

VIP

**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:**

- Q. Wang, M. Zhang, C. Chen, W. Ma, J. Zhao\***  
**Photocatalytic Aerobic Oxidation of Alcohols on TiO<sub>2</sub>: The Acceleration Effect of Brønsted Acids**

**Ye Fu, Q. Dai, W. Zhang, J. Ren, T. Pan,\* C. He\***  
**AlkB Domain of Mammalian ABH8 Catalyzes Hydroxylation of 5-Methoxycarbonylmethyluridine at the Wobble Position of tRNA**

**S. Rizzato, J. Bergès, S. A. Mason, A. Albinati, J. Kozelka\***  
**Dispersion-Driven Hydrogen Bonding: Theoretically Predicted H–bond between H<sub>2</sub>O and Platinum(II) Identified by Neutron Diffraction**

**H. Amouri,\* J. Moussa, A. K. Renfrew, P. J. Dyson, M. N. Rager, L.-M. Chamoreau**  
**Metal Complex of Diselenobenzoquinone : Discovery, Structure, and Anticancer Activity**

**M. Rauschenberg, S. Bomke, U. Karst, B. J. Ravoo\***  
**Dynamic Peptides as Biomimetic Carbohydrate Receptors**

**M. Baer, D. Marx, G. Mathias\***  
**Microsolvated Hydronium and Zundel Cations by Theoretical Messenger Spectroscopy**

**M. Roth, P. Kindervater, H.-P. Raich, J. Bargon, H. W. Spiess,\* K. Münnemann\***  
**Kontinuierliche Verstärkung von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Signalen in NMR und MRI durch Parawasserstoff und Hohlfasermembranen**

**M. R. Leone, G. Lackner, A. Silipo, R. Lanzetta, A. Molinaro,\* C. Hertweck\***  
**An Unusual Galactofuranose Lipopolysaccharide Warrants Intracellular Survival of Toxin–Producing Bacteria in Their Fungal Host**

**H. Zheng, J. Gao\***  
**Highly Specific Heterodimerization Mediated by Quadrupole Interactions**

**S. P. Annen, V. Bambagioni, M. Bevilacqua, J. Filippi, A. Marchionni, W. Oberhauser, H. Schönberg, F. Vizza,\* C. Bianchini,\* H. Grützmacher\***  
**A Biologically Inspired Organometallic Fuel Cell (OMFC) that Converts Renewable Alcohols into Energy and Chemicals**

**H. Shao, J. Seifert, N. C. Romano, M. Gao, J. J. Helmus, C. P. Jaroniec, D. A. Modarelli, J. R. Parquette\***  
**Amphiphilic Self-Assembly of an *n*-Type Nanotube**

## **Autoren-Profile**



„Mein ultimatives Ziel ist es, künstliche (anorganische) Biologie aufzubauen/zu entdecken.  
Mit achtzehn wollte ich Jetpilot werden ...“  
Dies und mehr von und über Leroy (Lee) Cronin finden Sie auf Seite 7084.

Leroy (Lee) Cronin \_\_\_\_\_ 7084

## **Highlights**



**Wenn Sherlock Holmes Heinrich Wieland über die Schultern schaut:** Hundert Jahre nach Wielands Veröffentlichung ist die Umlagerung des Tryloxyradikals Gegenstand einer Arbeit von Ingold et al., in der die Titelreaktion mit allen Mitteln detektivischen Scharfsinns untersucht wird.

## *Trityloxyradikal*

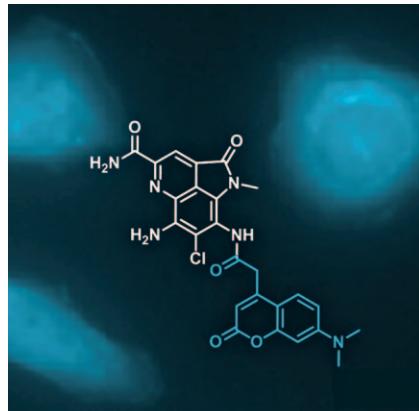
G. Bucher\*                          7088-7089

## Die Umlagerung des Trityloxyradikals: Sherlock Holmes' neuester Fall

## Ammosamide

D. Zurwerra, C. W. Wullschleger,  
K.-H. Altmann\* **7090–7092**

Wertvolles aus der Tiefe des Meeres: die Entdeckung und Totalsynthese der Ammosamide



**Tiefe Einblicke:** Die Ammosamide A (**1**) und B (**2**) wurden aus einem marinen Streptomyzeten isoliert, der in einer Meerestiefe von mehr als 1600 m vorkommt. Mithilfe des blau fluoreszierenden Diaminocumarin-Konjugats von **2** (siehe Struktur) wurde Myosin als zelluläres Zielprotein dieser antiproliferativen Naturstoffe identifiziert. Die erfolgreiche Totalsynthese von **1** und **2** bietet nun die Grundlage zur genaueren Erforschung der chemischen Biologie dieser Verbindungen.

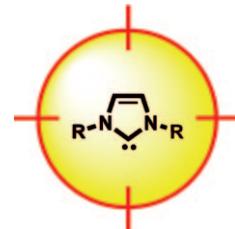
## Kurzaufsätze

### N-heterocyclische Carbene

T. Dröge, F. Glorius\* **7094–7107**

Das Maß aller Ringe – N-heterocyclische Carbene

**Unermesslich?** Quantifizieren, variieren, maximieren oder auch minimieren möchte man die charakteristischen Eigenschaften von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs), um das Design, die Auswahl und die Nutzung von maßgeschneiderten NHC-Liganden für konkrete Katalyseanwendungen zu ermöglichen und so diese mittlerweile allgegenwärtigen Liganden in der metallorganischen Chemie und bewährten Organokatalysatoren noch nützlicher zu machen.

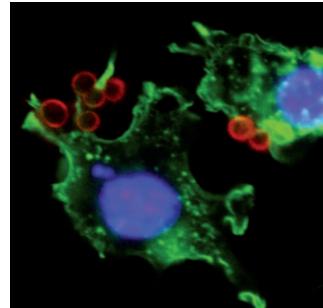


## Aufsätze

### Transport als Aufgabe

L. J. De Cock, S. De Koker,  
B. G. De Geest,\* J. Grooten, C. Vervaet,  
J. P. Remon, G. B. Sukhorukov,  
M. N. Antipina **7108–7127**

Wirkstoffverabreichung mithilfe polymerer Mehrschichtkapseln



**Dran glauben** muss das Opfer templat, nachdem mehrere Lagen Polymere darauf abgelagert wurden und eine Kapsel entstanden ist. Durch Variation der Hüllbestandteile und ihrer physikochemischen Eigenschaften sind multifunktionale Mikro-Trägersysteme zugänglich (rote Kugeln), die ein großes Potenzial für die Wirkstoffverabreichung aufweisen.

## Zuschriften

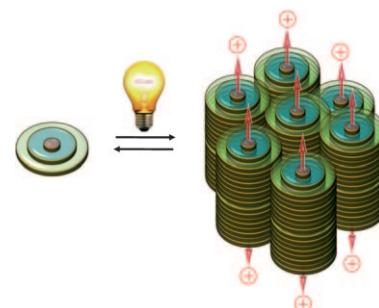
### Selbstorganisation

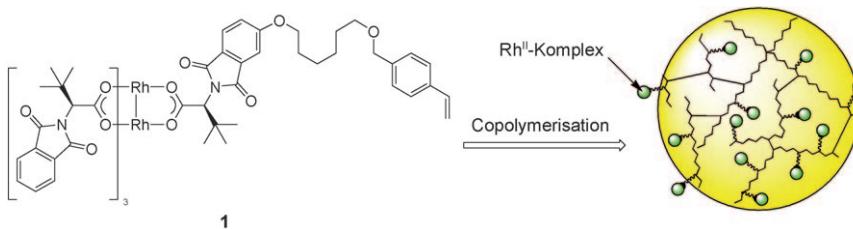
E. Moulin, F. Niess, M. Maaloum,  
E. Buhler, I. Nyrkova,  
N. Giuseppone\* **7128–7132**



The Hierarchical Self-Assembly of Charge Nanocarriers: A Highly Cooperative Process Promoted by Visible Light

**Es werde Licht:** Auf Triarylaminen basierende Bausteine reagieren auf sichtbares Licht unter Bildung von kationischen Radikalen, die sich hierarchisch zu molekularen Drähten selbstorganisieren, die wiederum größere Fasern bilden (siehe Bild). Das auf Stimuli reagierende supramolekulare Gerüst, das durch Ladungstransfer gebildet und durch Erhitzen reversibel abgebaut wird, verhindert das Quenching von Löchern im Inneren der Drähte.





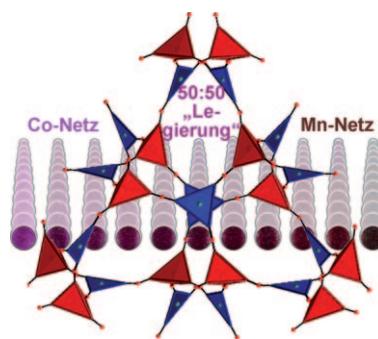
**Eine sehr effektive Immobilisierung** von  $[\text{Rh}_2(\text{S-PTTL})_4]$  (PTTL = *N*-Phthaloyl-*tert*-leucinat) gelang durch Copolymerisation des Monomers **1** mit Styrol und einem flexiblen Vernetzer. Der immobilisierte

Katalysator ermöglicht die Titelreaktion bei  $-78^\circ\text{C}$  mit hoher Enantioselektivität und konnte für 100 Zyklen bei geringem Auswaschen (0.28 ppm) genutzt werden.

## Heterogene Katalyse

K. Takeda, T. Oohara, M. Anada,  
H. Nambu, S. Hashimoto\* 7133–7137

A Polymer-Supported Chiral  
Dirhodium(II) Complex: Highly Durable  
and Recyclable Catalyst for Asymmetric  
Intramolecular C–H Insertion Reactions

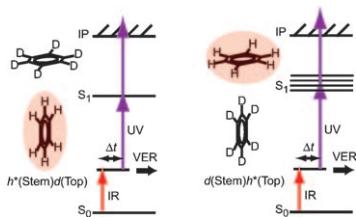


**Ein reines Cobalt-Keggin-Gerüst** mit W-O-Co-Wechselwirkungen wurde mit einem reinen Mangan-Keggin-Gerüst mit W-O-Mn-Wechselwirkungen „legiert“. Die isostrukturellen Legierungen sind feste Lösungen der Co- und Mn-Netze. Eine Reihe einkristalliner gemischter Gerüste mit neuartigen Redoxeigenschaften wurde durch Mischen der Komponenten jedes einzelnen Übergangsmetallgerüsts im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis erhalten.

## Polyoxometallatgerüste

J. Thiel, C. Ritchie, H. N. Miras, C. Streb,  
S. G. Mitchell, T. Boyd,  
M. N. Corella Ochoa, M. H. Rosnes,  
J. McIver, D.-L. Long,  
L. Cronin\* 7138–7142

Modular Inorganic Polyoxometalate  
Frameworks Showing Emergent  
Properties: Redox Alloys

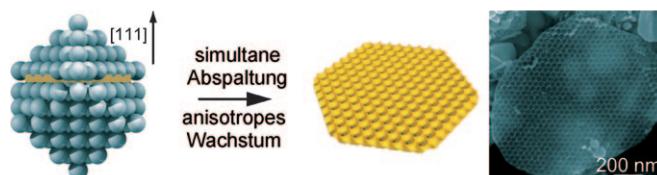


**Ganz entspannt:** Die Schwingungsenergielerelaxation (VER) von Isotopologen des Benzol-Dimers auf dem C-H-Streckschwingungsniveau wurde durch zeitaufgelöste Pikosekunden-IR-UV-Pump-Sonden-Spektroskopie untersucht (siehe Bild,  $h = \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $d = \text{C}_6\text{D}_6$ ). Dabei ergab sich ein bemerkenswerter Unterschied in den Relaxationslebensdauern: Die Lebenszeit des „stehenden“ Benzolmoleküls („Stem“, 110 ps) ist 4.5mal kürzer als die des „liegenden“ („Top“, 500 ps).

## Zeitaufgelöste Spektroskopie

R. Kusaka, T. Ebata\* 7143–7146

Remarkable Site Difference of Vibrational Energy Relaxation in Benzene Dimer:  
Picosecond Time-Resolved IR–UV Pump–Probe Spectroscopy



**Starr und doch flexibel:** Gold-Nanoplättchen mit geordneten Oberflächengrübchen (siehe Bild) werden in den Zwischenräumen periodisch angeordneter  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel abgeschieden. Die  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel wirken nicht nur als

starre Template für die Grübchen- oder Mesoporenbildung, sondern bieten auch eine flexible Reaktionsumgebung, die das anisotrope Kristallwachstum von Gold in einem simultan gebildeten zweidimensionalen Nanoraum ermöglicht.

## Gold-Nanoplättchen

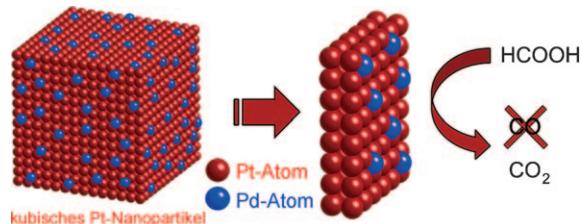
Y. Kuroda, K. Kuroda\* 7147–7151

Morphosynthesis of Nanostructured Gold Crystals by Utilizing Interstices in Periodically Arranged Silica Nanoparticles as a Flexible Reaction Field

## Dekorierte Pt-Nanopartikel

F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón,  
E. Herrero, A. Aldaz,  
J. M. Feliu\* **7152–7155**

Pd Adatom Decorated (100) Preferentially Oriented Pt Nanoparticles for Formic Acid Electrooxidation



**Mehr als nur dekorativ:** Mit Pd-Adatomen dekorierte Pt-Nanopartikel, die eine bevorzugte (100)-Orientierung aufweisen, zeigen eine verbesserte Leistung bei der elektrokatalytischen Oxidation von Ameisensäure (siehe Schema). Da außerdem

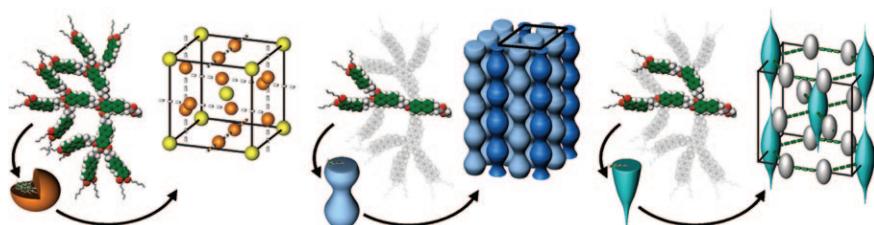
die Adatome auf eine ähnliche Weise abgeschieden werden wie bei analogen Einkristallstudien, können Vergleiche zwischen Einkristall- und Nanopartikelkatalyse angestellt werden.

VIP

## Dendrimere

B. M. Rosen, M. Peterca, C. Huang,  
X. Zeng, G. Ungar,  
V. Percec\* **7156–7159**

Deconstruction as a Strategy for the Design of Libraries of Self-Assembling Dendrons



**Der Abbau selbstorganisierender Dendrons** stellt eine neue Designstrategie für Bibliotheken selbstorganisierender Dendrons mit neuartigen Primärstrukturen dar (siehe Bild). Das Design der molekularen Zielstrukturen besteht bei dieser

Strategie in der systematischen Entfernung von Zweigen eines Vorläufer-Dendrons. Diese Herangehensweise liefert eine Vielfalt molecularer Topologien, die in der Generationssynthese von Dendrons nicht auftreten.

## Chirale Quantenpunkte

M. Naito,\* K. Iwahori,\* A. Miura,  
M. Yamane, I. Yamashita **7160–7163**

Circularly Polarized Luminescent CdS Quantum Dots Prepared in a Protein Nanocage

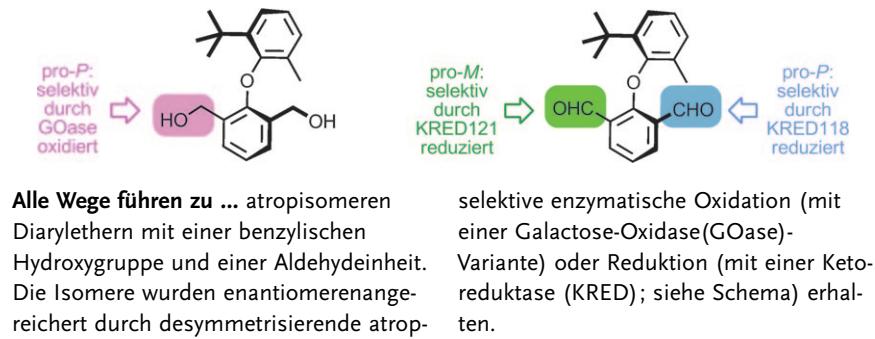


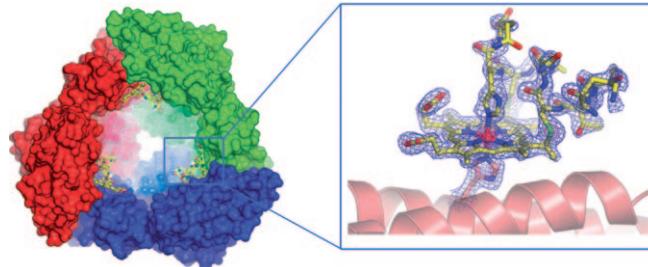
**In Ferritin** (einem  $\alpha$ -Helix-reichen, rhombischen, dodekaedrischen Protein) hergestellte CdS-Quantenpunkte (CdS-QDs) zeigen linkshändige circular polarisierte Lumineszenz (CPL) aus einem direkten Übergang und aus Oberflächenstörstellen, die relativ große Anisotropiefaktoren aufweisen. Bei Laser-Photoätzten findet man mit abnehmender QD-Größe eine Blauverschiebung der PL/CPL-Banden von Oberflächenstörstellen, und die Bande des direkten Übergangs verschwindet.

## Atropselektivität

B. Yuan, A. Page, C. P. Worrall,  
F. Escalettes, S. C. Willies,  
J. J. W. McDouall, N. J. Turner,\*  
J. Clayden\* **7164–7167**

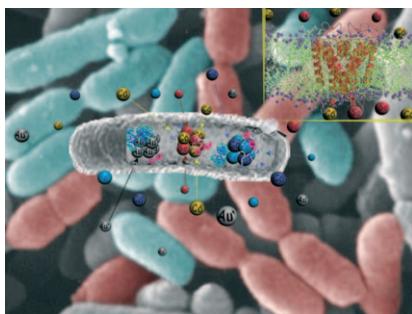
Biocatalytic Desymmetrization of an Atropisomer with both an Enantioselective Oxidase and Ketoreductases





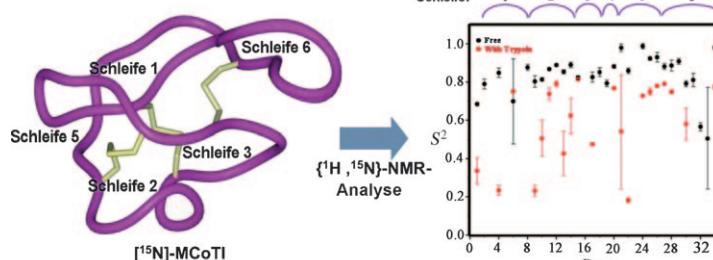
**Beugehaft:** Die Zinkionen-gelenkte Aggregation von tetraedrischen Protein-käfigen ( $Zn_{30}:CFMC-1_{12}$ ) in einem rhomboedrischen Kristallgitter wird beschrieben. Die Histidin-Seitenketten und exponierten hydrophoben Gruppen,

die entlang der Käfighöhlung aufgereiht sind, ermöglichen es, ein flexibles Häm-peptidfragment vom *c*-Typ (eine Mikroperoxidase) im Käfig zu immobilisieren und seine Kristallstruktur mit 1.9 Å Auflösung zu bestimmen.



**Eine Metallnanopartikel-Fabrik:** Vielfältige Metallnanopartikel mit maßgeschneiderten optischen, elektronischen, chemischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften wurden in rekombinannten *E. coli*-Bakterien synthetisiert (siehe Bild). Grundlage der Nanopartikelbildung ist die Wechselwirkung der Metallvorstufen mit dem metallbindenden Protein Metallothionein und dem metallbindenden Peptid Phytochelatin, das durch Phytochelatinsynthase synthetisiert wurde.

**Immer die richtige Antwort:** An Polyethyleneglycol-Polystyrol-Kügelchen konjugierte Oligodesoxyfluoroside (ODFs) wurden als Fluoreszenssensoren für organische Dämpfe genutzt (siehe Bild). Die ODFs – DNA-artige Oligomere, in denen Fluorophor-, Spacer- und Quencher-Einheiten die DNA-Basen ersetzen – waren ausreichend elektronisch verschieden, um deutlich unterschiedlich auf chemisch verschiedene flüchtige organische Verbindungen zu reagieren.



**Freies Protein mit kräftigerem Rückgrat:**  $\{^{15}N, ^1H\}$ -NMR-spektroskopischen Studien zufolge sind die meisten NH-Gruppen im Rückgrat des Cyclotids MCoT-I im freien Zustand fixiert, was für eine kom-

pakte gefaltete Struktur spricht (siehe Bild). Wie der Ordnungsparameter  $S^2$  anzeigt, präsentiert sich das Rückgrat in Trypsin-gebundenem MCoT-I deutlich mobiler.

## Peptidstrukturen

T. W. Ni, F. A. Tezcan\* — 7168–7172

Structural Characterization of a Microperoxidase Inside a Metal-Directed Protein Cage



## Biogene Nanopartikel

T. J. Park, S. Y. Lee,\* N. S. Heo, T. S. Seo — 7173–7178

In Vivo Synthesis of Diverse Metal Nanoparticles by Recombinant *Escherichia coli*



## Fluoreszenssensoren

F. Samain, S. Ghosh, Y. N. Teo, E. T. Kool\* — 7179–7183

Polyfluorophores on a DNA Backbone: Sensors of Small Molecules in the Vapor Phase



## Moleküldynamik

S. S. Puttamadappa, K. Jagadish, A. Shekhtman, J. A. Camarero\* — 7184–7188

Backbone Dynamics of Cyclotide MCoT-I Free and Complexed with Trypsin

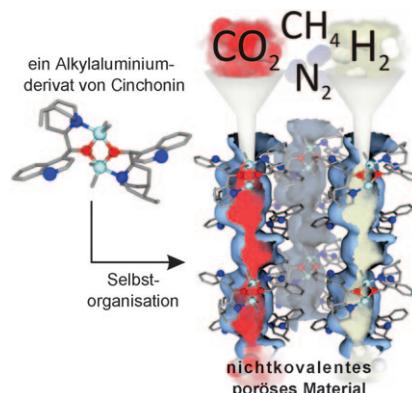


## Gastrennung

J. Lewiński,\* T. Kaczorowski,  
D. Prochowicz, T. Lipińska, I. Justyniak,  
Z. Kaszur, J. Lipkowski — **7189–7193**

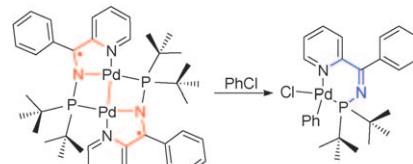
Cinchona Alkaloid–Metal Complexes:  
Noncovalent Porous Materials with  
Unique Gas Separation Properties

**Smarte Poren:** Zweikernige Aluminium-Cinchonin-Komplexe dienen als Bausteine zur Selbstorganisation chiraler Architekturen mit nichtkovalenten Wechselwirkungen (siehe Bild). Das flexible desolvatisierte Material mit Ultramikroporen ist ein selektives Adsorptionsmittel mit einzigartigen Eigenschaften, z. B. hohen Affinitäten für H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> und einer temperaturgeregelten Adsorption von N<sub>2</sub>.



## „Nicht-unschuldige“ Liganden

D. A. Smith, A. S. Batsanov, K. Costuas,  
R. Edge, D. C. Apperley, D. Collison,  
J.-F. Halet, J. A. K. Howard,  
P. W. Dyer\* — **7194–7198**



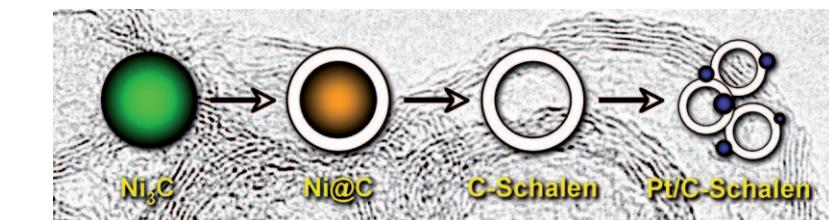
Exploiting Non-Innocent Ligands to  
Prepare Masked Palladium(0) Complexes

**Ist er es oder ist er es nicht?** Die Reaktion von [PdMe<sub>2</sub>(tmEDA)] mit Pyridyl-N-di(*tert*-butyl)phosphorylimin liefert spontan einen ungewöhnlichen zweikernigen Palladium(I)-Komplex mit diradikalischem Liganden, der sich in Reaktionen mit neutralen Liganden und Chlorbenzol wie eine „maskierte“ Form von Pd<sup>0</sup> verhält.

## Nanotechnologie

Z. L. Schaefer, M. L. Gross, M. A. Hickner,  
R. E. Schaak\* — **7199–7202**

Uniform Hollow Carbon Shells:  
Nanostructured Graphitic Supports for  
Improved Oxygen-Reduction Catalysis



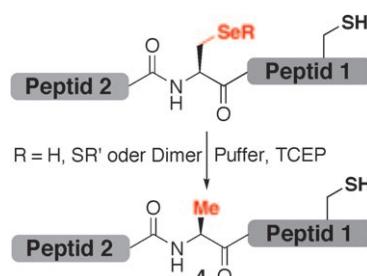
**C-Schalenkatalysatoren:** Einheitliche hohle Nanoschalen aus graphitischem Kohlenstoff wurden durch Phasentrennung von Ni<sub>3</sub>C-Nanopartikeln (NPs) und

chemisches Auswaschen des Nickelkerns synthetisiert (siehe Bild). Auf der Schale verankerte Pt-NPs erwiesen sich als hochaktiv bei der Sauerstoffreduktion.

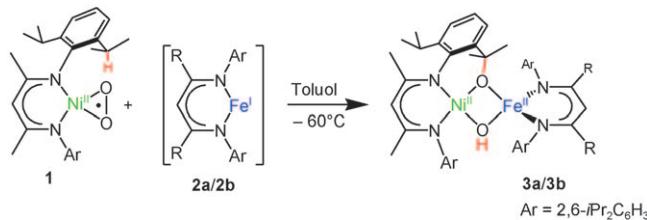
## Peptidligation

N. Metanis, E. Keinan,\*  
P. E. Dawson\* — **7203–7207**

Traceless Ligation of Cysteine Peptides  
using Selective Deselenization



**Selektive Deselenierung:** Der nativen chemischen Ligation an Selenocystein schließt sich eine selektive Deselenierung des Selenocysteins zu Alanin an – und dies in Gegenwart von ungeschützten Cysteinresten (siehe Schema). Diese Selektivität wird durch die Verwendung von wasserlöslichem Tris(2-carboxyethyl)phosphan (TCEP) in Abwesenheit eines Radikalstarters erreicht.



**Mit vereinten Kräften:** Die oxidative Addition des Superoxo-Liganden im Nickel(II)-Superoxid **1** an die Eisen(I)-Vorstufen **2a/2b** führt ausschließlich zu den ersten NiFe-Alkoxohydroxiden **3a**

(R = Me) und **3b** (R = tBu). Bei dieser unerwarteten Reaktion wird die C-H-Bindung einer Isopropylgruppe des β-Diketiminato-Liganden am Nickelzentrum selektiv oxygeniert.

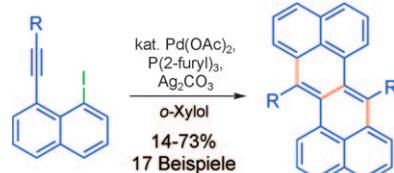
## Heterodimetall-Oxygenierung

S. Yao, C. Herwig, Y. Xiong, A. Company,  
E. Bill, C. Limberg,\*  
M. Driess\* — 7208–7212

Monooxygenase-Like Reactivity of an Unprecedented Heterobimetallic {FeO<sub>2</sub>Ni} Moiety



**Zethrene** wurden durch Pd-katalysierte Cyclodimerisierung von 1-Ethynyl-8-iod-naphthalenen synthetisiert (siehe Schema). Die Strukturen dieser Cycloaddukte wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt, wobei die Bindungsängen offenbaren, dass die zwei zentralen sechsgliedrigen Ringe der Titelverbindung nicht aromatisch sind.

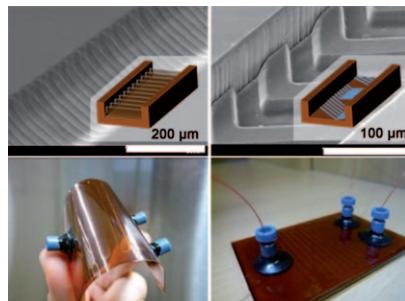


## Zethrene

T.-C. Wu, C.-H. Chen, D. Hibi, A. Shimizu,  
Y. Tobe, Y.-T. Wu\* — 7213–7216



Synthesis, Structure, and Photophysical Properties of Dibenzo[*de,mn*]-naphthacenes



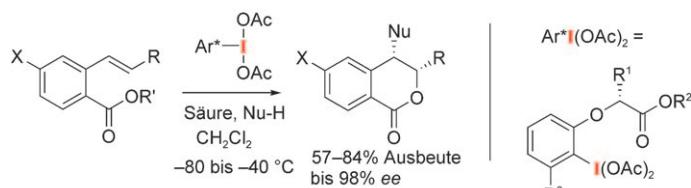
**Immer flexibel bleiben:** Ein Mikroreaktor bestehend aus flexiblem Polyimidfilm wurde entwickelt. Er ist leichter herzustellen als Glas-Mikroreaktoren und, anders als andere Polymermikroreaktoren, inert gegen Lösungsmittel und Säuren bei drastischen Bedingungen.

## Mikroreaktoren

K. I. Min, T. H. Lee, C. P. Park, Z. Y. Wu,  
H. H. Girault, I. Ryu, T. Fukuyama,  
Y. Mukai, D. P. Kim\* — 7217–7221



Monolithic and Flexible Polyimide Film Microreactors for Organic Microchemical Applications Fabricated by Laser Ablation



**Erfolg mit Lactat:** Die asymmetrische Synthese von 3-Alkyl-4-oxyisochroman-1-on gelingt durch die Titelreaktion mit einer Serie optisch aktiver hypervalenter

Iod(III)-Reagenzien, die aus Lactat oder Valin als chiraler Quelle präpariert wurden. Die Oxylactonisierung ist hoch regio-, diastereo- und enantioselektiv.

## Oxidationen

M. Fujita,\* Y. Yoshida, K. Miyata,  
A. Wakisaka, T. Sugimura — 7222–7225



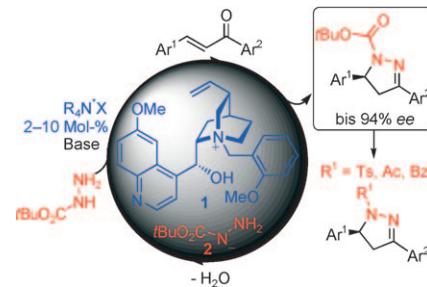
Enantiodifferentiating *endo*-Selective Oxylactonization of *ortho*-Alk-1-enylbenzoate with a Lactate-Derived Aryl-λ<sup>3</sup>-Iodane

## Organokatalyse

O. Mahé, I. Dez, V. Levacher,  
J.-F. Brière\* **7226–7229**

Enantioselective Phase-Transfer Catalysis:  
Synthesis of Pyrazolines

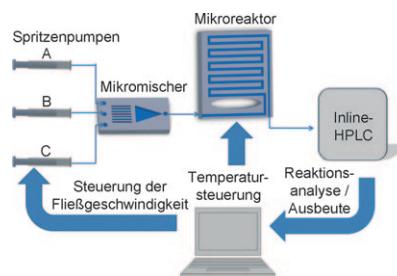
**Im Pärchen:** Unter den Bedingungen der Phasentransferkatalyse führte die Entstehung eines chiralen Ionenpaares zwischen dem Chininium-Kation **1** und dem Hydrazin-Anion **2** zu einer enantioselektiven Domino-Aza-Michael-Cyclo kondensation unter Bildung von Pyrazolinen. Ein einfaches Eintopfverfahren ermöglicht den Austausch der funktionellen Gruppe ( $R^1$ ) am Stickstoffatom.



## Mikroreaktoren

J. P. McMullen, M. T. Stone,  
S. L. Buchwald,\*  
K. F. Jensen\* **7230–7234**

An Integrated Microreactor System for Self-Optimization of a Heck Reaction:  
From Micro- to Mesoscale Flow Systems



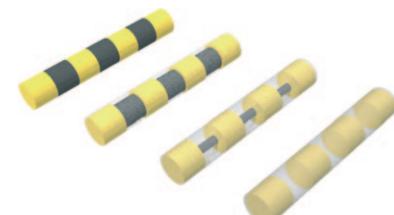
**Aufbauen, anschalten, fertig:** Die Kombination einer Rückkopplungssteuerung mit Durchflussoperationen in Mikroreaktoren (siehe Bild) ermöglicht eine vollautomatische Online-Reaktionsoptimierung. An einer Heck-Reaktion wird das Potenzial für eine schnelle Vielvariablen-Optimierung demonstriert, die mit minimalen Materialmengen auskommt. Die optimalen Bedingungen lassen sich schnell in einen 50-mal größeren Maßstab übertragen.

## Nanostrukturen

C. M. Hangarter, Y.-I. Lee,  
S. C. Hernandez, Y.-h. Choa,\*  
N. V. Myung\* **7235–7239**

Nanopeapods by Galvanic Displacement Reaction

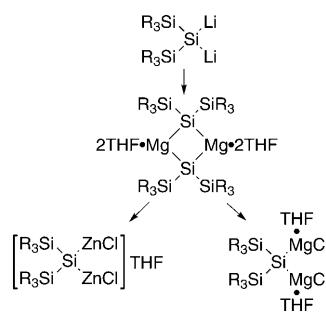
**Eine universelle Strategie:** Durch galvanische Verdrängung wurden mehrsegmentige Nanodrähte bei Raumtemperatur in Nanoschoten überführt (siehe Schema). Abhängig vom Redoxpotential des Verdrängungsvorgangs ließen sich verschiedenste Materialien erzeugen, z. B. Halbleiter/Metall-, p/n-, Metall/Metall- und ferromagnetische/nichtmagnetische Komposite.



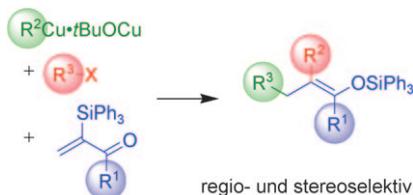
## Siliciumverbindungen

R. Dobrovetsky, D. Bravo-Zhivotovskii,\*  
B. Tumanskii, M. Botoshansky,  
Y. Apeloi\* **7240–7242**

Synthesis, Isolation, and Characterization of 1,1-diGrignard and 1,1-Dizincio Silanes



**Zwei Metalle sind besser als eines:** Ein cyclisches 1,1-Dimagnesiosilan, ein 1,1-Di(chlormagnesio)silan und ein 1,1-Di(chlorzincio)silan wurden mithilfe von Transmetallierungen synthetisiert (siehe Schema; THF = Tetrahydrofuran) und röntgenographisch charakterisiert. Das cyclische 1,1-Dimagnesiosilan wurde in Redoxreaktionen untersucht, die zu einem lithiumsubstituierten Silylradikal und einem vicinalen 1,2-Dilithiosilan führten.

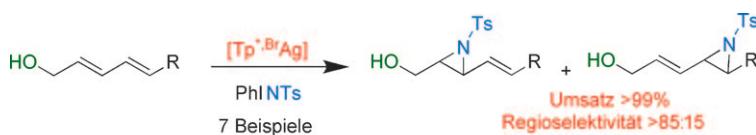


**Drei Komponenten zur totalen Kontrolle:**  
Dreifach substituierte Silylenolether wurden durch Dreikomponentenkupplung von  $\alpha,\beta$ -ungeättigten  $\alpha$ -Silylketonen, Organokupferreagentien und organischen Halogeniden vollständig regio- und stereoselektiv synthetisiert (siehe Schema). Die Reaktion verläuft über eine 1,3-Wanderung der Silylgruppe unter Bildung von cyclischen Silicatzwischenstufen, die die Konfiguration der Silylenolether festlegen.

## Stereoselektive Synthese

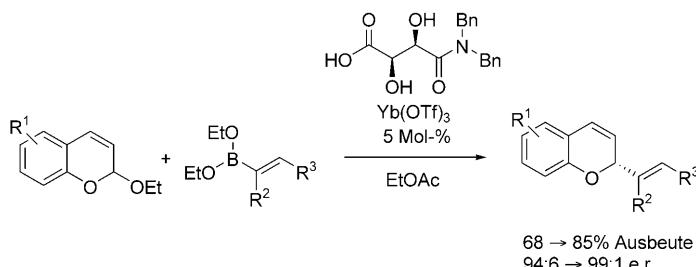
A. Tsubouchi,\* S. Enatsu, R. Kanno,  
T. Takeda\* — 7243–7245

Complete Regio- and Stereoselective Construction of Highly Substituted Silyl Enol Ethers by Three-Component Coupling



**Nitrentransfer:** Unsymmetrische Diene mit einer endständigen Hydroxygruppe können durch Nitrentransfer von PhINTs in Gegenwart eines Silberkatalysators regio- und stereospezifisch in Vinylaziridine umgewandelt werden. Dazu wurden

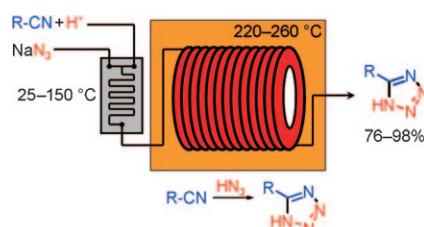
äquimolare Gemische aus Dien und PhINTs sowie nur 0.5 % Katalysator eingesetzt (siehe Schema). Mit dieser Methode war ( $\pm$ )-Sphingosin in drei Stufen mit guten Ausbeuten zugänglich. Ts = 4-Toluolsulfonyl.



**Chirale  $\alpha,\beta$ -Dihydroxycarbonsäuren** katalysieren die enantioselektive Addition von Alkenyl- und Arylboronaten an Chromenacetale. Die beste Carbonsäure ist das gezeigte, leicht zugängliche Tartarsäureamid. Zugabe von Lanthanoidtriflaten beschleunigt die Reaktion. Spektroskopische

und kinetische Studien offenbaren einen Austauschprozess, der zu einem reaktiven Dioxaborolan-Intermediat führt, das eine enantioselektive Addition an das aus dem Chromenacetal gebildeten Pyrylium-Ion eingeht.

**Mit Stickstoffwasserstoffsäure in den Mikroreaktor!** Ein Hochtemperatur-Hochdruckprozess-Prozessintensivierungsansatz lieferte Tetrazole auf sehr effiziente Art. Trotz des toxischen und explosiven Charakters von Stickstoffwasserstoffsäure gelang die sichere Synthese im kontinuierlichen Fluss mit Verweildauern von weniger als 2.5 Minuten bei 260 °C (siehe Bild).



## Synthesemethoden

J. Llaveria, Á. Beltrán,  
M. M. Díaz-Requejo,\* M. I. Matheu,\*  
S. Castillón,\* P. J. Pérez\* — 7246–7249

Efficient Silver-Catalyzed Regio- and Stereospecific Aziridination of Dienes



## Asymmetrische Katalyse

P. N. Moquist, T. Kodama,  
S. E. Schaus\* — 7250–7254

Enantioselective Addition of Boronates to Chromene Acetals Catalyzed by a Chiral Brønsted Acid/Lewis Acid System



## Mikroreaktoren

B. Gutmann, J.-P. Roduit, D. Roberge,\*  
C. O. Kappe\* — 7255–7259

Synthesis of 5-Substituted 1*H*-Tetrazoles from Nitriles and Hydrazoic Acid by Using a Safe and Scalable High-Temperature Microreactor Approach



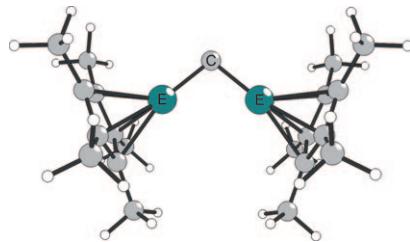
## Kohlenstoff(0)-Verbindungen

S. Klein, G. Frenking\* — **7260–7264**



Carbodiylide  $C(ECp^*)_2$  ( $E = B-Tl$ ): eine weitere Klasse theoretisch vorhergesagter Kohlenstoff(0)-Verbindungen

**Bereit für die Synthese:** Quantenchemische Berechnungen ergaben, dass die experimentell noch unbekannten Carbodiylide  $C(ECp^*)_2$  ( $E = B-Tl$ ) eine neue Klasse zweibindiger Kohlenstoff(0)-Verbindungen („Carbone“) sind, die synthetisch zugänglich sein sollten.



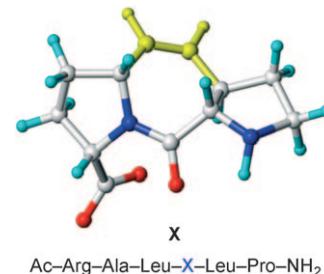
## Peptidmimetika

J. Zaminer, C. Brockmann, P. Huy, R. Opitz, C. Reuter, M. Beyermann, C. Freund, M. Müller, H. Oschkinat, R. Kühne,\* H.-G. Schmalz\* — **7265–7269**



Adressierung von Protein-Protein-Wechselwirkungen durch niedermolekulare Verbindungen: ein Pro-Pro-Dipeptidmimetikum mit PPII-Helixkonformation als Modul für die Synthese PRD-bindender Liganden

**Das X markiert den Punkt**, an dem die Aminosäure X (siehe Struktur; grau C, cyan H, blau N, rot O, gelb Doppelbindung) als Pro-Pro-Ersatz in zwei Peptide eingebaut werden konnte, die an die prolinreiche Motive erkennende Domäne Fyn-SH3 binden, ohne ihre Bindungsfähigkeit zu gefährden. Das Dipeptidanalogon X, das in einer Polyprolin-Typ-II-Helixkonformation fixiert ist, wurde durch stereoselektive Einführung einer Vinylidenbrücke in eine Diprolineinheit erzeugt.



DOI: 10.1002/ange.201005410

## Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, und im nächsten Jahr gibt es auch die International Edition schon 50 Jahre. Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorrufen: Deshalb finden Sie ab jetzt an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

**B**randaktuell und umfassend berichtet Heft 39 der Angewandten Chemie am 30. September 1910 über die 82. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Königsberg, die nicht einmal eine Woche vor Erscheinen zu Ende gegangen war. Bevor man sich in die jeweiligen Abteilungssitzungen verstreute, wurde – um der vorherrschenden Zerstörung und Spezialisierung entgegenzuwirken – erst einmal eine allgemeine Versammlung abgehalten, die im Sinne eines Studium generale neben einem Vortrag zu „Erkenntnistheorie und Naturwissenschaft“ einigermaßen überraschend auch einen Vortrag über „Pubertät und Schule“ umfasste. Der Redner empfiehlt zeitgemäß und wortwörtlich, nicht allzu viel Milde gegenüber der heranwachsenden Jugend walten zu lassen.

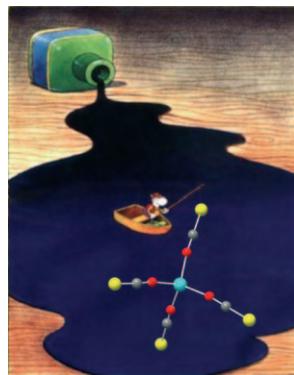
Zeuge eines Schaulaufens wird man im Bericht zur Sitzung der Abteilung Dermatologie und Syphilidologie: Die Audienz hängt förmlich an Paul Ehrlichs Lippen, als dieser über die Syphilisbehandlung mit seinem Präparat 606 – auch bekannt als Salvarsan – berichtet. Weiter hinten im Heft, in der Rubrik „Eingelaufene Bücher“, findet sich passend dazu eine kurze, durchweg positive Besprechung eines Buchs, in dem Ehrlich den Stoff seiner Vorträge zu Chemotherapie und experimenteller Pathologie zusammenfasst.

[Lesen Sie mehr in Heft 39/1910](#)

**B**elgien muss schon 1910 eine Bier-Hochburg gewesen sein, sonst hätte der Erste Internationale Brauerkongress kaum in Brüssel stattgefunden. Der Bericht zu diesem Ereignis in Heft 40 des Jahrgangs 1910 vom 7. Oktober ist immerhin zehn Seiten stark. Neben dem Erwarteten, den Eigenschaften und der Prozessierung von Hopfen und Gerste sowie einer Tabelle zur „Durchschnittlichen Zusammensetzung der Biere“, ging es auch um die Rolle von Mikroorganismen und natürlich um die als Edelpilz gepriesene Hefe. Bleibt die Frage: Ist die Lebensmittelchemie in der Angewandten Chemie heute unterrepräsentiert?

[Lesen Sie mehr in Heft 40/1910](#)

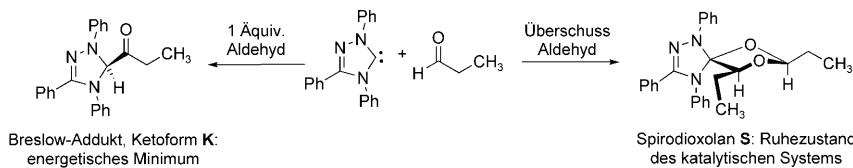
**Cobalt im Tintenfass:** Ionische Flüssigkeiten, die aus paramagnetischen  $[Co(NCS)_4]^{2-}$ -Ionen und Imidazolium-basierten Kationen aufgebaut sind, haben trotz ihrer zweifach negativ geladenen Anionen Glasübergangstemperaturen unter  $-60^{\circ}C$ . Die tintenähnlichen Flüssigkeiten zeigen unerwartet niedrige Viskositäten und Verdampfungsenthalpien sowie gute Hydrolyse- und Oxidationsbeständigkeit.



## Ionische Flüssigkeiten

T. Peppel, M. Köckerling,\*  
M. Geppert-Rybczynska, R. V. Ralys,  
J. K. Lehmann, S. P. Verevkin,  
A. Heintz\* **7270 – 7274**

Niedrigviskose paramagnetische ionische Flüssigkeiten mit zweifach negativ geladenen  $[Co(NCS)_4]^{2-}$ -Ionen



**Überraschendes von einem Klassiker:** Das Breslow-Intermediat Triazolyliden-katalysierter Benzoinkondensationen wurde erstmalig durch NMR-Spektroskopie in der Ketoform charakterisiert (K; siehe

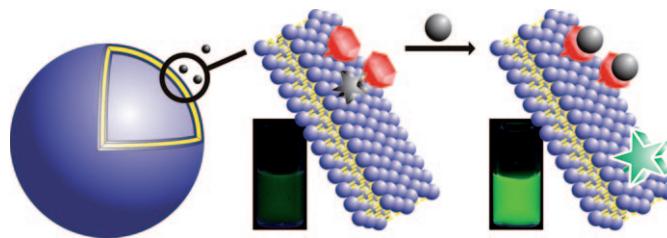
Schema). Unter katalytischen Bedingungen (Überschuss Aldehyd) ist das bislang unbekannte Spirodioxolan S der Ruhezustand des katalytischen Systems.



## Organokatalyse

A. Berkessel,\* S. Elfert,  
K. Etzenbach-Effers,  
J. H. Teles **7275 – 7279**

Umpolung von Aldehyden mit N-heterocyclischen Carbenen: NMR-Charakterisierung des Breslow-Intermediats in seiner Ketoform und eines Spirodioxolans als „resting state“ des katalytischen Systems



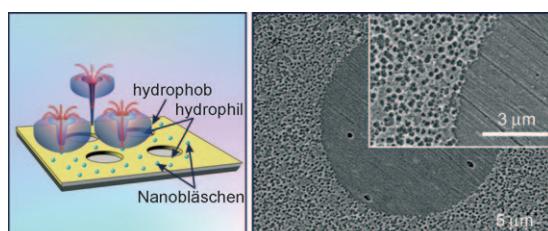
**Indirekt gekoppelte Fluoreszenz:** Die Dotierung von Vesikelmembranen mit amphiphilen Bindungsstellen und umgebungsempfindlichen Farbstoffen durch Selbstorganisation ermöglicht die schnelle

und einfache Herstellung von modularen Lumineszenz-Chemosensoren. Die erhaltenen Nanopartikel reagieren spezifisch auf die Gegenwart von Analyten mit einer Änderung ihrer Emissionsintensität.

## Lumineszenz-Chemosensoren

B. Gruber, S. Stadlbauer, A. Späth,  
S. Weiss, M. Kalinina,  
B. König\* **7280 – 7284**

Modulare Chemosensoren auf Basis selbstorganisierter Vesikelmembranen mit künstlichen Rezeptoren und fluoreszierenden Reportergruppen



**Beschallte Platten:** Sonochemie an Oberflächen kann durch Oberflächenstrukturierung gesteuert werden. Eine Gasblasebildung findet vorwiegend an hydrophoben Oberflächen statt (linkes Bild); dementsprechend können diese

gezielt mit Ultraschall behandelt werden. Das rechte Bild zeigt eine strukturmodifizierte Al-Platte nach Ultraschallbehandlung. Der innere, kreisrunde Bereich ist hydrophil, der äußere hydrophob.

## Sonochemie

V. Belova, D. A. Gorin, D. G. Shchukin,  
H. Möhwald\* **7285 – 7289**

Selektive Ultraschall-Kavitation an strukturierten hydrophoben Oberflächen





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.

## 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](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

*Jobcenter Deutscher Chemiker*

## Service

**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten** 7080 – 7082

**Stichwortregister** 7290

**Autorenregister** 7291

**Vorschau** 7293

## Berichtigung

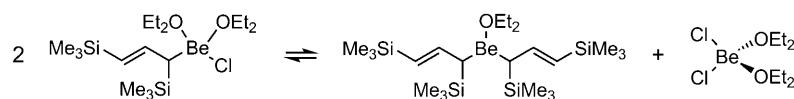
Bis(1,3-trimethylsilylallyl)beryllium

S. C. Chmely, T. P. Hanusa,\*  
W. W. Brennessel 6006–6010

*Angew. Chem.* 2010, 112

DOI 10.1002/ange.201001866

Die Gleichung im Vortitelbild dieser Zuschrift (DOI: 10.1002/ange.201001866) auf S. 6006 ist verdreht. Richtig ist folgende Gleichung:



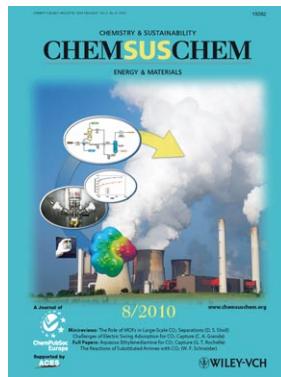
## Weitere Informationen zu:



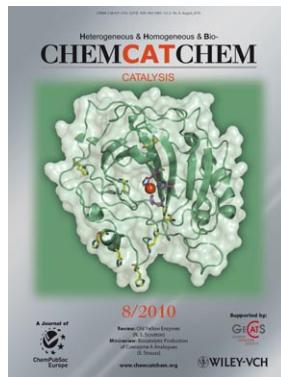
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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