



Die folgenden Zuschriften wurden von mindestens zwei Gutachtern als sehr wichtig (very important papers) eingestuft und sind in Kürze unter 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

J. Bacsá, F. Hanke, S. Hindley, R. Odra, G. R. Darling, A. C. Jones, A. Steiner*

The Solid-State Structures of Dimethylzinc and Diethylzinc

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

Catalytic Redox Reactions in the CO/N₂O System Mediated by the Bimetallic Oxide-Cluster Couple AlVO₃⁺/AlVO₄⁺

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 CO₂

X. Zhang, T. J. Emge, K. C. Hultsch*

Ein chiraler Phenoxyamin-Magnesium-Katalysator für die enantioselektive Hydroaminierung/Cyclisierung von Aminoalkenen und die intermolekulare Hydroaminierung von Vinylarenen

M. A. Newton,* M. Di Michiel, A. Kubacka, A. Iglesias-Juez, M. Fernández-García*

Observing Oxygen Storage and Release at Work under Cycling Redox Conditions: Synergies between Noble Metal and Oxide Promoter

H. Qin, P. Gao, F. Wang, L. Zhao, J. Zhu, A. Wang, T. Zhang, R. Wu,* H. Zou*

Highly Efficient Extraction of Serum Peptides by Ordered Mesoporous Carbon



„Sollte ich im Lotto gewinnen, könnte ich endlich aufhören, Forschungsanträge zu schreiben!“

Meiner Meinung nach bedeutet das Wort

„Wissenschaftler“ Entdecker...“

Dies und mehr von und über Michel R. Gagné finden Sie auf Seite 11482.

Autoren-Profil

Michel R. Gagné _____ 11482



C. R. Bertozzi



R. Metternich



J. A. Rogers

Nachrichten

Kavli-Vorlesung:

C. R. Bertozzi _____ 11483

Forschungsleiter bei Roche:

R. Metternich _____ 11483

Lemelson-MIT-Preis:

J. A. Rogers _____ 11483

Hans Wynberg (1922–2011)

Nachrufe

B. Feringa, B. Meijer _____ 11484

Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry

Christian Reichardt, Thomas Welton

Bücher

rezensiert von R. Giernoth _____ 11485

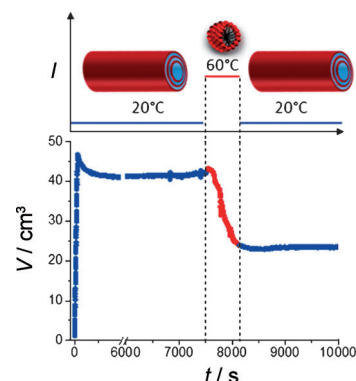
Highlights

Schäume

A. Carl, R. von Klitzing* — 11486–11488

Schaltbare Schäume: Perspektiven für funktionalisierte Verbundmaterialien

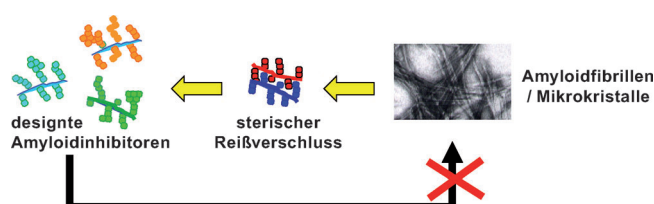
Schaumschlägereien: Schäume eignen sich wegen ihres großen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses gut z. B. zur Dekontaminierung von Oberflächen. Hierfür ist eine Schaltbarkeit der Schaumstabilität wünschenswert. In einer neuen Arbeit wurden nun Fettsäureaggregate vorgestellt, deren Stabilität durch einen äußeren Reiz beeinflussbar ist. Das Bild zeigt die Entwicklung der supramolekularen Anordnung der Fettsäureaggregate (oben) sowie die des Schaumvolumens mit der Temperatur und Zeit (unten).



Amyloidinhibitoren

A. Kapurniotu* — 11489–11491

Terminierung des Amyloid-Reißverschlusses durch Design



Ein potenziell allgemeingültiger, computergestützter Ansatz zum Entwurf von Peptidinhibitoren der Proteinaggregation zu Amyloidfibrillen wurde entwickelt. Die Methode nutzt als Template die atomaren Strukturen der „sterischen Reißverschlüsse“, die von kurzen, Fibrillen bildenden

Segmenten der amyloidogenen Proteine gebildet werden (siehe Schema). Die Validität des Ansatzes wird am Design von Inhibitoren der Amyloidbildung, die mit Alzheimer oder HIV zusammenhängt, demonstriert.

Kurzaufsätze

Niedermolekulare Sonden

C. A. Olsen, A. S. Kristensen, K. Strømgaard* — 11492–11508

Niedermolekulare Verbindungen aus Spinnen als chemische Sensoren



Ein verworrenes Geflecht: Semiochemikalien und Acylpolyamin-Toxine aus Spinnen (siehe Bilder) sind einzigartige biologische Sensoren und können auch als potenzielle Therapeutika betrachtet

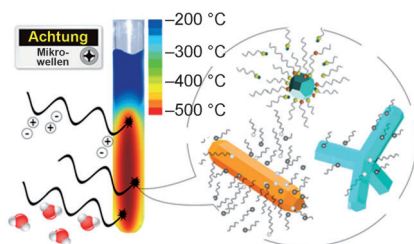
werden. Der Kurzaufsatz gibt einen Überblick über den aktuellen Forschungsstand bei diesen interessanten niedermolekularen Verbindungen.

Aufsätze

Mikrowellenchemie

M. Baghbanzadeh, L. Carbone,
P. D. Cozzoli,*
C. O. Kappe* _____ 11510–11561

Mikrowellen-unterstützte Synthese von
kolloidalen anorganischen Nanokristallen



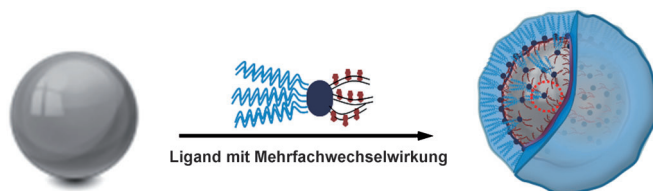
Die direkte effiziente Volumenerhitzung durch Mikrowellenbestrahlung ermöglicht es, kolloidale Nanokristalle in einem Bruchteil der mit konventionellen Heiztechniken benötigten Zeit zu erzeugen. Die Vorteile dieser Heizmethode liegen nicht nur in einer ausgezeichneten Kontrolle der Reaktionstemperatur und somit einer besseren Steuerungsmöglichkeit und Reproduzierbarkeit, sondern auch in der Möglichkeit zur Herstellung höherwertiger Nanokristalle.

Zuschriften

Nanopartikel

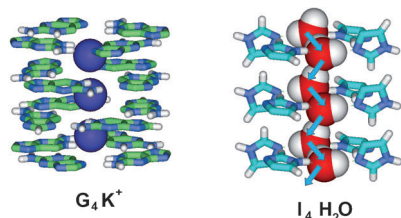
D. Ling, W. Park, Y. I. Park, N. Lee, F. Li,
C. Song, S.-G. Yang, S. H. Choi, K. Na,*
T. Hyeon* _____ 11562–11567

Multiple-Interaction Ligands Inspired by
Mussel Adhesive Protein: Synthesis of
Highly Stable and Biocompatible
Nanoparticles



Fest verklebt: Ein auf Poly(L-3,4-dihydroxyphenylalanin) basierender Ligand verwandelt hydrophobe Nanopartikel in hydrophile und biokompatible Spezies. Nanopartikel, die mit diesem Liganden funktionalisiert wurden (siehe Bild), sind

hoch stabil in wässrigen Lösungen. Eine erfolgreiche Anwendung funktionalisierter Fe_3O_4 -Nanopartikel in der In-vivo-Tomographie bestätigt die Eignung für biomedizinische Anwendungen.



Dipolare Wasserdrähte stabilisieren Quartetts von Ureidoimidazolverbindungen (I-Quartetts) in einer Weise, die an die Stabilisierung von Guanin(G)-Quartetts durch Kationentemplate erinnert (siehe Bild).

Wasserkanäle

Y. Le Duc, M. Michau, A. Gilles, V. Gence,
Y.-M. Legrand, A. van der Lee, S. Tingry,
M. Barboiu* _____ 11568–11574

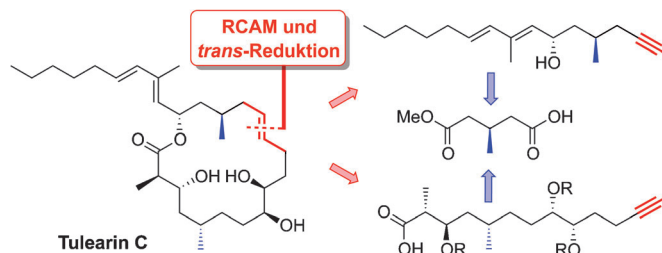
Imidazole-Quartet Water and Proton
Dipolar Channels

Naturstoffe

K. Lehr, R. Mariz, L. Leseurre, B. Gabor,
A. Fürstner* 11575–11579



Total Synthesis of Tulearin C



Es bleibt in der Familie: Die Alkinmetathese wird zwar immer der „kleine Bruder“ der Alkenmetathese sein, ermöglicht aber die Lösung von Problemen, die derzeit noch jenseits der Möglichkeiten des berühmteren Verwandten sind. Ein

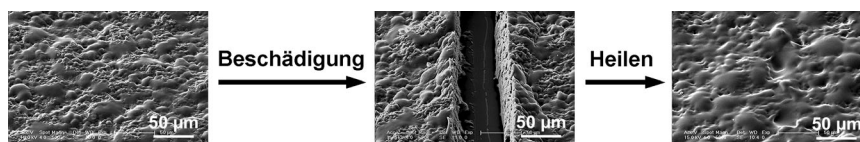
Beispiel sind die Tulearin-Macrolide, die allein durch Alkin-Ringschlussmetathese (RCAM) und *trans*-Reduktion in Gegenwart der neuesten Generation von Alkinmetathesekatalysatoren selektiv aufgebaut werden konnten.

„Intelligente“ Materialien

X. Wang, F. Liu, X. Zheng,
J. Sun* 11580–11583



Water-Enabled Self-Healing of
Polyelectrolyte Multilayer Coatings



Heilt euch selbst! Durch schichtweisen Aufbau erzeugte mehrschichtige Polyelektrolytüberzüge, die unter Umgebungsbedingungen mechanisch robust sind, können selbständig über zehn Mikrometer tiefe und breite Schnitte in

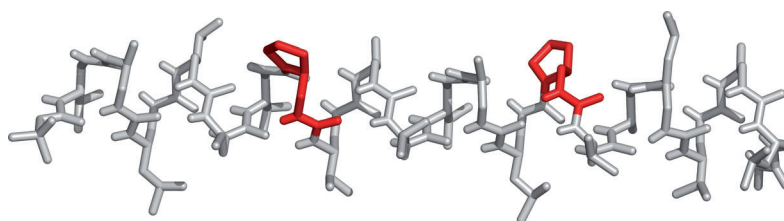
ihrer Struktur reparieren, wenn sie in Wasser eingelegt oder mit Wasser besprüht werden. Diese Selbstheilungsfunktion erwächst aus der hohen Fließfähigkeit der Überzüge in Wasser.

Helicale Strukturen

J. Fremaux, L. Fischer, T. Arbogast,
B. Kauffmann,
G. Guichard* 11584–11587

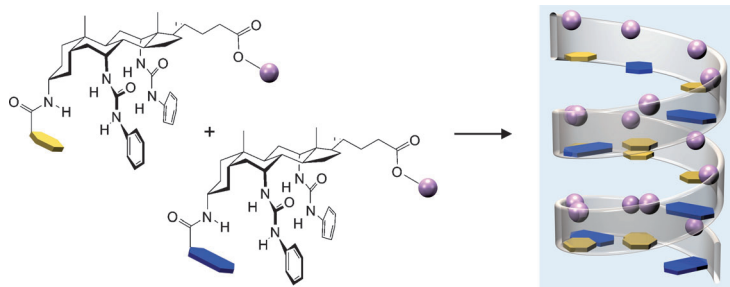


Condensation Approach to Aliphatic
Oligourea Foldamers: Helices with *N*-(Pyrrolidin-2-ylmethyl)ureido Junctions



Eine einfache Kupplungsstrategie führt effizient zu aliphatischen Oligoharnstoff-Foldameren. Kristallstrukturanalysen belegen, dass die Pyrrolidin-Einheiten (rot; siehe Bild) die Faltung der Oligoharnstoff-Helices nicht beeinträchtigen.

Die modulare Strategie öffnet einen Zugang zu langen Helixstrukturen mit nicht benachbarten Pyrrolidin-Einheiten, etwa in der Synthese einer ungefähr 40 Å langen Helix.



Kristall-Tuning: Organische Moleküle können bevorzugt mit Molekülen der eigenen Sorte kristallisieren, was eine Feinabstimmung der Kristalleigenschaften durch Dotierung oder Vermischung verhindert. Nanoporöse Steroide (siehe Bild) bilden eine Ausnahme, weil sie in

ihren Kanälen verschiedene Endgruppen (angedeutet durch Sechsecke und Kugeln) beherbergen können. Sie können in beliebigem Verhältnis kokristallisiert werden und liefern eine breite Spanne von chiralen, potenziell porösen kristallinen Materialien.

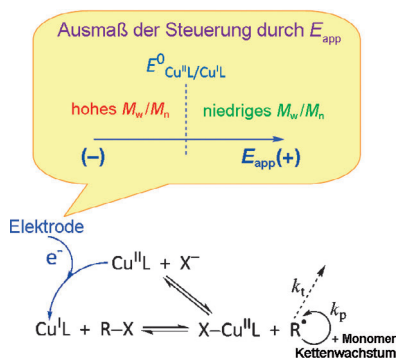
Kristall-Engineering

R. Natarajan, G. Magro, L. N. Bridgland, A. Sirikulajorn, S. Narayanan, L. E. Ryan, M. F. Haddow, A. G. Orpen, J. P. H. Charmant, A. J. Hudson, A. P. Davis* — 11588 – 11592

Nanoporous Organic Alloys



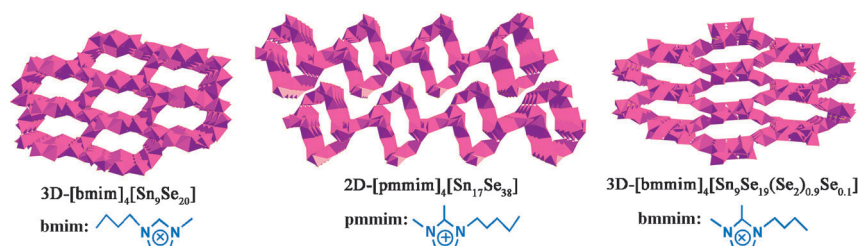
Besser im Griff: Bei der elektrochemisch vermittelten radikalischen Atomtransferpolymerisation (ATRP) lässt sich über die Variation eines angelegten Potentials, E_{app} , die Gesamtgeschwindigkeit einfach modulieren und die Polymerisation steuern (siehe Bild). Diese Methode wurde in der ATRP von Oligoethylenglycol-methyl-ethermethacrylat (OEOMA₄₇₅) unter Cu/Tris(2-pyridylmethyl)amin-Katalyse in wässrigem Medium eingesetzt.



Atomtransferpolymerisation

N. Bortolamei, A. A. Isse, A. J. D. Magenau, A. Gennaro*, K. Matyjaszewski* — 11593 – 11596

Controlled Aqueous Atom Transfer Radical Polymerization with Electrochemical Generation of the Active Catalyst



Auf das Kation zugeschnitten: Kristalline Selenidostannate können in flüssigkristallinen Imidazoliumsalzen unter Zusatz einer kleinen Menge an Hydrazin-Monohydrat synthetisiert werden (siehe

Schema). Die Produkte – die ersten Chalkogenide mit offenem Gerüst, deren Strukturbildung durch Imidazoliumionen gesteuert wird – sind mit herkömmlichen Methoden nicht zugänglich.

Ionische Flüssigkeiten

J.-R. Li, Z.-L. Xie, X.-W. He, L.-H. Li, X.-Y. Huang* — 11597 – 11601

Crystalline Open-Framework Selenidostannates Synthesized in Ionic Liquids



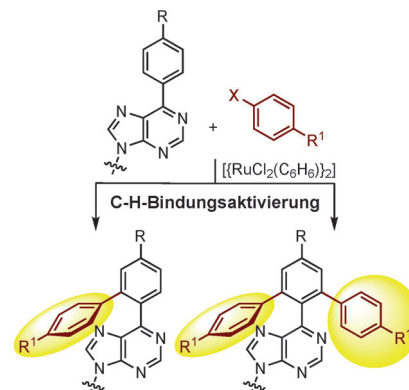
C-H-Bindungsaktivierung

M. K. Lakshman,* A. C. Deb,
R. R. Chamala, P. Pradhan,
R. Pratap _____ **11602–11606**



Direct Arylation of 6-Phenylpurine and
6-Arylpurine Nucleosides by Ruthenium-
Catalyzed C–H Bond Activation

Einfach oder doppelt aryliert? Die Titelreaktion ergibt hauptsächlich die Monoarylierungsprodukte, meist zusammen mit unterschiedlichen Mengen an Diarylierungsprodukt (siehe Schema). Unter den optimierten Reaktionsbedingungen waren Aryliodide wie auch -bromide reaktiv. Die N-Atome im Purin und O-Atome im Saccharid erwiesen sich als unproblematisch für diese Umwandlungen.



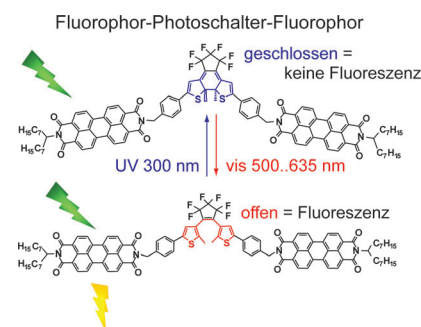
Organische optische Transistoren

M. Pärs, C. C. Hofmann, K. Willinger,
P. Bauer, M. Thelakkat,
J. Köhler* _____ **11607–11610**



An Organic Optical Transistor Operated
under Ambient Conditions

Aller guten Dinge sind drei: Die Hauptmerkmale eines optischen Transistors (Steuerung und Verstärkung) werden anhand der photophysikalischen Eigenschaften einer molekularen Triade gezeigt (siehe Bild). Zwei Bausteine der Triade sind hocheffiziente Fluorophore, wohingegen der dritte Baustein ein photochromes Molekül ist, das durch Licht reversibel von einer bistabilen Form in die andere umgewandelt werden kann.



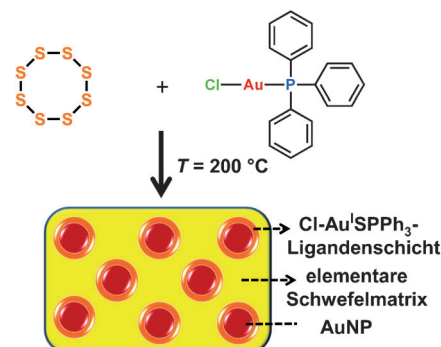
Schwefelchemie

W. J. Chung, A. G. Simmonds, J. J. Griebel,
E. T. Kim, H. S. Suh, I.-B. Shim,
R. S. Glass, D. A. Loy, P. Theato,
Y.-E. Sung, K. Char,
J. Pyun* _____ **11611–11614**



Elemental Sulfur as a Reactive Medium for
Gold Nanoparticles and Nanocomposite
Materials

Schwefelgelb: Elementarer Schwefel wird als unkonventionelles Medium für die Synthese und Stabilisierung von kolloidalem Gold genutzt. In diesem System erfüllt Schwefel viele Funktionen, wie die Sulfurierung von PPh₃ und die Solubilisierung und Reduktion von Au^I-Vorstufen zu Au-Nanopartikeln (NPs; siehe Bild). Die Vulkanisation von Au-haltigen Schwefeldispersionen erfordert vernetzte Nanokomposite, die mit TEM, XRD, XPS und Raman-Spektroskopie nachgewiesen wurden.

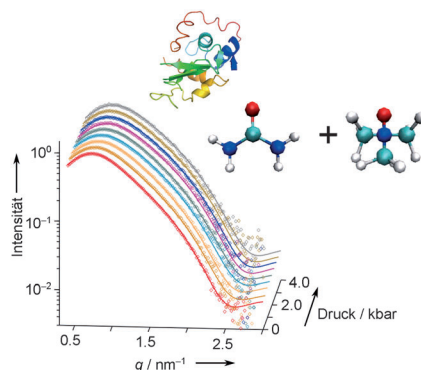


Proteine

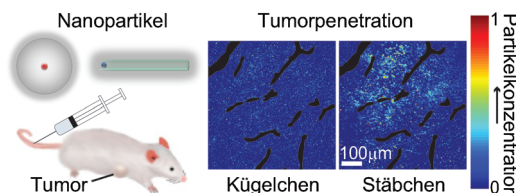
M. A. Schroer, Y. Zhai, D. C. F. Wieland,
C. J. Sahle, J. Nase, M. Paulus, M. Tolan,
R. Winter* _____ **11615–11618**



Exploring the Piezophilic Behavior of
Natural Cosolvent Mixtures



Meeresorganismen haben einen Mechanismus entwickelt, bei dem Trimethylammonium-*N*-oxid (TMAO) genutzt wird, um der schädlichen Wirkung von Harnstoff entgegenzuwirken. Die Wirkung von Druck auf die Struktur und das intermolekulare Wechselwirkungspotenzial von Lysozym in Harnstoff- und TMAO-haltigen Lösungen wurden untersucht (siehe Bild). Die Beobachtungen erklären den bei Tiefseeorganismen beobachteten kompensatorischen Effekt von Harnstoff-TMAO-Lösungen.



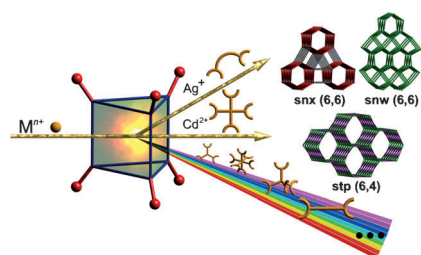
Formabhängig: Bei fluoreszierenden Quantenpunkt-Nanokügelchen und -stäbchen mit identischen hydrodynamischen Größen und Oberflächeneigenschaften, aber unterschiedlichen Aspekt-

verhältnissen zeigen bei der In-vivo-Echtzeitbildgebung von Brustkrebstumoren die Nanostäbchen eine schnellere Verteilung als Nanokügelchen vergleichbarer Plasmahalbwertszeit.

Bildgebungsagentien

V. P. Chauhan, Z. Popović, O. Chen, J. Cui, D. Fukumura, M. G. Bawendi,*
R. K. Jain* 11619–11622

Fluorescent Nanorods and Nanospheres for Real-Time In Vivo Probing of Nanoparticle Shape-Dependent Tumor Penetration



In einem zweistufigen Prozess wurden zuerst trigonal-prismatische molekulare Primärbausteine $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{isonic})_6]^+$ (tp-PMBB-1) aufgebaut, die dann durch lineare Brücken oder quadratisch-planare Knoten zu drei neuartigen, hoch geladenen kationischen Metall-organischen Materialien (MOMs) mit **snx**-, **snw**- und **stp**-Topologie verknüpft wurden.

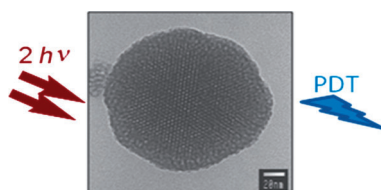
Kristall-Engineering

A. Schoedel, L. Wojtas, S. P. Kelley, R. D. Rogers, M. Eddaoudi, M. J. Zaworotko* 11623–11626

Network Diversity through Decoration of Trigonal-Prismatic Nodes: Two-Step Crystal Engineering of Cationic Metal–Organic Materials



Bei Zweiphotonenanregung im Nahinfrarot schrumpfen hoch funktionalisierte mesoporöse Siliciumdioxid-Nanopartikel Tumoren beträchtlich, bei Tageslichtbestrahlung sind sie hingegen ungiftig. Die Nanopartikel führten bei In-vivo-Versuchen zur photodynamischen Therapie (PDT) mit Zweiphotonenanregung an athymischen Mäusen mit Fremdtumoren zu einem Rückgang der Tumorgroße um 70% nach einer einzigen Behandlung.



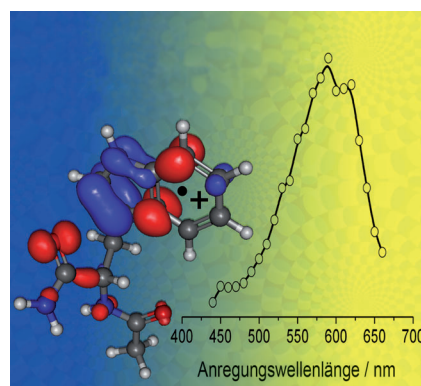
Photodynamische Therapie

M. Gary-Bobo, Y. Mir, C. Rouxel, D. Brevet, I. Basile, M. Maynadier, O. Vaillant, O. Mongin, M. Blanchard-Desce,* A. Morère, M. Garcia,* J.-O. Durand,* L. Raehm 11627–11631

Mannose-Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles for Efficient Two-Photon Photodynamic Therapy of Solid Tumors



Gelbstich: Die in isolierten Polypeptiden vorkommende kanonische Form des kationischen Tryptophan-Radikals zeigt eine charakteristische Absorption im gelben Spektralbereich, während die neutrale Form des Radikals im Blauen absorbiert (siehe Bild). Die Absorptionsmessungen wurden durch Schwingungsspektroskopie (IRMPD), zeitabhängige DFT-Rechnungen und störungstheoretische Untersuchungen ergänzt.



Proteinradikale

B. Bellina, I. Compagnon,* S. Houver, P. Maître, A.-R. Allouche, R. Antoine, P. Dugourd 11632–11634

Spectroscopic Signatures of Peptides Containing Tryptophan Radical Cations

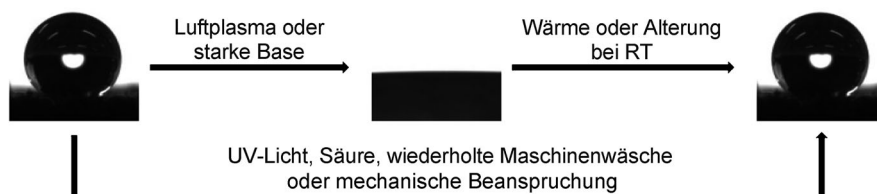


Textilbeschichtungen

H. Wang, Y. Xue, J. Ding, L. Feng, X. Wang, T. Lin* — 11635–11638



Durable, Self-Healing Superhydrophobic and Superoleophobic Surfaces from Fluorinated-Decyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Hydrolyzed Fluorinated Alkyl Silane

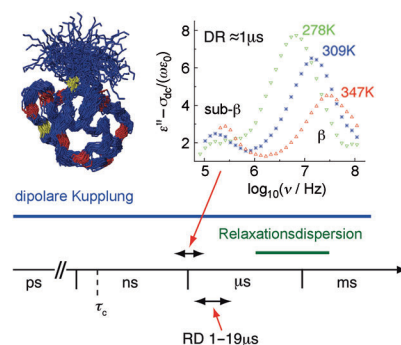


Aus einer homogenen Mischung polyedrischer oligomerer Silsesquioxane mit fluorierten Decylsubstituenten und hydrolysierten fluorierten Alkylsilanen wurde eine Textilbeschichtung hergestellt, die eine bemerkenswerte selbstheilende

Superhydrophobie und Superoleophobie zeigt und gegen UV-Licht, Säure, wiederholte Maschinenwäsche und mechanische Beanspruchung sehr beständig ist (siehe Bild).

Proteindynamik

D. Ban, M. Funk, R. Gulich, D. Egger, T. M. Sabo, K. F. A. Walter, R. B. Fenwick, K. Giller, F. Pichierri, B. L. de Groot, O. F. Lange, H. Grubmüller, X. Salvatella, M. Wolf, A. Loidl, R. Kree,* S. Becker, N.-A. Lakomek,* D. Lee,* P. Lunkenheimer,* C. Griesinger* — 11639–11642



Mit vereinten Kräften: Die Lebensdauer der Umwandlung von Grundzuständen eines Proteinensembles konnte nur in einem Zeitfenster, das von 4 ns bis 50 μ s reichte, bestimmt werden. Durch Kombination temperaturabhängiger kernmagnetischer Relaxationsdispersionsexperimente (RD) und dielektrischer Relaxationsspektroskopie (DR) in Lösung wurde bei 309 K für die Lebensdauer nun ein Wert von $(10 \pm 9) \mu$ s bestimmt.



Kinetics of Conformational Sampling in Ubiquitin

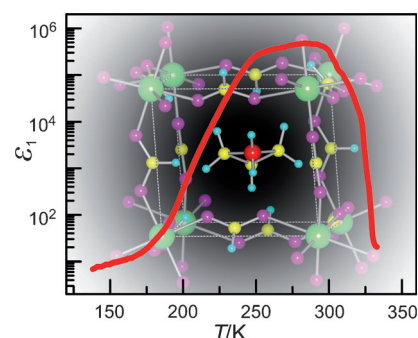
Dielektrische Eigenschaften

B. Zhou, Y. Imai, A. Kobayashi,* Z.-M. Wang, H. Kobayashi* — 11643–11647



Giant Dielectric Anomaly of a Metal–Organic Perovskite with Four-Membered Ring Ammonium Cations

Ungewöhnliche Kationen: Ein Metallorganischer Perowskit mit Azetidinium-Kationen (siehe Struktur) zeigt ein sehr breites und beispiellos starkes dielektrisches Signal nahe 280 K. Eine Faltbewegung der viergliedrigen cyclischen Ammoniumionen könnte entscheidend zum Wechsel der Gittersymmetrie und zu der außergewöhnlichen dielektrischen Anomalie beitragen.

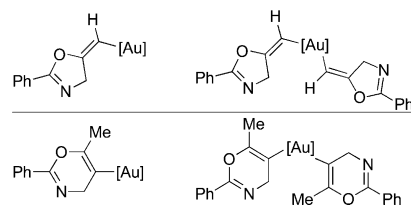


Reaktive Zwischenstufen

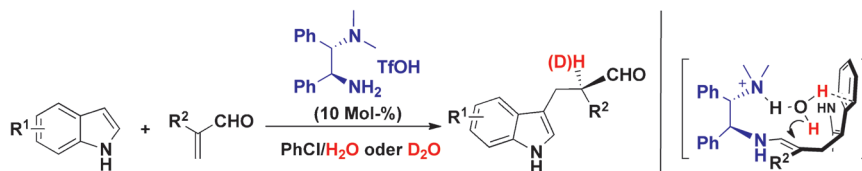
O. A. Egorova, H. Seo, Y. Kim, D. Moon, Y. M. Rhee, K. H. Ahn* — 11648–11652



Characterization of Vinylgold Intermediates: Gold-Mediated Cyclization of Acetylenic Amides



Alleine oder zu zweit: Mono- und Divinylgold-Komplexe (siehe Schema), wichtige Zwischenstufen in der goldvermittelten Cyclisierung von *N*-(Propargyl)benzamidinen, wurden NMR-spektroskopisch und röntgenkristallographisch charakterisiert. Monovinylgold-Intermediate werden in Acetonitril durch das Substrat protodesauriert, und in wässrigen Medien entstehen oxidierte Produkte. Divinylgold-Spezies erzeugen über reduktive Eliminierungen die entsprechenden Dimerisierungsprodukte.



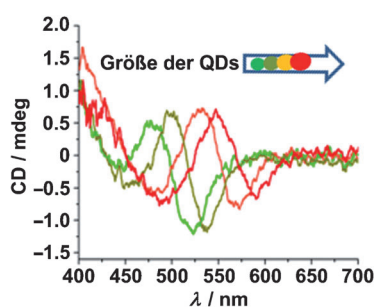
Ein chirales Diamin katalysiert asymmetrische Friedel-Crafts-Reaktionen über die enantioselective Protonierung eines Enamins. Dieser Prozess verknüpft eine Reihe von α -substituierten Acroleinen und Indolen in hohen Ausbeuten und mit

Enantioselectivitäten bis 94 % *ee*. Eine O-H/ π -Wechselwirkung zwischen H₂O und dem Indolring spielt im Übergangszustand eine wichtige Rolle (siehe Schema).

Asymmetrische Katalyse

N. Fu, L. Zhang, J. Li, S. Luo,*
J.-P. Cheng — 11653 – 11657

Chiral Primary Amine Catalyzed
Enantioselective Protonation via an
Enamine Intermediate

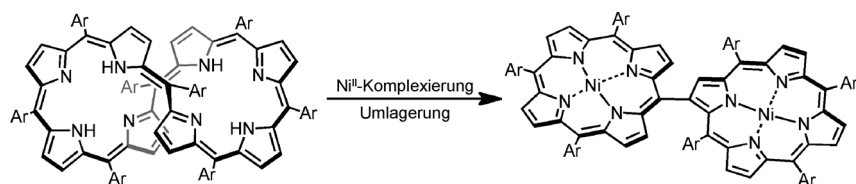


CD für QD: Durch chirale Biomoleküle stabilisierte CdTe- oder CdSe-Quantenpunkte (QDs) zeigen einen charakteristischen größenabhängigen Circular-dichroismus (CD) im sichtbaren Spektralbereich. Rechnungen zufolge entsteht dieser CD aus der schwachen optischen Aktivität der Biomoleküle, kombiniert mit einer großen Verstärkung infolge der starken Absorption der QDs.

Chirale Quantenpunkte

Y. Zhou, Z. Zhu, W. Huang, W. Liu, S. Wu,
X. Liu, Y. Gao, W. Zhang,*
Z. Tang* — 11658 – 11661

Optical Coupling Between Chiral
Biomolecules and Semiconductor
Nanoparticles: Size-Dependent Circular
Dichroism Absorption



Nickel verändert: Ein Dinickel(II)-Komplex mit Achterform und seine Gerüstumlagerungsprodukte – darunter ein Produkt mit geöffnetem Pyrrolring, ein direkt meso- β -verbrücktes Diporphyrin (siehe Schema) und das Produkt einer

desarylierenden Oxygenierung – entstehen in mittleren Ausbeuten bei der Komplexierung von [36]Octaphyrin-(1.1.1.1.1.1.1.1) mit Nickel(II) in Acetonitril.

Porphyrinoide

Y. Tanaka, H. Mori, T. Koide, H. Yorimitsu,
N. Aratani, A. Osuka* — 11662 – 11666

Rearrangements of a [36]Octaphyrin
Triggered by Nickel(II) Metalation:
Metamorphosis to a Directly meso- β -
Linked Diporphyrin



Syntheseäquivalente: 1-Alkenylboronate können die Rolle eines Allylierungsreagens einnehmen. Ihre Reaktion mit Aldehyden in Gegenwart eines kationischen Rhodium(I)/dppm-Katalysators führt

hoch diastereoselektiv zu *anti*-konfigurierten Homoallylalkoholen (siehe Schema; Bpin = 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl).

Allylierungen

H. Shimizu, T. Igarashi, T. Miura,
M. Murakami* — 11667 – 11671

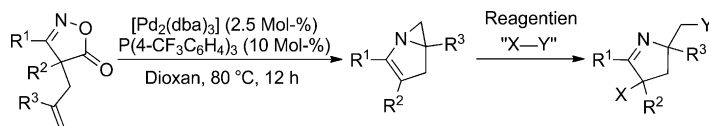
Rhodium-Catalyzed Reaction of
1-Alkenylboronates with Aldehydes
Leading to Allylation Products

Synthesemethoden

K. Okamoto, T. Oda, S. Kohigashi,
K. Ohe* 11672–11675



Palladium-Catalyzed Decarboxylative
Intramolecular Aziridination from
4*H*-Isoxazol-5-ones Leading to
1-Azabicyclo[3.1.0]hex-2-enes



Eine decarboxylierende intramolekulare
Aziridinierung von 4*H*-Isoxazol-5-onen
mit Alkenresten in Gegenwart eines Pal-
ladium-Phosphan-Katalysators liefert 1-
Azabicyclo[3.1.0]hex-2-ene in moderaten

bis hohen Ausbeuten (siehe Schema;
dba = Dibenzylidenacetone). Die N-anel-
lierten bicyclischen Aziridine reagieren
leicht mit verschiedenen Reagentien unter
Ringöffnung zu Pyrrolinderivaten.

DOI: 10.1002/ange.201107347

Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

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

Sprengstoffe interessierten damals offenbar sehr, denn einem Beitrag von Lothar Wöhler in Heft 44 über die Initialzündung folgte in Heft 47 einer von M. Neumann über brennbare Sprengstoffe. Das sind Verbindungen, in denen alle wesentlichen Elemente eines Sprengstoffs – O, C, H, N – vorliegen, die aber häufig unter normalen Verhältnissen einen recht harmlosen Charakter haben. Ihre Verwendung als Sprengstoffe wurde erst durch die Entwicklung der Sprengkapsel möglich.

Ein weiterer Beitrag widmet sich unter dem Titel „Papier und Hygiene“ dem Einsatz von Papieren in der Ernährung, der Hautpflege, der Kleidung, der Wohnung und der Krankenpflege. Manches Beispiel klingt heute sehr sonderbar, z. B. Kochen in Papier, das damals vor

allem in England propagiert wurde, die ebenfalls erwähnten wasserdichten Trinkbecher dagegen wirken wie frühe Vorgänger der heute allorts verwendeten Pappbecher.

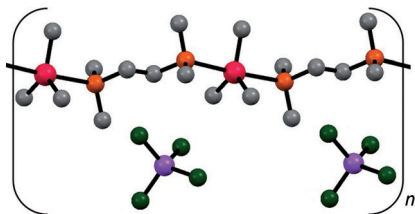
[Lesen Sie mehr in Heft 47/1911](#)

Detaillierte technische Zeichnungen illustrieren den Beitrag von Dipl.-Ing. W. Rodenhauser über die unterschiedlichen Arten von Lichtbogen- und Induktionsöfen, die in der Stahlerzeugung genutzt werden, ihre Vorteile gegenüber älteren Schmelzeinrichtungen und ihre Anwendungsgebiete sowie die Verwendbarkeit des mit ihnen erzeugten Stahls. Das zweite Hauptthema waren gerichtliche

und patentrechtliche Entscheidungen sowie Gesetze und Verordnungen zu Themen des gewerblichen Rechtsschutzes im 2. Halbjahr 1910.

Bei den Personal- und Hochschulnachrichten wird deutlich, dass die Globalisierung in den Wissenschaften schon lange vor der Erfindung dieses Begriffs ein Thema war: Sechs US-Universitäten haben einen Austausch von Professoren mit japanischen Hochschulen vereinbart, und die Königliche Bayerische Akademie der Wissenschaften ernannte unter anderem W. H. Perkin und E. Rutherford zu korrespondierenden Mitgliedern.

[Lesen Sie mehr in Heft 48/1911](#)

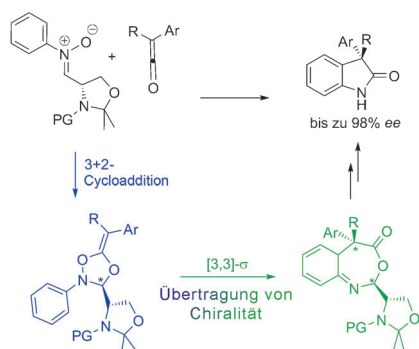


Seltene Beispiele für P-Sn-Kationen (siehe Struktur; violett Al, grau C, grün Cl, orange P, rot Sn) bilden sich bei Reaktionen von Me_3P oder $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ mit Me_3SnCl oder $n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ in Gegenwart eines Halogenid abstrahierenden Agens. Die Vielseitigkeit der Reaktionen, Strukturen und Bindungsarrangements ist vielversprechend für die Entwicklung einer reichhaltigen P-Sn-Chemie, indem die Koordinationschemie zur P-Sn-Bindungs-bildung genutzt wird.

Phosphor-Zinn-Verbindungen

E. MacDonald, L. Doyle, N. Burford,*
U. Werner-Zwanziger,
A. Decken _____ **11676–11679**

Stannylphosphonium Cations



Eine neue pericyclische Kaskade für die auxiliargesteuerte asymmetrische Synthese von 3,3-disubstituierten Oxindolen ausgehend von Nitronen und Ketenen wird vorgestellt. Die bemerkenswerte acyclische stereochemische 1,6-Induktion kann mit einer stereoselektiven 3+2-Cycloaddition und der Übertragung von Chiralität durch eine hetero-[3,3]-sigmatrope Umlagerung erklärt werden (siehe Bild; PG = Schutzgruppe).

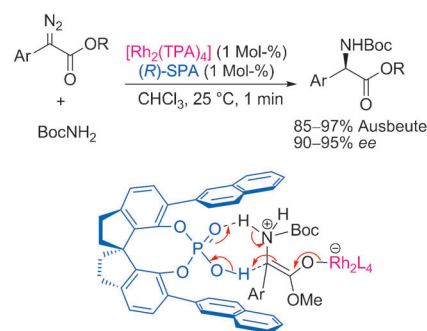
Pericyclische Kaskaden

N. Çelebi-Ölçüm, Y.-h. Lam, E. Richmond,
K. B. Ling, A. D. Smith,*
K. N. Houk* _____ **11680–11684**

Pericyclic Cascade with Chirality Transfer: Reaction Pathway and Origin of Enantioselectivity of the Hetero-Claisen Approach to Oxindoles



Achirale Dirhodium(II)-Carboxylate und spirocyclische chirale Phosphorsäuren (SPA) kooperieren in hoch enantioselektiven N-H-Insertionen, die hohe Ausbeuten liefern und schon in Gegenwart geringer Katalysatormengen schnell verlaufen (siehe Schema; Boc = *tert*-Butyloxycarbonyl, TPA = Triphenylacetyl). Ein SPA-vermittelter asymmetrischer Protonentransfer wird als chiralitätsinduzierender Schritt vorgeschlagen.



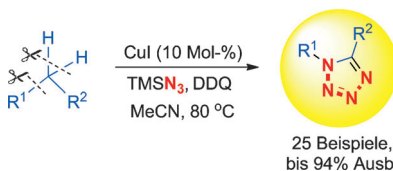
Asymmetrische Katalyse

B. Xu, S.-F. Zhu,* X.-L. Xie, J.-J. Shen,
Q.-L. Zhou* _____ **11685–11688**

Asymmetric N–H Insertion Reaction Cooperatively Catalyzed by Rhodium and Chiral Spiro Phosphoric Acids



Aus einfachen Anfängen: Ein neuartiger Cu-vermittelter direkter Einbau von Stickstoff in einfache Kohlenwasserstoffe unter milden und neutralen Reaktionsbedingungen liefert effizient 1,5-disubstituierte Tetrazole über zwei $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{H}$ -Bindungsbrüche und einen C-C-Bindungsbruch (siehe Schema; TMS = Trimethylsilyl). Dies ist eine einzigartige Strategie zur Funktionalisierung einfacher, leicht erhältlicher Kohlenwasserstoffe.



Stickstoffheterocyclen

F. Chen, C. Qin, Y. Cui,
N. Jiao* _____ **11689–11693**

Implanting Nitrogen into Hydrocarbon Molecules through C–H and C–C Bond Cleavages: A Direct Approach to Tetrazoles

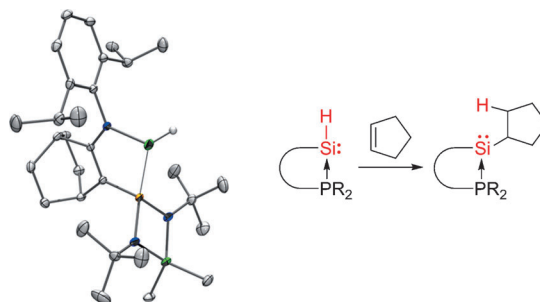


Hydrosilylierung

R. Rodriguez, D. Gau, Y. Contie, T. Kato,*
N. Saffon-Merceron,
A. Baceiredo* — 11694 – 11697



Synthesis of a Phosphine-Stabilized Silicon(II) Hydride and Its Addition to Olefins: A Catalyst-Free Hydrosilylation Reaction



Kein Katalysator nötig: Ein stabiles, isolierbares Silicium(II)-hydrid mit dreifach koordiniertem Si-Zentrum, stabilisiert durch einen Phosphanliganden, wurde synthetisiert und vollständig charakteri-

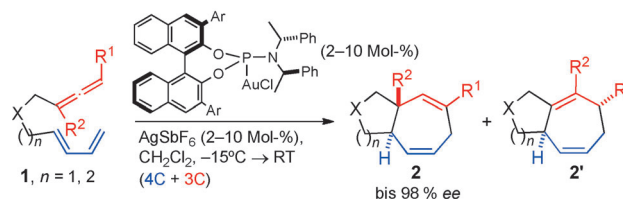
siert (siehe Struktur; Si grün, P gelb, N blau, C grau, H weiß). Dieses Siliciumhydrid addiert in einer neuartigen, katalysatorfreien Hydrosilylierung unter sehr milden Bedingungen an Olefine.

Enantioselektive Cycloaddition

I. Alonso, H. Faustino, F. López,*
J. L. Mascareñas* — 11698 – 11702



Enantioselective Gold(I)-Catalyzed Intramolecular (4+3) Cycloadditions of Allenedienes



Diene mit Allenresten (1) liefern in Gegenwart geeigneter chiraler Phosphoramidit/Gold(I)-Katalysatoren in einer intramolekularen und hoch enantioselektiven (4+3)-Cycloaddition präparativ

nützliche [5.3.0]- und [5.4.0]-anellierte Bicyclen **2** in guten Ausbeuten, unter vollständiger Diastereokontrolle und mit exzellenten Enantioselektivitäten (siehe Schema; Ar = 9-Anthracenyl).

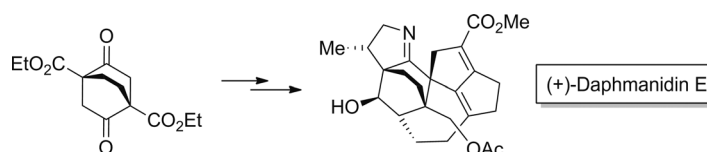


Naturstoffe

M. E. Weiss,
E. M. Carreira* — 11703 – 11707



Totalsynthese von (+)-Daphmanidin E



Von Ring zu Ring: Die erste Totalsynthese von (+)-Daphmanidin E gelang durch den effizienten Zugang zu einem enantiomerenreinen Bicyclo[2.2.2]octadion-Baustein und anschließende Ausarbeitung der Ringsysteme durch Anwendung zweier

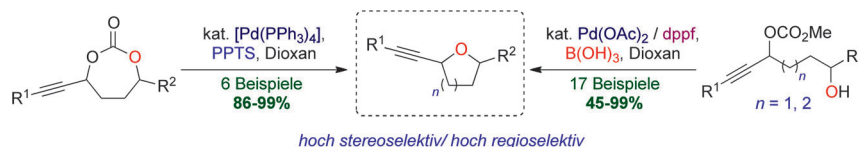
Claisen-Umlagerungen, eines Kupfer/Peptid-Komplexes zur Reagens-kontrollierten Einführung einer Methylgruppe, einer diastereoselektiven Hydroborierung und einer Cobalt-katalysierten Alkyl-Heck-Cyclisierung.

Sauerstoffheterocyclen

D. S. B. Daniels, A. L. Thompson,
E. A. Anderson* — 11708 – 11712

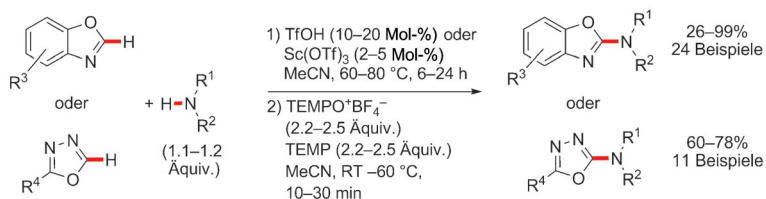


Palladium-katalysierte asymmetrische Synthese von 2-Alkynyl-substituierten Sauerstoffheterocyclen



Oxyacetylen: Zwei beispiellose Palladium-katalysierte Cyclisierungen von cyclischen und acyclischen Carbonaten führen zum Aufbau von 2-Alkynyltetrahydrofuranen und -tetrahydropyranen. Die Reaktionen verlaufen mit exzellenter Stereoselektivität für sowohl *syn*- als auch *anti*-disubstitu-

ierte Tetrahydrofurane und Tetrahydropyrane und mit ausgezeichneter Regioselektivität. Zusätzlich wird über eine zweifache Cyclisierung zum Aufbau von Bis-Tetrahydrofuranen berichtet, die mit vollständiger Stereoretention für alle Diastereomere erfolgt.



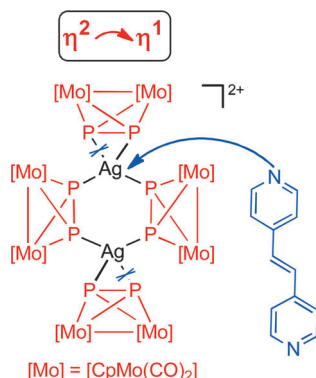
Keine Übergangsmetalle sind notwendig, um Benzoxazole und 1,3,4-Oxadiazole über eine formale direkte C(2)-Aminierung unter Verwendung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-*N*-oxoammonium-tetrafluorborat als organischem Oxidations-

mittel in pharmakologisch interessante, 2-aminierte Heterocyklen zu überführen (siehe Schema; TEMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, TfOH = Trifluormethansulfonsäure).

CH-Aminierung

S. Wertz, S. Kodama,
A. Studer* 11713–11717

Aminierung von Benzoxazolen und 1,3,4-Oxadiazolen mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-*N*-oxoammonium-tetrafluorborat als organischem Oxidationsmittel



Das flexible Koordinationsverhalten von P_n -Ligandkomplexen in Lösung wird zum Aufbau beispielloser Koordinationsnetzwerke genutzt. In Kombination mit ditopen organischen Linkereinheiten werden metallorganisch-organische Hybridverbindungen zugänglich. Abhängig von der Art der Metallzentren können Metallaparcyclophan-artige Strukturen und 1D- oder 2D-polymere Anordnungen erhalten werden.

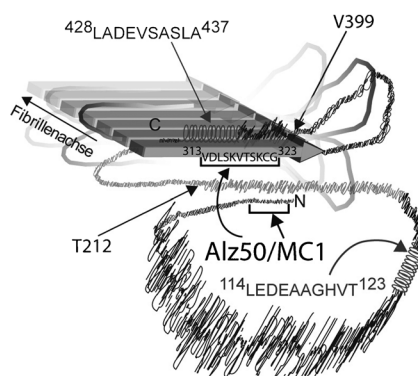
Hybridmaterialien

B. Attenberger, S. Welsch, M. Zabel,
E. V. Peresypkina,
M. Scheer* 11718–11722

Diphosphorkomplexe als Bausteine zum Design von phosphorhaltigen metallorganisch-organischen Hybridmaterialien



Einblicke in ein komplexes Netzwerk: Die dynamische Struktur des „ungeordneten Mantels“ („Fuzzy Coat“), N- und C-terminaler Abschnitte um den Kern des Tau-Filaments bestehend aus über 200 Aminosäuren, wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert (siehe Modell des Netzwerks langreichweitiger Wechselwirkungen). Die Ergebnisse liefern zudem Erkenntnisse über die Bindung von konformationsspezifischen Antikörpern an das Tau-Protein.



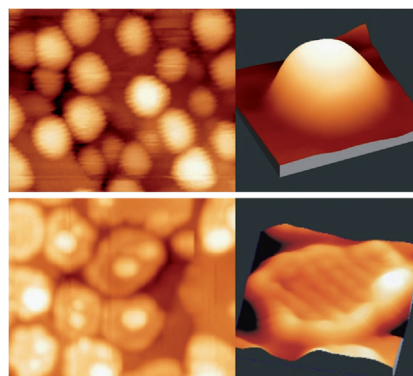
Alzheimerforschung

S. Bibow, M. D. Mukrasch,
S. Chinnathambi, J. Biernat, C. Griesinger,
E. Mandelkow,
M. Zweckstetter* 11723–11727

Die dynamische Struktur von Tau-Filamenten



Kleinste Mengen von Mo-Fremdatomen in einer CaO-Schicht beeinflussen das Wachstumsverhalten von Gold: Während sich auf dem unveränderten Film dreidimensionale Teilchen bilden (oberes STM-Bild), wachsen auf dem dotierten Oxid nur flache Inseln (unten). Die Veränderung der Partikelform wird auf einen Ladungstransfer aus den Mo-Fremdatomen in die Goldinseln zurückgeführt. STM-Messungen in Verbindung mit DFT-Rechnungen geben Einblicke in den Mechanismus.



Dotierung

X. Shao, S. Prada, L. Giordano,*
G. Pacchioni, N. Nilius,*
H.-J. Freund 11728–11731

Einstellung der Gleichgewichtsform metallischer Nanopartikel durch Dotierung des Oxidträgers

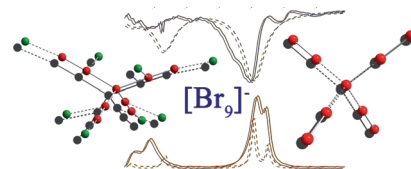
Polybromide

H. Haller, M. Ellwanger, A. Higelin,
S. Riedel* 11732–11736



Struktureller Beweis für ein höheres Polybromidmonoanion: Untersuchung von $[N(C_3H_7)][Br_9]$

Alle neuere: Erstmals wurde ein höheres Polybromidmonoanion vollständig charakterisiert. Das Nonabromidsalz $[NPr_4][Br_9]$ wurde IR- und Raman-spektroskopisch sowie röntgenographisch untersucht. Seine Eigenschaften (niedriger Schmelzpunkt und Dampfdruck) machen es zu einer ionischen Flüssigkeit. Darüber hinaus zeigt es eine überraschend hohe Leitfähigkeit bereits bei niedrigen Temperaturen, was eine mögliche Anwendung als Elektrolyt z.B. in Batterien nahelegt.

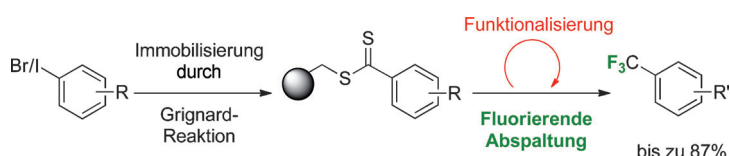


Trifluormethylierungen

M. Döbele, M. S. Wiehn,
S. Bräse* 11737–11739



Festphasensynthese trifluormethylierter Arene



Das Beste zum Schluss: In der ersten Methode zur Trifluormethylierung von immobilisierten Arenen werden zunächst Arylhalogenide über einen Dithioester-Linker an ein Merrifield-Harz angebunden und in verschiedenen Reaktionen, unter

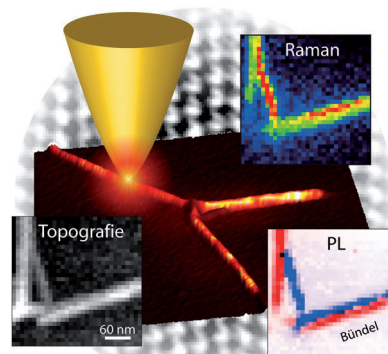
anderem übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungen, funktionalisiert. Der fluorisierende Abspaltungsschritt liefert die Trifluormethylarene in guten Ausbeuten und hohen Reinheiten.

Nanomaterialien

M. Böhmeler, Z. Wang, A. Myalitsin,
A. Mews, A. Hartschuh* 11740–11742

Optische Mikroskopie an CdSe-Nanodrähten mit Nanometerauflösung

Variationen auf engstem Raum: Hochaufgelöste Photolumineszenz(PL)- und Raman-Bilder von CdSe-Nanodrähten konnten mit spitzenverstärkter Nahfeld-Mikroskopie aufgenommen werden. Die optischen Eigenschaften der Nanodrähte können signifikant innerhalb weniger Nanometer variieren, was sich in lokalen Änderungen der PL-Intensität und -Energie widerspiegelt.



Hintergrundinformationen sind unter www.angewandte.de erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access)

Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?
... Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren,
Verkaufsrepräsentanten ...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa
sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65, Fax: 0 62 01 – 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften
der Angewandten _____ 11 478 – 11 480

Vorschau _____ 11 743

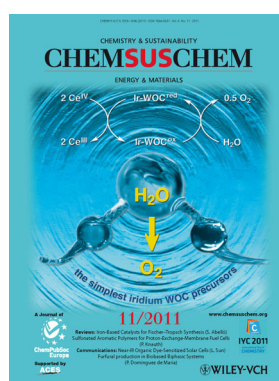
Weitere Informationen zu:



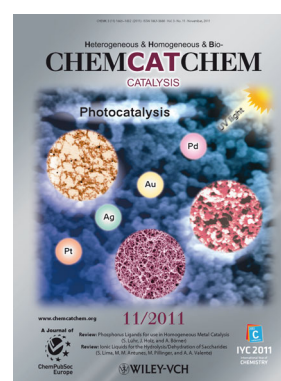
www.chemasianj.org



www.chemmedchem.org



www.chemsuschem.org



www.chemcatchem.org