



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

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

T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer, D. A. Plattner, A. Steffani,
I. Krossing*
**Endlich positiv: $[P_9]^+[Al(OR^f)_4]^-$, das erste Salz eines reinen
Phosphor Kations**

R. Liu, G. Yuan, C. L. Joe, T. E. Lightburn, K. L. Tan,* D. Wang*
**Silicon Nanowires as Photoelectrodes for Carbon Dioxide
Fixation**

F. P. C. Binder, K. Lemme, R. C. Preston, B. Ernst*
Sialyl Lewis^x: A "Pre-organized Water Oligomer"?

L. M. H. Lai, I. Y. Goon, K. Chuah, M. Lim, F. Braet, R. Amal,
J. J. Gooding*
**Biochemical Resistor: An Ultrasensitive Biosensor for Small
Organic Molecules**

W. Chaladaj, M. Corbet, A. Fürstner*
**Total Synthesis of Neurymenolide A Based on a New
Gold-Catalyzed Synthesis of 4-Hydroxy-2-pyrones**

H. V. Patten, L. A. Hutton, K. E. Meadows, J. G. Iacobini,
D. Battistel, K. McKelvey, A. W. Colburn, M. E. Newton,
J. V. Macpherson,* P. R. Unwin*
**Electrochemical Mapping Reveals Direct Correlation between
Heterogeneous Electron Transfer Kinetics and Local Density of
States in Diamond Electrodes**

Autoren-Profile



„Wenn ich ein Tier wäre, wäre ich ein weißer Stier.
Mein Motto ist, mein Schicksal anzunehmen.“
Dies und mehr von und über Akio Baba finden Sie auf
Seite 6146.

Akio Baba _____ 6146

Nachrufe



D. Wayne Goodman (1945–2012)

C. T. Campbell, J. T. Yates, Jr.,
H.-J. Freund _____ 6147 – 6148

Bücher

Dendrimers

Anne-Marie Caminade, Cédric-Olivier
Turrin, Régis Laurent, Armelle Ouali,
Béatrice Delavaux-Nicot

rezensiert von M. Kostiainen _____ 6149

Designing Dendrimers

Sebastiano Campagna, Paula Ceroni,
Fausto Puntoniero

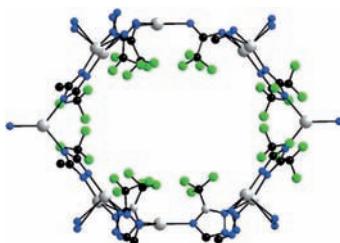
rezensiert von D. K. Smith _____ 6150

Highlights

Metall-organische Gerüste

C. Serre* 6152–6154

Superhydrophobie in hoch fluorierten porösen Metall-organischen Gerüsten



Wasserscheue MOFs: Hoch fluorierte poröse Metall-organische Gerüste (MOFs; siehe Beispiel im Bild – Ag hellgrau, N blau, C schwarz, F grün) mit überragenden hydrophoben Eigenschaften können möglicherweise als neue superhydrophobe Adsorbentien für Trennungen in wässriger Phase verwendet werden.

Essays

Koordinationschemie

H. Werner* 6156–6162

60 Jahre (und mehr) Ferrocen: Die Entdeckung und Wiederentdeckung der Sandwichkomplexe



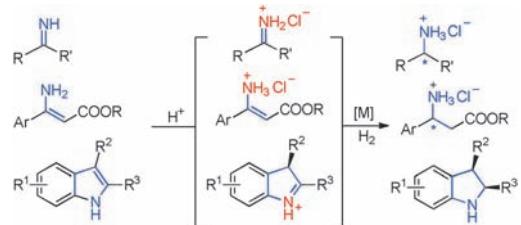
„**Irrungen, Wirrungen**“: Mit diesem Romanstitel Theodor Fontanes könnte man die Geschichte der Entdeckung und Wiederentdeckung der Sandwichkomplexe, für die das durch Zufall gefundene Ferrocen als Prototyp steht, beschreiben. Der mit aller Schärfe in den 1950er Jahren geführte Konkurrenzkampf der beiden wichtigsten Protagonisten E. O. Fischer und G. Wilkinson, die sich erst nach der Nobelpreisverleihung (sogar tänzerisch) wieder versöhnten, trug entscheidend zu der von R. S. Nyholm so genannten „Renaissance der anorganischen Chemie“ bei.

Kurzaufsätze

Asymmetrische Katalyse

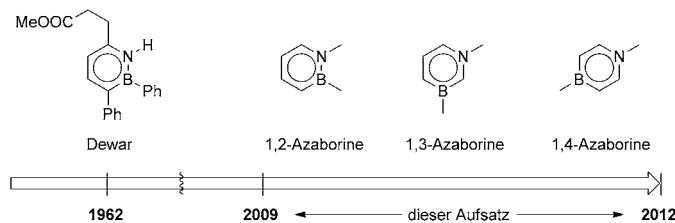
Z. K. Yu,* W. W. Jin,
Q. B. Jiang 6164–6177

Brønsted-Säure-Aktivierung bei der übergangsmetallkatalysierten asymmetrischen Hydrierung
N-ungeschützter Imine, Enamine und N-Heteroarene



Schutzloser Stickstoff: Die asymmetrische Hydrierung der Titelverbindungen wurde mithilfe von Brønsted-Säure-Aktivatoren durch Übergangsmetallkatalyse realisiert (siehe Schema). Die Aktivierung der Lewis-basischen Verbindungen durch

Protonierung oder H-Brückenbildung mit einer Brønsted-Säure führt zu einer hoch enantioselektiven Hydrierung und eröffnet so einen effizienten, atomökonomischen Zugang zu den jeweiligen chiralen Aminen.

Aufsätze

Bor steigt in den Ring: Azaborinstrukturen, die auf der BN/CC-Isosterie in Arenen beruhen, erweitern die Auswahl an chemischen Verbindungen für die biomedizinische Forschung und die Materialwissenschaften. Als Würdigung der ersten

Synthese eines monocyclischen 1,2-Azaborins vor 50 Jahren durch Dewar fasst dieser Aufsatz die jüngsten Fortschritte in der Synthese und Charakterisierung von Bor-Stickstoff-Heteroarenen zusammen.

B,N-Heteroarene

P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz,
S.-Y. Liu* **6178–6197**

Jüngste Fortschritte in der Azaborin-Chemie

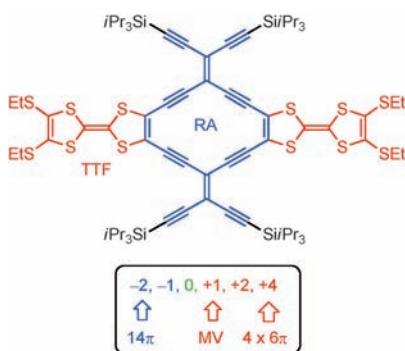
Rücktitelbild**Zuschriften**

Durch thermische Eliminierung von Lactambrücken über die Retro-Diels-Alder-Reaktion einer löslichen Acenvorstufe konnte ein neuartiges, stabiles 6,8,10,17,19,21-Hexaphenyl-1,2,2,4,5,11,12,15,16-tetrabenzononatwistacene synthetisiert werden. Eine Analyse des kristallinen grünen Nonatwistacens ergab eine Verdrillung der Moleküle um 25.44° im Festkörper.

**Oligotwistacene**

J. Xiao, H. M. Duong, Y. Liu, W. Shi, L. Ji, G. Li, S. Li, X.-W. Liu, J. Ma, F. Wudl,* Q. Zhang* **6198–6202**

Synthesis and Structure Characterization of a Stable Nonatwistacene

Frontispiz

Mannigfache Zustände: Durch Anbringen zweier Tetrathiafulvalen(TTF)-Einheiten an einem expandierten Radiaannulen(RA)-Kern erhält man ein Molekül, das in mehreren Redoxzuständen mit charakteristischen UV/Vis/IR-Absorptionsen existieren kann. Ein niederenergetischer Intervalenzübergang belegt, dass das Radikalkation gemischte Valenzzustände (MV) aufweist.

Annulene

K. Lincke, A. Floor Frellsen, C. R. Parker, A. D. Bond, O. Hammerich, M. Brøndsted Nielsen* **6203–6206**

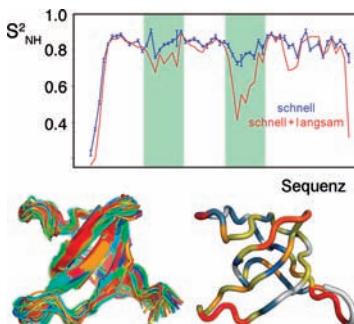
A Tetrathiafulvalene-Functionalized Radiaannulene with Multiple Redox States

Innentitelbild

Proteinodynamik

L. Salmon, L. Pierce, A. Grimm,
J.-L. Ortega Roldan, L. Mollica,
M. R. Jensen, N. van Nuland,
P. R. L. Markwick, J. A. McCammon,
M. Blackledge* **6207–6210**

 Multi-Timescale Conformational Dynamics of the SH3 Domain of CD2-Associated Protein using NMR Spectroscopy and Accelerated Molecular Dynamics



Ein ausgedehnter Satz von experimentellen dipolaren Restkopplungen (RDCs) wurde genutzt, um das Konformationsverhalten der SH3-Domäne des CD2-assoziierten Proteins zu bestimmen. Analytische Beschreibungen der lokalen Dynamiken wurden mit beschränkungsfreien Moleküldynamiksimulatoren verglichen, was zu einer konvergenten Beschreibung der konformativen Fluktuationen auf Piko- bis Millisekundenzeitskalen führt.

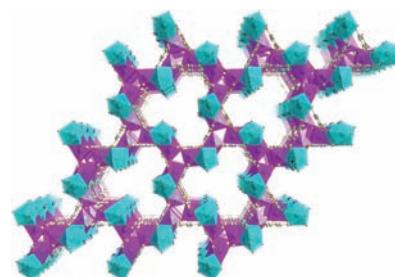
Innen-Rücktitelbild

Koordinationspolymere

M. L. Foo, S. Horike, Y. Inubushi,
S. Kitagawa* **6211–6215**

 An Alkaline Earth I^3O^0 Porous Coordination Polymer:
[Ba₂TMA(NO₃) (DMF)]

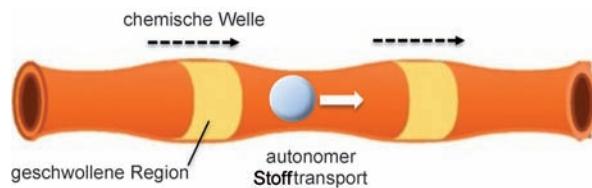
Ein Netz für CO₂: [Ba₂TMA(NO₃) (DMF)] (DMF = Dimethylformamid, H₃TMA = Trimessinsäure), ein poröses I^3O^0 -Koordinationspolymer aus Hauptgruppenelementen, ist in allen drei Dimensionen über Barium-Sauerstoff-Barium-Brücken verknüpft, die thermische Stabilität verleihen. Sauerstoffatome ragen in die eindimensionalen Kanäle der Gerüststruktur, die Kohlendioxid unter Durchströmungsbedingungen bei 273 K von Methan trennen kann.



Biomimetische Gele

Y. Shiraki, R. Yoshida* **6216–6220**

 Autonomous Intestine-Like Motion of Tubular Self-Oscillating Gel



Total tubulär! Ein röhrenförmiges, selbstoszillierendes Gel wandelt die chemische Energie der Belousov-Zhabotinsky(BZ)-Reaktion in mechanisches Schwellen und Abschwellen des Gels um (siehe Bild). Es zeigt peristaltische Bewe-

gung ähnlich wie ein Wurm unter Wanderung der chemischen Welle. In der Gelröhre wird ein Bläschen autonom durch die peristaltische Pumpbewegung transportiert.

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte Fest-Symposium

125 JAHRE Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Dienstag, den 12. März 2013

Henry-Ford-Bau / FU Berlin*

Redner



Carolyn R.
Bertozzi



François
Diederich



Alois
Fürstner



Roald Hoffmann
(Nobelpreis 1981)



Susumu
Kitagawa



Jean-Marie Lehn
(Nobelpreis 1987)



E.W. „Bert“
Meijer



Frank
Schirrmacher
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert
Schlägl



George M.
Whitesides



Ahmed Zewail
(Nobelpreis 1999)

Weitere Informationen:



* Die Chemiedozententagung 2013 findet am 11. und 13. März 2013 an gleicher Stelle statt.

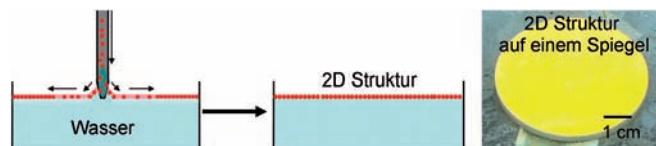


WILEY-VCH

Polymere

J. T. Zhang, L. Wang, D. N. Lamont,
S. S. Velankar, S. A. Asher* – **6221–6224**

Fabrication of Large-Area Two-Dimensional Colloidal Crystals



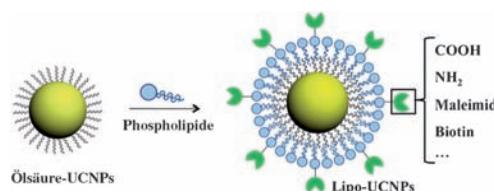
Nanopartikelbeschichtung: Eine Suspension kolloidaler Partikel in einer Wasser-Propanol-Lösung wurde auf eine Wasseroberfläche gesichtetet, wo sich die Partikel in geordnete zweidimensionale Strukturen ($> 280 \text{ cm}^2$) organisierten. Diese

Strukturen wurden auf andere Trägermaterialien aufgebracht (siehe Bild) und in einen Chitosan-Hydrogel-Film, der zum visuellen pH-Nachweis verwendet wurde, eingebettet.

Bildgebungsagentien

L. Li, R. Zhang, L. Yin, K. Zheng, W. Qin,
P. R. Selvin, Y. Lu* — **6225–6229**

Biomimetic Surface Engineering of Lanthanide-Doped Upconversion Nanoparticles as Versatile Bioprobes



Mantel aus Lipiden: Funktionalisierbare aufkonvertierende Nanopartikel (UCNPs), die in Wasser dispergierbar sind, wurden für die selektive Bildgebung lebender Krebszellen synthetisiert. Die UCNPs-Oberfläche wird mit einer Monoschicht

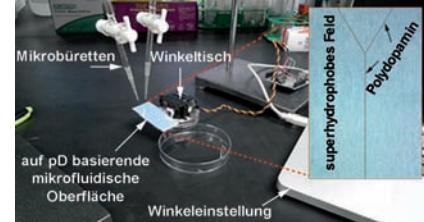
aus Phospholipiden bedeckt, die verschiedene funktionelle Gruppen enthalten (siehe Bild) und so die Konjugation von Molekülen ermöglichen, z. B. für bioinspirierte Nanoanordnungen, Biosensoren und biomedizinische Anwendungen.

Mikrofluidik

I. You, S. M. Kang, S. Lee, Y. O. Cho,
J. B. Kim, S. B. Lee, Y. S. Nam,*
H. Lee* — **6230–6234**

Polydopamine Microfluidic System toward a Two-Dimensional, Gravity-Driven Mixing Device

Vorgegebener Weg: Ein auf Polydopamin (pD) basierendes pumpenfreies zweidimensionales Mikrofluidik-System wird energieeffizient durch Schwerkraft betrieben (siehe Bild). Das System besteht aus Polydopamin-Mikrostrukturen auf nanostrukturierten, superhydrophoben Oberflächen von anodisiertem Aluminiumoxid (AAO), auf denen sich Flüssigkeitstropfen entlang der mikrostrukturierten Polydopamin-Bahnen bewegen.

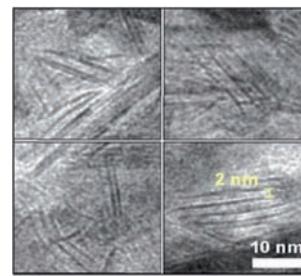


Heterogene Katalyse

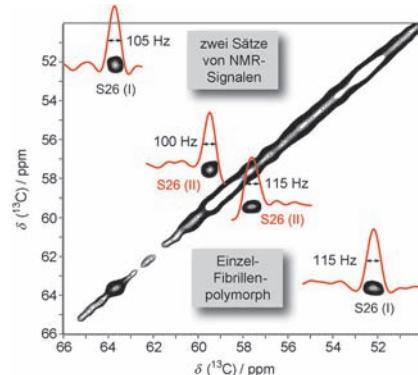
W.-F. Chen, K. Sasaki,* C. Ma,
A. I. Frenkel, N. Marinkovic,
J. T. Muckerman, Y. Zhu,
R. R. Adzic — **6235–6239**

Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Non-Noble Metal Nickel–Molybdenum Nitride Nanosheets

Nicht edel, aber dennoch effektiv: Eine neue Klasse heterogener Elektrokatalysatoren, die aus kostengünstigen Komponenten bestehen, wurde zur Erzeugung von Wasserstoff entwickelt. Der auf Kohlenstoff immobilisierte Nickel-Molybdän-Katalysator, NiMoN_x (siehe Bild), weist eine nanoskopische Schichtstruktur mit leichtem Zugang zu den reaktiven Zentren auf.



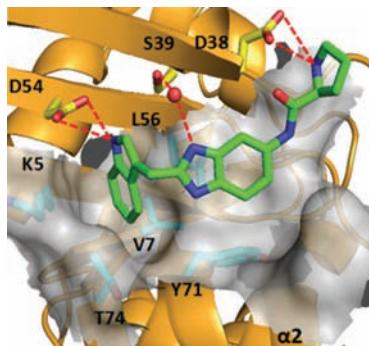
Fibrillen von rekombinant erzeugten Amyloid- β -Peptiden (A β s; Reste 1–40) liefern gut aufgelöste Festkörper-NMR-Spektren. Dabei wurden zwei Signalsätze für die Reste 12–40 und 21–38 der A β -Primärsequenz beobachtet (siehe Bild). Nach einer statistischen Analyse von Elektronenmikroskopiedaten besteht sie aus einem einzigen A β -Polymorph, was dafür spricht, dass diese A β -Fibrille aus einem asymmetrischen Dimer aufgebaut ist.



Amyloid- β -Peptide

J. M. Lopez del Amo, M. Schmidt, U. Fink, M. Dasari, M. Fändrich, B. Reif* **6240–6243**

An Asymmetric Dimer as the Basic Subunit in Alzheimer's Disease Amyloid β Fibrils



Fragmentsuche: Liganden, die an die GTPase K-Ras binden und die Aktivität des Nukleotidaustauschfaktors Sos verändern, wurden mit einem fragmentbasierten Screening unter Verwendung von NMR-Spektroskopie gefunden. Strukturdaten zeigen, wie die von den Fragmenten abgeleiteten Treffer an den K-Ras-Guanosindiphosphat-Komplex binden (siehe Bild), und liefern einen Ausgangspunkt für die Entwicklung von Wirkstoffen, die K-Ras-Aktivierung und -Signalisierung beeinflussen.

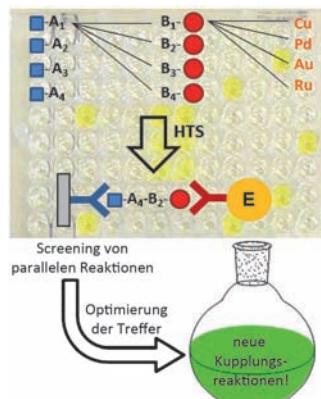
Fragmentbasiertes Screening

Q. Sun, J. P. Burke, J. Phan, M. C. Burns, E. T. Olejniczak, A. G. Waterson, T. Lee, O. W. Rossanese, S. W. Fesik* **6244–6247**

Discovery of Small Molecules that Bind to K-Ras and Inhibit Sos-Mediated Activation



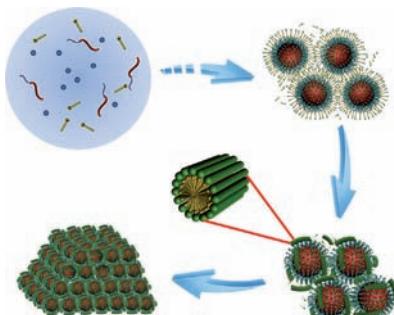
Mithilfe einer Immunassaytechnik, die jede Art von Kreuzkupplung verfolgen kann, wurde ein großer Satz zufälliger Reaktionsbedingungen systematisch und schnell evaluiert. Der Ansatz führte zur Entdeckung zweier neuer Kupfer-vermittelter Reaktionen: einer Desulfurierung von Thioharnstoffen zu Isoharnstoffen und einer Cyclisierung von Alkinen mit N-Hydroxythioharnstoffen zu Thiazolen.



Hochdurchsatz-Screening

J. Quinton, S. Kolodych, M. Chaumonet, V. Bevilacqua, M.-C. Nevers, H. Volland, S. Gabillet, P. Thuéry, C. Crémillon, F. Taran* **6248–6252**

Reaction Discovery by Using a Sandwich Immunoassay



Zwei Template: Geordnetes Siliciumdioxid mit zweierlei Mesoporen entsteht durch die verdampfungsinduzierte schrittweise Aggregation einer sauren THF/H₂O-Lösung von Tetraethylorthosilicat in Gegenwart von zwei Templayen: einem ungeladenen Blockcopolymer PEO-*b*-PMMA (rote Kugeln) und kationischen Alkyltrimethylammoniumbromid-Tensiden (gelbe Stäbchen).

Mesoporöse Materialien

J. Wei, Q. Yue, Z. K. Sun, Y. H. Deng,* D. Y. Zhao* **6253–6257**

Synthesis of Dual-Mesoporous Silica Using Non-Ionic Diblock Copolymer and Cationic Surfactant as Co-Templates



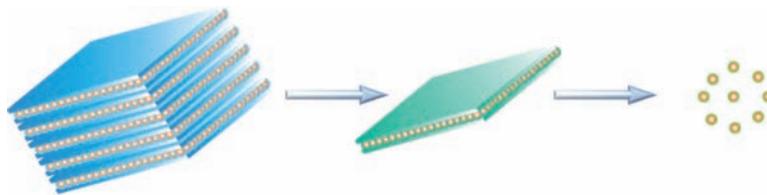
Nanocluster

Y. Wang, Y. H. Liu, Y. Zhang, F. Wang,
P. J. Kowalski, H. W. Rohrs, R. A. Loomis,
M. L. Gross, W. E. Buhro* — **6258–6261**



Isolation of the Magic-Size CdSe Nanoclusters $[(\text{CdSe})_{13}(n\text{-octylamine})_{13}]$ and $[(\text{CdSe})_{13}(\text{ooleyamine})_{13}]$

Reine Magie: CdSe-Nanocluster mit magischer Größe wurden bislang nur als Mischungen erhalten. Zwei ligierte Formen von $(\text{CdSe})_{13}$ wurden nun durch Exfoliation doppellagiger Nanocluster-*n*-Octylamin-Aggregate mit nachfolgender Freisetzung von $[(\text{CdSe})_{13}(n\text{-Octylamin})_{13}]$ - oder frei löslichen $[(\text{CdSe})_{13}(\text{Ooleyamin})_{13}]$ -Nanoclustern durch Ligandenaustausch isoliert.

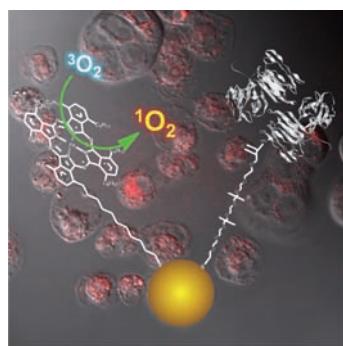


Photosensibilisatoren

G. Obaid, I. Chambrier, M. J. Cook,
D. A. Russell* — **6262–6266**



Targeting the Oncofetal Thomsen–Friedenreich Disaccharide Using Jacalin-PEG Phthalocyanine Gold Nanoparticles for Photodynamic Cancer Therapy



Lichtempfindlich: Eine gezielte photodynamische Therapie gelingt mithilfe zweifach modifizierter Au-Nanopartikel. Die Partikel tragen eine gemischte Monoschicht aus einem Zink-Phthalocyanin-Photosensibilisator, der cytotoxischen Singulett-Sauerstoff produziert, und thiolfunktionalisiertem Polyethylenglycol mit gebundenem Lektin Jacalin, das an das Thomsen-Friedenreich-Disaccharid-Antigen auf der Oberfläche von Krebszellen bindet.

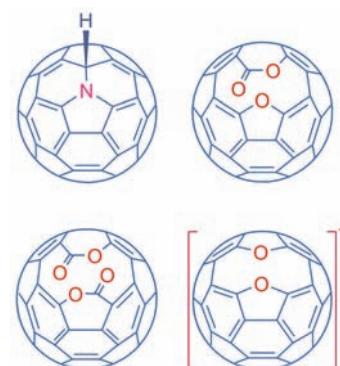
Heterofullerene

N. N. Xin, H. Huang, J. X. Zhang,
Z. F. Dai, L. B. Gan* — **6267–6270**



Fullerene Doping: Preparation of Azafullerene C_{59}NH and Oxafullerooids C_{59}O_3 and C_{60}O_4

Fullerenoberflächen im Wandel: Der Austausch eines Kohlenstoffatoms im Fullerenkäfig gegen ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom gelingt unter Beteiligung von Fullerperoxid. Auf ähnliche Weise sind Oxafulleroide zugänglich, in denen mehrere Sauerstoffatome in das Käfiggerüst eingefügt sind. Das Dioxafulleren C_{58}O_2 wurde unter MALDI-TOF-Bedingungen selektiv in der Gasphase erzeugt.

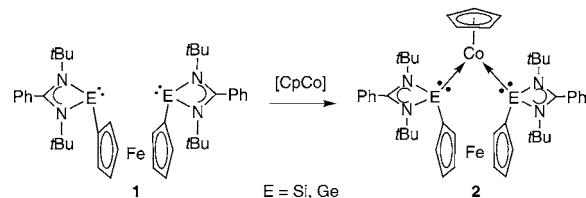


Chelatliganden

W. Wang, S. Inoue,* S. Enthaler,*
M. Driess* — **6271–6275**



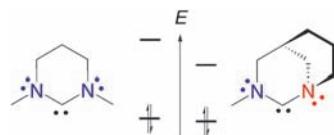
Bis(silylenyl)- and Bis(germylenyl)-Substituted Ferrocenes: Synthesis, Structure, and Catalytic Applications of Bidentate Silicon(II)–Cobalt Complexes



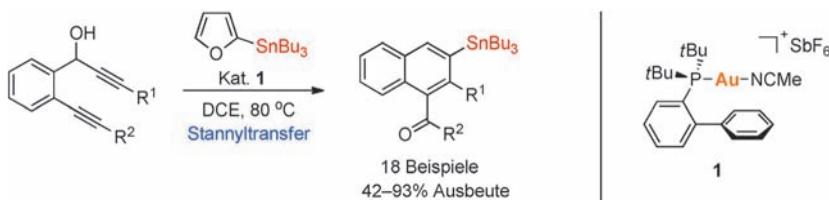
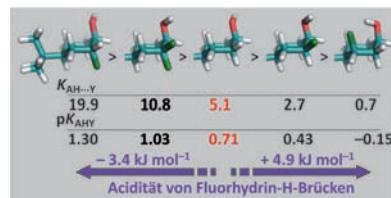
Starker Biss: Die Si^{II}- bzw. Ge^{II}-Zentren in den Ferrocen-haltigen Bis(silylenyl)- und Bis(germylenyl)-Liganden **1** können als exzellente σ-Donoren dienen, wie anhand der Bildung der Co-Komplexe **2** gezeigt wird (siehe Schema). Jedoch kann nur der

Bis(silylenyl)-Co-Komplex **2** als Präkatalysator für die [2+2+2]-Cycloaddition von Phenylacetylen und MeCN fungieren, vermutlich aufgrund der stärkeren Koordination des Ge^{II}-Zentrums an Co.

Ein anti-Bredt-NHC! Die Einbindung eines der benachbarten Stickstoffatome eines N-heterocyclischen Carbens (NHC) in die Brückenkopfposition einer bicyclischen Struktur unterdrückt die Donorwirkung des freien Elektronenpaares. Der π -elektronenziehende Charakter des Carbens wird damit erhöht, während der starke σ -elektronenschiebende Charakter klassischer NHCs erhalten bleibt.

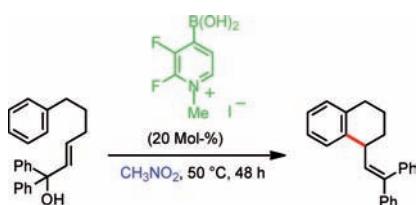


Die Regeln müssen geändert werden, denn durch Fluorierung nimmt die H-Brücken-Acidität nicht immer zu: Das stark elektronenziehende Fluor erhöht in *anti*-vicinalen Fluorhydrinen die H-Brücken-Acidität der Hydroxygruppe deutlich, doch eine intramolekulare F \cdots HO-Wechselwirkung überkompenziert diesen Effekt. Daher nimmt die H-Brücken-Acidität insgesamt gegenüber der der analogen nichtfluoruierten Alkohole ab.



Gold an Zinn: Eine goldkatalysierte Cyclisierung von 1,6-Diin-4-en-3-olen unter Stannytransfer mit 2-Tributylstannylfuran ergibt präparativ wertvolle 2-Stannyl-naphthaline (siehe Schema; DCE = Di-

chlorethan). Die Isolierung eines *gem*-diaurierten Furankomplexes, der durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte, spricht stark für einen Zinn-Gold-Transmetallierungsschritt.



Das Konzept der Boronsäurekatalyse (BAC) wurde für die direkte Aktivierung von Alkoholen zur Bildung von Carbocyclen (siehe Schema), Benzofuranen, Tetrahydrofuranen, Pyrrolidinen, Pyranen, Piperidinen und verschiedenen polycyclischen Verbindungen genutzt. Die Reaktionen verlaufen unter milden Bedingungen und umgehen den Einsatz reaktiver Abgangsgruppen wie Halogeniden.

Stabile Carbene

D. Martin, N. Lassauque, B. Donnadieu,
G. Bertrand* **6276–6279**

A Cyclic Diaminocarbene with
a Pyramidalized Nitrogen Atom: A Stable
N-Heterocyclic Carbene with Enhanced
Electrophilicity



Wasserstoffbrücken



J. Graton,* Z. Wang, A.-M. Brossard,
D. Gonçalves Monteiro, J.-Y. Le Questel,
B. Linclau* **6280–6284**

An Unexpected and Significantly Lower
Hydrogen-Bond-Donating Capacity of
Fluorhydrins Compared to
Nonfluorinated Alcohols



Gold-Katalyse

Y.-F. Chen, M. Chen,
Y.-H. Liu* **6285–6290**

Gold-Catalyzed Cyclization of 1,6-Diyne-4-en-3-ols: Stannytransfer from 2-Tributylstannylfuran Through Au/Sn Transmetalation



Homogene Katalyse

H. Zheng, S. Ghanbari, S. Nakamura,
D. G. Hall* **6291–6294**

Boronic Acid Catalysis as a Mild and
Versatile Strategy for Direct Carbo- and
Heterocyclizations of Free Allylic Alcohols

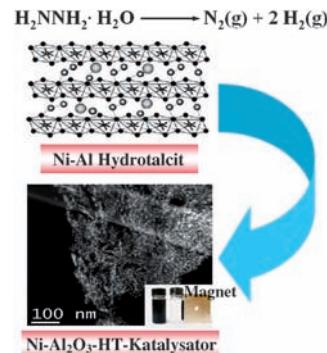


Heterogene Katalyse

L. He, Y. Huang, A. Wang, X. Wang,
X. Chen, J. J. Delgado,
T. Zhang* — **6295–6298**

A Noble-Metal-Free Catalyst Derived from Ni-Al Hydrotalcite for Hydrogen Generation from $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Decomposition

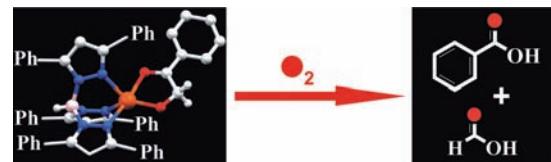
Edel ist out: Ein Nickel-Trägerkatalysator, der sich von Ni-Al-Hydrotalcit ableitet, könnte Edelmetallkatalysatoren in der Zersetzung von $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei Umgebungsbedingungen ersetzen. Der Katalysator produziert H_2 bei 30°C mit einer Selektivität von 93 % durch das Zusammenwirken hoch dispergierter Nickel-Nanopartikel mit stark basischen Zentren in ihrer nahen Umgebung.



Dioxygenase-Modelle

S. Paria, P. Halder,
T. K. Paine* — **6299–6303**

Oxidative Carbon–Carbon Bond Cleavage of a α -Hydroxy Ketone by a Functional Model of 2,4'-Dihydroxyacetophenone Dioxygenase



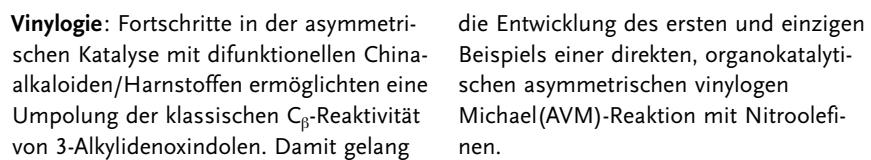
Bindungsbruch: Ein Eisen(II)- α -Hydroxyketon-Komplex eines einfachen dreizähnigen Stickstoff-Donorliganden geht in Gegenwart von Sauerstoff eine C-C-Bin-

dungsspaltung ein, um zwei Carbonsäure-Äquivalente zu bilden. Diese Reaktion ist ein Modell für die 2,4'-Dihydroxyacetophenon-Dioxygenase.

Organokatalyse

C. Curti,* G. Rassu,* V. Zambrano,
L. Pinna, G. Pelosi, A. Sartori, L. Battistini,
F. Zanardi, G. Casiraghi* — **6304–6308**

Bifunctional Cinchona Alkaloid/Thiourea Catalyzes Direct and Enantioselective Vinylogous Michael Addition of 3-Alkylidene Oxindoles to Nitroolefins



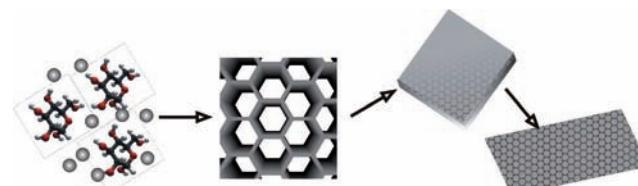
Vinylogie: Fortschritte in der asymmetrischen Katalyse mit difunktionellen Chinaalkaloiden/Harnstoffen ermöglichen eine Umpolung der klassischen C_β -Reaktivität von 3-Alkylidenoxindolen. Damit gelang

die Entwicklung des ersten und einzigen Beispiels einer direkten, organokatalytischen asymmetrischen vinylogen Michael(AVM)-Reaktion mit Nitroolefinen.

Nanostrukturen

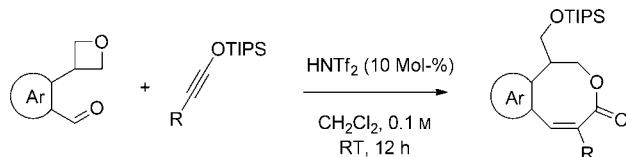
J. Ge, H. Ding, X. Xue* — **6309–6312**

A Nanosheet-Structured Three-Dimensional Macroporous Material with High Ionic Conductivity Synthesized Using Glucose as a Transforming Template



Bauen mit Zucker: Glucose fungiert als Reaktionstemplat bei der Synthese des dreidimensionalen, makroporösen Oxiids $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$. Das Material weist eine

zweidimensionale Nanoblatt-Mikrostruktur mit großer Oberfläche auf und hat Potenzial für die Erzeugung gasdichter Membranen mit hoher Ionenleitfähigkeit.



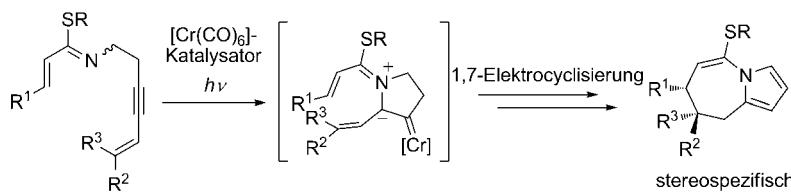
Aus klein mach groß: Die Titelreaktion liefert in Gegenwart einer Brønsted-Säure in einer [6+2]-Cyclisierung Lactone mittlerer Ringgröße (siehe Schema; TIPS = Triisopropylsilyl). Der Prozess, der die

erste intermolekulare Synthese solcher Lactone darstellt, umfasst eine Sequenz aus mehreren selektiven Ringöffnungs-/Ringschlussreaktionen.

Homogene Katalyse

W. Zhao, Z. Wang, J. Sun* – 6313–6317

Synthesis of Eight-Membered Lactones: Intermolecular [6+2] Cyclization of Amphoteric Molecules with Siloxy Alkynes



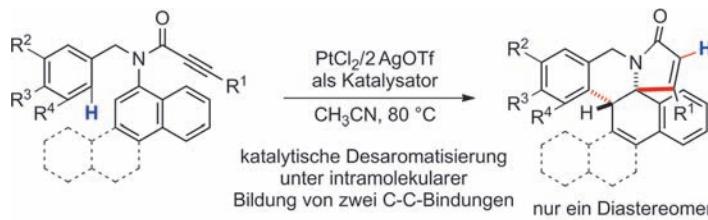
Bicyclisch: Die diastereoselektive Synthese funktionalisierter 1-Azabicyclo-[5.3.0]decen-Derivate verläuft über eine 1,7-Eletrocyklisierung der zwitterionischen Intermediate, die durch Cyclisierung α,β -ungesättigter Thioimidate mit

Enin-Einheiten gebildet werden (siehe Schema). Außerdem wurde die 1,4-Addition von Nukleophilen an α,β -ungesättigte intermediäre Carbenkomplexe erreicht.

Synthesemethoden

Y. Karibe, H. Kusama,
N. Iwasawa* – 6318–6322

Chromium(0)-Catalyzed Tandem Cyclization of α,β -Unsaturated Thioimidates Containing an Enyne Moiety



Ringschluss statt Aromatizität: Ein in situ erzeugter kationischer Platin(II)-Komplex katalysiert die Titelreaktion unter intramolekularer Bildung von zwei C-C-Bindungen (siehe Schema). Mechanistischen

Untersuchungen zufolge könnte die Reaktion über eine Alkinaktivierung durch den kationischen Platin(II)-Komplex mit anschließender Friedel-Crafts-Reaktion verlaufen.

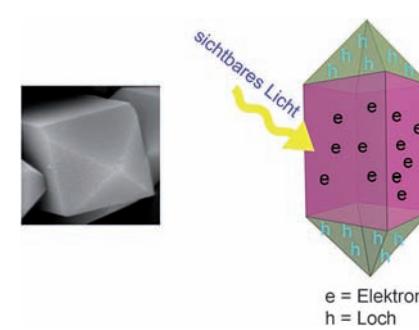
Desaromatisierungen

T. Shibuya, K. Noguchi,
K. Tanaka* – 6323–6326

Dearomatization of Fused Arenes Using Platinum-Catalyzed Intramolecular Formation of Two C–C Bonds



Teilweise reduziertes TiO₂ mit hochaktiven Facetten entstand beim Einbau von Ti³⁺ ohne zusätzliche Reduktionsmittel und Tenside. Das Produkt wies bei der H₂-Erzeugung eine bessere photokatalytische Aktivität auf als früher beschriebenes Material, und seine photokatalytische Aktivität über einen längeren Zeitraum belegt die Stabilität von auf diesem Weg hergestelltem reduziertem TiO₂.



Photokatalyse

F. Zuo, K. Bozhilov, R. J. Dillon, L. Wang,
P. Smith, X. Zhao, C. Bardeen,
P. Feng* – 6327–6330

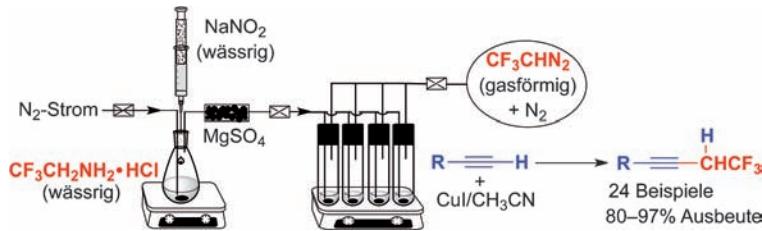
Active Facets on Titanium(III)-Doped TiO₂: An Effective Strategy to Improve the Visible-Light Photocatalytic Activity



Fluorchemie

C.-B. Liu, W. Meng, F. Li, S. Wang, J. Nie,
J.-A. Ma* **6331 – 6334**

A Facile Parallel Synthesis of
Trifluoroethyl-Substituted Alkynes



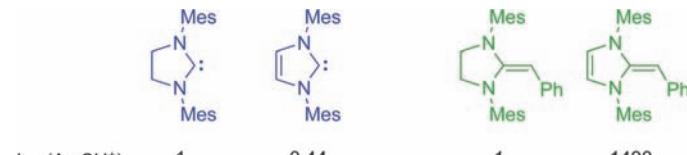
Simple Trifluoroethylierung: Die einfache Durchführung der Reaktion (siehe Schema), die unter milden Bedingungen und ohne zusätzliche Base oder Liganden abläuft, ermöglicht die schnelle parallele Synthese einer Vielzahl trifluoroethylierter

Alkine. Experimentelle und theoretische Analysen sprechen dafür, dass das Trifluormethylcarben eine konzertierte Insertion in die $\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}$ -Bindung des Alkins eingehen kann.

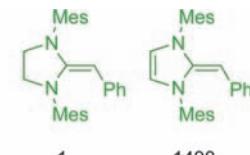
Organokatalyse

B. Maji, M. Horn, H. Mayr* **6335 – 6339**

Nucleophile Reaktivitäten von Desoxy-Breslow-Intermediaten: Wie beeinflusst Aromatizität die katalytische Aktivität N-heterocyclischer Carbene?



Aromatisch oder nichtaromatisch? Kinetische Messungen zeigen, dass strukturell gleichartige gesättigte und ungesättigte N-heterocyclische Carbene annähernd



gleiche nucleophile Reaktivitäten haben, während bei den entsprechenden Desoxy-Breslow-Intermediaten drastische Reaktivitätsunterschiede auftreten.

DOI: 10.1002/ange.201203917

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

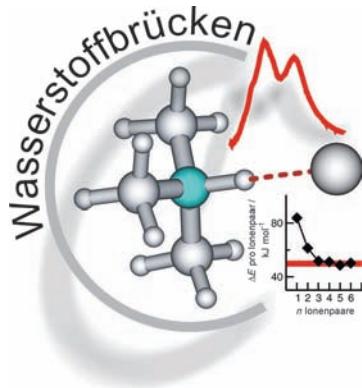
Heft 12/1962 war Georg Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet. Es finden sich in diesem Heft daher außergewöhnlich viele Beiträge aus Heidelberg, sowohl von damaligen Kollegen als auch von ehemaligen Mitarbeitern des Nobelpreisträgers.

Zur ersten Gruppe gehört Ulrich Hofmann, dessen Aufsatz die chemischen Grundlagen der griechischen Vasenmalerei erläutert. Interessante Aspekte des Beitrags sind die ausführliche Einleitung zur wirtschaftlichen Bedeutung der

Vasen für die damalige griechische Gesellschaft sowie die Erläuterung der Töpfer- und Malertechniken. Chemische Aspekte archäologischer Funde wurden immer wieder in der *Angewandten Chemie* diskutiert. So befasst sich z.B. Heinz Langhals in seinem Aufsatz in Heft 46/2003 mit der „Erhaltung der Farbfassungen der chinesischen Terrakotta-Armee in Lintong“.

Auch Ulrich Schöllkopf, der bei Georg Wittig promovierte und später durch seine Methode zur Synthese optisch ak-

tiver Aminosäuren bekannt wurde, widmet seinem Mentor einen Beitrag. Die von ihm beschriebene Herstellung von Dichlorcarben aus dem Sulfinsäuremethylester bzw. dem Sulfonylchlorid von Trichlormethan setzte sich allerdings nicht als Standardmethode durch. Heute wird das reaktive Intermediat meist durch die Reaktion von Chloroform mit einer Base, wie z.B. KOtBu oder NaOH, mittels Phasentransferkatalyse hergestellt.



Die Balance zwischen Coulomb-Kräften, Wasserstoffbrücken und Dispersionswechselwirkungen ist entscheidend für die besonderen Eigenschaften von geschmolzenen Salzen und ionischen Flüssigkeiten. Im fernen Infrarot bei 140–180 cm⁻¹ beobachtete Schwingungsbanden konnten nun eindeutig H-Brücken zugeordnet werden, die lokal und gerichtet, aber unempfindlich für das Molekulargewicht der Ionen sind.

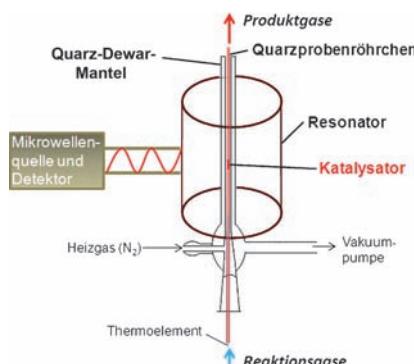
Wasserstoffbrücken

K. Fumino, E. Reichert, K. Wittler,
R. Hempelmann,
R. Ludwig* **6340–6344**

Niederfrequente Schwingungsmoden protischer geschmolzener Salze und ionischer Flüssigkeiten: Nachweis und Quantifizierung von Wasserstoffbrücken



Gefangen in der Kälte: Zum ersten Mal wird die Synthese und strukturelle Charakterisierung eines GaCl₄⁻-Salzes mit einem Azidophosphonium-Kation beschrieben. Dieses formale Phosphapentazerenium-Kation hat ein planares Molekülgerüst und ist nur bei Temperaturen unterhalb –30 °C stabil.

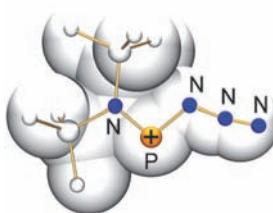


Nicht anfassen! Nicht über Elektrodenkontakte, sondern kontaktlos mit Mikrowellen in einem Resonator konnte die elektronische Leitfähigkeit eines VPO-Pulverkatalysators unter den Reaktionsbedingungen der selektiven Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid gemessen werden. Dabei wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Bildungsrate von Maleinsäureanhydrid beobachtet.

Phosphorazide

C. Hering, A. Schulz,*
A. Villinger **6345–6349**

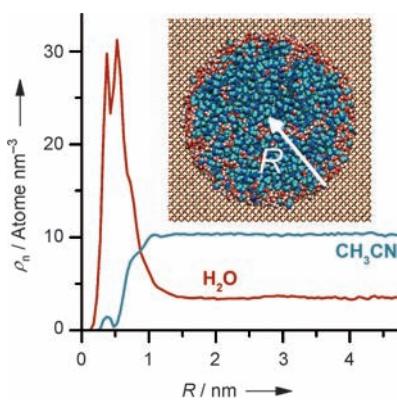
Tieftemperaturisolierung eines Azidophosphoniumkations



Heterogene Katalyse

M. Eichelbaum,* M. Hävecker, C. Heine,
A. Karpov, C.-K. Dobner, F. Rosowski,
A. Trunschke, R. Schlögl **6350–6354**

Über den Zusammenhang zwischen elektronischer Volumenleitfähigkeit und Selektivität in der katalytischen Oxidation von *n*-Butan



Wasserrechnung: Retention in der hydrophilen Interaktionschromatographie soll auf der Verteilung der Analyten zwischen einer vorwiegend organischen mobilen Phase und einer auf der Oberfläche der stationären Phase präsenten Wasserschicht beruhen. Mit Moleküldynamiksimulationen, in denen eine Kieselgelpore mit H₂O/CH₃CN-Gemischen (siehe Bild, 10:90 (v/v)) gespeist wird, wurde die Wasserschicht untersucht und im Hinblick auf die Retention hydrophiler Analyten interpretiert.

Flüssigkeitschromatographie

S. M. Melnikov, A. Höltzel,
A. Seidel-Morgenstern,
U. Tallarek* **6355–6358**

Eine Moleküldynamikstudie zum Verteilungsmechanismus in der hydrophilen Interaktionschromatographie

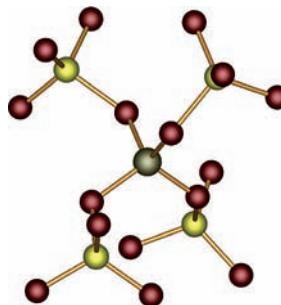


Borosulfate

H. A. Höpke,* K. Kazmierczak, M. Daub,
K. Förög, F. Fuchs,
H. Hillebrecht _____ 6359–6362

Das erste Borosulfat $K_5[B(SO_4)_4]$

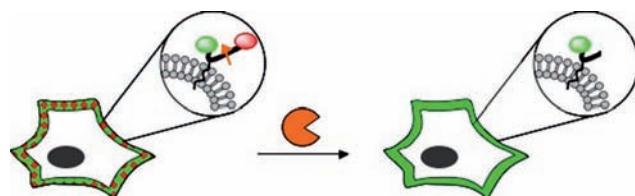
Das erste seiner Art: $K_5[B(SO_4)_4]$, das erste Borosulfat, enthält nichtkondensierte $[B(SO_4)_4]^{5-}$ -Anionen, bei denen Boratome tetraedrisch von Sulfattetraedern umgeben sind (siehe Struktur; B braun, O rot, S gelb). Die Verbindung wurde röntgenographisch und schwingungsspektroskopisch untersucht und kristallisiert in einer polaren Raumgruppe.



Neutrophilenelastase

S. Gehrig, M. A. Mall,
C. Schultz* _____ 6363–6366

Räumlich aufgelöste Analyse der Aktivität der Neutrophilenelastase mit ratiometrischen Fluoreszenzsonden



In einem Mausmodell für Lungenentzündung zeigte eine lipidierte, Peptid-basierte, ratiometrische Fluoreszenzsonde, dass die Aktivität der Neutrophilenelastase (NE) vorwiegend mit der Oberfläche der Neutrophilen assoziiert ist (siehe Schema), während die lösliche Sonden-

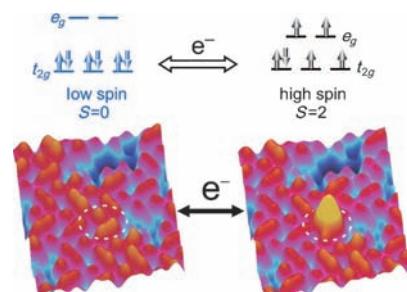
variante wegen des hohen Antiprotease-Spiegels keine Aktivität in der Lungensekretion anzeigt. Die lokale NE-Aktivität als Wirkstoffziel hat Potenzial für die Identifizierung besserer antiinflammatorischer Wirkstoffe.

Spin-Crossover

T. G. Gopakumar,* F. Matino, H. Naggett,
A. Bannwarth, F. Tuczek,
R. Berndt _____ 6367–6371

Elektroneninduzierter Spin-Crossover von Einzelmolekülen in einer Doppelleage auf Gold

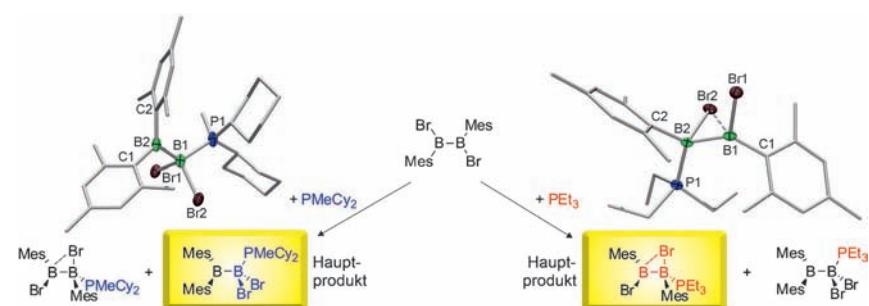
Einzelne Moleküle des Eisen(II)-Komplexes $[Fe(bpz)_2phen]$ (phen = 1,10-Phenanthrolin; bpz = Dihydrobis(pyrazolyl)borat) werden durch Elektronen-induzierten Spin-Crossover (ELIESST) in einer Doppelleage auf Gold reversibel zwischen low spin und high spin geschaltet, wie durch Rastertunnelmikroskopie gezeigt wurde.



sp^2 - sp^3 -Diborane

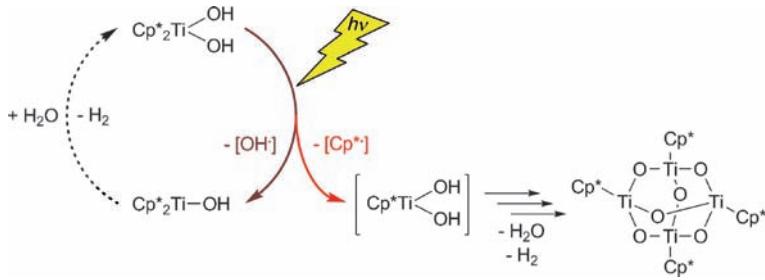
H. Braunschweig,* A. Damme,
J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer,
K. Radacki _____ 6372–6376

Koordination von Phosphanen an 1,2-Dibrom-1,2-dimesityldiboran(4) – zwischen Halogenbrücken und Umlagerungsprozessen



Verbrückt oder nicht – dies hängt stark von der Größe der Lewis-Base in gemischten sp^2 - sp^3 -Phosphan-Addukten von $Br_2B_2Mes_2$ ab. Während Koordination des größeren $PMcCy_2$ zu einem 1,2-Umlagerungsprozess unter hauptsächlicher Bil-

dung des 1,1-Dimesityl-Addukts führt, ist für das kleinere PEt_3 klar das „normale“ 1,2-Dimesityl-Addukt bevorzugt, das eine ungewöhnliche B-Br-B-Halogenbrücke und eine seltene dative B-Hal-Wechselwirkung zum sp^2 -Borzentrum aufweist.



Wasserspaltung

M. Kessler, S. Schüler, D. Hollmann,
M. Klahn, T. Beweries, A. Spannenberg,
A. Brückner, U. Rosenthal* – **6377–6380**

Lichtinduzierte Ti-O-Aktivierung in einem
Decamethyltitanocendihydroxido-
Komplex – Einblicke in die Elementar-
schritte der Wasserspaltung

Titelbild



Schritt für Schritt: Die Bestrahlung des Decamethyltitanocen(IV)-dihydroxido-Komplexes $[Cp^*_2\text{Ti}(\text{OH})_2]$ ($Cp^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) führt zur Abspaltung eines $\text{Cp}^{*•}$ -Radikals und zu einer ungewöhnlichen homolytischen Ti-O-Bindungsspaltung,

die sich in der vermutlich radikalischen Eliminierung eines Hydroxidoliganden äußert. Zwei unabhängige Reaktionspfade führen zu dem Ti^{III} -Monohydroxidokomplex $[\text{Cp}^{*2}\text{Ti}(\text{OH})]$ und zu zwei Ti^{IV} -Vierkernkomplexen.



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).

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

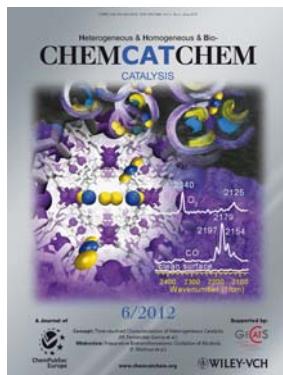
Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der Angewandten — **6142–6144**

Vorschau — **6382**

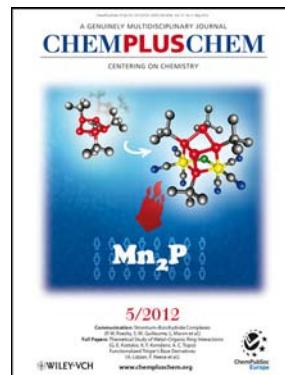
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org

Angewandte **Berichtigung**

Isolierung und Totalsynthese der Icumazole und Noricumazole – antimykotische Antibiotika und Kationenkanalblocker aus *Sorangium cellulosum*

J. Barbier, R. Jansen, H. Irschik,
S. Benson, K. Gerth, B. Böhlendorf,
G. Höfle, H. Reichenbach, J. Wegner,
C. Zeilinger, A. Kirschning,*
R. Müller* **1282–1286**

Angew. Chem. **2012**, *124*

DOI: 10.1002/ange.201106435

Bridging between Organocatalysis and Biocatalysis: Asymmetric Addition of Acetaldehyde to β -Nitrostyrenes Catalyzed by a Promiscuous Proline-Based Tautomerase

E. Zandvoort, E. M. Geertsema,
B.-J. Baas, W. J. Quax,
G. J. Poelarends* **1266–1269**

Angew. Chem. **2012**, *124*

DOI: 10.1002/ange.201107404

Die Autoren dieser Zuschrift möchten ihre Danksagung um den folgenden Satz ergänzen:

„Wir danken Dr. Andreas Rummel und Jasmin Strotmeier (Institut für Toxikologie, Medizinische Hochschule Hannover) für die Erstellung der CD-Spektren.“

Das Inhaltsverzeichnisbild dieser Zuschrift zeigt fälschlicherweise das *R*-Enantiomer des Nitroaldehyd-Produkts. Das korrekte Bild mit dem *S*-konfigurierten Produkt ist hier abgebildet.

