



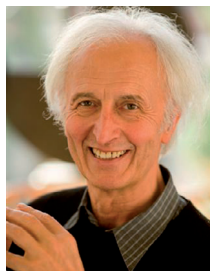
Die folgenden Zuschriften wurden von mindestens zwei Gutachtern als sehr wichtig (very important papers) eingestuft und sind in Kürze unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) verfügbar:

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

**A Diagonal Approach to Chemical Recycling of Carbon Dioxide: New Organocatalytic Transformation for the Reductive Functionalization of CO<sub>2</sub>**

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**



Grundlagenforschung braucht exzellente Wissenschaftler – und Freiräume

## Editorial

Helmut Schwarz \_\_\_\_\_ 12578–12579



„Mit acht(zehn) wollte ich Bootsbauer werden.  
Mein Lieblingsgetränk ist Whisky (Islay) ...“  
Dies und mehr von und über Rhett Kemp finden Sie auf Seite 12602.

## Autoren-Profil

Rhett Kemp \_\_\_\_\_ 12602



P. F. Leadlay



A. D. Hamilton



A. Fürstner



M. S. Sanford

## Nachrichten

Humboldt-Forschungspreis:  
P. F. Leadlay \_\_\_\_\_ 12603

Izatt-Christensen-Preis:  
A. D. Hamilton \_\_\_\_\_ 12603

Prelog-Medaille:  
A. Fürstner \_\_\_\_\_ 12603

MacArthur-Stipendium:  
M. S. Sanford \_\_\_\_\_ 12603

## Bücher

DNA

Israel Rosenfield, Edward Ziff  
Borin van Loon

rezensiert von D. Summerer \_\_\_\_\_ 12604

Letters to a Young Chemist

Abhik Ghosh

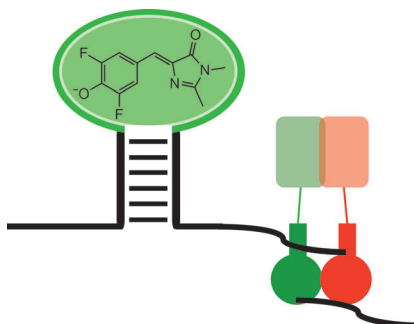
rezensiert von C. Hartinger \_\_\_\_\_ 12604

## Highlights

### RNA-Aptamere

G. Mayer,\* S. Lennarz, F. Rohrbach,  
F. Tolle ————— 12606 – 12607

Plug and Play mit RNA

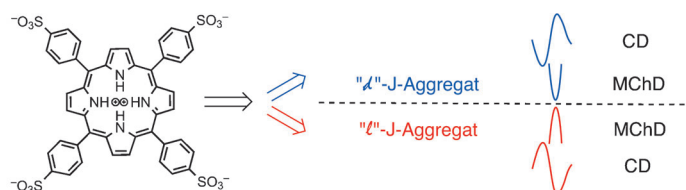


**RNA-Aptamere** sind hochaffine Liganden, die mit anderen Verbindungen zu multivalenten Molekülen kombiniert werden können. Diese Eigenschaft wurde nun in zwei Studien genutzt: Eine beschreibt einen GFP-ähnlichen RNA-Rezeptor zur Untersuchung der Dynamik endogener RNA, die andere die Organisation von Multienzymkomplexen an Aptamertemplaten in Bakterien zur artifiziellen Produktion von Sekundärmetaboliten (siehe Bild).

### Chiralität

J. M. Ribó\* ————— 12608 – 12610

Magnetochirale Effekte in amphiphilen  
J-Aggregaten von Porphyrin



**Die Detektion von magnetochiralem Dichroismus** (MChD; CD: Circular dichroismus) in einer Suspension von J-Aggregat-Partikeln eines achiralen, amphiphilen, nichtmetallierten Porphyrins erneuert das

Interesse an Porphyrinen in der supramolekularen Chemie und bestätigt das Konzept der Erzeugung neuer Hochleistungsmaterialien über Selbstorganisation (siehe Bild).

## Essays

### Schnelle DNA-Sequenzierung

S. Balasubramanian\* — 12612 – 12616

Genom-Entschlüsselung mit  
Hochgeschwindigkeits-  
verfahren: Bedeutung für Wissenschaft  
und Medizin

**Mit Hyperraumgeschwindigkeit:** Das Gebiet der DNA-Sequenzierung wurde durch die Einführung des Solexa-Sequenzierverfahrens maßgeblich geprägt. Die technische Möglichkeit, das vollständige Genom einzelner Menschen in kürzester Zeit zu sequenzieren, könnte unsere Herangehensweise an die Klassifizierung, Diagnose und Behandlung von Krankheiten grundlegend verändern.

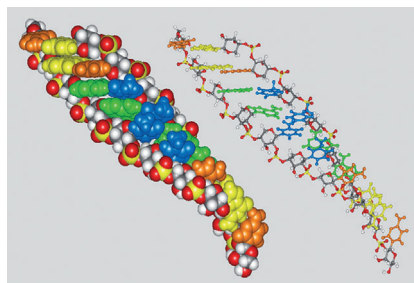


## Aufsätze

### Biogenese

A. Eschenmoser\* ————— 12618 – 12681

Ätiologie potentiell primordialer  
Biomolekül-Strukturen: Vom Vitamin B<sub>12</sub>  
zu den Nukleinsäuren und der Frage nach  
der Chemie der Entstehung des Lebens –  
ein Rückblick



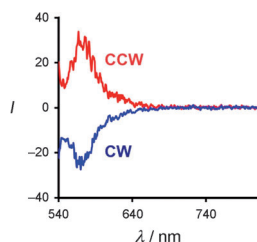
**Der Frage nach der Ätiologie** der Struktur eines Naturstoffs kommt ein besonderes Gewicht zu, wenn sie sich auf Biomoleküle bezieht, von denen man vermuten kann, dass ihr Ursprung mit der Biogenese zusammenhängt. Für eine Suche nach der Chemie der Entstehung des Lebens muss man sich an die molekularen Wegweiser – Nukleinsäuren, Proteine, Cofaktoren – halten, die alle eine Botschaft enthalten, die es zu entziffern gilt.

## Zuschriften

### Chiralität

K. Okano,\* M. Taguchi, M. Fujiki,\*  
T. Yamashita\* — 12682–12685

Circularly Polarized Luminescence of Rhodamine B in a Supramolecular Chiral Medium Formed by a Vortex Flow

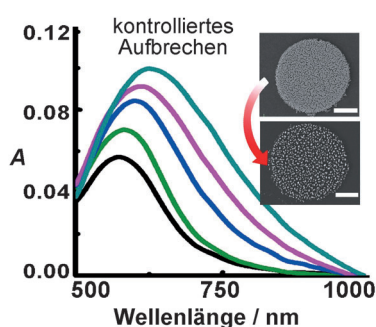


**Lichtwirbel:** Hydrogele mit dem eingebetteten Farbstoff Rhodamin B zeigen eine durch Rühren induzierte, zirkular polarisierte Lumineszenz (CPL; siehe Bild), deren Drehsinn sich durch Umschalten der Rührrichtung vom Uhrzeigersinn (CW) in den Gegenurzeigersinn (CCW) ändern lässt. Die chirale Ausrichtung des Farbstoffs lässt sich durch Erhitzen der Probe über die Sol-Gel-Übergangstemperatur aufheben.

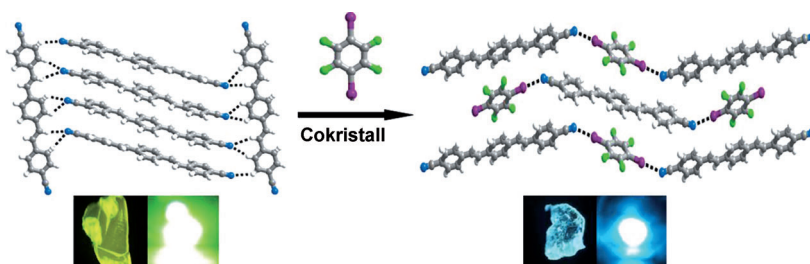
### Nanofabrikation

J. Zhu, M. Xue, D. Zhao, M. Zhang,  
L. Duan, Y. Qiu, T. Cao\* — 12686–12690

Facile Fabrication of Metallic Nanostructures by Tunable Cracking and Transfer Printing



**Zerbröselt:** Wurde ein PDMS-Reliefstempel mit einem dünnen Metallüberzug unter organischem Lösungsmitteldampf gequollen, so brach der spröde Film in metallische Nanostrukturen auf (siehe SEM-Bilder; Maßstab 1 μm). UV/Vis-Spektren, OLED-Effizienz und SERS-Spektren belegen die Kontrolle über die Nanostrukturbildung bei diesem einfachen Herstellungsverfahren sowie das Auftreten geordneter und einstellbarer Oberflächenplasmonen.



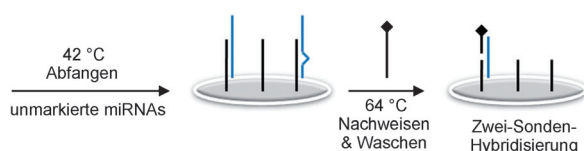
Die Ein- und Zweiphotonenlumineszenz stilbenoider Festkörpermaterialien kann gezielt zwischen Blau und Gelb eingestellt

werden. Eine supramolekulare Cokristallmethode ist hierfür der Schlüssel.

### Lumineszierende Materialien

D. Yan, A. Delori, G. O. Lloyd, T. Friščić,  
G. M. Day, W. Jones,\* J. Lu, M. Wei,  
D. G. Evans, X. Duan — 12691–12694

A Cocrystal Strategy to Tune the Luminescent Properties of Stilbene-Type Organic Solid-State Materials



**Zwei kurze Sonden** auf Basis „fixierter“ („locked“) Nucleinsäuren (LNAs) können microRNAs durch simple Hybridisierung bei zwei Temperaturen abfangen und detektieren. So lassen sich intakte microRNAs hoch spezifisch und mit einem

Dynamikbereich von fast vier Größenordnungen direkt bis hinunter zu attomolaren Konzentrationen bestimmen. Einzelbasen-fehlpaarungen in den microRNAs werden effizient von den perfekt passenden Zielstrukturen unterschieden.

### Biosensoren

J. M. Lee, Y. Jung\* — 12695–12698

Two-Temperature Hybridization for Microarray Detection of Label-Free MicroRNAs with Attomole Detection and Superior Specificity

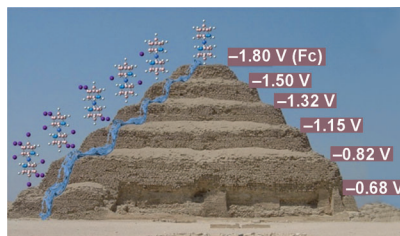


## Leitfähige Materialien

A. Pepiol, F. Teixidor, R. Sillanpää,  
M. Lupu, C. Viñas\* — 12699–12703



Stepwise Sequential Redox Potential  
Modulation Possible on a Single Platform



Über Dehydriodierung lässt sich das Redoxpotential des Clusters  $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  stufenweise einstellen. Durch Einführen von bis zu acht Iodsubstituenten (violett; siehe Bild) kann der  $E_{1/2}(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}})$ -Wert von  $-1.80\text{ V}$  auf  $-0.68\text{ V}$  (gegen  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ;  $\text{Fc}$  = Ferrocen) gesenkt werden. Dieses Redoxsystem fand bei der elektrochemischen Bildung von Polypyrrol eine praktische Anwendung.

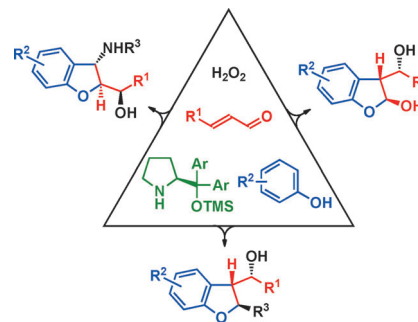
## Asymmetrische Katalyse

Ł. Albrecht, L. K. Ransborg, V. Lauridsen,  
M. Overgaard, T. Zweifel,  
K. A. Jørgensen\* — 12704–12708



Taming the Friedel–Crafts Reaction:  
Organocatalytic Approach to Optically  
Active 2,3-Dihydrobenzofurans

Man beachte die Feinheiten: Drei Arten optisch aktiver *trans*-2,3-disubstituierter 2,3-Dihydrobenzofurane mit drei benachbarten Stereozentren sind effizient durch Eintopfreaktionsfolgen zugänglich (siehe Schema; TMS = Trimethylsilyl). Die Reaktivität der gemeinsamen Vorstufen kann über einfache Strukturmodifizierungen so eingestellt werden, dass Produkte mit hoher Substitutionsdiversität entstehen.

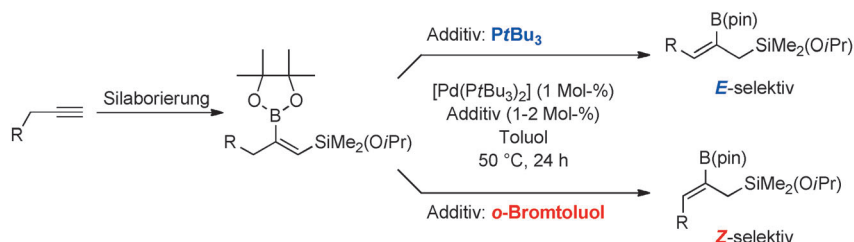


## Doppelbindungsisomerisierungen

T. Ohmura,\* K. Oshima,  
M. Sugimoto\* — 12709–12712



(*E*)- and (*Z*)- $\beta$ -Borylallylsilanes by Alkyne  
Silaboration Followed by Regio- and  
Stereoselective Double-Bond Migration



Wahlweise *E* oder *Z*: Die regioselektive Silaborierung endständiger Alkine zu  $\beta$ -Borylalkenylsilanen mit anschließender palladiumkatalysierter Doppelbindungsverschiebung ergibt  $\beta$ -Borylallylsilane

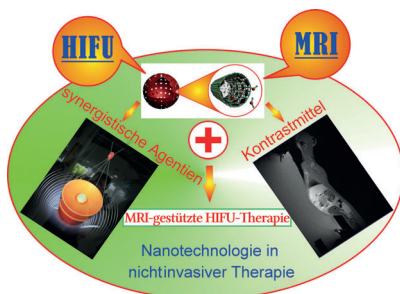
(siehe Schema). Die Stereoselektivität der Doppelbindungsverschiebung lässt sich über das Additiv steuern, sodass ein stereokomplementärer Weg zu *E*- und *Z*- $\beta$ -Borylallylsilanen offensteht.

## Bionanotechnologie

Y. Chen, H. Chen,\* Y. Sun, Y. Zheng,  
D. Zeng, F. Li, S. Zhang, X. Wang,  
K. Zhang, M. Ma, Q. He, L. Zhang,  
J. Shi\* — 12713–12717

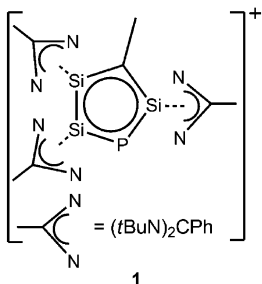


Multifunctional Mesoporous Composite  
Nanocapsules for Highly Efficient MRI-  
Guided High-Intensity Focused  
Ultrasound Cancer Surgery



Skalpelli ohne Blut: Nanobiotechnologie wurde mit bildgestützter Chirurgie mittels hochintensivem fokussiertem Ultraschall (HIFU) kombiniert, indem multifunktionelle manganbasierte mesopore Komposit-Nanokapseln als Kontrastmittel für  $T_1$ -gewichtete Kernspintomographie (MRI) und gleichzeitig als synergistisches Agens für die MRI-geführte HIFU-Chirurgie verwendet wurden.





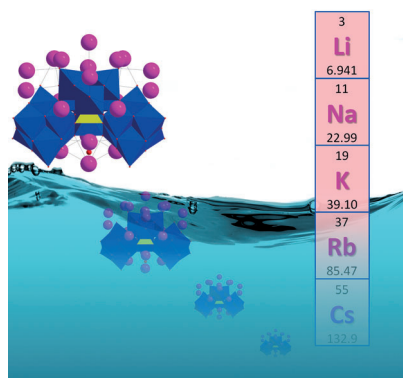
### Verlass Dich nicht auf die Gegenionen:

Das Kation **1** mit fünfgliedrigem CSi<sub>3</sub>P-Ring, das bei der Reaktion von Benzamidinato-stabilisiertem Chlorsilylen mit Methylphosphoralkin entsteht, kann wegen seiner vier  $\pi$ -Elektronen als formales, schwereres Analogon des Cyclopentadienylkations gelten. Überraschenderweise trägt das kleine Gegenion Cl<sup>-</sup> nicht zur Ringstabilität von **1** bei.

### Siliciumchemie

S. S. Sen, J. Hey, M. Eckhardt, R. Herbst-Irmer, E. Maedl, R. A. Mata,\* H. W. Roesky,\* M. Scheer,\* D. Stalke\* ————— **12718–12721**

A Stable Cation of a CSi<sub>3</sub>P Five-Membered Ring with a Weakly Coordinating Chloride Anion

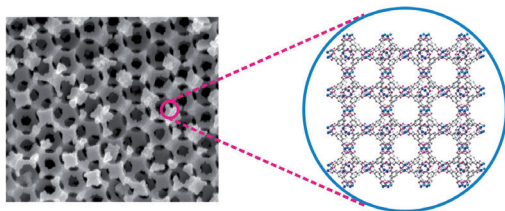


**Überraschende Löslichkeit:** Während man bereits weiß, dass [Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>8-</sup>-Salze einem ungewöhnlichen Löslichkeitstrend (Cs > Rb > K > Na > Li) folgen, konnten die Heteropolyniobate von Cs und Rb bisher noch nicht kristallisiert werden. Diese sehr gut löslichen Verbindungen wurden nun durch einen einfachen Prozess aus der Lösung erhalten. So wurden neue Polyoxoniobatgeometrien aufgedeckt, und erstmals wurde das Keggin-Ion [SiNb<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>16-</sup> in Lösung charakterisiert.

### Heteropolyniobate

Y. Hou, M. Nyman,\* M. A. Rodriguez ————— **12722–12725**

Soluble Heteropolyniobates from the Bottom of Group IA



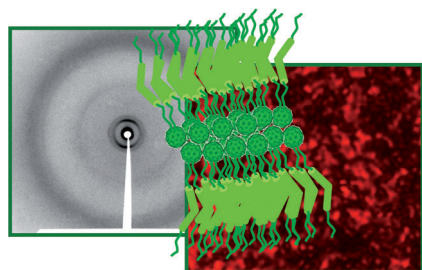
**MOFs im Film:** Wird ein Metall-organisches Gerüst (MOF) mit geordneter dreidimensionaler makroporöser Struktur in Filmform hergestellt, so resultieren Materialien mit einem zusätzlichen optischen Element, die als effektive Signal-

überträger einsetzbar sind. In Kombination mit der hierarchischen Porenstruktur macht dies die Filme zu interessanten dynamischen photonischen Materialien mit Anwendungspotenzial in Sensoren.

### Metall-organische Gerüste

Y. Wu, F. Li,\* W. Zhu, J. Cui, C. Tao, C. Lin, P. M. Hannam, G. Li\* — **12726–12730**

Metal–Organic Frameworks with a Three-Dimensional Ordered Macroporous Structure: Dynamic Photonic Materials



**Die passende Kombination** aus promesogenen Strukturen mit gekrümmtem Kern und C<sub>60</sub>-Einheit induziert die Bildung lamellarer polarer Flüssigkristallphasen (siehe Bild). Über die Molekülstruktur lassen sich die supramolekulare Organisation der funktionellen Fullerenanordnungen, der Temperaturbereich der weichen Phase, die Stabilisierung der Mesophasen-ähnlichen Ordnung bei Raumtemperatur und das molekulare Schalten in einem elektrischen Feld einstellen.

### Supramolekulare Chemie

J. Vergara, J. Barberá, J. L. Serrano, M. B. Ros,\* N. Sebastián, R. de la Fuente, D. O. López, G. Fernández, L. Sánchez, N. Martín ————— **12731–12736**

Liquid-Crystalline Hybrid Materials Based on [60]Fullerene and Bent-Core Structures

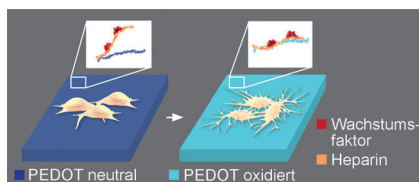


## Organische Bioelektronik

A. Herland,\* K. M. Persson, V. Lundin,  
M. Fahlman, M. Berggren, E. W. H. Jäger,  
A. I. Teixeira\* ————— 12737 – 12741



Electrochemical Control of Growth Factor  
Presentation To Steer Neural Stem Cell  
Differentiation



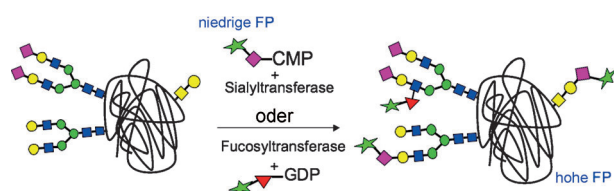
**Das konjugierte Polymer** Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) (PEDOT) bildet mit Heparin als Gegenion ein Substrat für Zellkulturen. Dessen Oberfläche im neutralen Zustand verbindet sich mit bioaktiven Wachstumsfaktoren (siehe Bild). Elektrochemische In-situ-Oxidation von PEDOT während der Zellzucht setzt die Bioverfügbarkeit der Wachstumsfaktoren herab und führt zu einem genaueren Einsetzen der Differenzierung der neuronalen Stammzellen.

## Glycosyltransferaseinhibitoren

C. D. Rillahan, S. J. Brown, A. C. Register,  
H. Rosen, J. C. Paulson\* ————— 12742 – 12745



High-Throughput Screening for Inhibitors  
of Sialyl- and Fucosyltransferases



**Süßes Screening:** In einem Hochdurchsatz-Screening für Sialyl- und Fucosyltransferaseinhibitoren, das auf der Detektion von Änderungen der Fluoreszenzpolarisation (FP) basiert, wird ein Analogon des natürlichen Donorsub-

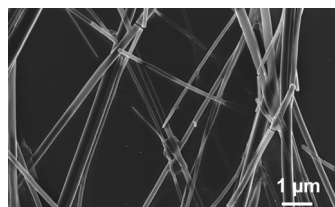
strats, markiert mit einem Fluoreszenzlabel (grüner Stern), auf einen Glycoproteinakzeptor übertragen, was zu einer höheren FP führt (siehe Bild). Aus 16000 Verbindungen wurden Inhibitoren für Glycosyltransferasen identifiziert.

## Protonentransport

H. Wang, X. Xu, N. M. Johnson,  
N. K. R. Dandala,  
H.-F. Ji\* ————— 12746 – 12749



High Proton Conductivity of Water  
Channels in a Highly Ordered Nanowire



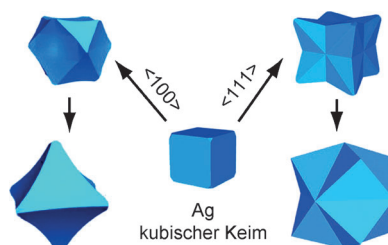
**Ein protonenleitendes Material** aus kristallinen Anordnungen von Trimesinsäure und Melamin (TMA-M, siehe Bild) wird vorgestellt. Aufgrund der geordneten Struktur der TMA-M-Einheiten erreicht die Protonenleitfähigkeit den Rekordwert von  $5.5 \text{ S cm}^{-1}$ . Diese außergewöhnlich hohe Leitfähigkeit und die geringen Herstellungskosten legen die Verwendung des Materials in Brennstoffzellen nahe.

## Konkave Nanopartikel

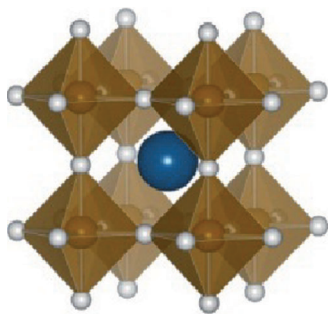
X. Xia, J. Zeng, B. McDearmon, Y. Zheng,  
Q. Li, Y. Xia\* ————— 12750 – 12754



Silver Nanocrystals with Concave Surfaces  
and Their Optical and Surface-Enhanced  
Raman Scattering Properties



**Silber-Nanokristalle** mit konkaven, hoch indizierten Oberflächen wurden durch Kontrolle des Habitus kubischer Ag-Kristallkeime auf einfache Weise hergestellt. Vier Arten konkaver Nanokristalle wurden erhalten: Oktaeder, Würfel, Oktapoden und Trisoktaeder (siehe Bild).



**Sinkendes Niveau:** Der kubische Perowskit  $\text{BaFeO}_3$  (siehe Bild; Ba blau, Fe braun, O weiß), erhältlich durch eine Oxidation mit Ozon bei tiefer Temperatur, ist ferromagnetisch, mit einem recht großen Moment von  $3.5 \mu_B$  pro Fe-Ion oberhalb eines kleinen kritischen Felds von ca. 0.3 T. Dieser spezifische Ferromagnetismus wird mit der Verstärkung des  $\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ -Ladungstransfers erklärt, die vom Absinken der  $\text{Fe}^{4+}$ -d-Niveaus herrührt.

### Perowskit-Phasen

N. Hayashi,\* T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Nishi, Y. Watanabe, T. Kawakami, Y. Matsushita, A. Fujimori, M. Takano ————— 12755 – 12758

$\text{BaFeO}_3$ : A Ferromagnetic Iron Oxide

**AUROLite** besteht aus Titandioxid-fixiertem Gold (das Bild zeigt Extrudate in einem Stahlgitterkorb) und ist ein robuster Katalysator für die Produktion von katalysatorfreien  $\text{HCOOH}/\text{NEt}_3$ -Addukten ausgehend von  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und lösungsmittelfreiem  $\text{NEt}_3$ . Durch Aminaustausch wird reines  $\text{HCOOH}$  aus den Addukten freigesetzt.

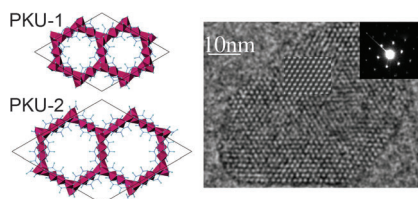


$\text{Au}/\text{TiO}_2$

### $\text{CO}_2$ -Hydrierung

D. Preti, C. Resta, S. Squarcialupi, G. Fachinetti\* ————— 12759 – 12762

Carbon Dioxide Hydrogenation to Formic Acid by Using a Heterogeneous Gold Catalyst

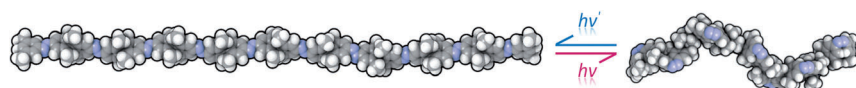


**Wähle den Kanal:** PKU-1 und das neu synthetisierte  $\text{Al}_2\text{B}_5\text{O}_{13}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (PKU-2; siehe Bild) haben mikroporöse Strukturen mit 18- bzw. 24-Ring-Kanälen. Diese Lewis-sauren Katalysatoren zeigen hohe Reaktivität und Größenselektivität in der Cyanosilylierung von Aldehyden. Die unterschiedlich großen Kanäle in den beiden Materialien bestimmen die Substratselektivität. Beispiele verdeutlichen das Potenzial von Alumoboratkanälen in der Katalyse.

### Mikroporöse Katalysatoren

T. Yang, A. Bartoszewicz, J. Ju, J. Sun, Z. Liu, X. Zou, Y. Wang, G. Li, F. Liao, B. Martín-Matute,\* J. Lin\* ————— 12763 – 12766

Microporous Aluminoborates with Large Channels: Structural and Catalytic Properties



**Lichtspiele:** Lichteinstrahlung verursacht drastische Änderungen der Form stabförmiger Polymere mit Azobenzol-Photochromen in der Hauptkette. Die eingebetteten Photoschalter wirken als molekulare Scharniere, die bei lichtinduzierter

Isomerisierung zur reversiblen Schrumpfung und Streckung des Polymerrückgrats führen (siehe Schema); das System erinnert an ein lichtorchestriertes makromolekulares Akkordeon.

### „Intelligente“ Polymere

D. Bléger,\* T. Liebig, R. Thiermann, M. Maskos,\* J. P. Rabe,\* S. Hecht\* ————— 12767 – 12771

Light-Orchestrated Macromolecular „Accordions“: Reversible Photoinduced Shrinking of Rigid-Rod Polymers



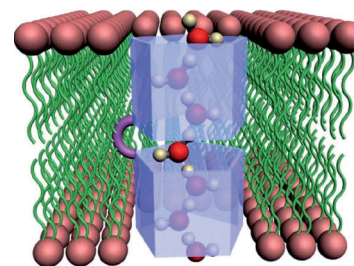
## Künstliche Kanäle

W. Si, L. Chen, X.-B. Hu, G. Tang, Z. Chen, J.-L. Hou,\* Z.-T. Li — 12772–12776



Selective Artificial Transmembrane Channels for Protons by Formation of Water Wires

**Aufgereichte Wassermoleküle:** Künstliche transmembrane Kanäle aus monomeren und dimeren Pillar[5]aren-Derivaten wurden hergestellt. Leitfähigkeitsmessungen an einzelnen Kanälen und Experimente mit isotoptenmarkierten Systemen im sauren Milieu offenbaren einen selektiven Protonentransfer durch die Kanäle, der durch „Wasserdrähte“ im Pillar[5]aren-Rückgrat vermittelt wird (siehe Schema).



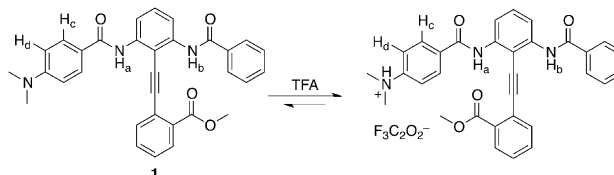
künstlicher transmembraner Protonenkanal

## Molekulare Schalter

I. M. Jones, H. Lingard, A. D. Hamilton\* — 12777–12779



pH-Dependent Conformational Switching in 2,6-Benzamidodiphenylacetylenes



**Das Konformationsgleichgewicht** eines pH-abhängigen Schalters, der auf einem intramolekular wasserstoffverbrückten Diphenylacetylen beruht, lässt sich durch Verwendung von elektronenschiebenden oder -ziehenden Gruppen gezielt verschieben (siehe Schema). Die elektro-

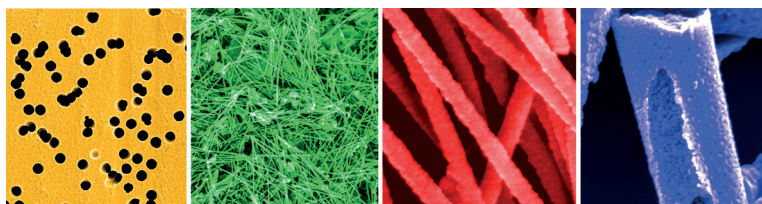
nenschiebende Dimethylaminogruppe kann durch Protonierung in ein elektro-nenziehendes Dimethylammoniumkation umgewandelt werden, was mit einem Umschalten der Konformation einhergeht.

## Kristallwachstum

Y.-Y. Kim, N. B. J. Hetherington, E. H. Noel, R. Kröger, J. M. Charnock, H. K. Christenson, F. C. Meldrum\* — 12780–12785



Capillarity Creates Single-Crystal Calcite Nanowires from Amorphous Calcium Carbonate



**Einkristalline Calcit-Nanodrähte** werden durch Kristallisation von morphologisch äquivalenten amorphen Calciumcarbonat(ACC)-Partikeln in den Poren von „Track-Etch“-Membranen gebildet. Das durch Polyasparaginsäure stabilisierte ACC wird durch Kapillarkwirkung in die

Poren gezogen, und die einkristalline Natur der Nanodrähte wird auf den beschränkten Kontakt des intramembranären ACC-Partikels mit der umgebenden Lösung zurückgeführt. Die Reaktionsumgebung unterstützt dann die Umwandlung in ein einkristallines Produkt.

## Synthesemethoden

T. Wu, X. Mu, G. Liu\* — 12786–12789



Palladium-Catalyzed Oxidative Arylalkylation of Activated Alkenes: Dual C–H Bond Cleavage of an Arene and Acetonitrile

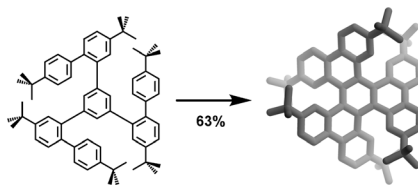


**Nicht eine, sondern zwei:** Die Titelreaktion verläuft über eine doppelte C–H-Bindungsspaltung in Acetonitril und einem Anilinderivat (siehe Schema). Die Reaktion liefert eine Vielfalt von Cyano-

substituierten Indolinonen in ausgezeichneten Ausbeuten. Mechanistische Studien offenbaren eine schnelle Arylierung des Olefins und die geschwindigkeitsbestimmende C–H-Aktivierung des Acetonitrils.



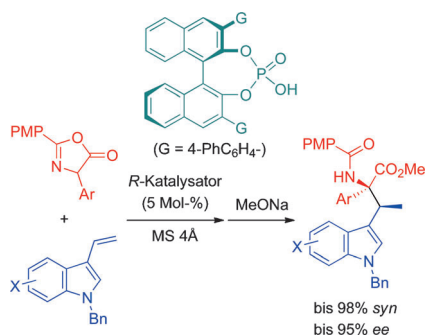
**Drillmeister:** Die Scholl-Reaktion mit Quinquephenylderivaten zeigt eine unerwartet starke Präferenz für die Bildung verdrillter, Helicen-aromatischer Polycyclen anstelle ihrer flachen Pendants. Diese Tendenz ist so stark, dass selbst starke sterische Hinderung überwunden wird. Das Verfahren eignet sich für die effiziente Synthese von Hexa-*tert*-butylhexabenzotriphenylen aus einem einfachen Biarylstartmaterial (siehe Schema).



### Synthesemethoden

A. Pradhan, P. Dechambenoit, H. Bock, F. Durola\* 12790–12793

Highly Twisted Arenes by Scholl Cyclizations with Unexpected Regioselectivity

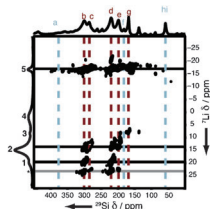


**Azlactone addieren** in Gegenwart einer chiralen Brønsted-Säure mit Binaphthol-Rückgrat *syn*-diastereoselektiv und enantioselectiv an 3-Vinylindole (siehe Schema). Diese Methode führt direkt zu Tryptophan-Derivaten mit benachbarten quartären und tertiären Stereozentren, die für die Synthese von Peptidmimetika von Nutzen sein können.

### Organokatalyse

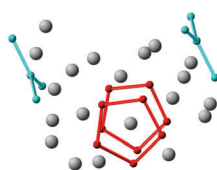
M. Terada,\* K. Moriya, K. Kanomata, K. Sorimachi 12794–12798

Chiral Brønsted Acid Catalyzed Stereoselective Addition of Azlactones to 3-Vinylindoles for Facile Access to Enantioenriched Tryptophan Derivatives



**Struktursignaturen:** Die Analyse von Si-Si- und Si-Li-Verknüpfungen durch Festkörper-NMR-Spektroskopie ermöglicht eine Unterscheidung der verschiedenen Arten von Siliciumclustern in der Lithiumsilicid-Modellverbindung  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  (siehe Bild, Si-

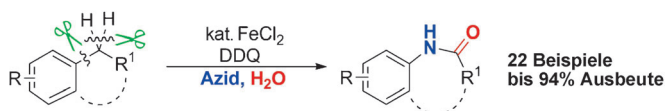
Cluster rot und blau, Li-Ionen grau). Die Ergebnisse eröffnen den Zugang zu neuen NMR-spektroskopischen Strategien zur Identifizierung der Strukturelemente in Silicium-basierten Elektrodenmaterialien.



### Siliciumcluster

T. K.-J. Köster, E. Salager, A. J. Morris, B. Key, V. Seznec, M. Morcrette, C. J. Pickard, C. P. Grey\* 12799–12802

Resolving the Different Silicon Clusters in  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{6,7}\text{Li}$  Solid-State NMR Spectroscopy



**Direkt funktionalisiert:** Die Titelreaktion führt in Gegenwart von Azid und Wasser in hohen Ausbeuten zu Amiden oder, unter Ringerweiterung, zu Lactamen und bietet einen neuen Funktionalisierungs-

ansatz für gut verfügbare, einfache Kohlenwasserstoffe. Auf der Grundlage der experimentellen Ergebnisse wird ein Mechanismus vorgeschlagen. DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon.

### Synthesemethoden

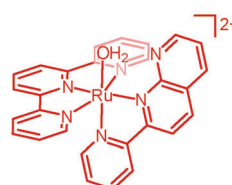
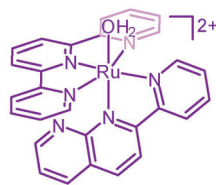
C. Qin, W. Zhou, F. Chen, Y. Ou, N. Jiao\* 12803–12807

Iron-Catalyzed C–H and C–C Bond Cleavage: A Direct Approach to Amides from Simple Hydrocarbons



## Wasseroxidation

J. L. Boyer, D. E. Polyansky, D. J. Szalda,  
R. Zong, R. P. Thummel,\*  
E. Fujita\* \_\_\_\_\_ 12808 – 12812



Effects of a Proximal Base on Water Oxidation and Proton Reduction Catalyzed by Geometric Isomers of  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynap})(\text{OH}_2)]^{2+}$

**Basen in nah oder fern:** Die Bedeutung basischer Substituenten für protonengekoppelte Elektronentransfers mit niedriger Aktivierungsbarriere wurde anhand der  $\text{H}^+$ -Reduktion oder  $\text{H}_2$ -Oxidation in Acetonitril betrachtet. Das Studium der Wechselwirkungen zwischen dem

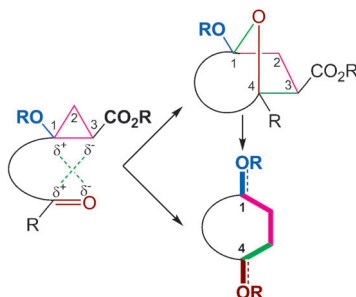
Wasserliganden und der basischen Gruppe in der zweiten Koordinationssphäre der geometrischen Isomere des Titelkomplexes (siehe Bild) bei der Oxidation von Wasser führte zu verblüffenden Ergebnissen.

## Cycloadditionen

S. Xing, Y. Li, Z. Li, C. Liu, J. Ren,  
Z. Wang\* \_\_\_\_\_ 12813 – 12817



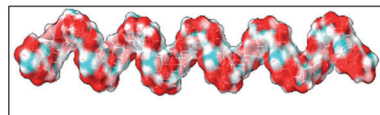
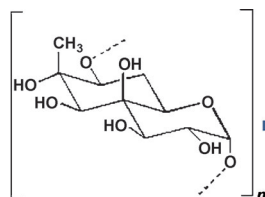
Lewis Acid Catalyzed Intramolecular [3+2] Cross-Cycloaddition of Donor–Acceptor Cyclopropanes with Carbonyls: A General Strategy for the Construction of Acetal[n.2.1] Skeletons



**Ringvariationen:** Die erste katalytische intramolekulare [3+2]-Cycloaddition von Cyclopropanen mit einem Donor- und einem Akzeptorsubstituenten (siehe Schema) bietet sich als eine allgemeine und effiziente Strategie zum Aufbau von strukturell diversen Acetal[n.2.1]-Systemen und Ringen mit Sauerstoffsustituenten in 1,4-Stellung an, die in vielen biologisch wichtigen Naturstoffen vorkommen.

## Kohlenhydrate

A. Silipo, M. R. Leone, G. Erbs,  
R. Lanzetta, M. Parrilli, W.-S. Chang,  
M.-A. Newman,  
A. Molinaro\* \_\_\_\_\_ 12818 – 12820



A Unique Bicyclic Monosaccharide from the *Bradyrhizobium* Lipopolysaccharide and Its Role in the Molecular Interaction with Plants

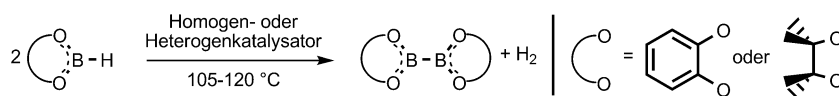
**Zuckermantel:** Das stickstoffbindende Bodenbakterium *Bradyrhizobium* sp. BTAi1 ist mit einem Lipopolysaccharid bedeckt, das in seiner Wirtspflanze *Aeschynomene indica* und in anderen Pflanzenfamilien keine angeborene

Immunantwort induziert. Die chemische Struktur des Monosaccharids, aus dem das Polymer aufgebaut ist (siehe Bild), ist beispiellos in der Natur. Diese Tatsache hilft, „schädliche“ Erkennung durch den symbiotischen Wirt zu vermeiden.

## Dehydrokupplung von Boranen

H. Braunschweig,\*  
F. Guethlein \_\_\_\_\_ 12821 – 12824

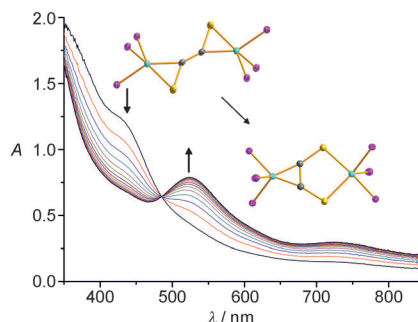
Übergangsmetall-katalysierte Synthese von Diboranen(4)



**Der Umsatz stimmt!** Die Diborane(4) Bis(catecholato)diboran ( $\text{B}_2\text{Cat}_2$ ) und Bis(pinakolato)diboran ( $\text{B}_2\text{Pin}_2$ ) sind wichtige Ausgangsverbindungen für Organoboronsäureester, die als vielseitige Reagentien für C-C-Kupplungen einge-

setzt werden. Eine neue katalytische Synthese für diese Verbindungen geht von Catecholboran und Pinakolboran aus und liefert als Produkte der Dehydrokupplung  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  bzw.  $\text{B}_2\text{Pin}_2$  mit Umsatzzahlen bis zu 11 600 (siehe Schema).

**Schwankende Brücke:** Die Tripletspezies Dikohlenstoffdisulfid wurde in der Koordinationssphäre von Cobalt in Form eines  $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{S}_2$ -Komplexes erzeugt. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel zeigt die  $\text{C}_2\text{S}_2$ -Einheit eine *transoide* oder eine *cisoid*-Anordnung (siehe Strukturen; grau C, türkis Co, violett P, gelb S). Durch diese Isomerisierung verändert sich das Vorzeichen der magnetischen Kopplung zwischen den Cobaltzentren.

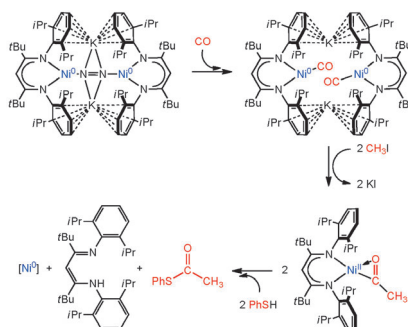


### Dikohlenstoffdisulfid-Komplex

W. W. Seidel,\* M. J. Meel, S. R. Hughes, F. Hupka, A. Villinger — 12825 – 12828

Dikohlenstoffdisulfid ( $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ ): Stabilisierung und Isomerisierung in einem Cobaltkomplex

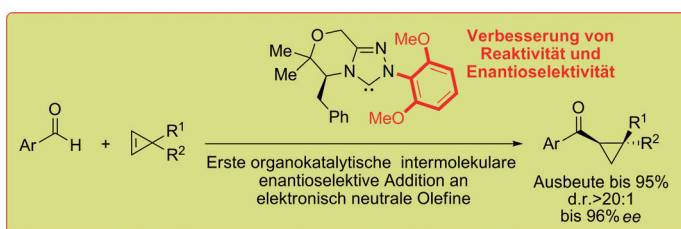
**Drei gehören zusammen:** Die Substrate CO, Mel und PhSH reagieren an ein und demselben nickelbasierten Modellsystem zum entsprechenden Thioester. Diese Reaktivität ist in Bezug auf die Funktion der Acetyl-Coenzym-A-Synthase von Interesse und liefert neue Einblicke in mögliche Bindungssequenzen.



### Enzymmodelle

B. Horn, C. Limberg,\* C. Herwig, S. Mebs — 12829 – 12833

Die Umsetzung von nickelgebundenem CO zum Thioester: Organometallchemie mit Bezug zum aktiven Zentrum der Acetyl-Coenzym-A-Synthase



**Höher, schneller, weiter!** Eine neu entwickelte Familie von elektronenreichen 2,6-Dimethoxyphenyl-substituierten NHCs katalysiert die diastereo- und enantioselektive Titelreaktion, die strukturell wert-

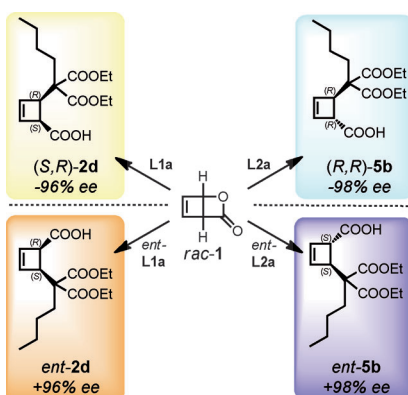
volle Acylcyclopropanen liefert. Erste kinetische Untersuchungen zeigen die Überlegenheit der neuen Katalysatoren über bisher bekannte NHCs in dieser anspruchsvollen Reaktion.

### Asymmetrische Organokatalyse

F. Liu, X. Bugaut, M. Schedler, R. Fröhlich, F. Glorius\* — 12834 – 12839

Entwicklung N-heterocyclischer Carbene: Gleichzeitige Verbesserung von Reaktivität und Enantioselektivität in der asymmetrischen Hydroacylierung von Cyclopropanen

**Dein Wunsch ist mir Befehl:** Deracemisierung ist eine leistungsstarke Strategie, um eine racemische Verbindung mit bis zu 100% Ausbeute in ein einziges enantiomerenreines Produkt umzuwandeln. Hier wird eine katalytische Deracemisierung vorgestellt, bei der aus einem Racemat mit  $n$  stereogenen Elementen jedes der  $2^m$  ( $m$  = Zahl der Chiralitätszentren im Produkt) verschiedenen optisch reinen Produkte erhalten werden kann – je nach Wunsch und nur durch Änderung der Reaktionsbedingungen.



### Asymmetrische Katalyse

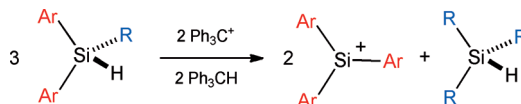
M. Luparia, M. T. Oliveira, D. Audisio, F. Frébault, R. Goddard, N. Maulide\* — 12840 – 12844

Katalytische asymmetrische diastereodivergente Deracemisierung



## Silyliumionen

A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer,  
W. Saak, D. Haase,  
T. Müller\* — 12845 – 12848



**Gut sortiert** sind die Substituenten nach einer unerwarteten Substituentenaustauschreaktion über Alkyldiarylsilyliumionen. Ausgehend von Alkyldiarylsilanen liefert diese neue Reaktion einen eleganten

Zugang zu sterisch sehr anspruchsvollen Triarylsilyliumionen. Diese Silyliumionen finden in der Aktivierung von molekularem Wasserstoff Verwendung.



Ein neuer Syntheseweg für Triarylsilyliumionen und deren Anwendung in der Aktivierung von molekularem Wasserstoff

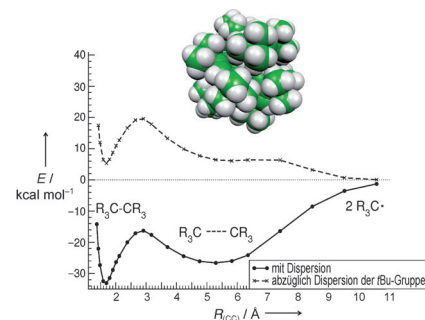
## Dispersionswechselwirkungen

S. Grimme,\*  
P. R. Schreiner\* — 12849 – 12853



Sterische Hinderung kann ein labiles Molekül stabilisieren: zur Lösung des Hexaphenylethan-Rätsels

**Zwölf Freunde sollt ihr sein:** Dass Hexaphenylethan instabil ist, lernt man schon im Grundstudium – das Anbringen von sperrigen *tert*-Butylgruppen an allen zwölf *meta*-Positionen führt aber zu einem stabilen Ethanderivat (siehe Kalottenmodell und Potentialenergiekurve für die Dissoziation der zentralen C-C-Bindung). Dieser Unterschied wird mit anziehenden Dispersionswechselwirkungen zwischen den Substituenten erklärt.



DOI: 10.1002/ange.201108365

## 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.

„Über Kolloide und deren Bedeutung“ berichtete die *Angewandte Chemie* durch den Abdruck eines Vortrags von Hans Freimann schon vor 100 Jahren, natürlich noch ohne das Reizwort „Nano“. Als Herstellungsmethoden für kolloidale Lösungen – im Fall von Suspensionen sind dies „alle Zerteilungen eines festen Körpers bis herab zu einer Teilchengröße von 1  $\mu$ “ – unterscheidet der Autor vor allem physikalische Verfahren, etwa Zerreiben oder kräftiges Aufspritzen (bei der Homogenisierung des Kolloids Milch, einer Emulsion von Fett-Tröpfchen), und chemische Verfahren. Bei chemischen Kondensationsverfahren wird durch eine Reaktion ein Stoff erzeugt, der im Medium nur beschränkt löslich ist, aber nicht als Nie-

derschlag ausfällt. Die Produkte eines solchen kontrollierten Zusammenballens von Molekülkomplexen würde man heute als Mikropartikel bezeichnen – die große Version von Nanopartikeln, die nach wie vor durch „Innehalten bestimmter Konzentrationen, Temperaturen und Geschwindigkeiten bei der Niederschlagsbildung“ erhalten werden.

**Lesen Sie mehr in Heft 51/1911**

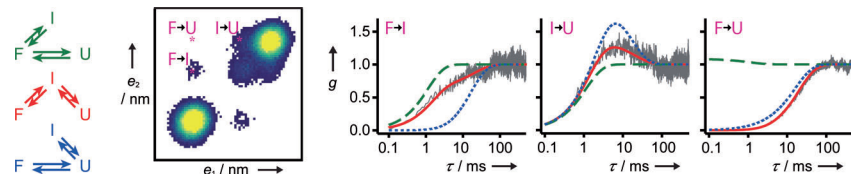
Von ihrer heute längst nicht mehr so ausgeprägten industriellen Seite präsentiert sich die *Angewandte Chemie* in Bernhard Neumanns Beitrag „Technische Fortschritte im Eisenhüttenwesen

1910“. Darin werden, vorrangig unter ökonomischen Aspekten, nicht nur einzelne Verfahren zur Roheisen- und Flusseisenerzeugung verglichen, sondern auch die Produktionsmengen einzelner Länder (einsam an der Spitze: die USA) und die jeweils verfügbaren Mengen an Eisenerzen als Rohstoff für die aufstrebende Schwerindustrie.

Aus dem akademischen Leben berichtet man über die Ernennung von Theodor Curtius – Entdecker der nach ihm benannten Umlagerung von Carbonsäureaziden und Professor in Heidelberg – zum Ehrenmitglied der Royal Institution of Great Britain in London.

**Lesen Sie mehr in Heft 52/1911**





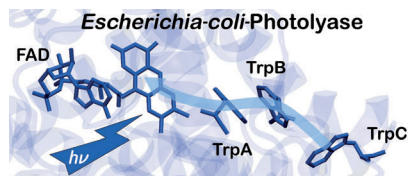
**Was geht ab?** Wie erhält man kinetische Informationen aus Trajektorien einzelner Biomoleküle? Eine Methode basierend auf Signalbereichen wird präsentiert (hier am Beispiel einer 3-Zustands-Haarnadel mit F = gefaltetem, I = intermediärem und U = ungefaltetem Zustand), und es wird

gezeigt, wie man das kinetische Schema ermittelt, sogar bei Zuständen mit sehr kurzer Lebensdauer oder niedriger Besetzung, überlappenden Zuständen sowie Systemen mit ähnlichen oder sehr verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten.

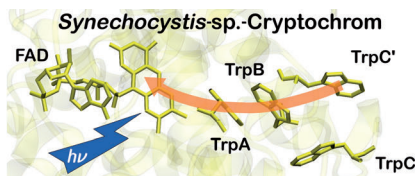
### Einzelmolekülkinetik

A. Hoffmann,  
M. T. Woodside\* 12854 – 12857

Signalpaar-Korrelationsanalyse von  
Einzelmolekültrajektorien



**Kleine Unterschiede** in der lokalen Sequenz und Konformation von Aminosäuren können Diversität und Spezifität des Elektronentransfers (ET) in Proteinen trotz struktureller Konservierung der Redoxpartner hervorrufen. Der Abstand zwi-



schen Redoxpartnern ist nicht notwendigerweise der entscheidende Parameter für den ET; deren Orientierung und Erreichbarkeit für Lösungsmittel, und folglich die Stabilisierung der ladungsgelassenen Zustände, tragen wesentlich dazu bei.

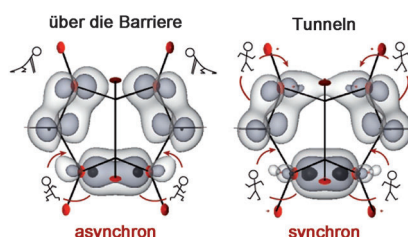
### Lichtinduzierter Elektronentransfer

T. Biskup, K. Hitomi, E. D. Getzoff,  
S. Krapf, T. Koslowski, E. Schleicher,  
S. Weber\* 12858 – 12862

Identifikation unerwarteter  
Elektronentransferpfade im Cryptochrome  
durch zeitaufgelöste  
Elektronenspinresonanz-Spektroskopie



**Nacheinander oder gleichzeitig?** Elektronenflüsse bei pericyclischen Reaktionen im elektronischen Grundzustand – beispielsweise die entartete Cope-Umlagerung von Semibullvalen – können synchron oder asynchron ablaufen. Nach quantenmechanischen Simulationen wird die Synchronizität der Elektronenflüsse durch die Präparation der Reaktanten bestimmt, z. B. synchron bei tiefen Temperaturen (Tunneln), aber asynchron bei selektiver Laseranregung (mit Energie über der Barriere).



### Pericyclische Reaktionen

T. Bredtmann,\* J. Manz\* 12863 – 12866

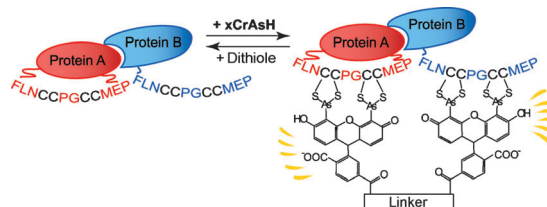
Elektronenflüsse zwischen benachbarten  
Bindungen bei pericyclischen Reaktionen:  
synchron oder asynchron?

## Proteinverknüpfungen in Zellen

A. Rutkowska, C. H. Haering,\*  
C. Schultz\* 12867 – 12870



FLAsH-basierte Verknüpfungen von Proteinen in lebenden Zellen



**Ein neuer chemischer In-vivo-Verknüpfer:** xCrAsH, ein dimeres Derivat der Bisarsenitverbindung FLAsH, ermöglicht die hochspezifische, kovalente Verknüpfung zweier Proteine, die je eine zwölf Aminosäuren lange Markierung tragen. Dieses

induzierbare und (durch Zugabe von Dithiolen) reversible System kann für die Detektion und Manipulation von Protein-Protein-Wechselwirkungen in vitro und in lebenden Zellen verwendet werden (siehe Bild).



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access)

## 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](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

## Service

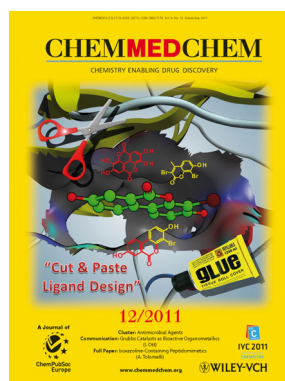
Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der Angewandten 12598 – 12600

Vorschau 12871

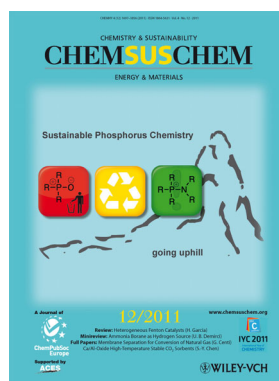
## Weitere Informationen zu:



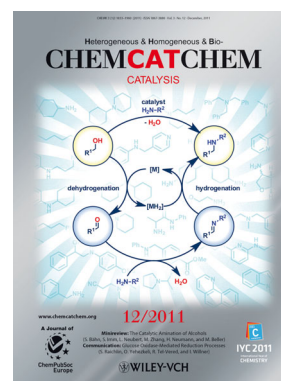
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



[www.chemmedchem.org](http://www.chemmedchem.org)



[www.chemsuschem.org](http://www.chemsuschem.org)



[www.chemcatchem.org](http://www.chemcatchem.org)