



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

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

Enhancement of Proton Mobility in Extended Nanospace Channels

S. Handa, L. M. Slaughter*

Enantioselective Alkynylbenzaldehyde Cyclizations Catalyzed By Chiral Gold(I) Acyclic Diaminocarbene Complexes That Contain Weak Au–Arene Interactions

Y. Li, W. Xiao, K. Xiao, L. Berti, J. Luo, H. P. Tseng, K. S. Lam*

Well-Defined, Reversible Boronate-Crosslinked Nanocarriers for Targeted Drug Delivery in Response to pH and *cis* Diols

A. Marrero, S. Duquerroy, S. Trapani, T. Goulas, T. Guevara, G. R. Andersen, J. Navaza, L. Sottrup-Jensen, F. X. Gomis-Rüth*

The Crystal Structure of Human α_2 -Macroglobulin Shows a Unique Molecular Cage

Editorial



„... Wegen der geringen Photosyntheseeffizienz und der Konkurrenz mit der Nahrungsmittelerzeugung sollten wir auf den Anbau von Pflanzen für die Herstellung von Biokraftstoffen verzichten ...“

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Hartmut Michel auf S. 2566.

H. Michel* _____ 2566–2568

Vom Unsinn der Biokraftstoffe

Autoren-Profil



Ein guter Arbeitstag beginnt mit dem Morgentraining im Fitness-Studio.

Das Wichtigste, was ich von meinen Eltern gelernt habe, ist hart zu arbeiten und die aktuelle Aufgabe möglichst gut zu lösen. ...“

Dies und mehr von und über Michael M. Haley finden Sie auf Seite 2590.

Michael M. Haley _____ 2590

Nachrichten



A. G. Doyle



S. E. Reisman



V. Köster

Boehringer Ingelheim New Investigator Award in organischer Chemie:

A. G. Doyle _____ 2591

Boehringer Ingelheim New Faculty Grant:

S. E. Reisman _____ 2591

GDCh-Preis für Schriftsteller und Journalisten: V. Köster _____ 2591

Bücher

The Biofuels Handbook

James G. Speight

rezensiert von M. Rüschen, Klaas — 2592

Hyperbranched Polymers

Deyue Yan, Chao Gao, Holger Frey

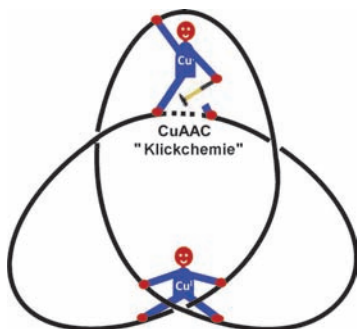
rezensiert von L. Hutchings _____ 2593

Highlights

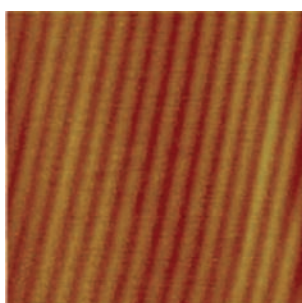
Dreifachknoten

C. Romuald, F. Coutrot* — 2594 – 2595

Bildung von Knoten mithilfe aktiver Metalltemplate: Zusammenspiel von Koordinationschemie und Katalyse



Knoten leicht gemacht: Der kleinste bisher beschriebene Dreifachknoten wurde durch Verwendung eines aktiven Metalltemplates hergestellt. Kupfer(I)-Ionen wirken auf zweifache Weise, indem sie zwei Bipyridin-Einheiten in der Fadenmitte komplexieren und anschließend die Schlaufenbildung katalysieren (siehe Bild).



Beim Trocknen von Tropfen auf Oberflächen bleiben „Kaffeeringe“ aus sphärischen Kolloidpartikeln zurück. Die kontrollierte Verdunstung kolloidaler Lösungen kann zum Abscheiden von Materialien in regelmäßigen Mustern genutzt werden (siehe Abbildung). Nun wurde gezeigt, dass bei Verwendung leicht gestreckter Kolloidteilchen anstelle von sphärischen kein Kaffeering mehr entsteht, sondern eine gleichmäßigere Form der Abscheidung.

Musterbildung

R. G. Larson* — 2596 – 2598

Neues von Kaffeeringen

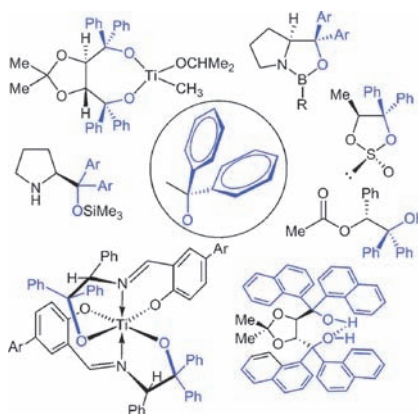
Kurzaufsätze

Stereochemie

M. Braun* — 2600 – 2612

Die Diaryl(oxy)methyl-Gruppe: mehr als ein unbeteiligter Zuschauer in chiralen Auxiliaren, Katalysatoren und Dotierstoffen

Nicht chiral, aber zeitweise stereogen: Die Einführung einer Diaryl(oxy)methyl-Gruppe in chirale Auxiliare, Katalysatoren und Dotierstoffen kann ein lohnenswertes Unterfangen sein: Als eine temporäre stereogene Einheit hat sie einen vorteilhaften Effekt in zahlreichen asymmetrischen Synthesen gezeigt und verhalf einer Reihe von wohlbekannten, effizienten und zuverlässigen „Arbeitspferden“ der stereoselektiven Synthese zum Erfolg.



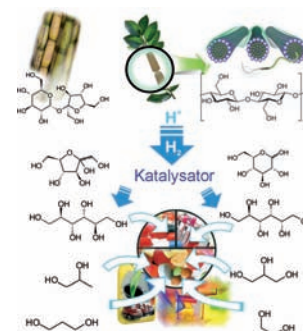
Aufsätze

Erneuerbare Rohstoffe

A. M. Ruppert, K. Weinberg,
R. Palkovits* — 2614 – 2654

Hydrogenolyse goes Bio: Von
Kohlenhydraten und Zuckeralkoholen zu
Plattformchemikalien

Die Hydrogenolyse nachwachsender Rohstoffe bietet einen direkten Zugang zu nützlichen Plattformchemikalien, die bereits heute Bestandteil bestehender Wertschöpfungsketten sind. Damit bergen Umwandlungen mittels Hydrogenolyse das Potential, als Brückentechnologie zu zukünftigen Bioraffineriekonzepten zu dienen. Entwicklungen in diesem Bereich werden beleuchtet, mit Schwerpunkt auf der direkten Umsetzung von Cellulose und Zuckern.



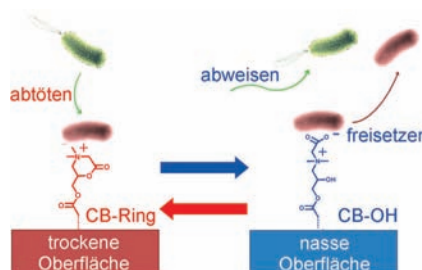
Titelbild

Zuschriften

„Intelligente“ Materialien

Z. Cao, L. Mi, J. Mendiola,
J.-R. Ella-Menye, L. Zhang, H. Xue,
S. Jiang* — 2656 – 2659

Reversibly Switching the Function of
a Surface between Attacking and
Defending against Bacteria



Angriff oder Verteidigung: Die zwei schaltbaren Gleichgewichtszustände einer „intelligenten“ Polymeroberfläche, ein kationisches *N,N*-Dimethyl-2-morpholinon (CB-Ring) und ein zwitterionisches Carboxybetain (CB-OH), bestimmen, ob Bakterien bei Kontakt mit der trockenen Oberfläche getötet werden (CB-Ring) oder ob im Nassen zuvor angeheftete und tote Bakterien wieder abgelöst werden und weitere Bakterienadhäsion verhindert wird (CB-OH).

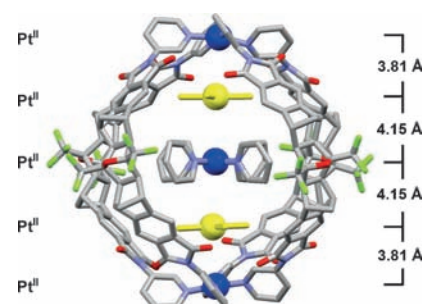
Frontispiz

Mehrkernige Metallkomplexe

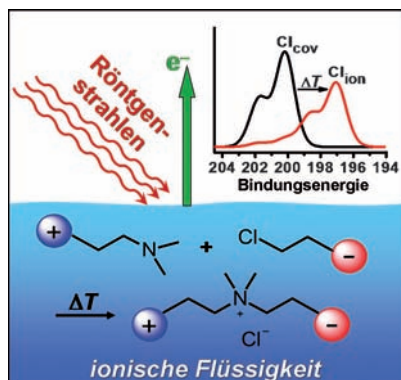
G. H. Clever,* W. Kawamura, S. Tashiro,
M. Shiro, M. Shionoya* — 2660 – 2663

Stacked Platinum Complexes of the
Magnus' Salt Type Inside a Coordination
Cage

Fein säuberlich eingewickelt liegen alternierend gestapelte quadratisch-planare Platin(II)-Komplexe innerhalb eines zweikernigen Koordinationskäfigs vor und bilden so eine diskrete Pt_5 -Anordnung $\{[Pt(Pyridin)_4] \cdot [PtCl_4]_2 @ Käfig\}$ vom Magnus-Typ. Der Komplex konnte in Lösung charakterisiert werden, und eine Röntgenstrukturanalyse ließ die lineare fünfkernige Struktur sowie deren ringförmige Packung zu einer hohlen röhrenförmigen Überstruktur erkennen.



Innentitelbild



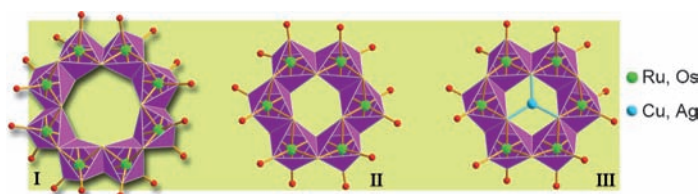
Vorausgesetzt, dass die Reaktionszentren mit Kopfgruppen ionischer Flüssigkeiten kovalent verknüpft sind und damit der Dampfdruck der Reaktanten verringert ist, können organische Reaktionen in flüssiger Phase mit In-situ-Röntgen-Photoelektronenspektroskopie verfolgt werden. Dieser Ansatz wurde für die nukleophile Substitution eines Alkylamins und eines Alkylchlorids, welche jeweils mit dem Kation und Anion ionischer Flüssigkeiten verbunden sind, demonstriert.

Ionische Flüssigkeiten

C. Kolbeck, I. Niedermaier, N. Taccardi, P. S. Schulz, F. Maier, P. Wasserscheid, H.-P. Steinrück* 2664 – 2667

Monitoring of Liquid-Phase Organic Reactions by Photoelectron Spectroscopy

Innen-Rücktitelbild



Räder neu erfunden: Die Reaktion von $[M_3(CO)_{12}]$ ($M = Ru, Os$) mit $4-RC_6H_4SH$ ergibt die Produkte $\{[M(S-4-R-C_6H_4)_2(CO)_2]_8\}$ ($R = H$; I) oder $\{[M(S-4-R-C_6H_4)_2(CO)_2]_6\}$ ($R = Me, iPr$; II; siehe Bild). Die Oktamere I sind molekulare

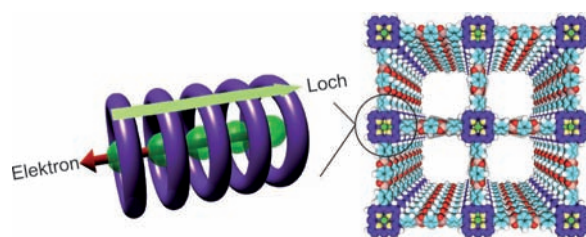
Räder aus verdreht-kantenverknüpften Oktaedern um ein zentrales planares M_8 -Achteck. Durch die selektive Bindung eines Cu^+ - oder Ag^+ -Ions an $\{[Ru(S-4-*i*Pr-C₆H₄)₂(CO)₂]₆\}$ entsteht $[M'\{Ru(S(4-*i*Pr-C₆H₄))₂(CO)₂]\}_6^+$ (III).

Mehrkernige Strukturen

S. L.-F. Chan, L. Shek, J.-S. Huang, S. S.-Y. Chui, R. W.-Y. Sun, C.-M. Che* 2668 – 2671

Molecular Wheels of Ruthenium and Osmium with Bridging Chalcogenolate Ligands: Edge-Shared-Octahedron Structures and Metal-Ion Binding

Rücktitelbild



Unter Leitung des Metalls: Ein zweidimensionales kovalentes organisches Gerüst wird beschrieben, in dem durch die ekliptische Stapelung von Porphyrineinheiten ein schneller Ladungsträgertransport möglich ist (siehe Bild). Das

Zentrallmetall in den Porphyrinringen bestimmt, ob ein Lochtransport, ein Elektronentransport oder ambipolare Leitfähigkeit auftritt. Es bewirkt auch die Photoleitfähigkeit des Gerüsts mit großem An-aus-Verhältnis.

Leitfähige Materialien

X. Feng, L. Liu, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, S. Irle,* Y. Dong, A. Nagai, D. Jiang* 2672 – 2676

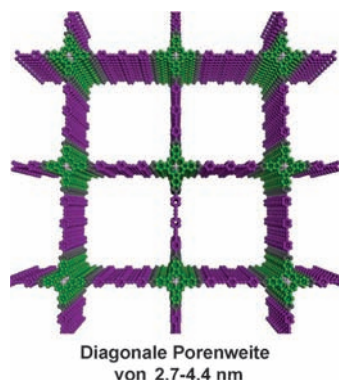
High-Rate Charge-Carrier Transport in Porphyrin Covalent Organic Frameworks: Switching from Hole to Electron to Ambipolar Conduction

Kovalente organische Gerüste

E. L. Spitler, J. W. Colson,
F. J. Uribe-Romo, A. R. Woll,
M. R. Giovino, A. Saldivar,
W. R. Dichtel* — 2677–2681



Lattice Expansion of Highly Oriented 2D Phthalocyanine Covalent Organic Framework Films



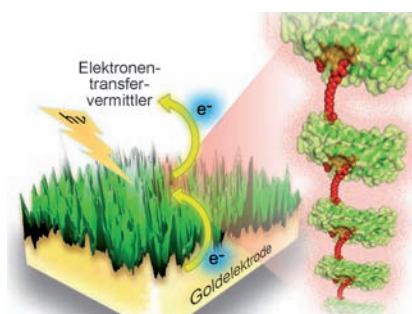
Hin zur Anwendung: Dünne Filme kovalenter organischer Gerüste (COFs) sind ideale Materialien für den vertikalen Ladungstransport und dienen als Vorstufen für geordnete Heterokontakte. Bisher jedoch waren die Poren solcher Materialien zu klein, um kontinuierliche Netzwerke komplementärer Elektronenakzeptoren beherbergen zu können. Vier Phthalocyanin-COFs werden nun beschrieben, deren Porengröße in den mesoporösen Bereich reicht (siehe Beispiel).

Proteinaggregate

A. Onoda, Y. Kakikura, T. Uematsu,
S. Kuwabata, T. Hayashi* — 2682–2685



Photocurrent Generation from Hierarchical Zinc-Substituted Hemoprotein Assemblies Immobilized on a Gold Electrode



Alles vernetzt: Eine proteinmodifizierte Elektrode mit hierarchischen Strukturen aus photoaktivem Cytochrom *b*₅₆₂, rekonstituiert mit Zink-Protoporphyrin IX, erzeugt einen deutlich stärkeren Photostrom als eine Elektrode, die nur eine einzige Schicht eines Zink-substituierten Hämproteins trägt. Die Proteinoligomere mit kovalent angeknüpften Protoporphyrinringgruppen aggregieren über supramolekulare Häm-Häm-Wechselwirkungen.

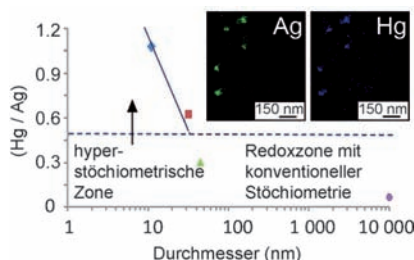
Chemie auf der Nanoskala



K. V. Katok, R. L. D. Whitby,* T. Fukuda,
T. Maekawa, I. Bezverkhy,
S. V. Mikhalovsky,
A. B. Cundy — 2686–2689



Hyperstoichiometric Interaction Between Silver and Mercury at the Nanoscale



Durchbrechen der Stöchiometriebarriere: Sobald der Durchmesser von Silberpartikeln unter eine kritische Größe von 32 nm gesenkt wird, steigt das Molverhältnis von wässrigem Hg^{II} zu Ag⁰ über das konventionelle Hg/Ag-Verhältnis von 0.5:1 drastisch an, bis hin zu einer Hyperstöchiometrie von 1.125:1 (siehe Bild). In der entstehenden Phase bleiben ungefähr 99% des ursprünglichen Silbers erhalten und bilden ein festes Amalgam mit verringertem Quecksilbergehalt.

Kreuzkupplungen

R. Kumar, A. Shard, R. Bharti, Y. Thopate,
A. K. Sinha* — 2690–2693

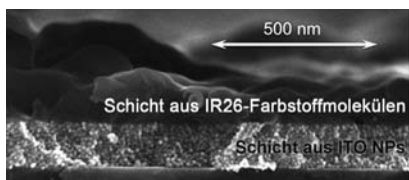


Palladium-Catalyzed Dehydrative Heck Olefination of Secondary Aryl Alcohols in Ionic Liquids: Towards a Waste-Free Strategy for Tandem Synthesis of Stilbenoids



Alles in einem: Eine Tandemstrategie wurde entwickelt, mit der sekundäre Arylalkohole direkt mit Arylhalogeniden gekuppelt wurden. Die Reaktion liefert Stilbenoide über eine dehydratisierende

Heck-Sequenz in der ionischen Flüssigkeit [hmim]Br unter Mikrowellenbestrahlung (siehe Schema). hmim = 1-*n*-Hexyl-3-methylimidazolium.



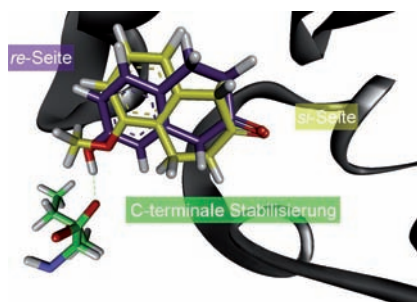
Ein verstärkender Faktor: Die Verstärkung der elektrischen Eigenschaften eines Farbstoffmoleküls (IR26) durch Indiumzinnoxid-Nanopartikel (ITO-NPs, siehe Bild) wurde in Messungen der nah-infraroten Zwei-Photonen-angeregten transienten Absorptionsspektren gezeigt. Die Schicht aus ITO-NPs bewirkt eine effizientere Anregung des Farbstoffmoleküls.

Oberflächenchemie

A. Furube,* T. Yoshinaga, M. Kanehara,* M. Eguchi, T. Teranishi* — 2694 – 2696

Electric-Field Enhancement Inducing Near-Infrared Two-Photon Absorption in an Indium-Tin Oxide Nanoparticle Film

Unter reduzierten Umständen: Tetrahydroxynaphthalin-Reduktase reduziert einen breiten Substratbereich, darunter phenolische Verbindungen und cyclische Ketone. Eine Strukturmodellierung offenbart wesentliche Enzym-Substrat-Wechselwirkungen; die C-terminale Kürzung des Enzyms verursacht eine veränderte Substratpräferenz, was eine Stabilisierung des Substrats durch das C-terminale Carboxylat bestätigt (siehe Bild). Dieser Effekt ermöglichte die Identifizierung eines homologen Enzyms.

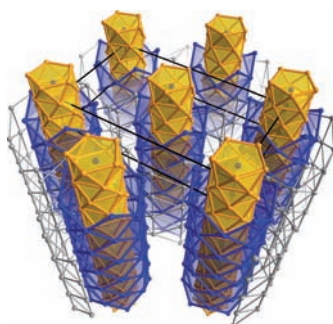


Enzymkatalyse

M. A. Schätzle, S. Flemming, S. M. Husain, M. Richter, S. Günther, M. Müller* — 2697 – 2700

Tetrahydroxynaphthalene Reductase: Catalytic Properties of an Enzyme Involved in Reductive Asymmetric Naphthol Dearomatization

Kein Quasikristall: Nahezu fünfzählige Symmetrie liegt in den bronzeartigen, durch Na-Atome separierten Kupfer-Zinn-Stäben von $\text{Na}_{2.8}\text{Cu}_5\text{Sn}_{5.6}$ vor (siehe Bild). Die Stäbe werden mit $[\text{Sn}@\text{Cu}_{12}@\text{Sn}_{20}]^{12-}$ -Clustern, die in $\text{A}_{12}\text{Cu}_{12}\text{Sn}_{21}$ -Phasen ($\text{A} = \text{Na}-\text{Cs}$) gefunden wurden, verglichen, und in Analogie zu den Zintl-Phasen der p-Block-Metalle wird für diese polaren intermetallischen Phasen mit hohem d-Block-Metallanteil eine salzartige Beschreibung verwendet.

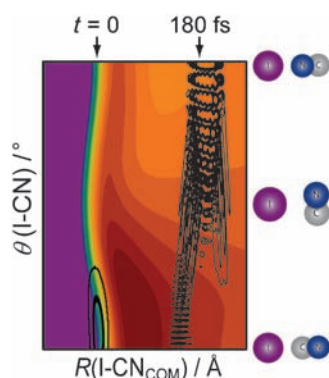


Festkörperstrukturen

S. Stegmaier, T. F. Fässler* — 2701 – 2704

$\text{Na}_{2.8}\text{Cu}_5\text{Sn}_{5.6}$: A Crystalline Alloy Featuring Intermetallic $1_{\infty}\{\text{Sn}_{0.6}@\text{Cu}_5@\text{Sn}_5\}$ Double-Walled Nanorods with Pseudo-Five-Fold Symmetry

Rotationsprinzip: Die Dynamik von angeregtem $\text{ICN}^-(\text{Ar})_{0.5}$ wird vorgestellt. Nach der Photoabspaltung eines quasithermischen Elektrons verbleibt ICN mit bis zu 2.85 eV an innerer Energie. Die Photo-dissoziation bei 2.5 eV führt zu Ein-Atom-Käfigeffekten und hoch solvatisierten anionischen Produkten. Rechnungen sprechen für einen effizienten Energietransfer in die CN-Rotation bei der Anregung in den ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustand. Die CN-Rotation ist entscheidend für die Erklärung der beobachteten Dynamik.



Energietransfer

A. S. Case, E. M. Miller, J. P. Martin, Y.-J. Lu, L. Sheps, A. B. McCoy,* W. C. Lineberger* — 2705 – 2707

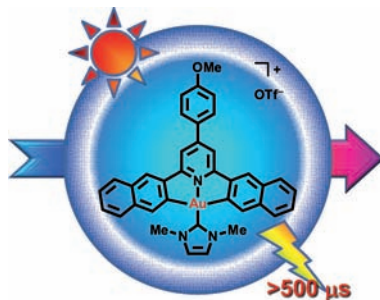
Dynamic Mapping of CN Rotation Following Photoexcitation of ICN^-

Organogold(III)-Photochemie

W.-P. To, G. S.-M. Tong, W. Lu, C. Ma,
J. Liu, A. L.-F. Chow,
C.-M. Che* ————— 2708–2711



Luminescent Organogold(III) Complexes with Long-Lived Triplet Excited States for Light-Induced Oxidative C–H Bond Functionalization and Hydrogen Production



Alles was glänzt ist Gold: Stark phosphoreszierende Gold(III)-Komplexe (siehe Bild) mit ausgedehnten π -konjugierten cyclometallisierenden Liganden weisen reizvolle photophysikalische und photochemische Eigenschaften auf. Sie sind effiziente Photokatalysatoren/Photosensibilisatoren für oxidative Funktionalisierungen sekundärer und tertiärer benzyli-scher Amine und die homogene Wasserstoffherzeugung aus einer Wasser-Acetonitril-Mischung.

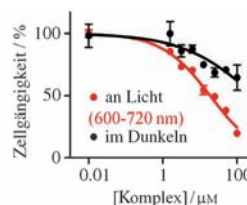
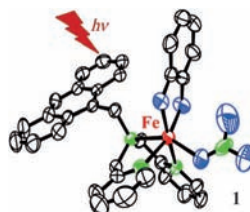


Bioanorganische Chemie

U. Basu, I. Khan, A. Hussain,
P. Kondaiah,*
A. R. Chakravarty* ————— 2712–2715



Photodynamic Effect in Near-IR Light by a Photocytotoxic Iron(III) Cellular Imaging Agent



Rot für Krebszellen: Ein Eisen(III)-Komplex (**1**, siehe Bild) mit einer Anthracenyl-einheit als Fluorophor und einem Catecholatligenanden ist ein leistungsstarkes metallbasiertes PDT-Agens, das DNA

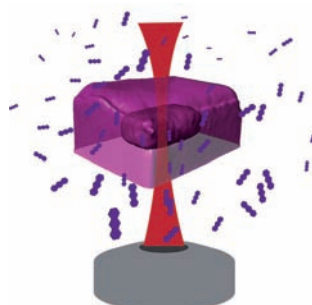
unter Nah-IR-Licht effizient spaltet, signifikant in den Zellkern aufgenommen wird und bei rotem Licht in HeLa- und MCF-7-Krebszellen durch Apoptose hoch photocytotoxisch ist.

Metall-organische Gerüste

S. Han, T. M. Hermans, P. E. Fuller, Y. Wei,
B. A. Grzybowski* ————— 2716–2720



Transport into Metal–Organic Frameworks from Solution Is Not Purely Diffusive



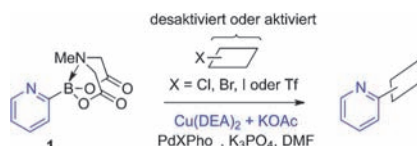
Chemie in Bewegung: Konfokale Mikroskopie (siehe Bild) und Rechnungen mit Reaktionsdiffusionsmodellen lieferten einen leistungsfähigen Ansatz zur Untersuchung des molekularen Transports aus Lösungen in Metall-organische Kristalle. Herkömmliche reine Diffusionsmodelle können diesen Vorgang nicht ausreichend beschreiben, da Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen und dem Metall-organischen Gerüst berücksichtigt werden müssen.

Kreuzkupplungen

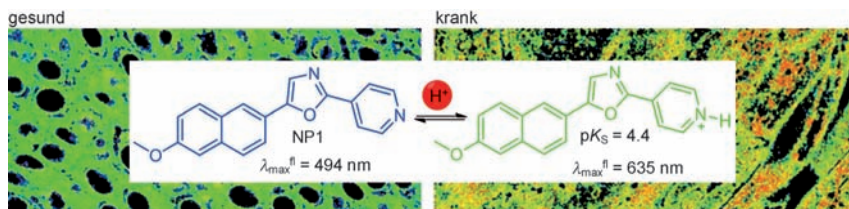
G. R. Dick, E. M. Woerly,
M. D. Burke* ————— 2721–2726



A General Solution for the 2-Pyridyl Problem



Problem gelöst: Ein luftstabile 2-Pyridylboran, das mit einem breiten Spektrum von Aryl- und Heteroaryl(pseudo)-halogeniden koppelt, hatte sich der Synthesechemie jahrzehntelang entzogen. Die Entdeckung, dass $[\text{Cu}(\text{DEA})_2]$ Palladium-vermittelte Kreuzkupplungen mit luftstabilen Boronaten **1** ermöglicht, lieferte endlich eine allgemeine Lösung für dieses sehr wichtige Problem. DEA = Diethanolamin, DMF = *N,N'*-Dimethylformamid, Tf = Trifluormethansulfonyl.



Sichtbare pH-Werte: Die ratiometrische Zweiphotonen-sonde NP1 mit signifikantem Wirkungsquerschnitt ist hoch lichtbeständig und kaum toxisch. Durch Zweiphotonenmikroskopie mit ihr können ungefähre pH-Werte in lebenden Zellen und menschlichem Gewebe ermittelt

werden. NP1 erkennt pH-Unterschiede zwischen lebenden Zellen des Ösophagus-Magen-Übergangs und des unteren Ösophagus-Schließmuskels von Ösophagitis-Patienten und gesunden Probanden (siehe Bild).

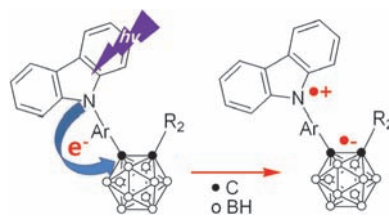
Fluoreszenzsonden

H. J. Park, C. S. Lim, E. S. Kim, J. H. Han, T. H. Lee, H. J. Chun, B. R. Cho* 2727–2730

Measurement of pH Values in Human Tissues by Two-Photon Microscopy



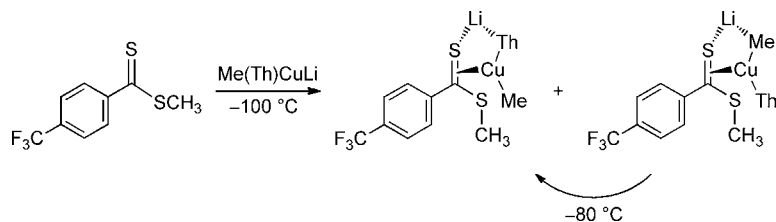
Eine einleuchtende Verbindung: Eine neue Klasse von Donor-Akzeptor-Systemen – Carbazolylaryl-substituierte *ortho*-Carborane – wurde aus den entsprechenden Acetylenen und Decaboran hergestellt. Sie zeigen ein ungewöhnliches Verhalten der angeregten Zustände, indem sie, anders als die entsprechenden *para*- und *meta*-Verbindungen, Elektronentransfers eingehen (siehe Bild).



Carborancluster

K.-R. Wee, W.-S. Han, D. W. Cho, S. Kwon, C. Pac,* S. O. Kang* 2731–2734

Carborane Photochemistry Triggered by Aryl Substitution: Carborane-Based Dyads with Phenyl Carbazoles



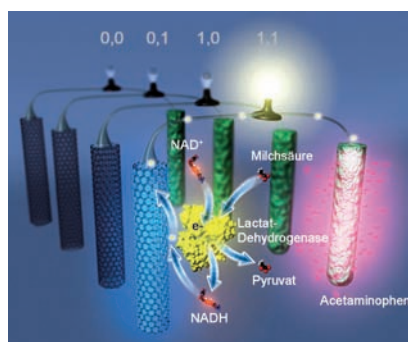
Sie wissen, wo sie hingehören: Ein bemerkenswerter Orientierungseffekt wurde in Komplexen von gemischten Organocupraten $[R_T R_{NT} CuLi]$ und Substraten mit C-C-, C-N- und C-S-Doppel-

bindungen beobachtet (siehe Schema; Th = Thienyl). Die Geometrie des intermediären Komplexes sorgt dafür, dass R_T und nicht der Dummy-Ligand R_{NT} an die Doppelbindung addiert.

Organocuprate

S. H. Bertz,* R. A. Hardin, M. D. Murphy, C. A. Ogle,* J. D. Richter, A. A. Thomas 2735–2739

Minimization of Organocuprate Complexity through Self-Organization: Remarkable Orientation Effect in Mixed Cuprate π Complexes



Bio-logisch: Ein autonomes, integriertes System auf Basis einer enzymatischen Biotreibstoffzelle zur Detektion und Behandlung abnormer physiologischer Zustände koppelt logische Detektion durch einen Biosensor mit Wirkstoff-Freisetzung. Das Resultat ist eine Logik-aktivierte therapeutische Intervention als Reaktion auf einen simulierten abnormen physiologischen Zustand, die ohne externe Stromquelle, Steuerelektronik oder mikroelektromechanische Aktuatoren auskommt.

Bioelektronik

M. Zhou, N. Zhou, F. Kuralay, J. R. Windmiller, S. Parkhomovsky, G. Valdés-Ramírez, E. Katz, J. Wang* 2740–2743

A Self-Powered „Sense-Act-Treat“ System that is Based on a Biofuel Cell and Controlled by Boolean Logic



Biaryle

Z.-Q. Lei, H. Li, Y. Li, X.-S. Zhang, K. Chen,
X. Wang, J. Sun,* Z.-J. Shi* **2744–2748**



Extrusion of CO from Aryl Ketones:
Rhodium(I)-Catalyzed C–C Bond
Cleavage Directed by a Pyridine Group



Schneidewerkzeug: Eine Rhodium(I)-katalysierte Kohlenmonoxidextrusion aus Diarylketonen und Alkyl/Alkenyl-Aryl-Ketonen ergibt Biaryle bzw. Alkyl/Alkenyl-Arene in hohen Ausbeuten (siehe Schema). Die mit zahlreichen funktionel-

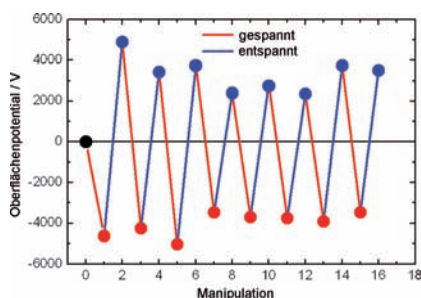
len Gruppen verträgliche Methode bietet zum einen eine Alternative beim Aufbau nützlicher Molekülgerüste, zum anderen zeigt sie eine neue Strategie der C-C-Bindungsaktivierung auf.

Kontaktelektrifizierung

M. Sow, R. Widenor, A. Kumar, S. W. Lee,
D. J. Lacks,*
R. M. Sankaran* **2749–2751**



Strain-Induced Reversal of Charge
Transfer in Contact Electrification



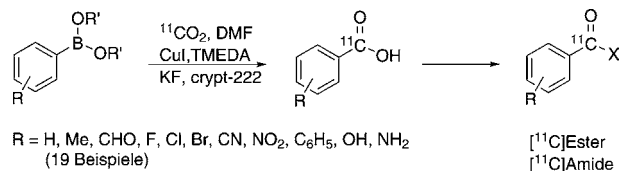
Wird eine schlaffe Ballonhaut (entspannter Zustand) an Teflon gerieben, so lädt sich die Teflonoberfläche positiv auf; nach dem Aufblasen lädt derselbe Ballon (nun im gespannten Zustand) die Teflonoberfläche dagegen negativ auf. Dieses Ergebnis zeigt, dass die mechanische Spannung eines Materials sein Verhalten in der Kontaktelektrifizierung beeinflussen und die Triebkraft für bestimmte (noch unbekannte) Ladungstransferspezies verändern kann.

Radiochemie

P. J. Riss,* S. Lu, S. Telu, F. I. Aigbirhio,
V. W. Pike **2752–2756**



Cu^I-Catalyzed ¹¹C Carboxylation of Boronic
Acid Esters: A Rapid and Convenient Entry
to ¹¹C-Labeled Carboxylic Acids, Esters,
and Amides



Schnell und direkt: Die Carboxylierung von Boronsäureestern mit ¹¹CO₂ liefert [¹¹C]Carbonsäuren als praktische Vorstufen für [¹¹C]Ester und [¹¹C]Amide (siehe

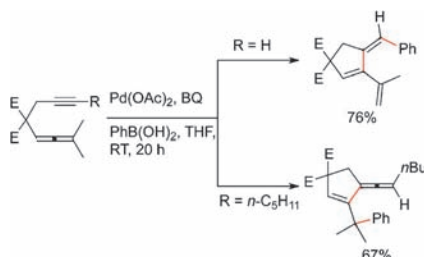
Schema). Diese Umsetzung von Boronaten ist erfreulich tolerant gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen (z. B. Halogen, Nitro oder Carbonyl).

Carbocyclisierung

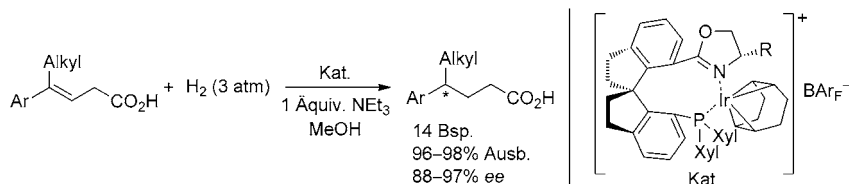
Y. Deng, T. Bartholomeyzik,
A. K. Å. Persson, J. Sun,
J.-E. Bäckvall* **2757–2761**



Palladium-Catalyzed Oxidative Arylating
Carbocyclization of Allenynes



Vinylallene oder kreuzkonjugierte Triene werden in der Titelreaktion selektiv gebildet. Zwei mögliche Mechanismen zur Erklärung der unterschiedlichen Produkttypen werden vorgeschlagen. Kontrolllexperimente sprechen dafür, dass *p*-Benzoquinon (BQ) nicht nur als Oxidans wichtig ist, sondern auch als Ligand eine wesentliche Rolle spielt. E = CO₂Me.



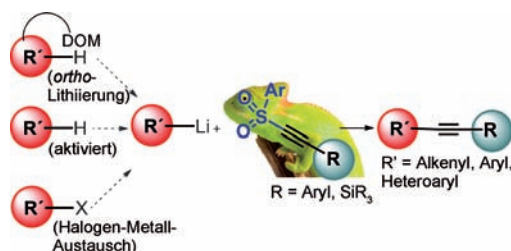
Sättigungsgeföhle: Ein hoch enantio-selektive Iridium-katalysierte Hydrierung von β,γ -ungesättigten Carbonsäuren liefert chirale 4-Alkyl-4-arylbutansäuren (siehe Schema). Kurze Synthesen dreier

natürlicher Sesquiterpene ausgehend von chiralen 4-Alkyl-4-arylbutansäuren belegen das große Potenzial dieser neuen katalytischen asymmetrischen Reaktion.

Asymmetrische Hydrierung

S. Song, S.-F. Zhu, S. Yang, S. Li, Q.-L. Zhou* 2762–2765

Enantioselective Iridium-Catalyzed Hydrogenation of β,γ -Unsaturated Carboxylic Acids: An Efficient Approach to Chiral 4-Alkyl-4-aryl Butanoic Acids



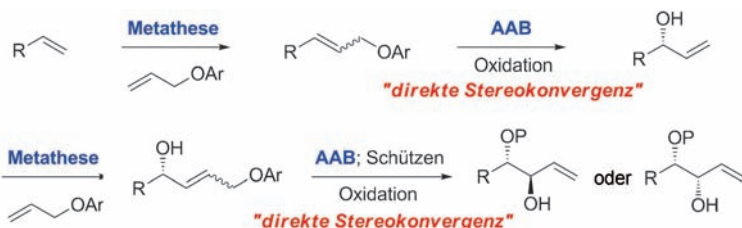
Chamäleon: Eine neue Synthesestrategie für Alkynyl-derivate nutzt die Reaktion substituierter Arylsulfonylacetylene mit Organolithiumspezies (siehe Schema). Hohe Ausbeuten, eine große Substrat-

breite und der Verzicht auf Übergangsmetallverbindungen kennzeichnen diese leicht ausführbare $\text{C}_{\text{sp}}\text{-C}_{\text{sp}^2}$ -Verknüpfungsreaktion.

Synthesemethoden

J. L. García Ruano,* J. Alemán,* L. Marzo, C. Alvarado, M. Tortosa, S. Díaz-Tendero, A. Fraile 2766–2770

Arylsulfonylacetylenes as Alkynylating Reagents of $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ Bonds Activated with Lithium Bases



Eine kupferkatalysierte asymmetrische allyliche Boronierung (AAB) ermöglicht den Zugang zu *syn*- und *anti*-1,2-Diolen. Die Methode erleichtert eine iterative

Strategie zur Synthese von Polyolen (siehe Schema), wie z. B. vollständig differenziertes *L-ribo*-Tetrol und geschütztes *D-arabino*-Tetrol. P=Schutzgruppe.

Homogene Katalyse

J. K. Park, D. T. McQuade* 2771–2775

Iterative Asymmetric Allylic Substitutions: *syn*- and *anti*-1,2-Diols through Catalyst Control



Spaziergang am Ring: Die oben gezeigte Reaktion liefert **1** über eine anionische In-situ-Schützung von C2. Durch gerichtete *ortho*-Metallierung (DoM) und Suzuki-Kupplung sind komplexere heterocyclische Systeme zugänglich. Eine iterative

DoM-Sequenz mit Substituentenverschiebung am Ring („ring walk“) liefert erschöpfend substituiertes **2**. DMG = metallierungslenkende Gruppe, TMEDA = N,N,N',N' -Tetramethylethyldiamin, TMS = Trimethylsilyl.

Synthesemethoden

C. Schneider, E. David, A. A. Toutov, V. Snieckus* 2776–2780

In Situ Anionic Shielding for Regioselective Metalation: Directed *peri* and Iterative Metalation Routes to Polyfunctionalized 7-Azaindoles

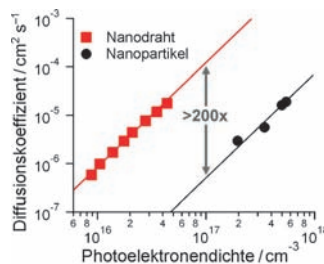


Solarzellen

X. Feng, K. Zhu, A. J. Frank, C. A. Grimes,
T. E. Mallouk* — 2781 – 2784



Rapid Charge Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Made from Vertically Aligned Single-Crystal Rutile TiO₂ Nanowires



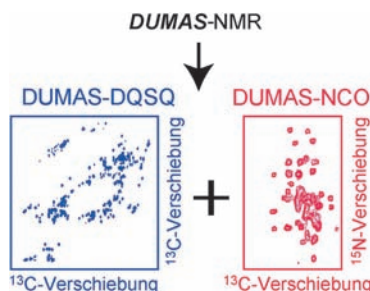
Effizient verdrahtet: Eine Solvothermal-methode wurde verwendet, um Elektroden aus einkristallinen Rutil-Nanodrähten auf leitfähigen Trägermaterialien für farbstoffsensibilisierte Solarzellen herzustellen. Das Nanodrahtmaterial zeigte einen 200-mal schnelleren Ladungstransport (siehe Bild) und eine vierfach niedrigere Fehlstellendichte als gewöhnliche Filme aus Rutil-Nanopartikeln.

Festkörper-NMR-Spektroskopie

T. Gopinath, G. Veglia* — 2785 – 2789



Dual Acquisition Magic-Angle Spinning Solid-State NMR-Spectroscopy: Simultaneous Acquisition of Multidimensional Spectra of Biomacromolecules



Schnelle Datensammlung: Eine allgemeine Methode zur dualen Datenerfassung von mehrdimensionalen NMR-Experimenten unter Probenrotation im magischen Winkel wird vorgestellt. Die Methode verwendet eine simultane Hartmann-Hahn-Kreuzpolarisation von ¹H- auf ¹³C- und ¹⁵N-Kerne und nutzt die langlebige ¹⁵N-Polarisation zur simultanen Erfassung von zwei mehrdimensionalen Experimenten.

DOI: 10.1002/ange.201200485

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

Fluor in der organischen Chemie – ein echter Dauerbrenner. Fluororganische Verbindungen finden heute vielfältige Verwendung z. B. als Wärmeüberträger, Flüssigkristalle, Farbstoffe, Tenside, Kunststoffe, Elastomere und Membranen. Insbesondere im Bereich der Arzneimittel und Agrochemikalien ist ihre Bedeutung mittlerweile enorm. 1962 stand man noch eher am Anfang dieser Entwicklung. So berichtet H. J. Emeléus in Heft 6, dass die Entdeckung von Trifluoriodmethan im Jahr 1948 „ein weites Feld von Möglichkeiten zur Darstellung neuer organometall- und organometalloid-Verbindungen mit Fluoralkyl-Gruppen“ erschloss und stellt eine Reihe von Umsetzungen zu einfachen organischen F₃S- und F₃N-Verbindungen sowie metallorganischen Verbindungen vor. Er

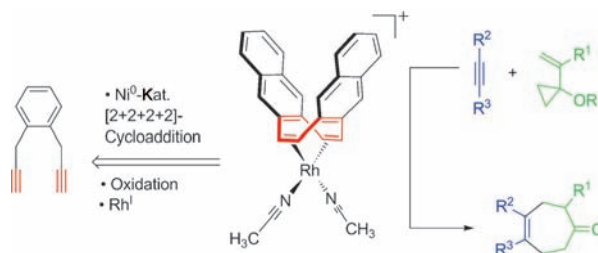
schließt vorausblickend: „Das Gebiet wurde in den letzten 20 Jahren tiefgehend und schnell erweitert, und es erscheint gewiß, daß wir uns noch lange nicht am Ende einer faszinierenden Reise befinden.“

Der bekannte US-Immunologe Jack Strominger liefert den ersten Teil einer zweiteiligen Reihe von Übersichtsartikeln über Nucleotide. Dabei geht es nicht um die Bildung von Nucleinsäuren, sondern um die Aktivierung niedermolekularer Verbindungen durch Verknüpfung mit Nucleotiden für die anschließende Biosynthese von sulfatierten Polysacchariden.

Ein Versammlungsbericht über die Sitzung der Karlsruher Chemischen Ge-

sellschaft handelt von der Idee, die Strahlung eines Kernreaktors zu nutzen, um chemische Reaktionen durchzuführen. Angestrebt waren offenbar wirtschaftliche Synthesen von Grundchemikalien wie Phenol oder Hydrazin im Großmaßstab. Die Notwendigkeit einer Abtrennung radioaktiver Produkte dürfte dann allerdings letztlich das Aus für dieses Projekt bedeutet haben. Der Forschungsreaktor Mainz wird aber z. B. noch heute für chemische Experimente im Bereich der Grundlagenforschung genutzt.

Lesen Sie mehr in Heft 6/1962



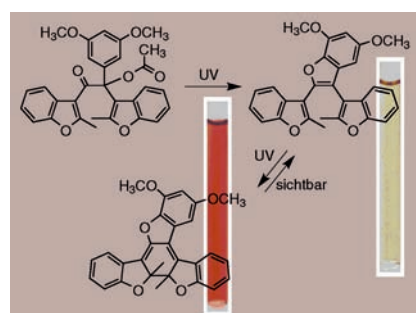
Hochaktiv und kompatibel: Eine Ni⁰-katalysierte [2+2+2]-Cycloaddition führt zur effizienten skalierbaren Synthese des Liganden Dinaphtho[*a,e*]cyclooctatetraen (dnCOT). dnCOT koordiniert mit Rh^I zu [Rh(dnCOT)(MeCN)₂]SbF₆

(siehe Schema), einem exzellenten Katalysator für [5+2]-Cycloadditionen von Vinylcyclopropanen mit π -Systemen, der außerordentlich kompatibel mit funktionellen Gruppen ist.

Synthesemethoden

P. A. Wender,* A. B. Lesser,
L. E. Sirois — 2790 – 2794

Rhodium Dinaphthocyclooctatetraene Complexes: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in [5+2] Cycloadditions



Im rechten Licht: UV-Licht löst einen Bindungsbruch aus, setzt eine Carbonsäure frei und bildet eine zentrale C-C Doppelbindung in einem auf Licht reagierenden Hexatrien-Molekül eines molekularen Dithienylethenschalters. Licht derselben Wellenlänge wandelt ein farbloses Isomer in ein farbiges Gegenstück um (siehe Bild), sodass sich das Freisetzungseignis mit bloßem Auge erkennen lässt.

Photochemie

T. Wu, H. Tang, C. Böhne,*
N. R. Branda* — 2795 – 2798

Reporting the Release of Caged Species by a Combination of Two Sequential Photoreactions, a Molecular Switch, and One Color of Light



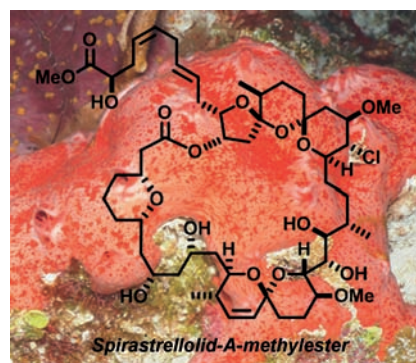
Nachhaltige Oxidationen von Aryl(di)-azinylmethanen zu Aryl(di)azinyldiketonen gelingen mit Kupfer- und Eisenkatalysatoren sowie O₂ als Oxidationsmittel. Die Nützlichkeit der Methode wird durch die

Synthese von 6-(4-Methylbenzoyl)pyridin-2-carbaldehyd, einer Zwischenstufe bei der Herstellung des Wirkstoffs Acrivastin, illustriert.

Synthesemethoden

J. De Houwer, K. Abbaspour Tehrani,
B. U. W. Maes* — 2799 – 2802

Synthesis of Aryl(di)azinyldiketones through Copper- and Iron-catalyzed Oxidation of the Methylene Group of Aryl(di)azinyldiketones



Marine Makrolide: Eine verbesserte Totalsynthese zweiter Generation des zytostatischen Makrolids Spirastrellolid-A-methylester wurde entwickelt. Die Synthese zeichnet sich durch einen einheitlich hohen Grad an Stereokontrolle sowie eine vereinfachte Fragmentkupplung aus, und der entscheidende Makrolactonisierungsschritt hängt gravierend vom Substitutionsmuster der Linker-Region C22–C24 ab.

Naturstoffsynthese

I. Paterson,* P. Maltas, S. M. Dalby,
J. H. Lim, E. A. Anderson — 2803 – 2807

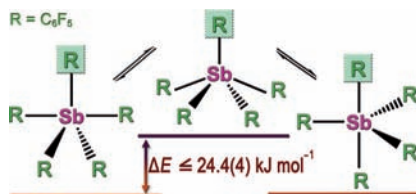
A Second-Generation Total Synthesis of Spirastrellolid A Methyl Ester

Metallorganische Chemie

M. A. García-Monforte, P. J. Alonso, I. Ara, B. Menjón,* P. Romero — 2808–2811



Solid-State and Solution Structure of a Hypervalent AX_5 Compound: $Sb(C_6F_5)_5$



Ungehemmt: Für das hypervalente AX_5 -Moleküls $Sb(C_6F_5)_5$ wurde in Lösung die gleiche trigonal-bipyramidale Struktur wie im Festkörper als energetisch bevorzugte Geometrie gefunden – und das, obwohl sich die Moleküle in Lösung frei bewegen können und keine Kristallpackungseffekte auftreten (siehe Bild).

Heterocyclen

A. E. Goetz, S. M. Bronner, J. D. Cisneros, J. M. Melamed, R. S. Paton,* K. N. Houk,* N. K. Garg* — 2812–2816



An Efficient Computational Model to Predict the Synthetic Utility of Heterocyclic Arynes



Erst denken, dann handeln: Ein theoretischer Ansatz zur Bestimmung des Synthesepotenzials heterocyclischer Arine wird vorgestellt. Mit schnellen Routine-rechnungen der Dehydrierungsenergien von Arenen sowie der Winkelverzerrung

von Arinen können die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Arin gebildet wird, und der Grad der Regioselektivität, die bei der Reaktion des Heteroarins mit einem Nukleophil zu erwarten ist, vorausgesagt werden (siehe Bild).

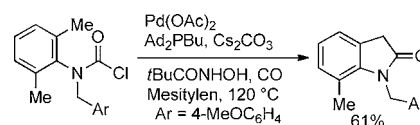
Synthesemethoden

C. Tsukano, M. Okuno, Y. Takemoto* — 2817–2820



Palladium-Catalyzed Amidation by Chemoselective $C(sp^3)$ -H Activation: Concise Route to Oxindoles Using a Carbamoyl Chloride Precursor

Ziemlich selektiv: Eine neue Strategie zur Synthese von Oxindolen aus Carbamoylchloriden wurde entwickelt. Unter den optimierten Reaktionsbedingungen mit Ad_2Pbu als Ligand, $tBuCONHOH$ als Additiv und einer CO-Atmosphäre gelang die selektive $C(sp^3)$ -H-Aktivierung in der Gegenwart einer $C(sp^2)$ -H-Bindung. Ad = Adamantyl.

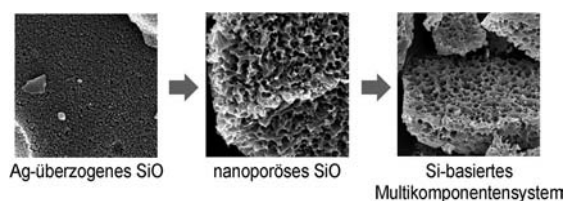


Nanoporöse Materialien

J.-I. Lee, K. T. Lee, J. Cho, J. Kim, N.-S. Choi,* S. Park* — 2821–2825



Chemical-Assisted Thermal Disproportionation of Porous Silicon Monoxide into Silicon-Based Multicomponent Systems



Unter der Oberfläche: Ag-Nanopartikel werden auf der Oberfläche kommerziell erhältlicher SiO-Partikel abgelagert, und die anschließende chemische Ätzung führt zur Bildung von nanoporösem SiO (siehe Bild) ohne Änderung der chemi-

schen und physikalischen Eigenschaften im Vergleich zum ursprünglichen SiO. Chemisch unterstütztes Tempern des Materials ergibt ein Si-basiertes Mehrkomponentensystem mit sehr guten elektrochemischen Eigenschaften.

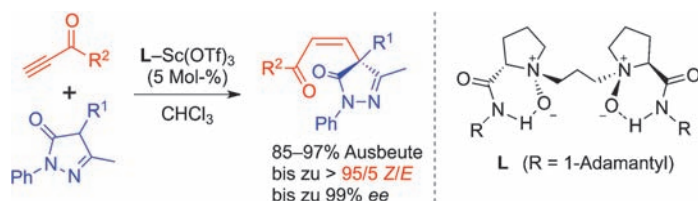


Hin und wieder zurück: Die Hydrierung von Estern und die umgekehrte dehydrierende Kupplung von Alkoholen werden durch dimere Ru- und Os-Komplexe unter neutralen Bedingungen katalysiert. Das Os-Dimer (siehe Bild) ist ein hervorragender Katalysator für die Hydrierung von Alkenoaten und Triglyceriden und ermöglicht die Produktion von Fettalkoholen aus Olivenöl. Der Komplex verwandelt unter Rückflussbedingungen Ethanol in Ethylacetat und Wasserstoff.

Katalytische (De)Hydrierung

D. Spasyuk, S. Smith,
D. G. Gusev* 2826–2829

From Esters to Alcohols and Back with Ruthenium and Osmium Catalysts



Asymmetrische Synthese

Z. Wang, Z. L. Chen, S. Bai, W. Li,
X. H. Liu, L. L. Lin,
X. M. Feng* 2830–2833

Highly Z-Selective Asymmetric Conjugate Addition of Alkynones with Pyrazol-5-ones Promoted by *N,N'*-Dioxide–Metal Complexes



Hoch selektiv: Die Titelreaktion gelingt mit hoher Kontrolle der Enantioselektivität und Geometrie und liefert thermodynamisch instabile (Z)-Enon-Derivate als Hauptprodukte (siehe Schema). Eine

große Substratbreite wird toleriert, und optisch aktive Pyrazolone mit vinylsubstituierten quartären Stereozentren werden erhalten.



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).

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



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* 2586–2588

Vorschau 2836

Angewandte Berichtigungen

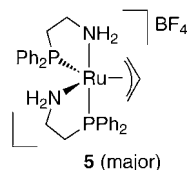
A Highly Active Catalyst for the Hydrogenation of Amides to Alcohols and Amines

J. M. John,
S. H. Bergens* ————— **10561–10564**


Angew. Chem. **2011**, 123

DOI: 10.1002/ange.201103137

In Gleichung 2 dieser Zuschrift wurde eine fehlerhafte Strukturformel für **5**-major wiedergegeben. Derselbe Fehler findet sich auch auf Seite S8 der Hintergrundinformationen. Die korrekte Struktur ist hier gezeigt.



Zum Verständnis der katalytischen Reformierung von Biomasse in überkritischem Wasser

 S. Rabe, M. Nachtegaal, T. Ulrich,
F. Vogel* ————— **6579–6582**

Angew. Chem. **2010**, 122

DOI: 10.1002/ange.201001660

In dieser Zuschrift wurde auf der Grundlage beobachteter Oszillationen im Produktgasstrom und -zusammensetzung ein Reaktionsmechanismus für die Reformierung von Ethanol an Ruthenium auf Aktivkohle als Katalysator in überkritischem Wasser vorgeschlagen (siehe Seite 6581). Die Autoren haben nun ein Artefakt entdeckt, das sich aus dem Aufbau ihres Experiments ergibt. Als Folge daraus ist die veröffentlichte Interpretation nicht mehr ausreichend durch die experimentellen Daten gestützt. Experimente, welche die Ursache für die beobachteten Oszillationen des Produktgases beleuchten, sind im Detail in den Hintergrundinformationen zu dieser Berichtigung beschrieben. Diese Experimente wurden von Marian Dreher in der Arbeitsgruppe der Autoren unter zusätzlicher Anleitung durch Jörg Wambach ausgeführt. Marian Dreher machte die Autoren auch auf das Artefakt aufmerksam. Die Autoren danken diesen beiden Kollegen für ihren wichtigen Beitrag. Die Autoren möchten betonen, dass alle Informationen über die elektronischen Zustände des Katalysators unter hydrothermalen und überkritischen Bedingungen (erhalten durch die XANES-Studie) nicht durch diesen Fehler beeinträchtigt werden.

Experimental Evidence of Phosphine Oxide Generation in Solution and Trapping by Ruthenium Complexes

D. Yakhvarov,* M. Caporali, L. Gonsalvi,
S. Latypov, V. Mirabello, I. Rizvanov,
O. Sinyashin, P. Stoppioni,
M. Peruzzini* ————— **5482–5485**

Angew. Chem. **2011**, 123

DOI: 10.1002/ange.201100822

Die Autoren dieser Zuschrift möchten einen weiteren Autor aufnehmen:

Dr. Willem Schipper, Thermphos International B.V., Vlissingen (Niederlande)

Dr. Schipper trug durch Diskussionen und die Interpretation erster elektrochemischer Resultate entscheidend zu dieser Veröffentlichung bei. Außerdem machte er wichtige Vorschläge für die Charakterisierung der ansonsten nicht fassbaren Zielverbindung.