



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

J. Lu, C. Aydin, N. D. Browning, B. C. Gates*
Imaging Gold Atom Catalytic Sites in Zeolite NaY

F. Liao, Z. Zeng, C. Eley, Q. Lu, X. Hong,* S. C. E. Tsang*
Electronic Modulation of a Cu-ZnO Catalyst by Heterojunction Establishment for Selective Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol

N. Metanis, D. Hilvert*
Strategic Use of Nonnative Diselenide Bridges to Steer Oxidative Protein Folding

M. Mastalerz,* I. M. Oppel
Rationale Herstellung eines extrinsisch porösen Molekülkristalls mit einer außergewöhnlich großen spezifischen Oberfläche

S. C. S. Lai, A. N. Patel, K. McKelvey, P. R. Unwin*
Definitive Evidence for Fast Electron Transfer at Pristine Basal Plane Graphite from High-Resolution Electrochemical Imaging

B. Esser, J. M. Schnorr, T. M. Swager*
Selektive Detektion von Ethylengas mit Kohlenstoffnanoröhren als Hilfsmittel zur Fruchtreifebestimmung

A. Elahi, T. Fowowe, D. J. Caruana*
Dynamic Electrochemistry in Flame Plasma Electrolyte

J. Graton,* Z. Wang, A.-M. Brossard, D. G. Monteiro, J.-Y. Questel, B. Linclau*
An Unexpected and Significantly Lower Hydrogen-Bond Donating Capacity of Fluorohydrins Relative to Nonfluorinated Alcohols

Autoren-Profile



„Mein Lieblingsmusikstück sind ‚Die vier Jahreszeiten‘ (Antonio Vivaldi).

Meine größte Motivation ist die Freude an der Forschung mit meinen Kollegen und Studenten ...“

Dies und mehr von und über Kiyotomi Kaneda finden Sie auf Seite 4859.

Kiyotomi Kaneda — 4859



A. P. Alivisatos



C. M. Lieber



R. G. Cooks



H.-C. zur Loye

Nachrichten

Wolf-Preis:

A. P. Alivisatos und C. M. Lieber — 4860

F. A. Cotton Medal:

R. G. Cooks — 4860

Southern Chemist Award:

H.-C. zur Loye — 4860

Nachrufe

C. P. Slichter* — 4861 – 4862

Bücher

rezensiert von J. Čejka — 4863

Albert W. Overhauser (1925–2011).

Metal-Organic Frameworks

David Farrusseng

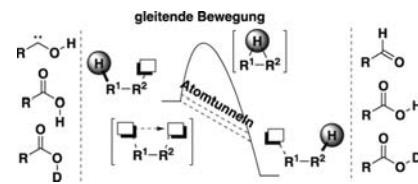
Highlights

Atomtunneln

F. W. Patureau* — 4866–4868

Atomtunneln in organischen Transformationen

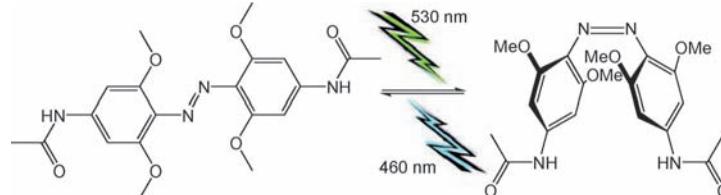
Da & weg: Atome, wie etwa Wasserstoff oder Deuterium, verschwinden und erscheinen wieder an anderen Orten in Molekülstrukturen. Zum Beispiel isomerisieren Carbonsäuren und Hydroxycarbone durch Atomtunnelvorgänge. Es könnte in Ihrer Reaktion geschehen!



Schalten in vivo

H. A. Wegner* — 4869–4871

Azobenzole in neuem Licht – Schalten in vivo



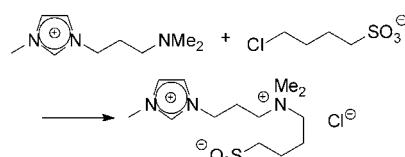
Es klappt mit Licht: Die Isomerisierung von Azobenzol wird gewöhnlich durch UV-Bestrahlung erreicht, was eine Anwendung in lebenden Systemen einschränkt. Ein neuer Azoschalter funktioniert hingegen vollständig mit sichtbarem Licht. Er basiert auf der Einführung von OMe-

Gruppen in *o*-Position, was zu einer Aufspaltung des $n-\pi^*$ -Übergangs in zwei Absorptionsbanden für die beiden Isomere führt. Beide können so zu > 80% im photostationären Zustand erhalten werden.

Reaktionsverfolgung

P. Licence* — 4872–4874

In-situ-XPS-Studien von Reaktionen ionischer Flüssigkeiten: Einblicke in organische Reaktionsmechanismen



Im Tauchgang: Bisher wurde die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) hauptsächlich zur Untersuchung oberflächennaher Regionen eingesetzt. Jüngste Arbeiten haben nun neue Möglichkeiten für die Anwendung der XPS aufgezeigt, nämlich zur direkten Verfolgung von Reaktionen im Volumenteil einer Flüssigkeit. Bei der untersuchten Reaktion reagiert das Kation einer ionischen Flüssigkeit mit dem Anion einer zweiten (siehe Schema).

Kurzaufsätze

Nanomagnetismus

D. Gatteschi,* M. Fittipaldi,
C. Sangregorio, L. Sorace — 4876–4885

Erforschung des Niemandslandes zwischen molekularen Magneten und magnetischen Nanopartikeln



Die Wüste lebt: Ein Vergleich der strukturellen und magnetischen Eigenschaften von Nanomagneten (siehe Bild, rechts) und magnetischen Nanopartikeln (links) bietet Einblick in das magnetische Verhalten im „Niemandsland“ zwischen mo-

lekularen und Bulkobjekten. Eisen-Oxo-Cluster sind hier besonders interessant, weil sie eine Reihe von molekularen Systemen bieten, die ähnliche Größen wie magnetische Eisenoxid-Nanopartikel aufweisen.

Aufsätze

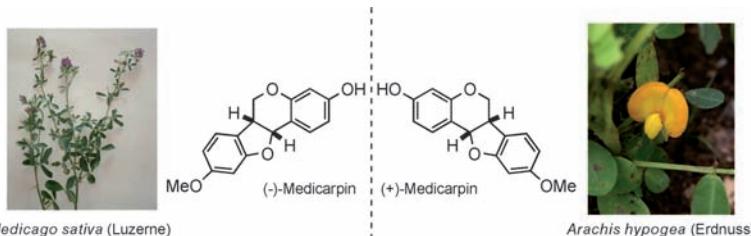


Bild und Spiegelbild in der Natur: Die Bildung von natürlich vorkommenden Enantiomerenpaaren ist bekannt, wenn auch selten (siehe Beispiel). Bis heute sind noch viele Rätsel und stereochemi-

sche Anomalien bei der Biogenese dieser einmaligen Naturstoffe gelöst, auch wenn im Laufe der Jahre viel Arbeit investiert worden ist, um die Entstehung enantiomerer Metaboliten zu verstehen.

Natürliche Enantiomere

- J. M. Finefield, D. H. Sherman,
M. Kreitman,
R. M. Williams* **4886–4920**

Enantiomere Naturstoffe: Vorkommen und Biogenese

Zuschriften

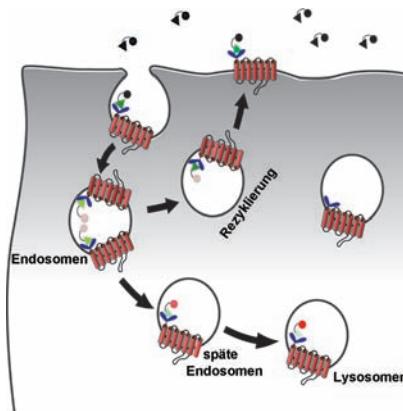
Imaging-Reagentien

- A. Grover, B. F. Schmidt, R. D. Salter,
S. C. Watkins, A. S. Waggoner,
M. P. Bruchez* 4922–4926

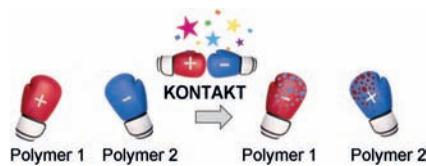
Genetically Encoded pH Sensor for Tracking Surface Proteins through Endocytosis

Frontispiz

Verkehrsüberwachung: Ein Tandemfarbstoff aus einem FRET-Akzeptor und einem fluorogenen Donor funktioniert als ratiometrischer pH-Indikator für Zelloberflächen, mit dem sich nach Internalisierung der Proteintransport während der Endozytose verfolgen lässt. Der Sensor wurde auf zweierlei Weise eingesetzt: zur Analyse der Agonist-abhängigen Internalisierung des β_2 -adrenergen Rezeptors (siehe Schema) und zur Untersuchung des direkten Antigentransfers von der Oberfläche zum Endosom zwischen dendritischen Zellen.



In Kontakt: Das Resultat der Kontakt-elektrisierung von Dielektrika (siehe Bild) hängt nicht nur vom Ladungsaustausch, sondern auch vom Stofftransfer ab. Obwohl nur geringe Materialmengen während des Kontakts ausgetauscht werden, können sie die Polarität der Dielektrika umkehren. Die beschriebenen Ergebnisse bestätigen das Mosaikmodell und legen als Begründung für die Beobachtungen die mechanische Weichheit/ Härte der Materialien nahe.



Kontaktelektrisierung

- H. T. Baytekin, B. Baytekin, J. T. Incorvati,
B. A. Grzybowski* **4927–4931**

Material Transfer and Polarity Reversal in Contact Charging

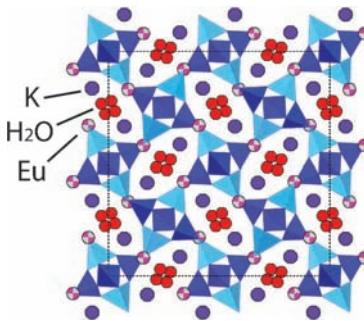
Rücktitelbild

Hochdruckchemie

Y. Lee,* Y. Lee, D. Seoung, J.-H. Im,
H.-J. Hwang, T.-H. Kim, D. Liu, Z. Liu,
S. Y. Lee, C.-C. Kao, T. Vogt **4932–4935**

Immobilization of Large, Aliovalent
Cations in the Small-Pore Zeolite K-
Natrolite by Means of Pressure

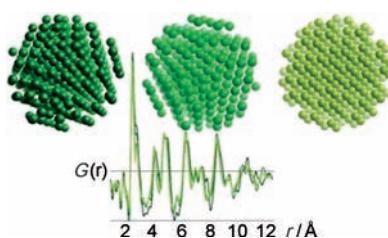
Hochdruck-Ionenaustausch an dem
kleinporenigen Zeolith K-Natrolit ermöglicht
die Immobilisierung von nominell nicht
austauschbaren aliovalenten Kationen wie
dreiwertigem Europium. Eine Probe, an
der bei 3.0(1) GPa und 250°C ein Ionenaus-
tausch vorgenommen wurde, enthält ungefähr
4.7 Eu^{III}-Ionen pro Elementarzelle, was einem Austausch von über 90%
der K⁺-Ionen entspricht (siehe Bild).



Blockiertes Partikelwachstum

B. Shyam, K. W. Chapman,*
M. Balasubramanian, R. J. Klingler,
G. Srajer, P. J. Chupas **4936–4939**

Structural and Mechanistic Revelations on
an Iron Conversion Reaction from Pair
Distribution Function Analysis



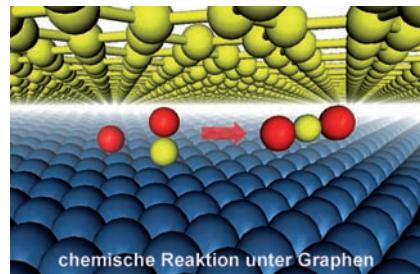
Nicht nur einfach kleine Partikel: Die
Analyse der Paarverteilungsfunktion
(siehe Bild) liefert Einblicke in die elektrochemische Reaktion von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit
Lithium. Als Produkt dieser Reaktion werden defektreiche Fe-Nanopartikel
gebildet, die ohne zu wachsen kontinuierlich restrukturiert werden – eine
ungeübliche Eigenschaft, die vermutlich
mit der hohen reversiblen Kapazität der
Partikel zusammenhängt.

Graphen

R. T. Mu, Q. Fu,* L. Jin, L. Yu, G. Z. Fang,
D. L. Tan, X. H. Bao* **4940–4943**

Visualizing Chemical Reactions Confined
under Graphene

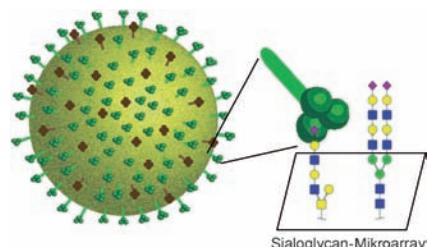
Undercover-Agents: Graphen wurde ver-
wendet, um Reaktionen an Grenzflächen
unter Graphenbedeckung zu visualisieren.
Unter einer CO-Atmosphäre dringt CO in
die Graphen/Pt(111)-Grenzschicht ein
und reagiert dort mit O₂, während inter-
kaliertes CO von der Pt-Oberfläche de-
sorbiert.



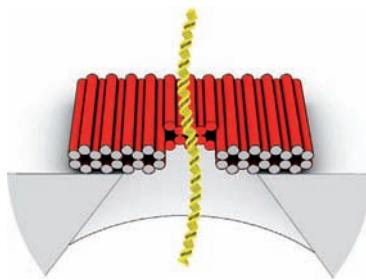
Glycan-Mikroarrays

C. M. Nycholat, R. McBride, D. C. Ekiert,
R. Xu, J. Rangarajan, W. Peng, N. Razi,
M. Gilbert, W. Wakarchuk, I. A. Wilson,
J. C. Paulson* **4944–4947**

Recognition of Sialylated Poly-N-
acetyllactosamine Chains on N- and
O-Linked Glycans by Human and Avian
Influenza A Virus Hemagglutinins



Humane Influenza-Viren sollen Sialin-
säuren (magentafarbene Rauten) an Poly-
LacNAc-Ketten auf Glycanen erkennen
(LacNAc = (gelber Kreis + blaues Quad-
rat)). N- und O-verknüpfte Glycane
wurden mit mehreren Poly-LacNAc-Ketten
mit α 2-3- und α 2-6-angetragenen Sialin-
säuren verlängert, die von Influenzaviren
von Menschen bzw. Vögeln erkannt
werden. Die Spezifität rekombinanter
Hämagglobuline (Rezeptoren in Grün)
wurde mit Glycan-Mikroarrays untersucht.



Nanoplättchen aus DNA-Origami als molekulare Aperturen verwandeln Nanoporen in Festkörpermembranen in vielseitige Funktionseinheiten als markierungsfreie Sensoren für Einzelmoleküle. Die Aperturen im Nanoplättchen können chemisch funktionalisiert werden, um sequenzspezifisch DNA zu detektieren.

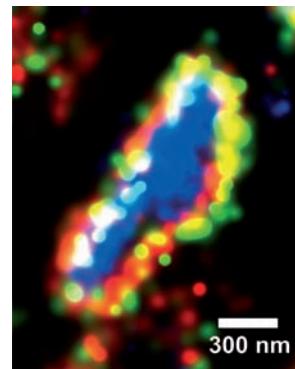
Nanoporenbasierte Sensoren

R. Wei, T. G. Martin, U. Rant,*
H. Dietz* **4948–4951**

DNA Origami Gatekeepers for Solid-State Nanopores



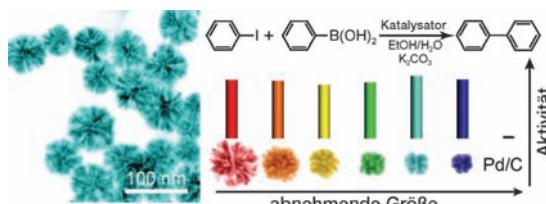
Lebendige Farben: Die intrazelluläre kovalente Markierung von Proteinen mit einem photoschaltbaren Farbstoff gelang mithilfe des HaloTag und lieferte ein System für die dSTORM-Bildgebung lebender Zellen. Die Dynamik zellulärer Nanostrukturen an der Plasmamembran wurde mit einer Zeitauflösung von wenigen Sekunden verfolgt. In Kombination mit FPALM-Zweifarbbildgebung konnte die submikroskopische Rezeptororganisation im Kontext des Zytoskeletts aufgelöst werden (siehe Bild).



Fluoreszenz

S. Wilmes, M. Staufenbiel, D. Liße,
C. P. Richter, O. Beutel, K. B. Busch,
S. T. Hess, J. Pielher* **4952–4955**

Triple-Color Super-Resolution Imaging of Live Cells: Resolving Submicroscopic Receptor Organization in the Plasma Membrane



Porentief aktiv: Ein einfacher Ansatz zur größenkontrollierten Herstellung von porösen einkristallinen Pd-Nanopartikeln wird beschrieben. Die Pd-Nanopartikel

zeigen größenunabhängige katalytische Aktivitäten in der Suzuki-Kupplung und sind aktiver als kommerzielle Pd/C-Katalysatoren.

Palladium-Katalysatoren

F. Wang, C. H. Li, L.-D. Sun,* C.-H. Xu,
J. F. Wang,* J. C. Yu,
C.-H. Yan* **4956–4960**

Porous Single-Crystalline Palladium Nanoparticles with High Catalytic Activities



Game, SET und Match: Pyrrolamino-imidazol-Alkaloide (PAIs) werden durch Metabiosynthese ausgehend von chlorierten Oroidin-Analoga in zellfreien Präparationen PAI produzierender Schwämme erhalten. Die Ergebnisse liefern Hinweise, dass die Biosynthese von PAIs über Einelektronentransfers (SETs) verläuft, die C-C-Bindungsknüpfungen der Vorstufenmoleküle vermitteln.



Elektronentransfer

E. P. Stout, Y. G. Wang, D. Romo,
T. F. Molinski* **4961–4965**

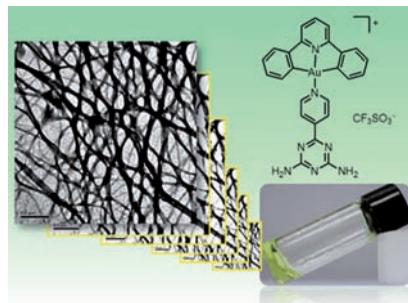
Pyrrole Aminoimidazole Alkaloid Metabiosynthesis with Marine Sponges *Agelas conifera* and *Styliasa caribica*



Supramolekulare Polymere

J.-J. Zhang, W. Lu, R. W.-Y. Sun,*
C.-M. Che* **4966–4970**

Organogold(III) Supramolecular Polymers for Anticancer Treatment



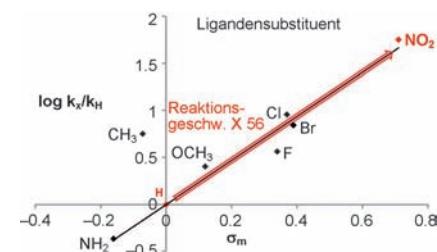
Selbstorganisiertes Therapeutikum: Der gezeigte Gold(III)-Komplex bildet supramolekulare Polymere, die sich zu Nano-faser-Netzwerken zusammenschließen, die den zytotoxischen Komplex über einen langen Zeitraum freisetzen. Die Netzwerke können außerdem als Trägersysteme für andere zytotoxische Wirkstoffe genutzt werden.

Metall-organische Gerüste

F. Vermoortele, M. Vandichel,
B. Van de Voorde, R. Ameloot,
M. Waroquier, V. Van Speybroeck,*
D. E. De Vos* **4971–4974**

Electronic Effects of Linker Substitution on Lewis Acid Catalysis with Metal-Organic Frameworks

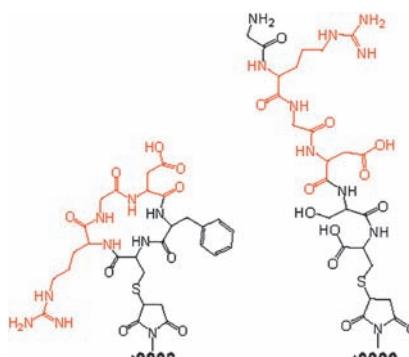
Funktionalisierte Linker können die Aktivität von MOF-Katalysatoren mit koordinativ ungesättigten Zentren erhöhen. Eine eindeutige lineare Freie-Energie-Beziehung (LFER) zwischen den Hammett- σ_m -Werten der Linker-substituenten X und der Geschwindigkeit k_x einer Carbonyl-En-Reaktion wurde ermittelt. Dies ist die erste LFER, die jemals bei MOF-Katalysatoren beobachtet wurde. Eine 56-fache Reaktionsbeschleunigung wurde gefunden, wenn der Substituent eine Nitrogruppe ist (siehe Bild).



Stammzelldifferenzierung

K. A. Kilian, M. Mrksich* **4975–4979**

Directing Stem Cell Fate by Controlling the Affinity and Density of Ligand-Receptor Interactions at the Biomaterials Interface



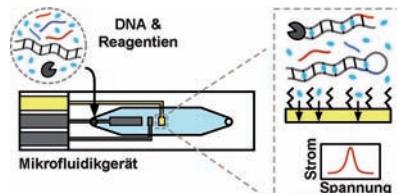
Die Differenzierung mesenchymaler Stammzellen kann durch die Affinität und Dichte eines immobilisierten Liganden für den Integrinrezeptor beeinflusst werden. Zellen an Monoschichten, die das hochaffine cyclische RGD-Peptid (links) präsentieren, zeigen eine erhöhte Expression von osteogenen Markern, während Zellen an Monoschichten, die das weniger affine lineare RGD-Peptid (rechts) präsentieren, frühe myogene Marker bei hoher Ligandendichte und neurogene Marker bei niedriger Ligandendichte exprimieren.

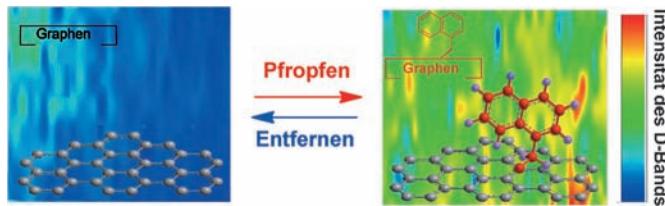
Patientennahe Diagnostik

K. Hsieh, A. S. Patterson, B. S. Ferguson,
K. W. Plaxco, H. T. Soh* **4980–4984**

Rapid, Sensitive, and Quantitative Detection of Pathogenic DNA at the Point of Care through Microfluidic Electrochemical Quantitative Loop-Mediated Isothermal Amplification

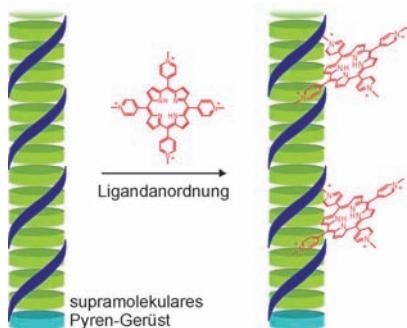
DNA-Detektion: Ein mikrofluidisches elektrochemisches Amplifizierungsverfahren zur schnellen, empfindlichen und quantitativen Detektion von pathogener DNA im patientennahen Bereich wird vorgestellt (siehe Bild). Die DNA-Amplifizierung wurde elektrochemisch in Echtzeit in einem einzigen Mikrofluidikgerät beobachtet, und weniger als 16 Kopien der DNA von Salmonellen konnten in weniger als einer Stunde in einem einstufigen Verfahren detektiert werden.





Eine elektrochemische Kolbe-Oxidation ermöglicht die effiziente quasireversible elektrochemische Anbindung der α -Naphthylmethyl-Gruppe auf Graphen. Mit dieser Methode wird das reversible Engineering der Bandlücke in Graphen

und die Herstellung elektrochemisch entfernbarer organischer dielektrischer Filme erleichtert. Im Bild sind die D-Band-Raman-Karten für beide Systeme zu sehen.

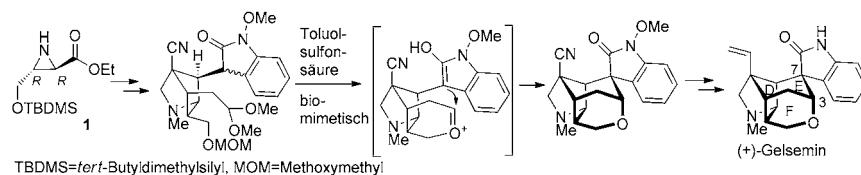


Gut organisiert: DNA-artige supramolekulare Polymere aus kurzen Oligopyrenotiden dienen als helikales Gerüst für die molekulare Anordnung von Liganden (siehe Bild). Das kationische Porphyrin *meso*-Tetrakis(1-methylpyridin-4-yl)-porphyrin wechselt mit den helikalen Polymeren in einer ähnlichen Weise wie mit Poly(dA:dT).

Graphen

S. Sarkar, E. Belyarova,
R. C. Haddon* 4985–4988

Reversible Grafting of α -Naphthylmethyl Radicals to Epitaxial Graphene



Anspruchsvoll: (+)-Gelsemin wurde ausgehend von (*R,R*)-Aziridin **1** in 25 Stufen mit ca. 1% Gesamtausbeute synthetisiert. Die Ringe E und F, das C3-Stereozentrum und das quartäre C7-Stereozentrum wurden gleichzeitig mithilfe einer mehr-

stufigen Eintopf-Enol-Oxonium-Cyclisierung aufgebaut. Die Synthese mit diesem Schlüsselschritt zum Aufbau der Käfigstruktur stützt den vorgeschlagenen Biosyntheseweg der Gelseminfamilie.

Nanotemplate

V. L. Malinovskii, A. L. Nussbaumer,
R. Häner* 4989–4992

Oligopyrenotides: Chiral Nanoscale Templates for Chromophore Assembly



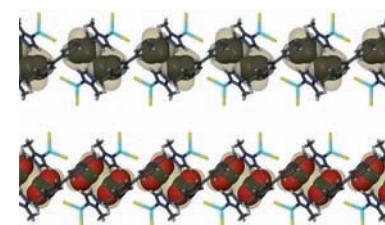
Naturstoffe

X. Zhou, T. Xiao, Y. Iwama,
Y. Qin* 4993–4996

Biomimetic Total Synthesis of
(+)-Gelsemine



Kristallographische Momentaufnahmen eines porösen Materials bei kontrolliert variiertem Gasdruck wurden genutzt, um die schrittweise Aufnahme von Kohlenstoff- und Acetylenmolekülen in diskreten Hohlräumen zu untersuchen. Mit den erhaltenen Daten wurde ein qualitatives statistisch-mechanisches Modell entwickelt, das selbst feinste Details in den experimentellen Gassorptionsisothermen reproduzieren kann.



Flexible Poren

T. Jacobs, G. O. Lloyd, J. Gertenbach,
K. K. Müller-Nedebock, C. Esterhuysen,
L. J. Barbour* 4997–5000

In Situ X-ray Structural Studies of
a Flexible Host Responding to
Incremental Gas Loading



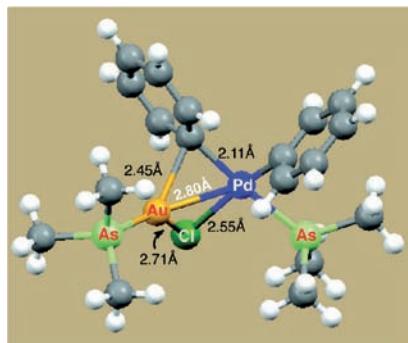
Transmetallierung

M. H. Pérez-Temprano, J. A. Casares,*
Á. R. de Lera, R. Álvarez,*
P. Espinet* **5001–5004**



Strong Metallophilic Interactions in the Palladium Arylation by Gold Aryls

Der zweite Schritt zählt: Die Arylierung von Pd durch Au verläuft über Übergangszustände und Intermediate mit starken metallophilen Au...Pd-Wechselwirkungen (siehe Bild). Allerdings ist der Aryltransfer von $[AuArL]$ nach $[PdArCl_2]$ thermodynamisch ungünstig und findet erst dann statt, wenn sich eine irreversible Ar-Ar-Kupplung in $[PdAr_2L_2]$ anschließt.



Phosphaorganische Chemie

L. H. Davies, B. Stewart, R. W. Harrington,
W. Clegg, L. J. Higham* **5005–5008**



Air-Stable, Highly Fluorescent Primary Phosphanes



Licht ohne Furcht: Ein Zugang zu fluoreszierenden primären Phosphanen (RPH_2), die sowohl im festen Zustand als auch in Chloroformlösung stabil gegen Oxidation an der Luft sind, wird beschrieben. Diese vielseitigen Vorstufen können durch Hydrophosphinierung in Tripod-Liganden überführt werden, mit denen fluoreszierende Übergangsmetallkomplexe zugänglich sind.

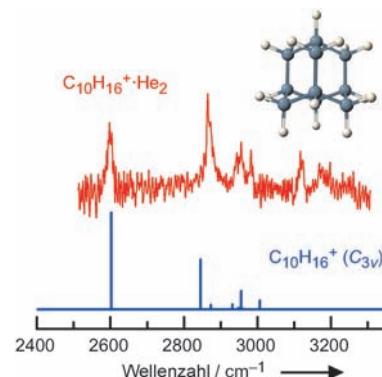


Innen-Rücktitelbild



Innentitelbild

In Schwung gebracht: Das IR-Spektrum des Adamantankations, $C_{10}H_{16}^+$, konnte durch resonante IR-Photodissociationspektroskopie des schwach gebundenen $C_{10}H_{16}^+ \cdot L_n$ -Clusters erhalten werden (siehe Bild). Die Analyse des IR-Spektrums liefert die erste spektroskopische Charakterisierung dieses Cycloalkan-Carbokations in der Gasphase und einen direkten Hinweis auf eine Jahn-Teller-Verzerrung im elektronischen 2A_1 -Grundzustand.



Naturstoffe

F. J. Fañanás,* A. Mendoza, T. Arto,
B. Temelli, F. Rodríguez* **5014–5017**

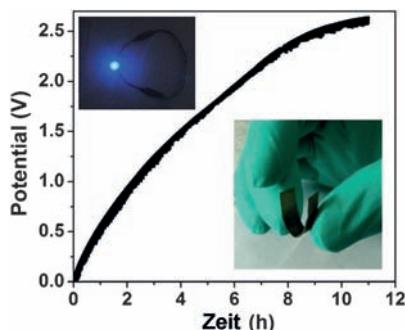


Scalable Total Synthesis of (−)-Berkelic Acid by Using a Protecting-Group-Free Strategy



Nachschub gesichert: Der polycyclische Kern von (−)-Berkelsäure (**1**) wurde in nur einem Schritt aus sehr einfachen Ausgangsverbindungen aufgebaut. Die Totalsynthese von **1** umfasst eine siebenstufige

lineare Sequenz, die ohne Schützungs- und Entschützungsschritte auskommt. Alle Schritte, außer dem letzten, konnten im Gramm-Maßstab durchgeführt werden.

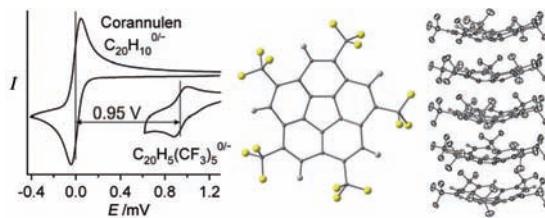


Energiespeicher aus Papier: Papierbasierte, flexible Festkörpersuper kondensatoren wurden erzeugt, die mit einem piezoelektrischen Biegewandler oder einer Solarzelle geladen und durch Betreiben eines Spannungssensors oder einer blau emittierenden Diode entladen werden. Die Kondensatoren können in energieautarken Nanosystemen eingesetzt werden (siehe Bild).

Energieautarke Nanosysteme

L. Y. Yuan, X. Xiao, T. P. Ding, J. W. Zhong, X. H. Zhang, Y. Shen, B. Hu, Y. H. Huang, J. Zhou,* Z. L. Wang* — 5018 – 5022

Paper-Based Supercapacitors for Self-Powered Nanosystems



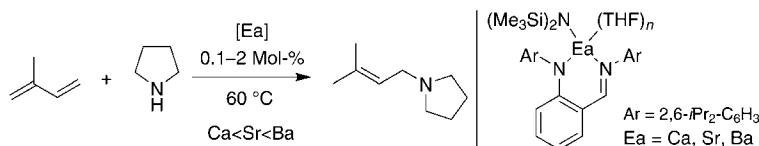
Jede Menge Potential: Ein trifluormethyliertes Corannulen, $C_5\text{-}C_{20}\text{H}_5(\text{CF}_3)_5$, wurde synthetisiert und spektroskopisch sowie röntgenographisch charakterisiert. In der Struktur findet sich eine hochgeordnete Stapelung der Schalen, die für

Corannulene mit acyclischen Substituenten untypisch ist. Die erste Reduktion von $C_5\text{-}C_{20}\text{H}_5(\text{CF}_3)_5$ ist 0.95 V anodisch verschoben; damit handelt es sich um den bislang stärksten Corannulen-basierten Elektronenakzeptor.

Corannulene

I. V. Kuvychko, S. N. Spisak, Y.-S. Chen, A. A. Popov,* M. A. Petrukhina,* S. H. Strauss,* O. V. Boltalina* — 5023 – 5026

A Buckybowl with a Lot of Potential: $C_5\text{-}C_{20}\text{H}_5(\text{CF}_3)_5$



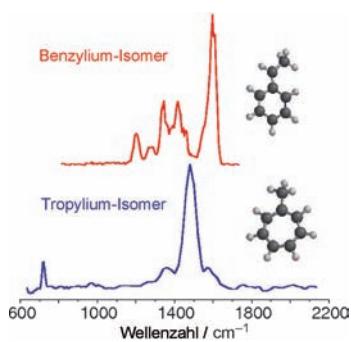
Groß, aber schnell: Neue Erdalkalimetall(Ea)-Amidokomplexe katalysieren die regioselektive intermolekulare Hydroamidierung (siehe Schema) und Hydrophos-

phanierung von Styrol und Isopren. Die katalytische Aktivität steigt linear mit der Größe des Metallzentrums.

Synthesemethoden

B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier,* Y. Sarazin* — 5027 – 5030

When Bigger Is Better: Intermolecular Hydrofunctionalizations of Activated Alkenes Catalyzed by Heteroleptic Alkaline Earth Complexes



Eindeutig verschieden: Untersuchungen mit Infrarot-Mehrphotonendissoziation an Tropylium- und Benzylium-Isomeren des $C_8\text{H}_7^+$ -Ions weisen den Weg, der zur Beseitigung der seit langem bestehenden Dichotomie in der Carbokationen-Chemie führt (siehe Bild).

Aromatische Kationen

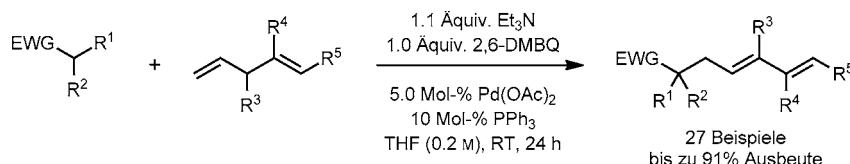
B. Chiavarino, M. E. Crestoni, O. Dopfer, P. Maitre, S. Fornarini* — 5031 – 5033

Benzylium versus Tropylium Ion Dichotomy: Vibrational Spectroscopy of Gaseous $C_8\text{H}_7^+$ Ions



C–H-Aktivierung

B. M. Trost,* M. M. Hansmann,
D. A. Thaisrivongs ————— 5034–5037



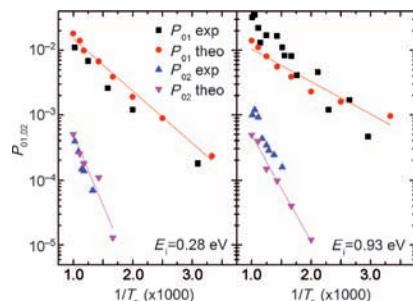
(*) Palladium-Catalyzed Alkylation of 1,4-Dienes by C–H Activation

Aktiviert: Die Titelreaktion verläuft mit einer hohen Bandbreite an Nucleophilen und 1,4-Dienen unter milden Bedingungen und bietet direkten Zugang zu 1,3-Dien-Produkten mit hoher Regio- und

Stereokontrolle (siehe Schema; 2,6-DMBQ = 2,6-Dimethylbenzochinon). Dies ist die erste katalytische allylische Alkylierung, die in Abwesenheit von Sulfoxidliganden stattfindet.

Oberflächenchemie

R. Cooper, C. Bartels, A. Kandratsenka,
I. Rahinov, N. Shenvi, K. Golibrzuch, Z. Li,
D. J. Auerbach, J. C. Tully,
A. M. Wodtke* ————— 5038–5042

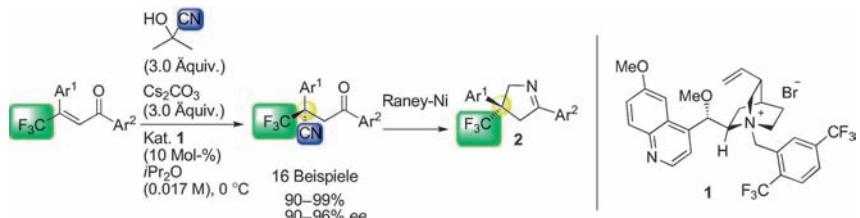


(*) Multiquantum Vibrational Excitation of NO Scattered from Au(111): Quantitative Comparison of Benchmark Data to Ab Initio Theories of Nonadiabatic Molecule–Surface Interactions

Absolute Wahrscheinlichkeiten für die Schwingungsanregung von an einer Au(111)-Oberfläche gestreuten NO($\nu=0 \rightarrow 1,2$)-Molekülen wurden gemessen. Die Messungen wurden mit Berechnungen, die auf Ab-initio-Theorien zur Beschreibung der elektronisch nichtadiabatischen Wechselwirkungen zwischen Molekül und Oberfläche beruhen, verglichen. Theorie und Experiment stimmten gut überein (siehe Bild; T_s = Oberflächentemperatur, P = Anregungswahrscheinlichkeit und E = Stoßenergie).

Organokatalyse

H. Kawai, S. Okusu, E. Tokunaga, H. Sato,
M. Shiro, N. Shibata* ————— 5043–5046



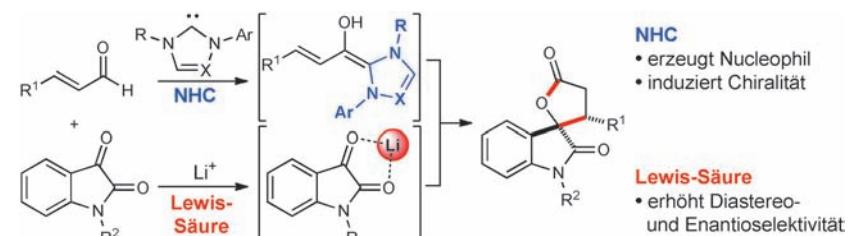
(*) Organocatalytic Asymmetric Synthesis of Trifluoromethyl-substituted Diarylpyrrolines: Enantioselective Conjugate Cyanation of β -Aryl- β -trifluoromethyl-disubstituted Enones

Feinjustierte Katalyse: Die durch eine China-Alkaloid katalysierte Titelreaktion gelang in hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten und liefert Schlüsselintermediate für das biologisch wichtige

Pyrrolin **2**, das ein trifluormethyliertes quartäres Stereozentrum enthält. Ether-Katalysatoren (**1**) sind in dieser Umwandlung effizienter als die konventionellen Hydroxyspezies.

Asymmetrische Katalyse

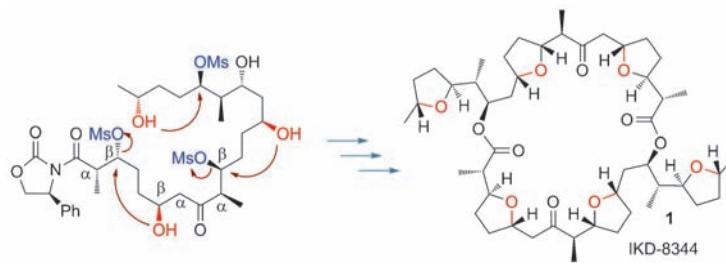
J. Dugal-Tessier, E. A. O'Bryan,
T. B. H. Schroeder, D. T. Cohen,
K. A. Scheidt* ————— 5047–5051



(*) An N-Heterocyclic Carbene/Lewis Acid Strategy for the Stereoselective Synthesis of Spirooxindole Lactones

Durch kooperative Katalyse gelingt die enantioselektive formale [3+2]-Addition von α,β -ungesättigten Aldehyden an Isatin. Diese Homoenolatcyclisierungen von β -Arylenalen mit einem N-hetero-

cyclischen Carben (NHC) als Katalysator ergeben erst bei Zusatz von Lithiumchlorid hohe Enantioselektivitäten. Als Anwendungsbeispiel wird die Totalsynthese von Maremycin B vorgestellt.



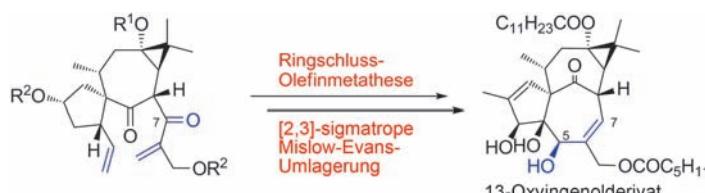
Naturstoffsynthese

Y. Zou, Y. Wu* ————— 5052–5055

Three Rings in One Step: A Quick Approach to IKD-8344

Eine hocheffiziente enantioselektive Totalsynthese des natürlich vorkommenden Antibiotikums IKD-8344 wird über eine konvergente Route erreicht. Diese Route umfasst die sonst unmögliche gleichzeitige Bildung dreier THF-Ringe aus

einem linearen Polyketid durch intramolekulare O-Alkylierungen von Mesylaten in Konkurrenz zu normalerweise einfachen β -Eliminierungen und/oder α -Racemisierungen (siehe Schema, Ms = Methansulfonyl).



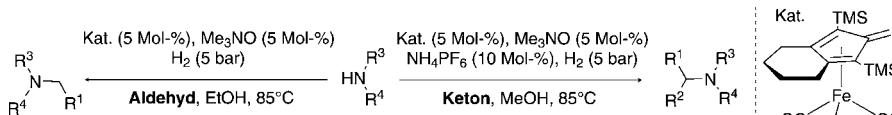
Naturstoffsynthese

T. Ohyoshi, S. Funakubo, Y. Miyazawa, K. Niida, I. Hayakawa, H. Kigoshi* ————— 5056–5059

Total Synthesis of (−)-13-Oxyingenol and its Natural Derivative

Ringfunktionalisierung: Die Totalsynthese eines natürlichen Derivats von (−)-13-Oxyingenol, einem wirksamen Anti-HIV-Diterpenoid, wird beschrieben. Die Schlüsselschritte der Synthese umfassen eine Ringschluss-Olefinmetathese und eine [2,3]-sigmatrope Mislow-Evans-

Umlagerung. Diese Synthese eröffnet den Zugang zu (−)-13-Oxyingenol und seinen natürlichen Derivaten in 21 Stufen aus einem synthetischen Intermediat, das bereits von Kigoshi und Mitarbeitern hergestellt wurde.



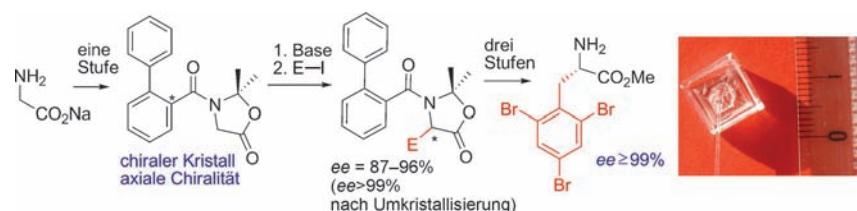
Reduktive Aminierung

A. Pagnoux-Ozherelyeva, N. Pannetier, M. D. Mbaye, S. Gaillard, J.-L. Renaud* ————— 5060–5064

Knölker's Iron Complex: An Efficient In Situ Generated Catalyst for Reductive Amination of Alkyl Aldehydes and Amines

Eine aminierte Serie: Eine wohldefinierte Eisen-katalysierte reduktive Aminierung von Aldehyden und Ketonen mit aliphatischen Aminen in Gegenwart von molekularem Wasserstoff wird beschrieben. Eine

breite Serie von Alkylketonen und -aldehyden wurde unter milden Reaktionsbedingungen in guten Ausbeuten umgesetzt.



Synthesemethoden

T. T. Mai, M. Branca, D. Gori, R. Guillot, C. Kouklovsky, V. Alezra* ————— 5065–5068

Absolute Asymmetric Synthesis of Tertiary α -Amino Acids

Gefroren: Die spontane Kristallisation einer achiralen Verbindung in chiraler Konformation wird als Chiralitäts-ursprung in einer absoluten asymmetrischen Synthese tertärer Aminosäuren genutzt. Die dynamische axiale Chiralität

tertiärer aromatischer Amide wird im Kristall (siehe Bild) eingefroren und führt zur stereoselektiven Deprotonierung/Alkylierung (siehe Schema). α -Aminosäuren werden so mit bis zu 96% ee synthetisiert.

Koordinationschemie

T.-P. Lin, I.-S. Ke,
F. P. Gabbaï* **5069 – 5072**

█ σ-Accepting Properties of
a Chlorobismuthine Ligand



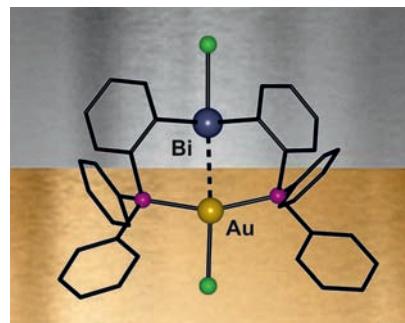
BiZness as usual? Nicht ganz! Das Bismutatom im dreizähnigen Diphosphanyl-bismutin ($(\text{o}-(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BiCl}$) fungiert als Z- statt als L-Ligand, wenn es sich in der Koordinationssphäre eines späten Übergangsmetalls wie Gold befindet. Dieses

Akzeptorverhalten wird durch die Disphenoid-Koordinationsgeometrie und durch theoretische Studien gestützt, nach denen eine $\text{Au} \rightarrow \text{Bi}$ -Wechselwirkung vorliegt.

Metallophile Wechselwirkungen

C. Tschersich, C. Limberg,* S. Roggan,
C. Herwig, N. Ernsting, S. Kovalenko,
S. Mebs **5073 – 5077**

█ Gold- und Platin-Bismut-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen vermittelt durch einen ambiphilen PBiP-Pinzettenliganden



Edelmetalle treffen auf Schwergewicht:
Ein neuer Pinzettlenligand bringt Bismut mit Gold und Platin zusammen, sodass metallophile Wechselwirkungen ausgebildet werden. DFT-Rechnungen zufolge werden diese von Metall → Bismut-Beiträgen dominiert.

DOI: 10.1002/ange.201202620

Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. der 125. Jahrgang steht vor der Tür! Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorrufen: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Mit einem auf Photopapier gedruckten Bild von Ferdinand Fischer beginnt das am 10. Mai 1912 erschienene Heft. Grund ist dessen 70. Geburtstag am 13. Mai, zu dem der Verein deutscher Chemiker als einer der Ersten gratulieren wollte, denn Ferdinand Fischer verdankt er letztlich seine Gründung, wie in der anschließenden Würdigung zu lesen ist. Und auch für die *Angewandte Chemie* ist Fischer historisch wichtig: Er redigierte sie von ihrer Gründung als *Zeitschrift für angewandte Chemie* bis 1899.

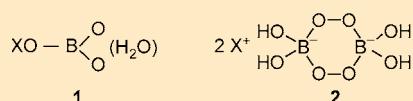
Welche Variante der Herstellung von Perborat – wegen seiner Bleichwirkung früher ein wesentlicher Bestandteil von Waschmitteln, der heute allerdings meist durch Percarbonat ersetzt ist – die beste Sauerstoffausbeute (definiert als „das

Verhältnis des als Wasserstoffsperoxyd oder Natriumsperoxyd angewandten aktiven Sauerstoffs zu dem als Perborat erhaltenen aktiven Sauerstoff“) liefert, untersuchten E. Bosshard und K. Zwicky.

[Lesen Sie mehr in Heft 19/1912](#)

Perborate sind auch das Thema des ersten Beitrags im Folgeheft, in dem sich E. Bosshard und K. Zwicky mit deren Konstitution befassen. Aus ihren Versuchen und der Tatsache, dass die Perboräsäure eine einbasige Säure ist, leiteten sie die Formel **1** ab. Heute weiß man,

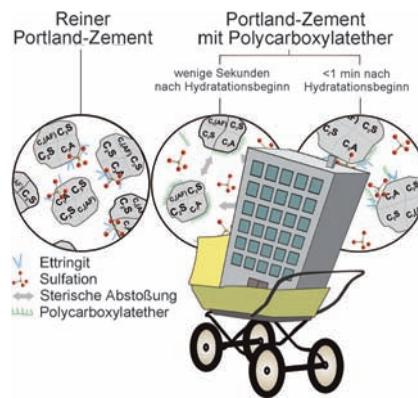
dass die richtige Formel für den Festkörper **2** ist.



Mit „Nachdem nunmehr beide Parteien mehrfach zum Wort gekommen sind, schließen wir die Debatte, bis erheblich neues Material beigebracht wird.“ beendet die Redaktion eine Auseinandersetzung zwischen V. Hassreiter und K. Voigt über die Genauigkeit einer Schnellmethode für die Zinkbestimmung.

[Lesen Sie mehr in Heft 20/1912](#)

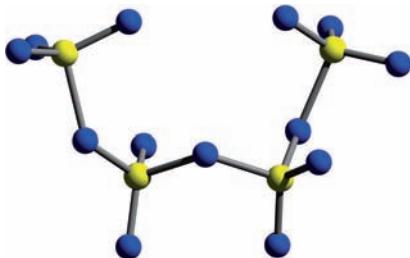
Höchst dynamische Hydratationsprozesse in den ersten Sekunden bei der Entstehung eines Bauwerkes lassen sich mithilfe von Synchrotron-Röntgenbeugung mit einer sehr hohen Zeitauflösung nachverfolgen. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Beeinflussung der Bildung erster kristalliner Hydratationsprodukte während des Frühstadiums der Zementhydratation.



Kristallisationsprozesse

M.-C. Schlegel, A. Sarfraz, U. Müller, U. Panne, F. Emmerling* — **5078–5081**

Erste Sekunden im Leben eines Bauwerkes – In-situ-Synchrotron-Röntgenbeugungsuntersuchungen der Zementhydratation mit Millisekunden-Auflösung



Vereinigte Sulfate: Das einzigartige Tetrasulfat-Anion $S_4O_{13}^{2-}$ konnte in der Struktur von $(NO_2)_2[S_4O_{13}]$ beobachtet werden, die sich in der Reaktion von N_2O_5 mit SO_3 bildet. Theoretische Untersuchungen zeigen, dass das Anion ein stabiles Mitglied der Polysulfatfamilie $[S_nO_{3n+1}]^{2-}$ ist, die bis zu $n=11$ untersucht wurde.

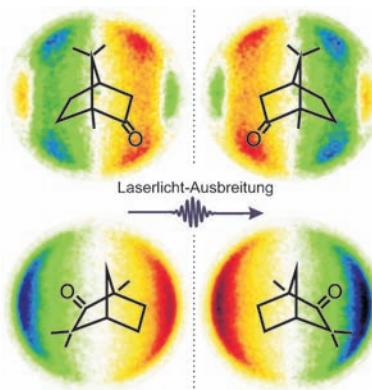
Polysulfate

C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder* — **5082–5085**

Das Tetrasulfat-Anion $[S_4O_{13}]^{2-}$



Schnelle und hoch empfindliche chirale Erkennung: Ein Zirkulardichroismus-Effekt im Bereich von $\pm 10\%$ an zufällig orientierten chiralen Molekülen in der Gasphase stammt aus Abbildungen von Photoelektronen-Winkelverteilungen (siehe Bild), die über resonanzverstärkte Multiphoton-Ionisation erzeugt wurden. Bisher konnte der Effekt nur an Synchrotronanlagen beobachtet werden, doch nun gelingt dies auch unter Verwendung eines kompakten Lasersystems.



Chiralität

C. Lux, M. Wollenhaupt, T. Bolze, Q. Liang, J. Köhler, C. Sarpe, T. Baumert* — **5086–5090**

Zirkulardichroismus in den Photoelektronen-Winkelverteilungen von Campher und Fenchon aus der Multiphotonenionisation mit Femtosekunden-Laserpulsen



Titelbild

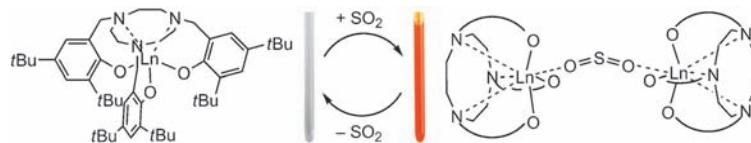


Reversible SO₂-Koordination

P. Benndorf, S. Schmitt, R. Köppe,
P. Oña-Burgos, A. Scheurer, K. Meyer,
P. W. Roesky* **5091 – 5095**



Aufnahme von gasförmigem SO₂ in
kelchartige Lanthanoidkomplexe – ein
unerwarteter Koordinationsmodus von
SO₂ in der f-Element-Chemie



Ganz hin und weg: Es wurden die ersten molekularen Komplexe der Lanthanoide (Ln = Sm, Eu) hergestellt, in denen gasförmiges SO₂ reversibel koordiniert ist. Mit der Bindung und Freisetzung des SO₂,

wechseln die Farben der Komplexe reversibel (siehe Schema). Die Strukturen der SO₂-verbrückten Verbindungen wurden sowohl in Lösung als auch im Festkörper bestätigt.



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



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

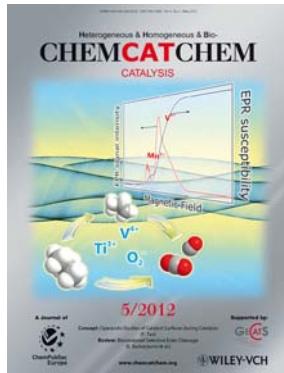
Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten **4856 – 4858**

Vorschau **5098**

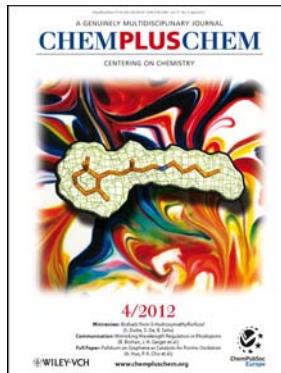
Weitere Informationen zu:



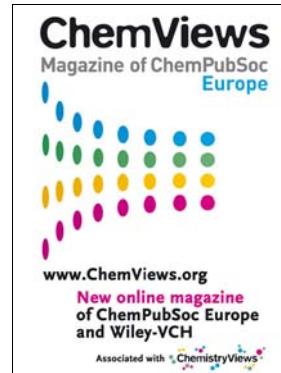
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org