



Die folgenden Zuschriften wurden von mindestens zwei Gutachtern als sehr wichtig (very important papers) eingestuft und sind in Kürze unter [www.angewandte.de](http://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<sup>x</sup>: A "Pre-organized Water Oligomer"?**



„Mit achtzehn wollte ich Bruce Lee oder wenigstens Chuck Norris sein.  
Mein Motto ist: Gib dem Zufall eine Chance! ...“  
Dies und mehr von und über V. Gevorgyan finden Sie auf Seite 6666.

## Autoren-Profil

V. Gevorgyan \_\_\_\_\_ 6666



J. M. DeSimone



J. B. Goodenough



J. T. Groves



U. T. Bornscheuer

## Nachrichten

Neue Mitglieder der National Academy of Sciences \_\_\_\_\_ 6667

Chevreul-Medaille:  
U. T. Bornscheuer \_\_\_\_\_ 6667

## Nachrufe



Robert E. Ireland (1929–2012)

James A. Marshall \_\_\_\_\_ 6668

## Bücher

Writing Chemistry Patents and Intellectual Property Francis J. Waller

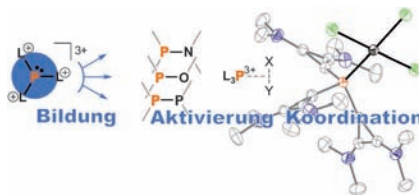
rezensiert von S. Manyem,  
C. A. Goddard \_\_\_\_\_ 6669

## Highlights

### Phosphorchemie

K.-O. Feldmann,  
J. J. Weigand\* — 6670–6672

Hochgeladene  $P_1$ -zentrierte Kationen:  
Aussichten in der Synthese



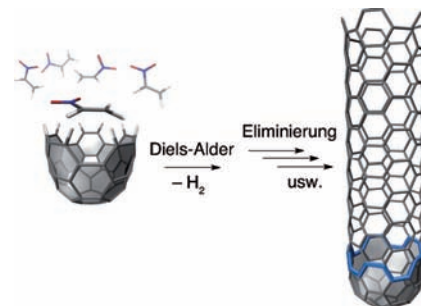
**Phosphor im Mittelpunkt:** Mehrere neue Merkmale der Titelverbindungen wurden kürzlich aufgedeckt.  $P_1$ -zentrierte Kationen wurden als Reagentien zur Herstellung neuer Phosphorverbindungen und Übergangsmetallkomplexe eingesetzt. Die Ligandeneigenschaften der Kationen ähneln denen klassischer Phosphane, was Perspektiven für Anwendungen in der homogenen Katalyse eröffnet.

### Nanokohlenstoffe

S. Schrettl, H. Frauenrath\* — 6673–6675

Elemente für ein rationales  
Polymerverfahren zur Synthese von  
Kohlenstoffnanostrukturen

**Wachstumsschub:** Eine Serie neuer Studien könnte den Weg hin zu einer Polymermethode für die Synthese definierter Kohlenstoffnanostrukturen ebnen. Ein solcher Ansatz kombiniert die stufenweise organische Synthese von Kohlenstoffnanoröhren (CNT)-Endstücken mit deren Verwendung als Template zur CNT-Bildung durch Diels-Alder-Addition von Nitroethylen als maskiertes Acetylen.

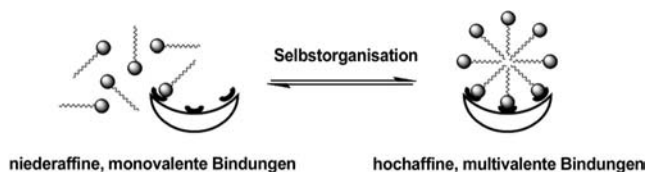


## Kurzaufsätze

### Supramolekulare Chemie

A. Barnard, D. K. Smith\* — 6676–6685

Selbstorganisierte Multivalenz:  
dynamische Ligandenanordnungen für  
hochaffine Bindungen



**Die Macht der Vielen:** Selbstorganisation zur Erzeugung dynamischer Multivalenz (siehe Schema) ist eine wirkungsvolle Strategie mit wichtigen Vorteilen gegenüber der Verwendung statischer multivalenter Anordnungen. Dieser Ansatz

ahmt Vorgänge nach, die in der Natur in Zellmembranen vorkommen, und könnte vielfältige Anwendungen in den Materialwissenschaften und der Nanomedizin finden.

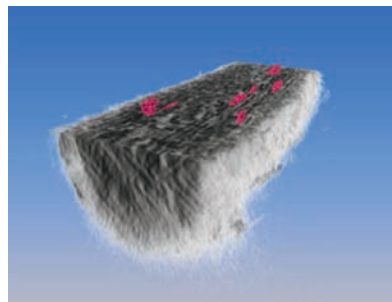
## Aufsätze

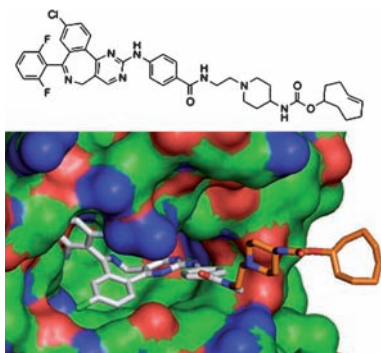
### Materialsynthese

F. Nudelman,  
N. A. J. M. Sommerdijk\* — 6686–6700

Biomineralisation als Inspirationsquelle  
für die Materialchemie

**Lebende Organismen** bilden spezielle organisch-anorganische Hybridmaterialien wie Knochen, Zähne und Schalen, die an ihre jeweilige Funktion hervorragend angepasst sind. Chemiker und Materialwissenschaftler entlehnen diese natürlichen Strategien, um Biominerale aufzubauen und ihre Eigenschaften für biomedizinische und technische Anwendungen abzustimmen.





**Lebendige Farben:** Aurorakinase A (AKA) wurde durch eine bioorthogonale Reaktion mit einem niedermolekularen AKA-Inhibitor (siehe Schema) und einem Fluoreszenzreporter in lebenden Zellen sichtbar gemacht. Das fluoreszierende Molekül wurde in der Metaphase an Spindelpolen und Mikroröhren platziert, in Einklang mit der Lokalisierung endogener und mit grün fluoreszierendem Protein markierter AKA.

## Zuschriften

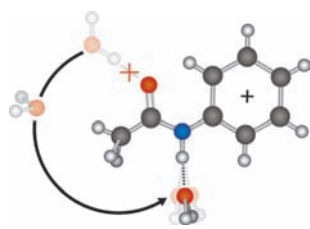
### Proteinmarkierung

K. S. Yang, G. Budin, T. Reiner, C. Vinegoni, R. Weissleder\* **6702–6707**

Bioorthogonal Imaging of Aurora Kinase A in Live Cells



Frontispiz



**Auf verschlungenem Pfad:** Die Bewegung eines einzelnen Wasserliganden um eine Peptidbindung in Acetanilid wurde mit zeitaufgelöster IR-Spektroskopie in Echtzeit untersucht. Ausgelöst durch Photoionisation wird der Wasserligand von der CO-Seite der Peptidbindung freigegeben und an der NH-Seite derselben Peptidbindung nach einer Migrationsphase von 5 ps eingefangen (siehe Bild).

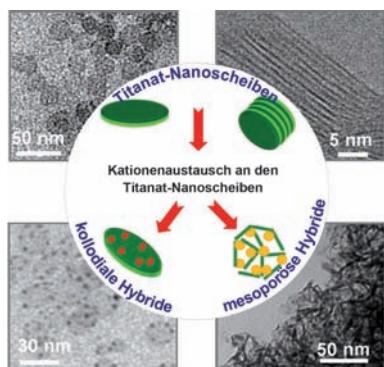
### Wasserstoffbrücken

K. Tanabe, M. Miyazaki, M. Schmies, A. Patzer, M. Schütz, H. Sekiya, M. Sakai, O. Dopfer,\* M. Fujii\* **6708–6711**

Watching Water Migration around a Peptide Bond



Innentitelbild



**Bauen mit Nanoziegeln:** Einheitliche Titanat-Nanoscheiben mit einstellbarem Durchmesser von 12–35 nm wurden mit einer nichtwässrigen Methode erhalten und für das Design von titanatbasierten mesoporösen Hybridsystemen mit großer spezifischer Oberfläche und maßgeschneiderter Porosität genutzt. Sie eignen sich auch als effiziente Stabilisatoren für die Synthese kleiner, einheitlicher Metallnanopartikel mit verbesserter katalytischer Aktivität.

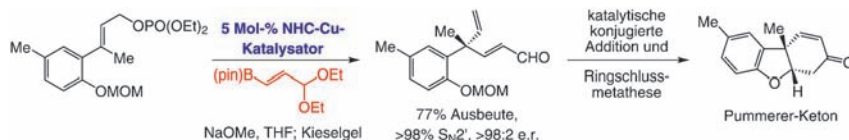
### Hybridmaterialien

C.-T. Dinh, Y. Seo, T.-D. Nguyen, F. Kleitz,\* T.-O. Do\* **6712–6716**

Controlled Synthesis of Titanate Nanodisks as Versatile Building Blocks for the Design of Hybrid Nanostructures



Rücktitelbild



**Mehr mit Bor:** Die Titelreaktion wurde für den Aufbau quartärer Kohlenstoff-Stereozentren unter Verwendung kommerziell erhältlicher Vinylbor-Reagentien entwickelt (siehe Schema, MOM = Methoxy-

methyl, NHC = N-heterocyclisches Carben, pin = Pinacolato). Die Anwendung dieser Methode auf die beiden isomeren Formen eines Intermediats der Morphin-Biosynthese veranschaulicht ihre Nützlichkeit.

### Enantioselektive Katalyse

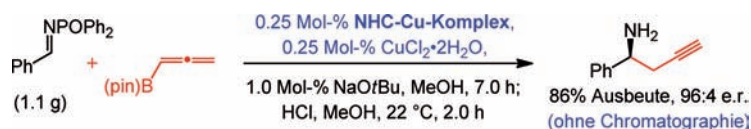
F. Gao, J. L. Carr, A. H. Hoveyda\* **6717–6721**

Copper-Catalyzed Enantioselective Allylic Substitution with Readily Accessible Carbonyl- and Acetal-Containing Vinylboron Reagents



## Enantioselektive Katalyse

E. M. Vieira, F. Haefner, M. L. Snapper,  
A. H. Hoveyda\* 6722–6725



mögliche Substrate: Aryl-, Heteroaryl-, Alkyl- und Alkenyl-substituierte Imine



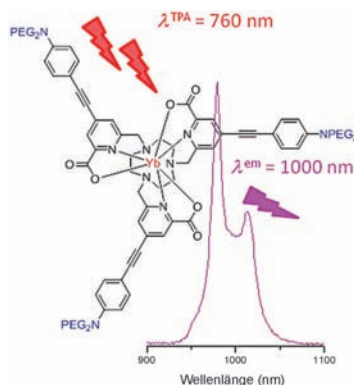
A Robust, Efficient, and Highly  
Enantioselective Method for Synthesis of  
Homopropargyl Amines

**Schnell, robust, selektiv:** Kupfer-katalysierte enantioselective Additionen von Homopropargylgruppen an eine Vielzahl von Aldiminen verlaufen problemlos und mit hoher Selektivität. Die katalytische

Methode ist skalierbar und praktisch, das Allenylboron-Reagens ist kommerziell erhältlich und die Umsetzung zu Aminen ist kostengünstig und gelingt in hoher Ausbeute.

## Bioimaging

A. D'Aléo, A. Bourdolle, S. Brustlein,  
T. Fauquier, A. Grichine, A. Duperray,  
P. L. Baldeck, C. Andraud,\* S. Brasselet,\*  
O. Maury\* 6726–6729



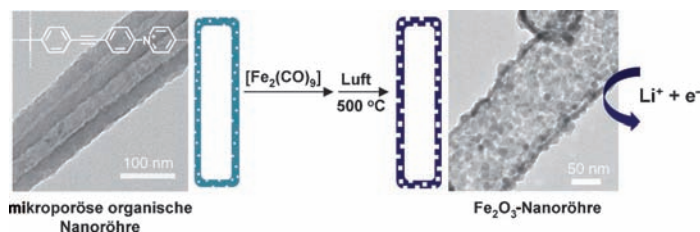
**Nimm zwei:** Die Entwicklung und Charakterisierung eines stabilen makrocyclischen Ytterbium-Komplexes, der einen durch Zwei-Photonen-Absorption anregbaren Antennen-Liganden trägt, wird beschrieben (siehe Bild). Die biphotonische Sensibilisierung der Nahinfrarot-Lumineszenz von Ytterbium(III) und die Konzeption eines biphotonischen Nahinfrarot-Mikroskops ermöglichen die detailgetreue Abbildung dicker Gewebeproben.



Ytterbium-Based Bioprobes for Near-Infrared Two-Photon Scanning Laser Microscopy Imaging

## Nanomaterialien

N. Kang, J. H. Park, J. Choi, J. Jin, J. Chun,  
I. G. Jung, J. Jeong, J.-G. Park, S. M. Lee,  
H. J. Kim, S. U. Son\* 6730–6734



Nanoparticulate Iron Oxide Tubes from Microporous Organic Nanotubes as Stable Anode Materials for Lithium Ion Batteries

**Röhren aus Röhren:** Mikroporöse organische Nanoröhren wurden durch Sonogashira-Kupplung zwischen Tetra(4-ethinylphenyl)methan und *N,N'*-Di(4-iodphenyl)-4,4'-bipyridiniumdichlorid erhalten.

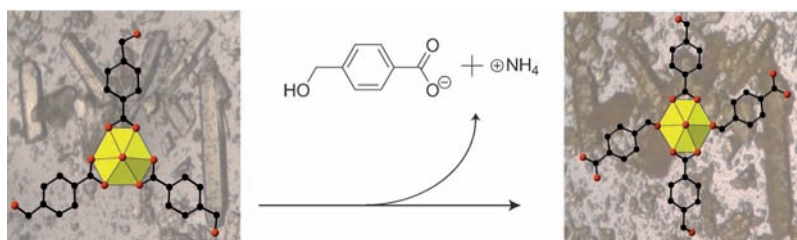
Diese Nanoröhren dienen als Template für sekundäre anorganische Materialien, nämlich  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren mit hoher Entladekapazität und ausgezeichneter Stabilität.

## Kristall-Engineering

M. B. Andrews, C. L. Cahill\* 6735–6738



Uranyl Hybrid Material Derived from In Situ Ligand Synthesis: Formation, Structure, and an Unusual Phase Transformation



**Die In-situ-Hydrolyse** von 4-(Brommethyl)benzoesäure zu 4-(Hydroxymethyl)benzoesäure (HMBA) in Gegenwart des Uranylkations führte zu dem neuen Hybridmaterial  $(\text{A})[\text{UO}_2(\text{HMBA})_3]$  ( $\text{A} = \text{NH}_4^+$  oder  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), das durch Röntgenbeugung charakterisiert wurde. Bei Ein-

wirkung von Ethanol geht das Material eine Festkörperumwandlung ein, die mit dem Verlust eines Liganden und eines Gegenions unter Bildung von  $[\text{UO}_2(\text{HMBA})_2]$  einhergeht (siehe Schema; O rot, C schwarz).

# Science Award Electrochemistry

by Volkswagen and BASF

For future energy supply and individual mobility, electrochemistry and its application will become increasingly important. Without affordable and efficient energy storage neither electric vehicles nor renewable energy can contribute to sustainable energy supply and individual mobility. Therefore BASF SE and Volkswagen AG, two leading industrial companies, wish to fund excellent scientific research in electrochemistry in the faculties of chemistry, physics and engineering, as well as its applications. The research activities in focus of this contest could address, but are not limited to battery materials, cells, battery systems, production, operations and recycling.

The award for the best application selected by a high-ranked jury of experts comprises a prize money of 50,000 Euro. The prize money shall be applied to scientific purposes.

The closing date for applications is August 3, 2012, midnight (Central European Summer Time).

For detailed information particularly with regard to terms and conditions and application requirements, please refer to the following website:

[www.science-award.com](http://www.science-award.com)

## SCIENCE AWARD ELECTRO CHEMISTRY

# VOLKSWAGEN

AKTIENGESELLSCHAFT

 **BASF**  
The Chemical Company

Science Award Electrochemistry is a joint initiative of Volkswagen and BASF.

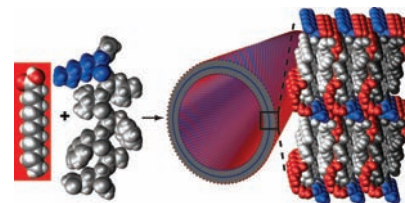
### Peptid-Amphiphil-Selbstorganisation

R. Ni, W. S. Childers, K. I. Hardcastle,  
A. K. Mehta,\* D. G. Lynn\* — **6739–6742**



Remodeling Cross- $\beta$  Nanotube Surfaces  
with Peptide/Lipid Chimeras

**Zwischen den Schichten:** In einem einzigartigen Kreuzassoziat aus  $\beta$ -Peptid und Amphiphil befindet sich die Acylkette im Innern des hydrophoben Kreuz- $\beta$ -Laminats (siehe Bild; Acylkette: rot, Peptid: grau, Lysin: blau). Außerdem lässt sich die Struktur der selbstorganisierten Oberfläche auf der Ebene einzelner Atome systematisch verändern, sodass eine Vielfalt an nanostrukturierten Biomaterialien geschaffen werden kann.

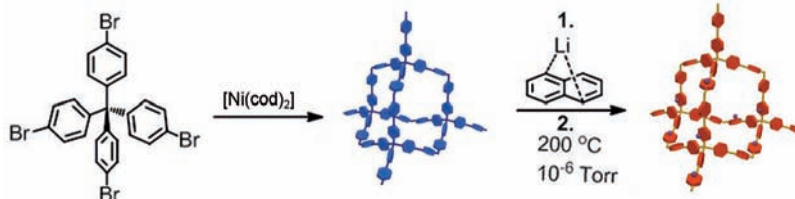


### Poröse aromatische Gerüste

K. Konstas,\* J. W. Taylor, A. W. Thornton,  
C. M. Doherty, W. X. Lim, T. J. Bastow,  
D. F. Kennedy, C. D. Wood, B. J. Cox,  
J. M. Hill, A. J. Hill,  
M. R. Hill\* — **6743–6746**



Lithiated Porous Aromatic Frameworks  
with Exceptional Gas Storage Capacity



**Steigerung durch Reduktion:** Die Lithiierung des porösen aromatischen Gerüsts PAF-1 (blaue Struktur) führt zu einem reduzierten Gerüst mit höherer Gasspeicherkapazität (um 22, 71 und 320% für

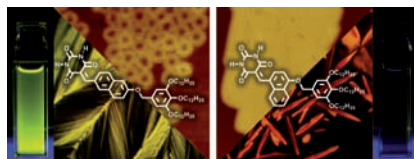
H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> bzw. CO<sub>2</sub> im Vergleich zu PAF-1). Das reduzierte Gerüst wurde spektroskopisch untersucht, und seine potenzielle Wasserstoffspeicherkapazität wurde berechnet.

### Selbstorganisation

S. Yagai,\* Y. Goto, X. Lin, T. Karatsu,  
A. Kitamura, D. Kuzuhara, H. Yamada,  
Y. Kikkawa, A. Saeki, S. Seki — **6747–6751**



Self-Organization of Hydrogen-Bonding Naphthalene Chromophores into J-type Nanorings and H-type Nanorods: Impact of Regioisomerism



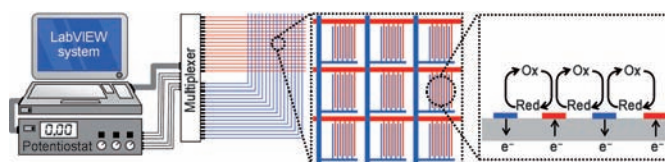
**Regioisomere selbstorganisierende Moleküle** bilden unterschiedliche null- und eindimensionale Nanostrukturen: Nanoringe bzw. Nanostäbe (siehe Bild) mit excitonischer Kopplung der Naphthalin-chromophore vom J- bzw. H-Typ. In den flüssigkristallinen Zuständen liegen H-Brücken-gebundene Rosetten vor, was erklärt, wie die beobachteten Regioisomere zu unterschiedlichen Nanostrukturen mit charakteristischen excitonischen Wechselwirkungen führen.

### Elektrochemische Bildgebung

K. Ino,\* T. Nishijo, T. Arai, Y. Kanno,  
Y. Takahashi, H. Shiku,  
T. Matsue\* — **6752–6756**

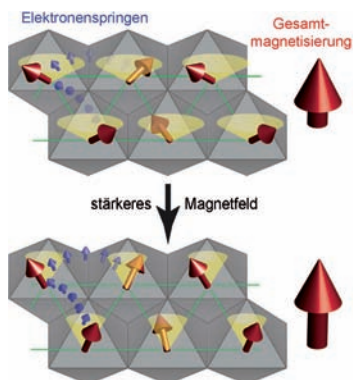


Local Redox-Cycling-Based Electrochemical Chip Device with Deep Microwells for Evaluation of Embryoid Bodies



**Zelluläre Aktivität:** Ein elektrochemischer Chip, der auf der lokalen Redox-Zyklisierbarkeit der Probe basiert (siehe Bild), wird zur Untersuchung der Aktivität von Kulturzellen verwendet. Mikrovertiefungen

wurden auf dem Chip generiert, um Aggregate embryonaler Stammzellen einzufangen. Der Chip kann zur Evaluierung von dreidimensionalem Organ gewebe genutzt werden.

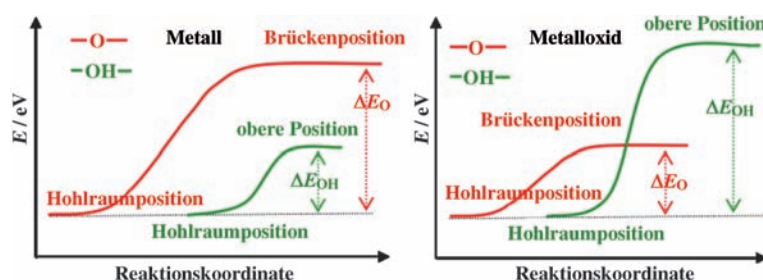


**Spinfrustration** und der ungewöhnliche elektronische Zustand von  $\text{Cr}^{4+}$ -Ionen bedingen einen kolossalen Magnetwiderstand (CMR) für das gemischtvalente Chromoxid  $\text{NaCr}_2\text{O}_4$ . Diese Entdeckung eröffnet neue Perspektiven für die Suche nach neuartigen CMR-Materialien, die bisher fast ausschließlich auf Mangan-oxide beschränkt waren.

### Magnetische Eigenschaften

H. Sakurai,\* T. Kolodiazny, Y. Michiue, E. Takayama-Muromachi, Y. Tanabe, H. Kikuchi — 6757 – 6760

Unconventional Colossal Magnetoresistance in Sodium Chromium Oxide with a Mixed-Valence State



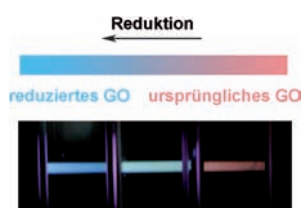
**Wassertests:** Wasser deaktiviert  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in der CO-Oxidation, während es Platinmetalle aktiviert. DFT-Rechnungen ergeben als Ursache für dieses unterschiedliche

Verhalten die deutlich verschiedenen Potentialenergieflächen von OH auf Metall im Vergleich zu Metalloxiden.

### Heterogene Katalyse

H.-F. Wang, R. Kavanagh, Y.-L. Guo, Y. Guo, G. Lu,\* P. Hu\* — 6761 – 6765

Structural Origin: Water Deactivates Metal Oxides to CO Oxidation and Promotes Low-Temperature CO Oxidation with Metals

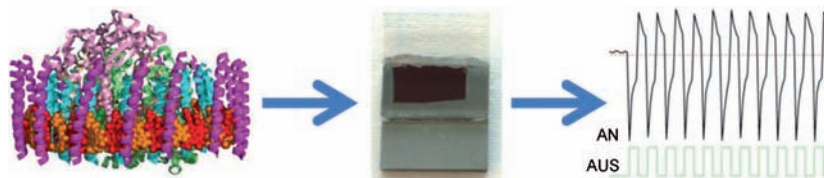


**Einfach mal blau machen:** Die Photolumineszenz in Suspensionen von Graphenoxid (GO) lässt sich von roter zu blauer Emission durchstimmen (siehe Bild), indem man die Anteile von  $\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}^3$ -C-Atomen durch Reduktion der Oxidgruppen auf der Oberfläche schrittweise verändert. Eine Elektron-Loch-Rekombination aus zwei Typen angeregter Zustände kann die GO-Lumineszenz bei unterschiedlichen Reduktionsgraden erklären.

### Einstellbare Lumineszenz

C. T. Chien, S. S. Li, W. J. Lai, Y. C. Yeh, H. A. Chen, I. S. Chen, L. C. Chen, K. H. Chen, T. Nemoto, S. Isoda, M. Chen, T. Fujita, G. Eda, H. Yamaguchi, M. Chhowalla, C. W. Chen\* 6766 – 6770

Tunable Photoluminescence from Graphene Oxide



**Proteinbasierte** photoelektrochemische Zellen, die unter Verwendung eines photosynthetischen Reaktionszentrums (links) hergestellt wurden, erzeugen konventionellen Gleichstrom bei kontinuierlicher Bestrahlung und Wechselstrom bei regelmäßigen Licht-An/Licht-Aus-Zyklen

(rechts). Der Mechanismus der Wechselstromerzeugung nutzt die Fähigkeit der natürlichen Reaktionszentren zur Ladungsspeicherung und zur Katalyse hocheffizienter photochemischer Ladungstrennung.

### Solarzellen

S. C. Tan,\* L. I. Crouch, M. R. Jones, M. Welland\* — 6771 – 6775

Generation of Alternating Current in Response to Discontinuous Illumination by Photoelectrochemical Cells Based on Photosynthetic Proteins

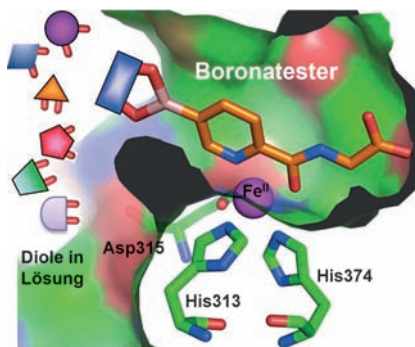


## Borchemie

M. Demetriades, I. K. H. Leung,  
R. Chowdhury, M. C. Chan,  
M. A. McDonough, K. K. Yeoh, Y. M. Tian,  
T. D. W. Claridge, P. J. Ratcliffe,  
E. C. Y. Woon,\*  
C. J. Schofield\* — 6776–6779



Dynamic Combinatorial Chemistry  
Employing Boronic Acids/Boronate Esters  
Leads to Potent Oxygenase Inhibitors



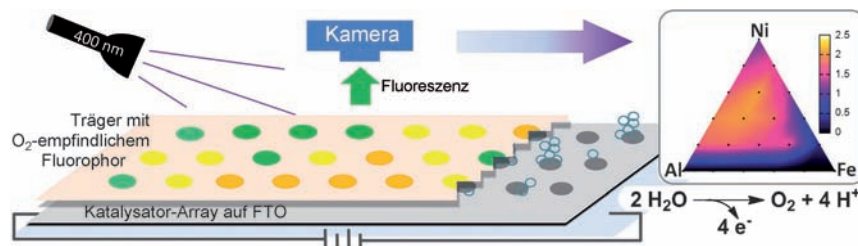
**Dynamisches Duo:** Die reversible Reaktion von Boronsäuren mit Alkoholen zu Boronateestern wurde genutzt, um, in Verbindung mit massenspektrometrischen Proteinanalysen, potente Oxygenase-Inhibitoren zu finden. Diese dynamische kombinatorische Massenspektrometrietechnik könnte auch auf die Identifizierung anderer Protein-Inhibitoren angewendet werden.

## Wasserspaltung

J. B. Gerken,\* J. Y. C. Chen, R. C. Massé,  
A. B. Powell, S. S. Stahl\* — 6780–6784



Development of an O<sub>2</sub>-Sensitive  
Fluorescence-Quenching Assay for the  
Combinatorial Discovery of  
Electrocatalysts for Water Oxidation



**Potentiale erkannt:** Ein Fluoreszenztest ermöglicht eine schnelle Bewertung diverser Mischoxid-Elektrokatalysatoren, die ausschließlich häufige Metallionen enthalten. Einige der neu entdeckten

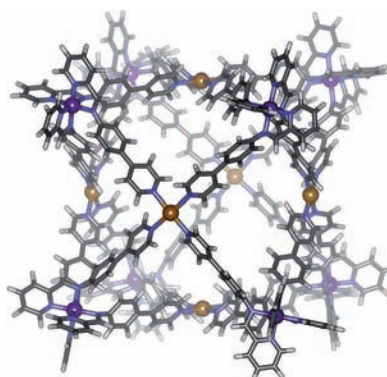
Katalysatorzusammensetzungen (z. B. Ni/Al/Fe-Oxide) zeigen bei der Wasser-oxidation deutlich niedrigere Überpotentiale als etablierte Elektrokatalysatoren.

## Formenvielfalt

M. M. J. Smulders, A. Jiménez,  
J. R. Nitschke\* — 6785–6789



Integrative Self-Sorting Synthesis of  
a Fe<sub>8</sub>Pt<sub>6</sub>L<sub>24</sub> Cubic Cage



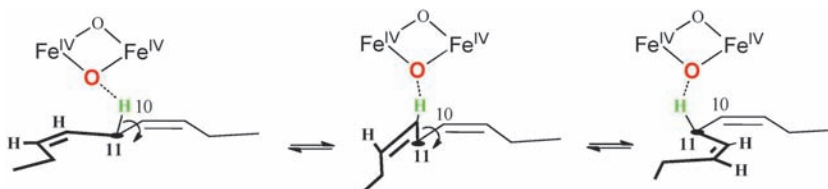
**96 Bindungen entstanden** bei der Selbstorganisation von 62 Bausteinen (heterotope Liganden und Fe<sup>II</sup>- und Pt<sup>II</sup>-Ionen) in einer Eintopfreaktion zu einem würfelförmigen Fe<sub>8</sub>Pt<sub>6</sub>L<sub>24</sub>-Käfig (siehe Modell, Fe violett, Pt orange, N blau). Der dynamische Charakter der Methode ermöglichte zudem eine effiziente Umwandlung: Ein tetraedrischer Fe<sub>4</sub>L<sub>6</sub>-Käfig wurde in einen Fe<sub>8</sub>Pt<sub>6</sub>L<sub>24</sub>-Würfel umgewandelt und dieser in einen zweiten tetraedrischen Fe<sub>4</sub>L'<sub>6</sub>-Käfig.

## Enzymmechanismen

P. Bhar, D. W. Reed, P. S. Covello,\*  
P. H. Buist\* — 6790–6794

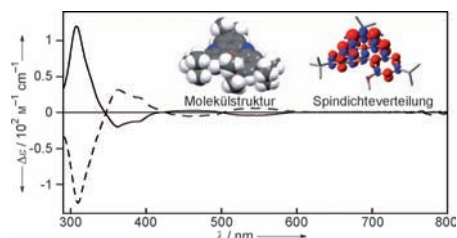


Topological Study of Mechanistic Diversity  
in Conjugated Fatty Acid Biosynthesis



**Variationen über ein oxidatives Thema:** Die Genauigkeit, mit der Desaturasen vom FAD2-Typ C-H-Aktivierungen bei flexiblen Lipidsubstraten durchführen, ist verblüffend. Der Konformationsraum, der im aktiven Zentrum dieser Enzyme ver-

fügar ist, wurde mithilfe deuteriummarkierter Substrate erkundet, und dabei wurden Belege für ein neuartiges quasi-ekliptisches Konformer gefunden. Im Schema sind einige prototypische Substratkonformationen gezeigt.



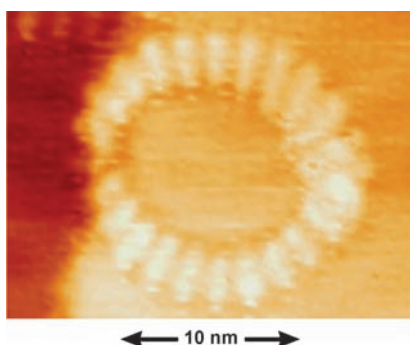
**Ein neuer Dreh bei einem alten System:** Die neutralen Titelradikale wurden erstmals synthetisiert und charakterisiert. Dank der beiden terminalen Methoxygruppen und der drei *tert*-Butylgruppen sind die chiralen Radikale konfigurat

und chemisch stabil. Das dreidimensionale  $\pi$ -Elektronennetzwerk weist eine ausgeprägte Spindelokalisierung auf, und charakteristische CD-Eigenschaften werden mit der Chiralität der Heliceneinheit erklärt (siehe Bild).

### Phenalenylradikale

A. Ueda, H. Wasa, S. Suzuki, K. Okada, K. Sato, T. Takui,\* Y. Morita\* **6795 – 6799**

Chiral Stable Phenalenyl Radical: Synthesis, Electronic-Spin Structure, and Optical Properties of [4]Helicene-Structured Diazaphenalenyl

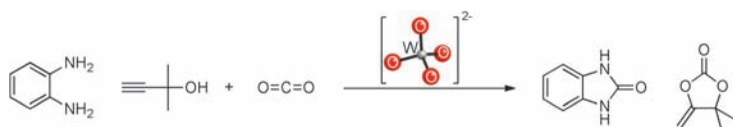


**In Gemeinschaftsarbeit** dirigieren kleine Template den Aufbau eines riesigen  $\pi$ -konjugierten Makrocyclus, der mit 10 nm Durchmesser größer ist als viele Enzyme. Die 24 Porphyrin-Untereinheiten des Nanorings zeigen sich unter dem Rastertunnelmikroskop gut aufgelöst, und die Konformation des Nanorings lässt sich über die selbstorganisierte Bildung eines stabilen 2:24-Doppelstrang-Sandwichkomplexes mit 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan (DABCO) steuern.

### Riesige konjugierte Makrocyclen

D. V. Kondratuk, L. M. A. Perdigo, M. C. O'Sullivan, S. Svatek, G. Smith, J. N. O'Shea, P. H. Beton, H. L. Anderson\* **6800 – 6803**

Two Vernier-Templated Routes to a 24-Porphyrin Nanoring



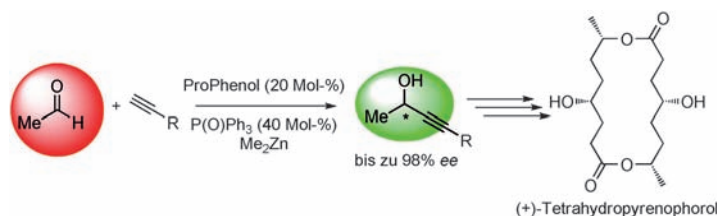
**Ohne Druck:** Ein einfaches monomeres Wolframat,  $[\text{WO}_4]^{2-}$ , dient als homogener Katalysator für verschiedene Umsetzungen von  $\text{CO}_2$  bei Atmosphärendruck. Die Wolfram-Oxo-Gruppierung aktiviert gleichzeitig  $\text{CO}_2$  und das Substrat. Das

Katalysatorsystem liefert hohe Ausbeuten und kann auf eine Bandbreite von Substraten wie Amine (siehe Schema), 2-Aminobenzonitrile und Propargylalkohole angewendet werden.

### Homogene Katalyse

T. Kimura, K. Kamata, N. Mizuno\* **6804 – 6807**

Bifunctional Tungstate Catalyst for Chemical Fixation of  $\text{CO}_2$  at Atmospheric Pressure



**Unter Kontrolle:** Durch gezielte Steuerung der Reaktionskinetik von der Aldolisierung hin zur Alkynylierung gelang eine knifflige asymmetrische katalytische Alkynylierung

von Acetaldehyd. Die Produkte sind attraktive Synthesebausteine, wie am Beispiel der Synthese von (+)-Tetrahydropyrenophorol demonstriert wurde.

### Synthesemethoden

B. M. Trost,\* A. Quintard **6808 – 6812**

Asymmetric Catalytic Alkynylation of Acetaldehyde: Application to the Synthesis of (+)-Tetrahydropyrenophorol





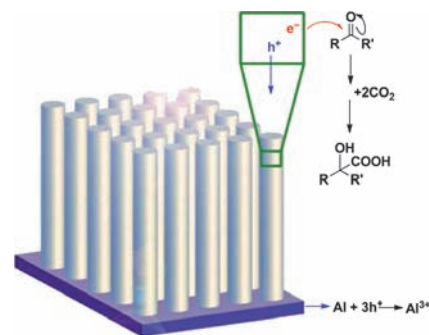
## CO<sub>2</sub>-Photochemie

R. Liu, G. Yuan, C. L. Joe, T. E. Lightburn,  
K. L. Tan,\* D. Wang\* — 6813 – 6816



Silicon Nanowires as Photoelectrodes for  
Carbon Dioxide Fixation

**Licht an:** Beim Bestrahlen übertragen Si-Nanodrähte vom p-Typ photogenerierte Elektronen auf aromatische Ketone, wodurch reaktive Radikale entstehen, die mit CO<sub>2</sub> zu α-Hydroxysäuren reagieren (siehe Schema). Das Reaktionsschema mit einer Ausbeute und Selektivität bis 98% ähnelt stark dem der natürlichen Photosynthese. Zu den auf diesem Weg erhaltenen Produkten gehören wichtige Vorstufen für nichtsteroidale Entzündungshemmer wie Ibuprofen und Naproxen.



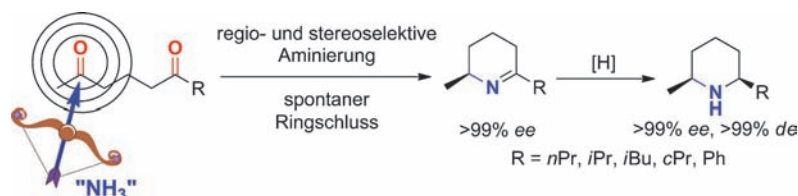
Titelbild

## Regioselektive Bioaminierung

R. C. Simon, B. Grischek, F. Zepeck,  
A. Steinreiber, F. Belaj,  
W. Kroutil\* — 6817 – 6820



Regio- and Stereoselective  
Monoamination of Diketones without  
Protecting Groups



**Das richtige Ziel:** Die Differenzierung zweier Ketogruppen gelang mithilfe einer regio- und enantioselectiven Bioaminierung mit ω-Transaminasen. 1,5-Diketone bieten Zugang zum optisch reinen 2,6-

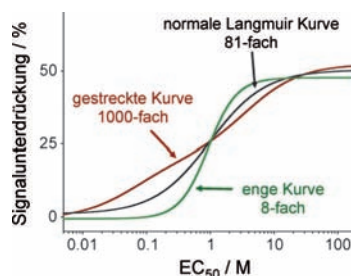
disubstituierten Piperidingeüst. Der Ansatz ermöglichte die kürzeste Synthese des Alkaloids Dihydropinidin und dessen Enantiomer über die Wahl der geeigneten Transaminase.

## Biosensoren

D. Kang, A. Vallée-Bélisle, A. Porchetta,  
K. W. Plaxco, F. Ricci\* — 6821 – 6825



Re-engineering Electrochemical  
Biosensors To Narrow or Extend Their  
Useful Dynamic Range



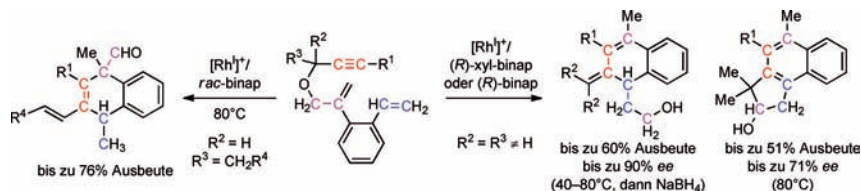
**Die Kombination von DNA-Sonden** mit unterschiedlichen Ziellaffinitäten, aber ähnlicher Spezifität auf einer Elektrode ergab eine gestreckte dynamische Antwort eines Biosensors, die drei Größenordnungen in der Zielkonzentration überstrich. Mit einem anderen Ansatz wurde der nützliche Dynamikbereich eines elektrochemischen DNA-Sensors auf das nur Achtfache an Zielkonzentrationen eingengt.

## Kaskadenreaktionen

E. Okazaki, R. Okamoto, Y. Shibata,  
K. Noguchi, K. Tanaka\* — 6826 – 6831



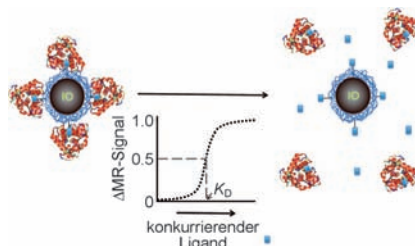
Rhodium-Catalyzed Cascade Reactions of  
Dienynes Leading to Substituted  
Dihydronaphthalenes and Naphthalenes



**Fünf in einem:** Durch Rhodium(I)-Binap-Komplexe katalysierte Kaskadenreaktionen von Dieninen führen zur Bildung von 1,2-Dihydronaphthalinen, Naphthalinen und 1,4-Dihydronaphthalinen. Diese Kaskadenreaktionen umfassen bis zu fünf

grundsätzlich verschiedene chemische Umwandlungen, einschließlich der katalytischen enantioselectiven Carboformylierung von Alkenen mit Aldehyden oder der Cycloisomerisierung von Enallen.

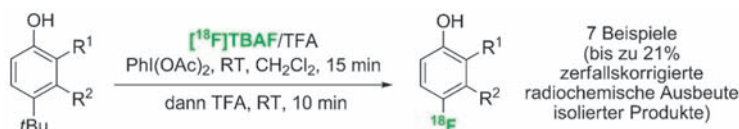
**Relaxen unter Konkurrenzdruck:** Die Dissoziationskonstanten  $K_D$  verschiedener molekularer Wechselwirkungen lassen sich mithilfe eines neuartigen Konkurrenzassays mit bindenden MR-Nanosensoren bestimmen. Dabei ermöglichen Änderungen in der magnetischen Relaxation (MR) einer wässrigen Suspension der Nanosensoren die schnelle Bestimmung von  $K_D$ -Werten unter Einsatz nanomolarer Proteinkonzentrationen (siehe Bild).



### Protein-Ligand-Wechselwirkungen

O. J. Santiesteban, C. Kaittanis,  
J. M. Perez\* 6832 – 6836

Assessment of Molecular Interactions  
through Magnetic Relaxation



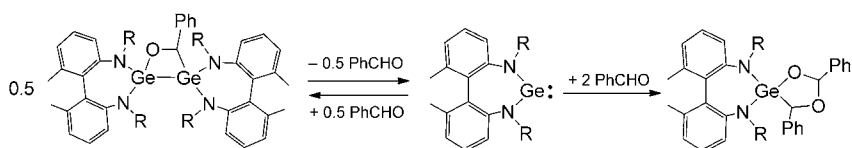
**Die radiochemische Synthese von  $[^{18}\text{F}]$ -4-Fluorphenolen** basiert auf einer Phenol-Umpolung unter oxidativen Bedingungen und der direkten nucleophilen Fluorierung mit  $[^{18}\text{F}]$ Fluorid (siehe Schema, TBAF = Tetra-*n*-butylammoniumfluorid, TFA = Trifluoressigsäure). Einfach zugängliche

O-ungeschützte 4-*tert*-Butylphenole dienen als Vorstufen in diesem Eintopf-Protokoll. Die Reaktion ist in 30 min bei Raumtemperatur abgeschlossen und kann mit Standard- und Mikrofluidik-techniken durchgeführt werden.

### Radiochemie

Z. Gao, Y. H. Lim, M. Tredwell, L. Li,  
S. Verhoog, M. Hopkinson, W. Kaluza,  
T. L. Collier, J. Passchier, M. Huiban,  
V. Gouverneur\* 6837 – 6841

Metal-Free Oxidative Fluorination of  
Phenols with  $[^{18}\text{F}]$ Fluoride



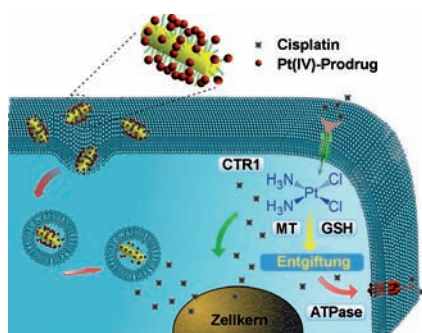
**Verzerrtes Gernylen:** Ein verzerrtes siebengliedriges N-heterocyclisches Gernylen mit einem relativ stark Lewis-sauren Germaniumzentrum reagiert mit Benzaldehyd zu (2+1+1)- oder (2+2+1)-Cycloaddukten. Dabei bestimmt das

Mengenverhältnis der Substrate, welche Art von Cycloaddukt entsteht. Man nimmt an, dass an den Reaktionen stereoselektive 1,3-dipolare Cycloadditionen eines in situ erzeugten Carbonyl-Germa-Ylids beteiligt sind.

### Hauptgruppenchemie

H. Arai, T. Amari, J. Kobayashi,  
K. Mochida,\* T. Kawashima 6842 – 6845

Low-Coordinate Germanium(II) Centers  
Within Distorted Axially Chiral Seven-  
Membered Chelates: Stereo- and  
Enantioselective Cycloadditions



**Widerstand ist zwecklos:** Ein Platin(IV)-Prodrug, das an ein Wirkstofftransportsystem auf der Basis von Goldnanostäbchen konjugiert ist, vermeidet die Art von Wirkstoffresistenz, die mit Cisplatin assoziiert ist (siehe Bild). Das Konjugat wird durch Endocytose in Zellen aufgenommen und umgeht dadurch die resistenzassoziierte Aufnahme, die durch das Kupfertransportprotein Ctr1 vermittelt wird. Das Platin(IV)-Prodrug ist gegen deaktivierendes Glutathion und Metallothionein inerte als Cisplatin.

### Platinwirkstoffe

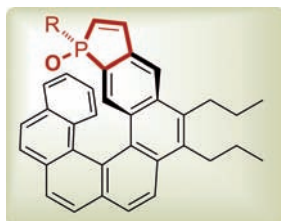
Y. Min, C.-Q. Mao, S. Chen, G. Ma,  
J. Wang,\* Y. Liu\* 6846 – 6851

Combating the Drug Resistance of  
Cisplatin Using a Platinum Prodrug Based  
Delivery System



## Phosphor-Heterocyclen

K. Yavari, S. Moussa, B. Ben Hassine,  
P. Retailleau, A. Voituriez,  
A. Marinetti\* — 6852 – 6856



1*H*-Phosphindoles as Structural Units in  
the Synthesis of Chiral Helicenes

**Ein neuer Dreh:** Eine photochemische Cyclisierung liefert Helicene, bei denen die Sequenz verknüpfter Ringe mit einer Phospholeinheit abschließt (siehe Schema). Die stereogenen Phosphorzentren der Substrate bestimmen die Chiralität der Helices. Die endständigen Phospholeinheiten gehen photochemische [2+2]-Anellierungen zur Bildung dimerer helicaler Strukturen ein.

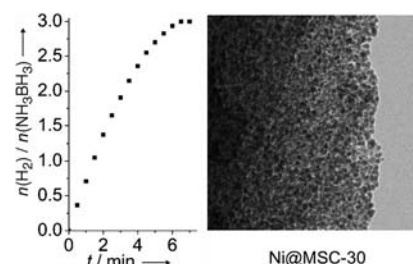
## Heterogene Katalyse

P.-Z. Li, A. Aijaz, Q. Xu\* — 6857 – 6860



Highly Dispersed Surfactant-Free Nickel Nanoparticles and Their Remarkable Catalytic Activity in the Hydrolysis of Ammonia Borane for Hydrogen Generation

**Hochaktiv:** Tensidfreie Ni-Nanokatalysatoren wurden mithilfe eines Trockenverfahrens auf dem nanoporösen Kohlenstoffträger MSC-30 hochdispers verteilt. Das erhaltene Material katalysiert die Hydrolyse von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung bei Raumtemperatur (siehe Bild). Die Verbesserung der Effizienz tensidfreier unedler Metallnanokatalysatoren ist ein vielversprechender Schritt für die praktische Verwendung von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  als chemischer Wasserstoffspeicher.



DOI: 10.1002/ange.201204336

# Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

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

Über ein Verfahren zur Darstellung von Ammoniak und Ameisensäure aus Kalkstickstoff berichtet der Ingenieur H. Sulzer und leitet seinen Beitrag mit der Feststellung ein, es gebe im Wesentlichen zwei Verfahren zur chemischen Bindung des Luftstickstoffs: die Umsetzung mit Sauerstoff zu Stickoxiden und die mit Calciumcarbid zu Calciumcyanamid („Kalkstickstoff“). Habers Ammoniaksynthese aus den Elementen scheint dem Autor nicht geläufig zu sein, heute ist umgekehrt das Haber-Bosch-Verfahren bekannter als die beiden in diesem Beitrag genannten.

In der Rubrik Personalnachrichten erfahren die Leser von der Habilitation von Friedrich Bergius an der TH Hannover für „Reine und Angewandte Physikalische Chemie“. Das Thema ist

nicht verzeichnet; Bergius ist bekannt für seine Arbeiten zur Kohleverflüssigung (Bergius-Pier-Verfahren) und zur Holzverzuckerung. 1931 erhielt er zusammen mit Carl Bosch den Chemie-nobelpreis für „die Entdeckung und Entwicklung der chemischen Hochdruckverfahren“.

[Lesen Sie mehr in Heft 25/1912](#)

In einer Zusammenfassung des Tätigkeitsberichts der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (heute: Bundesanstalt, PTB) erfahren wir einige Schwerpunkte ihrer Arbeit: die Haltbarkeit von Gläsern, bes. für die Optik, die chemische Analyse von Legierungen, das

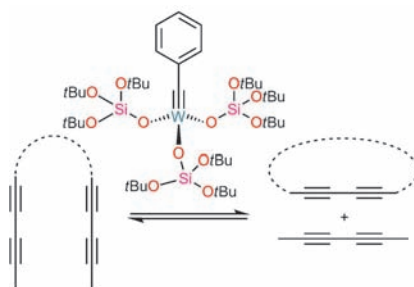
Färben von Metallen, die Magnetisierbarkeit von Eisen, aber auch die Photosynthese. Heute konzentriert sich die PTB auf hochgenaue Messungen, z. B. von Naturkonstanten und gesetzlichen Einheiten. Ein Jahr vor der *Angewandten Chemie* feiert die PTB 2012 ihr 125-jähriges Jubiläum.

Auch Gerüchte hatten damals Platz in der *Angewandten Chemie*: Unter „Personalnachrichten“ liest man: „Frau Curie wird, wie bestimmt angenommen werden darf, [...] in absehbarer Zeit ganz nach Warschau übersiedeln...“ Dazu kam es jedoch nie.

[Lesen Sie mehr in Heft 26/1912](#)

### Der Wolframbenzylidin-Komplex

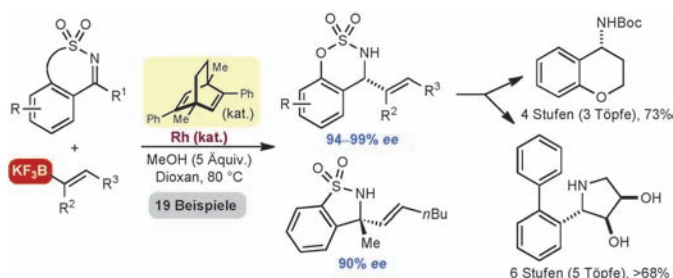
$[\text{PhC}\equiv\text{W}\{\text{OSi}(\text{OtBu})_3\}_3]$  katalysiert die Metathese von konjugierten Diinen sowie Ringschluss-Diinmetathesen (siehe Schema). Obwohl es scheint, dass die Reaktion unter Aktivierung einer C-C-Einfachbindung verläuft, belegen  $^{13}\text{C}$ -Markierungsstudien einen klassischen Alkyldin-Austausch unter Spaltung und Bildung von C-C-Dreifachbindungen.



### Diinmetathese

S. Lysenko, J. Volbeda, P. G. Jones, M. Tamm\* 6861 – 6865

Catalytic Metathesis of Conjugated Diynes



### Asymmetrische Katalyse

Y. Luo, A. J. Carnell, H. W. Lam\* 6866 – 6870

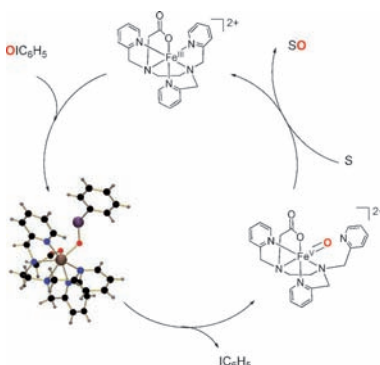
Enantioselective Rhodium-Catalyzed Addition of Potassium Alkynyltrifluoroborates to Cyclic Imines



**Erzwungenes Zusammensein:** Cyclische Imine, deren C=N-Bindung in der Z-Anordnung fixiert ist, erwiesen sich als hoch effiziente Substrate für enantio-selektive Rh-katalysierte Additionen von Kaliumalkenyltrifluoroboraten. Das Alken

in den Produkten ist ein nützlicher Startpunkt für weitere Modifizierungen, und Arylsulfamat-Produkte können zudem in Ni-katalysierten Suzuki-Miyaura- und Kumada-Kupplungen eingesetzt werden.

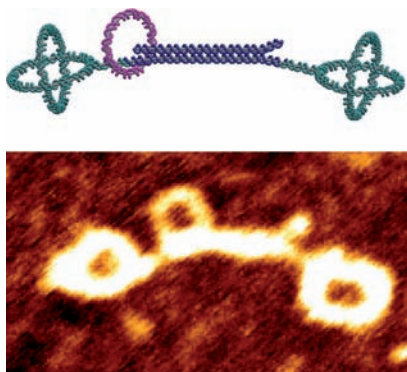
**Koordinative Flexibilität** und Liganden-bifunktionalität spielen wichtige Rollen in einem biomimetischen Eisenkomplex eines sechszähligen Liganden (siehe Bild). Das System kann Iodosylbenzol als Hilfsliganden binden und bildet damit den ersten strukturell charakterisierten Metallkomplex dieses wichtigen Oxidationsmittels. Der Komplex ist eine geschützte Vorstufe für  $\text{Fe}^{\text{VO}}$ -Spezies. Die selektive katalytische Oxygenierung eines Sulfids mit hoher Ausbeute wird gezeigt.



### Biomimetische Synthese

A. Lennartson, C. J. McKenzie\* 6871 – 6874

An Iron(III) Iodosylbenzene Complex: A Masked Non-Heme  $\text{Fe}^{\text{VO}}$



**Formtreue Achsen** auf der Basis parane-mischer DNA-Überkreuzungen können als Bauelemente für die Herstellung mechanisch stabiler DNA-Rotaxane genutzt werden. Die dazu erforderlichen Kon-struktionsstrategien liefern allgemein an-wendbare Richtlinien für den Einbau me-chanisch verzahnter DNA-Architekturen in formstabile DNA-Bauelemente oder Origamistrukturen. DNA-Rotaxane mit versteiften Achsen können als Vorstufen für den Aufbau komplexer molekularer Maschinen zur Kraftübertragung dienen.

### DNA-Nanostrukturen

D. Ackermann, S.-S. Jester, M. Famulok\* 6875 – 6879

Konstruktionsprinzip für DNA-Rotaxane mit mechanisch versteifter PX100-Achse



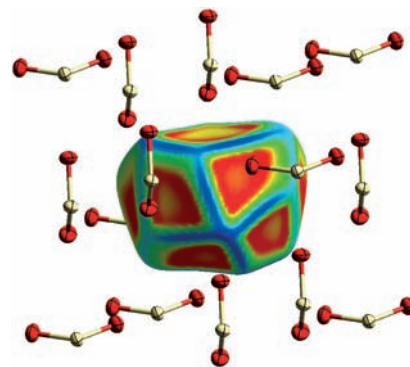
### Experimentelle Bindungsordnungen

S. Grabowsky,\* P. Luger, J. Buschmann,  
T. Schneider, T. Schirmeister,  
A. N. Sobolev, D. Jayatilaka - **6880 – 6884**



Die Bedeutung ionischer Bindungsanteile in Schwefeldioxid – Bindungsordnungen aus Röntgenbeugungsdaten

**Eine neue Verfeinerungstechnik** für Röntgenbeugungsdaten ermöglicht die experimentelle Bestimmung von S-O-Bindungsordnungen. Die Ergebnisse belegen, dass eine ionische Beschreibung der S-O-Bindungen in Schwefeldioxid von weitaus größerer Bedeutung ist als eine hypervalente.

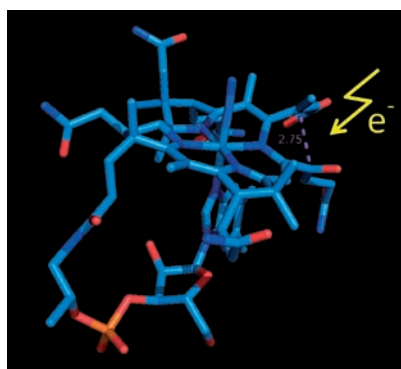


### Vitamin B<sub>12</sub>

M. Ruetz, S. N. Fedosov,\*  
B. Kräutler\* ————— **6885 – 6890**



Wiederherstellung des B<sub>12</sub>-Makrocyclus durch radikalischen Ringschluss eines blauen Secocorrins



**Eine radikale B<sub>12</sub>-Synthese:** Ein kürzlich beschriebenes blaues 7,8-secocorrinoides Oxidationsprodukt von Vitamin B<sub>12</sub> ist auf bemerkenswerte Weise für eine reduktive Wiederherstellung des Corrin-Makrocyclus prädisponiert. Die Wiederherstellung erfolgt über eine effiziente stereospezifische Radikalreaktion unter Bildung eines 7-Epicobalamins. Humane B<sub>12</sub>-Bindungsproteine binden dieses B<sub>12</sub>-Analog deutlich weniger stark als die natürlichen Cobalamine.

**Innen-Rücktitelbild**

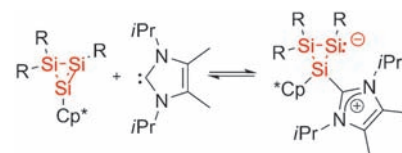
### Si-Si-Doppelbindungen

K. Leszczyńska, K. Abersfelder, A. Mix,  
B. Neumann, H.-G. Stammler,  
M. J. Cowley, P. Jutzi,\*  
D. Scheschewitz\* ————— **6891 – 6895**



Reversible Basenkoordination an ein Disilen

**Si=Si-Aktivierung:** Die reversible Bildung eines Donor-Akzeptor-Komplexes zwischen einem N-heterocyclischen Carben und einem Cyclotrisilen mit C-Substituenten verschiebt die Elektronendichte der Doppelbindung und induziert somit eine starke Polarisierung, wie durch das signifikant pyramidale dreifachkoordinierte Siliciumatom verdeutlicht wird.



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://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).

# 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

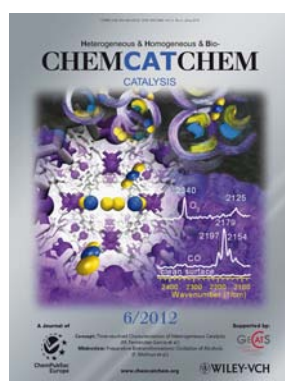
Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften  
der Angewandten \_\_\_\_\_ 6662 – 6664

Vorschau \_\_\_\_\_ 6898

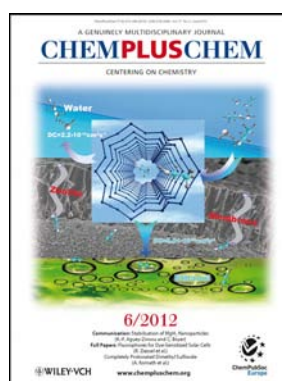
## Weitere Informationen zu:



[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



[www.chemcatcher.org](http://www.chemcatcher.org)



[www.chempluschem.org](http://www.chempluschem.org)



[www.chemviews.org](http://www.chemviews.org)