



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

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

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

J. Zeng, C. Zhu, J. Tao, M. Jin, H. Zhang, Z.-Y. Li, Y. Zhu, Y. Xia*
Controlling the Nucleation and Growth of Silver on Palladium Nanocubes by Manipulating the Reaction Kinetics

H. Chinen, K. Mawatari, Y. Pihosh, K. Morikawa, Y. Kazoe,
T. Tsukahara, T. Kitamori*

Enhancement of Proton Mobility in Extended Nanospace Channels

Editorial



„... In den letzten 30 Jahren wurde der Chemiepreis zehnmal für eine Entdeckung verliehen, die der Biochemie oder der Molekularbiologie zuzuordnen ist ...“
Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Roald Hoffmann auf S. 1768.

R. Hoffmann* 1768–1769

Was, wieder ein Chemie-Nobelpreis für einen Nichtchemiker?

Autoren-Profile



„Wenn ich für einen Tag jemand anders sein könnte, wäre ich Leonardo da Vinci.
Meine liebste Art, einen Urlaub zu verbringen, ist einen alpinen Klettersteig zu begehen ...“
Dies und mehr von und über Manfred Scheer finden Sie auf Seite 1790.

Manfred Scheer 1790–1791

Nachrichten



S. Buchholz



A. Thomas



H. Kagan



M. Antonietti

Honorarprofessur:
S. Buchholz 1792

Bayer Early Excellence in Science Award:
A. Thomas 1792

Burckhardt-Helferich-Preis:
H. Kagan 1792

Ehrendoktorwürde:
M. Antonietti 1792

Bücher

Chemical Synthetic Biology

Pier Luigi Luisi, Cristiano Chiarabelli

rezensiert von S. Brakmann 1793

Highlights**Molekulare Gele**

G. John,* S. R. Jadhav, V. M. Menon,
V. T. John **1794–1796**

Flexible Optik: aktuelle Entwicklungen bei molekularen Gelen



Eine einzigartige Kombination von Eigenschaften macht die Organogele auf der Basis von Zuckerketalen, deren Synthese kürzlich beschrieben wurde, für die Entwicklung von flexiblen optischen Bauteilen und als intelligente Materialien für

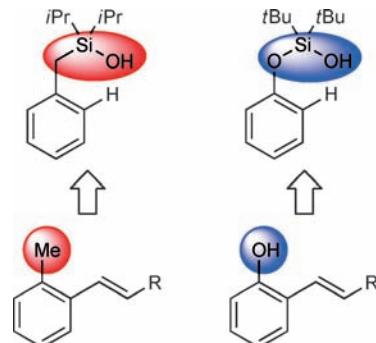
potenzielle Anwendungen zur Herstellung mikrophototonischer Systeme geeignet. Hauptmerkmale bei der Selbstorganisation dieser Gelbildner waren konformative Einschränkungen und die Neigung zu Wechselwirkungen.

Palladium(II)-Katalyse

M. Mewald, J. A. Schiffner,
M. Oestreich* **1797–1799**

Ein neuer Weg der C-H-Alkenylierung:
Silanol als helfende Hand

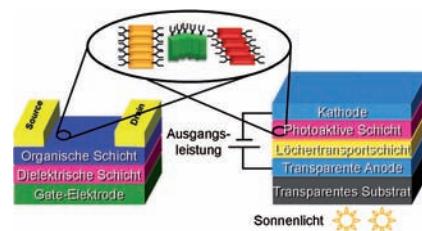
Director's Cut: Nicht nur gewöhnliche Alkohole, sondern auch Silanole fungieren als dirigierende Gruppen in oxidativen Palladium(II)-katalysierten C-H-Alkenylierungen. Die Hydroxysilylsubstituenten lassen sich rückstandslos entfernen und ermöglichen die regioselektive C-H-Aktivierung bei Toluolen und Phenolen (siehe Schema).

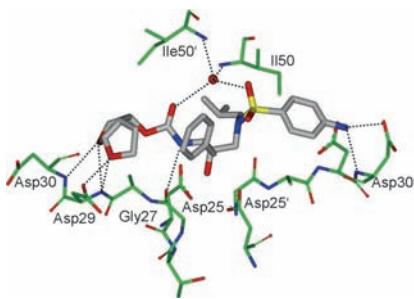
**Kurzaufsätze****Materialwissenschaften**

S. S. Babu, S. Prasanthkumar,
A. Ajayaghosh* **1800–1810**

Selbstorganisierte Gelbildner für die organische Elektronik

„Weiche“ Elektronik: Die lösungsmittelunterstützte Gelierung organischer Moleküle ist ein exzellenter Ansatz zum Aufbau von eindimensionalen funktionellen Fasern. Neuere Entwicklungen in diesem Gebiet führen zur selbstorganisierten Gelierung von π -Systemen zu weichen funktionellen Materialien mit potenzieller Anwendung in organischen elektronischen Funktionseinheiten wie organischen Feldeffekttransistoren und organischen Solarzellen (siehe Bild).



Aufsätze

Resistenzen verhindern: Inhibitoren der HIV-Protease sind ein unverzichtbarer Bestandteil von antiretroviralen Therapien, allerdings baut das Virus gegen die meisten der zugelassenen Inhibitoren rasch Resistenzen auf. Das hier vorgestellte strukturbasierte, auf das Proteinrückgrat ausgerichtete Design ist eine attraktive Strategie, um dauerhaft effiziente Inhibitoren zu entwickeln. Dabei wird das Enzym am Aufbau von Resistenzen gehindert, ohne seine essenzielle katalytische Aktivität zu verlieren.

Rückgratbindung

A. K. Ghosh,* D. D. Anderson, I. T. Weber,
H. Mitsuya ————— 1812–1838

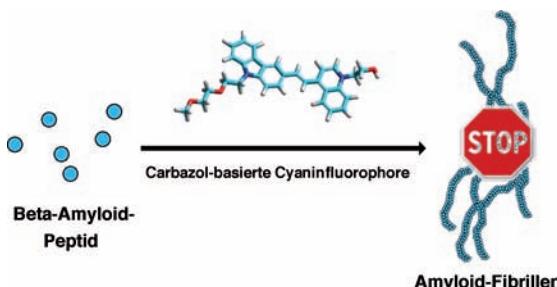
Verstärkung der Bindung an das Proteinrückgrat – ein fruchtbare Konzept gegen die Arzneimittelresistenz von HIV

Zuschriften**Alzheimer-Therapie**

W. Yang, Y. Wong, O. T. W. Ng, L.-P. Bai,
D. W. J. Kwong, Y. Ke, Z.-H. Jiang,
H.-W. Li,* K. K. L. Yung,*
M. S. Wong* ————— 1840–1846

Inhibition of Beta-Amyloid Peptide Aggregation by Multifunctional Carbazole-Based Fluorophores

Frontispiz



Aggregation ausgeschlossen: Carbazol-basierte Cyaninfluorophore binden selektiv an das $\text{A}\beta_{(1-40)}$ -Peptid und dessen Aggregate, die zur Entstehung der Alzheimer-Krankheit führen. Ein solcher

Fluorophor, SLOH, hemmt wirksam die Bildung von $\text{A}\beta_{(1-40)}$ -Fibrillen (siehe Schema); da er die Blut-Hirn-Schranke passieren kann, ist er ein potenzielles Alzheimer-Therapeutikum.



Feiner Unterschied: Einzelmolekülkraftspektroskopie wurde zur Untersuchung von DNA-Intercalierungen in An- und Abwesenheit ungebundener Farbstoffmoleküle genutzt (siehe Bild). Die kraft-induzierte Intercalierung, traditionell der Farbstoffbindung an DNA aus Lösung

zugeschrieben, war auch noch 2 h nach dem Entfernen freier Farbstoffmoleküle zu beobachten. Bindung/Abspaltung und Intercalierung/Desintercalierung sind offenbar eigenständige Prozesse auf verschiedenen Zeitskalen.

DNA-Intercalierungen

D. H. Paik, T. T. Perkins* ————— 1847–1851

Dynamics and Multiple Stable Binding Modes of DNA Intercalators Revealed by Single-Molecule Force Spectroscopy

Titelbild



Hydrogels



C. A. DeForest,
K. S. Anseth* — 1852–1855

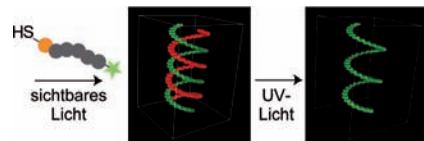


Photoreversible Patterning of Biomolecules within Click-Based Hydrogels



Rücktitelbild

Es werde Licht: Die reversible biochemische Bildung von Hydrogelmustern unter vollständiger Raum-Zeit-Kontrolle gelang mithilfe zweier photochemischer Reaktionen. Das Hydrogel wird durch eine durch sichtbares Licht ausgelöste Thiol-En-Photooaddition mit einem Peptid konjugiert. Anschließend ermöglicht die selektive Photospaltung eines *o*-Nitrobenzylethers mit UV-Licht die dynamische und in drei Dimensionen kontrollierte Präsentation des Peptids für Zellen.

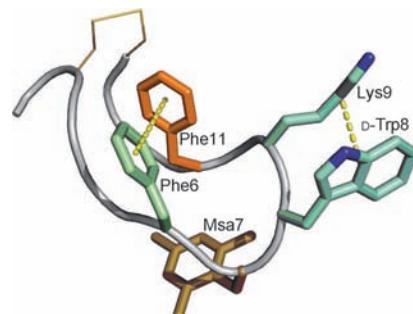


Nichtkovalente Wechselwirkungen

P. Martín-Gago, M. Gomez-Caminal, R. Ramón, X. Verdaguer, P. Martin-Malpartida, E. Aragón, J. Fernández-Carneado, B. Ponsati, P. López-Ruiz, M. A. Cortes, B. Colás, M. J. Macias,* A. Riera* — 1856–1861



Fine-tuning the π – π Aromatic Interactions in Peptides: Somatostatin Analogs Containing Mesityl Alanine



Besser etwas unbeweglich: Somatostatin-Analoga mit starreren Konformationen als die Stammverbindung wurden ausgehend von der nativen Sequenz durch Austausch der Phe- gegen Mesitylalanin(Msa)-Reste erhalten (siehe Struktur). Die hohe Affinität dieser Analoga für SSTR-Rezeptoren belegt, dass die genaue Einstellung nichtkovalernter Wechselwirkungen zwischen Aminosäure-Seitenketten die Affinität und Selektivität von Peptiden modulieren kann.

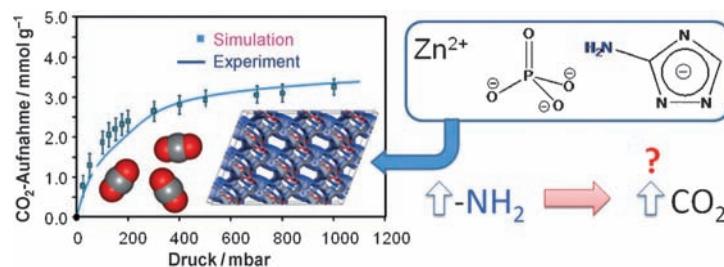
Innen-Rücktitelbild

CO₂ aufnehmende Materialien

R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, G. K. H. Shimizu,* P. G. Boyd, S. Alavi, T. K. Woo* — 1862–1865

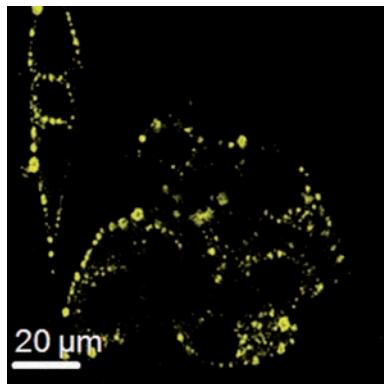


Competition and Cooperativity in Carbon Dioxide Sorption by Amine-Functionalized Metal–Organic Frameworks



Auf molekularer Ebene wurde die Bedeutung von Aminfunktionalisierung und kooperativen Wechselwirkungen von CO₂ für eine verstärkte (und verminderte) CO₂-Bindung in Metall-organischen Gerüsten sowohl experimentell als auch rechnerisch untersucht. Anders als gemeinhin ange-

nommen, vermindert ein höherer Aminierungsgrad die CO₂-Bindung in diesem System. Die Abnahme wird aber kompensiert durch eine Kooperativität zwischen CO₂-Triaden, die über 7 kJ mol⁻¹ einbringt.

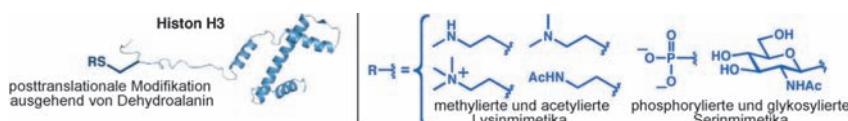


Funktionelle optische Sonden: Graphen-oxid-Nanopartikel (GONs) zeigen bei Bestrahlung mit einem Femtosekunden-laser eine starke Zwei-Photonen-Lumi-neszenz (TPL; siehe Bild). Die Gegenwart von GONs löst außerdem die Bildung von Mikroblasen aus, die den Zelltod bei einer 10fach geringeren Laserleistung als bei unbehandelten Zellen induzieren. Die Ergebnisse zeigen, dass GONs für die TPL-basierte Bildgebung und die photother-mische Krebstherapie eingesetzt werden können.

Bionanotechnologie

J. L. Li, H. C. Bao, X. L. Hou, L. Sun, X. G. Wang,* M. Gu* — 1866–1870

Graphene Oxide Nanoparticles as a Nonbleaching Optical Probe for Two-Photon Luminescence Imaging and Cell Therapy



Sechs aus einem: Ausgehend allein von Dehydroalanin können sechs posttransla-tionale Modifikationen ortsselektiv in Histonproteine eingeführt werden (siehe Bild), darunter auch die erste ortsselektive Phosphorylierung und Glycosylierung von

Histonen. Die direkte Beobachtung der Histon-Desacetylase-Aktivität eines modifizierten Vollängen-Histons und seine Wechselwirkungen mit Lese- und Schreib/Radier-Proteinen des Chromatins werden beschrieben.

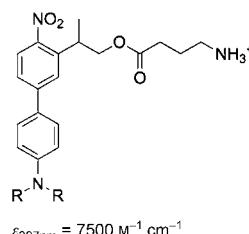
Proteinmodifikationen

J. M. Chalker, L. Lercher, N. R. Rose, C. J. Schofield, B. G. Davis* — 1871–1875

Conversion of Cysteine into Dehydroalanine Enables Access to Synthetic Histones Bearing Diverse Post-Translational Modifications



Unter Bestrahlung setzen die γ -Amino-buttersäure(GABA)-Derivate **1** und **2** effi-zient und schnell ($< 5 \times 10^{-6}$ s) GABA frei, wobei die Anregung durch ein oder zwei Photonen ($\lambda = 800$ nm; mit außerge-wöhnlichem Einfangquerschnitt) erfolgen kann. Weil sich GABA aus **1** und **2** nach Zweiphotonenanregung auch in intaktem Hirngewebe freisetzen lässt, sind die Verbindungen vielversprechend für Anwendungen in den Neurowissenschaften.

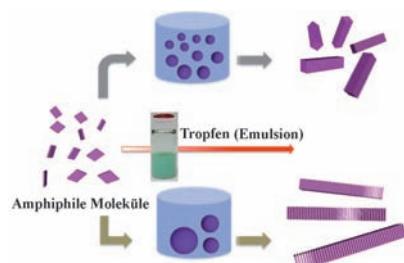


1: R = Carboxymethyl
2: R = 2-(2-Methoxyethoxy)ethyl

Photoaktivierbare Verbindungen

L. Donato, A. Mourot, C. M. Davenport, C. Herbivo, D. Warther, J. Léonard, F. Bolze, J.-F. Nicoud, R. H. Kramer, M. Goeldner,* A. Specht* — 1876–1879

Water-Soluble, Donor–Acceptor Biphenyl Derivatives in the 2-(*o*-Nitrophenyl)propyl Series: Highly Efficient Two-Photon Uncaging of the Neurotransmitter γ -Aminobutyric Acid at $\lambda = 800$ nm



Selbstorganisation im Tropfen: Ein supramolekulares System, in dem das Prinzip der Selbstorganisation vom Nano- bis zum Mikrometermaßstab gilt, wurde durch Kombination einer Bottom-up-Strategie mit einer Top-down-Mikrotrop-fentechnik entwickelt. Unter Nutzung des Teilungseffekts des Tropfens, der durch dynamisches Schrumpfen unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen entsteht, wurden einzelne röhrenförmige Struktu-ren erhalten (siehe Bild).

Supramolekulare Chemie

M. Numata,* D. Kinoshita, N. Taniguchi, H. Tamiaki, A. Ohta — 1880–1884

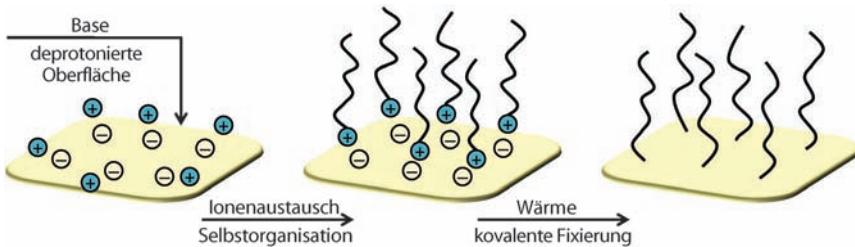
Self-Assembly of Amphiphilic Molecules in Droplet Compartments: An Approach Toward Discrete Submicrometer-Sized One-Dimensional Structures



Oberflächenmodifikation

M. Foston, C. Hubbell, D.-Y. Park, F. Cook,
Y. Tezuka, H. W. Beckham* — 1885 – 1888

Surface Modification by Electrostatic Self-Assembly Followed by Covalent Fixation



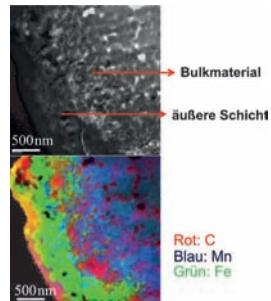
Kovalente Fixierung: Oberflächenmodifizierende Reagentien können mit ionischen Gruppen funktionalisiert werden, die mithilfe von elektrostatischer Selbstorganisation eine hohe Ausziehung von z. B. Farbstoffen aus einem Prozessbad ermöglichen. Bei Verwendung cyclischer

Oniumionen als ionische funktionelle Gruppen verwandelt eine thermisch induzierte Ringöffnung die ionischen Bindungen in kovalente Bindungen, wodurch die Oberflächenmodifikation permanent wird.

Lithiumbatterien

S.-M. Oh, S.-T. Myung, J. B. Park,
B. Scrosati,* K. Amine,
Y.-K. Sun* — 1889 – 1892

Double-Structured $\text{LiMn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{PO}_4$
Coordinated with LiFePO_4 for
Rechargeable Lithium Batteries

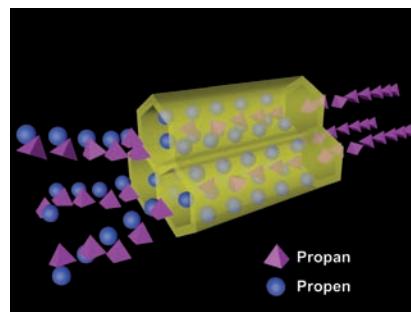


Ein neuer Mantel: $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ -Materialien mit unterschiedlich dicken LiFePO_4 -Mantel um eine $\text{LiMn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{PO}_4$ -Bulkphase wurden hergestellt. Physikalische Eigenschaften wie die Rütteldichte, die Porosität und die Morphologie wurden optimiert. Das im Mikrobereich doppelt strukturierte $\text{LiMn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{PO}_4/\text{LiFePO}_4$ -Material (siehe Bild) ist ein idealer Kandidat für den Einsatz in wiederaufladbaren Lithiumbatterien.

Metall-organische Gerüste

Y.-S. Bae, C. Y. Lee, K. C. Kim, O. K. Farha,
P. Nickias, J. T. Hupp,* S. T. Nguyen,*
R. Q. Snurr* — 1893 – 1896

High Propene/Propane Selectivity in
Isostructural Metal–Organic Frameworks
with High Densities of Open Metal Sites



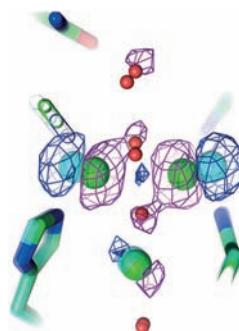
Zwei gehen rein, einer kommt raus: Eine Serie von isostrukturellen M-MOF-74-Materialien ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Mg}$) mit hoher Dichte an offenen Metallpositionen wurde hinsichtlich der selektiven Adsorption von Propen gegenüber Propan untersucht. Co-MOF-74 zeigt die höchste thermodynamische $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ -Selektivität (ca. 45), die bisher für ein MOF beschrieben wurde.

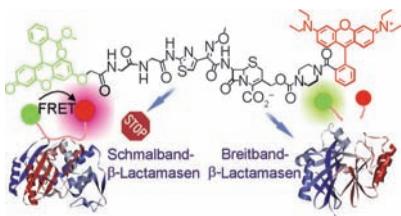
Multikupferoxidasen

H. Komori, R. Sugiyama, K. Kataoka,
Y. Higuchi, T. Sakurai* — 1897 – 1900

An O-Centered Structure of the Trinuclear Copper Center in the Cys500Ser/
Glu506Gln Mutant of CueO and
Structural Changes in Low to High X-Ray
Dose Conditions

Cu₃ in Aktion: Die O-zentrierte Struktur des dreikernigen Kupferzentrums in der Multikupferoxidase CueO wurde als Intermediat der Vier-Elektronen-Reduktion von Disauerstoff charakterisiert (siehe Bild). Die Struktur wurde durch In-situ-Datensammlung für Röntgendiffraktogramme und Kupfer-K-Kanten-Spektren bei schwacher bis starker Röntgenbestrahlung ermittelt.



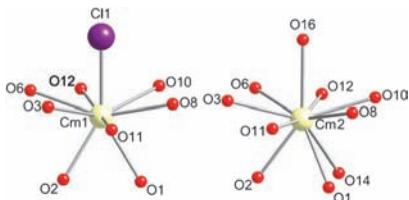


Identifikation von Bakterien: Ein Methoxyimino-Cephalosporinderivat, das zwei Fluorophore trägt, zwischen denen ein resonanter Energietransfer (FRET) stattfindet, wurde synthetisiert. Mithilfe dieser Sonde konnte die selektive Spaltung durch verschiedenen β -Lactamase-Typen beobachtet werden, und es wurde ein Schnelltest auf Bakterien entwickelt, die entweder empfindlich oder resistent gegen β -Lactam-Breitbandantibiotika sind (siehe Bild).

β -Lactam-Antibiotika

J. X. Zhang, Y. Shen, S. L. May,
D. C. Nelson, S. W. Li* — 1901–1904

Ratiometric Fluorescence Detection of Pathogenic Bacteria Resistant to Broad-Spectrum β -Lactam Antibiotics

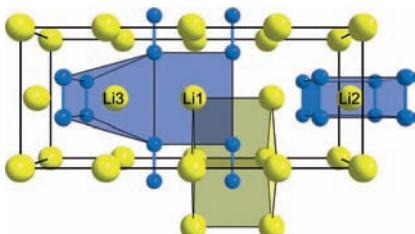


Facettenreiches Curium: Das erste Curiumborat wurde synthetisiert und zeigt eine komplexe Struktur mit Cm^{III} -Koordinationsumgebungen, wie sie für Pu^{III} - und Am^{III} -Borate gefunden wurden (siehe Bild). Zeitauf lösende laserinduzierte Photolumineszenzuntersuchungen sowie Röntgenbeugungsexperimente ergaben zwei individuelle Cm^{III} -Zentren mit unterschiedlichen Koordinationsumgebungen.

Actinoide

M. J. Polinski, S. Wang, E. V. Alekseev,
W. Depmeier, G. Liu, R. G. Haire,
T. E. Albrecht-Schmitt* — 1905–1908

Curium(III) Borate Shows Coordination Environments of Both Plutonium(III) and Americium(III) Borates

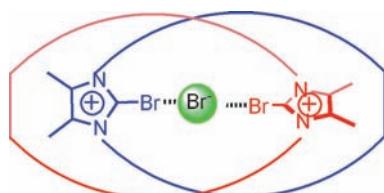


Überraschung beim Diazenid: Beim ersten bekannten Alkalimetalldiazenid, Li_2N_2 , wurde ein für Verbindungen der Zusammensetzung $A_2\text{B}_2$ neuartiger Strukturtyp gefunden (siehe Bild). Spektroskopische Untersuchungen zeigen bei 1328 cm^{-1} eine signifikante Schwingung, die der Diazenideinheit zugeordnet wird. Die Berechnung der elektronischen Struktur unterstreicht den metallischen Charakter und bestätigt die Besetzung der antibindenden π -Zustände in $[\text{N}_2]^{2-}$ zu 50%.

Lithiumdiazenid

S. B. Schneider, R. Frankovsky,
W. Schnick* — 1909–1911

High-Pressure Synthesis and Characterization of the Alkali Diazenide Li_2N_2



Die Anionentemplatsynthese des ersten Halogenbrücken bildenden Catenans, das Chlorid- und Bromidionen allein über die Bildung von Halogenbrücken erkennt, wird beschrieben. Das Catenan kann zum fluoreszenzspektroskopischen Nachweis von Halogenidionen genutzt werden.

Halogenbrücken

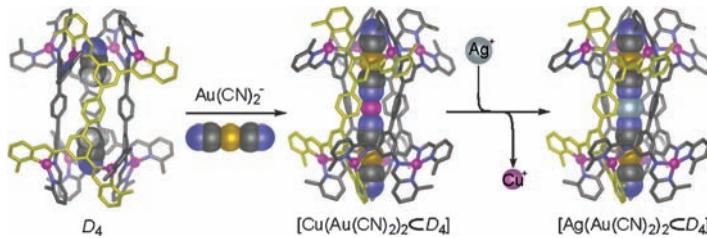
A. Caballero, F. Zapata, N. G. White,
P. J. Costa, V. Félix,
P. D. Beer* — 1912–1916

A Halogen-Bonding Catenane for Anion Recognition and Sensing



Wirt-Gast-Systeme

W. Meng, J. K. Clegg,
J. R. Nitschke* — **1917–1920**



- Transformative Binding and Release of Gold Guests from a Self-Assembled Cu_8L_4 Tube

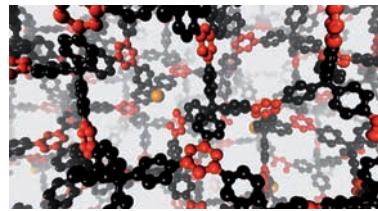
Verlängerter Aufenthalt: Ein linearer $\text{M}_8\text{L}_4^{8+}$ -Rezeptor, der eine feste und selektive Bindung mit dem Dicyanoaurat-Anion eingeht, wurde aus einfachen organischen Bausteinen und Kupfer(I)-Ionen aufgebaut. Der Gastkomplex wird bei der Bindung in einen verlängerten

linearen Komplex umgewandelt, in dem zwei Dicyanogold-Einheiten durch ein zentrales Kupfer- oder Silberion verbrückt sind (siehe Schema). Dieser Komplex füllt den Hohlraum des Rezeptors optimal aus, wird in Abwesenheit des Wirtes aber nicht beobachtet.

Kovalente organische Gerüststrukturen

D. N. Bunck, W. R. Dichtel* — **1921–1925**

- Internal Functionalization of Three-Dimensional Covalent Organic Frameworks

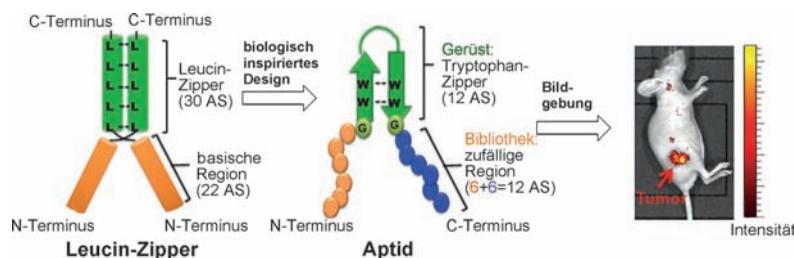


Innen funktionalisierte, Boroxin-verknüpfte kovalente organische Gerüste (COFs) wurden durch Cokristallisation eines abgestumpften, trifunktionellen Monomers mit dem tetrafunktionellen Stammbaustein synthetisiert. Die funktionalisierten COFs verfügen über zugängliche funktionelle Gruppen und eine spezifische innere Mikroumgebung. Im Bild entspricht die orangefarbene Kugel einer Alkylkette oder einer Allylgruppe innerhalb der Pore.

Peptiddesign

S. Kim, D. Kim, H. H. Jung, I.-H. Lee,
J. I. Kim, J.-Y. Suh, S. Jon* — **1926–1930**

- Bio-Inspired Design and Potential Biomedical Applications of a Novel Class of High-Affinity Peptides



Zwei Arme zum Halten: Inspiriert von der Struktur basischer Leucin-Zipper-Proteine wurden hochaffine Peptide entworfen (Aptide), die neben einem stabilisierenden Gerüst (Tryptophan-Zipper) zwei Regionen enthalten (orange und blau im

Bild; AS = Aminosäure), die an das Zielprotein binden. Ein fluoreszenzmarkiertes Aptid, das an ein tumorspezifisches Protein bindet, wurde für Fluoreszenzbildgebung *in vivo* genutzt.



Zwei Zinkphthalocyanin-Photosensibilisatoren mit verschiedenen Phosphinsäure-Ankergruppen (siehe Schema) wurden synthetisiert. Solarzellen mit diesen Verbindungen verfügen über eine Photostromdichte von (7.6 ± 0.2) mAcm $^{-2}$ bei geschlossenem Stromkreis, eine Spannung von (559 ± 30) mV bei offenem Stromkreis und einen Füllfaktor von 0.76 ± 0.03 ; dies entspricht einem Gesamtwirkungsgrad von 3.24% unter 1 sun.

Photosensibilisatoren

I. López-Duarte, M. Wang,
R. Humphry-Baker, M. Ince,
M. V. Martínez-Díaz, M. K. Nazeeruddin,*
T. Torres,* M. Grätzel* — 1931–1934

Molecular Engineering of Zinc Phthalocyanines with Phosphinic Acid Anchoring Groups



Innentitelbild



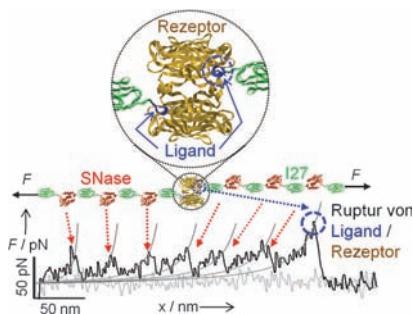
Direkte Vermittlung: Eine Brønsted-Säure-katalysierte α -Alkylierung von Ketonen wird beschrieben. Die Phosphorsäure **1** vermittelt diese Reaktion und liefert die

gewünschten Produkte in hohen Ausbeuten, mit hohen Diastereoselektivitäten und guten bis ausgezeichneten Enantioselektivitäten.

Organokatalyse

L. Song, Q.-X. Guo,* X.-C. Li, J. Tian,
Y.-G. Peng* — 1935–1938

The Direct Asymmetric α Alkylation of Ketones by Brønsted Acid Catalysis



Messung kleinstter Kräfte: Eine universelle Kraftsonde zur kraftmikroskopischen Messung der Bindungsstärke von Rezeptor-Ligand- und Protein-Protein-Komplexen wurde entwickelt. Die proteinbasierte Kraftsonde hat eine Empfindlichkeit im Bereich von Pikonewton und liefert einen Einzelmolekül-Fingerabdruck für die Identifizierung mechanischer Rupturen individueller Komplexe (siehe Bild).

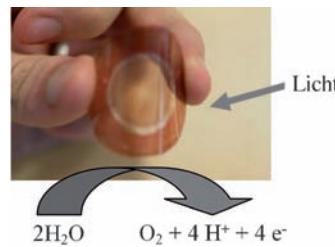
Proteinbasierte Kraftsonde

M. Kim, C.-C. Wang, F. Benedetti,
P. E. Marszalek* — 1939–1942

A Nanoscale Force Probe for Gauging Intermolecular Interactions



Ein biegssames Polymer für die selektive Meerwasserspaltung: Die Einführung eines monomeren Manganporphyrins, das normalerweise katalytisch inaktiv ist, in einen biegsamen Poly(terthiophen)-Film ergibt einen bemerkenswerten lichtunterstützten Wasseroxidationskatalysator mit einem effektiven Überpotential für die Wasseroxidation von nur 0.09 V. Der Katalysator erzeugt in Meerwasser bei 0.9 V (gegen Ag/AgCl) ausschließlich O₂, aber kein Cl₂.



Wasserspaltung

J. Chen,* P. Wagner, L. Tong,
G. G. Wallace, D. L. Officer,
G. F. Swiegers* — 1943–1946

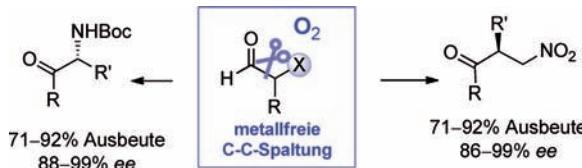
A Porphyrin-Doped Polymer Catalyzes Selective, Light-Assisted Water Oxidation in Seawater



C-C-Spaltung

B. Tiwari, J. Zhang,
Y. R. Chi* **1947 – 1950**

Facile Access to Chiral Ketones through Metal-Free Oxidative C–C Bond Cleavage of Aldehydes by O₂

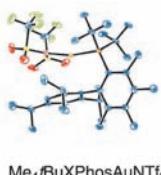
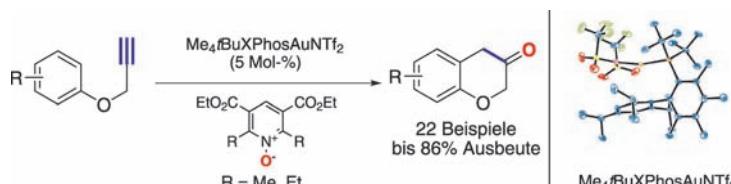


71–92% Ausbeute
86–99% ee

Homogene Katalyse

Y. Wang, K. Ji, S. Lan,
L. Zhang* **1951 – 1954**

Rapid Access to Chroman-3-ones through Gold-Catalyzed Oxidation of Propargyl Aryl Ethers



Ruck-zuck: Chroman-3-one sind wichtige Zwischenstufen in der organischen Synthese und medizinischen Chemie, ihre Synthese erfordert aber mehrere Stufen. Eine goldkatalysierte Alkinoxidation eröffnet einen hoch effizienten Weg zu diesen vielseitigen Heterocyclen in nur zwei Stufen ausgehend von leicht zugänglichen Phenolen (siehe Schema).

DOI: 10.1002/ange.201200573

Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. der 125. Jahrgang steht vor der Tür. 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.

Analysverfahren für Lebensmittel machen den größten Teil des fortgesetzten Beitrags über „Die Nahrungsmittelchemie im Jahre 1910“ von S. Rothenfusser aus. Oft werden Verunreinigungen bestimmt, die nicht unbedingt auf natürlichem Weg in die Lebensmittel gelangt sein dürften. Im Kapitel über Speisefette und Öle wären dies Margarine in Butter sowie Palmfett oder Cocosfett in Schweinfett oder Butter, erkennbar anhand von Parametern wie Reichert-Meißl-Zahl, Iodzahl und Säurezahl.

In den Personal- und Hochschulnachrichten wird die triumphale Rückkehr von Albert Einstein als Professor an seine Alma Mater, die Eidgenössische Polytechnische Schule in Zürich, angekündigt. Aus einer Kurznotiz erfährt man ferner, dass der läbliche „Verein

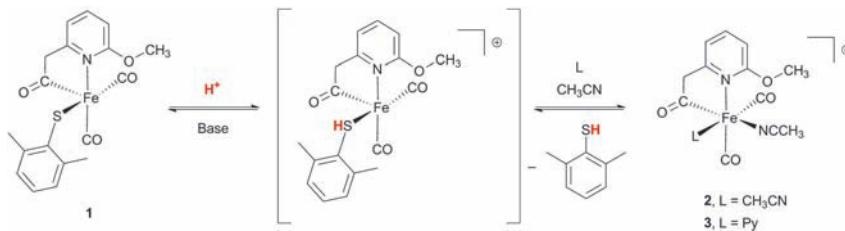
gegen das Besteckungswesen“ es nach achtmonatigem Bestehen schon auf über 900 Mitglieder brachte.

Lesen Sie mehr in Heft 7/1912

Reich illustriert erscheint der einzige größere Beitrag in Heft 8, der auf einem Vortrag von Albert Hesse aufbaut. Der Autor stellt zunächst chemische Synthesen von Riechstoffen wie Vanillin, Ionon und Cumarin oder Geraniol und Citronellal durch Wallach, Tiemann und andere vor, die allerdings – aus ökonomischen Gründen – seinerzeit nicht industriell umgesetzt wurden. Wie nun in der Praxis aus pflanzlichen Rohstoffen die ätherischen Öle gewonnen wurden, beschreibt der Hauptteil des Vortrags, unterstützt durch die im Titel verspro-

chenen „Bilder aus der Riechstoffindustrie“: Photographien und Zeichnungen von Fabrikgebäuden, Produktionsanlagen, Skizzen von Reaktoren – aber auch Szenen aus Kräuterernte und Fabrikleben und natürlich die Ansicht des „malerisch gelegenen“ Städtchens Grasse, einer Hochburg der Duftstoff-Fabrikation an der Französischen Riviera, die jeder Tourismusbroschüre zur Ehre gereicht hätte. Ob alle Bilder zwingend „zum Verständnis notwendig“ sind, wie einer Fußnote der Redaktion zu entnehmen ist, das muss jeder Leser für sich entscheiden, einen Blick wert sind aber viele der Zeichnungen schon allein unter künstlerischen Aspekten.

Lesen Sie mehr in Heft 8/1912



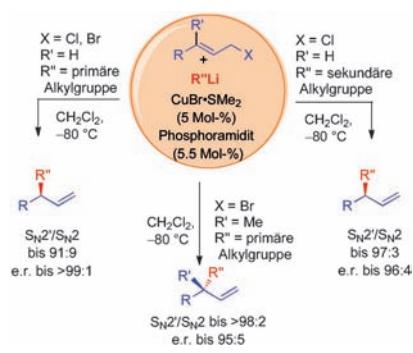
Was ist der Kanal? Der Thiolatligand in dem fünffach koordinierten [Fe]-Hydrogenase-Modellkomplex **1** wird, selbst in Gegenwart eines Acylliganden, bevorzugt und reversibel protoniert. Dieser Befund

legt nahe, dass der Cys176-Thiolatligand in der [Fe]-Hydrogenase als interne Base das Proton nach der heterolytischen H₂-Spaltung aufnimmt.

Biomimetische Chemie

D. Chen, R. Scopelliti,
X. L. Hu* — 1955–1957

Reversible Protonation of a Thiolate Ligand in an [Fe]-Hydrogenase Model Complex

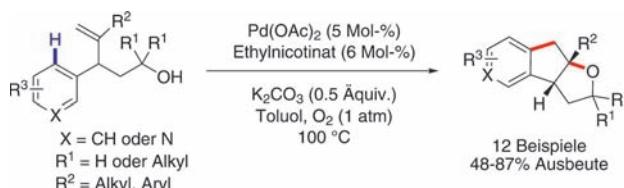


Mit primären und sekundären Organo-lithiumreagentien und unter Einsatz von Phosphoramiditliganden gelingt eine effiziente und hoch enantioselektive kupfer-katalysierte allylische Alkylierung von disubstituierten Allylhalogeniden. Ausgehend von trisubstituierten Allylbromiden können, erstmals mit diesen reaktiven Organometallreagentien, ausschließlich kohlenstoffsubstituierte quartäre Stereozentren enantioselektiv aufgebaut werden.

Asymmetrische Katalyse

M. Fañanás-Mastral, M. Pérez, P. H. Bos,
A. Rudolph, S. R. Harutyunyan,*
B. L. Feringa* — 1958–1961

Enantioselective Synthesis of Tertiary and Quaternary Stereogenic Centers: Copper/Phosphoramidite-Catalyzed Allylic Alkylation with Organolithium Reagents



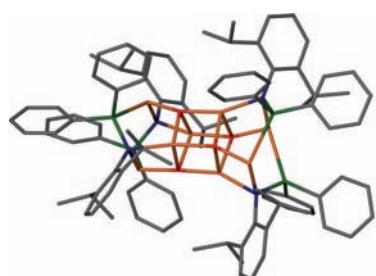
Ein effizientes Protokoll für die intramolekulare oxidative Oxyarylierung mittels einer Pd^{II}-katalysierten Sequenz aus Oxy-palladierung und C-H-Funktionalisierung wurde entwickelt. Die Methode bietet raschen Zugang zu Tetrahydro-2H-

indeno[2,1-*b*]furan-Gerüsten ausgehend von einfachen Hydroxyalkenen. Die Reaktivität dieses Prozesses ist orthogonal zu der Pd⁰-katalysierter Umsetzungen, was die divergente Modifizierung eines einzelnen Moleküls ermöglicht.

C-H-Funktionalisierung

R. Zhu, S. L. Buchwald* — 1962–1965

Combined Oxypalladation/C–H Functionalization: Palladium(II)-Catalyzed Intramolecular Oxidative Oxyarylation of Hydroxyalkenes



LiH-chtgewicht: Der Titelkomplex mit einem zentralen (LiH)₄-Würfel wurde hergestellt und strukturell charakterisiert (siehe Bild). Die Verbindung ist bei Raumtemperatur in Lösung gegen LiH-Eliminierung stabil und kann für Hydrolithierungen verwendet werden, wie anhand der Reaktion mit Benzophenon demonstriert wurde.

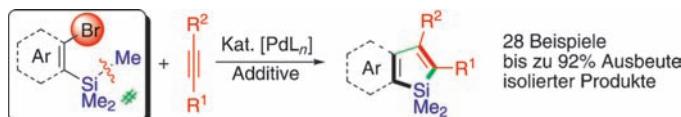
Clusterverbindungen

A. Stasch* — 1966–1969

A Hydrocarbon-Soluble Lithium Hydride Complex

C(sp³)-Si-Aktivierung

Y. Liang, W. Geng, J. Wei,
Z. Xi* ————— 1970–1973



28 Beispiele
bis zu 92% Ausbeute
isolierter Produkte



Palladium-Catalyzed Intermolecular Coupling of 2-Silylaryl Bromides with Alkynes: Synthesis of Benzosiloles and Heteroarene-Fused Siloles by Catalytic Cleavage of the C(sp³)-Si Bond

Ungewöhnlicher Bruch: Eine Bandbreite von Benzosilolen wird durch die Pd-katalysierte intermolekulare Kupplung von 2-Silylarylboriden mit Alkinen, einhergehend mit der selektiven Spaltung der C(sp³)-Si-Bindungen als Schlüsselschritt

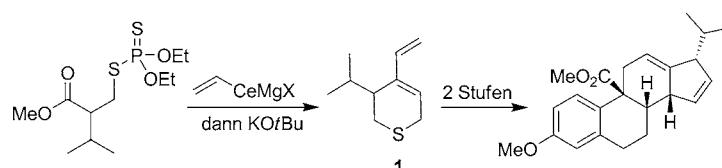
erhalten (siehe Schema). Zu den Produkten gehören Benzosilole, Benzothiophen-verknüpfte Silole, leiterartige π-konjugierte Benzosilole und thiophenverbrückte 2,5-Dibenzosilole.

Synthesemethoden

F. Li, D. Calabrese, M. Brichacek, I. Lin,
J. T. Njardarson* ————— 1974–1977



Efficient Synthesis of Thiopyrans Using a Sulfur-Enabled Anionic Cascade



Das fünfte Element: Eine effiziente Methode zur Eintopsynthese von 3,6-Dihydro-2H-thiopyranen **1** wurde entwickelt. Die Methode nutzt eine anionische Kaskade, die durch die Addition eines Vinyl-Nukleophils an eine Carbonylgruppe

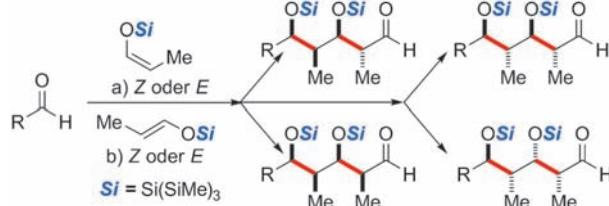
ausgelöst wird, gefolgt von der S→O-Wanderung des Thiophosphats und einer intramolekularen Thiolatverdrängung. Die Anwendungsbreite wird an einer Reihe von Keton- und Estersubstraten demonstriert.

Synthesemethoden

P. B. Brady, H. Yamamoto* ————— 1978–1982



Rapid and Stereochemically Flexible Synthesis of Polypropionates: Super-Silyl-Governed Aldol Cascades



Polypropionate leicht gemacht: Die *E/Z*-Konfiguration von Tris(trimethylsilyl)-silyl(= „Supersilyl“)-Enolethern, die aus Propionaldehyd erhalten wurden, bestimmt die Diastereoselektivität in gekreuzten Aldolreaktionen mit Aldehy-

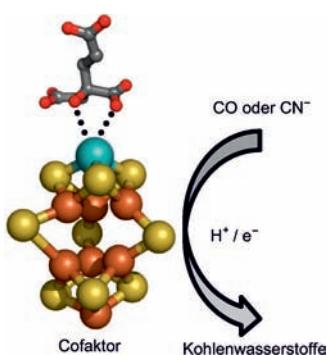
den. Polyaldol-Reaktionskaskaden mit diesen Silylenolethern ermöglichen Eintopsynthesen von vier unterschiedlichen Dipropionat-Stereotetraden (siehe Schema) und von Polyketiden mit bis zu fünf benachbarten Stereozentren.

Biotkatalyse

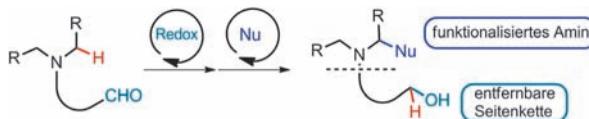
C. C. Lee, Y. Hu,*
M. W. Ribbe* ————— 1983–1985



ATP-Independent Formation of Hydrocarbons Catalyzed by Isolated Nitrogenase Cofactors



Produktive Reduktion: Molybdän- und Vanadium-Nitrogenase-Cofaktoren können in Gegenwart eines starken Reduktionsmittels, Europium(II)-diethylenetriaminpentaacetat, Kohlenmonoxid und Cyanidionen zu Mischungen von Alkanen und Alkenen reduzieren (siehe Schema). Kohlenwasserstoffe mit Ketten von bis zu sieben Kohlenstoffatomen wurden als Produkte dieser ATP-freien Reaktionen beobachtet.



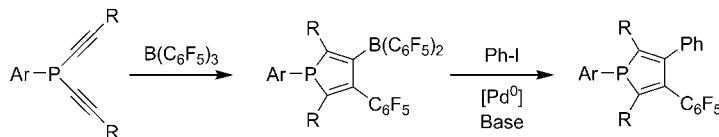
Teamarbeit: Eine Eintopfmethode zur α -Funktionalisierung von Aminen unter paralleler Reduktion einer Nachbargruppe wurde entwickelt. Die Methode nutzt einen intramolekularen Redoxprozess und

vermeidet so den Einsatz zusätzlicher Oxidationsmittel. Der präparative Nutzen wurde anhand der kurzen, fünfstufigen Synthese von Indolizidin-167B demonstriert.

Redoxreaktionen

I. D. Jurberg, B. Peng, E. Wöstefeld,
M. Wasserloos,
N. Maulide* **1986 – 1989**

C-H-Funktionalisierung durch eine intramolekulare Redox-Strategie



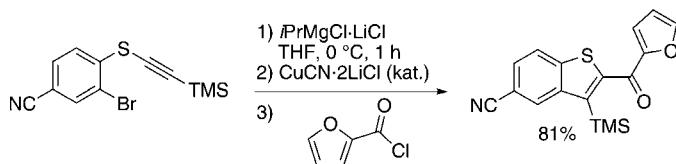
Schön und sauber: Die effiziente Umsetzung einer Reihe von Bis(alkynyl)phosphanen mit $B(C_6F_5)_3$ zu hochsubstituierten 3-Borylphospholen durch eine zweifa-

che 1,1-Carborierung wird beschrieben. Die Bor-substituierten Phosphole wurden auch als Substrate einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung verwendet.

Phosphorheterocyclen

J. Möbus, Q. Bonnin, K. Ueda, R. Fröhlich,
K. Itami, G. Kehr, G. Erker* **1990 – 1993**

Die 1,1-Carborierung von Bis(alkynyl)phosphanen als Zugang zum Phospholgerüst



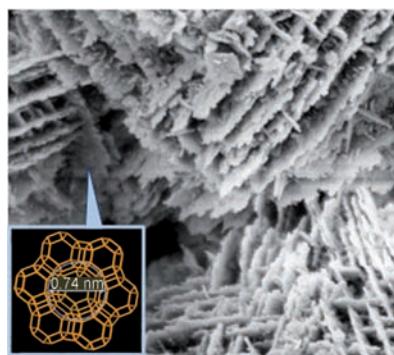
Hochfunktionalisierte Benzothiophene: Eine milde Kupfer(I)-katalysierte intramolekulare Carbomagnesierung ermöglicht die Synthese magnesiierter Benzothiophene ausgehend von leicht zugänglichen Alkinyl(aryl)thioethern, die durch weitere Reaktion mit einem Elektrophil (Säure-

chlorid, Allylbromid, Arylhalogenid) in polyfunktionalisierte Benzo[b]thiophene überführt werden können (siehe Schema). Die weitere Modifizierung der Produkte bietet Zugang zu diversen Benzothiophenderivaten und neuartigen Heterocyclengerüsten.

Heterocyclensynthese

T. Kunz, P. Knochel* **1994 – 1997**

Synthese von funktionalisierten Benzo[b]thiophenen durch intramolekulare Kupfer-katalysierte Carbomagnesierung von Alkinyl(aryl)thioethern



Mikro, meso, makro: Zeolithische Nanoschichtaggregate vom FAU-Typ X mit intrakristallinen Mesoporen wurden mithilfe eines Organosilan-emplats synthetisiert. Die Aggregate weisen ein trimodales Porensystem aus hierarchisch verbundenen Mikro-, Meso- und Makroporen auf.

Hierarchische Zeolithe

A. Inayat, I. Knoke, E. Specker,
W. Schweißer* **1998 – 2002**

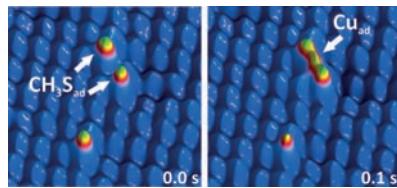
Mesoporöse Nanoschichtaggregate vom Zeolithtyp FAU

Thiolatdynamik auf Oberflächen

Y.-C. Yang, A. Taranovsky,
O. M. Magnussen* ————— 2003 – 2007



Thiolat-induzierter Einfang von
Metalladatomen an Fest-flüssig-
Grenzflächen



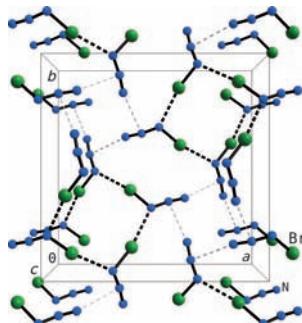
Dynamischer Einfang: Rastertunnelmikroskopische Videoaufnahmen von Methylthiolat auf Kupferoberflächen belegen die Bildung von metastabilen Dimerstrukturen mit Fluktuationen auf Zeitskalen unter 1 s, was auf den kurzzeitigen Einfang von Cu-Oberflächenatomen hindeutet (siehe Bild). Diese transiente Stabilisierung von Metalladatomen hat wichtige Auswirkungen für Anwendungen von Organoschwefelmolekülen als Additive und in der Nanowissenschaft.

Halogenazide

B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz,*
G. Jansen ————— 2008 – 2013



Festkörperstruktur von Bromazid



Empfindliche Messung: Die Einkristallstruktur von BrN_3 wird beschrieben. Im Unterschied zum kettenförmigen IN_3 nimmt BrN_3 eine helicale Festkörperstruktur ein (siehe Bild). Ein derartiges Strukturmotiv wurde in der Chemie kovalenter Azide bislang noch nicht beobachtet.



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



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



Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).



Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access).

Verstärkung gesucht?

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

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

Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

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

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften
der Angewandten** ————— 1786 – 1788

Vorschau ————— 2014

Angewandte Berichtigung

Zwei aufmerksame Leser haben die Autoren dieses Editorials darauf hingewiesen, dass Michael Faraday in geadelter Form als „Sir Michael“ erwähnt wurde und bei Präsident Roosevelt der falsche Vorname verwendet wurde.

Zutreffend ist, dass diese Ehrung Faraday zwar angetragen wurde, er sie aber – ähnlich wie P. M. Dirac – abgelehnt hat, und dass es sich bei dem zitierten US-Präsidenten um „F. D. Roosevelt“ und nicht um „T. Roosevelt“ handelte. Man lernt nie aus!

Grundlagenforschung braucht sowohl exzellente Wissenschaftler als auch Freiräume

D. Kneißl, H. Schwarz* – **12578–12579**

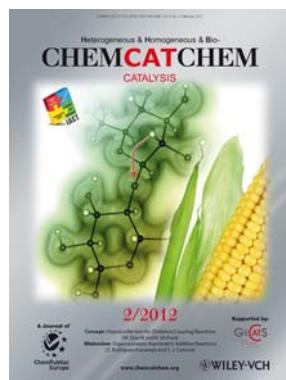
Angew. Chem. **2011**, *123*

DOI: 10.1002/ange.201108152

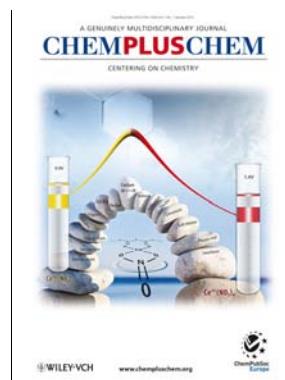
Weitere Informationen zu:



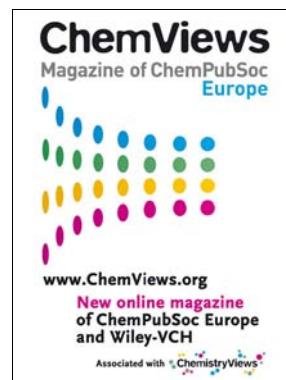
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviewschem.org