



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



„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.

Autoren-Profil

Akio Baba _____ 6146



D. Wayne Goodman (1945–2012)

Nachrufe

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

Dendrimers

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

rezensiert von M. Kostianen _____ 6149

Designing Dendrimers

Sebastiano Campagna, Paula Ceroni, Fausto Puntoriero

rezensiert von D. K. Smith _____ 6150

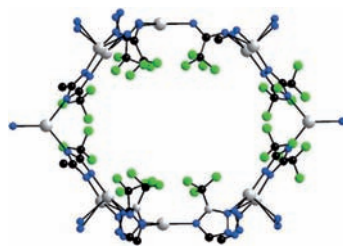
Bücher

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



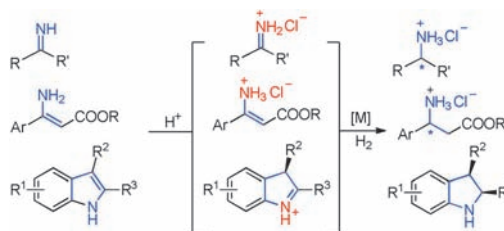
„Irrungen, Wirrungen“: Mit diesem Roman­titel Theodor Fontanes könnte man die Geschichte der Entdeckung und Wiederentdeckung der Sandwichkomplexe, für die das durch Zufall gefundene Ferrocen als Prototyp steht, beschreiben. Der mit aller Schärfe in den 1950er Jahren geführte Konkurrenzkampf der beiden 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

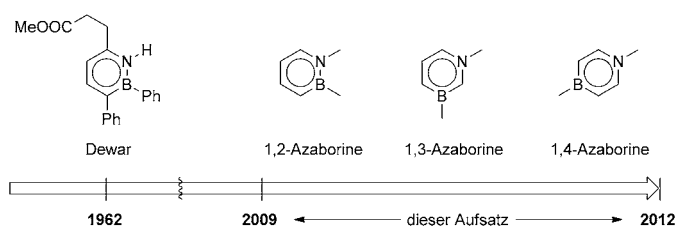
Protonierung oder H-Brückenbildung mit einer Brønsted-Säure führt zu einer hoch enantioselektiven Hydrierung und eröffnet so einen effizienten, atomökonomischen Zugang zu den jeweiligen chiralen Aminen.

Aufsätze

B,N-Heteroarene

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

Jüngste Fortschritte in der Azaborin-
Chemie



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.

Rücktitelbild

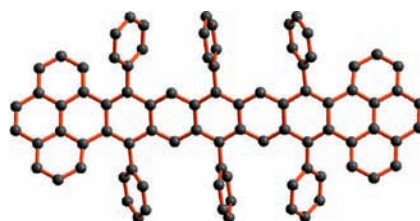


Zuschriften

Oligotwistacene

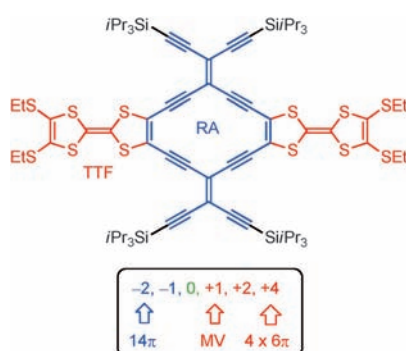
J. Xiao, H. M. Duong, Y. Liu, W. Shi, L. Ji,
G. Li, S. Li, X.-W. Liu, J. Ma, F. Wudl,*
Q. Zhang* 6198 – 6202

Synthesis and Structure Characterization
of a Stable Nonatwistacene



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-1.22,4.5,11.12,15.16-tetrabenzononastwistacene synthetisiert werden. Eine Analyse des kristallinen grünen Nonatwistacens ergab eine Verdrillung der Moleküle um 25.44° im Festkörper.

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-Absorptionen existieren kann. Ein niederenergetischer Intervallenzübergang 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

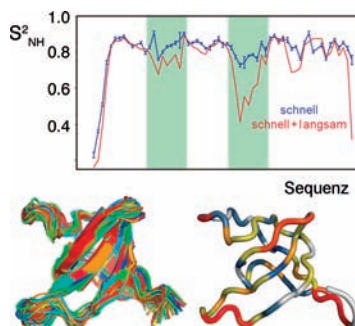


Proteindynamik

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 beschränkungs-freien Moleküldynamiksimulationen verglichen, was zu einer konvergenten Beschreibung der konformativen Fluktuationen auf Piko- bis Millisekundenzeitskalen führt.



Innen-Rücktitelbild

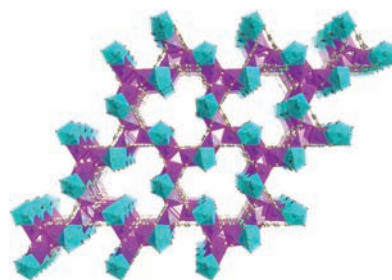
Koordinationspolymere

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



An Alkaline Earth I^3O^0 Porous Coordination Polymer: $[\text{Ba}_2\text{TMA}(\text{NO}_3)(\text{DMF})]$

Ein **Netz für CO_2** : $[\text{Ba}_2\text{TMA}(\text{NO}_3)(\text{DMF})]$ (DMF = Dimethylformamid, H_3TMA = 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.

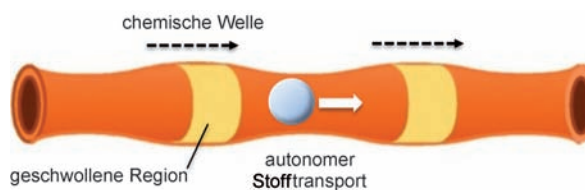


Biomimetische Gele

Y. Shiraki, R. Yoshida* ————— **6216 – 6220**



Autonomous Intestine-Like Motion of Tubular Self-Oscillating Gel



Total tubulär! Ein röhrenförmiges, selbst-oszillierendes Gel wandelt die chemische Energie der Belousov-Zhabotinsky (BZ)-Reaktion in mechanisches Schwellen und Abschwollen 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

GDCh
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
Schlögl



George M.
Whitesides



Ahmed Zewail
(Nobelpreis 1999)

Weitere Informationen:



angewandte.org/symposium



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



WILEY-VCH

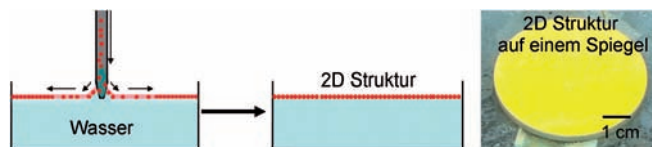


GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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 geschichtet, wo sich die Partikel in geordnete zweidimensionale Strukturen ($> 280 \text{ cm}^2$) organisierten. Diese

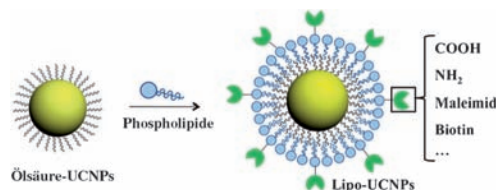
Strukturen wurden auf andere Trägermaterialien aufgebracht (siehe Bild) und in einen Chitosan-Hydrogel-Film, der zum visuellen pH-Nachweis verwendet wurde, eingebettet.

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 UCNP-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.

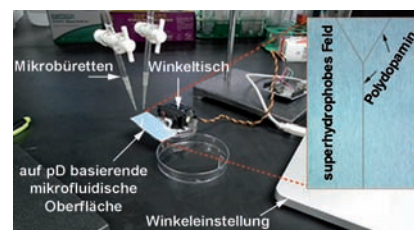
Mikrofluidik

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 zwei-dimensionales 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.



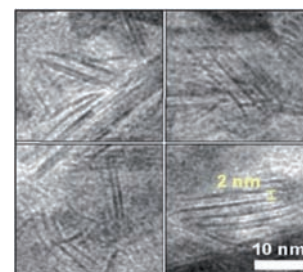
Heterogene Katalyse

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



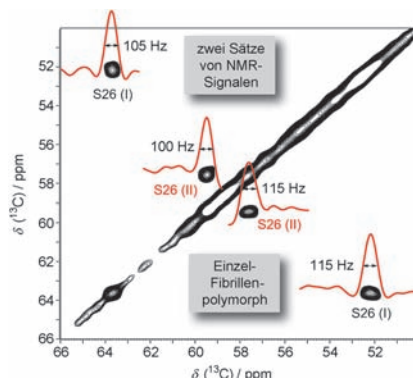
Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Non-Noble Metal Nickel-Molybdenum Nitride Nanosheets

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

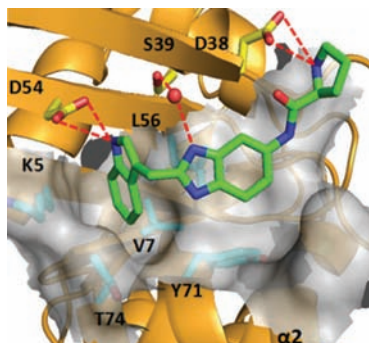
Amyloid- β -Peptiden ($A\beta$ s; Reste 1–40) lieferten gut aufgelöste Festkörper-NMR-Spektren. Dabei wurden zwei Signalsätze für die Reste 12–40 und 21–38 der $A\beta$ -Primärsequenz beobachtet (siehe Bild). Nach einer statistischen Analyse von Elektronenmikroskopiedaten besteht sie aus einem einzigen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

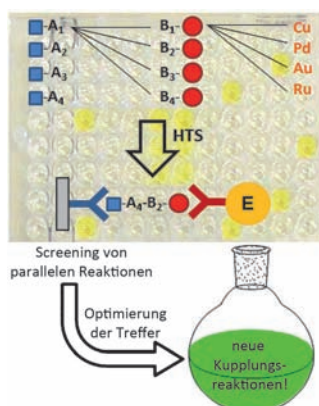
Fragmentbasiertes Screening

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



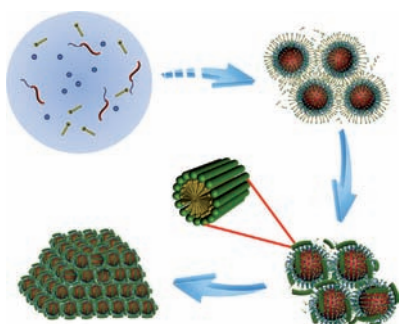
Mithilfe einer Immunassaytechnik, die jede Art von Kreuzkupplung verfolgen kann, wurde ein großer Satz zufälliger Reaktionsbedingungen systematisch und schnell evaluiert. Der Ansatz führte zur Entdeckung zweier neuer Kupfer-vermittelter Reaktionen: einer Desulfurierung von Thioharnstoffen zu Isoharnstoffen 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. Créminon, 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/ H_2O -Lösung von Tetraethylorthosilicat in Gegenwart von zwei Templaten: 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

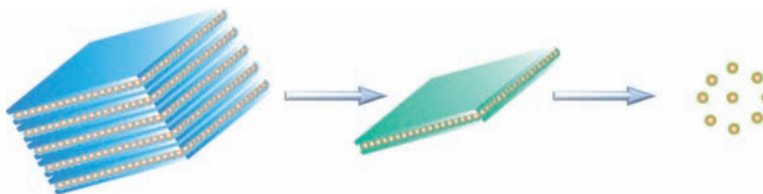


Nanocluster

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 [(CdSe)₁₃(*n*-octylamine)₁₃]
and [(CdSe)₁₃(oleylamine)₁₃]



Reine Magie: CdSe-Nanocluster mit magischer Größe wurden bislang nur als Mischungen erhalten. Zwei ligierte Formen von (CdSe)₁₃ wurden nun durch Exfoliation doppellagiger Nanocluster-*n*-

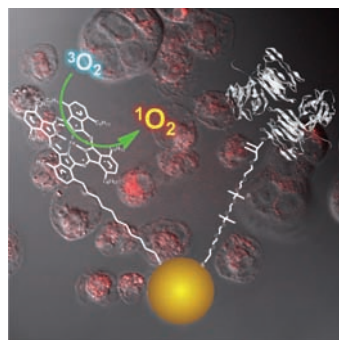
Octylamin-Aggregate mit nachfolgender Freisetzung von [(CdSe)₁₃(*n*-Octylamin)₁₃]- oder frei löslichen [(CdSe)₁₃(Oleylamin)₁₃]-Nanoclustern durch Ligandenaustausch isoliert.

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 thiofunktionalisiertem Polyethylenglycol mit gebundenem Lektin Jacalin, das an das Thomsen-Friedenreich-Disaccharid-Antigen auf der Oberfläche von Krebszellen bindet.

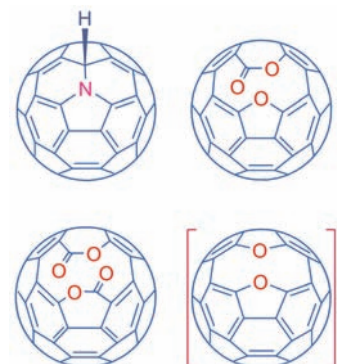
Heterofullerene

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



Fullerene Doping: Preparation of Azafullerene C₅₉NH and Oxafulleroids C₅₉O₃ and C₆₀O₄

Fullerenoberflächen im Wandel: Der Austausch eines Kohlenstoffatoms im Fullerenkäfig gegen ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom gelingt unter Beteiligung von Fullerenperoxid. Auf ähnliche Weise sind Oxafulleride zugänglich, in denen mehrere Sauerstoffatome in das Käfiggerüst eingefügt sind. Das Dioxafulleren C₅₈O₂ wurde unter MALDI-TOF-Bedingungen selektiv in der Gasphase erzeugt.

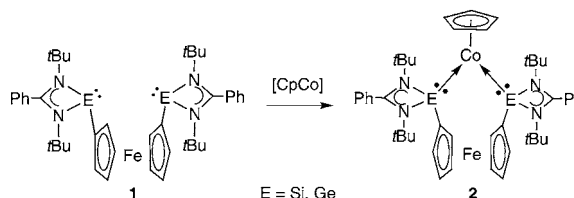


Chelatliganden

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



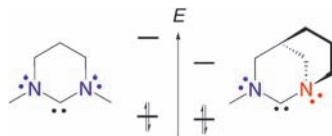
Bis(silylenyl)- und Bis(germylenyl)-Substituted Ferrocenes: Synthesis, Structure, and Catalytic Applications of Bidentate Silicon(II)–Cobalt Complexes



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 Brückenkopfsposition 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.



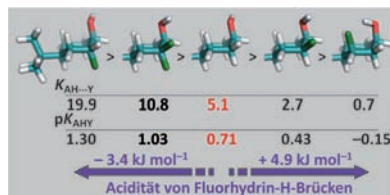
Stabile Carbene

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



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...HO-Wechselwirkung überkompensiert diesen Effekt. Daher nimmt die H-Brücken-Acidität insgesamt gegenüber der der analogen nichtfluorierten Alkohole ab.



Wasserstoffbrücken

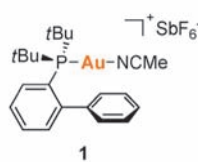
J. Graton,* Z. Wang, A.-M. Brossard, D. Gonçalves Monteiro, J.-Y. Le Questel, B. Linclau* 6280–6284

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



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

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



Gold-Katalyse

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

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



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.

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



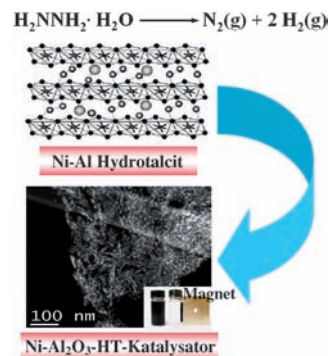
Heterogene Katalyse

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 Umge-
bungsbedingungen ersetzen. Der Kataly-
sator produziert H_2 bei 30°C mit einer
Selektivität von 93 % durch das Zusam-
menwirken hoch dispergierter Nickel-
Nanopartikel mit stark basischen Zentren
in ihrer nahen Umgebung.

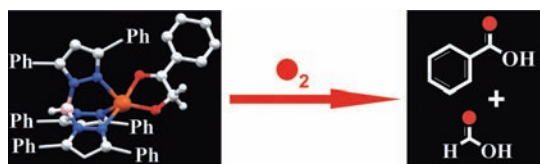


Dioxygenase-Modelle

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 -Hydroxy-
keton-Komplex eines einfachen dreizäh-
nigen Stickstoff-Donorliganden geht in
Gegenwart von Sauerstoff eine C-C-Bin-

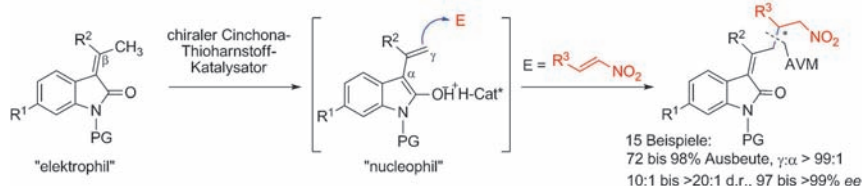
dungsspaltung ein, um zwei Carbonsäure-
Äquivalente zu bilden. Diese Reaktion ist
ein Modell für die 2,4'-Dihydroxyaceto-
phenon-Dioxygenase.

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 asymmetri-
schen Katalyse mit difunktionellen China-
alkaloiden/Harnstoffen ermöglichten eine
Umpolung der klassischen C_β -Reaktivität
von 3-Alkylidenoxindolen. Damit gelang

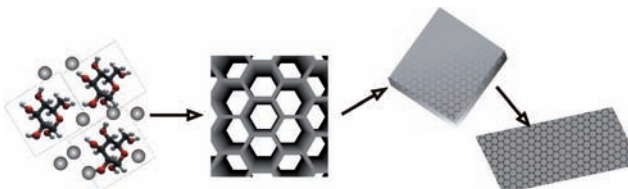
die Entwicklung des ersten und einzigen
Beispiels einer direkten, organokatalyti-
schen asymmetrischen vinylogon
Michael(AVM)-Reaktion mit Nitroolefi-
nen.

Nanostrukturen

J. Ge, H. Ding, X. Xue* — 6309 – 6312

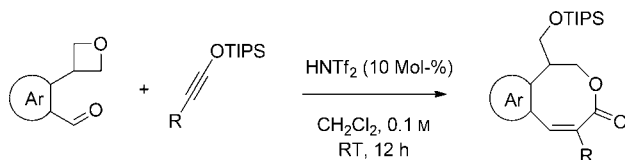


A Nanosheet-Structured Three-
Dimensional Macroporous Material with
High Ionic Conductivity Synthesized
Using Glucose as a Transforming
Template



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

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



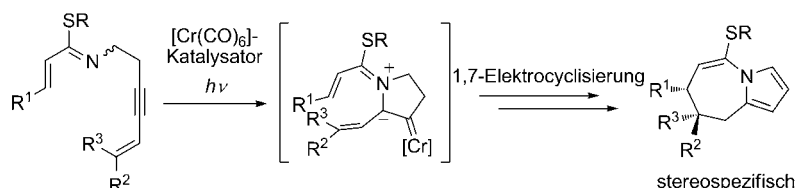
Aus klein mach groß: Die Titelreaktion liefert in Gegenwart einer Brønsted-Säure in einer [6+2]-Cyclisierung Lactone mittlerer Ringgröße (siehe Schema; TIPS = Triisopropylsilyl). Der Prozess, der die

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



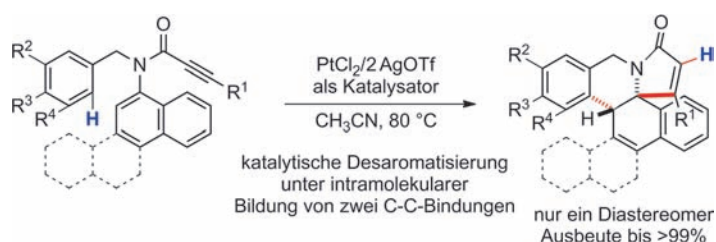
Bicyclisch: Die diastereoselektive Synthese funktionalisierter 1-Azabicyclo-[5.3.0]decan-Derivate verläuft über eine 1,7-Elektrocyclisierung der zwitterionischen Intermediate, die durch Cyclisierung α,β -ungesättigter Thioimide mit

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 Thioimides 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.

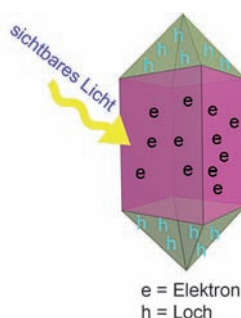
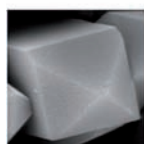
Desaromatisierungen

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

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



Teilweise reduziertes TiO_2 mit hochaktiven Facetten entstand beim Einbau von Ti^{3+} ohne zusätzliche Reduktionsmittel und Tenside. Das Produkt wies bei der H_2 -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 TiO_2 .



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 TiO_2 : An Effective Strategy to Improve the Visible-Light Photocatalytic Activity

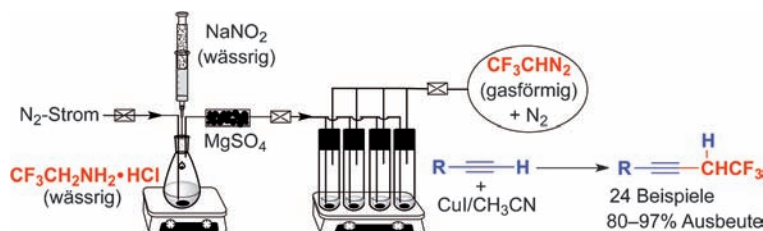


Fluorchemie

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 Trifluorethylierung: 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 trifluorethylierter

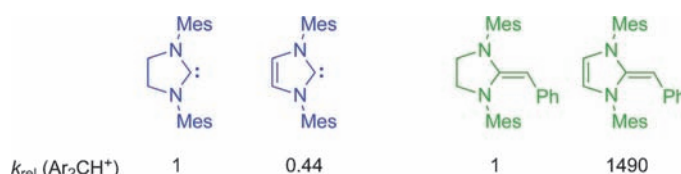
Alkine. Experimentelle und theoretische Analysen sprechen dafür, dass das Trifluormethylcarben eine konzertierte Insertion in die $C_{sp}-H$ -Bindung des Alkyls eingehen kann.

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

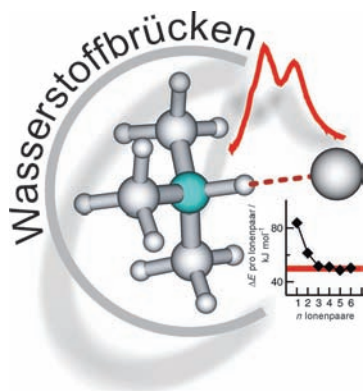
Heft 12/1962 war Georg Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet. Es finden sich in diesem Heft daher außergewöhnlich viele Beiträge aus Heidelberg, sowohl von damaligen Kollegen als auch von ehemaligen Mitarbeitern des Nobelpreisträgers.

Zur ersten Gruppe gehört Ulrich Hoffmann, 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.

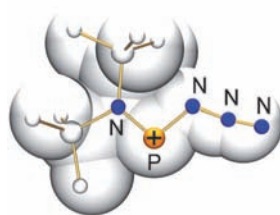
Wasserstoffbrücken

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



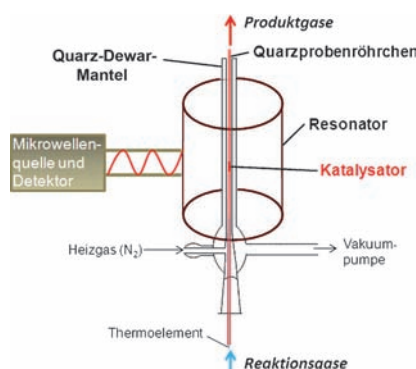
Gefangen in der Kälte: Zum ersten Mal wird die Synthese und strukturelle Charakterisierung eines GaCl_4^- -Salzes mit einem Azidophosphenium-Kation beschrieben. Dieses formale Phosphapentazenium-Kation hat ein planares Molekülgerüst und ist nur bei Temperaturen unterhalb -30°C stabil.



Phosphorazide

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

Tieftemperaturisolierung eines Azidophospheniumkations

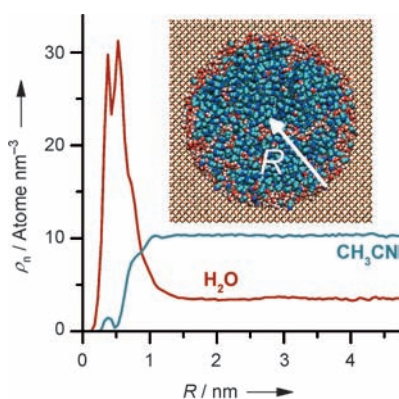


Nicht anfassen! Nicht über Elektrodenkontakte, sondern kontaktlos mit Mikrowellen in einem Resonator konnte die elektronische Leitfähigkeit eines VPO-Pulverkatalysators unter den Reaktionsbedingungen der selektiven Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid gemessen werden. Dabei wurde ein linearer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

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 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ -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. Hölzel, A. Seidel-Morgenstern, U. Tallarek* ————— 6355 – 6358

Eine Moleküldynamikstudie zum Verteilungsmechanismus in der Hydrophilen Interaktionschromatographie



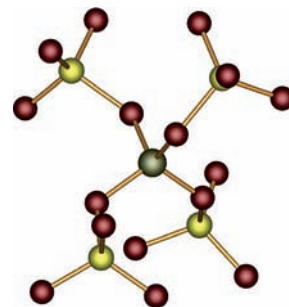
Borosulfate

H. A. Höppe,* K. Kazmierczak, M. Daub,
K. Förg, 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.

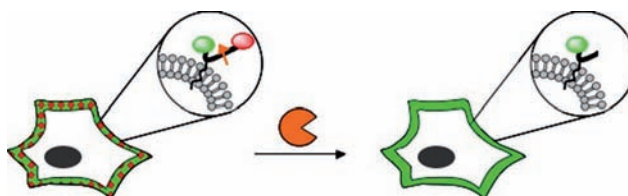


Neutrophilenelastase

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 Lungenflüssigkeit anzeigte. Die lokale NE-Aktivität als Wirkstoffziel hat Potenzial für die Identifizierung besserer antiinflammatorischer Wirkstoffe.

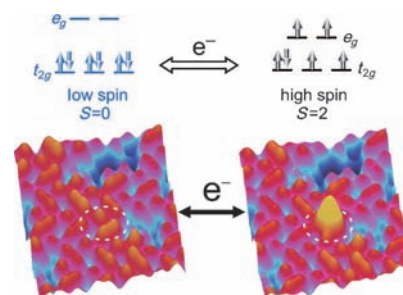
Spin-Crossover

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



Elektroneninduzierter Spin-Crossover von Einzelmolekülen in einer Doppellage 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 Doppellage auf Gold reversibel zwischen low spin und high spin geschaltet, wie durch Rastertunnelmikroskopie gezeigt wurde.

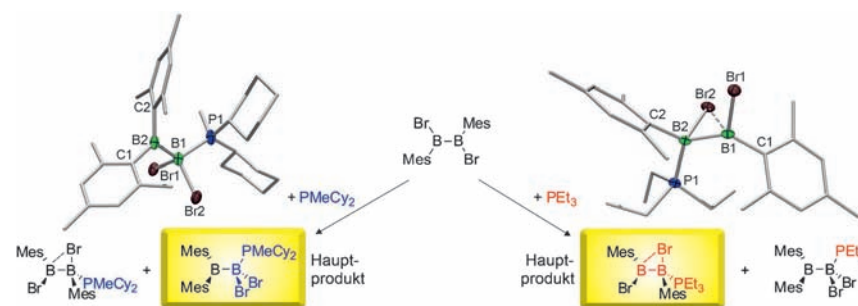


sp^2 - sp^3 -Diborane

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

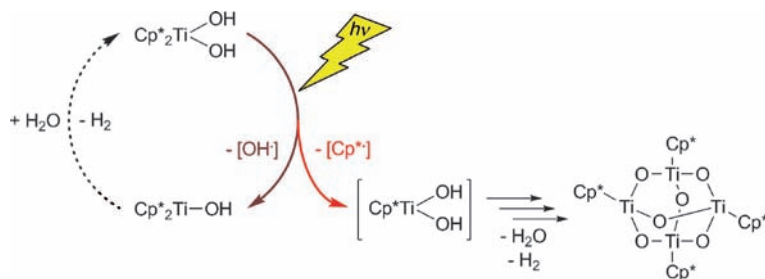


Koordination von Phosphanen an 1,2-Dibrom-1,2-dimesityldiboran(4) – zwischen Halogenbrücken und Umlagerungsprozessen



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 $PMeCy_2$ 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.



Schritt für Schritt: Die Bestrahlung des Decamethyltitanocen(IV)-dihydroxido-Komplexes $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OH})_2]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) führt zur Abspaltung eines $\text{Cp}^{*\bullet}$ -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.

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 Elementarschritte der Wasserspaltung



Titelbild



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

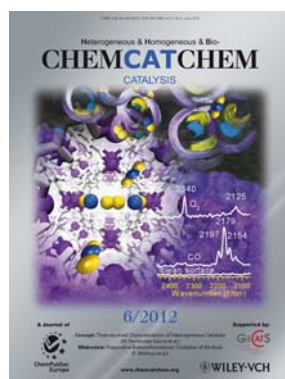
Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften
der Angewandten 6142 – 6144

Vorschau 6382

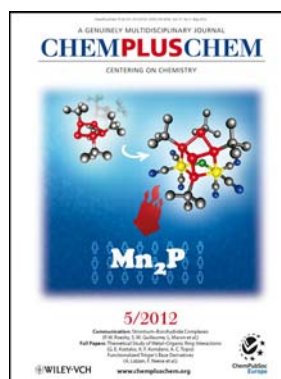
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatcher.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.

