



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

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/Zyklisierung von Aminoalkenen und die intermolekulare Hydroaminierung von Vinylaromaten

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

T. Mitsudome, Y. Mikami, M. Matoba, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda*

Design of Ag@CeO₂ Core-Shell Nanocomposite Catalyst for Complete Chemoselective Reductions

A. Hoffmann, M. T. Woodside*

Signal-Pair Correlation Analysis of Single-Molecule Trajectories

A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller*
Ein neuartiger synthetischer Zugang zu Triarylsilylium Ionen und deren Anwendung in Wasserstoffaktivierungsreaktionen

P. Berrouard, A. Najari, A. Pron, D. Gendron, P.-O. Morin, J.-R. Pouliot, J. Veilleux, M. Leclerc*

Synthesis of 5-Alkyl[3,4-c]thienopyrrole-4,6-dione-Based Polymers through Direct Heteroarylation



„Das größte Problem, dem Wissenschaftler gegenüberstehen, ist das Streben nach Ruhm und Reichtum.“

Die wichtigsten wissenschaftlichen Errungenschaften der letzten 100 Jahre waren Computer und die Chemie, weil sie das Leben der Menschheit verändert haben ...“

Dies und mehr von und über Aiwen Lei finden Sie auf Seite 12340.

Autoren-Profile

Aiwen Lei _____ 12340



D. Chen



D. Spiegel



F. Schüth



H. Schwarz

Nachrichten

Novartis Early Career Award:
D. Y.-K. Chen und D. A. Spiegel — 12341

Kurz notiert ...
F. Schüth und H. Schwarz _____ 12341

Bücher

Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation

Mark E. Tuckerman

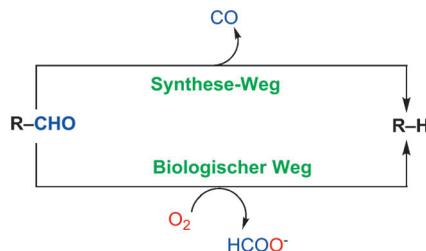
rezensiert von S. Alavi _____ 12342

Highlights

Reaktionsmechanismen

T. Patra, S. Manna,
D. Maiti* _____ 12344–12346

Metallvermittelte Deformylierungen in
Synthese und Biologie

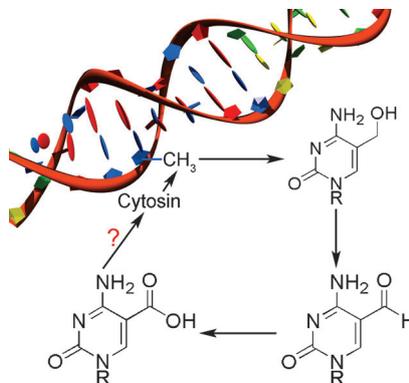


Wie man CO los wird: Die Titelreaktion ist sowohl in der Synthese als auch in der Biologie von immenser Bedeutung. Während biologische Systeme Aldehyde unter Bildung von Formiat und Alkanen oder Alkenen oxygenieren, werden in der Synthese vor allem Deformylierungen eingesetzt, die auf einer schnellen oxidativen Addition der C(O)-H-Bindung mit anschließender geschwindigkeitsbestimmender CO-Extrusion beruhen.

DNA-Demethylierung

K. I. Ladwein, M. Jung* — 12347–12349

Oxidiertere Cytosin-Derivate – der Schlüssel
zur aktiven DNA-Demethylierung?

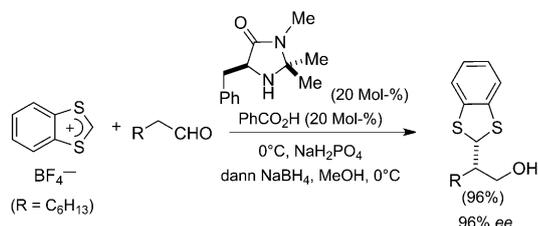


DNA-Methyltransferasen katalysieren die Übertragung von Methylgruppen auf die Base Cytosin innerhalb des DNA-Doppelstrangs. Die Oxidation von 5-Methylcytosin zu 5-Hydroxymethylcytosin ist bereits bekannt. Kürzlich wurde nun die Entdeckung von 5-Formylcytosin und 5-Carboxycytosin beschrieben. Die Existenz der siebten und achten Nucleobase liefert neue Hinweise zur Entschlüsselung der aktiven DNA-Demethylierung (siehe Schema).

Organokatalyse

L. Tak-Tak, H. Dhimane,
P. I. Dalko* _____ 12350–12352

Asymmetrische α -Alkylierung von
Aldehyden



Einfach und praktisch: Direkte intermolekulare α -Alkylierungen, die über S_N1 -Prozesse verlaufen, wurden in jüngster Zeit entwickelt. Die Reaktionen bieten flexible

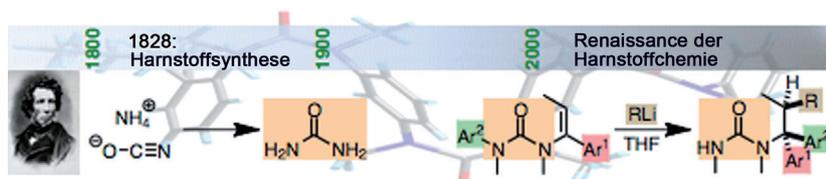
und robuste Zugänge zu wichtigen Verbindungsklassen, die sonst auf direktem Weg nicht erreichbar sind.

Kurzaufsätze

Synthesemethoden

N. Volz, J. Clayden* — 12354–12361

Die Harnstoff-Renaissance



Wieder da: Verschiedene Beispiele illustrieren die Themen, die mit der Wiederentdeckung der Harnstoffchemie in Zusammenhang stehen: Harnstoffe zur Lithierungssteuerung, die Entwicklung von Harnstoff-basierten Katalysatoren und

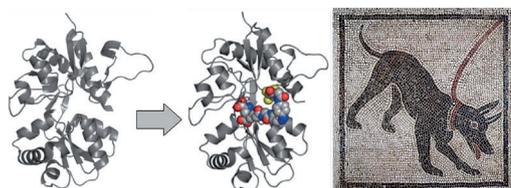
supramolekularen Strukturen, die erhöhte Reaktivität von stärker gehinderten Harnstoffen sowie die Elektrophilie, die in elektronenreichen aromatischen Harnstoffen verborgen ist (siehe Bild).

Aufsätze

Chemische Genetik

T. Fehrentz, M. Schönberger,
D. Trauner* — 12362–12390

Optochemische Genetik



Lichtgesteuert: Die Verbindung natürlicher Transmembranproteine mit synthetischen Photoschaltern liefert Hybridrezeptoren, die sich in komplexe Systeme integrieren lassen und mit einer Präzision

gesteuert werden können, wie sie nur Licht mitbringt. So lassen sich einzelne Zellen, Nervensysteme und sogar das Verhalten von Lebewesen optisch regulieren.

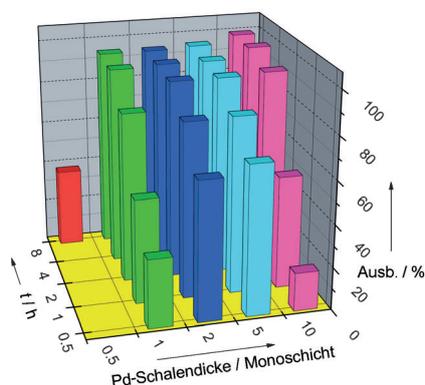
Zuschriften

Nanopartikelkatalyse

P. P. Fang, A. Jutand,* Z. Q. Tian,*
C. Amatore* — 12392–12396

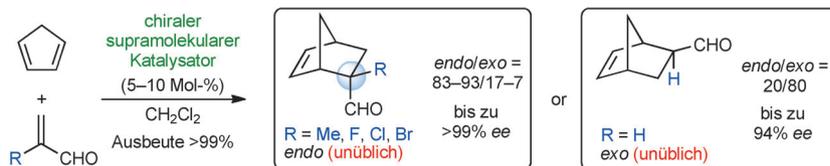
Au–Pd Core–Shell Nanoparticles Catalyze Suzuki–Miyaura Reactions in Water through Pd Leaching

Weg von der Oberfläche: Nanopartikel (NPs) aus 16 nm großen Au-Kernen und Pd-Schalen unterschiedlicher Dicke katalysieren Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen in Wasser bei Raumtemperatur. NPs mit einer Schalendicke von 2–5 Pd-Monoschichten sind katalytisch am aktivsten. Die Katalyse resultiert wohl aus dem Austritt von Pd-Spezies aus den NPs durch die synergistische Wirkung der Carbonatbase und der Arylboronsäure.



Asymmetrische Katalyse

M. Hatano, T. Mizuno, A. Izumiseki,
R. Usami, T. Asai, M. Akakura,
K. Ishihara* _____ 12397 – 12400



Enantioselective Diels–Alder Reactions with Anomalous *endo/exo* Selectivities Using Conformationally Flexible Chiral Supramolecular Catalysts

Umgekehrte Selektivitäten: Durch die Verwendung von maßgefertigten Katalysatoren werden unübliche *endo/exo*-Selektivitäten sowie hohe Enantioselectivitäten in Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopentadien mit verschiedenen Acro-

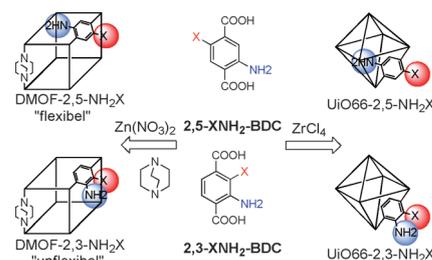
leinen (siehe Schema) erzielt. Diese supramolekularen Katalysatoren werden in situ hergestellt und können zwischen der *re/si*-Seite des Dienophils und der *endo/exo*-Anlagerung des Diens unterscheiden.

Funktionelle MOFs

M. Kim, J. A. Boissonault, P. V. Dau,
S. M. Cohen* _____ 12401 – 12404

Metal–Organic Framework Regioisomers Based on Bifunctional Ligands

Regioisomere MOFs: Eine Serie von difunktionellen regioisomeren Metallorganischen Gerüststrukturen (MOFs) wurde ausgehend von Aminohalogenbenzoldicarboxylat-Liganden (NH₂X-BDC) hergestellt. Zr^{IV}- und Zn^{II}-basierte MOFs wurden synthetisiert, und bei den flexiblen Zn^{II}-basierten MOFs hingen die Gassorptionseigenschaften vom Ligandensubstitutionsmuster ab.

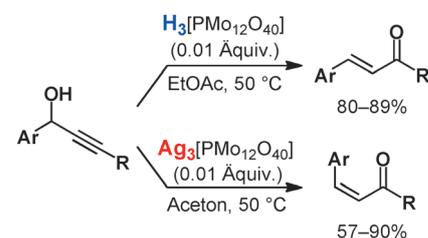


Synthesemethoden

M. Egi, M. Umemura, T. Kawai,
S. Akai* _____ 12405 – 12408

Heteropoly Compound Catalyzed Synthesis of Both *Z*- and *E*- α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds

Die kationische Spezies in Heteropoly-säuren und deren Metallsalzen entscheidet über die *Z/E*-Selektivität der Meyer-Schuster-Umlagerung von Propargylalkoholen (siehe Schema). Bemerkenswert ist, dass auch nach Reaktionen bei hohen Temperaturen von 50 °C hoch selektiv die thermodynamisch ungünstigeren *Z*- α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen isoliert werden.

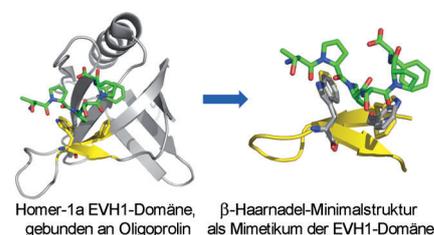


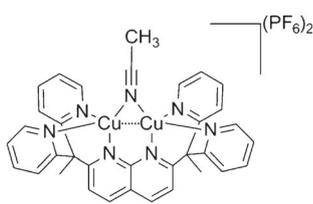
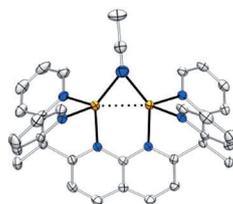
Proteinmimetika

D. J. Wilger, J. H. Park, R. M. Hughes,
M. E. Cuellar,
M. L. Waters* _____ 12409 – 12412

Induced-Fit Binding of a Polyproline Helix by a β -Hairpin Peptide

Ein Minimalmimetikum einer Proteindomäne, die über eine aromatische Tasche an Typ-II-Polyprolinhelices bindet, wurde untersucht. Dieses Bindungsmotiv wird auch in Proteindomänen mit Bezug zu HIV-Infektion und Krebs angetroffen. Die Studie gibt Einblicke in die Struktur-Bindungs-Beziehung und liefert quantitative Daten zur Stärke von Prolyl- π -Wechselwirkungen, die wichtig für den Entwurf von Hemmstoffen sind.





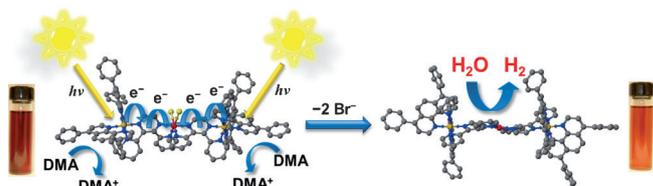
Ungewöhnliche Bindung: Ein Ligandensystem wurde entwickelt, das die Bildung eines seltenen $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -Acetonitril-verbrückten Dikupfer(I)-Komplexes (siehe Bild) fördert. Acetonitril ist an einer Drei-

Zentren-zwei-Elektronen-Bindung beteiligt, die durch eine cuprophile Wechselwirkung gestützt wird. Der labile Acetonitrilligand kann durch Xylylisocyanid oder CO verdrängt werden.

Elektronenmangelbindung

T. C. Davenport,
T. D. Tilley* _____ 12413 – 12416

Dinuclear Naphthyridine-Based Ligand for Assembly of Bridged Dicopper(I) Centers: Three-Center Two-Electron Bonding Involving an Acetonitrile Donor



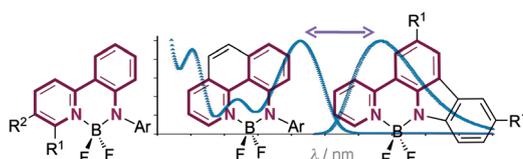
Kleine Änderung mit großer Wirkung: Durch Überführen des endständigen Liganden in einen 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin-Rest wurden überlegene Ru,Rh,Ru-Photokatalysatoren erhalten (siehe Schema; ocker Ru, rot Rh, blau N,

gelb Cl oder Br), die photokatalytisch signifikant mehr H_2 aus H_2O erzeugen: H_2O wird mit über 1300 Umsätzen pro Rh-Zentrum und einer Maximaleffizienz von 7.3% zu H_2 reduziert.

Photokatalyse

T. A. White, S. L. H. Higgins,
S. M. Arachchige,
K. J. Brewer* _____ 12417 – 12421

Efficient Photocatalytic Hydrogen Production in a Single-Component System Using Ru,Rh,Ru Supramolecules Containing 4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthroline



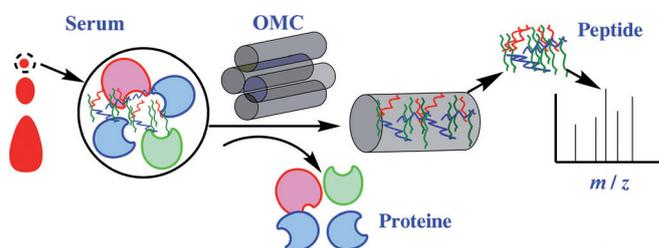
Neue Farben: Über drei verwandte Fluoreszenzfarbstoffklassen, die durch eine Bordifluorid-Gruppe starr sind und aus zweizähligen Anilidopyridylliganden bestehen (siehe Bild), wird berichtet. Die Farbstoffe zeigen Quantenausbeuten bis

0.75 und eine mehr als 100 nm stärkere Stokes-Verschiebung als die BODIPY-Farbstoffe. Zudem sind sie außergewöhnlich photostabil und membran-spezifisch.

Fluoreszenz

J. F. Araneda, W. E. Piers,* B. Heyne,*
M. Parvez, R. McDonald - 12422 – 12425

High Stokes Shift Anilido-Pyridine Boron Difluoride Dyes



Winzige Mengen genügen: Ein hochgeordnetes mesoporöses Kohlenstoffmaterial (OMC) wurde mit einer Weichtemplatmethode synthetisiert und als Adsorbens für die hocheffiziente Extraktion

endogener Peptide aus menschlichem Serum genutzt (siehe Schema). Dabei konnten 3402 verschiedene Peptide in nur 20 μL menschlichem Serum identifiziert werden.

Mesoporöse Materialien

H. Qin, P. Gao, F. Wang, L. Zhao, J. Zhu,
A. Wang, T. Zhang, R. Wu,*
H. Zou* _____ 12426 – 12429

Highly Efficient Extraction of Serum Peptides by Ordered Mesoporous Carbon

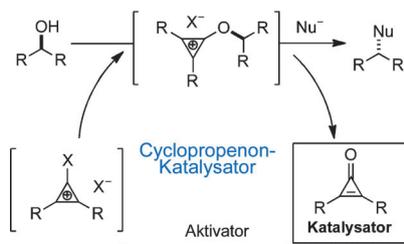


Synthesemethoden

C. M. Vanos,
T. H. Lambert* — 12430–12434



Development of a Catalytic Platform for Nucleophilic Substitution: Cyclopropenone-Catalyzed Chlorodehydration of Alcohols



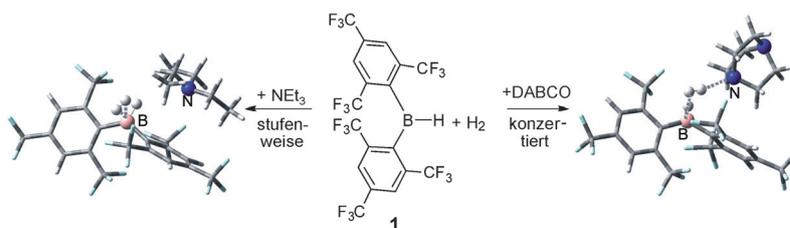
Ganz umgekehrt: 2,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)cyclopropenon wirkt als hoch effizienter Katalysator für die Chlordehydrierung von 20 Alkoholsubstraten (siehe Schema; X = Cl). Mit Oxalylchlorid als Aktivator verläuft diese nucleophile Substitution über Cyclopropenium-aktivierte Intermediate, und sie ergibt eine vollständige Inversion der Konfiguration bei Substraten mit Stereozentren.

Wasserstoffaktivierung

Z. Lu, Z. Cheng, Z. Chen, L. Weng,
Z. H. Li,* H. Wang* — 12435–12439



Heterolytic Cleavage of Dihydrogen by „Frustrated Lewis Pairs“ Comprising Bis(2,4,6-tris(trifluoromethyl)phenyl)borane and Amines: Stepwise versus Concerted Mechanism



Mehr oder weniger frustriert: Frustrierte Lewis-Paare (FLPs) aus $\text{Ar}^{\text{F}}_2\text{BH}$ **1** und NEt_3 oder DABCO können H_2 unter milden Bedingungen aktivieren. Rechnungen zufolge beschreiten die FLPs unter-

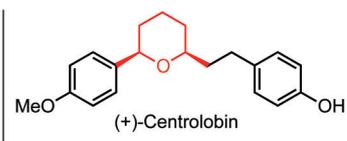
schiedliche Reaktionswege: Das „stärker frustrierte“ $\text{Ar}^{\text{F}}_2\text{BH}/\text{NEt}_3$ aktiviert H_2 stufenweise, das „weniger frustrierte“ $\text{Ar}^{\text{F}}_2\text{BH}/\text{DABCO}$ in einer konzertierten Reaktion (siehe Schema).

Carbonylreaktivität

H. Fujioka,* K. Yahata, O. Kubo,
Y. Sawama, T. Hamada,
T. Maegawa — 12440–12443



Reversing the Reactivity of Carbonyl Functions with Phosphonium Salts: Enantioselective Total Synthesis of (+)-Centrolobine



Schrittsparend: Weniger reaktive Carbonylgruppen können in Gegenwart reaktiver Carbonylgruppen umgesetzt werden, wenn sie vor der Reaktion mit PPh_3 (oder PET_3) und TMSOTf behandelt werden (siehe Schema; TMS = Trimethyl-

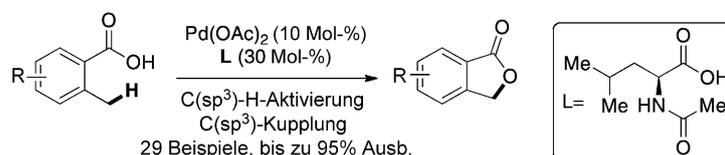
silyl, Tf = Trifluormethansulfonyl). Die Methode kann für Reduktionen und Alkylierungen genutzt werden und ermöglichte die kurze asymmetrische Totalsynthese von (+)-Centrolobin in der höchsten bisher berichteten Gesamtausbeute.

C-H-Aktivierung

P. Novák, A. Correa, J. Gallardo-Donaire,
R. Martin* — 12444–12447

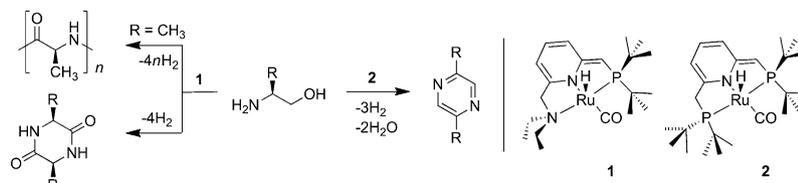


Synergistic Palladium-Catalyzed $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ Activation/ $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ Bond Formation: A Direct, Step-Economical Route to Benzolactones



Vereinfachter Zugang: Substituierte Benzolactone können in einem Schritt durch Pd-katalysierte Ligand-unterstützte $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Aktivierung und $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ -Kupplung synthetisiert werden. Dieser stufenökonomische Zugang ermöglicht den

Aufbau von Benzolactonen mit verschiedensten funktionellen Gruppen und unterschiedlichen Substitutionsmustern. Das Verfahren zeichnet sich durch seine Einfachheit sowie die Vermeidung von Schutzgruppen aus.



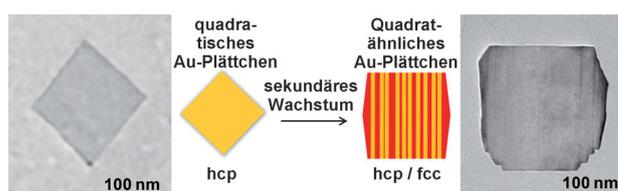
Bitte wählen: Die Wahl des Katalysators, eines Ru-Pinzettenkomplexes, bestimmt, ob Peptide oder Pyrazine aus β -Aminoalkoholen entstehen: Der PNN-Komplex **1** führt, je nach Substituent R (siehe Schema), zu linearem Polyalanin oder zu

cyclischen Dipeptiden, der PNP-Komplex **2** katalysiert die Bildung von Pyrazinen. Die Reaktionen finden in homogener Lösung unter neutralen Bedingungen statt.

Homogene Katalyse

B. Gnanaprakasam, E. Balaraman, Y. Ben-David, D. Milstein* _____ **12448 – 12452**

Synthesis of Peptides and Pyrazines from β -Amino Alcohols through Extrusion of H_2 Catalyzed by Ruthenium Pincer Complexes: Ligand-Controlled Selectivity



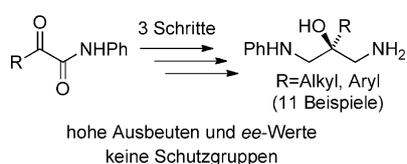
Fast quadratisch: Quadrat-ähnliche Goldplättchen mit abwechselnd hexagonal-dichtester (hcp, gelb im Bild) und kubisch-flächenzentrierter Struktur (fcc, rot) im Zentrum und defektfreier fcc-Struktur an zwei gegenüberliegenden

dicken Kanten können aus quadratischen Goldplättchen durch einen sekundären Wachstumsprozess erhalten werden. Hierbei wurde erstmals ein hcp \rightarrow fcc-Phasenübergang unter Formänderung in Goldnanostrukturen nachgewiesen.

Goldnanoplättchen

X. Huang, H. Li, S. Li, S. Wu, F. Boey, J. Ma, H. Zhang* _____ **12453 – 12456**

Synthesis of Gold Square-like Plates from Ultrathin Gold Square Sheets: The Evolution of Structure Phase and Shape



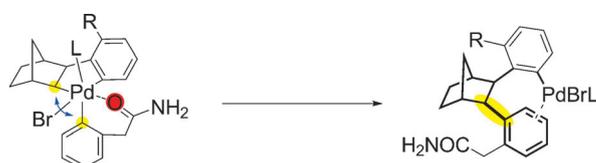
Drei Reaktionsschritte mit jeweils hoher Ausbeute führen zum Aufbau chiraler 1,3-Diaminopropanole aus aliphatischen und aromatischen α -Ketoamiden. Hierbei wird eine Nitroaldolreaktion mit $Cu(SO_2CF_3)_2$ und dem Bisoxazolidin-Liganden **L1** katalysiert,

worauf zwei milde Reduktionsreaktionen folgen (siehe Schema). Die mühsame Einführung und Abspaltung von Schutzgruppen kann mit dieser Methode vermieden werden.

Asymmetrische Katalyse

H. Xu, C. Wolf* _____ **12457 – 12460**

Asymmetric Synthesis of Chiral 1,3-Diaminopropanols: Bisoxazolidine-Catalyzed C–C Bond Formation with α -Keto Amides



Die erste Abweichung vom *ortho*-Effekt in der Palladium-Norbornen-Katalyse gibt sich anhand der Reaktionsprodukte zu erkennen (siehe Schema). DFT-Rechnungen zufolge entsteht diese Abweichung wohl aus der chelatbedingten Verzerrung

einer zunächst gebildeten Pd^{IV} -Zwischenstufe auf einem Reaktionspfad mit reduktiver Eliminierung. Der Zusatz von Wasser stellt die normale Selektivität wieder her, führt aber auch zur Desaromatisierung.

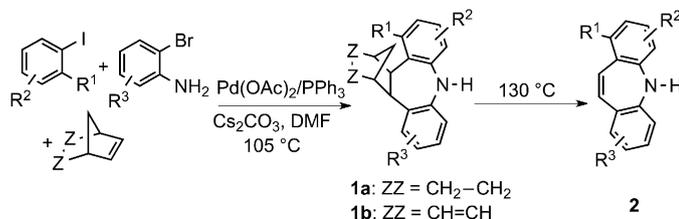
C-C-Kupplungen

M.-H. Larraufie, G. Maestri, A. Beaume, É. Derat, C. Ollivier, L. Fensterbank, C. Courillon, E. Lacôte,* M. Catellani, M. Malacria* _____ **12461 – 12464**

Exception to the *ortho* Effect in Palladium/Norbornene Catalysis

Heterocyclen

N. Della Ca', G. Maestri, M. Malacria, E. Derat,* M. Catellani* – 12465–12469



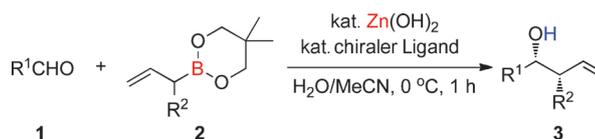
Palladium-Catalyzed Reaction of Aryl Iodides with *ortho*-Bromoanilines and Norbornene/Norbornadiene: Unexpected Formation of Dibenzazepine Derivatives

Unerwartete Produkte: Die Titelreaktion überführt Norbornen in befriedigenden Ausbeuten in die Dihydrodibenzazepine **1a**. Außerdem sind die Dibenzazepine **2** aus Verbindungen vom Typ **1b** zugäng-

lich, wenn Norbornadien eingesetzt wird. Theoretischen Studien zufolge weicht die Reaktion chelatisierungsbedingt von der üblichen Selektivität für Aryliodide mit *ortho*-Substituenten ab.

Asymmetrische Katalyse

S. Kobayashi,* T. Endo, M. Ueno _____ 12470–12473



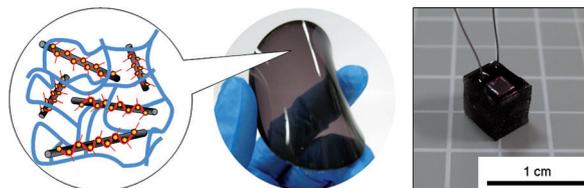
Chiral Zinc-Catalyzed Asymmetric α -Alkylallylation and α -Chloroallylation of Aldehydes

Zwei Fliegen mit einer Klappe: In Gegenwart von Zn(OH)₂ und einem chiralen Bipyridinliganden erfolgte eine selektive α -Addition von racemischen α -substituierten Allylboronaten **2** an Aldehyde **1**

(siehe Schema) zu verschiedenen Homoallylkoholen **3** mit zwei benachbarten stereogenen Zentren in hohen Ausbeuten und mit sehr guten Diastereo- und Enantioselektivitäten.

Bioelektronik

E. Miyako,* C. Hosokawa, M. Kojima, M. Yudasaka, R. Funahashi, I. Oishi, Y. Hagihara, M. Shichiri, M. Takashima, K. Nishio, Y. Yoshida _____ 12474–12478



A Photo-Thermal-Electrical Converter Based On Carbon Nanotubes for Bioelectronic Applications

Elektrifizierend! Ein Bauelement aus Kohlenstoffnanoröhren, die von Poly(3-hexylthiophen) umhüllt und in Polydimethylsiloxan-Blättchen dispergiert sind, konvertiert Laserlicht effizient in thermi-

sche Energie und nachfolgend in Elektrizität. Der Converter ist flexibel und äußerst kompakt (siehe Bild) und kann mit einem Laser manipuliert werden, dessen Licht lebendes Gewebe durchdringt.

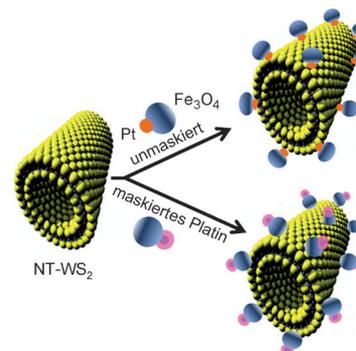
Oberflächenfunktionalisierung

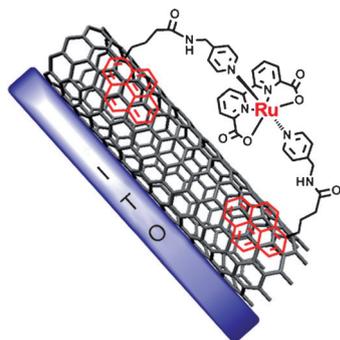
J. K. Sahoo, M. N. Tahir, F. Hoshyargar, B. Nakhjavan, R. Branscheid, U. Kolb, W. Tremel* _____ 12479–12483



Molecular Camouflage: Making Use of Protecting Groups To Control the Self-Assembly of Inorganic Janus Particles onto Metal-Chalcogenide Nanotubes by Pearson Hardness

Hart und weich: Anorganische Pt@Fe₃O₄-Janus-Partikel binden an WS₂-Nanoröhren über die Pt- oder Fe₃O₄-Domänen entsprechend ihrer Pearson-Härte: Der weiche Pt-Block hat eine höhere Affinität zu Schwefel als der härtere Magnetit-Block, und entsprechend bindet das Janus-Partikel bevorzugt über die Pt-Komponente. Wenn die Pt-Domäne mit einer organischen Schutzgruppe maskiert wird, findet die Bindung dagegen über die Magnetit-Domäne statt.



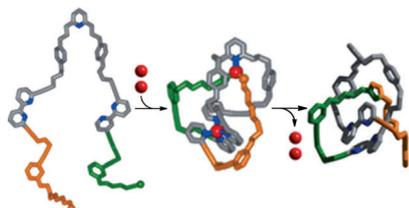


Gemeinsam zum Erfolg: Mit einer Funktionseinheit aus mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren, auf denen ein Rutheniumkatalysator immobilisiert ist, wurde Wasser gespalten (siehe Bild; ITO = Indiumzinnoxid). Die Elektrode zeigte eine hervorragende elektrokatalytische Aktivität bei der Oxidation von Wasser mit hoher Stromdichte und einem niedrigen Überpotential, was ein Fortschritt bei der Entwicklung künstlicher Photosynthesysteme ist.

Wasserspaltung

F. Li,* B. Zhang, X. Li, Y. Jiang, L. Chen, Y. Li, L. Sun* _____ 12484–12487

Highly Efficient Oxidation of Water by a Molecular Catalyst Immobilized on Carbon Nanotubes

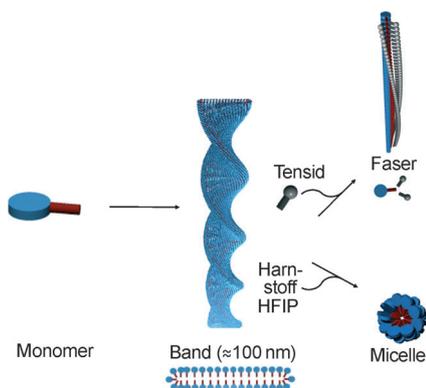


Wie man einen Knoten bindet: Die Verschmelzung von Katalyse und Koordinationschemie ermöglicht es zwei Cu^I-Ionen (rot; siehe Bild), gemeinsam einen molekularen Dreifachknoten zu binden. Ein Ion verschlingt einen acyclischen Baustein und erzeugt so eine Schlaufe im Liganden, das andere schnappt sich die reaktiven Endgruppen des Liganden, fädelt sie durch die Schlaufe und katalysiert den kovalenten Einfang der Knotenarchitektur durch eine Alkin-Azid-Klickreaktion.

Chemische Topologie

P. E. Barran, H. L. Cole, S. M. Goldup, D. A. Leigh,* P. R. McGonigal, M. D. Symes, J. Wu, M. Zengerle _____ 12488–12492

Active-Metal Template Synthesis of a Molecular Trefoil Knot



Ein Amphiphil mit mehreren Segmenten, das aus einem Gelator und einem Tensid aufgebaut ist, organisiert sich selbst zu Strukturen, die Eigenschaften beider Segmente haben. Durch Zugabe eines Tensids wird das Tensid-Segment des Amphiphils selektiv ausgeschaltet, was zur Bildung von Fasern führt. Die Zugabe von Harnstoff oder Hexafluorisopropylalkohol (HFIP) schaltet das Gelator-Segment aus und führt zur Bildung von Micellen.

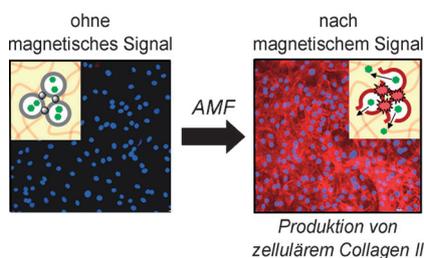
Morphologische Übergänge

J. Boekhoven, A. M. Brizard, P. van Rijn, M. C. A. Stuart, R. Eelkema, J. H. van Esch* _____ 12493–12497

Programmed Morphological Transitions of Multisegment Assemblies by Molecular Chaperone Analogues



Das Vernetzen von Vesikeln mit magnetischen Nanopartikeln ergibt MNPVs in Form selbstorganisierter „Nanopillen“, die durch ein Wechsellagerfeld (AMF) „aufgeschlossen“ werden können, um chemische Botenstoffe freizusetzen. Immobilisiert man die MNPVs zusammen mit Zellen in einer Hydrogelmatrix, setzt das AMF-Signal die chemischen Botenstoffe frei, die dann eine zelluläre Antwort auslösen.



Magneto-responsive Biomaterialien

F. de Cogan, A. Booth, J. E. Gough,* S. J. Webb* _____ 12498–12501

Conversion of Magnetic Impulses into Cellular Responses by Self-Assembled Nanoparticle–Vesicle Hydrogels

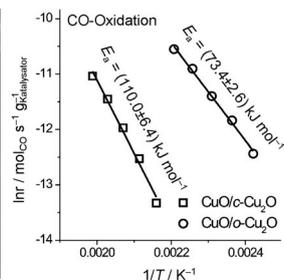
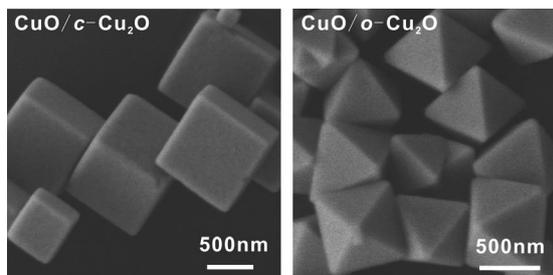


Nanokatalyse

H. Bao, W. Zhang, Q. Hua, Z. Jiang, J. Yang,* W. Huang* — 12502–12506



Crystal-Plane-Controlled Surface Restructuring and Catalytic Performance of Oxide Nanocrystals



Durch Strukturumwandlungen während der CO-Oxidation bilden sich an den Oberflächen einheitlicher Cu₂O-Nanooktaeder (o-Cu₂O) und -Nanowürfel (c-Cu₂O) in situ katalytisch aktive dünne

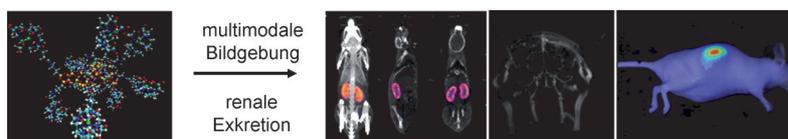
CuO-Filme (siehe Bild). Struktur und Leistung des dünnen Cu₂O-Films hängen davon ab, welche Kristallfläche die darunter liegenden Cu₂O-Nanokristalle präsentieren.

Bildungsagentien

F. Lux, A. Mignot, P. Mowat, C. Louis, S. Dufort, C. Bernhard, F. Denat, F. Boschetti, C. Brunet, R. Antoine, P. Dugourd, S. Laurent, L. V. Elst, R. Muller, L. Sancey, V. Josserand, J.-L. Coll, V. Stupar, E. Barbier, C. Rémy, A. Broisat, C. Ghezzi, G. Le Duc, S. Roux, P. Perriat,* O. Tillement — 12507–12511



Ultrasmall Rigid Particles as Multimodal Probes for Medical Applications



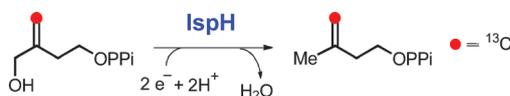
Ultraklein, aber multifunktional: Starre Bildgebungspartikel mit Größen unter 5 nm wurden durch einen Top-down-Prozess ausgehend von einer Kern-Schale-Struktur erhalten (Kern: Gadoliniumoxid; Schale: Polysiloxan). Es sind die ersten

multifunktionalen Siliciumdioxid-Partikel, die hinreichend klein sind, um sich der hepatischen Clearance zu entziehen, und die eine In-vivo-Bildgebung mit vier komplementären Techniken ermöglichen.

Enzymmechanismen

W.-c. Chang, Y. Xiao, H.-w. Liu,* P. Liu* — 12512–12515

Mechanistic Studies of an IspH-Catalyzed Reaction: Implications for Substrate Binding and Protonation in the Biosynthesis of Isoprenoids



Angriffspunkt erkannt: Mechanistische Studien der IspH-katalysierten reduktiven Dehydroxylierung von 4-Hydroxy-3-methyl-2-(E)-1-diphosphat (HMBPP) zu Isopentenylidiphosphat und Dimethylallyldiphosphat ergeben, dass sowohl die 4-OH-Gruppe als auch die Doppelbindung

von HMBPP zur Bildung des Substrat-IspH-Komplexes beitragen können. Markierungsstudien sprechen der 4-OH-Gruppe des Substrats nun die Hauptrolle beim Positionieren im aktiven Zentrum des Enzyms zu.

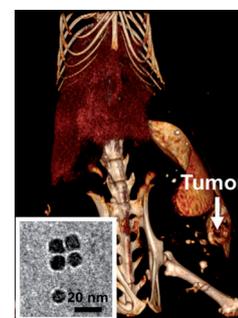
Tumorbildgebung

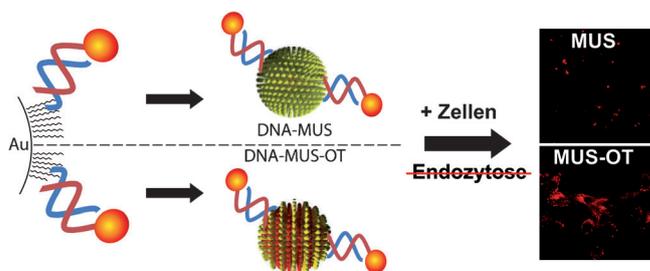
J. M. Kinsella, R. E. Jimenez, P. P. Karmali, A. M. Rush, V. R. Kotamraju, N. C. Gianneschi, E. Ruoslahti, D. Stupack, M. J. Sailor* — 12516–12519



X-Ray Computed Tomography Imaging of Breast Cancer by using Targeted Peptide-Labeled Bismuth Sulfide Nanoparticles

Eine verbesserte Visualisierung von Brustkrebs mit Röntgen-Computertomographie wird durch Verwendung von Bi₂S₃-Nanopartikeln von 10 nm Durchmesser erreicht, die mit einem tumorerkennenden Peptid (LyP-1, CGNKRTRGC) modifiziert waren. Gegenüber unmarkierten Nanopartikeln war die Anreicherung der Nanopartikel im Tumor um 260% erhöht.





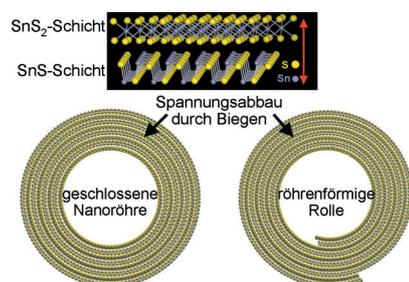
Gold-Nanopartikel, die von einer homogenen (MUS) oder „gestreiften“ Ligandenschale (MUS-OT) umgeben sind, können mit doppel- oder einzelsträngiger DNA konjugieren. Beide Arten von Partikeln transportieren DNA wirksam in Mela-

nom-Tumorzellen. Bei inhibierter Endozytose dagegen setzen die MUS-OT-Partikel den DNA-Transport fort, während die Transportfähigkeit der MUS-Partikel abgestellt wird.

DNA-Transport in Zellen

C. M. Jewell, J.-M. Jung, P. U. Atukorale, R. P. Carney, F. Stellacci,*
D. J. Irvine* ————— 12520–12523

Oligonucleotide Delivery by Cell-Penetrating „Striped“ Nanoparticles



Rollageninstallation: Das Wachstum von SnS_2 - und SnS_2/SnS -Nanoröhren und -Nanorollen mit geordneten Überstrukturen wird durch Abbau von Spannung zwischen benachbarten SnS_2 - und SnS -Schichten vorangetrieben. Eine teilweise Zersetzung der SnS_2 -Vorstufe zu schwefelärmerem SnS manifestiert sich in der Exfoliation von Schichten und Aufrollen. Das Auftreten der beiden Hauptstrukturen (siehe Bild) wurde durch HR-TEM und Raman-Spektroskopie bestätigt.

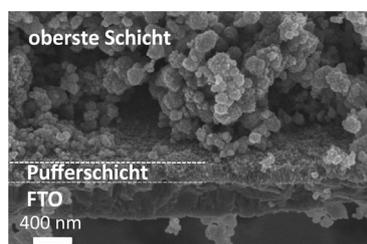
Nanoröhrenstrukturen

G. Radovsky, R. Popovitz-Biro, M. Staiger, K. Gartsman, C. Thomsen, T. Lorenz, G. Seifert, R. Tenne* — 12524–12528

Synthesis of Copious Amounts of SnS_2 and SnS_2/SnS Nanotubes with Ordered Superstructures



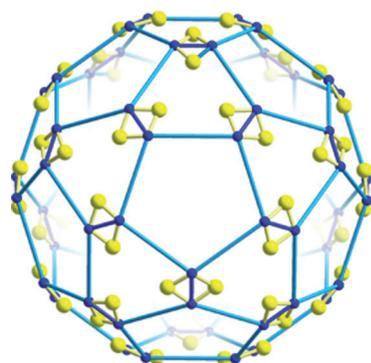
Spray-Pyrolyse ist eine effiziente Methode zum Aufbau einer Photoanode mit guter Kontrolle auf der Nanometerebene. Eine beispiellose Lichtumwandlungseffizienz von 7.5 % für ZnO -basierte Farbstoffsolarzellen wurde auf einer Photoelektrode aus polydispersierten ZnO -Aggregaten von Nanokristalliten über einer kompakten ZnO -Pufferschicht bei einer Temperatur von 450°C erreicht. FTO = fluordotiertes Zinnoxid.



Farbstoffsolarzellen

N. Memarian, I. Concina, A. Braga, S. M. Rozati, A. Vomiero,*
G. Sberveglieri ————— 12529–12533

Hierarchically Assembled ZnO Nanocrystallites for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells



Eine harte Kapsel wird weich: Der Austausch von 60 Oxid- gegen 60 Sulfid-Liganden (siehe Bild) im wohlbekannten Gerüst einer porösen Metalloxidkapsel mit 132 Metallatomen verändert die Eigenschaften im Innern der Kapsel ebenso wie Porengröße, Reaktivität, Flexibilität und Affinität gegenüber Gastmolekülen.

Poröse Kapseln

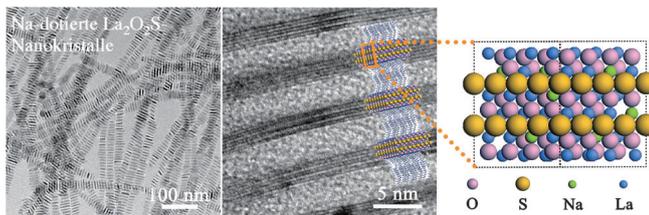
C. Schäffer, A. M. Todea, H. Bögge, E. Cadot, P. Gouzerh, S. Kopilevich, I. A. Weinstock, A. Müller* ————— 12534–12537

Softening of Pore and Interior Properties of a Metal-Oxide-Based Capsule: Substituting 60 Oxide by 60 Sulfide Ligands



Dotierte Nanokristalle

Y. Ding, J. Gu, J. Ke, Y.-W. Zhang,*
C.-H. Yan* 12538–12542



Sodium Doping Controlled Synthesis of Monodisperse Lanthanide Oxyulfide Ultrathin Nanoplates Guided by Density Functional Calculations

Dotierungsphänomene: Die Dotierung mit Natriumionen führt zur Bildung monodisperser extrem dünner $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ -Nanoplättchen mit einstellbaren selbstorganisierten Überstrukturen (siehe Bild)

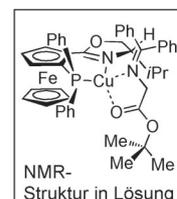
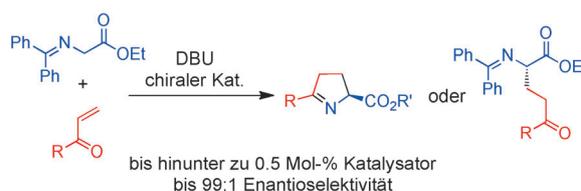
und robuster Fluoreszenz in Tensid-lösungen. Durch die Dotierung entstehen Sauerstoff-Fehlstellen im Wirtgitter während der Sulfurierung.

Asymmetrische Katalyse

M. Strohmeier, K. Leach,
M. A. Zajac* 12543–12546



Asymmetric Conjugate Addition of Glycine Derivatives under Copper Catalysis



Ring oder Kette? Eine kostengünstige, praktische und umweltverträgliche Methode zur enantioselektiven Addition von Glycinderivaten an α,β -ungesättigte Ketone wurde entwickelt (siehe Schema). Durch Modifizieren der Aufarbeitung lässt

sich das Produkt der konjugierten Addition oder ein cyclisches Imin erhalten. Die Struktur des Katalysator-Substrat-Komplexes in Lösung ist entscheidend für die Selektivität der Reaktion.

DOI: 10.1002/ange.201108062

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

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

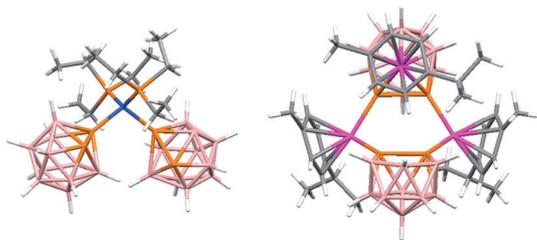
Heft 24 des Jahres 1961 hat nur 24 Seiten – heute sind es normalerweise deutlich über 200 Seiten pro Heft – und wird fast zur Hälfte von einem Aufsatz von Oskar Glemser gefüllt, der sich mit Oxid-Wasser-Systemen auseinandersetzt. Glemser bezeichnet solche Systeme als Aquoxide und teilt sie in vier Klassen ein: Hydroxide (z. B. NaOH (l)), Oxidhydrate (z. B. $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Hydronium-Verbindungen (z. B. $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$ (s)) und Oxidaquate (z. B. SnO_2 (aq)). Der Aufsatz widmet sich den vier Forschungsschwerpunkten der damaligen Zeit, gasförmigen Hydroxiden, Hydro-

thermalsynthesen, niedervalenten Übergangsmetallhydroxiden und festen Aquoxiden.

Zwei Zuschriften befassen sich mit Diimin, $\text{HN}=\text{NH}$: Im ersten Beispiel wird diese Verbindung (hier Diimid genannt) als Intermediat der Chloramin-Zersetzung angenommen, da Chloramin in der Lage war, Undecensäure relativ glatt zu Undecansäure zu hydrieren. Auch im zweiten Beispiel wird Diimin als Zwischenprodukt vermutet, hier bei der Hydrierung von Phenylpropionsäure mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure, bei

der außer Dihydrozimtsäure ausschließlich das *cis*-Isomer der Zimtsäure gefunden wurde, ein klarer Hinweis auf das Auftreten von Diimin. In situ (z. B. durch Oxidation von Hydrazin) erzeugtes Diimin wird heute zuweilen als mildes Agens zur metallfreien *syn*-Reduktion von $\text{C}=\text{C}$ - und $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen eingesetzt, das verträglich mit einer Reihe funktioneller Gruppen ist, darunter O-O, N-O, $\text{C}=\text{O}$ oder $\text{C}=\text{N}$.

Lesen Sie mehr in Heft 24/1961



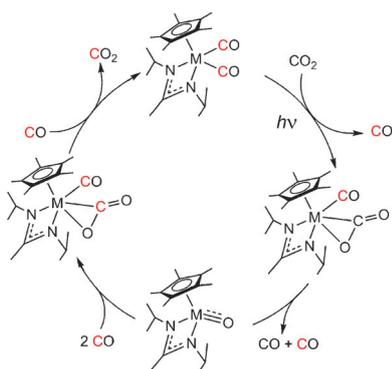
Neue σ -Liganden für Übergangsmetalle sind das neutrale Heteroborane [HCo(1,2-closo-P₂B₁₀H₁₀)₂(PEt₃)₂] (**1**, links) und das neutrale Metallheteroborane μ -[1,2-{HRu-(*p*-cymol)}]₂-7',8'-*nido*-P₂B₉H₉]-3-(*p*-cymol)-

3,1,2-*closo*-RuP₂B₉H₉ (**2**, rechts). In **1** koordiniert der P₂B₁₀H₁₀-Ligand über ein P-Atom an Co, und in **2** agieren der *closo*-RuP₂B₉- und der *nido*-P₂B₉-Käfig als κ P: κ P'-Brückenliganden.

Heteroboran-Liganden

R. McLellan, D. Ellis, G. M. Rosair, A. J. Welch* 12547 – 12549

Diphosphaborane and Metalladiphosphaborane: Ligands for Transition-Metal Chemistry



„Grüne“ Oxidation: Eine neue Klasse von Metallkomplexen der Gruppe 6 wird beschrieben, die die direkte Oxidation von Isocyaniden durch nichtentarteten Sauerstoffatomtransfer (OAT) mit N₂O als Oxidationsmittel katalysieren. Die Komplexe dienen außerdem als Photokatalysator für den reversiblen entarteten OAT zwischen CO und CO₂ (siehe Schema).

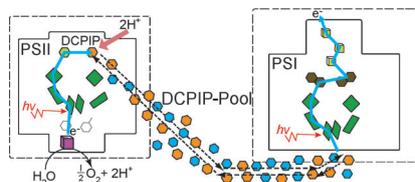
Katalytische Oxidationen

B. L. Yonke, J. P. Reeds, P. Y. Zavalij, L. R. Sita* 12550 – 12554

Catalytic Degenerate and Nondegenerate Oxygen Atom Transfers Employing N₂O and CO₂ and a M^{II}/M^{IV} Cycle Mediated by Group 6 M^{IV} Terminal Oxo Complexes



Geführte Wanderung: Die Photosysteme PS II und PS I können in einem Sol-Gel-System gekoppelt werden, sodass der Elektronenfluss direkt vom photooxidierten Wasser am Donorzentrum von PS II zum stark reduzierenden Akzeptorzentrum von PS I vermittelt werden kann. Der Elektronentransferweg wird eingerichtet, indem die Sol-Gel-Mischung mit dem amphipathischen Chinon-Analogon 2,6-Dichlorphenolindophenol (DCPIP) versetzt wird, um einen Pool von Redoxträgern bereitzustellen.



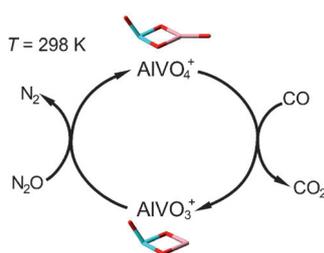
Photosynthese

F. Kopnov, I. Cohen-Ofri, D. Noy* 12555 – 12558

Electron Transport between Photosystem II and Photosystem I Encapsulated in Sol-Gel Glasses



Autoabgase entgiften: Die katalytische Umwandlung von N₂O und CO in N₂ und CO₂ ist eine wichtige Aufgabe, und das Verständnis der genauen Abläufe ist dabei von großer Bedeutung. Die Untersuchung dieser Reaktion unter thermalisierten Bedingungen in der Gasphase mit dem bimetallicen Oxidclusterpaar AlVO₃⁺/AlVO₄⁺ als Katalysator, bei dem sich das reaktive M-O_i-Zentrum am Hauptgruppenelement Al befindet (siehe Bild; Al pink), liefert hier neue, hilfreiche Befunde.



Gasphasenchemie

Z.-C. Wang, N. Dietl, R. Kretschmer, T. Weiske, M. Schlangen,* H. Schwarz* 12559 – 12562

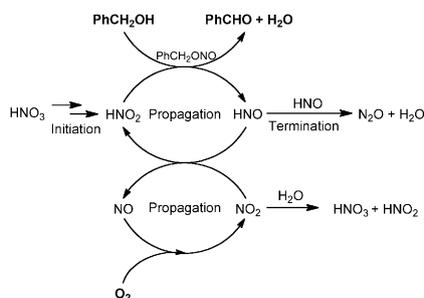
Redoxreaktionen des CO/N₂O-Systems, katalysiert durch das bimetalliche Oxidclusterpaar AlVO₃⁺/AlVO₄⁺



Oxyfunktionalisierung

C. Aellig, C. Girard,
I. Hermans* _____ 12563 – 12568

 Aerobe Alkoholoxidation mithilfe von HNO_3



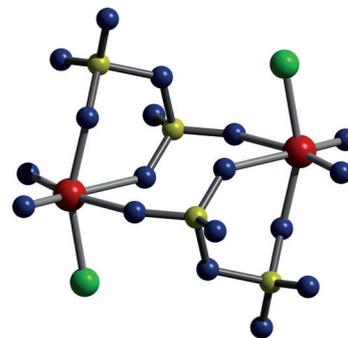
Katalytische Mengen HNO_3 können die aerobe Oxidation von Alkoholen mit der Feststoffsäure Amberlyst-15 antreiben. Der gewünschte Oxidationszyklus von $\text{H}(\text{NO})_x$ steht im kinetischen „Wettlauf“ mit der schädlichen Bildung von N_2O durch HNO -Dimerisierung. Die In-situ-Entfernung von Wasser in einem Gas-kreislauf beschleunigt die Reaktion durch Minimierung von N_2O und Erhöhung der Zahl an $\text{H}(\text{NO})_x$ -Umsätzen.

Molekulares Disulfat

U. Betke, W. Dononelli, T. Klüner,
M. S. Wickleder* _____ 12569 – 12571

 $\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$, ein molekulares Disulfat

Unter harschen Bedingungen bildet sich bei der Reaktion von ReCl_5 und Oleum (65% SO_3) das erste molekulare Metall-disulfat, $\text{Re}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_2$. Diese einzigartige Re^{VII} -Verbindung enthält zwei ReO_2Cl -Fragmente, die durch zwei Disulfatgruppen verbrückt sind; das Molekül ist damit C_2 -symmetrisch (siehe Struktur; grün Cl, blau O, rot Re, gelb S).



 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 Schwesterzeitschriften der Angewandten _____ 12336 – 12338

Stellenanzeigen _____ 12353

Vorschau _____ 12573

Berichtigung

In den Hintergrundinformationen dieser Zuschrift wurde für Figure S1 e versehentlich das gleiche TEM-Bild wie in Figure S1 a verwendet. Die richtige Figure S1 e ist hier gezeigt. Die Autoren entschuldigen sich für dieses Versehen.

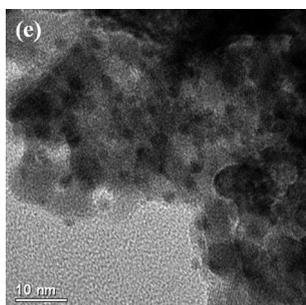


Figure S1. TEM image of e) Au/ZrO₂-VS (after five runs).

Hydrogen-Independent Reductive Transformation of Carbohydrate Biomass into γ -Valerolactone and Pyrrolidone Derivatives with Supported Gold Catalysts

X. L. Du, L. He, S. Zhao, Y. M. Liu, Y. Cao,* H. Y. He, K. N. Fan **7961–7965**

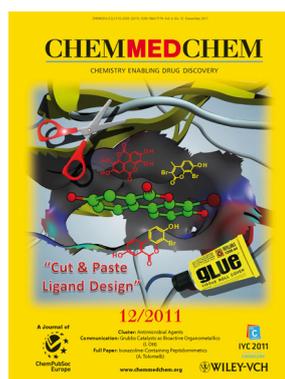
Angew. Chem. **2011**, *123*

DOI: 10.1002/ange.201100102

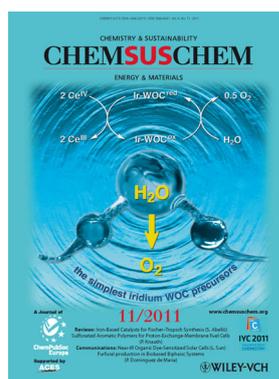
Weitere Informationen zu:



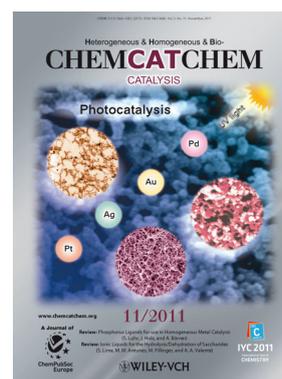
www.chemasianj.org



www.chemmedchem.org



www.chemsuschem.org



www.chemcatchem.org