kryo-

genen magnetokalorischen Effekte, die dieser Cluster zeigt (siehe Diagramm der magnetischen Entropieänderung  $\Delta S_m$ ), können mit dem großen Massenverhältnis zwischen Metall und Liganden erklärt werden.

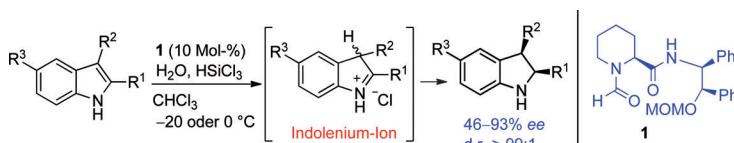


**Nur gefüllt stabil:** Zwei große organische Käfige (siehe Beispiel) mit Hohlraumdurchmessern von 1.2 nm wurden durch [8+12]-Iminkondensation erhalten. Die Materialien werden beim Entfernen des Lösungsmittels amorph und zeigen kaum permanente Porosität. Moleküldynamiksimulationen geben Einblicke in den Mechanismus dieser Abläufe, woraus Strategien für die Synthese großer formbeständiger organischer Käfige ableitbar sind.



**Rundum Rhodium:** Rhodiumkatalysierte intermolekulare Alkinhydroacylierungen ergeben  $\gamma$ -Hydroxy- $\alpha,\beta$ -enone, die *in situ* zu di- und trisubstituierten Furancyclisieren können. Durch Funktionalisierung der Zwischenstufen über Heck-Reaktion-

nen sind regiosomere Furane zugänglich. Ausgehend von denselben beiden Startmaterialien führt ein anderer RhI-Katalysator über 1,4-Dicarbonyl-Verbindungen zu Pyrrolen, Thiophenen und Pyridazinen.



**Erst die Säure, dann die Base:** Bei der ersten organokatalytischen direkten asymmetrischen Reduktion ungeschützter 1H-Indole zu chiralen Indolinen werden zunächst durch Einwirkung einer Brønsted-Säure elektrophile Indolenium-

Ionen erzeugt, bevor die chirale Lewis-Base **1** eine enantioselektive Hydridübertragung von  $\text{HSiCl}_3$  vermittelt. Vielfältige chirale Indoline wurden mäßig bis hoch enantioselektiv erhalten. MOM = Methoxymethyl.

## Magnetokalorischer Effekt

J.-B. Peng, Q.-C. Zhang, X.-J. Kong,\*  
Y.-P. Ren, L.-S. Long,\* R.-B. Huang,  
L.-S. Zheng, Z. Zheng — **10837–10840**

A 48-Metal Cluster Exhibiting a Large Magnetocaloric Effect



## Organische Käfige

K. E. Jelfs, X. F. Wu, M. Schmidtmann,  
J. T. A. Jones, J. E. Warren, D. J. Adams,  
A. I. Cooper\* — **10841–10844**

Large Self-Assembled Chiral Organic Cages: Synthesis, Structure, and Shape Persistence



## Heterocyclensynthese

P. Lenden, D. A. Entwistle,  
M. C. Willis\* — **10845–10848**

An Alkyne Hydroacylation Route to Highly Substituted Furans



## Organokatalyse

Y.-C. Xiao, C. Wang, Y. Yao, J. Sun,\*  
Y.-C. Chen\* — **10849–10852**

Direct Asymmetric Hydrosilylation of Indoles: Combined Lewis Base and Brønsted Acid Activation



## Strömungsschemie

W. Shu, L. Pellegatti, M. A. Oberli,  
S. L. Buchwald\* **10853–10857**



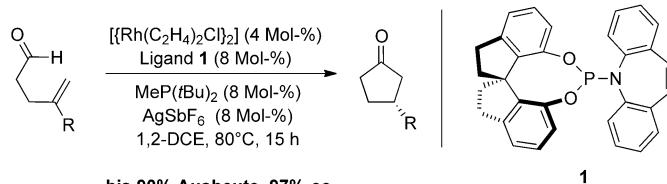
Continuous-Flow Synthesis of Biaryls Enabled by Multistep Solid-Handling in a Lithiation/Borylation/Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Sequence

**Immer stromabwärts:** Mithilfe einer Sequenz aus Lithiierung, Borylierung und Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung unter kontinuierlichem Fluss lassen sich Biaryle bei Umgebungsbedingungen in effizienter und modularer Weise synthetisieren.

Arylbromide und heterocyclische Vorstufen werden zunächst bei Raumtemperatur mit *n*BuLi lithiert; dem folgen eine Borylierung sowie die Suzuki-Miyaura-Kupplung unter Ultraschall (siehe Schema).

## Asymmetrische Katalyse

T. J. Hoffman,  
E. M. Carreira\* **10858–10862**



bis 90% Ausbeute, 97% ee

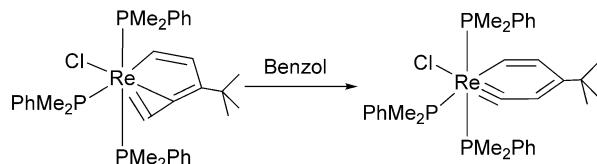
Catalytic Asymmetric Intramolecular Hydroacylation with Rhodium/Phosphoramidite–Alkene Ligand Complexes

**Zur Synthese funktionalisierter Cyclopentanone** in guten Ausbeuten und mit hohen Enantioselektivitäten wurde eine asymmetrische intramolekulare Rh-katalysierte Hydroacylierung von Pent-4-enalen ent-

wickelt (siehe Schema; DCE = 1,2-Dichlorethan). Dieser Prozess nutzt Rh-Komplexe mit neuartigen modularen Phosphoramidit-Alken-Liganden und achiralen Phosphan-Colliganden.

## Metallacyclen

J. Chen, H. H. Y. Sung, I. D. Williams,  
Z. Lin,\* G. Jia\* **10863–10866**



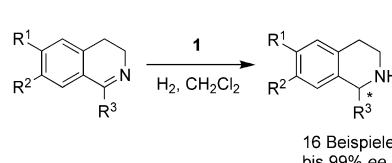
Synthesis and Characterization of a Rhenabenzyne Complex

**Komplexe Umlagerungen:** Rhenahydrobenzole sind mit Metallabenzolen verwandte Metallaarene (siehe Schema) und werden durch Umlagerung aus einem thermisch instabilen Rhenium-Carbin-Komplex erzeugt. Die Rhenahydrobenzol-

Komplexe wurden durch Elementaranalyse, <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, Metallahydrobenzole mit verschiedenen Übergangsmetallzentren aufzubauen.

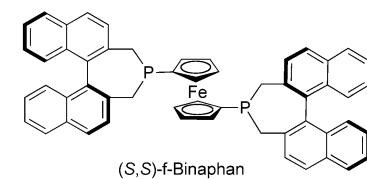
## Asymmetrische Katalyse

M. Chang, W. Li,  
X. Zhang\* **10867–10869**



A Highly Efficient and Enantioselective Access to Tetrahydroisoquinoline Alkaloids: Asymmetric Hydrogenation with an Iridium Catalyst

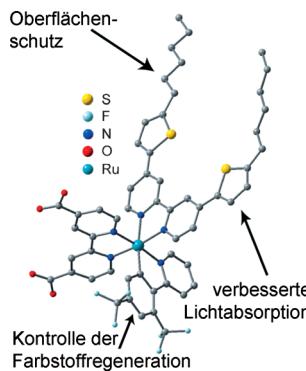
**Effizient und enantioselektiv:** Mit dem dimeren, iodverbrückten Iridiumkomplex  $\{[\text{Ir}(\text{H})[(S,S)\text{-f-Binaphan}]]_2(\mu\text{-I})_3\}^+ \text{I}^-$  (1) konnte eine Vielzahl an Tetrahydroisoquinolin-Alkaloiden, darunter auch die Teil-



struktur des Wirkstoffs Solifenacin, mit ausgezeichneter Enantioselektivität und hoher Umsatzzahl hergestellt werden (siehe Schema).

**Ein trisheteroleptischer cyclometallierter**

Rutheniumkomplex mit aliphatischen Substituenten wurde synthetisiert, charakterisiert und in einer farbstoff-sensibilisierten Solarzelle (DSSC) getestet (siehe Bild). Der Thiocyanat-freie Farbstoff, der für die Langzeitstabilität günstige Strukturelemente aufweist, ergibt mit sowohl Iodid- als auch Cobalt-basierten Redoxpaaren eine hohe DSSC-Leistung.

**Solarzellen**

P. G. Bomben, T. J. Gordon, E. Schott, C. P. Berlinguette\* — 10870–10873

A Trisheteroleptic Cyclometalated Ru<sup>II</sup> Sensitizer that Enables High Power Output in a Dye-Sensitized Solar Cell



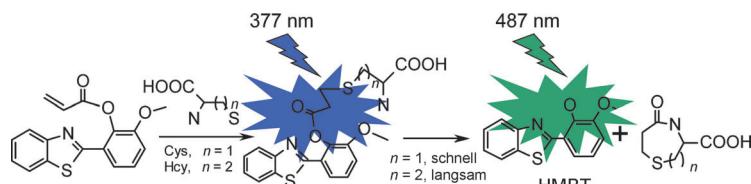
**Molekulare Evolution:** Antimikrobielle Peptide (AMPs) können von amyloid-anfälligen Regionen abgeleitet werden, indem man kationische Reste an privilegierten Positionen einführt (siehe Bild). 24 neue, von Amyloid abgeleitete AMPs

wurden entworfen und getestet, und die Wahrscheinlichkeit für die Evolution von amyloidanfälligen Proteinregionen mit fehlender antimikrobieller Aktivität in potente antimikrobielle Domänen wurde untersucht.

**Antimikrobielle Peptide**

M. Torrent, J. Valle, M. V. Nogués, E. Boix, D. Andreu\* — 10874–10877

The Generation of Antimicrobial Peptide Activity: A Trade-off between Charge and Aggregation?



**Ähnlich, doch nicht gleich:** Ein Benzo-thiazolderivat kann Cystein (Cys) und Homocystein (Hcy) parallel in neutralen Medien nachweisen. Bei dieser Methode wird zunächst ein Thioether gebildet, bevor eine Lactamcyclisierung unter Frei-

setzung von 2-(2'-Hydroxy-3'-methoxy-phenyl)benzothiazol (HMBT) erfolgt. Der unterschiedlich schnelle Ringschluss ermöglicht die Identifizierung von Cys und Hcy auf spektralem oder kinetischem Weg.

**Fluoreszenzsonden**

X. F. Yang,\* Y. X. Guo, R. M. Strongin\* — 10878–10881

Conjugate Addition/Cyclization Sequence Enables Selective and Simultaneous Fluorescence Detection of Cysteine and Homocysteine



**Glückliche Kombination:** Das Katalysatorsystem aus  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  ( $\text{cod} = 1,5$ -Cyclooctadien) und dem Liganden 4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-9,9-dimethyl-xanthen (Xantphos) wurde zur Synthese

von Pyridinen genutzt (siehe Schema). Die Reaktionen gelingen unter Umgebungsbedingungen mit ausgezeichneten Ausbeuten.

**Heterocyclen**

P. Kumar, S. Prescher, J. Louie\* — 10882–10886

A Serendipitous Discovery: Nickel Catalyst for the Cycloaddition of Diynes with Unactivated Nitriles

## Enzyme

L. M. Eubanks, G. N. Stowe,  
S. De Lamio Marin, A. V. Mayorov,  
M. S. Hixon, K. D. Janda\* **10887–10890**



Identification of  $\alpha_2$  Macroglobulin as a Major Serum Ghrelin Esterase



**Wie angelgt man ein Protein?** Ein Analogon des appetitstimulierenden Hormons Ghrelin mit Phosphonofluorid-Rest und endständigem Alkin wird als Sonde zum Abfangen des Proteins  $\alpha_2$ -Makroglobulin (rot, siehe Bild; DYE steht für einen

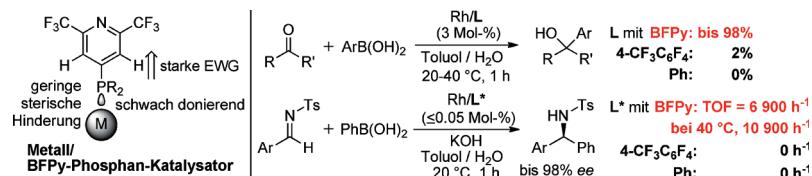
Fluorophor) verwendet. Die Extraktion des Proteins ist sehr selektiv, darüber hinaus wurde die bisher nicht dokumentierte katalytische Aktivität von  $\alpha_2$ -Makroglobulin als Hydrolase für Ghrelin identifiziert.

## P-Liganden

T. Korenaga,\* A. Ko, K. Uotani, Y. Tanaka,  
T. Sakai\* **10891–10895**



Synthesis and Application of 2,6-Bis(trifluoromethyl)-4-pyridyl Phosphanes: The Most Electron-Poor Aryl Phosphanes with Moderate Bulkiness



**Arm, aber erfolgreich:** BFPy-Phosphane (siehe Schema) imitieren den elektronischen und sterischen Charakter von  $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  bzw.  $\text{PPh}_3$ . Diese neuartigen Liganden zeigen eine stark beschleuni-

gende Wirkung auf Stille-Kupplungen, die Rh-katalysierte 1,2-Addition von Arylboronsäuren an nichtaktivierte Ketone sowie die asymmetrische Arylierung von  $N$ -Tosylimin mithilfe von Phenylboronsäure.

DOI: 10.1002/ange.201106920

## 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.

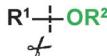
**D**er Aufsatz „Kinine und Angiotensine“ von E. Werle verspricht im Untertitel, deren pharmakologische, chemische, physiologische und pathologische Bedeutung zu erläutern; anscheinend war allerdings vor 50 Jahren die physiologische Bedeutung des Renin/Angiotensin-Systems noch „weitgehend unbekannt“. Der etwas nüchtern klingende Titel des anderen Aufsatzes („Umwandlung von

Elektronenanregungsenergie“) von E. Lippert et al. sollte nicht darüber hinwegtäuschen, dass hier ebenfalls ein heute noch wichtiges Gebiet – Fluoreszenzfarbstoffe und -spektroskopie – behandelt wird.

In einer der Zuschriften wird die katalytische Wirkung von elementarem Iod bei der Tritiummarkierung nach dem so

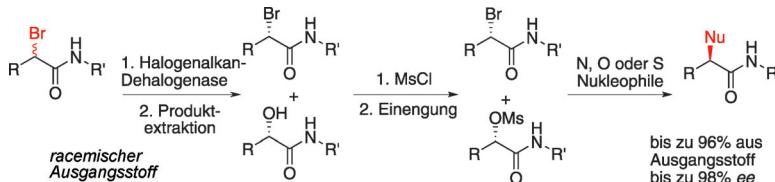
genannten Wilzbach-Verfahren beschrieben. Ein heute kaum geläufiger Begriff, die Rückstoßchemie, wird im ersten Satz erwähnt; gemeint sind chemische Reaktionen als Folge von Kernprozessen.

*Lesen Sie mehr in Heft 21, 1961*



**Alkoholfrei:** Eine vielseitige und effiziente Synthese von Alkoxy silanen ohne Bildung von HCl gelingt durch die Reaktion von Chlorsilanen mit unsymmetrischen Ethern in Gegenwart einer Lewis-Säure (siehe Schema). Dieser verbesserte prak-

tische Prozess beruht auf der selektiven Spaltung einer C-O-Bindung. Industriell einsetzbare Reagenzien werden verwendet, und es entsteht nur ein einziges Koppelprodukt.



**Einfach und effizient:** Die Kombination einer enzymatischen, enantioinvertierenden Reaktion mit einfachen Folgeprozessen ermöglicht die Umwandlung racemischer Verbindungen in chirale  $\alpha$ -substituierte Amide (siehe Bild; Ms =

Methansulfonyl). Diese wichtigen Bausteine werden in hoher Gesamtausbeute und mit hohem Enantiomerenüberschuss erhalten; die entfallende Aufreinigung der Intermediate führt zu einem zeit- und kosteneffizienten Prozess.

## Synthesemethoden

R. Wakabayashi, Y. Sugiura, T. Shibue,  
K. Kuroda\* **10896 – 10899**

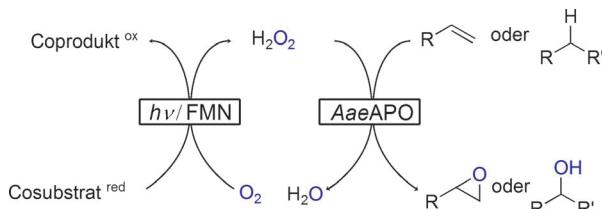
Practical Conversion of Chlorosilanes into Alkoxy silanes without Generating HCl



## Enantiokonvergente Prozesse

W. Szymański, A. Westerbeek,  
D. B. Janssen,\*  
B. L. Feringa\* **10900 – 10903**

A Simple Enantioconvergent and Chemoenzymatic Synthesis of Optically Active  $\alpha$ -Substituted Amides



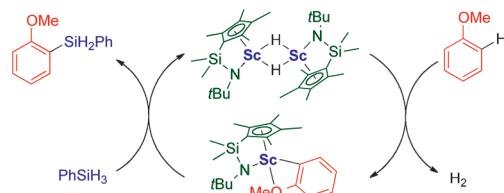
**Reduktion im Licht:** In enantiospezifischen Hydroxylierungen nichtaktivierter C-H-Bindungen und Epoxidierungen von C=C-Bindungen ist AaeAPO, eine neuartige Peroxidase aus *Agrocybe aegerita*, eine aktiver und vielseitigere Alternative

zu der derzeit führenden Chlorperoxidase. Mit einfaches Flavinadeninmononukleotid (FMN) als Katalysator wurde  $\text{H}_2\text{O}_2$  in situ durch photokatalytische Reduktion von  $\text{O}_2$  erzeugt.

## Biokatalyse

E. Churakova, M. Kluge, R. Ullrich,  
I. W. C. E. Arends, M. Hofrichter,  
F. Hollmann\* **10904 – 10907**

Specific Photobiocatalytic Oxyfunctionalization Reactions



**Eine regioselektive, H-Akzeptor-freie C-H-Silylierung:** Die Silylierung von Anisol und Alkoxybenzolen mit Hydrosilanen gelingt in Gegenwart eines Halbsandwich-Scandiumkatalysators. Die Reaktion verläuft über eine

ortho-C-H-Aktivierung des Anisols durch eine Scandiumhydridspezies mit nachfolgender Silylierung des entstehenden Scandium-2-anisyls mit einem Hydrosilan (siehe Schema).

## C-H-Silylierung

J. Oyamada, M. Nishiura,  
Z. Hou\* **10908 – 10911**

Scandium-Catalyzed Silylation of Aromatic C–H Bonds



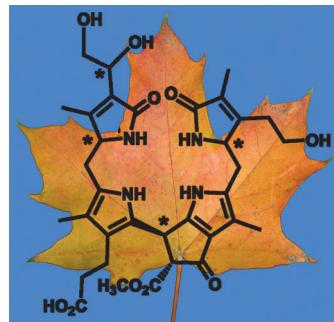
## Chlorophyllkataboliten



T. Müller, M. Rafelsberger, C. Vergeiner,  
B. Kräutler\* **10912–10916**



Ein Dioxobilan als Produkt eines divergenten Chlorophyllabbaus in Spitzahorn



**Bunte Blätter:** Ein farbloser Chlorophyllkatabolit wurde in den seneszenten Blättern des Spitzahorns entdeckt. Es handelt es sich um ein Dioxobilan, ein Tetrapyrrol, das ein Mesokohlenstoffatom der hypothetischen Chlorophyllvorstufe verloren hat. Die Konfiguration dieses Kataboliten deckt einen Abbauweg von Chlorophyll im Spitzahorn auf, der sich von dem in seneszenten Blättern anderer höherer Pflanzen unterscheidet.

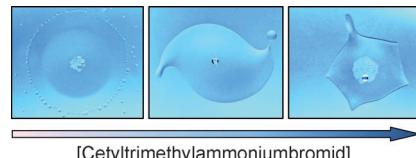
## Flüssigkeitsmotoren



V. Pimienta,\* M. Brost, N. Kovalchuk,  
S. Bresch, O. Steinbock\* **10917–10920**

Komplexe Formen und Dynamik von Dichlormethan-Tropfen

Die Erzeugung geordneter Bewegung durch chemische Prozesse wurde während der Solvatation mm-großer Tropfen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in wässrigen Tensidlösungen beobachtet. Das System zeigt pulsierende Tropfen, mehrarmige Rotoren, und polygonale Formen. Die scharfen Spitzen dieser Muster stoßen kleinere Tröpfchen in Form expandierender Halos oder wirbelnder Ketten von sich. Die Tochtertröpfchen durchlaufen auch Kaskaden von Aufspaltungen zweiter und höherer Ordnung.



[Cetyltrimethylammoniumbromid]



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** **10668–10670**

**Vorschau** **10921**