



**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(BH₄)₂ Frameworks: Synthesis, Stability, and Reversible Absorption of Guest Species

Editorial



F. Besenbacher



P. Krogsgaard-Larsen



P. Thostrup

Die soziale Verantwortung der Wissenschaftler

P. Krogsgaard-Larsen, P. Thostrup,
F. Besenbacher* **10926 – 10928**

Autoren-Profile



„Ich warte auf die Entdeckung der Synthese kubischen Graphits.

Junge Leute sollten Chemie studieren, weil sie lernen können zu kochen ...“

Dies und mehr von und über Xinliang Feng finden Sie auf Seite 10950.

Xinliang Feng **10950**

Nachrichten



L. De Cola



V. Gouverneur



K. Kohse-Höinghaus



C. Mahidol



L. F. Nazar



A. E. Yonath

IUPAC-Preise 2011 für Wissenschaftlerinnen auf den Gebieten Chemie und Chemieingenieurwesen **10951 – 10952**

Bücher

Bioinorganic Medicinal Chemistry

Enzo Alessio

rezensiert von U. Schatzschneider **10953**

Highlights



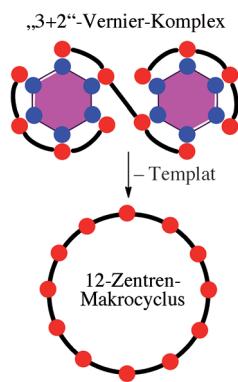
Doppeltes Vergnügen: Die Zukunft der Kreuzkupplungschemie liegt in der Entwicklung sauberer, preiswerter Synthesemethoden für die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Jüngste Er-

gebnisse zu Nickel-katalysierten C(sp²)-C(sp³)-Kreuzkupplungen (siehe Schema) über zwei C-H-Aktivierungen sind ein wichtiger Fortschritt in diese Richtung.

Doppelte C-H-Aktivierung

P. Kumar, J. Louie* ————— 10956 – 10958

Nickel-katalysierte Cycloaddition durch zwei sequenzielle C-H-Aktivierungen

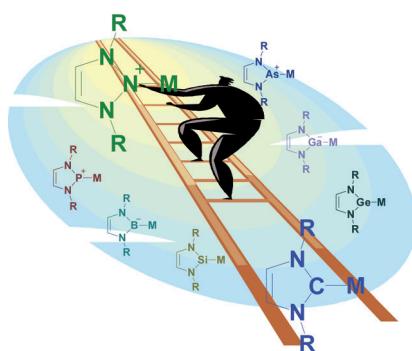


Eine vielseitige Methode zum Aufbau nanoskaliger π -konjugierter Makrocyclen mithilfe der Vernier-Templatkontrolle beruht auf dem Einsatz linearer vierkerner Zn^{II}-Porphyrinkomplexe und eines leicht zugänglichen Sechs-Zentren-Templats, die über eine begrenzte Zahl von Syntheseschritten zur Bildung und Isolierung eines monodispersen Riesen-Makrocyclus führen. Die Vernier-Komplexbildung ist eine neue, effiziente Methode zur Generierung von Superstrukturen (siehe Bild).

Vernier-Templatkontrolle

A. W. Kleij* ————— 10959 – 10961

Vernier-Templatkontrolle nanoskopischer Porphyrinringe



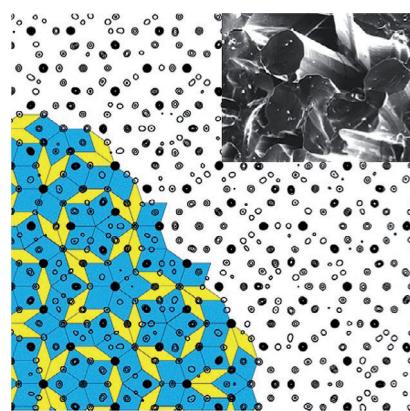
Kneif mich: N-heterocyclische Nitreniumkationen wurden in Pinzettengerüsten eingebettet, um ihr beispielloses Koordinationsverhalten gegenüber Übergangsmetallen zu erforschen und eine seit langem klaffende Lücke in der Reihe von Hauptgruppenliganden nach Art der N-heterocyclischen Carbene zu schließen (siehe Bild). Wegen ihrer günstigen π -Akzeptor- und schwachen σ -Donorwirkung könnte diesen neuen Liganden in naher Zukunft eine zentrale Rolle bei vielen metallorganischen Reaktionen und in der Katalyse zukommen.

N-heterocyclische Nitreniumliganden

J. Choudhury* ————— 10962 – 10964

N-heterocyclische Nitreniumliganden: ein fehlendes Bindeglied

Quasi unglaublich: Nachdem Dan Shechtman ein Material mit – nach damaliger Lehrmeinung unmöglicher – geordneter, aber aperiodischer („quasiperiodischer“) Struktur entdeckt hatte, musste er einen langen, aber letztlich mit dem Nobelpreis gekrönten Kampf führen, um seine Kollegen von der Richtigkeit seiner Daten zu überzeugen. Das Bild zeigt als Beispiel für einen Quasikristall die projizierte Elektronendichteverteilungsfunktion von dekagonalem Al-Co-Ni mit Penrose-Parkettierung.



Nobelpreis in Chemie 2011

W. Steurer* ————— 10965 – 10968

Quasikristalle – Schnitte durch den Hyperraum

Essays

Koordinationschemie

K.-H. Ernst,* F. R. W. P. Wild, O. Blacque,
H. Berke* **10970–10977**

Alfred Werners Koordinationschemie:
neue Erkenntnisse aus alten Proben



Alfred Werners Originalproben bieten auch heute noch Überraschungen: $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$, um 1900 von Werners Doktorandin Edith Humphrey synthetisiert, kristallisiert nicht wie bisher gedacht als Konglomerat, sondern bildet lamellare Zwillingskristalle aus beiden Enantiome-

ren. Zusammen mit ähnlichen Befunden von weiteren Proben aus der Werner-Sammlung wirft dies ein neues Licht auf die These, dass Werner seine Koordinationstheorie viel früher hätte beweisen können.

Kurzaufsätze

Oxidative Carbonylierung

Q. Liu, H. Zhang, A. Lei* **10978–10989**

Oxidative Carbonylierungen:
Organometallverbindungen ($\text{R}-\text{M}$) oder
Kohlenwasserstoffe ($\text{R}-\text{H}$) als
Nucleophile

Neue Möglichkeiten: Die klassischen Carbonylierungsreaktionen verwenden Organohalogenverbindungen als Elektrophile zur Herstellung von Carbonylverbindungen. In jüngster Zeit wurden vielseitige Methoden mit Organometallverbindungen oder Kohlenwasserstoffen als Nucleophilen entwickelt, um Carbonylverbindungen durch oxidative Carbonylierungen unter milden Bedingungen herzustellen.

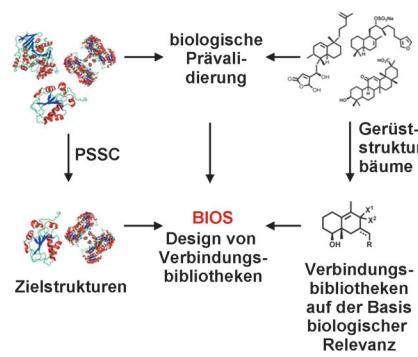


Aufsätze

Medizinalchemie

S. Wetzel, R. S. Bon, K. Kumar,
H. Waldmann* **10990–11018**

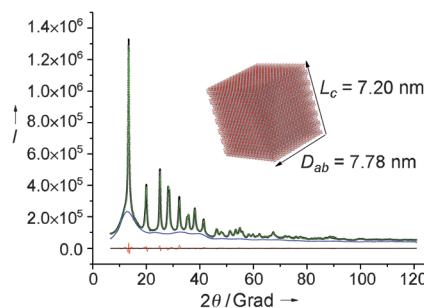
Biologie-orientierte Synthese (BIOS)



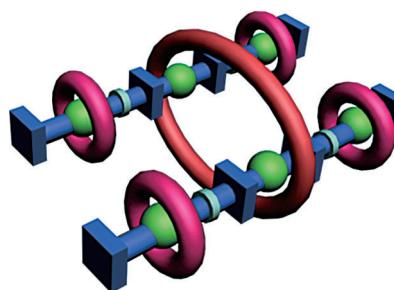
Mit Liebe aus der Natur: Bei der Suche nach niedermolekularen Wirkstoffen, die die chemisch-biologische Analyse biologischer Systeme ermöglichen oder Krankheitszustände modulieren, ist biologische Relevanz das Schlüsselkriterium. Die Biologie-orientierte Synthese (BIOS) nutzt dieses Kriterium, um den riesigen chemischen Strukturraum zu kartieren und darin zu navigieren, sowie um biologisch relevante Gerüststrukturen als Leitstrukturen für die Synthese von Verbindungsbibliotheken zu identifizieren.

Zuschriften

Eine kombinierte Röntgenbeugungsmethode wurde entwickelt, die Debye- und radiale Verteilungsfunktionen auf nanokristalline und amorphe Fraktionen innerhalb des gleichen experimentellen Musters anwendet. Die Methode ermöglicht die quantitative Beschreibung mikrostruktureller Merkmale, die durch amorph-kristalline Wechselwirkungen in Siliciumdioxid-Titandioxid-Nanokompositen hervorgerufen werden (siehe Bild).



Zwei in einem: Zwei Pseudorotaxane können mithilfe der kupferkatalysierten Alkin-Azid-„Klick-Reaktion“ zu einem Doppelachsen-Hetero[7]rotaxan (siehe Bild) kombiniert werden. Die Syntheseroute, in der doppelachsige und einachsige Rotaxane gebildet werden, kombiniert Selbstorganisation und die Knüpfung kovalenter Bindungen, um die korrekte Positionierung der beiden Ringarten im Endprodukt sicherzustellen.



Nanokomposite

G. Cernuto, S. Galli, F. Trudu,
G. M. Colonna, N. Masciocchi,
A. Cervellino,*
A. Guagliardi* **11020 – 11025**

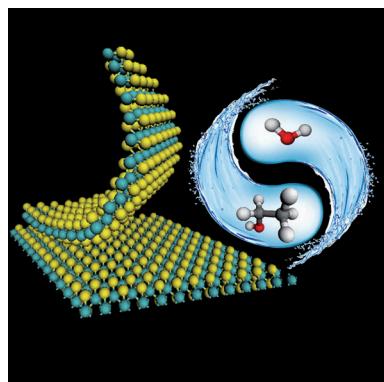
Investigating the Amorphous–Crystalline Interplay in $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Nanocomposites by Total Scattering Methods



Rotaxane

Z.-J. Zhang, H.-Y. Zhang, H. Wang,
Y. Liu* **11026 – 11030**

A Twin-Axial Hetero[7]rotaxane

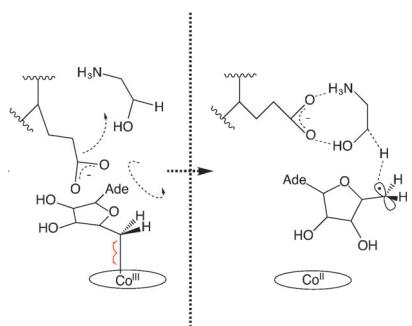


Zwei sind besser als eines: Eine auf einem Lösungsmittelgemisch basierte Methode zur Flüssigexfoliation von MoS_2 , WS_2 - und BN-Nanoblättchen wurde entwickelt. Während EtOH und H_2O jeweils schlechte Lösungsmittel für diesen Prozess sind, ergeben EtOH/ H_2O -Mischungen geeigneter Zusammensetzung (voraussagbar anhand der Hansen-Löslichkeitsparameter) eine effiziente Exfoliation (siehe Bild) unter Bildung hochstabiler Suspensionen.

Anorganische Graphenanaloga

K.-G. Zhou, N.-N. Mao, H.-X. Wang,
Y. Peng, H.-L. Zhang* **11031 – 11034**

A Mixed-Solvent Strategy for Efficient Exfoliation of Inorganic Graphene Analogues



Es ist bekannt, dass der Homolyse der Co-C-Bindung in Coenzym-B12-abhängiger Ethanolamin-Ammoniak-Lyase eine dissoziative Chemie folgt – aber wie steht es um die Beteiligung des Proteins? Experimente zeigen, dass die Reaktionsdynamik der Radikalpaarung an die schnelle Protein-Dynamik (ps–ns) der B_{12} -Photolyse gekoppelt ist. Dies legt die Möglichkeit eines subtilen dynamischen Beitrags zur Homolyse nahe, der im Verbund mit der Elektrostatik und der H-Abstraktion vom Substrat agiert.

Dynamik von Enzymreaktionen

A. R. Jones,* S. J. O. Hardman, S. Hay,
N. S. Scrutton* **11035 – 11038**

Is There a Dynamic Protein Contribution to the Substrate Trigger in Coenzyme B₁₂-Dependent Ethanolamine Ammonia Lyase?

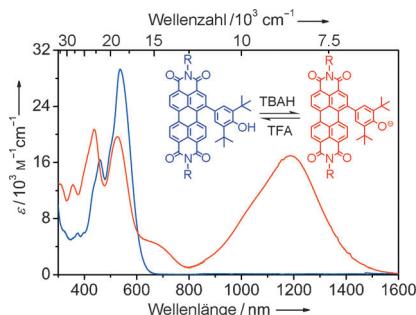


NIR-Farbstoffe

M.-J. Lin, B. Fimmel, K. Radacki,
F. Würthner* **11039–11042**

- Halochromic Phenolate Perylene Bisimides with Unprecedented NIR Spectroscopic Properties

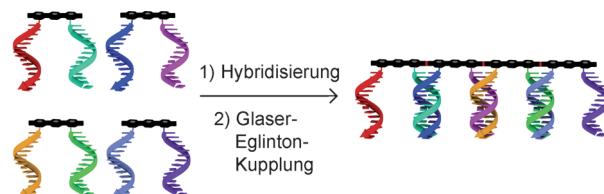
Die C-C-Kupplung von 1,7-Dibromperylenbisimid mit dem sterisch gehinderten 2,6-Di-*tert*-butylphenol durch eine nukleophile Substitution in Abwesenheit eines Übergangsmetall-Katalysators führte zu neuartigen halochromen Perylenbisimiden (siehe Bild). Die entsprechenden Phenolat-Ionen dieser Verbindungen zeigen neuartige NIR-Eigenschaften einschließlich starker Absorption mit Maxima um die 1200 nm.



DNA-gesteuerte Reaktionen

J. B. Ravnsbæk, M. F. Jacobsen,
C. B. Rosen, N. V. Voigt,
K. V. Gothelf* **11043–11046**

- DNA-Programmed Glaser–Eglinton Reactions for the Synthesis of Conjugated Molecular Wires



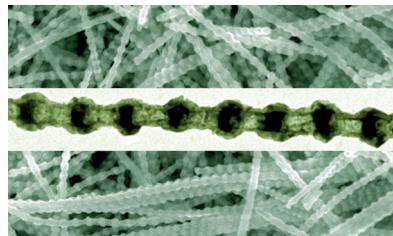
Drahtige Selbstorganisation: Kurze Oligo(phenylenethinylen)-Einheiten (schwarze Strukturen, siehe Bild) werden durch angebundene DNA-Strände organisiert, die auch 1,3-Verknüpfungen zwis-

schen den Bausteinen durch eine Cu-vermittelte Glaser–Eglinton-Kupplung für die selektive Bildung von konjugierten Dimer-, Trimer- und Tetramer-Drähten von bis zu 8 nm Länge steuern.

Nanostrukturen

Y. Yang,* L. Liu,* F. Güder, A. Berger,
R. Scholz, O. Albrecht,
M. Zacharias **11047–11050**

- Regulated Oxidation of Nickel in Multisegmented Nickel–Platinum Nanowires: An Entry to Wavy Nanopeapods

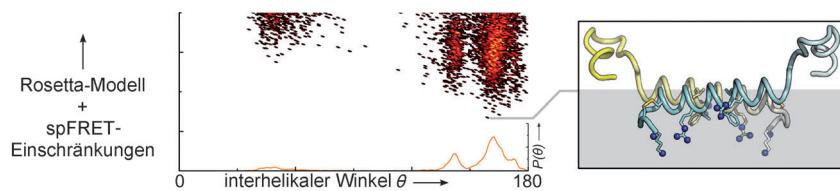


„Nanoschoten“ aus hoch geordneten, gewellten NiO-Hülsen, die in gleichmäßigen Abständen Pt-Nanopartikel einschließen, wurden durch die Oxidation vielseitiger Ni-Pt-Nanodrähte bei tiefen Temperaturen erhalten. Die Ni-Pt-Grenzfläche verstärkt effizient die Diffusion von Ni nach außen im Zuge der Oxidation und erzeugt gezielt Leerstellen in Ni, die intrinsisch unkontrolliert entstehen.

Peptidstrukturen

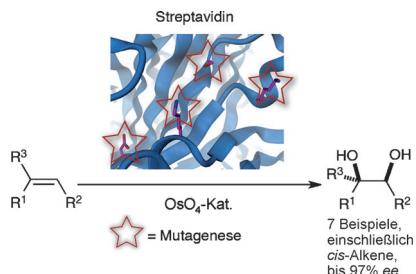
A. Nath, A. D. Miranker,*
E. Rhoades* **11051–11054**

- A Membrane-Bound Antiparallel Dimer of Rat Islet Amyloid Polypeptide



Aufschlussreich: Die Struktur eines antiparallelen Dimers des Inselamyloidpolypeptids der Ratte im Komplex mit anionischen Membrannanoscheibchen wurde durch Einzelpaar(sp)-FRET und Rosetta-Verfeinerung untersucht. Modelle des Dimers offenbarten eine mögliche

Schnittstelle für die Lipidbindung und lassen vermuten, dass wesentliche Wechselwirkungen auch in der humanen Isoform auftreten. Die Befunde könnten Einblicke in die Fibrillenbildung bei Diabetes Typ II geben.

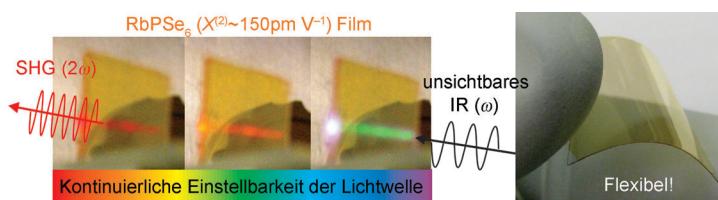


Gut kombiniert: Die Kombination von Apostreptavidin mit OsO_4 lieferte selektive Katalysatoren für die Olefindihydroxylierung. Durch ortsgerechtete Mutagenese gelang eine Verbesserung der Enantioselektivität und in bestimmten Fällen sogar eine Umkehr der Enantiopräferenz. Vor allem Allylphenylsulfid und *cis*- β -Methylstyrol wurden mit bislang unerreichtem Enantiomerenüberschuss umgesetzt.

Künstliche Metalloenzyme

V. Köhler, J. Mao, T. Heinisch, A. Pordea, A. Sardo, Y. M. Wilson, L. Knörr, M. Creus, J.-C. Prost, T. Schirmer,*
T. R. Ward* **11055 – 11058**

OsO_4 -Streptavidin: A Tunable Hybrid Catalyst for the Enantioselective *cis*-Dihydroxylation of Olefins



Das erste Beispiel für Lösungs-basierte Abscheidung anorganischer dünner Filme mit nichtlinearen optischen Eigenschaften bei niedrigen Temperaturen von 125–250 °C wird präsentiert. Die glasartigen und kristallinen Filme hochgradig nichtlinearer APSe_6 -Verbindungen (A=K, Rb;

$\chi^{(2)} \approx 150 \text{ pm V}^{-1}$) zeigen ohne Polarisierung bei Raumtemperatur starke inhärente Frequenzverdopplung (SHG) und Differenzfrequenzerzeugung (DFG) im Spektralbereich des sichtbaren Lichts und des nahen Infrarots (siehe Bild).

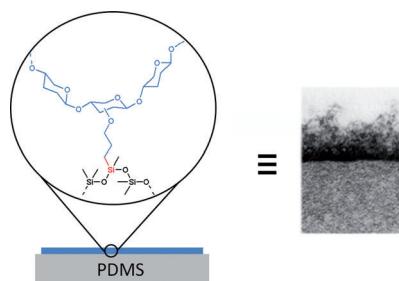
Nichtlineare Optische Eigenschaften

I. Chung, M. Kim, J. I. Jang, J. He, J. B. Ketterson, M. G. Kanatzidis* **11059 – 11062**

Strongly Nonlinear Optical Chalcogenide Thin Films of APSe_6 (A=K, Rb) from Spin-Coating



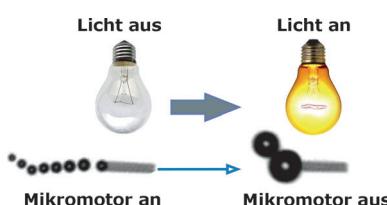
Ein antiadhäsiver Nanofilm wurde in einem Schritt und in Wasser auf gewöhnlichem Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) abgeschieden. Die biomimetische Oberfläche, die die äußere Region von Zellmembranen nachahmt, wirkt antiadhäsiv gegen Proteinadsorption und Zelladhäsion.



Oberflächenchemie

W. Mussard, N. Kebir, I. Kriegel, M. Estève, V. Semetey* **11063 – 11066**

Facile and Efficient Control of Bioadhesion on Poly(dimethylsiloxane) by Using a Biomimetic Approach



Aus eigener Kraft: Ein katalytischer Mikromotor, der auf der lokalen Zersetzung von Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff und Wasser basiert, kann durch Bestrahen mit weißem Licht kontrolliert werden. Wellenlänge und Intensität des Lichts beeinflussen den Zustand des Treibstoffes und ermöglichen so eine Fernsteuerung des Mikromotors (siehe Bild).

Mikromotoren

A. A. Solovev, E. J. Smith, C. C. Bof' Bufon, S. Sanchez,* O. G. Schmidt **11067 – 11070**

Light-Controlled Propulsion of Catalytic Microengines

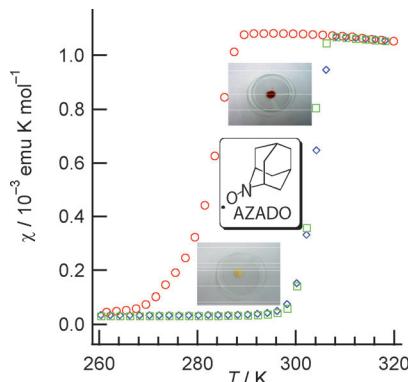


Thermochromie

S. Matsumoto, T. Higashiyama,
H. Akutsu, S. Nakatsuji* - **11071–11075**



A Functional Nitroxide Radical Displaying Unique Thermochromism and Magnetic Phase Transition



Thermochromes Nitroxid: Das Nitroxidradikal AZADO ist thermochrom mit einer Strukturveränderung von einem Dimer bei 4 °C zu gepaarten Monomeren mit starker antiferromagnetischer Wechselwirkung bei 35 °C. Die Verbindung zeigt eine Hystereseschleife in ihren magnetischen Eigenschaften und damit einen Phasenübergang erster Ordnung mit magnetischer Bistabilität bei Raumtemperatur.

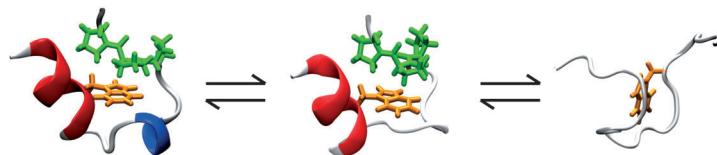


Proteinfaltung

R. M. Culik, A. L. Serrano,
M. R. Bunagan,* F. Gai* - **11076–11079**



Achieving Secondary Structural Resolution in Kinetic Measurements of Protein Folding: A Case Study of the Folding Mechanism of Trp-cage



Eine überraschende Wendung: Eine neuartige Multisonden- und Multifrequenzmethode ermöglicht die Untersuchung der Faltungs dynamik individueller Proteinstrukturelemente. Ausgelöst durch einen Temperatursprung entfaltet sich die

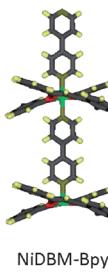
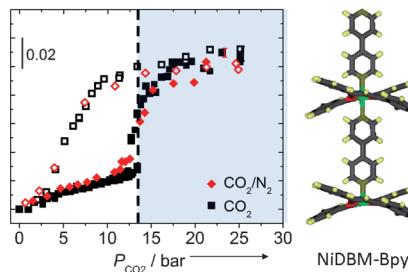
3_{10} -Helix (blau im Bild) des Miniproteins Trp-cage vor der globalen Entfaltung des Proteins, während die Bildung der Käfigstruktur von der Faltung der α -Helix (rot) abhängt.

CO_2 -selektive Adsorption

K. L. Kauffman, J. T. Culp, A. J. Allen,
L. Espinal, W. Wong-Ng, T. D. Brown,
A. Goodman, M. P. Bernardo,
R. J. Pancoast, D. Chirdon,
C. Matranga* - **11080–11084**



Selective Adsorption of CO_2 from Light Gas Mixtures by Using a Structurally Dynamic Porous Coordination Polymer



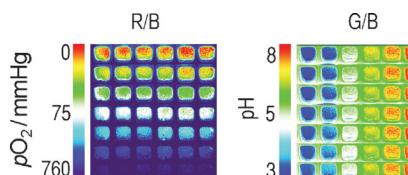
Flexibilität sorgt für Selektivität: Die selektive Adsorption von CO_2 aus Gasgemischen mit N_2 , CH_4 und N_2O in einem dynamischen porösen Koordinationspolymer (siehe Monomerstruktur) wurde durch ATR-FTIR-Spektroskopie, Gaschromatographie und Kleinwinkelröntgenstreuung untersucht. Alle drei Techniken bestätigen eine hoch selektive Adsorption von CO_2 aus CO_2/CH_4 - und CO_2/N_2 -Gemischen bei 30 °C und keine Selektivität beim $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$ -System.

Gewebe-Bildgebung

R. J. Meier, S. Schremel, X. D. Wang,
M. Landthaler, P. Babilas,
O. S. Wolfbeis* - **11085–11088**

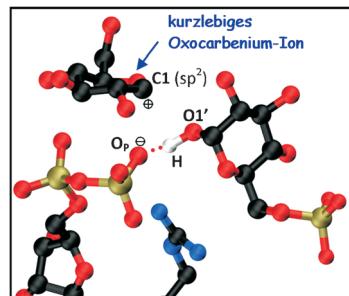


Simultaneous Photography of Oxygen and pH In Vivo Using Sensor Films



Doppelte Bildgebung: Eine Fluoreszenz-sensormembran wird vorgestellt, die bei unterschiedlichen Emissionswellenlängen auf den pH-Wert und den Sauerstoffpartialdruck reagiert. Die Fluoreszenzinintensitäten können mit einer Digitalkamera unter Verwendung der Rot-grün-blau-(RGB)-Datenspeicheroption aufgenommen werden.

Quantensprung: In quanten- und molekulmechanischen Metadynamiksimulatio-nen zum Glycosyltransfer erwies sich eine S_Ni -Reaktion unter Vorderseitenangriff und Retention der Konfiguration am anomeren Zentrum als möglicher Modus. Durch die Identifizierung einer kurzlebi- gen Oxocarbenium-Spezies (siehe Bild; O rot, P golden, N blau, C schwarz) ist der Mechanismus auf molekularer Ebene nun lückenlos dokumentiert.



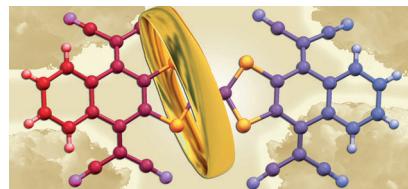
Reaktionsmechanismen

A. Ardèvol, C. Rovira* — 11089–11093

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



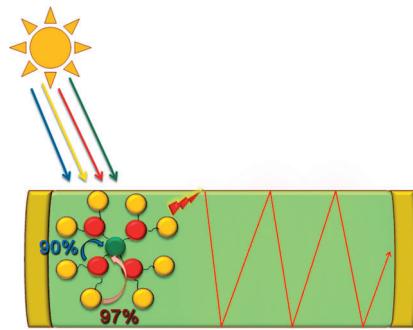
Glückliche Ehe: Die erste fusionierte TCNQ-TTF-TCNQ-Triade wurde synthetisiert und strukturell charakterisiert. In der TTF-Brücke und den Benzo-TCNQ-Einheiten wurde eine starke Krümmung beobachtet, was eine gute Packung für intermolekularen Ladungstransfer verhin-dert. Die Vis/NIR- und VT-EPR-Studien der gemischtvalenten Derivate der Triade deuten an, dass die Elektronen sich über die Donor-TTF-Brücke von einer Akzeptor-einheit zur anderen bewegen.



Organische Materialien

F. Otón, V. Lloveras, M. Mas-Torrent, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira* — 11094–11098

Coupling Tetracyanoquinodimethane to Tetraphiafulvalene: A Fused TCNQ-TTF-TCNQ Triad



Ein in ein Polymer eingebetteter, pan-chromatischer Bodipy-Absorber mit ein-gebautem Energiegradienten konzentriert einfallende Sonnenstrahlung an einem endständigen Chromophor und erzeugt so eine monochromatische Emission an den Seiten des Polymer-Wellenleiters (siehe Bild). Dieses besondere Design minimiert Selbstabsorptionsverluste der peripheren Antennen-Einheiten mit einem beeindruckenden S-Faktor von 10 000.

Dendritische Solarkonzentratoren

O. Altan Bozdemir, S. Erbas-Cakmak, O. O. Ekiz, A. Dana, E. U. Akkaya* — 11099–11104

Towards Unimolecular Luminescent Solar Concentrators: Bodipy-Based Dendritic Energy-Transfer Cascade with Panchromatic Absorption and Monochromatized Emission



Eine experimentell einfache, neuartige Friedel-Crafts-Benzylierung verläuft bei moderaten Temperaturen und hat ein verbreitertes Substratspektrum für die Bildung präparativ nützlicher Diarylmethane (siehe Schema). Bei Komplexierung

mit $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ wirken Hydroxamate als reversible Abgangsgruppen, die hoch reaktive Carbokationen stabilisieren. Selbst deaktivierte Arene und elektronenarme Benzylhydroxamate reagieren glatt unter diesen Bedingungen.

Arenfunktionalisierung

G. Schäfer, J. W. Bode* — 11105–11108

Friedel–Crafts Benzylierung of Activated and Deactivated Arenes

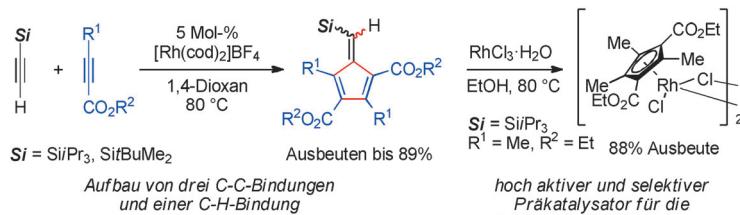


Fulvensynthese

Y. Shibata, K. Tanaka* — 11109–11113

Catalytic [2+2+1] Cross-

Cyclotrimerization of Silylacetylenes and Two Alkynyl Esters To Produce Substituted Silylfulvenes



Aus drei macht eins: Der kationische Rhodium(I)-Komplex $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ katalysiert die [2+2+1]-Kreuzcyclotrimerisierung von Silylacetylenen und zwei Alkynylestern unter Bildung substituierter Silylfulvene (siehe Schema; cod=1,5-Cyclo-

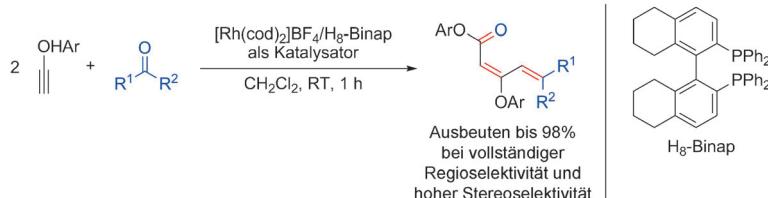
octadien). Die reduktive Komplexierung der Silylfulvenprodukte mit RhCl_3 in EtOH führt zu elektronenarmen dimeren Cyclopentadienylrhodium(III)-Komplexen.

[2+2+2]-Kreuztrimerisierung

Y. Miyauchi, M. Kobayashi,
K. Tanaka* — 11114–11118

Rhodium-Catalyzed Intermolecular

[2+2+2] Cross-Trimerization of Aryl Ethynyl Ethers and Carbonyl Compounds To Produce Dienyl Esters



Positives Denken: Ein kationischer Rhodium(I)- H_8 -Binap-Komplex katalysiert chemo-, regio- und stereo-selektive intermolekulare [2+2+2]-Kreuztrimerisierungen von zwei Arylethynylethern mit sowohl elektronenarmen als auch elektronenrei-

chen Carbonylverbindungen (siehe Schema; cod=1,5-Cyclooctadien). Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur ab und ergibt Aryloxy-substituierte Dienylester in guten Ausbeuten.

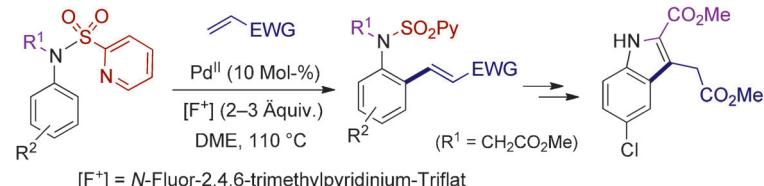
VIP

C-H-Aktivierung

A. García-Rubia, B. Urones,
R. Gómez Arrayás,*
J. C. Carretero* — 11119–11123

Pd^{II}-Catalyzed C–H Olefination of

N-(2-Pyridyl)sulfonyl Anilines and Arylalkylamines



Flexibler Freund: Die N-(2-Pyridyl)sulfonyl-Funktion wirkt als entfernbare Steuergruppe in der Pd^{II}-katalysierten C–H-ortho-Alkenylierung von N-alkylierten Anilin-, Benzylamin- und Phenethylamin-Derivaten mit elektronenarmen Alkenen. Die

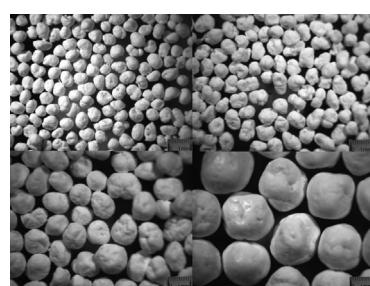
Produkte werden vollständig regioselektiv in 70–90% Ausbeute erhalten. Durch Entfernen der N-Sulfonyl-Gruppe unter milden Bedingungen gelingt der Aufbau zahlreicher Stickstoffheterocyclen. EWG = elektronenziehende Gruppe.

Polyketonsynthese

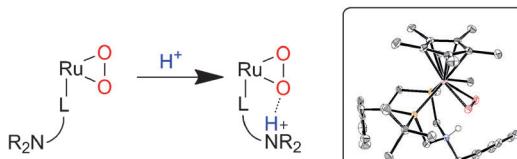
J. H. Park, K. H. Oh, S. H. Kim, A. Cyriac,
J. K. Varghese, M. W. Hwang,
B. Y. Lee* — 11124–11127

Morphology Control of Polymer Particles

in Ethylene/Carbon Monoxide Copolymerization



Unter Druck gesetzt werden katalysatorhaltige, in Wasser dispergierte 1-Octanoltröpfchen, um so die Morphologie der Polymerpartikel bei der Ethylen/CO-Copolymerisation zu steuern. Der Pd-Katalysator sollte mit lipophilen, langen Alkylketten ausgestattet sein. Polymerpartikel mit einer Größe von 0.5–1.0 mm (siehe Aufnahmen) und Volumendichten von 0.2–0.3 g mL⁻¹ werden ohne Reaktorschmutzung produziert.



Protonenübergabe: Ein Ru-O₂-Komplex mit „Amin-Anhängsel“ wurde synthetisiert und als Modell für den Protonentransport in der O₂-Reduktion genutzt (siehe Schema und Struktur; rot O, violett Ru, blau N, gelb P). Die Protonierung des

Amins findet in naher Umgebung zum O₂-Liganden statt, wobei eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Ammoniumion und dem O₂-Liganden gebildet wird, die eine geringfügige Verlängerung der O-O-Bindung verursacht.

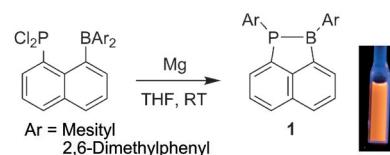
Disauerstoff-Aktivierung

T. A. Tronic, M. Rakowski DuBois,
W. Kaminsky, M. K. Coggins, T. Liu,
J. M. Mayer* **11128–11131**



Directing Protons to the Dioxygen Ligand of a Ruthenium(II) Complex with Pendent Amines in the Second Coordination Sphere

Interaktion ist alles: Die Titelverbindungen **1**, die ein einzigartiges heterocyclisches System mit einer P-B-Bindung enthalten, sind durch Reduktion von 1-Diarylboryl-8-dichlorphosphorylnaphthalinen zugänglich (siehe Schema). Sowohl experimentelle als auch theoretische Befunde belegen in **1** eine effektive Wechselwirkung zwischen Phosphoratom, Boratom und Naphthyleinheit. Außerdem fluoresziert **1** in Lösung orange.



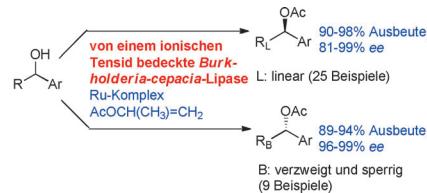
Heterocyclische Verbindungen

A. Tsurusaki, T. Sasamori,* A. Wakamiya,
S. Yamaguchi, K. Nagura, S. Irie,
N. Tokitoh* **11132–11135**



Synthesis of 1-Phospha-2-bora-acenaphthenes: Reductive 1,2-Aryl Migration of 1-Diarylboryl-8-dichlorophosphorylnaphthalenes

Aktiv durch Umhüllung: Das auf *Burkholderia-cepacia*-Lipase basierende Titelsystem ist hoch aktiv in der dynamischen kinetischen Racematspaltung (DKR). Seine wichtigsten Eigenschaften sind: die schnellste DKR von 1-Phenylethanol, die hoch enantioselektive DKR einer Vielzahl sekundärer Alkohole ($\text{RCH}(\text{OH})\text{Ar}$) und das Schalten der Lipase-DKR-Enantioselektivität durch die Form der aliphatischen Kette (R).

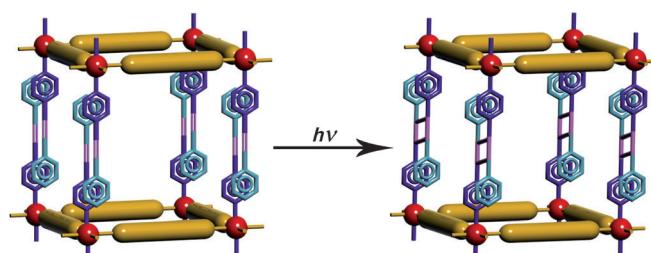


Dynamische kinetische Racematspaltung

H. Kim, Y. K. Choi, J. Lee, E. Lee, J. Park,*
M.-J. Kim* **11136–11140**



Ionic-Surfactant-Coated *Burkholderia cepacia* Lipase as a Highly Active and Enantioselective Catalyst for the Dynamic Kinetic Resolution of Secondary Alcohols



Lichtbauweise: Eine [2+2]-Cycloaddition überführt ein 2D-Koordinationspolymer unter Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlung in eine 3D-Struktur. In diesem Beispiel kann man die Bildung der resul-

tierenden 3D-Struktur direkt auf die 2D-Schichtverbindung zurückverfolgen (siehe Schema; Zn rot, 4-Styrylpyridin blau/türkis).

Metall-organische Gerüste

R. Medishetty, L. L. Koh, G. K. Kole,
J. Vittal* **11141–11144**



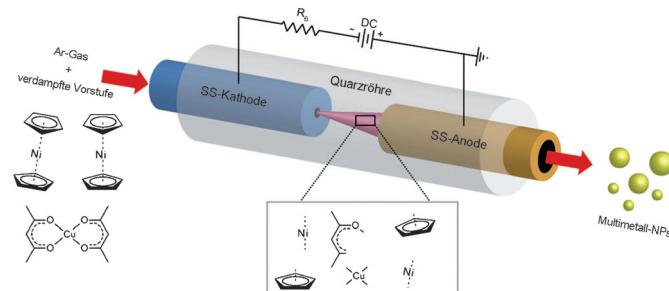
Solid-State Structural Transformations from 2D Interdigitated Layers to 3D Interpenetrated Structures

Nanotechnologie

P. A. Lin,
R. M. Sankaran* ————— 11145 – 11148



Plasma-Assisted Dissociation of Organometallic Vapors for Continuous, Gas-Phase Preparation of Multimetallic Nanoparticles



Unter Volldampf: In einer plasma-basierten Route zu multimetallischen Nanopartikeln (NPs) werden Mischungen verdampfter metallorganischer Verbindungen in einem Mikroplasma bei Atmo-

sphärendruck dissoziert (siehe Bild). Größe und Zusammensetzung der Partikel werden durch die relativen Dampf-konzentrationen der Vorstufen gesteuert.

DOI: 10.1002/ange.201107173

Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

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

Rund ein halbes Jahr nach der Würdigung durch B. Rathke (Heft 14/1911) erfährt Robert W. Bunsen eine weitere postume Ehrung zu seinem 100. Geburtstag durch H. Goldschmidt, einen seiner letzten Schüler. Der Beitrag hebt allerdings weniger die streng wissenschaftlichen Leistungen Bunsens hervor, sondern wartet höchst lebendig mit allerlei Anekdoten aus Bunsens Labor auf. In der Woche, in der diese Zeilen geschrieben werden, ehren die Deutsche Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie und die Gesellschaft Deutscher Chemiker den großen Forscher und Lehrer zu seinem 200. Geburtstag mit einem eintägigen Kolloquium, an dem auch die Nobelpreisträger Wüthrich und Michel mitwirken. Die Bunsenvorlesung hält J. Troe an Bunsens alter Wirkungs-

stätte in Heidelberg, die aus diesem Anlass in die Liste der „Historischen Stätten der Chemie“ der GDCh aufgenommen wird.

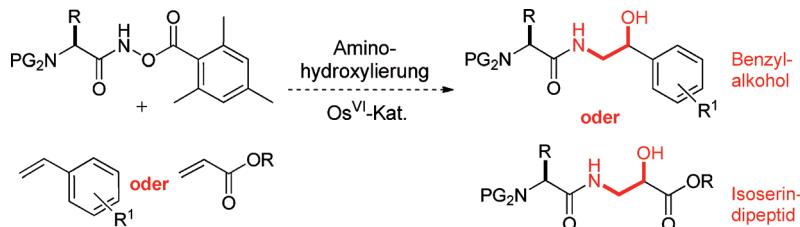
[Lesen Sie mehr in Heft 45/1911](#)

Über Fortschritte auf dem Gebiet der etherischen Öle und Riechstoffe berichtet F. Rochussen. Im ersten Teil dieses Aufsatzes diskutiert der Autor zunächst die Handelsbilanz (Menge und Wert der ausgeführten Fertigprodukte konnten im Vergleich zum Vorjahr erheblich gesteigert werden) und die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen (Zölle usw.). Übergangslos schreibt der Autor dann

über neue Erkenntnisse in der Chemie der Titelverbindungen. Großen Raum nimmt hier die offene Frage der Struktur von Camphen ein.

Unter den Buchrezensionen finden sich Titel über „Kometen und Elektronen“ (A. Righi) und „Angewandte Photographie in Wissenschaft und Technik“ (K.W. Wolf-Czapек), darunter die Chemie. Welchen Aufschwung Bilder in der Chemie mit dem Aufkommen der Rastersondenmikroskopien nehmen würden, konnte damals noch niemand ahnen.

[Lesen Sie mehr in Heft 46/1911](#)



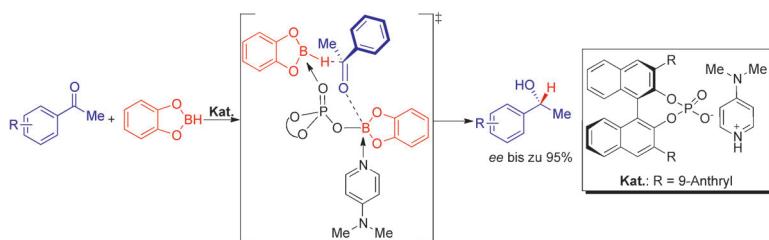
Eine praktische Stickstoffquelle für die Aminohydroxylierung terminaler Alkene: Die Zugabe eines N-O-basierten Reoxidationsmittel zu einem Aminosäure-Acylkohlenstoffatom ergab Verbindungen, die den katalytischen Umsatz erleichterten

und die Konjugation von Aminosäure und Alken vermittelten. Die Regioselektivität war hoch, und die durch katalytische Mengen eines chiralen Liganden erreichte Stereoselektivität war ebenfalls gut.

Aminosäuren als Stickstoffquellen

T. J. Donohoe,* C. K. A. Callens, A. Flores, S. Mesch, D. L. Poole, I. A. Roslan — 11149–11152

Amino Acid-Based Reoxidants for Aminohydroxylation: Application to the Construction of Amino Acid–Amino Alcohol Conjugates



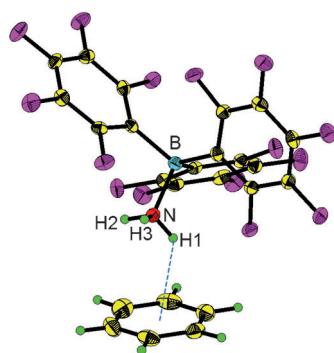
Ein neuer Weg zu chiralen Alkoholen: Mit einer chiralen Brønsted-Säure als Präkatalysator und Catecholboran als Reduktionsmittel gelang erstmals die asymmetrische Reduktion von Ketonen. Eine große Bandbreite von chiralen sekundären Alkoholen wurde auf hoch enantiose-

lektive Weise erhalten. Mechanistische Studien deuten darauf hin, dass Phosphorylcatecholborat, das aus der Reaktion der Brønsted-Säure mit Catecholboran stammt, den aktiven Katalysator erzeugt (siehe Schema).

Asymmetrische Katalyse

Z. Zhang, P. Jain, J. C. Antilla* — 11153–11156

Asymmetric Reduction of Ketones by Phosphoric Acid Derived Catalysts



O/N–H...π-Wasserstoffbrücken: Wasser-Benzol- und Ammoniak-Benzol-Komplexe werden durch die Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ stabilisiert und gewähren seltene strukturelle und IR-spektroskopische Daten für derartige Komplexe im Festkörper (siehe Bild). Die IR-Spektren der Komplexe offenbaren, dass die O-H- und N-H-Streckschwingungsfrequenzen bei Komplexbildung mit Benzol deutlich sinken.

Wasserstoffbrücken

X. Wang,* P. P. Power* — 11157–11160

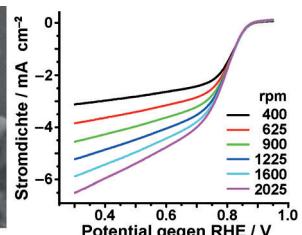
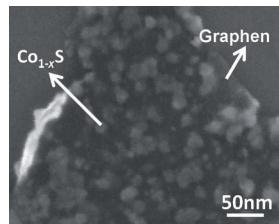
Structural Characterization, Infrared Spectroscopy, and Theoretical Calculations for $B(C_6F_5)_3$ -Stabilized Benzene–Ammonia and Benzene–Water Complexes



Sauerstoffreduktion

H. Wang, Y. Liang, Y. Li,
H. Dai* **11161–11164**

 Co_{1-x}S–Graphene Hybrid: A High-Performance Metal Chalcogenide Electrocatalyst for Oxygen Reduction



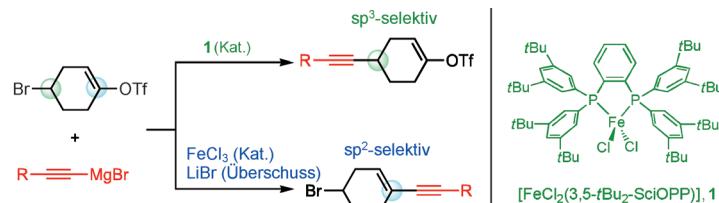
Über eine milde Reaktion in Lösung mit nachfolgendem Tempern wurde ein hybrider Elektrokatalysator aus Co_{1-x}S-Nanopartikeln auf Schichten von reduziertem Graphenoxid (RGO; siehe SEM-Bild) für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) hergestellt. Co_{1-x}S/RGO zeigt die

höchste katalytische Leistung aller ORR-Katalysatoren auf Cobaltchalkogenidbasis, wie u.a. Messungen mit einer rotierenden Scheibenelektrode ergaben (siehe Bild; RHE = reversible Wasserstoffelektrode).

Kreuzkupplungen

T. Hatakeyama, Y. Okada, Y. Yoshimoto,
M. Nakamura* **11165–11168**

 Tuning Chemoselectivity in Iron-Catalyzed Sonogashira-Type Reactions Using a Bisphosphine Ligand with Peripheral Steric Bulk: Selective Alkynylation of Nonactivated Alkyl Halides



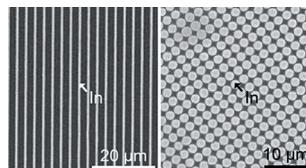
Sterisch abgeschirmt: Der Eisen-Phosphan-Komplex **1** vermittelt eine hoch C_{sp³}-selektive Alkinierung nichtaktivierter Alkylhalogenide mit entsprechenden Grignard-Reagentien. Primäre und sekun-

däre Alkyliodide, -bromide und -chloride liefern in guten Ausbeuten die substituierten Alkine, die anschließend Cyclisierungen und Kreuzkupplungen eingehen können.

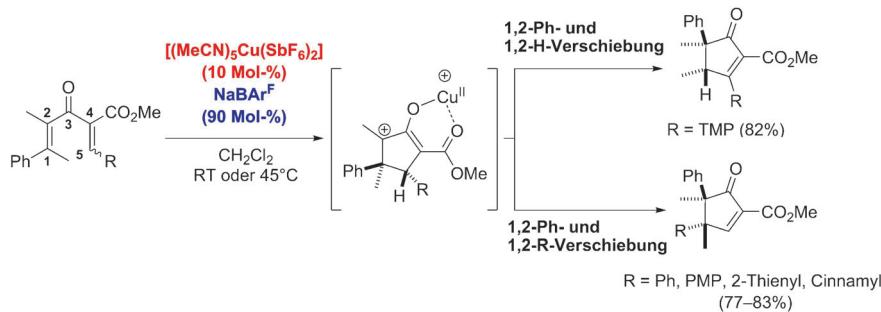
Lithographie

M. Park, Y. Xia, U. Jeong* **11169–11172**

 Patterning Materials through Viscoelastic Flow and Phase Separation

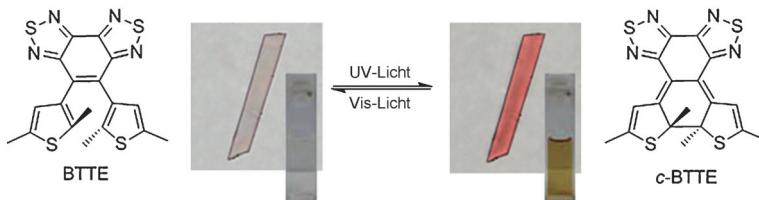


Alles im Fluss: Anorganische Materialien wurden durch Phasentrennung zwischen den Nanomaterialien und einer Polymerschmelze sowie durch Einengen der Nanomaterialien auf definierte Bereiche in einer Polymerschmelze strukturiert. Diese Technik lieferte mikro- und nanostrukturierte Metall- und Halbleitermuster (siehe Bild).



Hoch funktionalisierte Cyclopentenone wurden stereospezifisch durch eine chemoselektive Sequenz aus Kupfer(II)-vermittelter Nazarov-Cyclisierung und Wagner-Meerwein-Umlagerung erhalten. Auf die 4π -Elektrocyclisierung folgen zwei

[1,2]-Verschiebungen, wobei Migrationsneigung und Raumbedarf der Substituenten an C1 und C5 eine Rolle spielen (siehe Schema). Der postulierte Reaktionsmechanismus wird durch eine DFT-Studie gestützt.



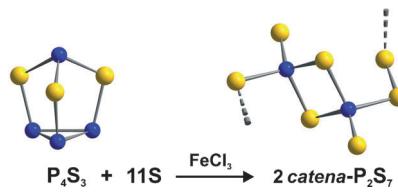
Ein offener und geschlossener Fall: Das photochrome Bisthielenethene BTTE auf Basis von Benzobisthiadiazol zeigt ein exzellentes photochromes Verhalten in Lösung und im Einkristall (siehe Bild). Die

thermische Stabilität von BTTE ist hervorragend, vergleichbar zum gut bekannten, fünfgliedrigen Gegenstück auf Hexafluorcyclopentenbasis.

Verdrehte Organisation: Die Pyrolyse von Filmen eines Komposit aus nanokristalliner Cellulose (NCC) und Kieselgel ergibt mesoporöse Kohlenstoffmaterialien mit weitreichender chiraler Organisation (siehe Bild). NCC fungiert als Templat, und das Kohlenstoffprodukt hat eine hohe spezifische Oberfläche ($> 1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und repliziert exakt die linksgängige Helixstruktur der chiral-nematischen NCC-Filme.



Eisenkatalysierte Vulkanisierung von P_4S_3 mit Schwefel: Die Kristallisation der Phosphorpolysulfide *catena*- P_2S_7 wird durch katalytische Mengen von wasserfreiem FeCl_3 ermöglicht (siehe Schema; blau P, gelb S). Dabei bilden sich die für Vulkanisierungsreaktionen typischen Polysulfidbrücken.



Synthesemethoden

D. Lebœuf, J. Huang, V. Gandon,
A. J. Frontier* ————— 11173 – 11177

Using Nazarov Electrocyclization to Stage Chemosselective [1,2]-Migrations: Stereoselective Synthesis of Functionalized Cyclopentenones



Photochromie

W. Zhu,* Y. Yang, R. Métivier, Q. Zhang,
R. Guillot, Y. Xie, H. Tian,
K. Nakatani* ————— 11178 – 11182



Unprecedented Stability of a Photochromic Bisthielenethene Based on Benzobisthiadiazole as an Ethene Bridge



Chirale Nanomaterialien

K. E. Shopsowitz, W. Y. Hamad,
M. J. MacLachlan* ————— 11183 – 11187

Chiral Nematic Mesoporous Carbon Derived From Nanocrystalline Cellulose



Phosphorpolysulfide

T. Rödl, R. Weihrich, J. Wack, J. Senker,
A. Pfitzner* ————— 11188 – 11192

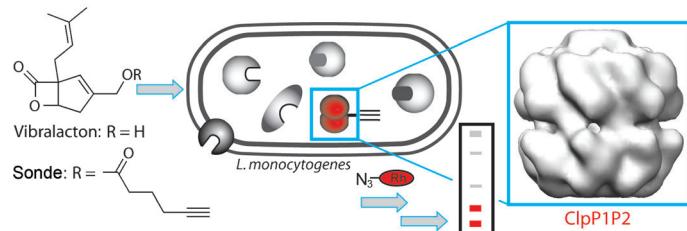
Die rationale Synthese und strukturelle Charakterisierung schwefelreicher Phosphorpolysulfide – α - P_2S_7 und β - P_2S_7 ,



Heterooligomere Komplexe

E. Zeiler, N. Braun, T. Böttcher,
A. Kastenmüller, S. Weinkauf,
S. A. Sieber* — **11193–11197**

Vibralacton als Sonde zur Aufklärung der Aktivität und Struktur des ClpP1P2-Komplexes aus *Listeria monocytogenes*



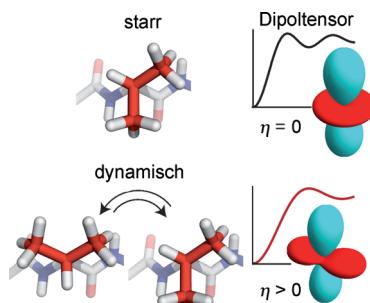
Die proteolytische ClpP-Maschinerie leistet in vielen Bakterien wichtige Aufgaben. Einige Organismen wie *L. monocytogenes* haben zwei uncharakterisierte ClpP-Isoformen. Vibralacton diente hier als Hilfsmittel, um die Aktivität und Anordnung der ClpP1- und ClpP2-Untereinheiten in

einem heterooligomeren Komplex aufzuklären. Elektronenmikroskopische Bilder offenbarten, dass der tetradecamere Aufbau aus zwei aufeinanderliegenden homoheptameren ClpP1- und ClpP2-Ringen besteht.

Protein-NMR-Spektroskopie

P. Schanda, M. Huber, J. Boisbouvier,
B. H. Meier,* M. Ernst* — **11198–11202**

Asymmetrische dipolare Kopplungen aus Festkörper-NMR-Messungen geben Einblick in die Bewegung von Seitenketten in Proteinen



Asymmetrische Bewegung: Werte für dipolare Kopplungstensoren aus Festkörper-NMR-Messungen geben Einblick in die Dynamik von Proteinen. Auch die bislang unbeachtete Asymmetrie des dipolaren Kopplungstensors liefert wertvolle Informationen über die Asymmetrie einer Bewegung, mit deren Hilfe solche Tensoren erstmals direkt und ortsaufgelöst gemessen werden konnten. Wichtige Bewegungen wie Rotamersprünge lassen sich nun im Festkörper direkt detektieren.

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)

Wer? Was? Wo? Angewandte Chemie

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

Service

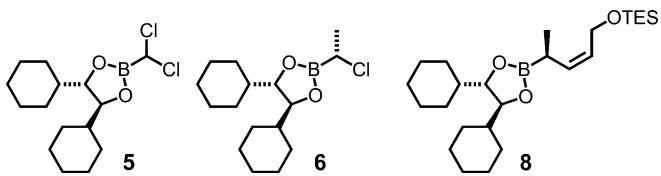
Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten — **10946–10948**

Stellenanzeigen — **10969**

Vorschau — **11203**

Berichtigung

Die absoluten Konfigurationen der Verbindungen **5**, **6** und **8** wurden in Schema 2 dieser Zuschrift nicht korrekt abgebildet. Die korrekten Strukturen sind hier gezeigt.



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

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

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

DOI 10.1002/ange.201103679

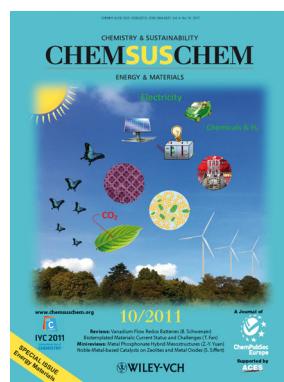
Weitere Informationen zu:



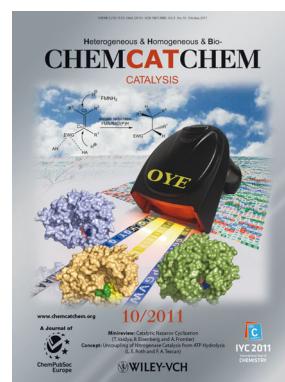
www.chemasianj.org



www.chemmedchem.org



www.chemsuschem.org



www.chemcatchem.org