



**Die folgenden Zuschriften wurden von mindestens zwei Gutachtern als sehr wichtig
(very important papers) eingestuft und sind in Kürze unter www.angewandte.de verfügbar:**

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

Editorial



Problemlöser und Denker

R. van Santen* 12012 – 12014

Autoren-Profile



„Ein guter Arbeitstag beginnt damit, Studenten mitteilen zu können, dass ihr Artikel gerade angenommen wurde, ganz besonders wenn es sich um die Angewandte Chemie handelt. Sollte ich im Lotto gewinnen, würde ich ein Penthouse in New York City mit einem fantastischen Blick auf die Wolkenkratzer und Gästezimmern kaufen, damit Familie, Freunde und Mitglieder meiner Arbeitsgruppe mich abwechselnd besuchen könnten ...“
Dies und mehr von und über R. Mulvey finden Sie auf Seite 12038.

Robert Mulvey 12038 – 12039

Nachrichten

Gewinner der 2011er Preise der Société Chimique de France 12040 – 12041



J.-M. Tarascon



M. Fontecave



S. Mann



G. J. Hutchings



M. Peruzzini



K. Matyjaszewski



J.-C. Hierso



J. A. Baceiredo



G. Evano

Nachrufe

Dieter M. Kolb (1942–2011)

L. A. Kibler — 12042 – 12043

Macrocycles

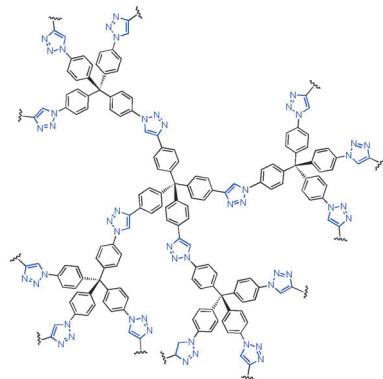
Frank Davis, Séamus Higson

Bücher

rezensiert von D. Parker, S. J. Butler — 12044

Highlights

CMPs und POPs in einem Klick: Die 1,3-dipolare Cycloaddition nach Huisgen wird zur Herstellung von kovalenten porösen organischen Materialien wie konjugierten mikroporösen Polymeren (CMPs) und porösen organischen Polymeren (POPs) verwendet. Ein Triazol-verbrücktes Netzwerk, basierend auf komplementären tetraedrischen Monomeren, wurde durch diese Klick-Reaktionen erhalten.

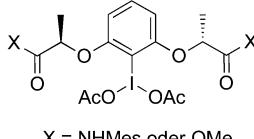
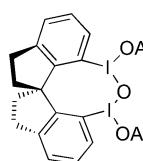


Neuer Komplex im alten Kristall: In Einkristallen gut definierter Metallkomplexe können selektive und reversible Liganden austauschreaktionen stattfinden. Dieser Befund eröffnet Möglichkeiten für Sensoren sowie für neue katalytische Reaktionen in der räumlichen Enge eines Kristallgitters.

Kristall-Engineering

M. E. van der Boom* — 12048 – 12050

Nacheinander ablaufende Reaktionen von Metallkomplexen in Molekülkristallen



„Hyper“ als Erfolgsrezept: Fortschritte insbesondere durch die Gruppen von Kita, Ishihara und Fujita ermöglichen es, einige oxidative Umwandlungen mit chiralen hypervalenten Iodreagentien (siehe

Schema; Mes = Mesyl) mit 86–95 % *ee* auszuführen. Repräsentative enantioselektive Reaktionen, Beispiele für Reagens- und Katalysator-Design sowie mechanistische Aspekte werden vorgestellt.

Asymmetrische SynthesenH. Liang,*
M. A. Ciufolini* — 12051 – 12053

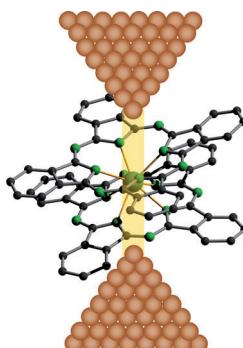
Chirale hypervalente Iodreagentien in asymmetrischen Reaktionen

Essays

Quantenmolekularer Magnetismus

A. Dei, D. Gatteschi* — 12054–12060

Molekulare Nanomagnete als Testobjekte für die Quantenmechanik



Eine bittere Pille? Die Dosis an quantenmechanischen Konzepten, die Chemiker zu verdauen haben, wird zunehmend höher. Mag die Medizin auch bitter schmecken, so erzielt sie doch gute Wirkungen, z. B. in Form neuartiger Systeme, an denen die Grundlagen der Quantenmechanik getestet werden können. Dies gilt auch für molekulare Nanomagnete, die überraschende Quanteneffekte zeigen.

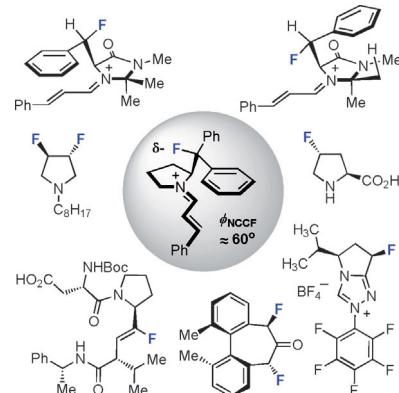
Kurzaufsätze

Katalysatordesign

L. E. Zimmer, C. Sparr,
R. Gilmour* — 12062–12074

Konformative Fluoreffekte in der Organokatalyse: eine neuartige Strategie zum molekularen Design

F zieht die Fäden: Konformative Effekte wurden bisher fast ausschließlich in der bioorganischen Chemie genutzt. Mit der Renaissance der Organokatalyse bot sich indes die Möglichkeit, zahlreiche dieser stereoelektronischen und elektrostatischen Effekte in der Präorganisation fluorierter organischer Moleküle zu erforschen. Hier wird an Beispielen gezeigt, wie durch die Einführung einer chemisch inerten aliphatischen C-F-Bindung, die eine Konformation begünstigt, die Leistung von Katalysatoren verbessert werden kann.



Aufsätze

Kohlenhydrate

C.-H. Hsu, S.-C. Hung,* C.-Y. Wu,*
C.-H. Wong* — 12076–12129

Auf dem Weg zur automatisierten Oligosaccharid-Synthese

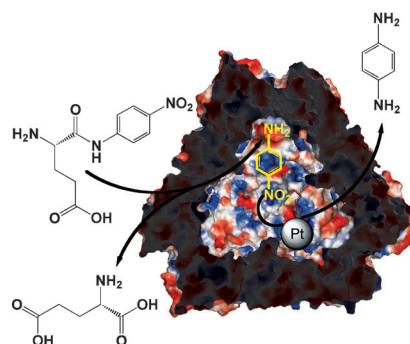


Kohlenhydrate spielen eine wichtige Rolle bei biologischen Vorgängen. Das Fortschrittempo der Kohlenhydratforschung ist jedoch relativ langsam, was unter anderem mit dem Fehlen allgemein anwendbarer Synthesemethoden zusam-

menhangt. Aktuelle Entwicklungen in der automatisierten Synthese von Oligosacchariden können helfen, viele dieser Probleme zu umgehen, und ebnen den Weg für biomedizinische Anwendungen.

Zuschriften

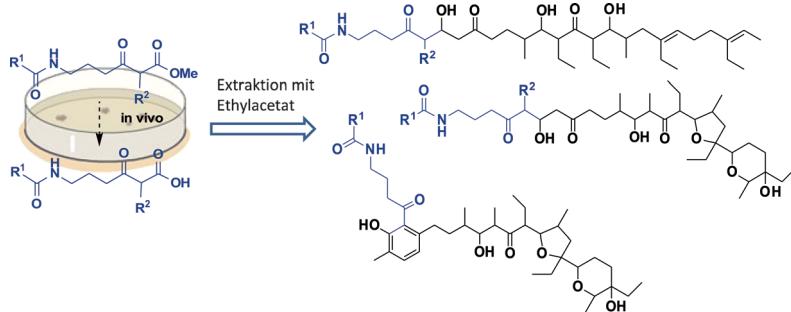
Außen Bio, innen Nano: Durch Einkapselung von Platin-Nanopartikeln in einer bakteriellen Aminopeptidase resultiert ein neuartiges Hybridkonstrukt, das Platin-katalysierte Hydrierung und Peptidase-katalysierte Hydrolyse zu Mehrstufensynthesen kombinieren kann (siehe Bild). Die Übertragung dieses bioanorganischen Einkapselungskonzepts auf zahlreiche Enzyme und anorganische Materialien kann zu neuartigen multifunktionalen Materialien führen.



Nanopartikelhybride

B. H. San, S. Kim, S. H. Moh, H. Lee,
D.-Y. Jung, K. K. Kim* — 12130–12135

Platinum Nanoparticles Encapsulated by Aminopeptidase: A Multifunctional Bioinorganic Nanohybrid Catalyst



Schnappschüsse aus der Biosynthese: Zwischenstufen der Biosynthese von Lasalocid A wurden *in vivo* durch Malonylcarba(dethia)-*N*-acetylcysteamin-Sonden abgefangen. Die so erhaltenen Spezies liefern Informationen darüber, in

welcher Abfolge der Ether- und der aromatische Ring gebildet werden, was bei der Aufklärung und Abwandlung von Polyether-Biosynthesewegen nützlich sein kann.

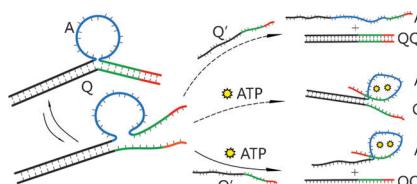
Enzyme

M. Tosin,* L. Smith,
P. F. Leadlay* — 12136–12139

Insights into Lasalocid A Ring Formation by Chemical Chain Termination In Vivo



In der Schleife: Ein versteckter Ansatzpunkt in einer metastabilen DNA-Schleifenstruktur ermöglicht die Regulierung einer Strangverdrängungsreaktion durch ATP-Zugabe. ATP bindet an ein Aptamer, das zum Teil auf der Schleifensequenz liegt (blau und grün in A), und legt so den Einzelstrang mit dem Ansatzpunkt (grün und rot in Q) frei. Durch die Einführung anderer Aptamersequenzen könnte die Regulierung auf andere kleine Moleküle übertragen werden.



DNA-Schalter

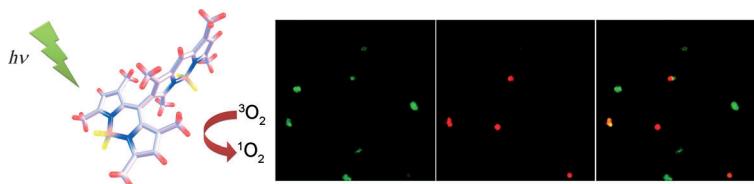
Y. Xing, Z. Yang, D. Liu* — 12140–12142

A Responsive Hidden Toehold To Enable Controllable DNA Strand Displacement Reactions



Photosensibilisatoren

Y. Cakmak, S. Kolemen, S. Durman,
Y. Dede, Y. Dolen, B. Kilic, Z. Kostereli,
L. T. Yildirim, A. L. Dogan, D. Guc,
E. U. Akkaya* **12143–12147**



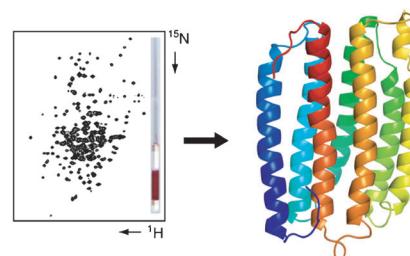
Das rechnergestützte Design tetraradikalischer S_1 -Zustände wurde experimentell durch Synthese und anschließende Charakterisierung einschließlich Phosphoreszenzmessungen, Gebrauch von Einfangmolekülen und Zellkultur-Untersuchungen bestätigt. Dies führte zu einer Reihe

orthogonaler Bodipy-Chromophor-Dimere mit bemerkenswerten Singulett-Sauerstoff-Effizienzen (siehe Bild). Ein neuer Weg für die rationale Entwicklung effizienter Photosensibilisatoren wird somit vorgestellt.



Strukturbiologie

S. Reckel, D. Gottstein, J. Stehle, F. Löhr,
M.-K. Verhoeven, M. Takeda, R. Silvers,
M. Kainosho, C. Glaubitz, J. Wachtveitl,
F. Bernhard, H. Schwalbe, P. Güntert,
V. Dötsch* **12148–12152**



Solution NMR Structure of
Proteorhodopsin

Ein gelöstes Rätsel: Die mit Lösung-NMR-Spektroskopie bestimmte Struktur der aus sieben transmembranären Helices gebildeten Protonenpumpe Proteorhodopsin wurde durch Kombination von Daten aus NOE-Experimenten und verstärkter paramagnetischer Relaxation erhalten (siehe Bild). Die Genauigkeit, mit der die Struktur aufgeklärt wurde, konnte durch dipolare Restkopplungen verbessert werden.

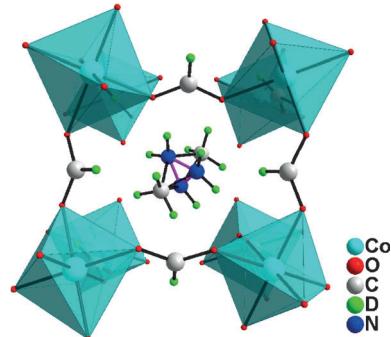
Metall-organische Gerüststrukturen

D.-W. Fu, W. Zhang,* H.-L. Cai, Y. Zhang,
J.-Z. Ge, R.-G. Xiong,* S. D. Huang,
T. Nakamura **12153–12157**



A Multiferroic Perdeutero Metal–Organic Framework

Vitamin „D“: Das perdeuterierte Metall-organische Gerüst (MOF) $[(CD_3)_2ND_2][Co(DCOO)_3]$ (siehe Struktur) geht zwei Phasenübergänge ein, davon einen oberhalb Raumtemperatur – ein für Metallformate einmaliges Verhalten. Magnetische und dielektrische Hystereseschleifen machen es zu einem Beispiel für ein multiferroisches MOF ohne Kopplung der magnetischen und elektrischen Ordnung.



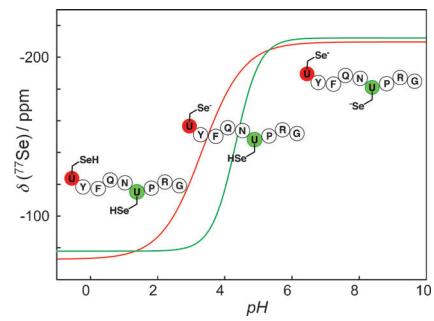
Selenocystein

M. Mobli,* D. Morgenstern, G. F. King,
P. F. Alewood,
M. Muttenhaler* **12158–12161**



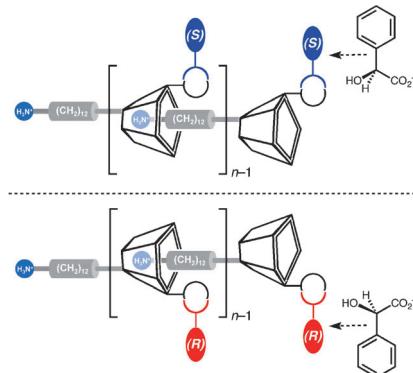
Site-Specific pK_a Determination of
Selenocysteine Residues in
Selenovasopressin by Using ^{77}Se NMR
Spectroscopy

Selenocystein (Sec), die 21. Aminosäure, kommt in Proteinen aller Lebensformen vor, und die höhere Säurestärke von Selenol im Vergleich zu Thiolen verleiht ihr besondere chemische Eigenschaften. ^{77}Se -NMR-Spektroskopie lieferte den pK_a -Wert von Sec-Resten in einem Protein in atomarer Auflösung. Diese Information kann genutzt werden, um chemische Reaktionen vorherzusagen.



Anionen machen den Unterschied!

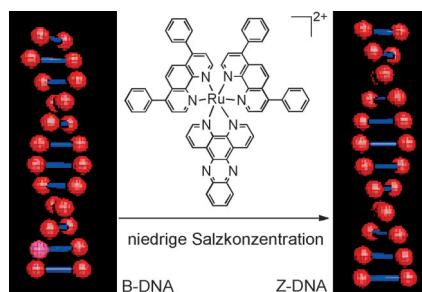
Gegenionen, die während der Säure geförderten Selbstorganisation von Monomervorstufen des AB-Typs freigesetzt werden, docken an designierte Hilfsbindungsstellen an und erleichtern somit den Polymerisationsprozess, während sie ihre molekularen Eigenschaften auf die gesamte supramolekulare Struktur übertragen (siehe Bild).



Supramolekulare Polymere

C. Capici, Y. Cohen, A. D'Urso,
G. Gattuso,* A. Notti, A. Pappalardo,
S. Pappalardo,* M. F. Parisi,* R. Purrello,*
S. Slovak, V. Villari — 12162–12167

Anion-Assisted Supramolecular Polymerization: From Achiral AB-Type Monomers to Chiral Assemblies

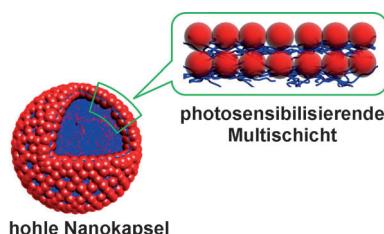


Umgedreht: Der Metallkomplex $[\text{Ru}(\text{dip})_2\text{dppz}]^{2+}$ induziert die Umwandlung von B-DNA in Z-DNA und stabilisiert die Z-Konformation in wässrigen Lösungen mit niedrigem Salzgehalt (siehe Schema; dip = 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin, dppz = Dipyridophenazin). Die Umwandlung ist sequenzunabhängig und wurde mit CD und 2D-NMR-Spektroskopie, AFM, isothermer Titrationskalorimetrie und Gelektrophorese nachgewiesen.

DNA-Konformationen

Z. G. Wu, T. Tian, J. P. Yu, X. C. Weng,
Y. Liu, X. Zhou* — 12168–12173

Formation of Sequence-Independent Z-DNA Induced by a Ruthenium Complex at Low Salt Concentrations

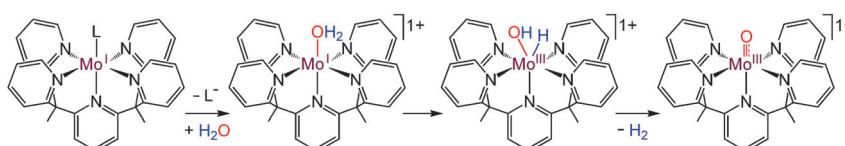


Vielschichtig und lichtempfänglich: Die schichtweise selbstorganisierte Abscheidung eines dendritischen Porphyrins (rot) und von Poly(allylamin-hydrochlorid) (blau) auf Polystyrolnanopartikeln und anschließendes Entfernen des Polystyrolkerns führen zu multifunktionellen hohen Nanokapseln, die sowohl mit Tumorthapeutika beladen als auch in der photodynamischen Therapie verwendet werden können.

Tumorthapeutika

K. J. Son, H.-J. Yoon, J.-H. Kim,
W.-D. Jang,* Y. Lee,
W.-G. Koh* — 12174–12177

Photosensitizing Hollow Nanocapsules for Combination Cancer Therapy



Als möglicher Mechanismus der Reduktion von Wasser zu H_2 wurde die reduktive Spaltung von Wasser und α -H-Abstraktion schon lange vermutet, bislang konnte aber kein eindeutiges Beispiel geliefert werden. Detaillierte DFT-Rechnungen

zeigen nun, dass dieser Prozess an einem Mo^{VI}-Zentrum energetisch begünstigt ist (siehe Bild). Die Bildung von H_2 nach diesem Mechanismus ist auch an einem Mo^{II}-Zentrum möglich, allerdings weniger günstig.

Wasserstofferzeugung

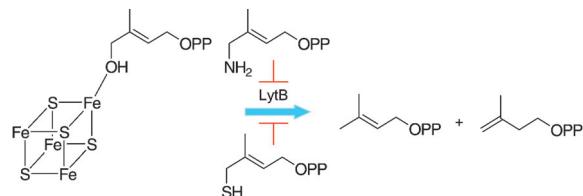
J. Li, K. Yoshizawa* — 12178–12181

Computational Evidence for Hydrogen Generation by Reductive Cleavage of Water and α -H Abstraction on a Molybdenum Complex



Enzyminhibitoren

A. Ahrens-Botzong, K. Janthawornpong,
J. A. Wolny, E. N. Tambou, M. Rohmer,
S. Krasutsky, C. D. Poulter,
V. Schünemann,
M. Seemann* **12182 – 12185**

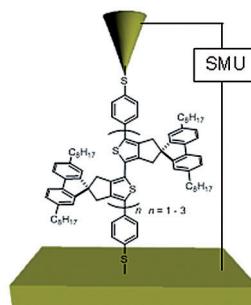


Ein faszinierender Kubus: LytB, ein Enzym mit einem [4Fe-4S]-Cluster, katalysiert den letzten Schritt des Methylerythritolphosphatweges, eines Targets für antibakterielle und antiparasitäre Wirkstoffe. Feldabhängige Mößbauer-Spektroskopie

zeigte, dass das besondere vierte Eisenatom des [4Fe-4S]-Clusters an die Hydroxygruppe des Substrats (siehe Bild) sowie die Amin- und die Thiolfunktion der beiden Substratanaloga bindet, die gute Inhibitoren sind.

Molekulare Drähte

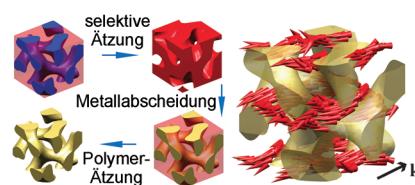
Y. Ie, M. Endou, S. K. Lee, R. Yamada,
H. Tada,* Y. Aso* **12186 – 12190**



Ummantelte Oligothiophene wurden verwendet, um Einzelmolekül-Leitfähigkeiten zu untersuchen. UV/Vis/NIR-Messungen der oxidierten Spezies zeigen die Abwesenheit intermolekularer Wechselwirkungen zwischen den konjugierten Hauptketten. Die Leitfähigkeit eines Einzelmolekülkontakts wurde mithilfe modifizierter STM-Techniken gemessen (siehe Bild), und die Abklingkonstante β wurde zu 1.9 nm^{-1} bestimmt. SMU = Messgerät.

Metamaterialien

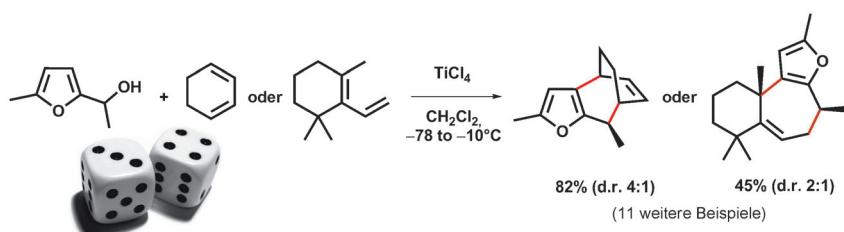
K. Hur, Y. Francescato, V. Giannini,
S. A. Maier, R. G. Hennig,
U. Wiesner* **12191 – 12195**



Metamaterialien sind künstliche Materialien, die neue Funktionalitäten wie höchstauflösende Bildgebung und optische Tarnung bieten. Präsentiert werden Berechnungen der photischen Eigenchaften von dreidimensional isotropen Metamaterialien mit kubisch-doppelt-gyroidalen und alternierenden gyroidalen Morphologien, die aus der Selbstorganisation von Blockcopolymeren hervorgehen.

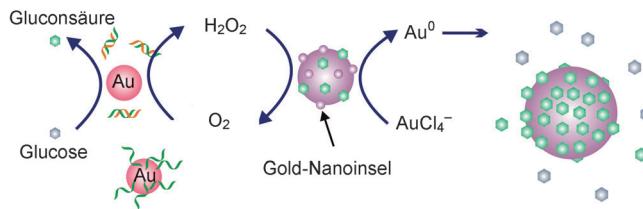
Synthesemethoden

J. M. Winne,* S. Catak, M. Waroquier,
V. Van Speybroeck **12196 – 12199**



Ringe im Dutzend: Furfurylalkohole wurden als direkte Reaktionspartner in einer (4+3)-Cycloaddition für eine Vielzahl an konjugierten Dienen erkannt (siehe Schema). Dieser neuartige Lewis-Säure-vermittelte Prozess macht unter-

schiedliche polycyclische Gerüste mit einem siebengliedrigen Ring einfach zugänglich. Ein plausibler stufenweiser kationischer Mechanismus wird durch DFT-Rechnungen gestützt.



Durch DNA-Hybridisierung kann dank des deutlichen Unterschieds in der Adsorption einzel- und doppelsträngiger DNA auf der Oberfläche von Au-Nanopartikeln (AuNPs) deren intrinsische Glucoseoxidase-artige katalytische Aktivität reguliert werden. Eine Sensorstrategie

für DNA und microDNA wurde entwickelt, und außerdem wurde diese DNA-regulierte AuNP-Katalyse mit AuNP-vermitteltem Kristallwachstum gekoppelt, das in Echtzeit auf Einzelpartikel niveau verfolgt wurde.

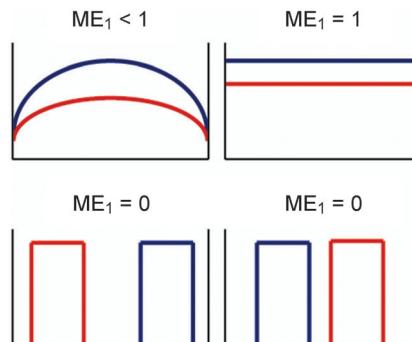
Nanoplasmonik

X. Zheng, Q. Liu, C. Jing, Y. Li, D. Li,*
W. Luo, Y. Wen, Y. He, Q. Huang,
Y.-T. Long, C. Fan* ————— 12200–12204

Catalytic Gold Nanoparticles for Nanoplasmonic Detection of DNA Hybridization



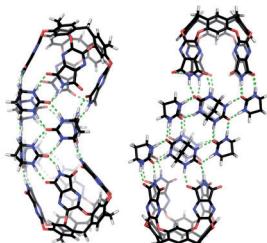
Die Qualität des molekularen Mischens in Mikroreaktoren lässt sich mit der Größe ME (micromixing extent) quantifizieren, in die die Einheitlichkeit der Reaktantenverteilung im Reaktor und die räumliche Überlappung der Reaktanten eingeht (siehe Bild). ME hängt nur von der Verteilung der Reaktanten im Reaktor ab und lässt sich auf alle Arten von Mikromischungen anwenden, für die Verteilungen der gemischten Solute berechnet werden können.



Mikromischen

V. Okhonin, A. P. Petrov, S. M. Krylova,
S. N. Krylov* ————— 12205–12208

Quantitative Characterization of Micromixing Based on Uniformity and Overlap



Gekrümmte Wirte: Die ersten Beispiele gekrümmter molekularer Kapseln werden beschrieben: Sie sind bananen- oder S-förmig (siehe Bild) und in der Lage, komplementär geformte Gäste selektiv zu binden.

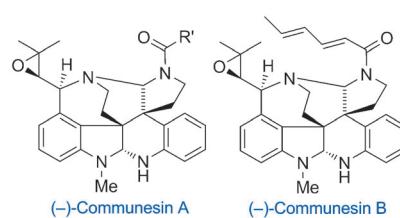
Molekulare Kapseln

K. Tiefenbacher, D. Ajami,
J. Rebek, Jr.* ————— 12209–12213

Self-Assembled Capsules of Unprecedented Shapes



So einfach wie A, B: Die ersten Totalsynthesen der (–)-Communesine A und B (siehe Bild) wurden fertiggestellt. Die Synthese des spiro-verknüpften Indolin-Teils erfolgte über eine intramolekulare oxidative Kupplung und die des A-Rings in einer Kaskadenreaktion.



Naturstoffsynthese

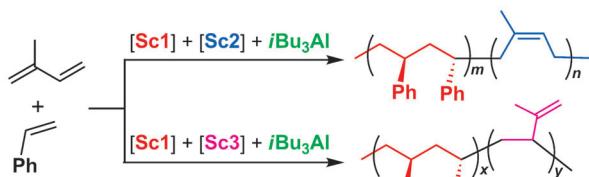
Z. Zuo, D. Ma* ————— 12214–12217

Enantioselective Total Syntheses of Communesins A and B



Blockcopolymerisation

L. Pan, K. Zhang, M. Nishiura,
Z. Hou* — 12218–12221



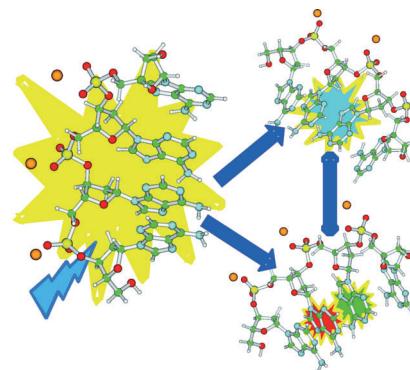
Block an Block: Die Copolymerisation von Styrol und Isopren durch die Katalysatoren **Sc1** (syndiospezifisch für Styrol) und **Sc2** (*cis*-1,4-spezifisch für Isopren) mit dem Kettenüberträger $i\text{Bu}_3\text{Al}$ ergibt Blockcopolymere von syndiotaktischem

Polystyrol (sPs) und *cis*-1,4-Polyisopren (PIP). Ersetzen von **Sc2** durch **Sc3** (hohe 3,4-Selektivität für die Isoprenpolymerisation) liefert selektiv Copolymere mit sPS- und 3,4-PIP-Blöcken.

Oligonucleotide

R. Impronta,* V. Barone — 12222–12225

█ Interplay between „Neutral“ and „Charge-Transfer“ Excimers Rules the Excited State Decay in Adenine-Rich Polynucleotides



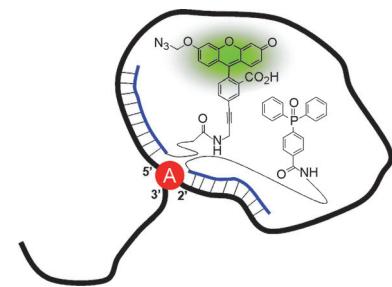
Die angeregten Zustände von $(\text{dA})_4$ -Oligonucleotiden ($\text{A}=\text{Adenin}$) inklusive dem Phosphoribose-Rückgrat wurden quantenmechanisch untersucht, wodurch atomistische Beschreibungen der Hauptzerrfallswerte und eine umfassende Interpretation experimenteller Daten möglich werden (siehe Bild). Nach der Absorption zu Excitonzuständen, die über mehrere A-Basen delokalisiert sind, wird das Verhalten des angeregten Zustands vom Wechselspiel verschiedener Spezies bestimmt.

RNA-Detektion

K. Furukawa, H. Abe,* Y. Tamura,
R. Yoshimoto, M. Yoshida, S. Tsuneda,
Y. Ito* — 12226–12229

█ Fluorescence Detection of Intron Lariat RNA with Reduction-Triggered Fluorescent Probes

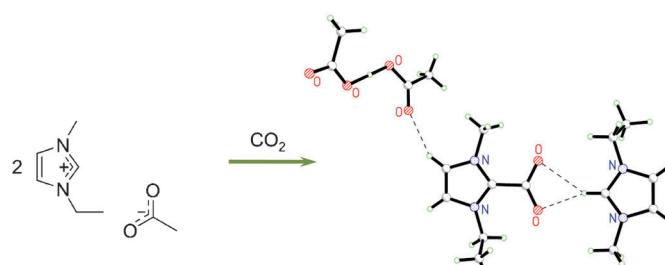
Fluoreszenz durch Nähe: Reduktionsinduzierte Fluoreszenzsonden, die ein Fluorescein-Derivat oder Triphenylphosphan tragen, binden sequenzspezifisch am Verzweigungspunkt von Lariat-RNA. Die chemische Reaktion der beiden Substrate führt zur Bildung von nativem Fluorescein und zur Emission eines Fluoreszenzsignals (siehe Bild). Prälariat- und Lariat-Strukturen können mit dieser Methode unterschieden werden.



Ionische Flüssigkeiten

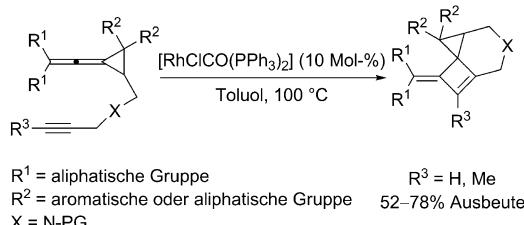
G. Gurau, H. Rodríguez, S. P. Kelley,
P. Janiczek, R. S. Kalb,
R. D. Rogers* — 12230–12232

█ Demonstration of Chemisorption of Carbon Dioxide in 1,3-Dialkylimidazolium Acetate Ionic Liquids



Echte Chemie: Spektroskopische und kristallographische Analysen bestätigen die chemische Reaktion von CO_2 mit Carbenen in flüssigen 1,3-Dialkylimidazoliumacetaten sowie die unterstützende

Rolle des Acetations in diesen Reaktionen. Wenn CO_2 durch $[\text{C}_2\text{mim}]^+[\text{OAc}]^-$ geleitet wurde, konnte die Bildung des entsprechenden Imidazoliumcarboxylats, $[\text{C}_2\text{mim}^+ \text{COO}^-]$, beobachtet werden.



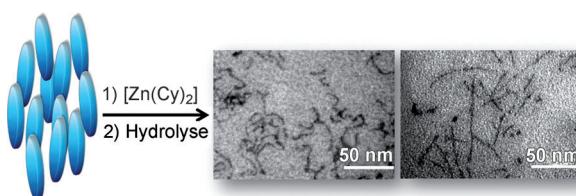
Unter milden Bedingungen führt die regio- und diastereoselektive Titelreaktion zu funktionalisierten Polycyclen mit Cyclobuten- (siehe Schema; PG = Schutzgruppe) oder Azacycloocten-Ringen in

mäßigen bis guten Ausbeuten. Die Anwendungsbreite der Reaktion und mögliche Mechanismen werden diskutiert.

Synthesemethoden

B.-L. Lu, M. Shi* ————— 12233 – 12237

Synthesis of Functionalized Polycyclic Compounds: Rhodium(I)-Catalyzed Intramolecular Cycloaddition of Yne and Ene Vinylidene Cyclopropanes



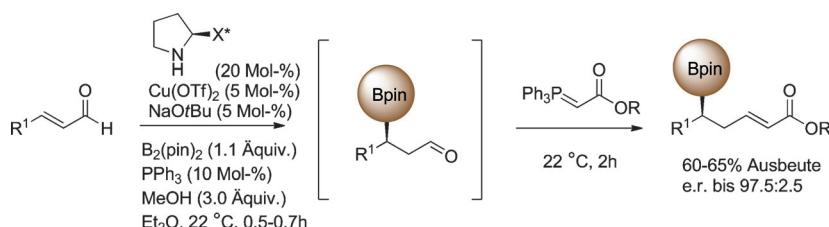
Unter Kontrolle: Die Organisation eines thermotropen Flüssigkristalls kann zur Kontrolle des Wachstums anorganischer Nano-Objekte (wie ZnO) genutzt werden. Liegen die Systeme in ihrer nematischen Phase vor, so bilden sich anisotrope

Nanopartikel, während unter isotropen Bedingungen isotrope Nanopartikel entstehen. Das Spiel mit der exakten Natur der Flüssigkristalle ermöglicht die Kontrolle der Größe und des Längenverhältnisses der Nanopartikel (siehe Bild).

Nanopartikel

S. Saliba, Y. Coppel, M.-F. Achard, C. Mingotaud, J.-D. Marty,* M. L. Kahn* ————— 12238 – 12241

Thermotropic Liquid Crystals as Templates for Anisotropic Growth of Nanoparticles



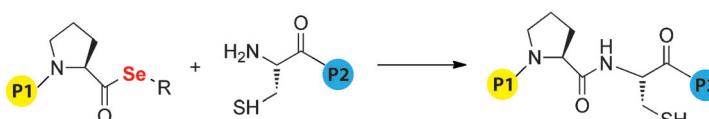
In Gegenwart luftstabiler Kupfersalze und eines einfachen chiralen Amins als Cokatalysator reagieren Bis(pinacolato)dibor, Enale und 2-(Triphenylphosphoranylidene)-acetate in einer Sequenz aus katalytischer

asymmetrischer konjugierter Boranaddition und Wittig-Reaktion hoch enantioselektiv zu Homoallylboronsäureestern (siehe Schema).

Synthesemethoden

I. Ibrahim,* P. Breistein, A. Córdova* ————— 12242 – 12247

One-Pot Three-Component Catalytic Enantioselective Synthesis of Homoallylboronates



Problemlösung: Die Pro-Cys-Ligation mit einem zuvor gebildeten Prolylselenoester wird vorgestellt (siehe Schema; P = Peptid). In einer vergleichenden Studie erwiesen sich Peptid-α-Selenoester als die besten Acyldonoren; sie steigerten die

Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber den etablierten Peptid-α-Thioestern um zwei Größenordnungen. Damit gelingt die Ligation auch an Stellen wie Pro-Cys, für die bisher keine Methode verfügbar war.

Peptide

T. Durek,* P. F. Alewood ————— 12248 – 12251

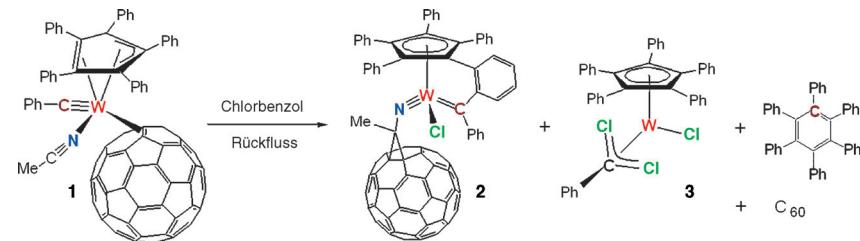
Preformed Selenoesters Enable Rapid Native Chemical Ligation at Intractable Sites



Strukturaufklärung

W.-Y. Yeh* **12252–12255**

Unusual Thermal Reactivity of $[W(\equiv CPh)(NCMe)(\eta^2-C_{60})(\eta^5-C_5Ph_5)]$ in Chlorobenzene Involving Activation of All Ligands

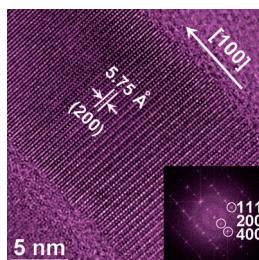


Rummel um Wolfram: Das Erhitzen von **1** in Chlorbenzol liefert **2**, **3**, C_6Ph_6 und C_{60} . Bei diesem Prozess werden C-H-Bindungen der Liganden aktiviert und neu gebildet, und Chloratome des Lösungsmittels werden abgespalten. C_6Ph_6 resultiert ver-

mutlich aus dem Einschub des Benzylidinliganden in den C_5Ph_5 -Ring. Im Produkt **3**, einer luftstabilen 17-Elektronen-Spezies, bindet der Phenyl-dichloromethyl-Ligand im η^3 -Modus nach Art eines Allylliganden.

Nanodrähte

S. Liu, X. Y. Guo, M. R. Li, W.-H. Zhang,*
X. Y. Liu,* C. Li* **12256–12259**

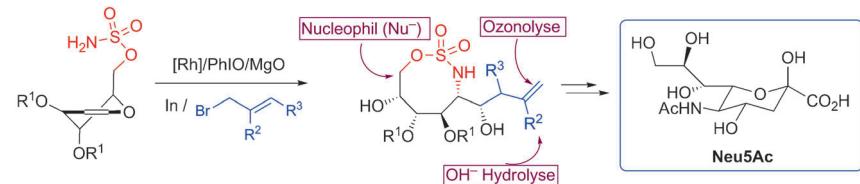


LCD: Solution-Phase Synthesis and Characterization of Single-Crystalline SnSe Nanowires

Drahtige Solarzellen: Eine Synthese in Lösung lieferte einkristalline SnSe-Nanodrähte mit einem mittleren Durchmesser von ungefähr 20.8 nm und einem Gitterabstand von 0.575 nm (siehe HR-TEM-Bild). Hybrid-Solarzellen basierend auf einer Mischung dieser SnSe-Nanodrähte und Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) wurden hergestellt.

Totalsynthese

R. Lorpithaya, S. B. Suryawanshi,
S. Wang, K. K. Pasunooti, S. Cai, J. Ma,
X.-W. Liu* **12260–12263**



Flexible Sequenz: Die Sialinsäure Neu5Ac wurde regio- und stereoselektiv aus einem Glycal über ein [1,2,3]-Oxathiazocan-2,2-dioxid-Intermediat synthetisiert (siehe Schema). Die Reaktionssequenz aus Rh-katalysierter Aziridinierung und Indium-

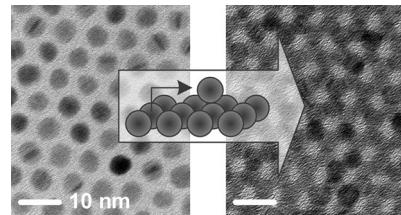
vermittelter Barbier-Allylierung könnte eine flexible Route zu verschiedenen Sialinsäuren bieten, denn das Oxathiazocan war kompatibel mit einer Reihe von Nucleophilen.

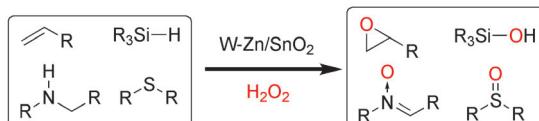
Quantenpunkte

K. Lambert, Y. Justo, J. S. Kamal,
Z. Hens* **12264–12267**

LCD: Phase Transitions in Quantum-Dot Langmuir Films

Unter Druck: Langmuir-Schichten aus Quantenpunkten (siehe Bild) wurden über den Kollapsdruck hinaus komprimiert, was zu Phasenübergängen führte, bei denen abhängig vom Druck Monoschichten in Doppel- oder sogar in Dreifachschichten überführt wurden. Dieser Prozess gelingt bei unterschiedlichen Quantenpunkten und lässt sich thermodynamisch erklären.





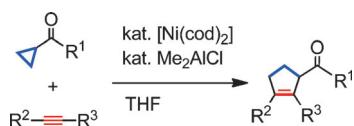
Optimierte Oxidation: Eine Kombination von Wolfram- und Zinkoxid auf einem SnO₂-Träger (W-Zn/SnO₂) dient als Heterogenkatalysator in der selektiven Oxidation von Alkenen, Aminen, Silanen, Sulfiden und anderen Substraten mit

wässrigem H₂O₂ (siehe Schema). Die Produkte werden in hohen Ausbeuten erhalten, und der Katalysator kann ohne größere Leistungseinbuße mehrmals wiederverwendet werden.

Heterogene Katalyse

K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida,
K. Hirata, S. Nojima,
N. Mizuno* **12268 – 12272**

Efficient Heterogeneous Epoxidation of Alkenes by a Supported Tungsten Oxide Catalyst

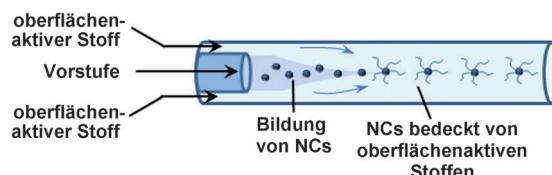


Al aktiviert, Cl stabilisiert: In der Titelreaktion aktiviert das Organoaluminiumreagens die Carbonylgruppe des Cyclopropylketons, indem es über das Aluminiumatom an deren Sauerstoffatom koordiniert. Außerdem stabilisiert es eine Zwischenstufe der Reaktion durch Koordination von Chlorid an das Nickelzentrum. cod = 1,5-Cyclooctadien, THF = Tetrahydrofuran.

Cycloadditionen

T. Tamaki, M. Ohashi,
S. Ogoshi* **12273 – 12276**

[3+2] Cycloaddition Reaction of Cyclopropyl Ketones with Alkynes Catalyzed by Nickel/Dimethylaluminum Chloride



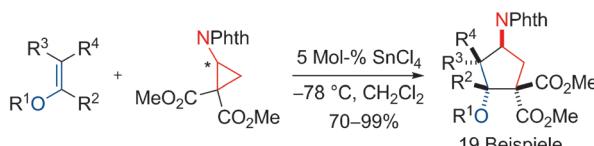
ZnO-Nanokristalle hoher Qualität und mit rein UV-emittierenden Eigenschaften wurden in einem neuen Mikrofluidikverfahren hergestellt, das überkritische Fluide verwendet und Keimbildungs-/

Wachstums- und Funktionalisierungsschritt trennt (siehe Bild). Diese ZnO-Nanokristalle (NCs) zeigen Exciton-Lumineszenz ohne die klassische Fehlstellen-Lumineszenz.

ZnO-Nanokristalle

Y. Roig, S. Marre, T. Cardinal,
C. Aymonier* **12277 – 12280**

Synthesis of Exciton Luminescent ZnO Nanocrystals Using Continuous Supercritical Microfluidics



Auch mit Stickstoff: Die erste katalytische [3+2]-Annulation von Aminocyclopropanen mit Enolethern wird beschrieben (siehe Schema; Phth=Phthaloyl). Die Reaktion gelingt mit leicht zugänglichen Phthalimidocyclopropanen unter Verwen-

dung von 5 Mol-% SnCl₄ in fast quantitativen Ausbeuten. Polysubstituierte Cyclopentylamine, die oft in bioaktiven Verbindungen vorliegen, wurden mit hoher Diastereoselektivität und Enantiospezifität erhalten.

Synthesemethoden

F. de Nanteuil, J. Waser* **12281 – 12285**

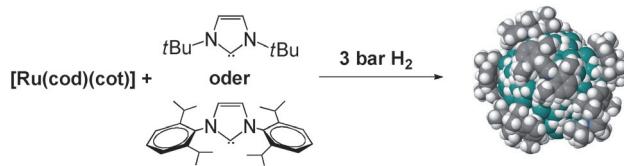
Catalytic [3+2] Annulation of Aminocyclopropanes for the Enantiospecific Synthesis of Cyclopentylamines





Oberflächenreaktivität

P. Lara, O. Rivada-Wheelaghan,
S. Conejero, R. Poteau, K. Philippot,
B. Chaudret* — **12286–12290**



Ruthenium Nanoparticles Stabilized by N-Heterocyclic Carbenes: Ligand Location and Influence on Reactivity

NHCs in der Nanowelt: Aus (Cyclooctadien)(cyclooctatrien)ruthenium(0) gebildete Ruthenium-Nanopartikel wurden durch N-heterocyclische Carbene (NHCs) stabilisiert. Festkörper-NMR-

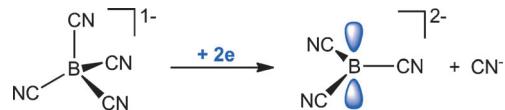
Spektroskopie gab sowohl über die Koordination der NHC-Liganden an der Oberfläche der Partikel als auch über deren Oberflächenreaktivität Aufschluss.

Cyanoborate

E. Bernhardt,* V. Bernhardt-Pitchouina,
H. Willner,* N. Ignatiev — **12291–12294**



„Umpolung“ von Bor im $[B(CN)_4]^-$ Anion durch Reduktion zum Dianion $[B(CN)_3]^{2-}$



Ein homoleptisches Cyanoborat mit nukleophilem Boratom: Das beispiellose Dianion in den Salzen $M_2[B(CN)_3]$ ($M = Li, Na, K$), das nukleophiles Bor in der Oxidationsstufe +1 enthält, wurde durch

reduktive B-C-Bindungsspaltung im $[B(CN)_4]^-$ -Anion erhalten (siehe Schema) und durch ^{11}B - und ^{13}C -NMR- und Schwingungsspektroskopie sowie durch Strukturanalyse charakterisiert.

DOI: 10.1002/ange.201107895

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 hervorrufen: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Dass naturwissenschaftliches Experimentieren nicht im rechtsfreien Raum stattfindet, führt uns eine Meldung in Heft 49/1911 vor Augen: Der (namentlich genannte!) Technikumschüler Friedrich Dominick vermenigte Kaliumchlorat mit rotem Phosphor und übergoss das Gemisch mit Schwefelsäure, woraufhin eine Explosion erfolgte, die den Schüler erheblich verletzte. Die Staatsanwaltschaft erhob Anklage auf Grundlage des Sprengstoffgesetzes, und D. wurde tatsächlich zu 3 Monaten Gefängnis verurteilt – trotz des mildernden Umstandes, dass „die Experimente dem Lerneifer galten“ und D. durch seine Verletzungen schon gestraft war. Zum Glück für den jungen Mann wurde das Urteil in zweiter Instanz aufgehoben. In der *Angewandten Chemie* findet pyrotechnische Forschung, die heute natür-

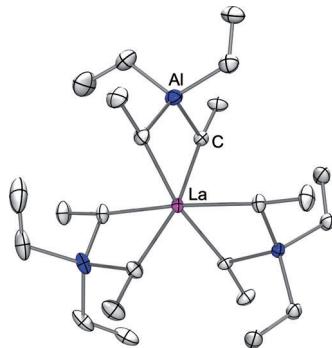
lich strengen Sicherheitsvorkehrungen unterliegt, nach wie vor ihren Platz, zuletzt in einer Zuschrift von J. Sabatini et al. (*Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4720) über die Verwendung von Borcarbid als bariumfreiem Grünlichtemitter.

[Lesen Sie mehr in Heft 49/1911](#)

(„chargieren“), um so einen schöneren Fall der Seide zu erzeugen. Was sich bei der Stoffalterung chemisch genau abspielt, ist nicht bekannt. Eine Vermutung ist aber, dass im Laufe der Zeit entstehende Zinnsilikat-Kristalle die Faserstruktur zerstören. Das prinzipielle Problem hatte man 1911 bereits erkannt und bemühte sich entsprechend um eine Verbesserung des Zinnerschwerungsverfahrens. In Heft 50 schlägt Dr. O. Meister aus Zürich eine zusätzliche Schutzbehandlung chargierter Seide mit „Rhodanverbindungen“ vor, über deren genaue Identität der Leser aber leider nichts erfährt.

[Lesen Sie mehr in Heft 50/1911](#)

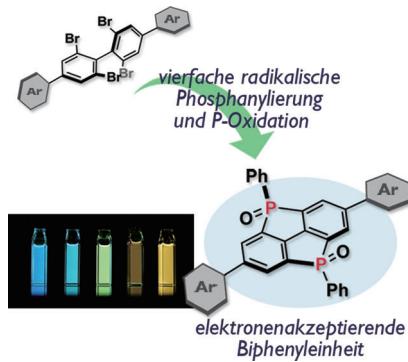
Und sie existieren doch: Die Reaktion von $[\text{La}(\text{NMe}_2)_3(\text{LiCl})_3]$ mit einem Überschuss Triethylaluminium ergibt $[\text{La}(\text{AlEt}_4)_3]$ in hoher Reinheit und guten Ausbeuten. Obschon kinetisch instabil – es erfolgt schrittweise Zersetzung über β -H-Abstraktionen unter Freisetzung von Ethan – sind Alkaneliminierungsreaktionen möglich, wie die Synthese von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{La}(\text{AlEt}_4)]$ zeigt.



Seltenerdmetall-Alkylkomplexe

H. M. Dietrich, K. W. Törnroos,
R. Anwander* **12295 – 12299**

$\text{LaAl}_3\text{Et}_{12}$: ein homoleptischer Lanthanethylkomplex



Die effiziente vierfache radikalische Phosphanierung von 2,2',2'-Tetrabromobiphenyl mit einem Bis(stannylophosphane), gefolgt von P-Oxidation, führt zu gespannten Biphenylen mit zwei Phosphorylbrücken (siehe Bild). Verlängerte π -konjugierte Verbindungen mit diesem Biphenylkern können auch durch die mehrfache radikalische Phosphanierung synthetisiert werden. Die zwei Phosphorylbrücken machen das Biphenyl zu einem einzigartigen elektronenziehenden Gerüst.

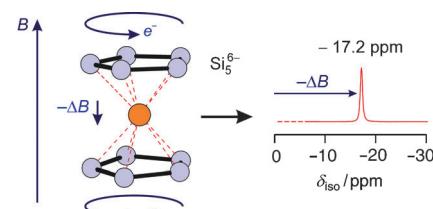
π -Konjugierte Verbindungen

A. Bruch, A. Fukazawa, E. Yamaguchi,
S. Yamaguchi,*
A. Studer* **12300 – 12304**

Bis(phosphoryl)-verbrückte Biphenyle durch radikalische Phosphanierung: Synthese, photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften



Ein aromatischer Verwandter: Das hochfeldverschobene NMR-Signal der Lithiumionen zwischen den Si_5^{6-} -Ringen in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ lässt auf Kohlenstoff-analoge Aromatizität eines ausschließlich aus Silicium aufgebauten Ringes schließen (siehe Struktur (links; blau Si, orange Li) und NMR-Signal (rechts)).



Aromatizität

A. Kuhn,* P. Sreeraj, R. Pöttgen,
H.-D. Wiemhöfer, M. Wilkening,*
P. Heitjans* **12305 – 12308**

Li-NMR-Spektroskopie an kristallinem $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$: zur Aromatizität planarer, Cyclopentadienyl-analoger Si_5^{6-} -Ringe

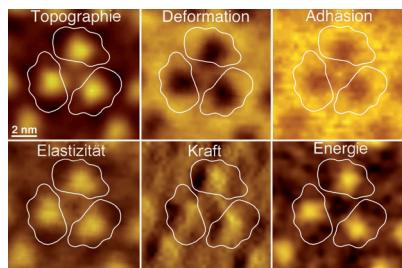


Molekulare Mikroskopie

I. Medalsy, U. Hensen,
D. J. Muller* **12309–12314**

 Molekulare Abbildung und Quantifizierung chemischer und physikalischer Eigenschaften nativer Proteine mit Kraftvolumen-Rasterkraftmikroskopie

Form und Funktion: Kraftvolumen-Rasterkraftmikroskopie kann native Membranproteine mit molekularer Auflösung abbilden und zugleich chemische und physikalische Eigenschaften orten und quantifizieren. Für die lichtgetriebene Protonenpumpe Bacteriorhodopsin zeigen die Daten, dass Lipide eine mechanisch anisotrope Protonenpumpe flexibel einbetten und dass die EF-Polypeptidschleife von Bacteriorhodopsin verschiedene stabile Konformationen annehmen kann, die für seine Funktion wichtig sind.



 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?

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 **12034–12036**

Vorschau **12315**

Berichtigung

Smart Foams: Switching Reversibly between Ultrastable and Unstable Foams

In dieser Zuschrift muss Prof. Janine Emile (Institut Physique de Rennes, Université Rennes 1) als zusätzliche Autorin aufgenommen werden. Die Autorenliste lautet somit wie folgt:

Dr. Anne-Laure Fameau,^[a] Dr. Arnaud Saint-Jalmes,^[b] Dr. Fabrice Cousin,^[c] Bére nice Houinsou Houssou,^[a] Dr. Bruno Novales,^[a] Dr. Laurence Navailles,^[d] Prof. Janine Emile,^[b] Prof. Frédéric Nallet,^[d] Dr. Cédric Gaillard,^[a] Dr. François Boué,^[c] Dr. Jean-Paul Douliez^{*[a]}

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

DOI: 10.1002/ange.201102115