

**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"?

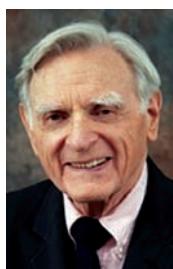
Autoren-Profile

„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.

V. Gevorgyan _____ **6666**

Nachrichten

J. M. DeSimone



J. B. Goodenough



J. T. Groves



U. T. Bornscheuer

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

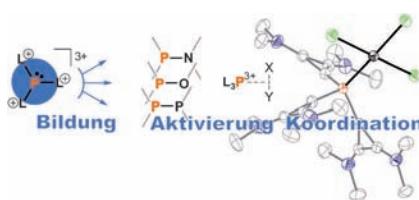
rezensiert von S. Manyem,
C. A. Goddard _____ **6669**

Highlights

Phosphorchemie

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

Hochgeladene P₁-zentrierte Kationen:
Aussichten in der Synthese



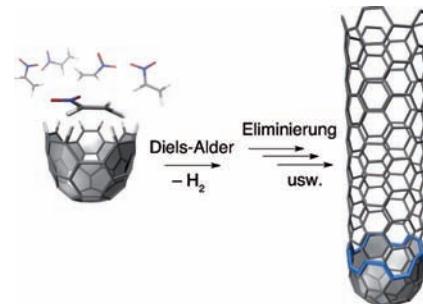
Phosphor im Mittelpunkt: Mehrere neue Merkmale der Titelverbindungen wurden kürzlich aufgedeckt. P₁-zentrierte Kationen wurden als Reagenzien zur Herstellung neuer Phosphorverbindungen und Übergangsmetallkomplexe eingesetzt. Die Ligandeneigenschaften der Kationen ähneln denen klassischer Phosphane, was 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 Kohlenstoff-nanoröhren(CNT)-Endstücken mit deren Verwendung als Template zur CNT-Bildung durch Diels-Alder-Addition von Nitroethylen als maskiertes Acetylen.

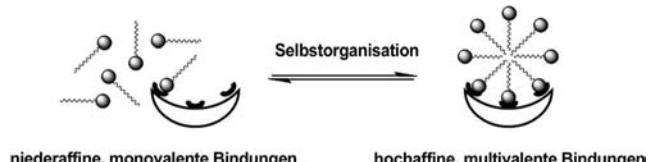


Kurzaufsätze

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.

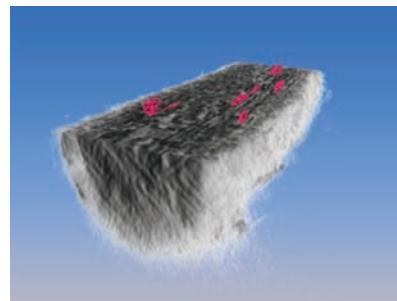
Aufsätze

Materialsynthese

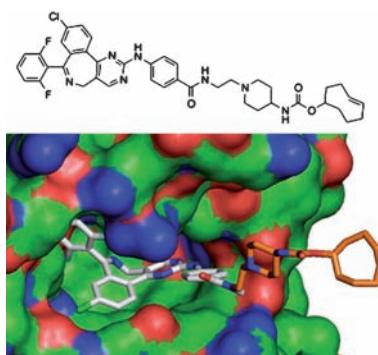
F. Nudelman,
N. A. J. M. Sommerdijk* — **6686–6700**

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 entleihen diese natürlichen Strategien, um Biominerale aufzubauen und ihre Eigenschaften für biomedizinische und technische Anwendungen abzustimmen.



Zuschriften



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

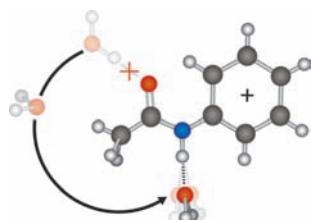
Proteinmarkierung

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

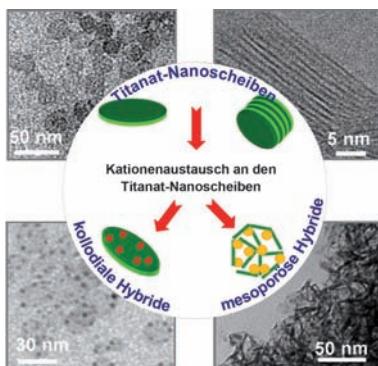


K. Tanabe, M. Miyazaki, M. Schmies,
A. Patzer, M. Schütz, H. Sekiya, M. Sakai,
O. Dopfer,* M. Fujii* **6708–6711**

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 Metall-nanopartikel mit verbesselter katalytischer Aktivität.

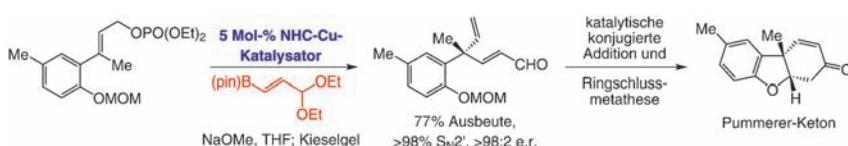
Hybridmaterialien

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

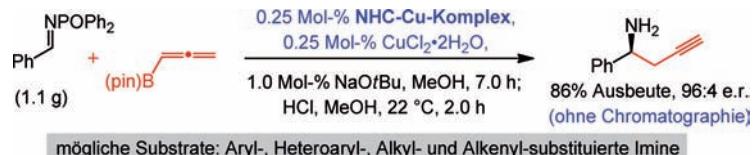
F. Gao, J. L. Carr,
A. H. Hoveyda* **6717–6721**

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



Enantioselektive Katalyse

E. M. Vieira, F. Haeffner, M. L. Snapper,
A. H. Hoveyda* ————— **6722 – 6725**



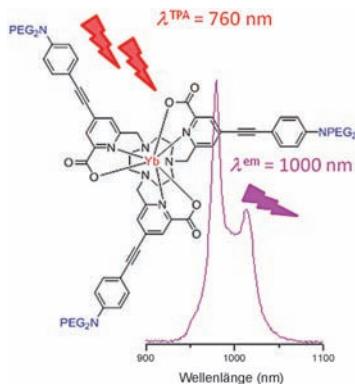
█ A Robust, Efficient, and Highly Enantioselective Method for Synthesis of Homopropargyl Amines

Schnell, robust, selektiv: Kupfer-katalysierte enantioselektive 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**

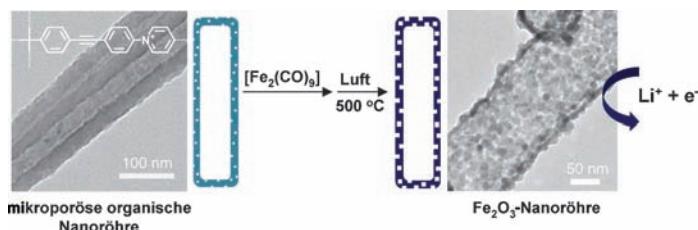


█ Ytterbium-Based Bioprobes for Near-Infrared Two-Photon Scanning Laser Microscopy Imaging

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 Gewebe-Proben.

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

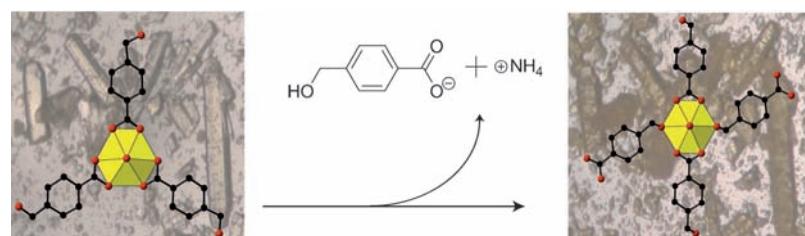
Röhren aus Röhren: Mikroporöse organische Nanoröhren wurden durch Sono-gashira-Kupplung zwischen Tetra(4-ethylphenyl)methan und *N,N'*-Di(4-iodphenyl)-4,4'-bipyridiniumdichlorid erhalten.

Diese Nanoröhren dienten als Template für sekundäre anorganische Materialien, nämlich Fe₂O₃-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-(Bromomethyl)benzoic acid zu 4-(Hydroxymethyl)benzoic acid (HMBA) in Gegenwart des Uranylkatiums führte zu dem neuen Hybridmaterial $(\text{A})[\text{UO}_2(\text{HMBA})_3]$ ($\text{A} = \text{NH}_4^+$ oder H_3O^+), 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

SCIENCE AWARD ELECTRO CHEMISTRY

VOLKSWAGEN

AKTIENGESELLSCHAFT

 **BASF**

The Chemical Company

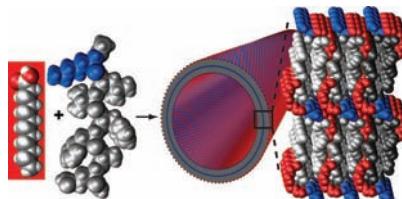
Science Award Electrochemistry is a joint initiative of Volkswagen and BASF.

Peptid-Amphiphil-Selbstorganisation

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

(Remodeling Cross- β Nanotube Surfaces with Peptide/Lipid Chimeras

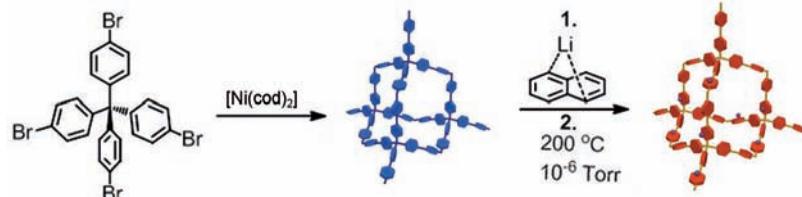
Zwischen den Schichten: In einem einzartigen Kreuzassoziat aus β -Peptid und Amphiphil befindet sich die Acylkette im Innern des hydrophoben Kreuz- β -Laminats (siehe Bild; Acylkette: rot, Peptid: grau, Lysin: blau). Außerdem lässt sich die Struktur der selbstorganisierten Oberfläche auf der Ebene einzelner 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 Lithierung des porösen aromatischen Gerüsts PAF-1 (blaue Struktur) führt zu einem reduzierten Gerüst mit höherer Gasspeicherkapazität (um 22, 71 und 320% für

H_2 , CH_4 bzw. CO_2 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**

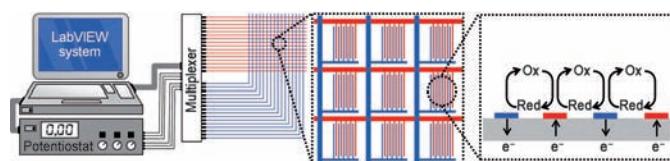


(Self-Organization of Hydrogen-Bonding Naphthalene Chromophores into J-type Nanorings and H-type Nanorods: Impact of Regioisomerism

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

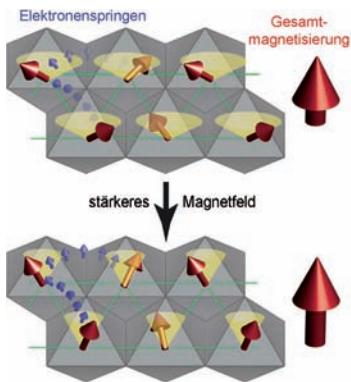
K. Ino,* T. Nishijo, T. Arai, Y. Kanno, Y. Takahashi, H. Shiku, T. Matsue* — **6752–6756**



(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 embryонаler Stammzellen einzufangen. Der Chip kann zur Evaluierung von dreidimensionalem Organgewebe genutzt werden.



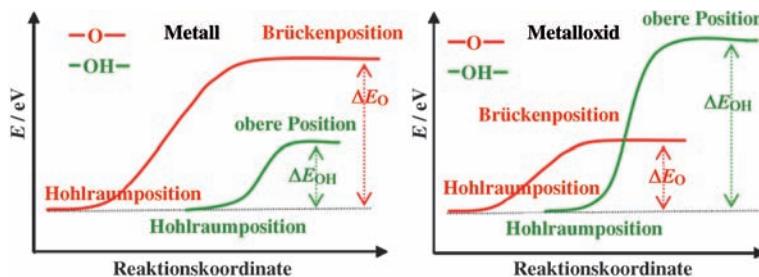
Spinfrustration und der ungewöhnliche elektronische Zustand von Cr^{4+} -Ionen bedingen einen kolossalen Magnetwiderstand (CMR) für das gemischtvalente Chromoxid NaCr_2O_4 . Diese Entdeckung eröffnet neue Perspektiven für die Suche nach neuartigen CMR-Materialien, die bisher fast ausschließlich auf Manganoxide beschränkt waren.

Magnetische Eigenschaften

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



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



Wassertest: Wasser deaktiviert Co_3O_4 in der CO-Oxidation, während es Platinmetalle aktiviert. DFT-Rechnungen ergeben als Ursache für dieses unterschiedliche

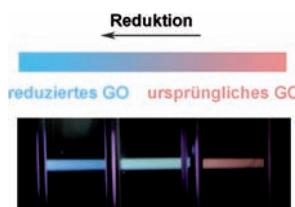
Verhalten die deutlich verschiedenen Potentialenergieflächen von OH auf Metall im Vergleich zu Metallociden.

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



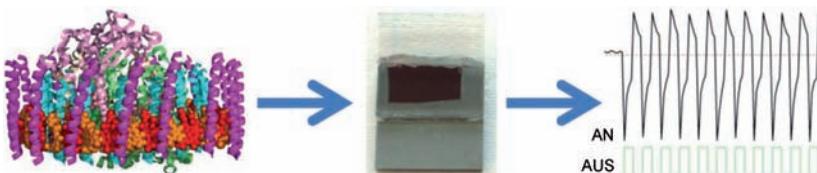
Einfach mal blau machen: Die Photolumineszenz in Suspensionen von Graphenoxid (GO) lässt sich von roter zu blauer Emission durchstimmen (siehe Bild), indem man die Anteile von sp^2 - und sp^3 -C-Atomen durch Reduktion der Oxidgruppen auf der Oberfläche schrittweise verändert. Eine Elektron-Loch-Rekombination 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

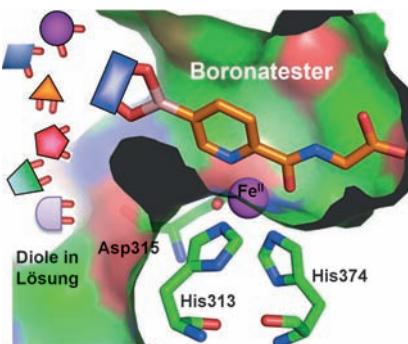
S. C. Tan,* L. I. Crouch, M. R. Jones,
M. Welland* ————— **6771–6775**



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**



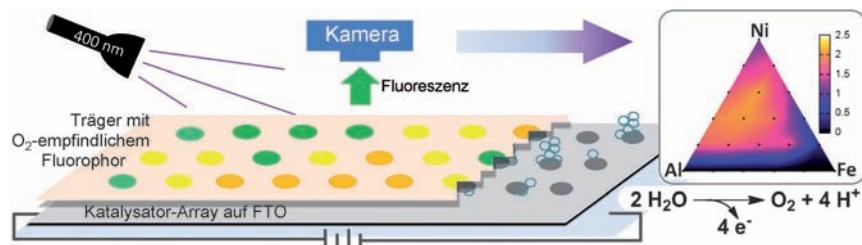
Dynamisches Duo: Die reversible Reaktion von Boronsäuren mit Alkoholen zu Boronatestern wurde genutzt, um, in Verbindung mit massenspektrometrischen Proteinanalysen, potente Oxygenase-Inhibitoren zu finden. Diese dynamische kombinatorische Massenspektrometrietechnik könnte auch auf die Identifizierung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

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

Wasserspaltung

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

Development of an O₂-Sensitive Fluorescence-Quenching Assay for the Combinatorial Discovery of Electrocatalysts for Water Oxidation



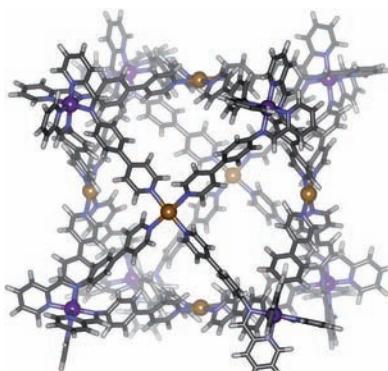
Potentiale erkannt: Ein Fluoreszenztest ermöglicht eine schnelle Bewertung diverser Mischoxid-Elektrokatalysatoren, die ausschließlich häufige Metallionen enthalten. Einige der neu entdeckten

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 Fe₈Pt₆L₂₄ Cubic Cage

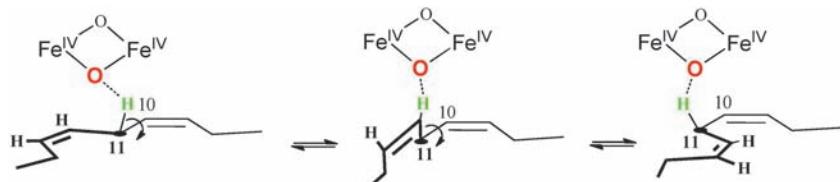


96 Bindungen entstanden bei der Selbstorganisation von 62 Bausteinen (heterotope Liganden und Fe^{II}- und Pt^{II}-Ionen) in einer Eintopfreaktion zu einem würzelförmigen Fe₈Pt₆L₂₄-Käfig (siehe Modell, Fe violett, Pt orange, N blau). Der dynamische Charakter der Methode ermöglichte zudem eine effiziente Umwandlung: Ein tetraedrischer Fe₄L₆-Käfig wurde in einen Fe₈Pt₆L₂₄-Würfel umgewandelt und dieser in einen zweiten tetraedrischen Fe₄L'₆-Käfig.

Enzymmechanismen

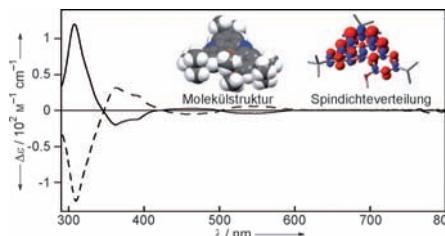
P. Bhar, D. W. Reed, P. S. Covello,*
P. H. Buist* — **6790–6794**

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-

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



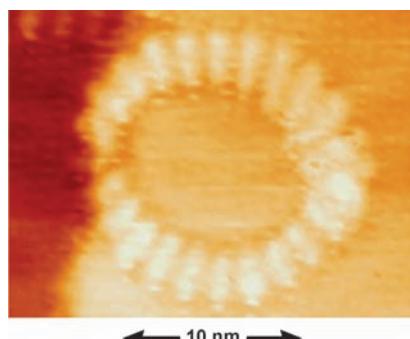
Ein neuer Dreh bei einem alten System: Die neutralen Titelradikale wurden erstmals synthetisiert und charakterisiert. Dank der beiden terminalen Methoxygruppen und der drei *tert*-Butylgruppen sind die chiralen Radikale konfigurativ

und chemisch stabil. Das dreidimensionale π -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

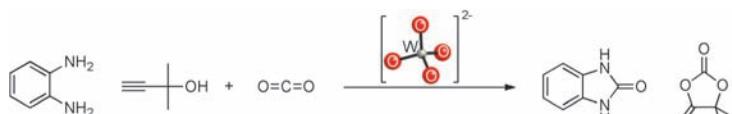


In Gemeinschaftsarbeiten dirigieren kleine Template den Aufbau eines riesigen π -konjugierten Makrocyclus, der mit 10 nm Durchmesser größer ist als viele Enzyme. Die 24 Porphyrin-Untereinheiten des Nanorings zeigen sich unter dem Rastertunnelmikroskop gut aufgelöst, und die Konformation des Nanorings 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. Perdigao, 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



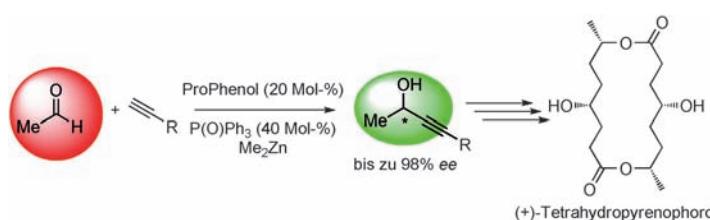
Ohne Druck: Ein einfaches monomeres Wolframat, $[WO_4]^{2-}$, dient als homogener Katalysator für verschiedene Umsetzungen von CO_2 bei Atmosphärendruck. Die Wolfram-Oxo-Gruppierung aktiviert gleichzeitig CO_2 und das Substrat. Das

Katalyzatorsystem 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 CO_2 at Atmospheric Pressure



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

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 Alkylation of Acetaldehyde: Application to the Synthesis of (+)-Tetrahydropyrenophorol



CO₂-Photochemie

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

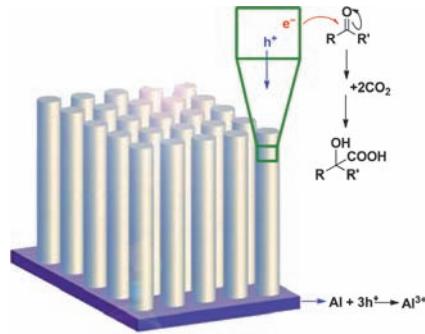


Silicon Nanowires as Photoelectrodes for Carbon Dioxide Fixation



Titelbild

Licht an: Beim Bestrahlen übertragen Si-Nanodrähte vom p-Typ photogenerierte Elektronen auf aromatische Ketone, wodurch reaktive Radikale entstehen, die mit CO₂ 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.

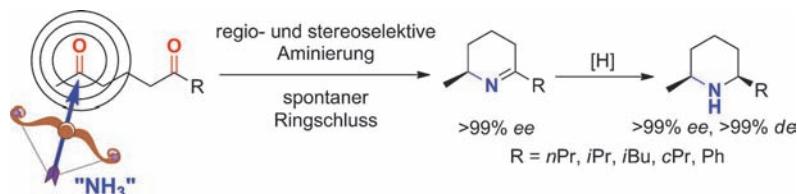


Regioselektive Bioaminierung

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 enantioselektiven Bioaminierung mit ω-Transaminasen. 1,5-Diketone bieten Zugang zum optisch reinen 2,6-

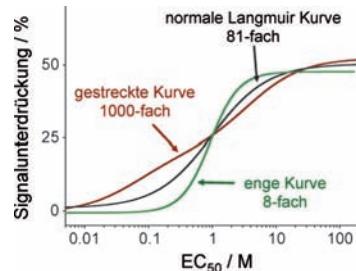
disubstituierten Piperidingerüst. Der Ansatz ermöglichte die kürzeste Synthese des Alkaloids Dihdropinidin und dessen Enantiomer über die Wahl der geeigneten Transaminase.

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 Zielaffinitäten, 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



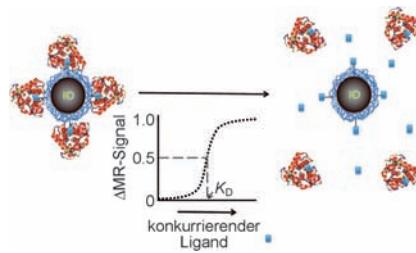
Rhodium-Catalyzed Cascade Reactions of
Dienynes Leading to Substituted
Dihydronaphthalenes and Naphthalenes



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

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

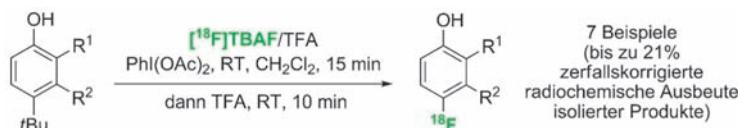
Relaxen unter Konkurrenzdruck: Die Dissoziationskonstanten K_D verschiedener molekularer Wechselwirkungen lassen sich mithilfe eines neuartigen Konkurrenzassays mit bindenden MR-Nanosensoren bestimmen. Dabei ermöglichen Änderungen in der magnetischen Relaxation (MR) einer wässrigen Suspension der Nanosensoren 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



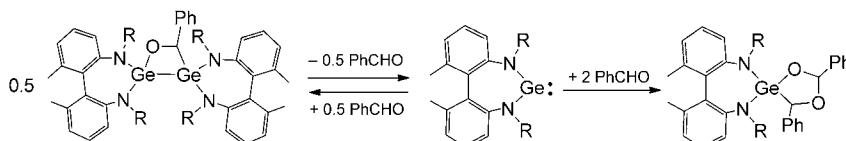
Die radiochemische Synthese von $[^{18}\text{F}]4\text{-Fluorphenolen}$ basiert auf einer Phenol-Umpolung unter oxidativen Bedingungen und der direkten nucleophilen Fluorierung mit $[^{18}\text{F}]$ Fluorid (siehe Schema, TBAF = Tetra-*n*-butylammoniumfluorid, TFA = Trifluoressigsäure). Einfach zugängliche

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



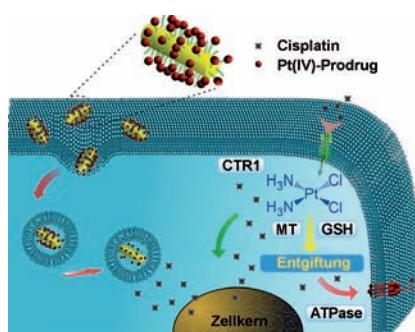
Verzerrtes Germyle: Ein verzerrtes siebengliedriges N-heterocyclisches Germyle mit einem relativ stark Lewis-sauren Germaniumzentrum reagiert mit Benzaldehyd zu (2+1+1)- oder (2+2+1)-Cycloaddukten. Dabei bestimmt das

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. Arii, 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 Endozytose in Zellen aufgenommen und umgeht dadurch die resistenzassoziierte Aufnahme, die durch das Kupfertransportprotein Ctrl1 vermittelt wird. Das Platin(IV)-Prodrug ist gegen deaktivierendes Glutathion und Metallothionein inerte als Cisplatin.

Platinwirkstoffe

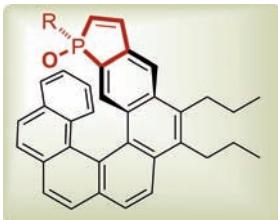
Y. Min, C.-Q. Mao, S. Chen, G. Ma,
J. Wang,* Y. Liu* **6846–6851**

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**



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

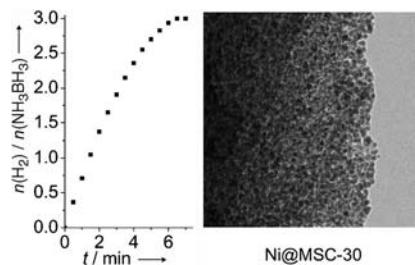
Ein neuer Dreh: Eine photochemische Cyclisierung liefert Helicene, bei denen die Sequenz verknüpfter Ringe mit einer Phospholeinheit abschließt (siehe Schema). Die stereogenen Phosphorzentren der Substrate bestimmen die Chiralität der Helices. Die endständigen Phospholeinheiten gehen photochemische [2+2]-Anellierungen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

Heterogene Katalyse

P.-Z. Li, A. Ajaz, 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 NH_3BH_3 unter H_2 -Entwicklung bei Raumtemperatur (siehe Bild). Die Verbesserung der Effizienz tensidfreier unedler Metallnanokatalysatoren ist ein vielversprechender Schritt für die praktische Verwendung von NH_3BH_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 Kurzrückblicke, 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 Chemienobelpreis für „die Entdeckung und Entwicklung der chemischen Hochdruckverfahren“.

Lesen Sie mehr in Heft 25/1912

Jin 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

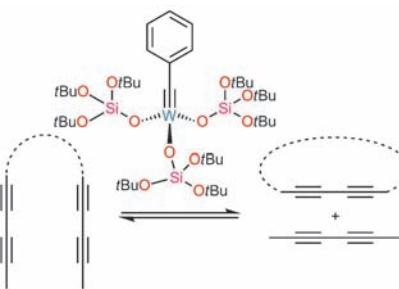
Färben von Metallen, die Magnetisierbarkeit von Eisen, aber auch die Photosynthese. Heute konzentriert sich die PTB auf hochgenaue Messungen, z. B. von Naturkostanten und gesetzlichen Einheiten. Ein Jahr vor der *Angewandten Chemie* feiert die PTB 2012 ihr 125-jähriges Jubiläum.

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

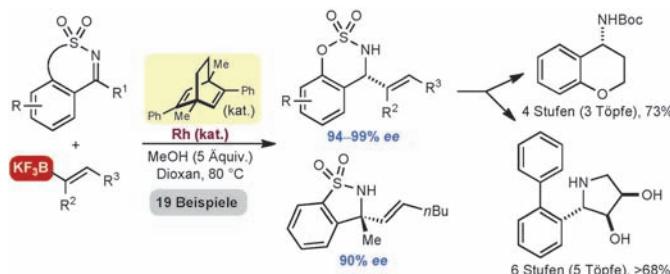
[PhC≡W{OSi(OtBu)₃}₃] katalysiert die Metathese von konjugierten Diinen sowie Ringschluss-Diinmetathesen (siehe Schema). Obwohl es scheint, dass die Reaktion unter Aktivierung einer C-C-Einfachbindung verläuft, belegen ¹³C-Markierungsstudien einen klassischen Alkylidin-Austausch unter Spaltung und Bildung 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**

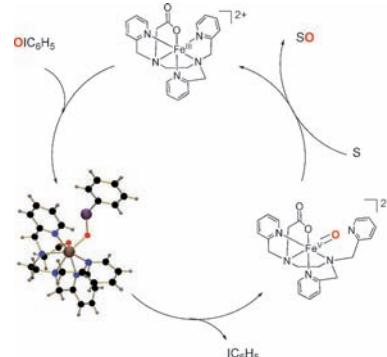
Enantioselective Rhodium-Catalyzed Addition of Potassium Alkenyltrifluoroborates to Cyclic Imines



Erzwungenes Zusammensein: Cyclische Imine, deren C=N-Bindung in der Z-Anordnung fixiert ist, erwiesen sich als hoch effiziente Substrate für enantioselektive 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.

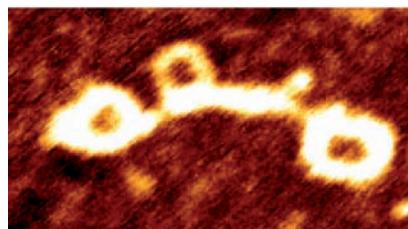
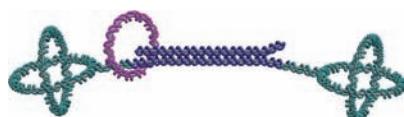
Koordinative Flexibilität und Ligandenbifunktionalität spielen wichtige Rollen in einem biomimetischen Eisenkomplex eines sechszähnigen Liganden (siehe Bild). Das System kann Iodosylbenzol als Hilfsliganden binden und bildet damit den ersten strukturell charakterisierten Metallkomplex dieses wichtigen Oxidationsmittels. Der Komplex ist eine geschützte Vorstufe für Fe^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 Fe^VO



Formtreue Achsen auf der Basis parameischer DNA-Überkreuzungen können als Bauelemente für die Herstellung mechanisch stabiler DNA-Rotaxane genutzt werden. Die dazu erforderlichen Konstruktionsstrategien liefern allgemein anwendbare Richtlinien für den Einbau mechanisch verzahnter DNA-Architekturen in formstabile DNA-Bauelemente oder Origamistrukturen. DNA-Rotaxane mit versteiften Achsen können als Vorstufen für den Aufbau komplexer molekulärer Maschinen zur Kraftübertragung dienen.

DNA-Nanostrukturen

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

Konstruktionsprinzip für DNA-Rotaxane mit mechanisch verstieftem PX100-Achse



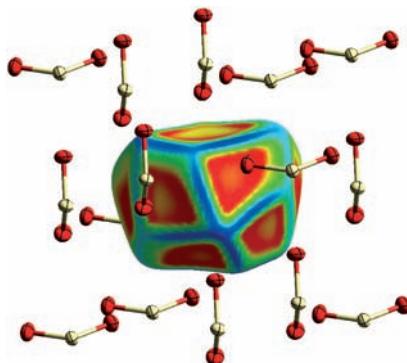
Experimentelle Bindungsordnungen

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.

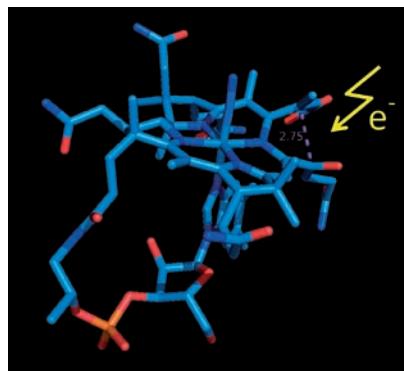


Vitamin B₁₂

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



Wiederherstellung des B₁₂-Makrocyclus
durch radikalischen Ringschluss eines
blauen Secocorrens



Eine radikale B₁₂-Synthese: Ein kürzlich beschriebenes blaues 7,8-secocorrinoïdes Oxidationsprodukt von Vitamin B₁₂ 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 B₁₂-Bindungsproteine binden dieses B₁₂-Analog deutlich weniger stark als die natürlichen Cobalamine.

Innen-Rücktitelbild

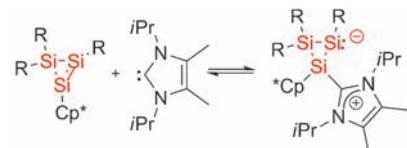
Si-Si-Doppelbindungen

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



Reversible Basenkoordination an ein
Disilen

Si=Si-Aktivierung: Die reversible Bildung eines Donor-Akzeptor-Komplexes zwischen einem N-heterocyclischen Carben und einem Cyclotrisilien 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
erhältlich (siehe Beitrag).



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



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



Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access).

Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

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

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

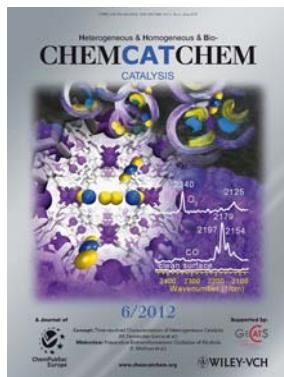
**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften
der Angewandten** ————— **6662 – 6664**

Vorschau ————— **6898**

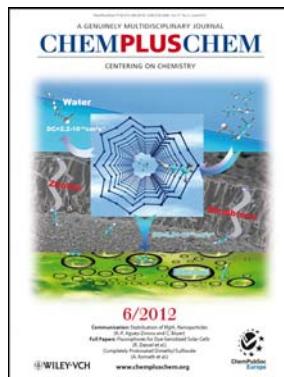
Weitere Informationen zu:



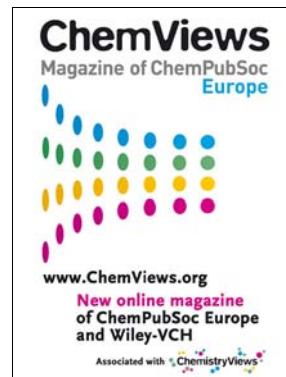
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org