



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 Einzschritt-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



„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.

Autoren-Profil

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

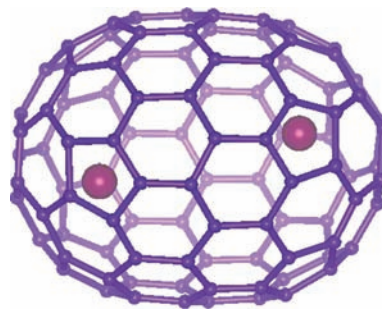
Highlights

Supramolekulare Chemie

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

Lösliche und röhrenförmige höhere
Fullerene zur Verkapselung von Metallen

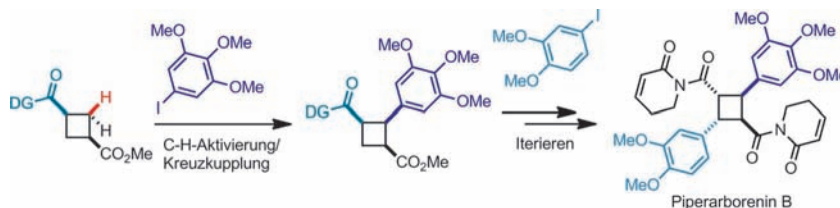
Ab in die Röhre! Der Nachweis einer Reihe großer löslicher Endofullerene – von La_2C_{90} bis $\text{La}_2\text{C}_{138}$ – belegt, dass die Dotierung mit endohedralen Metallatomen eine effektive Strategie zur Stabilisierung dieser Moleküle ist. Die Röntgenkristallstruktur des häufigsten Isomers $\text{La}_2@D_5\text{-(450)-C}_{100}$ (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
Piperarborenine: 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 Piperarborenine (siehe Schema).

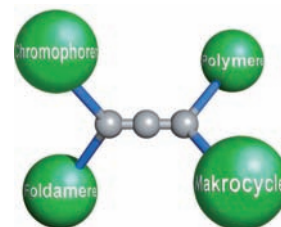
Kurzaufsätze

Molekulare Materialien

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

Allene in molekularen Materialien

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

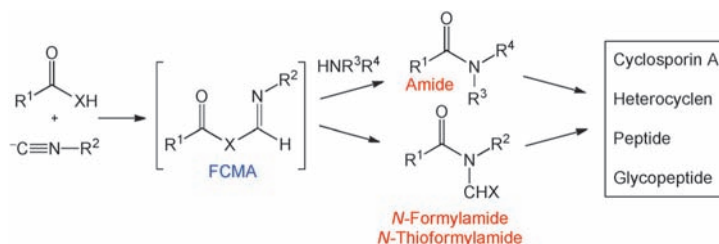


Aufsätze

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 Ausgangs-
verbindungen 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 Formimidatcarboxylatanhydrid).

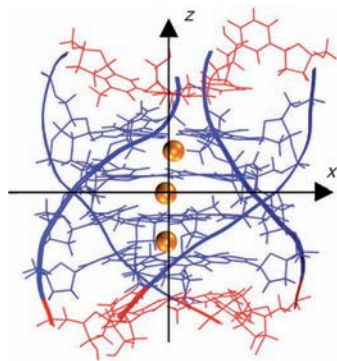
Zuschriften

G-Quadruplex-DNA-Kanäle

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

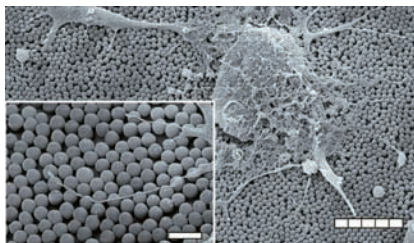
Free-Energy Landscapes of Ion Movement
through a G-Quadruplex DNA Channel

Frontispiz



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-Quartetts, während Na^+ -Ionen leicht hindurchschlüpfen.

Hippocampusneuronen erfahren ein beschleunigtes Wachstum auf gepackten Strukturen von Siliciumdioxidkugeln 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.



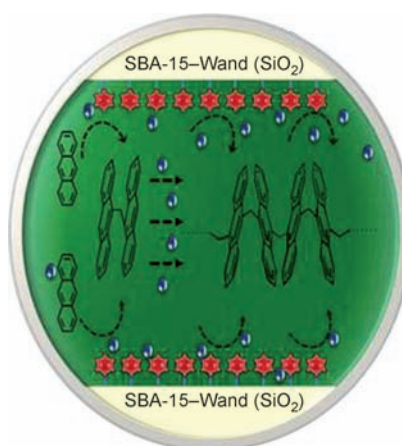
Axonales Auswachsen

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 Porendurchmesser katalysiert die Synthese von löslichem Poly-(methylenanthracen) (PMAn, siehe Schema). Der Katalysator ist beständig, aktiv und wiederverwendbar und liefert ein Produkt mit hohem Molekulargewicht. Die Eigenschaften des erhaltenen PMAn lassen sich durch Veränderungen von spezifischer Oberfläche, Porendurchmesser 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

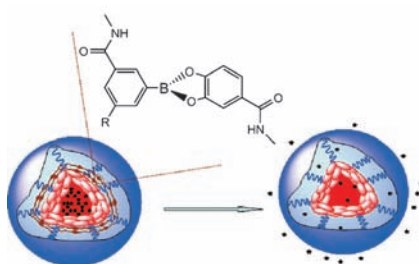


Wirkstofftransport

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.



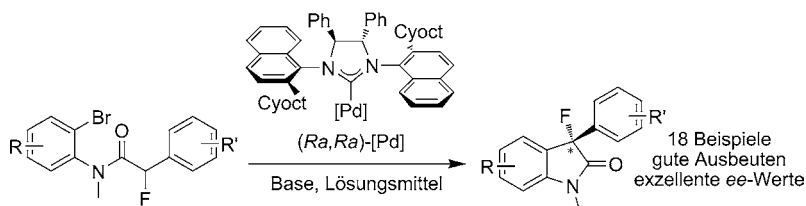
Innen-Rücktitelbild

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 synthe-
tisierbaren chiralen N-heterocyclischen
Carbens (NHC) führt in guten Ausbeuten
und mit exzellenten Enantioselektivitäten

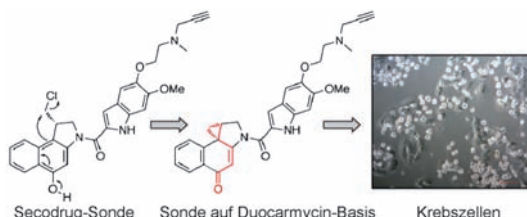
zu den Titelverbindungen (siehe Schema).
DFT-Rechnungen enthüllen die Eigen-
schaften des NHC-Liganden und die
Funktionsweise des Katalysators.

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-

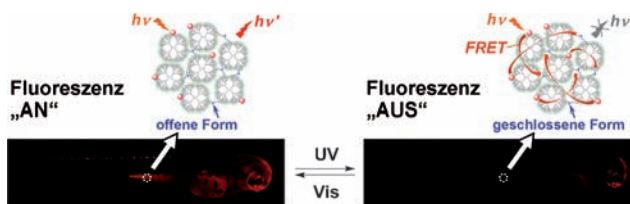
mycin sein könnte. Selektive Inhibierung
dieses Enzyms in Lungenkrebszellen er-
klärt die Antitumoraktivität von Duocar-
mycinanaloga (siehe Schema).

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

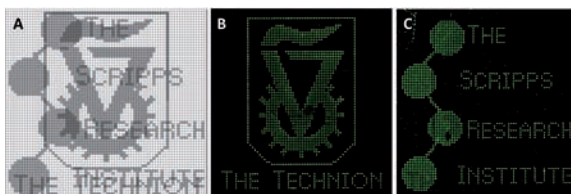


High-Contrast Reversible Fluorescence
Photoswitching of Dye-Crosslinked
Dendritic Nanoclusters in Living
Vertebrates



Mit photochromem Diarylethen 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 hochkontrastige Fluoreszenzbilder aufgenommen werden.



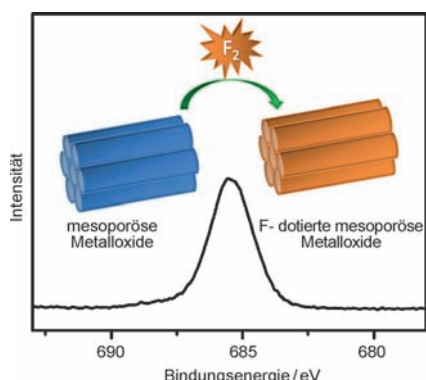
Den Code geknackt: Durch Parallelrechnen mit fluoreszenzmarkierten DNA-Molekülen und molekularen Automaten mit finiten Zuständen konnten zwei auf einem DNA-Chip verschlüsselte Bilder entziffert werden (siehe Bild). Dazu wurde

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

DNA-Nanotechnologie

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

A Molecular Cryptosystem for Images by DNA Computing

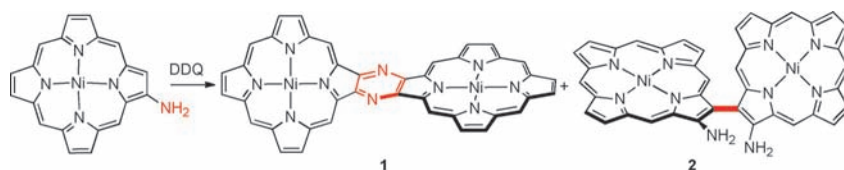


F-Taktik: Hoch fluordotierte mesoporöse Metalloxide (bis 40 Atom-%) wurden ausgehend von mesoporösen Metalloxiden durch topotaktische Fluorierung mit Fluor hergestellt. Die Oberflächen, Porengröße und -volumen sowie die Konzentration der Fluoratome dieser Materialien ließen sich durch Variation der Fluorierungszeit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

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

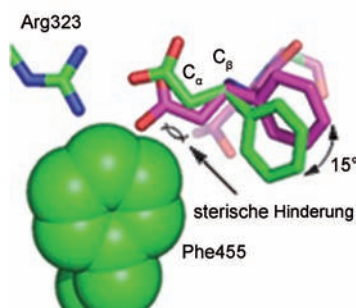
der entsprechenden Oxidation von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin-Derivaten entsteht zudem das über eine Bindung verknüpfte Diaminodiporphyrin (**2**; siehe vereinfachtes Schema).

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 Raumanpruch von Phe455 (grüne Kalottenstruktur) verdreht den Phenylpropanoatliganden (grünes Stabmodell) um etwa 15° um die C_β -Achse, was eine stärkere zweizählige Salzbrücke mit Arg323 (magenta) verhindert. Eine stattdessen auftretende schwächere einzählige Brücke erklärt teilweise die unterschiedlichen Konfigurationen dieses Produkts und der mit einem Isoenzym erhaltenen Verbindung, die ein zweizähliges 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



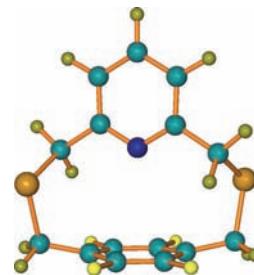
Polare π -Wechselwirkungen

K. K. Baldrige,* 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)paracyclo-
phanen (siehe Bild; C hellblau, N blau,
S orange, F gelb, H grün) belegt die
größere Bedeutung der generellen Solva-
tisierung gegenüber Kation- π -Effekten für
die relative Stabilität von Kationen.

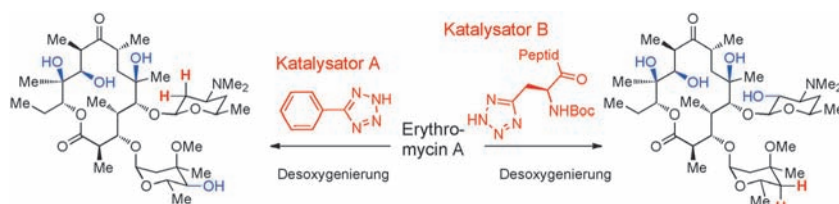


Synthesemethoden

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 mit-
hilfe eines präparativ leicht zugänglichen
Phosphoramidits und von Tetrazolkataly-
satoren 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 Erythro-
mycin A.

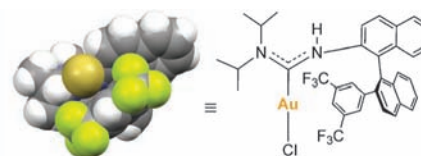


Enantioselektive Goldkatalyse

S. Handa, L. M. Slaughter* 2966–2969



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



Gold wirkt anziehend: Hoch enantio-
selektive katalytische Tandem-Acetalisie-
rungen-Cycloisomerisierungen von *o*-Alki-
nylbenzaldehyden gelingen mithilfe von
Goldkomplexen chiraler acyclischer
Diaminocarbenliganden mit elektronen-
armen Arylsubstituenten. Röntgenkris-

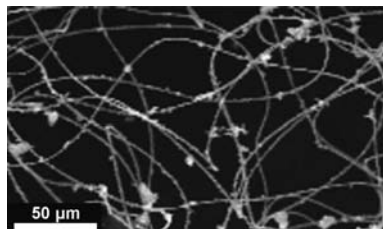
tallographie und Dichtefunktionalrech-
nungen deuten darauf hin, dass schwache
Gold-Aren-Wechselwirkungen, die mit
schlichten Phenylsubstituenten ausblei-
ben, die Chiralität der Substratbindestelle
definieren.

Kohlenstoffnanoröhren

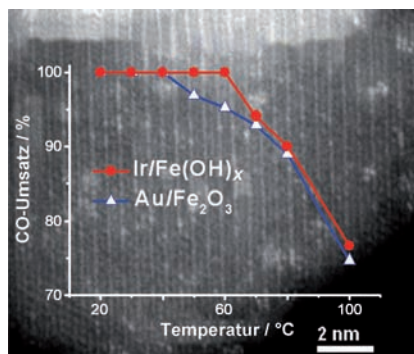
V. Gupta,* R. K. Kotnala — 2970–2973



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



Teilchen in Röhren: Mehrwandige Koh-
lenstoffnanoröhren, die Fe₃C-Partikel ent-
halten (siehe SEM-Bild), wurden mit dem
Titelverfahren hergestellt. Die Fe₃C-Parti-
kel verleihen den Nanoröhren magneti-
sche Eigenschaften. Des Weiteren wurde
der Einsatz der Nanoröhren in In-vitro-
Wirkstofffreisetzungstudien untersucht.

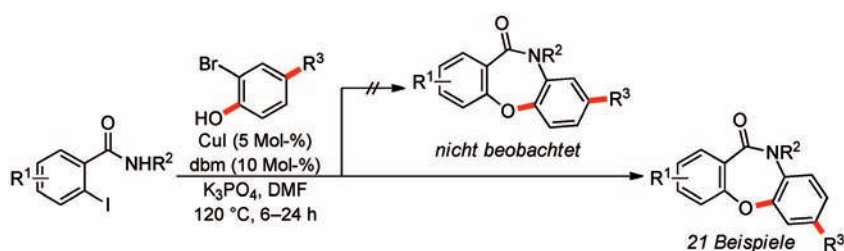


Mit der richtigen Hilfe: Im Ir/Fe(OH)_x-Katalysator stabilisiert Fe(OH)_x den Metallkatalysator, der für die Oxidation von Kohlenmonoxid verwendet wird. Der Katalysator zeigte bei Raumtemperatur eine hohe katalytische Aktivität für die Oxidation von Kohlenmonoxid in Gegenwart eines Wasserstoffüberschusses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



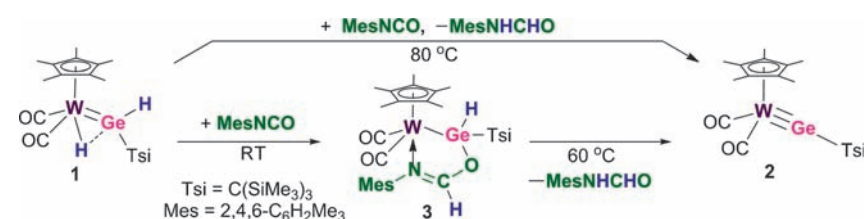
Unerwartete Smiles-Umlagerung: Eine ungewöhnliche und hoch regioselektive Synthese von Dibenzoxazepinonen (siehe Schema; dbm = Dibenzoylmethan) verläuft über eine Dominosequenz, an der eine unerwartete Smiles-Umlagerung beteiligt ist. Der Prozess eignet sich für

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

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



Der Gernmylinkomplex 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 MesNH-CHO 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

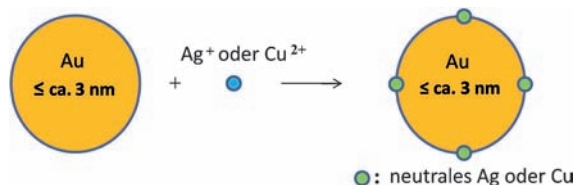
Formation of a Gernmylene Complex: Dehydrogenation of a Hydrido-(hydrogermylene)tungsten Complex with Mesityl Isocyanate



Metallnanopartikel

Z. Wu* 2988 – 2992

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

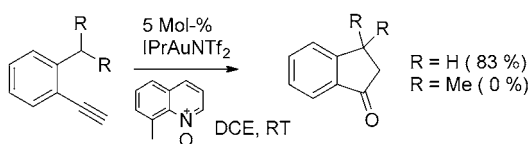


Unerwartet: Antigalvanische Reduktion, d.h. Metall-Ionen werden von edleren Metallen reduziert, wurde für kleine thio- lierte Gold- (siehe Bild) und Silbernano- partikel gefunden! Diese Resultate sind unerwartet vor dem Hintergrund der

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



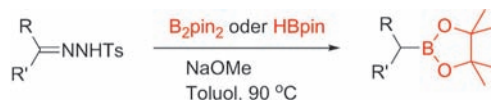
Gold-Catalyzed Oxidative Cyclizations of *cis*-3-En-1-yne To Form Cyclopentenone Derivatives

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



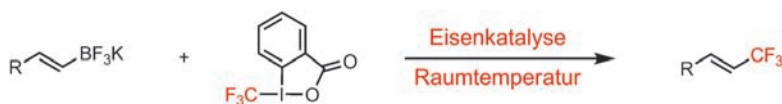
Transition-Metal-Free Synthesis of Pinacol Alkylboronates from Tosylhydrazones

Hoch effizient: Pinakolalkylboronate wurden durch die Umsetzung von Tosyl- hydrazonen 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

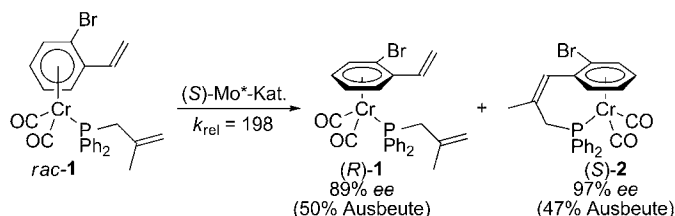
A. T. Parsons, T. D. Senecal, S. L. Buchwald* 3001 – 3004



Iron(II)-Catalyzed Trifluoromethylation of Potassium Vinyltrifluoroborates

Austausch von BF₃ durch CF₃: Die Titel- reaktion verläuft unter äußerst milden Reaktionsbedingungen und liefert 2-Aryl- vinyl- und 2-Heteroarylvinyl-substituierte Produkte mit *E/Z*-Selektivitäten von mehr

als 95:5. Experimentelle Befunde spre- chen dafür, dass die Reaktion nicht über eine Transmetallierung der RBF₃K-Spezies zum Eisenkatalysator verläuft.



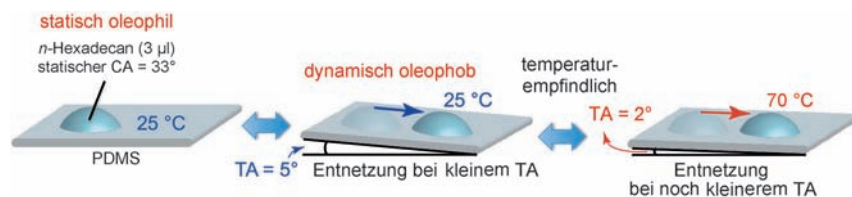
Die kinetische Racematspaltung planar-chiraler (η^6 -Aren)chrom-Komplexe gelingt durch eine molybdänkatalysierte asymmetrische Ringschlussmetathese. Die hoch enantiomerenreinen Produkte sind

ausgezeichnete Synthesestufen 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



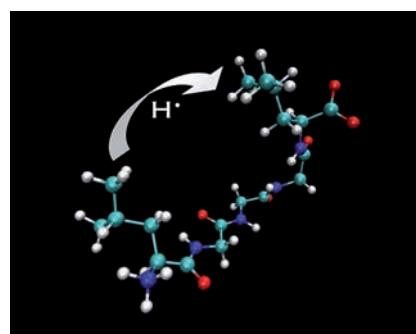
Dynamisch oleophobe Oberflächen mit Filmen aus Poly(dimethylsiloxan)-(PDMS)-Bürsten mit niedrigem Molekulargewicht wurden hergestellt. Trotz der statisch oleophilen Natur dieser nicht aufgerauten und nicht perfluorierten Oberflächen werden sehr kleine Kippwin-

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).

Oberflächenchemie

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

A Statically Oleophilic but Dynamically Oleophobic Smooth Nonperfluorinated Surface

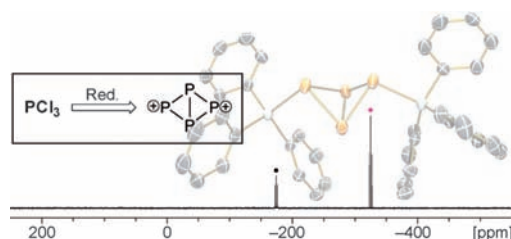


Die Wanderung von Radikalen zwischen aliphatischen Aminosäureseitenketten ist bei Peptiden in Lösung und intramolekular möglich. Die kinetische Konstante der Wasserstoffübertragung wurde in Konkurrenzexperimenten ermittelt, und Halbwertszeit sowie vom Radikal im Protein zurückgelegte Entfernung wurden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

Radikalchemie

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

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



Der Bis(triphenylarsan)-Komplex des $[P_4]^{2+}$ -Dikations 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 $[(Ph_3As)_2P_4]^{2+}$ mit Ph_3P ergibt quantitativ $[(Ph_3P)_2P_4]^{2+}$ und Ph_3As .

Kationischer Phosphor

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

Ligand-Stabilized $[P_4]^{2+}$ Cations

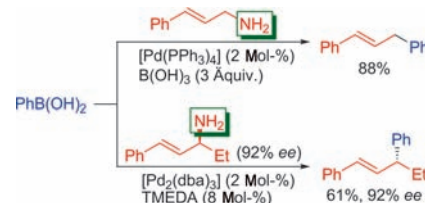
Kreuzkupplung

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 NH_2 -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.

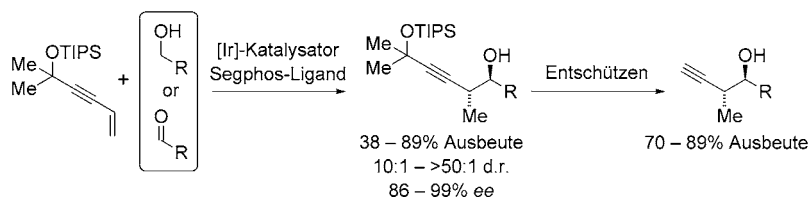


Enantioselective Propargylierung

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-Allelyl-Iridium-Komplexen und enantio-merenangereicherten 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 Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Selen stört bei der Papierherstellung nach dem Sulfiterverfahren. 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.

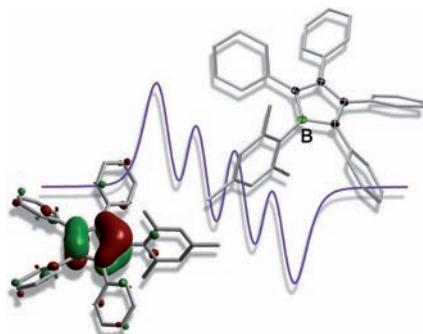
Lesen Sie mehr in Heft 11/1912

Mehr Gelegenheit zur Weiterbildung fordert L. Max Wohlgenuth 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

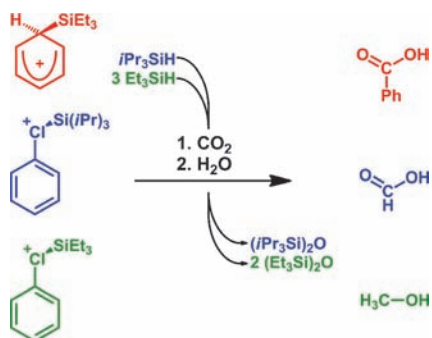


Gib mir fünf! Ein neues Bor-zentriertes Radikalanion auf Borolbasis ist ein Beispiel für ein cyclisches planares konjugiertes π -System mit fünf Elektronen. Röntgenstrukturanalyse, EPR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen (siehe Bild) weisen auf eine partielle Delokalisierung der ungepaarten Spindichte über 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 Kohlendioxid durch Silylkationen gebildet wird. Benzoesäure steht genauso auf der Produktpalette wie die C₁-Bausteine Ameisensäure und Methanol.

CO₂-Reduktion

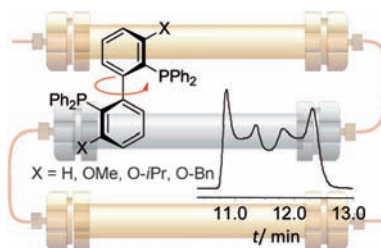
A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller* _____ **3035 – 3038**

Silylkationenvermittelte Umwandlung von CO₂ zu Benzoesäure, Ameisensäure und Methanol



Dynamik und Kinetik auf einen Streich:

Die Stereodynamik des axial-chiralen Diphosphans biphep und von 3,3'-Dialkoxyderivaten wurde durch enantioselective 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).



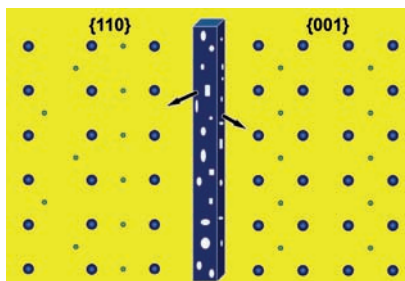
Axial-chirale Liganden

F. Maier, O. Trapp* _____ **3039 – 3043**

Quantifizierung der Stationärphasen- und Lösungsmiteleinflüsse 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



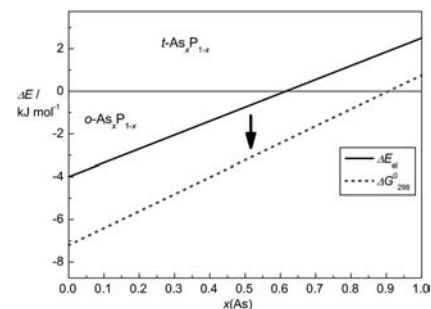
Metastabile Phasen

O. Osters, T. Nilges,* F. Bachhuber,
F. Pielhofer, R. Wehrich,* 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 orthorhombisches, schwarzes Arsen (*o*-As), offensichtlich in reiner Form metastabil ist und vermutlich bisher nur durch Fremdatome stabilisiert erhalten werden konnte.



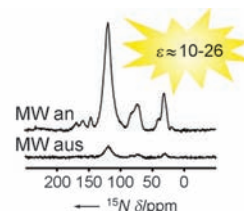
NMR-Spektroskopie

M. Renault, S. Pawsey, M. P. Bos,
E. J. Koers, D. Nand,
R. Tommassen-van Bortel, 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 ^{13}C , ^{15}N -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.

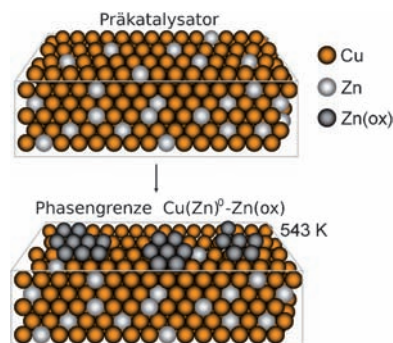
Methanolreformierung auf CuZn

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 CH $_2$ O mit einer optimierten Wasseraktivierung, die die Quelle von Sauerstoff für die Totaloxidation von CH $_2$ O zu CO $_2$ bereitstellt.

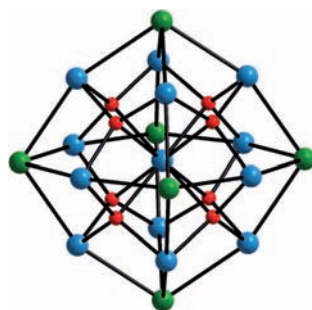


Supramolekulare Chemie

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



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



Koordinationscluster: Eine supramolekulare Synthese mit Chloridionen als strukturbestimmenden Liganden ergibt gemischtvalente Mn-Koordinationscluster der Zusammensetzungen {Mn $^{\text{II}}$ Mn $^{\text{III}}$ }_{12}, {Mn $^{\text{II}}$ }_3Mn $^{\text{III}}$ }_{10} und {Mn $^{\text{II}}$ }_3Mn $^{\text{III}}$ }_{11} mit supramolekularer Chiralität. Der {Mn $^{\text{II}}$ Mn $^{\text{III}}$ }_{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

Gilbert Stork

J. I. Seeman* _____ 3068 – 3079

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

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.



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

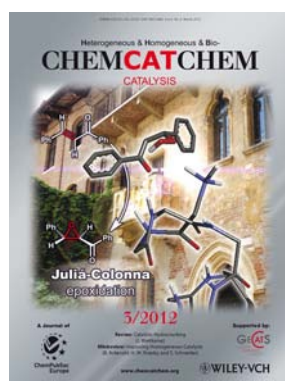
Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften
der Angewandten _____ 2858 – 2860

Vorschau _____ 3080

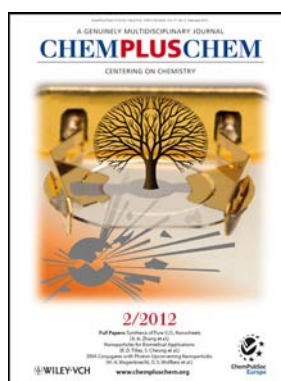
Weitere Informationen zu:



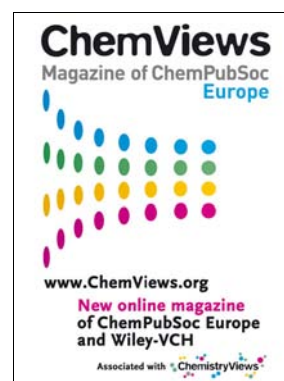
www.chemasianj.org



www.chemcatcher.org



www.chempluschem.org



www.chemviewschem.org