



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

A. Patzer, M. Schütz, T. Möller, O. Dopfer*

IR Spectrum and Structure of the Adamantane Cation: Direct Evidence for Jahn–Teller Distortion

C. Parthier, S. Görlich, F. Jaenecke, C. Breithaupt, U. Bräuer, U. Fandrich, D. Clausnitzer, U. F. Wehmeier, C. Böttcher, D. Scheel, M. T. Stubbs*

The O-Carbamoyl Transferase TobZ Catalyzes an Ancient Enzymatic Reaction

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

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

C. Lux, M. Wollenhaupt, T. Bolze, Q. Liang, J. Köhler, C. Sarpe, T. Baumert*

Circulardichroismus in den Photoelektronen-Winkelverteilungen von Campher und Fenchon aus der Multiphotonenionisation mit Femtosekunden-Laserpuls

C. Giese, F. Zosel, C. Puorger, R. Glockshuber*

Der stabilste Protein-Ligand-Komplex: Anwendung für die Einschnitt-Affinitätsreinigung und Identifizierung von Proteinkomplexen



„Meine wissenschaftliche Lieblingsarbeit ist jeweils das nächste Ergebnis.
Das Wichtigste, was ich von meinen Eltern gelernt habe, ist den Wert anderer Menschen zu erkennen. ...“
Dies und mehr von und über Ning Jiao finden Sie auf Seite 3110.

Autoren-Profil

Ning Jiao _____ 3110



G. Mugesh



S. You



H. W. Lam



A. M. Beauchemin



N. K. Garg

News

AstraZeneca Excellence
in Chemistry Awards 2011 _____ 3111

Bücher

Riechstoffe, zwischen Gestank und Duft Wolfgang Legrum

rezensiert von R. G. Berger _____ 3112

Scent and Chemistry Günther Ohloff, Wilhelm Pickenhagen, Philip Kraft

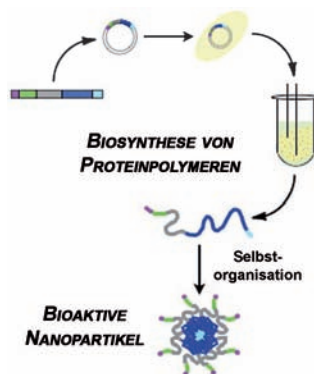
rezensiert von R. G. Berger _____ 3113

Highlights

Proteinpolymere

E. Garanger,*
S. Lecommandoux* 3114–3116

Bioaktive Nanovehikel aus
Proteinpolymeren

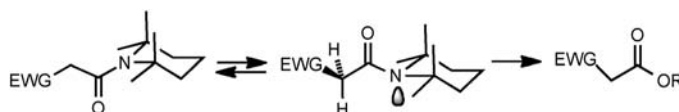


Interdisziplinär: Die Anwendung von Techniken des Protein-Engineerings auf Polymermaterialien kann zum Entwurf und zur Herstellung biokompatibler, biologisch abbaubarer, stimuliempfindlicher Copolymere führen, die Peptidmotive mit „biologischer Reaktivität“ enthalten.

Beschleunigte Solvolyse

J. Aubé* 3117–3119

Ein neuer Dreh bei der Amidsolvolyse



Planar, aber destabilisiert: Amide, die aus sterisch gehinderten Aminen und Carboxylverbindungen mit einem elektronenziehenden Substituenten (EWG) hergestellt wurden, gehen unter neutralen Bedingungen eine Solvolyse mit deutlich

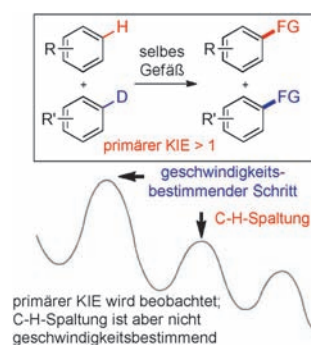
erhöhter Geschwindigkeit ein. Der Schlüssel hierzu liegt in der besseren Zugänglichkeit einer verdrehten Amidkonformation, bei der ein Protonenübergang stattfindet, sodass letztlich die beobachteten Produkte gebildet werden.

Essays

C-H-Funktionalisierung

E. M. Simmons,
J. F. Hartwig* 3120–3126

Zur Interpretation des kinetischen Isotopeneffekts bei der Funktionalisierung von C-H-Bindungen durch Übergangsmetallkomplexe



Geschwindigkeits- oder selektivitätsbestimmend? Die Messung des kinetischen Isotopeneffekts (KIE) liefert wertvolle Informationen über den Mechanismus einer Reaktion, bei der Planung und Interpretation der Experimente ist aber Vorsicht angebracht. Je nach Experiment bedeutet die Beobachtung eines primären KIE nicht zwangsläufig, dass eine C-H-Bindungsspaltung im geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Reaktion erfolgt.

Aufsätze

Synthesemethoden

S. Yu, S. Ma* 3128–3167

Allene in katalytischer asymmetrischer
Synthese und Naturstoffsynthese



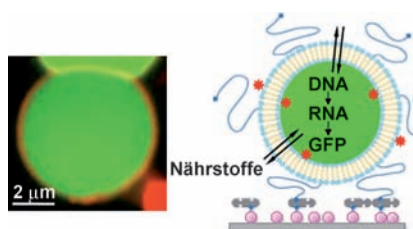
Einfache und kreative Synthesen von chiralen Verbindungen und Naturstoffen sind durch den Einsatz von Allenen möglich. Diese Substanzen verfügen über außergewöhnliche physikalische und che-

mische Eigenschaften und eröffnen zugleich neue Möglichkeiten in asymmetrischer katalytischer Synthese und Naturstoffsynthese, wie hier an ausgewählten Beispielen illustriert wird.

Zuschriften

Ein minimales Genexpressionssystem

wurde in großen Lipidvesikeln verkapselt (siehe Bild). Die modifizierte Vesikelmembran fungiert als Austauschplattform für die Aufnahme aller in der äußeren Umgebung bereitgestellten Zellnährstoffe und tRNAs. Dadurch wird die interne Synthese von grün fluoreszierendem Protein anhand eines DNA-Templats initiiert.



Künstliche Zellen

Z. Nourian, W. Roelofsen,
C. Danelon* — 3168–3172

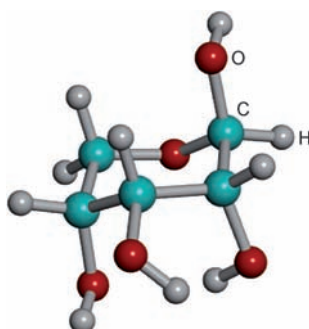
Triggered Gene Expression in Fed-Vesicle Microreactors with a Multifunctional Membrane



Frontispiz



Die Suche nach Zuckern im interstellaren Raum wird durch das Fehlen spektroskopischer Informationen erschwert. D-Ribose wurde nun als erster C₅-Zucker mikrowellenspektroskopisch in der Gasphase beobachtet. Das Rotationsspektrum zeigt sechs Konformationen von freier Ribose, wobei β-Pyranoseringe und energiereichere α-Pyranoseformen bevorzugt sind. Hinweise auf α-/β-Furanosen oder lineare Formen fehlen, anders als in biologischen Systemen (β-Furanosen in RNA).



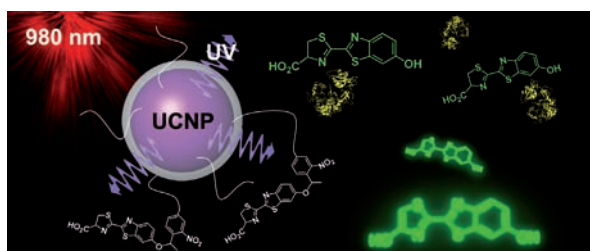
Rotationsspektroskopie

E. J. Cocinero,* A. Lesarri,* P. Écija,
F. J. Basterretxea, J.-U. Grabow,
J. A. Fernández, F. Castaño — 3173–3178

Ribose Found in the Gas Phase



Innentitelbild



Aufgewertet: Ein biologisches Bildgebungssystem auf der Grundlage eines photoaktivierbaren Konjugats aus D-Luciferin und aufwärts konvertierenden Nanopartikeln wurde entwickelt. Die Nanopartikel wandeln Nahinfrarot-Licht in UV-Licht um, das die photolytische

Freisetzung von D-Luciferin auslöst (siehe Schema) und zu erhöhten Fluoreszenz- und Biolumineszenzsignalen in vitro und in vivo führt. Die Verwendung von Nahinfrarot-Licht ermöglicht ein tiefes Eindringen in Gewebe bei minimaler Zellschädigung.

Biologische Bildgebung

Y. Yang, Q. Shao, R. Deng, C. Wang,
X. Teng, K. Cheng, Z. Cheng, L. Huang,
Z. Liu, X. Liu,* B. Xing* — 3179–3183

In Vitro and In Vivo Uncaging and Bioluminescence Imaging by Using Photocaged Upconversion Nanoparticles



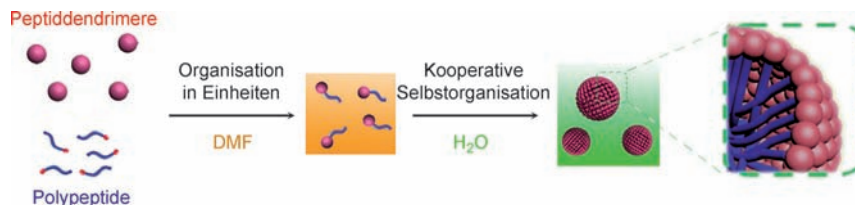
Innen-Rücktitelbild

Peptidselbstorganisation

X. Xu, H. Yuan, J. Chang, B. He,*
Z. Gu* ————— 3184–3187



Cooperative Hierarchical Self-Assembly of Peptide Dendrimers and Linear Polypeptides into Nanoarchitectures Mimicking Viral Capsids



Peptidsome ist die Bezeichnung für Nanopartikel, die durch eine zweistufige Selbstorganisation von globulären Peptiddendrimern mit Lysin-Endgruppen (rote Kugeln im Bild) und Poly(L-leucin) mit einem Glutaminsäurerest (blaue

Linien mit rotem Punkt) gebildet wurden. Diese Nanoarchitekturen, die virale Kap-side nachahmen, wurden für eine effi-ziente Gentransfektion genutzt und sind daher vielversprechende nichtvirale Vek-toren für biomedizinische Anwendungen.

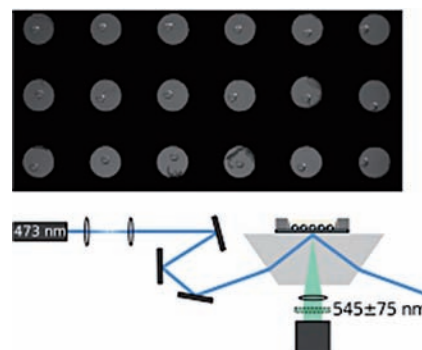
Membranproteine

O. K. Castell, J. Berridge,
M. I. Wallace* ————— 3188–3192



Quantification of Membrane Protein Inhibition by Optical Ion Flux in a Droplet Interface Bilayer Array

Optische Verfahren zur Untersuchung von Membranproteinfunktionen bieten Mög-lichkeiten für ein skalierbares Hoch-durchsatz-Screening (siehe Bild). TIRF-Messungen (Weitfeldfluoreszenzmikro-skopie mit interner Totalreflexion) des Ca^{2+} -Flusses durch eine optisch ansprechbare Lipiddoppelschicht ermög-lichen die Quantifizierung der α -Hämo-lysin-Inhibition durch γ -Cyclodextrin.

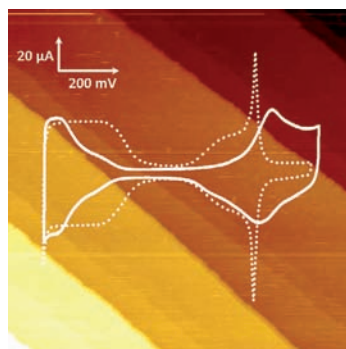


Oberflächenchemie

D. F. van der Vliet, C. Wang, D. Li,
A. P. Paulikas, J. Greeley, R. B. Rankin,
D. Strmcnik, D. Tripkovic, N. M. Markovic,
V. R. Stamenkovic* ————— 3193–3196



Unique Electrochemical Adsorption Properties of Pt-Skin Surfaces



Dünne Haut: Pt-Legierungskatalysatoren, z. B. getempertes $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ (siehe STM-Bild), mit einer Oberflächenschicht aus reinem Platin (Pt-Außenhaut-Oberfläche genannt) haben stark von reinem Pt abweichende elektrochemische Adsorptions-eigenschaften. Die Wasserstoffadsorption ist in hohem Maße unterdrückt (siehe Cyclovoltammogramme für $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ mit Außenhaut (—) und $\text{Pt}(111)$ (••••)), was die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche erschwert.

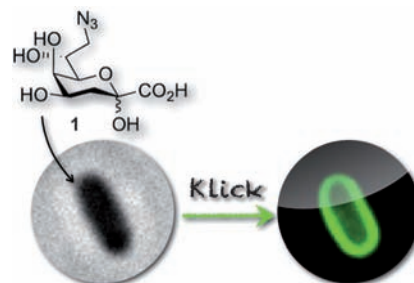
Biologische Bildgebung

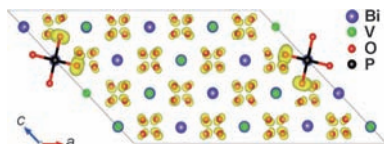
A. Dumont, A. Malleron, M. Awwad,
S. Dukan,* B. Vauzeilles* — 3197–3200



Click-Mediated Labeling of Bacterial Membranes through Metabolic Modification of the Lipopolysaccharide Inner Core

Angeclickte Bakterien: Metabolisch aktive Gram-negative Bakterien können ein azidmodifiziertes Analogon von 3-Desoxy-D-mannooctulosensäure (**1**; siehe Schema) spezifisch in Lipopolysaccharide auf ihrer Membran einbauen. Dieser Prozess versieht die Zelloberfläche mit einem bioorthogonalen chemischen Reporter und ermöglicht die schnelle Fluoreszenzmarkierung lebensfähiger Zellen mithilfe der Klick-Chemie.





Ein monoklines BiVO_4 -Gitter wurde mit Phosphat dotiert, was die Aktivität in der photoelektrochemischen und photokatalytischen Wasseroxidation mit sichtbarem Licht gegenüber reinem BiVO_4 ungefähr um den Faktor 30 steigerte. Elektrochemische Impedanzspektroskopie und Dichtefunktionalrechnungen identifizieren einen deutlich verbesserten Ladungstransfer des BiVO_4 als den Hauptgrund für die verstärkte photoelektrochemische Aktivität.

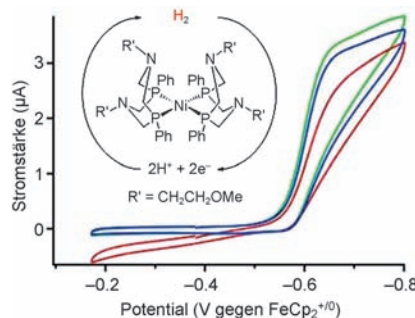
P-dotierte Photokatalysatoren

W. J. Jo, J.-W. Jang, K.-j. Kong, H. J. Kang, J. Y. Kim, H. Jun, K. P. S. Parmar, J. S. Lee* **3201–3205**

Phosphate Doping into Monoclinic BiVO_4 for Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation Activity

Eine wirksame Ligandenkombination:

Anhand der experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstante eines Bis(diphasan)nickel(II)-Komplexes (siehe Bild) wurde ein ΔG° -Wert von $0.84 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Addition von Wasserstoff berechnet. Dieser Komplex zeigte eine reversible elektrokatalytische Aktivität für die Wasserstoffproduktion und -oxidation bei geringen Überpotentialen, wie sie charakteristisch für Hydrogenase-Enzyme sind.

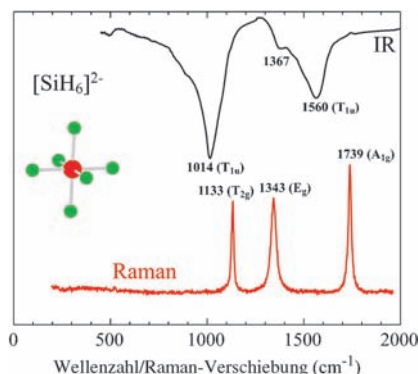


Wasserstoff

S. E. Smith, J. Y. Yang,* D. L. DuBois, R. M. Bullock* **3206–3209**

Reversible Electrocatalytic Production and Oxidation of Hydrogen at Low Overpotentials by a Functional Hydrogenase Mimic

Unter Hochdruckbedingungen entstehen einzigartige hypervalente Hydridokomplexe $[\text{SiH}_6]^{2-}$ in den kristallinen Hydridosilicaten A_2SiH_6 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$). Die Si-H-Bindung ist beträchtlich länger und schwächer als in normalwertigen Silanen (um ca. 0.15 \AA), und die Si-H-Streckschwingungsfrequenzen sind dementsprechend drastisch reduziert (um $400\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$).

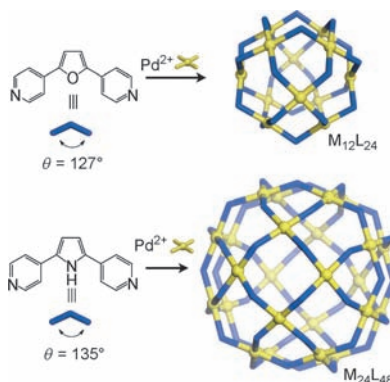


Hochdruckchemie

K. Puhakainen, D. Benson, J. Nylén, S. Konar, E. Stoyanov, K. Leinenweber, U. Häussermann* **3210–3214**

Hypervalent Octahedral SiH_6^{2-} Species from High-Pressure Synthesis

Entschiedener Übergang: Ein kleiner Unterschied im Winkel eines zweizähligen Liganden (siehe Schema) führt zur Bildung inkommensurabler Komplexstrukturen ($\text{M}_{12}\text{L}_{24}$ und $\text{M}_{24}\text{L}_{48}$). Der $\text{M}_{12}\text{L}_{24}/\text{M}_{24}\text{L}_{48}$ -Wechsel wurde aus dem empirischen Grenzwert des Ligandwinkels vorhergesagt, der durch ein Ligandenmischexperiment bestimmt wurde.



Selbstorganisation

J. Bunzen, J. Iwasa, P. Bonakdarzadeh, E. Numata, K. Rissanen,* S. Sato,* M. Fujita* **3215–3217**

Self-Assembly of $\text{M}_{24}\text{L}_{48}$ Polyhedra Based on Empirical Prediction

Asymmetrische Katalyse

A. V. R. Madduri, S. R. Harutyunyan,*
A. J. Minnaard* 3218–3221



Asymmetric Copper-Catalyzed Addition of Grignard Reagents to Aryl Alkyl Ketones



Zugang zu Alkohol: Ein Kupfer(I)-Katalysator mit chiralem Ferrocenyl-diphosphanliganden ermöglicht die 1,2-Addition einfacher Grignard-Reagentien an aromatische Ketone ohne Zugabe

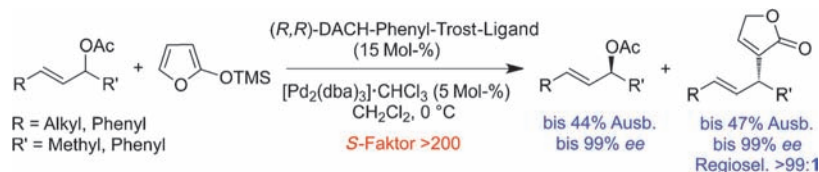
eines Additivs. Diese Methode macht chirale tertiäre Alkohole mit hervorragenden Ausbeuten und Enantioselektivitäten zugänglich.

Asymmetrische Katalyse

B. Mao, Y. Ji, M. Fañanás-Mastral,
G. Caroli, A. Meetsma,
B. L. Feringa* 3222–3227



Highly Enantioselective Synthesis of 3-Substituted Furanones by Palladium-Catalyzed Kinetic Resolution of Unsymmetrical Allyl Acetates



Eine fast perfekte palladiumkatalysierte kinetische Racematspaltung 1,3-disubstituierter unsymmetrischer Allylacetate nutzt Silylenolether als Nucleophile, um zu dem wichtigen 3-substituierten Furanon zu gelangen (siehe Schema; DACH =

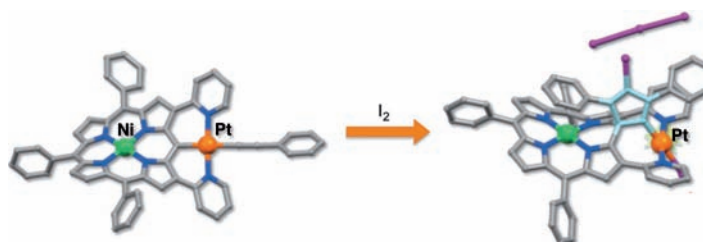
Diaminocyclohexyl, dba = Dibenzylidenacetone). Die Reaktion verläuft unter milden Bedingungen und liefert die gewünschten Produkte mit exzellenter Chemo-, Regio- und Enantioselektivität.

Porphyriinoide

S. Anabuki, H. Shinokubo,* N. Aratani,*
A. Osuka* 3228–3231



A *meso*-Spiro[Cyclopentadiene-Isoporphyrin] from a Phenylethynyl Porphyrin Platinum(II) Pincer Complex



Ein guter Fang: Bei der Oxidation eines Phenylethynyl-Pt^{II}-Pinzettenkomplexes mit Iod läuft eine formale reduktive Eliminierung ab, bei der jedoch Pt^{II} nicht freigesetzt, sondern durch den 2-Pyridyl-

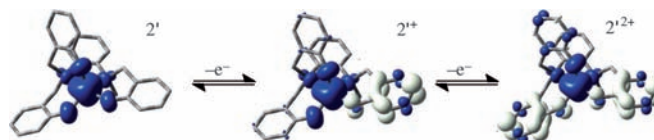
Substituenten am Ni^{II}-Porphyrin abgefangen wird. Die ungewöhnliche Aktivität des Pt^{II}-Komplexes führt zur Bildung eines *meso*-Spiro[cyclopentadien-isoporphyrins].

Koordinationschemie

M. M. Allard, J. A. Sonk, M. J. Heeg,
B. R. McGarvey, H. B. Schlegel,
C. N. Verani* 3232–3236



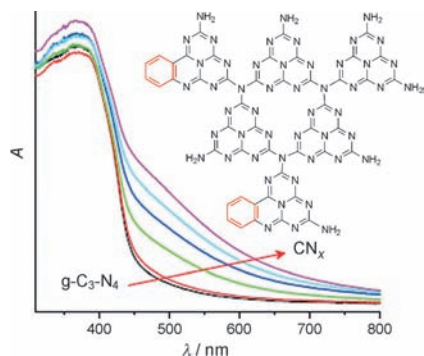
Bioinspired Five-Coordinate Iron(III) Complexes for Stabilization of Phenoxyl Radicals



Zwei fünffach koordinierte Eisenkomplexe mit ähnlichen Geometrien wie in redoxvielseitigen Enzymen wurden synthetisiert. Die fünfzähligen N₂O₃-Phenylendiamin/Triphenolat-Liganden verleihen dem Komplex eine niedrige lokale Sym-

metrie, sodass kleine Modifikationen an der Ligandenstruktur genügen, um die Reihenfolge, in der das Metall und die Liganden oxidiert werden, komplett zu ändern (siehe Schema).

Rücktitelbild



Bottom-up-Synthesen von graphitischen Kohlenstoffnitrid-Halbleiterkatalysatoren für die photokatalytische Wasserstoff-erzeugung mit sichtbarem Licht beruhen auf der Polymerisation von Dicyandiamid mit organischen Monomeren, die Cyan- und/oder Aminogruppen tragen. Mithilfe dieser Strategie lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der resultierenden heterogenen Organokatalysatoren einstellen.

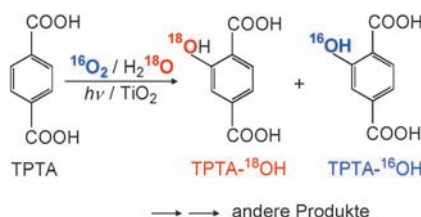
Photokatalyse

J. Zhang, G. Zhang, X. Chen, S. Lin, L. Möhlmann, G. Dołęga, G. Lipner, M. Antonietti, S. Blechert, X. Wang* **3237–3241**

Co-Monomer Control of Carbon Nitride Semiconductors to Optimize Hydrogen Evolution with Visible Light



Die Wege, über die Sauerstoff bei der photokatalytischen Oxidation von Terephthalsäure (TPTA) eingeführt wird, sind an den {001}- und {101}-Flächen eines Anatase-Einkristalls stark verschieden. Aufgedeckt wurde dies durch Steuerung des Prozentsatzes an {001}- und {101}-Flächen, Zurückverfolgung des Ursprungs der Hydroxygruppe durch Isotopenmarkierung sowie Untersuchung des O₂-Verbrauchs und der Varianz der Konzentration des Hydroxylierungsintermediats.



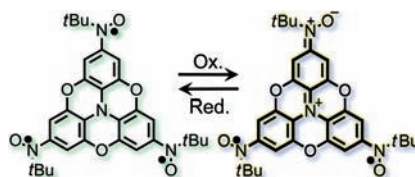
Photokatalyse

Y. Zhao, W. Ma, Y. Li, H. Ji, C. Chen, H. Zhu, J. Zhao* **3242–3246**

The Surface-Structure Sensitivity of Dioxxygen Activation in the Anatase-Photocatalyzed Oxidation Reaction



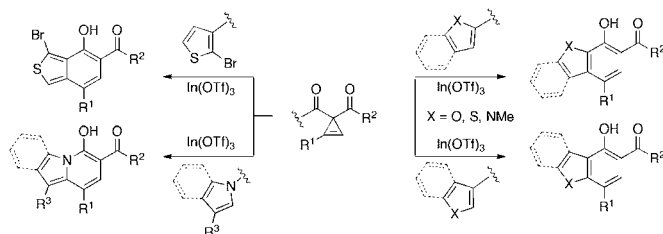
Wahl der Zustände: Die Oxidation eines Trinitroxid-Trioxyltriphenylamins führt zu einer ausgedehnten π -Konjugation, wobei im Grundzustand eine Spinumwandlung von antiferromagnetischer Kopplung im neutralen Spindublettzustand zu ferromagnetischer Kopplung im kationischen Spintriplettzustand stattfindet. Die reversible Umwandlung zwischen beiden Zuständen wurde durch eine Veränderung in der UV/Vis-Absorption unter elektrochemischen oxidativen/reduktiven Bedingungen bestätigt.



π -Konjugationskontrolle

S. Suzuki, A. Nagata, M. Kuratsu, M. Kozaki, R. Tanaka, D. Shiomi, K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, T. Takui, K. Okada* **3247–3251**

Trinitroxide-Trioxyltriphenylamine: Spin-State Conversion from Tri radical Doublet to Diradical Cation Triplet by Oxidative Modulation of a π -Conjugated System



Rascher Zugang: Die Titelreaktion liefert hoch funktionalisierte benzanellierte Heterocyclen und -biaryle. Die Methode kann auf diverse Heteroarene angewendet

werden und bietet Zugang zu Benzothio-phenenen, Benzofuranen, Indolen, Indolizinen und Pyrido[1,2-*a*]indolen (siehe Schema; Tf = Trifluormethansulfonyl).

Diazoverbindungen

L. H. Phun, J. Aponte-Guzman, S. France* **3252–3256**

Indium-Catalyzed Cycloisomerizations of Cyclopropene-3,3-Dicarbonyl Compounds: Efficient Access to Benzo-Fused Heteroaromatics and Heterobiaryls



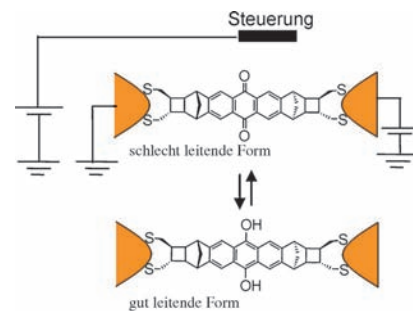
Einzelmolekülschalter

N. Darwish, I. Díez-Pérez, P. Da Silva,
N. Tao,* J. J. Gooding,*
M. N. Paddon-Row* — 3257 – 3260



Observation of Electrochemically
Controlled Quantum Interference in
a Single Anthraquinone-Based
Norbornylogous Bridge Molecule

Ein **Einzelmolekülschalter**, der auf der Redoxreaktion von Anthrachinon und Hydroanthrachinon beruht, wird vorgestellt (siehe Bild). Eine einzelne Norbornyl-Anthrachinon-Einheit wurde elektrochemisch zwischen einer schlecht und einer gut leitenden Form geschaltet. Der Potentialbereich, in dem eine Verbesserung der Leitfähigkeit beobachtet wird, kann über den pH-Wert des Elektrolyts moduliert werden.

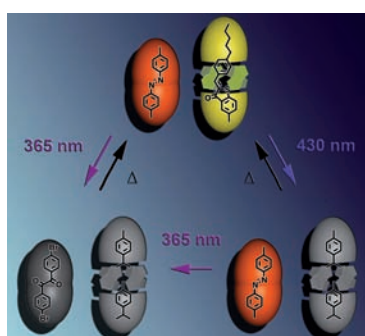


Einschlusskomplexe

H. Dube, J. Rebek, Jr.* — 3261 – 3264



Selective Guest Exchange in
Encapsulation Complexes Using Light of
Different Wavelengths



Eine Frage des Lichts: Mit Licht zweier Wellenlängen und Erwärmen kann die Assoziation zweier spezifischer Einschlusskomplexe in Lösung kontrolliert werden. Der Gastmolekülaustausch lässt sich abhängig von der Wellenlänge nacheinander oder parallel durchführen, und es sind drei Kombinationen von Einschlusskomplexen zugänglich. Photoisomerisierungen von Azobenzol- (rote Kapsel) und Hemithioindigo-Gastmolekülen (gelbe Kapsel) werden als Trigger verwendet.

Nanostrukturen

X. Wu, Y. Yu, Y. Liu, Y. Xu, C. Liu,
B. Zhang* — 3265 – 3269

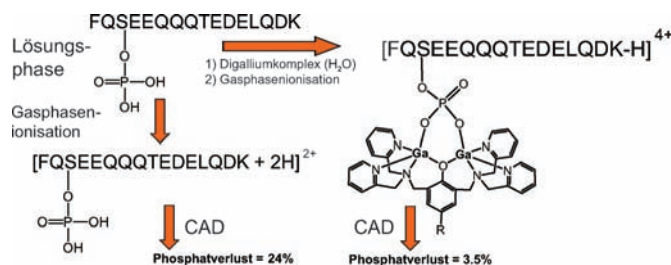


Synthesis of Hollow $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$
Nanoframes through the Selective Cation
Exchange of Inorganic–Organic Hybrid
ZnSe–Amine Nanoflakes with Cadmium
Ions



Winzige Rahmen: Selektiver Kationenaustausch an ungereinigten ZnSe-DETA-Hybridnanoflocken (Diethylenetriamin = DETA) mit Cadmiumionen, Herauslösen der DETA-Moleküle und anschließende Ostwald-Reifung führen zu hohlen

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -Nanorahmen mit einstellbarer Zusammensetzung (siehe Schema). Die Nanorahmen sind hochaktiv in der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung durch Wasserspaltung.



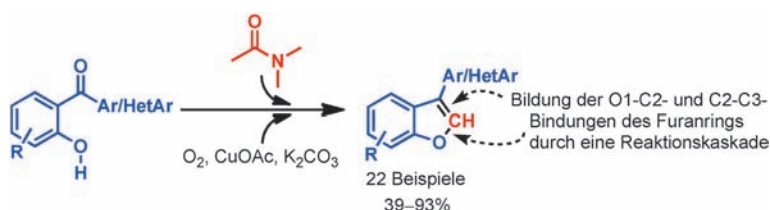
Komplexer Schutz: Ist die Phosphatestergruppe mit einem Digalliumkomplex geschützt (siehe Schema), gelingt die Fragmentierung phosphorylierter Peptidionen durch stoßaktivierte Dissoziation (CAD) ohne leichten Verlust der Phos-

phatestergruppe. Dieser Dimetall-Phosphatester-Stabilisierungsansatz (DIMPES) dürfte großes Potenzial für die Anwendung in der Phosphoproteomik haben.

Phosphoproteomik

S. Svane, F. Kryuchkov, A. Lennartson, C. J. McKenzie, F. Kjeldsen* **3270–3273**

Overcoming the Instability of Gaseous Peptide Phosphate Ester Groups by Dimetal Protection



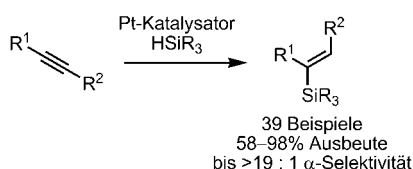
DMA macht's möglich: Kupfer(II)-acetat und 8-Hydroxychinolin vermitteln eine Reaktionskaskade, die unter Einbau eines Kohlenstoffatoms aus dem Lösungsmittel Dimethylacetamid (DMA) zu Benzofuran-gerüsten führt. Nicht nur für die Titel-

reaktion von Benzophenonen, sondern auch für Umsetzungen von 2-Hydroxy- α -arylstyrolen werden deutliche Hinweise auf eine ausschließlich kupferkatalysierte Wacker-Cyclisierung vorgelegt.

Cyclisierungskaskaden

M. J. Moure, R. SanMartin,* E. Dominguez* **3274–3278**

Benzofurans from Benzophenones and Dimethylacetamide: Copper-Promoted Cascade Formation of Furan O1–C2 and C2–C3 Bonds Under Oxidative Conditions



Faustregel: Die hoch effiziente Titelreaktion wurde untersucht, mit Hauptaugenmerk auf den Faktoren, die die Regioselektivität des Prozesses bestimmen (siehe Schema). Funktionelle Gruppen sowie elektronische und sterische Eigenschaften beeinflussen die selektive Bildung der trisubstituierten Vinylsilane, die präparativ nützliche Vorstufen stereochemisch definierter Alkene sind.

Homogene Katalyse

D. A. Rooke, E. M. Ferreira* **3279–3284**

Platinum-Catalyzed Hydrosilylations of Internal Alkynes: Harnessing Substituent Effects to Achieve High Regioselectivity



Radikalpartner: Die hier vorgestellte, durch $\text{Bu}_4\text{NI}/\text{tert}$ -Butylhydroperoxid (TBHP) katalysierte Synthese von Amidinen durch Kreuzkupplung von Acyl- und Aminylradikalen nutzt eine Kombination aus Aldehyd-C-H-Funktionalisierung und

Decarbonylierung von N,N -disubstituierten Formamiden (siehe Schema). Die Kreuzkupplung ist metallfrei, für viele Substrate geeignet, einfach durchzuführen und verläuft auch bei größeren Ansätzen in hoher Ausbeute.

Synthesemethoden

Z. Liu, J. Zhang, S. Chen, E. Shi, Y. Xu, X. Wan* **3285–3289**

Cross Coupling of Acyl and Aminyl Radicals: Direct Synthesis of Amides Catalyzed by Bu_4NI with TBHP as an Oxidant



Asymmetrische Katalyse

S. E. Denmark,*
T. W. Wilson — 3290–3293



Lewis Base Catalyzed Enantioselective Additions of an *N*-Silyl Vinylketene Imine



Erweiterter Zugriff: Die Titelreaktion, in der das Nucleophil **1** als Äquivalent für nucleophile Allylnitrile eingesetzt wird, löst einige der bestehenden Einschränkungen bei Reaktionen mit Allylnitril-Anionen. Ungesättigte Nitrile mit einer drei-

fach substituierten Doppelbindung werden in hohen Ausbeuten und guten Regio- und Stereoselektivitäten erhalten (siehe Schema; LDA = Lithiumdiisopropylamid).

Carbenchemie

S. Kronig, E. Theuergarten, C. G. Daniliuc,
P. G. Jones, M. Tamm* — 3294–3298



Anionic N-Heterocyclic Carbenes That Contain a Weakly Coordinating Borate Moiety

Huckepack: Anionische N-heterocyclische Carbene werden vorgestellt, die ihre negative Ladung als eine schwach koordinierende anionische Borat-Einheit im Rückgrat tragen. Diese Carbene können für die Entwicklung silberfreier Zugänge zu neutralen Gold(I)-Katalysatoren genutzt werden, deren Leistung bei Enin-Umlagerungen der anderer kationischer Gold(I)-Katalysatoren ähnelt.



DOI: 10.1002/ange.201201405

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.

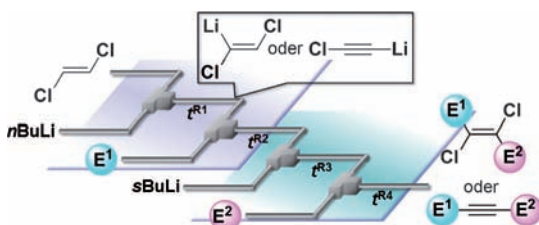
„Vorschläge zur Gestaltung des Anfängerunterrichtes“ im Chemiestudium macht Carl Mahr in seinem Aufsatz, in dem er ein neues anorganisches Grundpraktikum skizziert, das unter anderem einen geringeren Anteil an qualitativen Analysen und dafür mehr physikalisch-chemische Methoden enthält. Heute findet man keine Artikel mehr in der *Angewandten Chemie*, die sich mit der Gestaltung des Chemiestudiums in Deutschland befassen, zumal als Folge der Globalisierung die Bildungspolitik nicht mehr nur national, sondern mindestens europäisch ist. Auf dem amerikanischen Bildungswesen liegt der Schwerpunkt des kürzlich erschienenen Essays „Zur Stärkung des Bildungswesens“ von K. C. Nicolaou (*Angew. Chem.*

2011, 123, 65), der darin seine Gedanken zur aktuellen Lage der Chemieausbildung und seine Vorstellungen für die Zukunft anhand seines eigenen Werdegangs und seiner vielfältigen Erfahrungen in Europa und in den USA vorstellt.

Im Zuschriftenteil warnen die Mitarbeiter des wissenschaftlichen Laboratoriums von Dynamit Nobel vor der „Explosionsartigen Reaktion bei unkatalysierter Addition von Trichlorbrommethan an Äthylen“, die das 900 mL fassende Druckgefäß mit einer Wandstärke von 12 mm aus unbekannter Ursache sprengte. Der Hinweis auf die Explosionsgefahr bei der Arbeit mit Natriumhydrazid begleitet die beiden Zuschriften von Thomas Kauffmann et al., in

denen die Verwendung von Natriumhydrazid und Hydrazin, einerseits zur „Überführung von Dienen in Azine, Pyrazole und Pyrazoline“ sowie andererseits zur reduktiven Enthalogenie aromatischer Halogenide, beschrieben wird. In ihrer vergleichsweise ungefährlichen Zuschrift „Die Konfiguration der Sialinsäuren“ zeigen der Nobelpreisträger Richard Kuhn und Reinhard Brossmer durch Darstellung auf drei verschiedene Arten, dass die Hydroxygruppe am C4-Atom entgegen früheren Annahmen nach rechts gerichtet ist.

Lesen Sie mehr in Heft 7/1962



Timing ist alles: Über die Feineinstellung der Verweilzeit (t^R , siehe Bild) der reaktiven Intermediate in Flussmikroreaktoren kann der Reaktionspfad von lithiertem 1,2-Dichlorethen zwischen Alkenen und

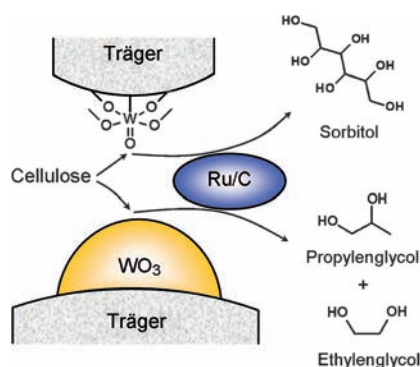
Alkinen als Produkten geschaltet werden. Auf diese Art sind auch asymmetrische disubstituierte Dichloralkene und Alkine einfach zugänglich.

Mikroreaktoren

A. Nagaki, C. Matsuo, S. Kim, K. Saito, A. Miyazaki, J.-i. Yoshida* — 3299–3302

Lithiation of 1,2-Dichloroethene in Flow Microreactors: Versatile Synthesis of Alkenes and Alkynes by Precise Residence-Time Control

Zerkleinert: Der Erfolg der Titelreaktion hängt sehr von der Domänengröße der WO_3 -Kristallite sowie dem Trägermaterial ab. WO_3 hat eine Doppelfunktion: Es fördert die Hydrolyse der Cellulose zu Zuckerintermediaten, und es spaltet selektiv die C-C-Bindungen in den entstandenen Zuckern.

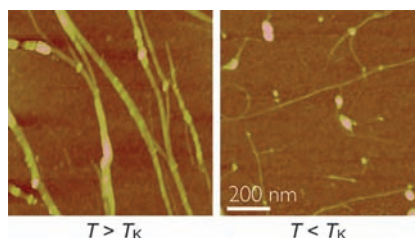


Erneuerbare Ressourcen

Y. Liu, C. Luo, H. Liu* — 3303–3307

Tungsten Trioxide Promoted Selective Conversion of Cellulose into Propylene Glycol and Ethylene Glycol on a Ruthenium Catalyst

Cooler Methode: Da die Micellbildung bei Temperaturen unterhalb der Krafft-Temperatur T_K gehemmt ist, bewirkt das Dispergieren von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) unterhalb T_K eine bessere Exfoliation, höhere mögliche Partikelkonzentrationen und drastisch reduzierte verbleibende Tensidmengen (siehe AFM-Bilder). Das Konzept ist dabei nicht auf CNTs beschränkt, sondern kann auf andere Nanopartikelarten übertragen werden.

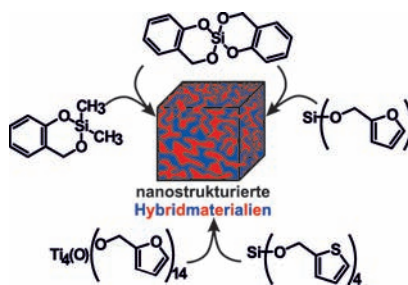


Nanopartikel-Kolloide

S. Dölle, B.-D. Lechner, J. H. Park, S. Schymura, J. P. F. Lagerwall,* G. Scalia* — 3308–3311

Nutzung des Krafft-Effekts zur Herstellung von idealen nicht-micellaren tensidstabilisierten Nanopartikelsuspensionen

Ein Paradoxon: Homopolymere entstehen bei der Copolymerisation zweier Zwillingsmonomere. Mit der neuen Methode der simultanen Zwillingspolymerisation können gezielt komplexe Hybridmaterialien synthetisiert werden (siehe Schema), wobei je nach Kombination der Zwillingsmonomere nanostrukturierte Hybridmaterialien unterschiedlicher Zusammensetzung und Eigenschaften entstehen.



Hybridmaterialien

T. Löschner, A. Mehner, S. Grund, A. Seifert, A. Pohlers, A. Lange, G. Cox, H.-J. Hähne, S. Spange* — 3312–3315

Ein modularer Ansatz zur gezielten Herstellung nanostrukturierter Hybridmaterialien: die simultane Zwillingspolymerisation

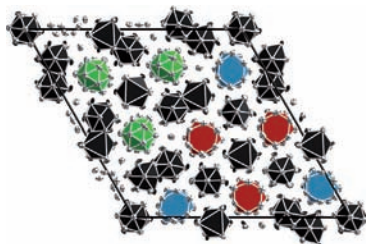


Quecksilberreiches Natrium-Amalgam

C. Hoch,* A. Simon — 3316–3319



$\text{Na}_{11}\text{Hg}_{52}$ – Komplexität in einem polaren Metall

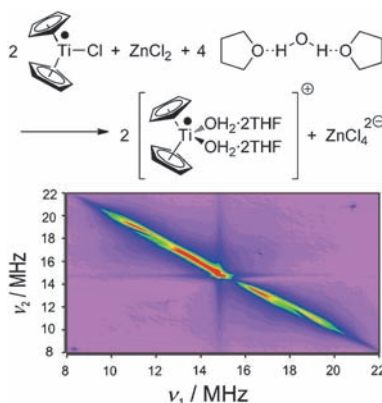


Was steckt wirklich hinter „NaHg.“? Mit der neuartigen Methode der Elektrokristallisation gelang erstmals die phasenreine Synthese des quecksilberreichen Natrium-Amalgams $\text{Na}_{11}\text{Hg}_{52}$, das eine wichtige Komponente der Chloralkali-Elektrolyse darstellt. Die Kombination verschiedener Bindungssituationen in dieser Phase resultiert im typischen Verhalten eines „schlechten“ Metalls.

Wasserstoffatom-Transfer

A. Gansäuer,* M. Behlendorf,
A. Cangönül, C. Kube, J. M. Cuerva,
J. Friedrich,*
M. van Gastel* — 3320–3324

H_2O -Aktivierung für den
Wasserstoffatom-Transfer: korrekte
Strukturen, revidierte Mechanismen



Anders als bisher angenommen, ist die Bildung eines kationischen hydratisierten Titan(III)-Komplexes essenziell für die Aktivierung von H_2O für Wasserstoffatom-Transferreaktionen. Die relevanten Intermediate wurden über moderne EPR-Methoden (siehe Spektrum) und Cyclovoltammetrie charakterisiert. Die Strukturzuordnungen wurden durch theoretische Rechnungen bestätigt, und berechnete BDEs sind nun in Einklang mit einer vorherigen Kinetikstudie.



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 — 3102–3104

Vorschau — 3328