



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

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

C. Hoch,* A. Simon
Na₁₁Hg₅₂ – Komplexität in einem polaren Metall

C. Parthier, S. Görlich, F. Jaenecke, C. Breithaupt, U. Bräuer,
U. Fandrich, D. Clausnitzer, U. F. Wehmeier, C. Böttcher, D. Scheel,
M. T. Stubbs*
Die O-Carbamoyltransferase TobZ katalysiert eine enzymatische Reaktion frühen Ursprungs

A. Patzer, M. Schütz, T. Möller, O. Dopfer*
IR Spectrum and Structure of the Adamantane Cation: Direct Evidence for Jahn-Teller Distortion

D. Globisch, C. A. Lowery, K. C. McCague, K. D. Janda*
Uncharacterized DPD Molecules Shown by NMR Analysis: Implications for a Greater Signaling Diversity in Bacterial Species

C. Giese, F. Zosel, C. Puorger, R. Glockshuber*
Der stabilste Protein-Liganden-Komplex: Anwendung für die Einschritt-Affinitätsreinigung und Identifizierung von Proteinkomplexen

C. Lux, M. Wollenhaupt, T. Bolze, Q. Liang, J. Köhler, C. Sarpe,
T. Baumert*
Zirkulardichroismus in den Photoelektronen-Winkelverteilungen von Campher und Fenchon aus der Multiphotonenionisation mit Femtosekunden-Laserpulsen

M. Murakami, R. Okamoto, M. Izumi, Y. Kajihara*
Chemical Synthesis of a Homogeneous Erythropoietin Analogue Having a Complex Type Disialyloligosaccharide by Use of the Improved *tert*-Boc Conditions

Autoren-Profile



„Mit achtzehn wollte ich ein Reisbauer sein.
Die aktuell größte Herausforderung für Wissenschaftler ist das Nutzen der Sonnenenergie ...“
Dies und mehr von und über Masahiro Murakami finden Sie auf Seite 2862.

Masahiro Murakami _____ 2862



Y. Hayashi



H. Gohlke



E. Giralt



T. Rovis

Nachrichten

Novartis Chemistry Lectureship
2011–2012 _____ 2863

Bücher

Nanostructured Catalysts

Christian Hess, Robert Schlögl

rezensiert von A. Martin _____ 2864

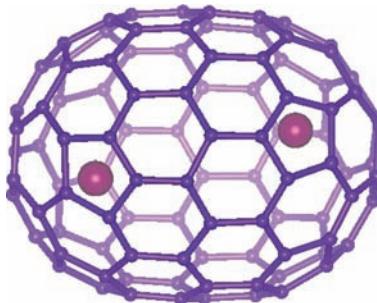
Highlights

Supramolekulare Chemie

X. Lu, T. Akasaka,*
S. Nagase* **2866–2868**

Lösliche und röhrenförmige höhere Fullerene zur Verkapselung von Metallen

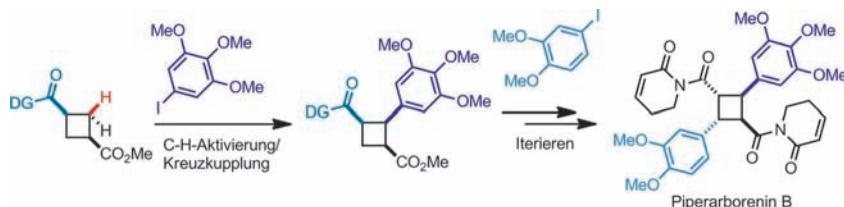
Ab in die Röhre! Der Nachweis einer Reihe großer löslicher Endofullerene – von La_2C_{90} bis $\text{La}_2\text{C}_{138}$ – belegt, dass die Dotierung mit endohedralem Metallatomen eine effektive Strategie zur Stabilisierung dieser Moleküle ist. Die Röntgenkristallstruktur des häufigsten Isomers $\text{La}_2@D_5$ - $(450)\text{-C}_{100}$ (siehe Bild) zeigt eine röhrenförmige Struktur mit großem La-La-Abstand und maximaler Trennung von Fünfecken im Innern der Käfigstruktur.



Naturstoffsynthese

F. Frébault, N. Maulide* **2869–2871**

Totalsynthese und Strukturrevision der Piperarborene: Photochemie trifft auf C-H-Aktivierung



Aktivieren und Wiederholen: Die Aktivierung von $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindungen ist eine attraktive Umwandlung, da zügig molekulare Komplexität auf Kosten der einfachsten und am leichtesten zugänglichen organischen Bindung aufgebaut wird.

Kürzliche Beiträge nutzten diesen Ansatz zur Kupplung an kleine Kohlenstoffringe, z. B. zur sequenziellen C-H-Aktivierung in der eleganten Totalsynthese der Piperarborene (siehe Schema).

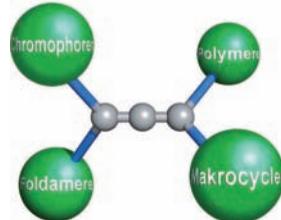
Kurzaufsätze

Molekulare Materialien

P. Rivera-Fuentes,
F. Diederich* **2872–2882**

Allene in molekularen Materialien

Allen hopp! In diesem Kurzaufsatzt wird eine kritische Übersicht über die Entwicklung allenbasiert molekularer Materialien geboten. Formsteife Makrocyclen, Foldamere, Polymere und andere allenhaltige Funktionsmaterialien werden mit einem Fokus auf Synthese und chirale optischen Eigenschaften diskutiert.

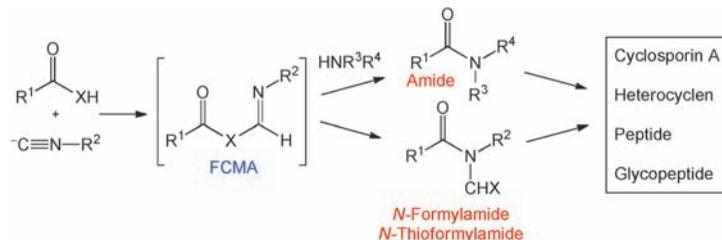


Aufsätze

Synthesemethoden

R. M. Wilson, J. L. Stockdill, X. Wu, X. Li,
P. A. Vadola, P. K. Park, P. Wang,
S. J. Danishefsky* **2888–2902**

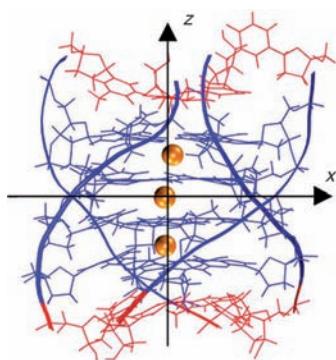
Eine faszinierende Reise in die Geschichte: Isonitrile als Ausgangsverbindungen für komplexe Amide



Klassiker im neuen Gewand: Jüngste Forschungen auf dem Gebiet der Isonitrile führten zur Entwicklung mehrerer breit anwendbarer Kupplungsmethoden zur Bildung von Peptidyl- und Glycopeptidyl-Amidbindungen. Die Methoden wurden

zur Synthese komplexer Verbindungen wie dem cyclischen Peptid Cyclosporin A, konformativ gehinderten Peptiden und Heterocyclen eingesetzt (siehe Schema, FCMA = gemischtes Formimidcarboxylatanhydrid).

Zuschriften



Wie leicht bewegen sich Ionen durch DNA-Kanäle? Freie-Energie-Hyperflächen für die Bewegung von Na^+ -, K^+ - und NH_4^+ -Ionen durch Kanäle von G-Quadruplex-DNA wurden durch Moleküldynamiksimulationen erhalten. Die berechneten Ergebnisse sind in qualitativer Übereinstimmung mit den begrenzt verfügbaren experimentellen Daten: Große K^+ - und NH_4^+ -Ionen passen gerade so durch die G-Quartette, während Na^+ -Ionen leicht hindurchschlüpfen.

G-Quadruplex-DNA-Kanäle

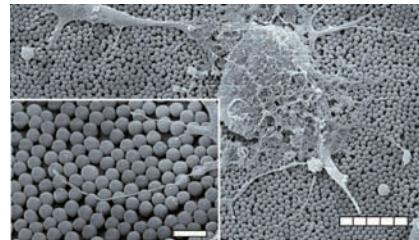
P. Akhshi, N. J. Mosey,
G. Wu* 2904–2908

Free-Energy Landscapes of Ion Movement through a G-Quadruplex DNA Channel

Frontispiz



Hippocampusneuronen erfahren ein beschleunigtes Wachstum auf gepackten Strukturen von Siliciumdioxidkugelchen mit Durchmessern über 200 nm (siehe Bild, Skalierung 5 μm , im Einschub 1 μm). Die Neuronen erkannten offenbar die Größe der Nanostrukturen und änderten ihr Verhalten, was dafür spricht, dass nanotopographische Stimuli für die Steuerung der Neuriten bei der Entwicklung von Nervenzellen *in vivo* wesentlich sind.



Axonales Auswachsen

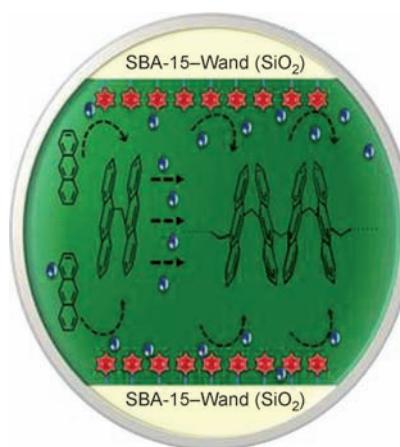
K. Kang, S.-E. Choi, H. S. Jang, W. K. Cho,
Y. Nam,* I. S. Choi,*
J. S. Lee* 2909–2912

In Vitro Developmental Acceleration of Hippocampal Neurons on Nanostructures of Self-Assembled Silica Beads in Filopodium-Size Ranges

Titelbild



FeSBA-15 mit hohem Eisengehalt und großem Poredurchmesser katalysiert die Synthese von löslichem Poly(methylenanthracen) (PMA) (siehe Schema). Der Katalysator ist beständig, aktiv und wiederverwendbar und liefert ein Produkt mit hohem Molekulgewicht. Die Eigenschaften des erhaltenen PMA lassen sich durch Veränderungen von spezifischer Oberfläche, Poredurchmesser und -volumen sowie Fe-Gehalt des Katalysators einstellen.



Heterogene Katalyse

J. Kim, C. Anand, S. N. Talapaneni, J. You,
S. S. Aldeyab, E. Kim,*
A. Vinu* 2913–2917

Catalytic Polymerization of Anthracene in a Recyclable SBA-15 Reactor with High Iron Content by a Friedel-Crafts Alkylation

Innentitelbild



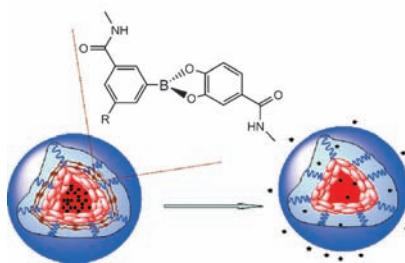


Wirkstofftransport

Y. Li, W. Xiao, K. Xiao, L. Berti, J. Luo,*
H. P. Tseng, G. Fung,
K. S. Lam* **2918–2923**



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



Geliefert wie bestellt: Micellen, die über Boronatester reversibel vernetzt sind (siehe Schema), sind *in vivo* und *in vitro* stabil, sodass die vorzeitige Freisetzung des Wirkstoffs unter physiologischen Bedingungen minimiert ist. Nach Erreichen des Tumors wird die Freisetzung des Wirkstoffs (Sterne im Schema) durch Spaltung der Boronatester unter den sauren Bedingungen in der Umgebung des Tumors oder im Zellinneren oder durch die Verabreichung von Mannit aktiviert.

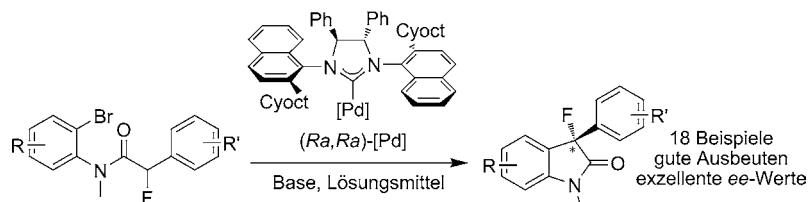
Innen-Rücktitelbild

Heterocyclen

L. Wu, L. Falivene, E. Drinkel, S. Grant,
A. Linden, L. Cavallo,
R. Dorta* **2924–2927**



Synthesis of 3-Fluoro-3-aryl Oxindoles:
Direct Enantioselective α -Arylation of
Amides



Eine neue asymmetrische α -Arylierung
mithilfe eines neuen und leicht synthetisierbaren chiralen N-heterocyclischen
Carbens (NHC) führt in guten Ausbeuten
und mit exzellenten Enantioselektivitäten

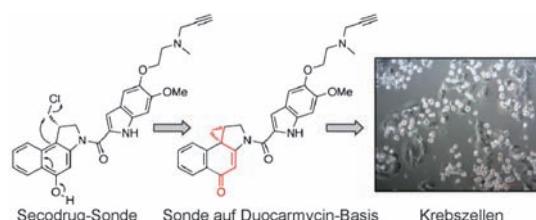
zu den Titelverbindungen (siehe Schema).
DFT-Rechnungen enthüllen die Eigen-
schaften des NHC-Liganden und die
Funktionsweise des Katalysators.

Wirkstoffentwicklung

T. Wirth, K. Schmuck, L. F. Tietze,*
S. A. Sieber* **2928–2931**



Duocarmycin Analogues Target Aldehyde Dehydrogenase 1 in Lung Cancer Cells



Neue Ziele: Mithilfe von Proteomikstu-
dien wurde nachgewiesen, dass Aldehyd-
Dehydrogenase 1 eine zusätzliche oder
alternative Zielverbindung von Duocar-

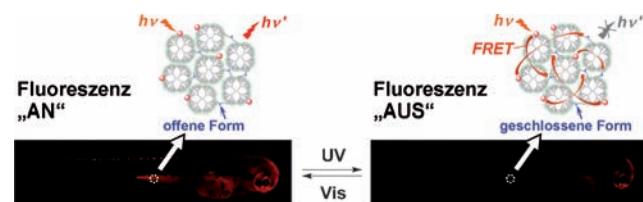
mycin sein könnte. Selektive Inhibierung
dieses Enzyms in Lungenkrebszellen er-
klärt die Antitumoraktivität von Duocar-
mycinanalogia (siehe Schema).

Photoschaltbare Verbindungen

Y. Kim,* H.-y. Jung, Y. H. Choe, C. Lee,
S.-K. Ko, S. Koun, Y. Choi, B. H. Chung,
B. C. Park, T.-L. Huh, I. Shin,
E. Kim **2932–2936**

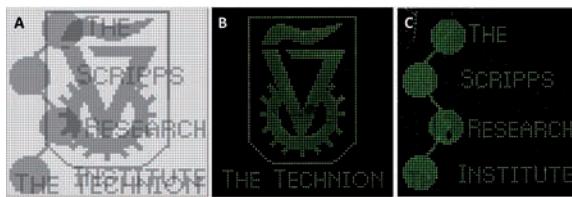


High-Contrast Reversible Fluorescence Photoswitching of Dye-Crosslinked Dendritic Nanoclusters in Living Vertebrates



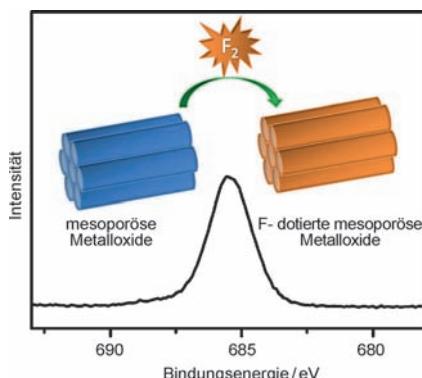
Mit photochromem Diarylethenen vernetzte
Dendrimere (blau im Bild) wurden mit dem
Fluoreszenzfarbstoff Cy3 (rot) zur
reversiblen Fluoreszenzphotoschaltung
markiert. Bestrahlt man die erhaltenen
Nanocluster mit UV-Licht, wird die Cy3-
Fluoreszenz durch das Diarylethen in

seiner ring-geschlossenen Form gelöscht,
während Bestrahlung mit sichtbarem
Licht die Nanocluster fluoreszieren lässt.
In lebenden Zebrafischen konnten hoch-
kontrastige Fluoreszenzbilder aufge-
nommen werden.



Den Code geknackt: Durch Parallelrechnen mit fluoreszenzmarkierten DNA-Molekülen und molekularen Automaten mit finiten Zuständen konnten zwei auf einem DNA-Chip verschlüsselte Bilder entziffert werden (siehe Bild). Dazu wurde

eine Mischung von Eingabe-Molekülen von biomolekularen Automaten prozesst, eine Strategie, die eine riesige Vielfalt an verschlüsselten Bildern liefern könnte.



F-Taktik: Hoch fluordotierte mesoporöse Metalloxide (bis 40 Atom-%) wurden ausgehend von mesoporösen Metalloxiden durch topotaktische Fluorierung mit Fluor hergestellt. Die Oberflächen-, Porengröße und -volumen sowie die Konzentration der Fluoratome dieser Materialien ließen sich durch Variation der Fluorierungszeit und -temperatur über einen breiten Bereich einstellen.

DNA-Nanotechnologie

S. Shoshani, R. Piran, Y. Arava,
E. Keinan* **2937–2941**

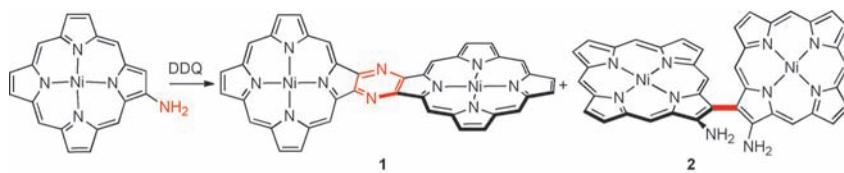
A Molecular Cryptosystem for Images by DNA Computing



Mesoporöse Salze

Z. A. Qiao, S. S. Brown, J. Adcock,
G. M. Veith, J. C. Bauer, E. A. Payzant,
R. R. Unocic, S. Dai* **2942–2947**

A Topotactic Synthetic Methodology for Highly Fluorine-Doped Mesoporous Metal Oxides



Unter hoher Verdünnung liefert die oxidative Kupplung von β -Aminoporphyrinen durch 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzoquinon (DDQ) in guten Ausbeuten die pyrazinverbrückten Diporphyrine **1**. Bei

der entsprechenden Oxidation von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin-Derivaten entsteht zudem das über eine Bindung verknüpfte Diaminodiporphyrin (**2**; siehe vereinfachtes Schema).

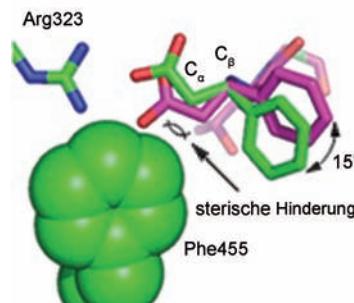
Porphyrinchemie

M. Akita, S. Hiroto,
H. Shinokubo* **2948–2951**

Oxidative Annulation of β -Aminoporphyrins into Pyrazine-Fused Diporphyrins



Die Struktur der Titel-Aminomutase wurde gelöst. Der Raumspruch von Phe455 (grüne Kalottenstruktur) verdreht den Phenylpropanoatliganden (grünes Stabmodell) um etwa 15° um die C_β -Achse, was eine stärkere zweizähnige Salzbrücke mit Arg 323 (magenta) verhindert. Eine stattdessen auftretende schwächere einzähnige Brücke erklärt teilweise die unterschiedlichen Konfigurationen dieses Produkts und der mit einem Isoenzym erhaltenen Verbindung, die ein zweizähniges Intermediat bildet.



Enzymstruktur/Mechanismus

S. Strom, U. Wanninayake,
N. D. Ratnayake, K. D. Walker,*
J. H. Geiger* **2952–2956**

Insights into the Mechanistic Pathway of the *Pantoea agglomerans* Phenylalanine Aminomutase





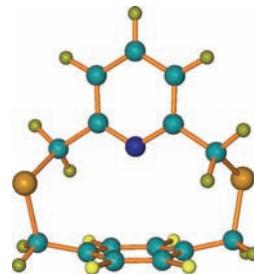
Polare π -Wechselwirkungen

K. K. Baldridge,* F. Cozzi,*
J. S. Siegel* — **2957–2960**



Basicity of (2,6-Pyridino)paracyclophanes:
Lone Pair– π , Cation– π , and Solvation
Effects

Nur nicht zu eng sehen! Ein Studie zur Basizität von (2,6-Pyridino)paracyclophanen (siehe Bild; C hellblau, N blau, S orange, F gelb, H grün) belegt die größere Bedeutung der generellen Solvatisierung gegenüber Kation– π -Effekten für die relative Stabilität von Kationen.

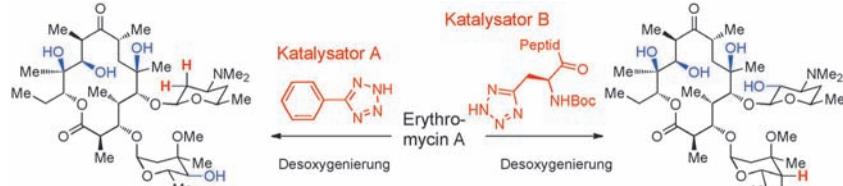


Synthesemethoden

P. A. Jordan, S. J. Miller* — **2961–2965**



An Approach to the Site-Selective
Deoxygenation of Hydroxy Groups Based
on Catalytic Phosphoramidite Transfer



Selektiv: Die Desoxygenierung einfacher und komplexer Naturstoffe gelingt mithilfe eines präparativ leicht zugänglichen Phosphoramidits und von Tetrazolkatalysatoren in einem zweistufigen Prozess, ohne die Vorstufen für die Desoxygenie-

rung zu isolieren. Außerdem steuert ein peptidbasierter Tetrazolkatalysator die selektive Desoxyerythromycin-Synthese (siehe Schema) und überwindet so die Probleme mit ungeschütztem Erythromycin A.

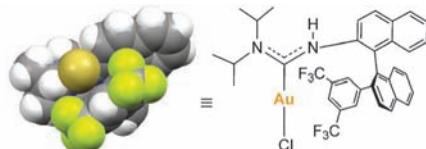


Enantioselektive Goldkatalyse

S. Handa, L. M. Slaughter* — **2966–2969**



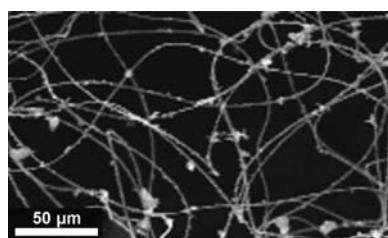
Enantioselective Alkynylbenzaldehyde
Cyclizations Catalyzed by Chiral Gold(I)
Acyclic Diaminocarbene Complexes
Containing Weak Au–Aren Interactions



Gold wirkt anziehend: Hoch enantioselektive katalytische Tandem-Acetalisierungen-Cycloisomerisierungen von *o*-Alkynylbenzaldehyden gelingen mithilfe von Goldkomplexen chiraler acyclischer Diaminocarbenliganden mit elektronenarmen Arylsubstituenten. Röntgenkris-

tallographie und Dichtefunktionalrechnungen deuten darauf hin, dass schwache Gold–Aren-Wechselwirkungen, die mit schlanken Phenylsubstituenten ausbleiben, die Chiralität der Substratbindestelle definieren.

Rücktitelbild



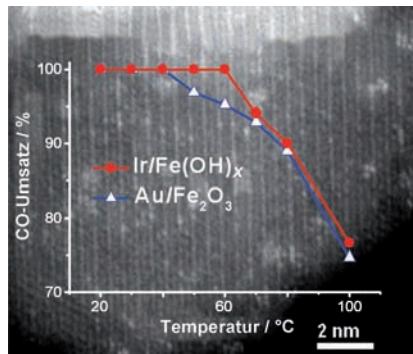
Kohlenstoffnanoröhren

V. Gupta,* R. K. Kotnala — **2970–2973**



Multifunctional Ferromagnetic Carbon-Nanotube Arrays Prepared by Pulse-Injection Chemical Vapor Deposition

Teilchen in Röhren: Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren, die Fe₃C-Partikel enthalten (siehe SEM-Bild), wurden mit dem Titelverfahren hergestellt. Die Fe₃C-Partikel verleihen den Nanoröhren magnetische Eigenschaften. Des Weiteren wurde der Einsatz der Nanoröhren in In-vitro-Wirkstofffreisetzungstudien untersucht.

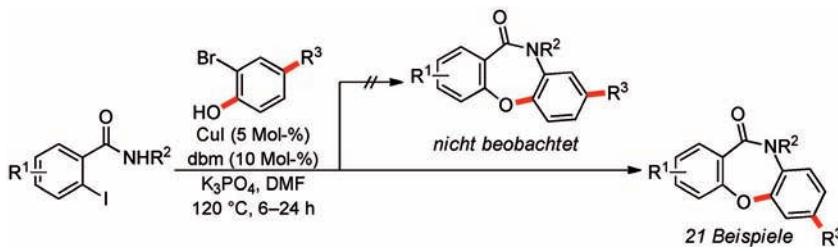


Mit der richtigen Hilfe: Im Ir/Fe(OH)_x-Katalysator stabilisiert Fe(OH)_x den Metallkatalysator, der für die Oxidation von Kohlenmonoxid verwendet wird. Der Katalysator zeigte bei Raumtemperatur eine hohe katalytische Aktivität für die Oxidation von Kohlenmonoxid in Gegenwart eines Wasserstoffüberschusses und ein breites Temperaturintervall für die vollständige Umsetzung von Kohlenmonoxid (siehe Bild).

Heterogene Katalyse

J. Lin, B. Qiao, J. Liu, Y. Huang, A. Wang, L. Li, W. Zhang, L. F. Allard, X. Wang,* T. Zhang* **2974–2978**

Design of a Highly Active Ir/Fe(OH)_x Catalyst: Versatile Application of Pt-Group Metals for the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide



Domino-C-O/C-N-Kupplung

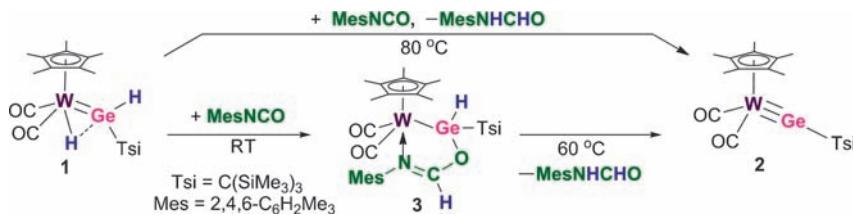
M. O. Kitching, T. E. Hurst, V. Snieckus* **2979–2983**

Copper-Catalyzed Cross-Coupling Interrupted by an Opportunistic Smiles Rearrangement: An Efficient Domino Approach to Dibenzoxazepinones



Unerwartete Smiles-Umlagerung: Eine ungewöhnliche und hoch regioselektive Synthese von Dibenzoxazepinonen (siehe Schema; dbm = Dibenzoylmethan) verläuft über eine Dominosequenz, an der eine unerwartete Smiles-Umlagerung beteiligt ist. Der Prozess eignet sich für

elektronisch differenzierte Phenole und ist gut verträglich mit einer Variation der Benzamidsubstuenten. Auf der Grundlage erster mechanistischer Daten wird ein plausibler Reaktionspfad vorgeschlagen.



Der Germylynkomplex 2 entsteht durch Dehydrierung des Hydrido(hydrogermylen)-Komplexes **1** beim Erhitzen mit Mesitylisocyanat. Ferner wurde die Zwischenstufe **3** bei einer Reaktion bei Raumtemperatur isoliert und durch

Erhitzen unter Eliminierung von MesNHCHO in **2** umgewandelt. Basierend auf kinetischen Studien und Dichtefunktionalrechnungen wird ein möglicher Bildungsmechanismus für **2** vorgeschlagen.

Mehrfachbindungen

H. Hashimoto,* T. Fukuda, H. Tobita,* M. Ray, S. Sakaki **2984–2987**

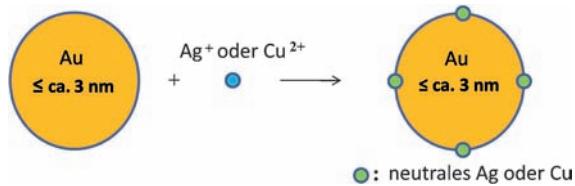
Formation of a Germylyne Complex: Dehydrogenation of a Hydrido-(hydrogermylene)tungsten Complex with Mesitylisocyanate



Metallnanopartikel

Z. Wu* ————— 2988 – 2992

Anti-Galvanic Reduction of Thiolate-Protected Gold and Silver Nanoparticles

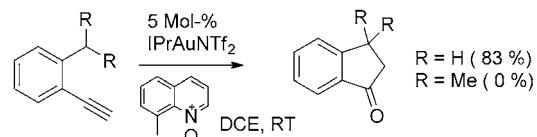


Unerwartet: Antigalvanische Reduktion, d.h. Metall-Ionen werden von edleren Metallen reduziert, wurde für kleine thiolierte Gold- (siehe Bild) und Silbernanopartikel gefunden! Diese Resultate sind unerwartet vor dem Hintergrund der

klassischen galvanischen Theorie und ermöglichen einen einfachen Zugang zu nanoskaligen Legierungen sowie die Steuerung von Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften von anders schwer zugänglichen Nanostrukturen.

C-H-Insertionen

S. Bhunia, S. Ghorpade, D. B. Huple,
R.-S. Liu* ————— 2993 – 2996



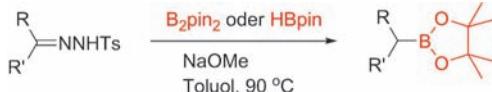
Gold-Catalyzed Oxidative Cyclizations of *cis*-3-En-1-yneS To Form Cyclopentenone Derivatives

Goldene Tendenzen: Die Titelreaktion zur Synthese von Cyclopentenonderivaten nutzt einen Goldkomplex und 8-Methyl-chinolinoxid als Katalysesystem (siehe Schema; IPr = 1,3-Bis(diisopropylphenyl)-

imidazol-2-yliden). Solche Produkte sind mit Diazocarbonylreagentien nicht zugänglich, da die Goldcarbenoide zur Reaktion mit C-H-Bindungen neigen.

Metallfreie Borylierung

H. Li, L. Wang, Y. Zhang,
J. Wang* ————— 2997 – 3000



Hoch effizient: Pinakolalkylboronate wurden durch die Umsetzung von Tosylhydrazonen mit Bis(pinakolato)dibor oder Pinakolboran ohne Zusatz von Über-

gangsmetallverbindungen erhalten. Mit dieser Reaktion gelingt die zügige Umwandlung einer Carbonylfunktion in eine Boronatgruppe.

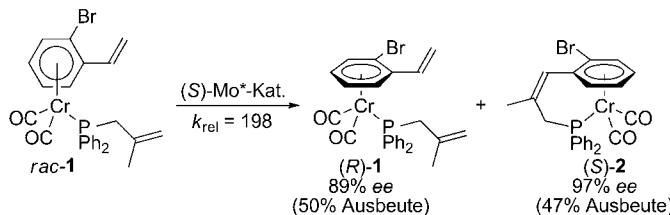
Trifluormethylierung

A. T. Parsons, T. D. Senecal,
S. L. Buchwald* ————— 3001 – 3004



Austausch von BF_3 durch CF_3 : Die Titelreaktion verläuft unter äußerst milden Reaktionsbedingungen und liefert 2-Arylvinyl- und 2-Heteroarylvinyl-substituierte Produkte mit E/Z-Selektivitäten von mehr

als 95:5. Experimentelle Befunde sprechen dafür, dass die Reaktion nicht über eine Transmetallierung der RBF_3K -Spezies zum Eisenkatalysator verläuft.



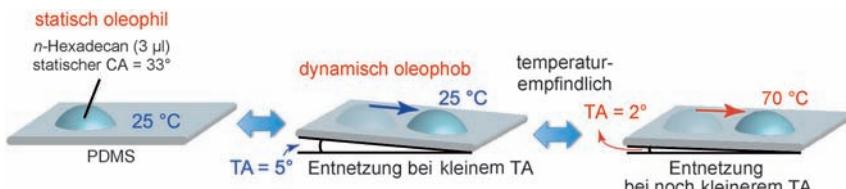
Die kinetische Racematspaltung planar-chiraler (η^6 -Aren)chrom-Komplexe gelingt durch eine molybdänkatalysierte asymmetrische Ringschlussmetathese. Die hoch enantiomerenreinen Produkte sind

ausgezeichnete Synthesevorstufen für planar-chirale (η^6 -Aren)chrom-Derivate; außerdem eignen sie sich als chirale Liganden in rhodiumkatalysierten asymmetrischen Reaktionen.

Asymmetrische Synthese

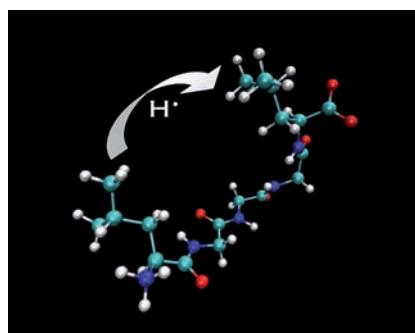
M. Ogasawara,* W.-Y. Wu, S. Arae,
S. Watanabe, T. Morita, T. Takahashi,*
K. Kamikawa* **3005–3009**

Kinetic Resolution of Planar-Chiral (η^6 -Aren)Chromium Complexes by Molybdenum-Catalyzed Asymmetric Ring-Closing Metathesis



Dynamisch oleophobe Oberflächen mit Filmen aus Poly(dimethylsiloxan)-(PDMS)-Bürsten mit niedrigem Molekulargewicht wurden hergestellt. Trotz der statisch oleophilen Natur dieser nicht aufgerauteten und nicht perfluorierten Oberflächen werden sehr kleine Kippwin-

kel (TAs) erreicht, die Tropfen unpolarer Flüssigkeiten in Bewegung versetzen. Aufheizen der Oberflächen verkleinert die TAs deutlich und erhöht die Beweglichkeit der Tropfen (siehe Schema; CA = Kontaktwinkel).

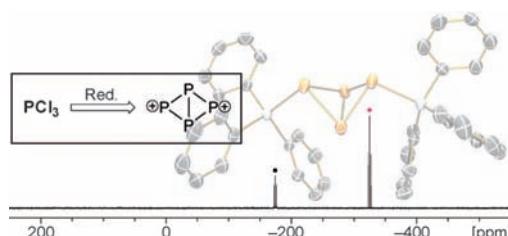


Die Wanderung von Radikalen zwischen aliphatischen Aminosäureseitenketten ist bei Peptiden in Lösung und intramolekular möglich. Die kinetische Konstante der Wasserstoffübertragung wurde in Konkurrenzexperimenten ermittelt, und Halbwertszeit sowie vom Radikal im Protein zurückgelegte Entfernung wurden berechnet.

Oberflächenchemie

D. F. Cheng, C. Urata, M. Yagihashi,
A. Hozumi* **3010–3013**

A Statically Oleophilic but Dynamically Oleophobic Smooth Nonperfluorinated Surface



Der Bis(triphenylarsan)-Komplex des $[\text{P}_4]^{2+}$ -Diktions bildet sich in hoher Ausbeute bei einer Eintopfsynthese. Röntgenstrukturanalyse zeigt eine Schmetterlingsstruktur des Bicyclo[1.1.0]-tetraphos-

phan-1,4-diium-Kerns mit zwei Triphenylarsan-Liganden in einer *exo,exo*-Konfiguration (siehe Bild). Die Reaktion von $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{P}_4]^{2+}$ mit Ph_3P ergibt quantitativ $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}_4]^{2+}$ und Ph_3As .

Radikalchemie

Q. Raffy, D. A. Buisson, J.-C. Cinrat,
B. Rousseau, S. Pin,
J. P. Renault* **3014–3017**

Carbon-Centered Radicals Can Transfer Hydrogen Atoms between Amino Acid Side Chains



Kationischer Phosphor

M. Donath, E. Conrad, P. Jerabek,
G. Frenking, R. Fröhlich, N. Burford,*
J. J. Weigand* **3018–3021**

Ligand-Stabilized $[\text{P}_4]^{2+}$ Cations

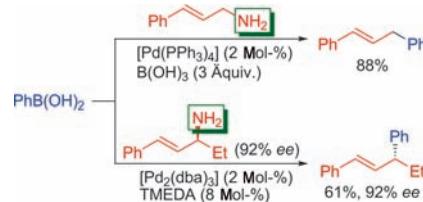


Kreuzkupplung

M.-B. Li, Y. Wang,
S.-K. Tian* **3022 – 3025**

Regioselective and Stereospecific Cross-Coupling of Primary Allylic Amines with Boronic Acids and Boronates through Palladium-Catalyzed C–N Bond Cleavage

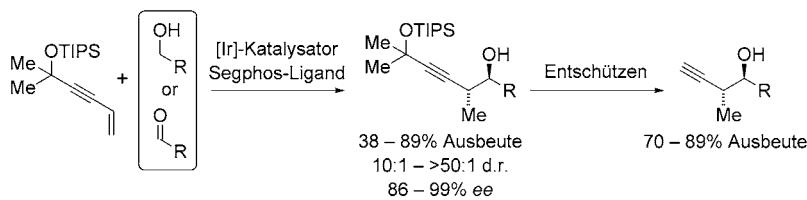
Die **NH₂-Gruppe** fungiert in der palladiumkatalysierten regioselektiven und stereospezifischen Titelreaktion als effektive Abgangsgruppe (siehe Schema). Die Reaktion gelingt mit Aryl- und Alkenylboronsäuren sowie Aryl-, Alkenyl-, Allyl- und Benzylboronaten. Mit α -chiralen primären Allylaminen als allylischen Elektrophilen wurde ein vollständiger Chiralitätstransfer erreicht.



Enantioselektive Propargylierung

L. M. Geary, S. K. Woo, J. C. Leung,
M. J. Krische* **3026 – 3030**

Diastereo- and Enantioselective Iridium-Catalyzed Carbonyl Propargylation from the Alcohol or Aldehyde Oxidation Level: 1,3-Enynes as Allenylmetal Equivalents



Chiralitätstransfer: Die Behandlung von konjugierten Eninen mit Alkoholen und einem Iridium-Katalysator mit Segphos-Ligand führt zur Bildung von Aldehyd-Allenyl-Iridium-Komplexen und enantiomerangereicherten Produkten einer

Carbonyl-*anti*-(α -methyl)propargylierung (siehe Schema). Die gleichen Produkte werden mit Aldehyden nach Transferhydrierung mit Ameisensäure als Reduktionsmittel erhalten.

DOI: 10.1002/ange.201201101

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

Selen stört bei der Papierherstellung nach dem Sulfitverfahren. Das dafür benötigte Schwefeldioxid wurde Anfang des 20. Jahrhunderts durch direktes Verbrennen von Schwefel oder Rosten von sulfidischem Erz erzeugt und durch einen hölzernen Turm mit Kalksteinen geleitet. Wenn die Ausgangsstoffe Spuren an Selen enthielten, sorgte dieses dafür, dass ein Teil der schwefligen Säure in Schwefelsäure oder Schwefel und Gips überführt wurde. Darum stellten Peter Klason und Hjalmar Mellquist von der Technischen Hochschule Stockholm das von ihnen entwickelte iodometrische

Verfahren zur Bestimmung von Selen in diesen Ausgangsstoffen vor.

Die wichtigsten Fortschritte in der anorganischen Großchemie 1911 referiert Hermann von Kéler aus Leverkusen in einem weiteren Beitrag – nicht überraschend nimmt dabei die Ammoniaksynthese einen zentralen Platz ein.

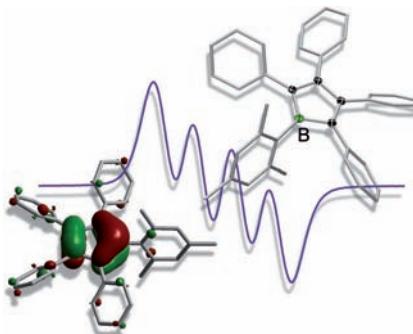
Lesen Sie mehr in Heft 11/1912

Mehr Gelegenheit zur Weiterbildung fordert L. Max Wohlgemuth vor allem

für die technischen Mitglieder des Patentamtes: Sie sollen öfter Urlaub zu Informationsreisen, höhere Tagesgelder bei den Reisen und Entlastung von unnötigem Schreibwerk bekommen, um ihre Kenntnisse der Industrie zu erneuern und zu vertiefen.

Auf immerhin elf Seiten fasst Wilhelm Massot die Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Faser- und Spinnstoffe im Jahr 1911 zusammen, wobei es vor allem um die diversen Kunstseiden geht.

Lesen Sie mehr in Heft 12/1912

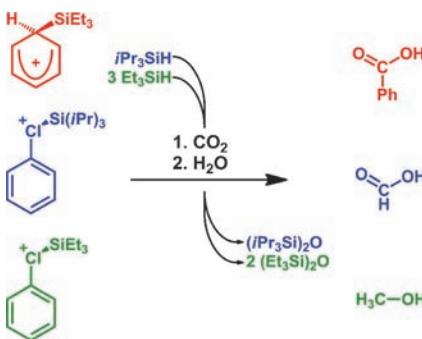


Gib mir fünf! Ein neues Bor-zentriertes Radikalanion auf Borolbasis ist ein Beispiel für ein cyclisches planares konjugiertes π -System mit fünf Elektronen. Röntgenstrukturanalyse, EPR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen (siehe Bild) weisen auf eine partielle Delokalisierung der ungepaarten Spindichte über den Borolring hin. Trotz seiner sterischen Abschirmung durch eine Mesitylgruppe bleibt das Boratom für nachfolgende Radikalreaktionen zugänglich.

Bor-Radikale

H. Braunschweig,* V. Dyakonov,
J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft,
I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich,
J. Wahler _____ 3031–3034

Ein isolierbares Borol-basiertes Radikalanion



Wie es euch gefällt: Es liegt an der Wahl des Lösungsmittels und der Substituenten am Siliciumatom, welches Produkt bei der elektrophilen Aktivierung von Kohlenstoffdioxid durch Silylkationen gebildet wird. Benzoësäure steht genauso auf der Produktpalette wie die C₁-Bausteine Ameisensäure und Methanol.

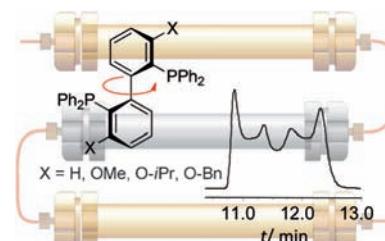
CO₂-Reduktion

A. Schäfer, W. Saak, D. Haase,
T. Müller* _____ 3035–3038

Silylkationenvermittelte Umwandlung von CO₂ zu Benzoësäure, Ameisensäure und Methanol



Dynamik und Kinetik auf einen Streich: Die Stereodynamik des axial-chiralen Diphenylphosphans biphep und von 3,3'-Dialkoxy-derivaten wurde durch enantioselektive dynamische HPLC (DHPLC) bestimmt. Hierbei kam eine neue Drei-Säulen-Technik zur Anwendung, mit der die Dynamik und Kinetik der Interkonversion und damit der Einfluss von Lösungsmittel- und Stationärphaseneffekten in einem einzigen experimentellen Aufbau bestimmt werden kann (siehe Schema).



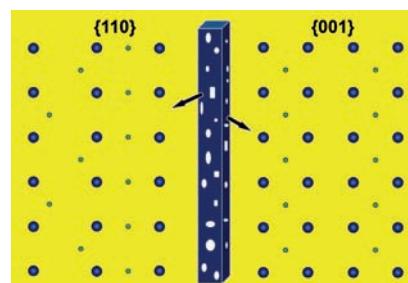
Axial-chirale Liganden

F. Maier, O. Trapp* _____ 3039–3043

Quantifizierung der Stationärphasen- und Lösungsmitteleinflüsse auf die Stereodynamik von biphep-Liganden durch dynamische Drei-Säulen-HPLC



Nano-Rost: Fe₂O₃-Nanomaterialien mit kontrollierter Kristallphase und Morphologie wurden hergestellt. γ -Fe₂O₃-Nanostäbchen, die durch die {110}- und die {100}-Facetten begrenzt sind, sind sehr aktive und stabile Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von NO mit NH₃. Das Bild zeigt die Form und Oberflächen der γ -Fe₂O₃-Nanostäbchen sowie die Anordnung der Oberflächenatome der bevorzugt exponierten {110}- und {001}-Ebenen.



Eisenoxid-Nanostäbchen

X. Mou, B. Zhang, Y. Li, L. Yao, X. Wei,
D. S. Su,* W. Shen* _____ 3044–3048

Stäbchenförmiges Fe₂O₃ als effektiver Katalysator für die selektive katalytische Reduktion von NO mit NH₃



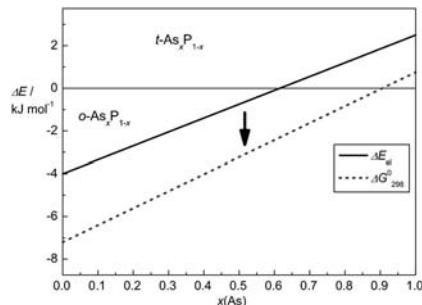
Metastabile Phasen

O. Osters, T. Nilges,* F. Bachhuber,
F. Pielhofer, R. Weihrich,* M. Schöneich,
P. Schmidt* **3049–3052**

Synthese und Identifizierung metastabiler Verbindungen: schwarzes Arsen – Fiktion oder Wirklichkeit?

Alle metastabilen und stabilen Phasen

konnten mithilfe einer Kombination aus quantenchemischen Rechnungen und Untersuchungen zur Phasenbildung für die feste Lösung Arsen/Phosphor identifiziert werden; ferner wurden Reaktionspfade zur Phasenbildung und -umwandlung *in situ* bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass orthorhombrisches, schwarzes Arsen (*o*-As), offensichtlich in reiner Form metastabil ist und vermutlich bisher nur durch Fremdatome stabilisiert erhalten werden konnte.

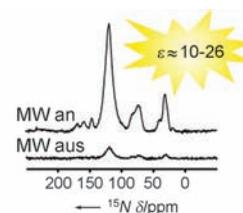


NMR-Spektroskopie

M. Renault, S. Pawsey, M. P. Bos,
E. J. Koers, D. Nand,
R. Tommassen-van Boxtel, M. Rosay,
J. Tommassen, W. E. Maas,
M. Baldus* **3053–3056**

Festkörper-NMR-Spektroskopie an zellulären Proben: verbesserte Empfindlichkeit durch dynamische Kernpolarisation

Was ist in der Zelle? Durch Anwendung der dynamischen Kernpolarisation (DNP) wird die spektroskopische Empfindlichkeit von Festkörper-NMR-Messungen an einheitlich ¹³C, ¹⁵N-markierten Proben von *Escherichia coli* um mehr als eine Grö-



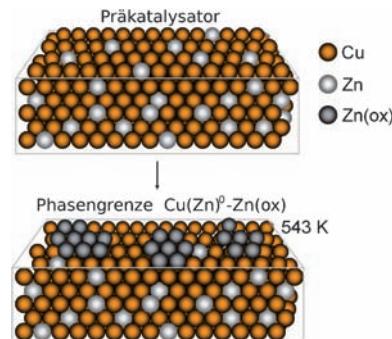
ßenordnung verbessert (siehe Bild; MW = Mikrowellen, ε = Verstärkungsfaktor). Mit dieser Methode gelingt es, die molekularen Hauptkomponenten der Zelle zu analysieren.

Methanolreformierung auf CuZn

C. Rameshan, W. Stadlmayr, S. Penner,
H. Lorenz, N. Memmel, M. Hävecker,
R. Blume, D. Teschner, T. Rocha,
D. Zemlyanov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl,
B. Klötzer* **3057–3061**

Steigerung der Wasserstoffproduktion in der Methanol-Dampfreformierung auf Kupfer durch Zink-unterstützte Wasseraktivierung

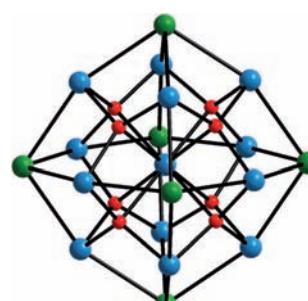
Eine oberflächennahe Zn/Cu-Legierung, die von einer dünnen Lage Zn(ox) benetzt wird, ist der aktivste Zustand eines inversen CuZn-Katalysators. Die bifunktionelle Arbeitsweise der gemischten Cu(Zn)⁰/Zn(ox)-Oberfläche kombiniert die selektive Dehydrierung von Methanol zu CH₂O mit einer optimierten Wasseraktivierung, die die Quelle von Sauerstoff für die Totaloxidation von CH₂O zu CO₂ bereitstellt.



Supramolekulare Chemie

L. Zhang, R. Clérac, P. Heijboer,
W. Schmitt* **3062–3066**

Symmetrievarianten bei vielkernigen Mangan-Oxo-Clustern mit hohem Spinzustand: supramolekulare Synthese von Kepleraten und chiralen Festkörpern auf Mangan-Basis



Koordinationscluster: Eine supramolekulare Synthese mit Chloridionen als strukturbestimmenden Liganden ergibt gemischtvalente Mn-Koordinationscluster der Zusammensetzungen $\{Mn^{II}Mn^{III}\}_{12}$, $\{Mn^{II}_3Mn^{III}\}_{10}$ und $\{Mn^{II}_3Mn^{III}\}_{11}$ mit supramolekularer Chiralität. Der $\{Mn^{II}Mn^{III}\}_{12}$ -Komplex (siehe Bild; Mn blau, Cl grün, O rot), das erste strukturell charakterisierte Keplerat auf Mn-Basis, weist eine der höchsten bisher in Mn-Koordinationsclustern bekannten Symmetrien auf.

Letzten Endes

Eine Sammlung von Zitaten und Anekdoten beleuchtet anlässlich des 90. Geburtstags von Professor Gilbert Stork die Lebensphilosophie und die einzigartige Intensität, den Humor und die Liebenswürdigkeit des Jubilars. Die unterhaltsamen Geschichten geben Einblicke in das Hochschulleben eines Chemikers in den USA zwischen 1940 und 2011.



Gilbert Stork

J. I. Seeman* **3068–3079**

Gilbert Stork: In His Own Words and in the Musings of His Friends



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).

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

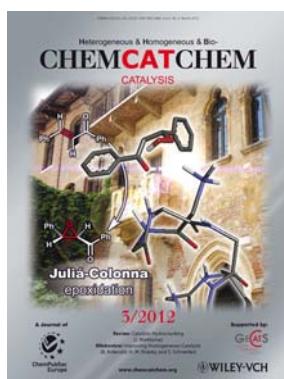
Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten **2858–2860**

Vorschau **3080**

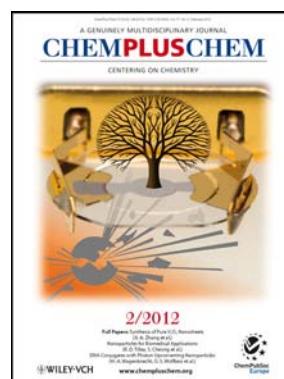
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviewschem.org