



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

H. Chinen, K. Mawatari, Y. Pihosh, K. Morikawa, Y. Kazoe, T. Tsukahara, T. Kitamori*

Enhancement of Proton Mobility in Extended-Nanospace Channels

C. Kolbeck, I. Niedermaier, N. Taccardi, P. S. Schulz, F. Maier, P. Wasserscheid, H.-P. Steinrück*

Monitoring Liquid-Phase Organic Reactions by Photoelectron Spectroscopy

S. Handa, L. M. Slaughter*

Enantioselective Alkynylbenzaldehyde Cyclizations Catalyzed By Chiral Gold(I) Acyclic Diaminocarbene Complexes Containing Weak Au–Arene Interactions

A. Marrero, S. Duquerroy, S. Trapani, T. Goulas, T. Guevara, G. R. Andersen, J. Navaza, L. Sottrup-Jensen, F. X. Gomis-Rüth*

The Crystal Structure of Human α_2 -Macroglobulin Reveals a Unique Molecular Cage

Y. Li, W. Xiao, K. Xiao, L. Berti, J. Luo, H. P. Tseng, K. S. Lam*

Well-Defined, Reversible Boronate Crosslinked Nanocarriers for Targeted Drug Delivery in Response to pH value and *cis*-Diols

C. Hoch,* A. Simon

Na₁₁Hg₃₂: Complexity in a Polar Metal

U. Basu, I. Khan, A. Hussain, P. Kondaiah,* A. R. Chakravarty*

Photodynamic Effect in Near-IR Light by a Photocytotoxic Iron(III) Cellular Imaging Agent

A. Patzer, M. Schütz, T. Möller, O. Dopfer*

IR Spectrum and Structure of the Adamantane Cation: Direct Evidence for Jahn–Teller Distortion

C. Parthier, S. Görlich, F. Jaenecke, C. Breithaupt, U. Bräuer, U. Fandrich, D. Clausnitzer, U. F. Wehmeier, C. Böttcher, D. Scheel, M. T. Stubbs*

The O-Carbamoyl Transferase TobZ Catalyzes an Ancient Enzymatic Reaction



„Mein Motto ist: „Wir sind verurteilt zu hoffen!“
(Manès Sperber) ...“

Mit achtzehn wollte ich Chemiker, Mathematiker oder
Flugzeugkonstrukteur werden.

Dies und mehr von und über Uwe Rosenthal finden Sie
auf Seite 2326.

Autoren-Profil

Uwe Rosenthal _____ 2326

Molecular Switches

Ben L. Feringa, Wesley R. Browne

Bücher

rezensiert von H. A. Wegner _____ 2327

H₂S ans Licht gebracht: Drei hochempfindliche und hochselektive Fluoreszenzsonden für den Nachweis von H₂S wurden entwickelt. Zwei dieser Sonden weisen H₂S durch Reduktion einer Azid- zu einer Aminogruppe nach, wodurch ein fluoreszierendes Molekül entsteht. Die dritte Methode setzt H₂S als Nukleophil in einer Demaskierungsreaktion von Fluorescein ein.



Fluoreszenzsonden

W.-M. Xuan, C.-Q. Sheng,* Y.-T. Cao, W.-H. He, W. Wang* _____ 2328–2330

Fluoreszenzsonden zum Nachweis von Schwefelwasserstoff in biologischen Systemen

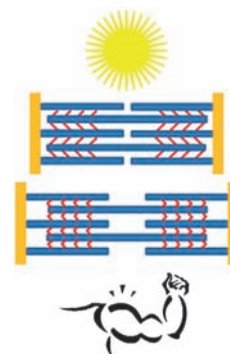
Highlights

Lichtgetriebene Muskeln

G. M. Spinks* — 2331 – 2333

Materialverformung mit Licht:
photoresponsive Materialien als
künstliche Muskeln

Mit aller Kraft: Materialien, die beim einfachen Bestrahlen mit Licht faszinierende Gestaltänderungen zeigen, tun sich als Kandidaten für künstliche Muskeln hervor. Neueste Beispiele verdeutlichen, welche verschiedenartigen lichtinduzierten Konformationsänderungen auftreten können. Anordnungen dieser photoresponsiven Moleküle zeigen Funktionen, die an den Mechanismus realer Muskeln erinnern.

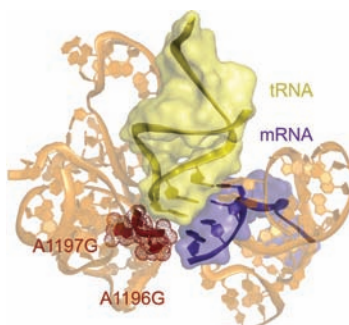


Kurzaufsätze

Protein-Design

K. Wang, W. H. Schmied,
J. W. Chin* — 2334 – 2344

Die Umprogrammierung des genetischen Codes: vom Triplet- zum Quadruplettcode



Auf allen Vieren: In neueren Arbeiten wurden Quadruplett-Codons genutzt, um nichtnatürliche Aminosäuren zu codieren. Auf diese Weise gelang es, multiple nichtnatürliche Aminosäuren durch orthogonale mRNA-Translation an einem Quadrupletts decodierenden Ribosom in Proteine einzubauen (siehe Bild; Mutationen am Ribosom sind rot markiert).

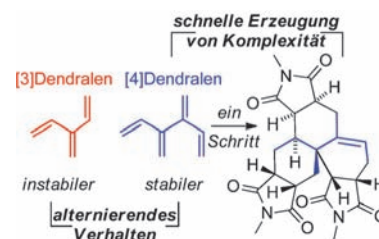
Aufsätze

Synthesemethoden

H. Hopf,* M. S. Sherburn* — 2346 – 2389

Dendralene auf dem Vormarsch:
kreuzkonjugierte Oligoene ermöglichen
den schnellen Aufbau molekularer
Komplexität

Von grundlegend wichtigen Eigenschaften bis zu unvergleichbaren, molekulare Komplexität erzeugenden, chemischen Transformationen: Die als Dendralene bekannte Klasse der Oligoene ist erwachsen geworden! Die Synthesewege zu acyclischen und cyclischen Dendralenen werden in diesem Aufsatz analysiert und klassifiziert. Die leistungsfähigste präparative Umwandlung der Dendralene, die Dien-transmissive Diels-Alder-Reaktion, wird im Detail vorgestellt.

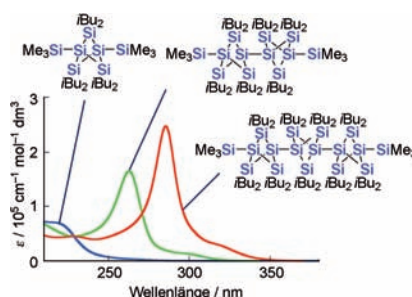


Zuschriften

Polysilane

T. Iwamoto,* D. Tsushima, E. Kwon,
S. Ishida, H. Isobe — 2390 – 2394

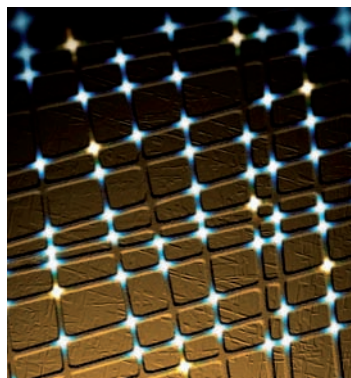
Persilastaffanes: Design, Synthesis,
Structure, and Conjugation between
Silicon Cages



Durch schrittweise Verkettung von Bicyclo[1.1.1]pentasilan-Einheiten wurden Persila[n]staffane ($n = 1, 2$ und 3) in Form von luftstabilen, farblosen Kristallen synthetisiert. Eine deutliche Rotverschiebung der UV/Vis-Absorptionsbanden mit zunehmender Anzahl von Bicyclo[1.1.1]pentasilan-Einheiten weist auf Wechselwirkungen zwischen den σ -Orbitalen der Brückenkopf-Si-Si-Bindungen und den σ -Orbitalen der Käfig-Si-Si-Bindungen hin (siehe Bild).

Frontispiz

Ultrakleine Fluoreszenzsensoren und ihre Anwendung für die Herstellung von Wellenlängen-ansprechbaren Sensoranordnungen für die Detektion von Metallkationen werden beschrieben. Die innerhalb der Fasermatten erzeugten Fluoreszenzsonden können als tragbare Sensoren zur qualitativen und quantitativen Identifizierung von Schwermetallionen genutzt werden.



Sensoranordnungen

P. Anzenbacher, Jr.,* F. Li,
M. A. Palacios _____ 2395 – 2398

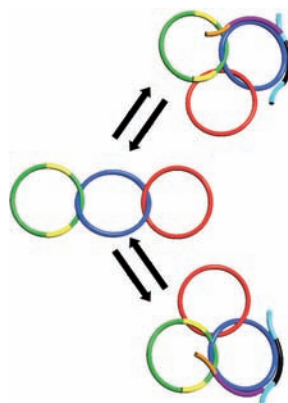
Toward Wearable Sensors: Fluorescent Attoreactor Mats as Optically Encoded Cross-Reactive Sensor Arrays



Titelbild



DNA-Dynamik: Nanoskopische Zweiring- oder Dreiring-Catenane aus DNA-Sequenzen gehen über Strangtausch eine programmierte reversible Rekonfiguration ein. Die Fähigkeit, zwischen Konfigurationen mit definierten Topologien zu schalten, könnte einen flexibleren Ansatz für Transport und Freisetzung molekularer Frachten ermöglichen. Außerdem könnten die Strukturen als Markierungen im Zellinneren von Nutzen sein.



Nanomaschinen

J. Elbaz, Z.-G. Wang, F. Wang,
I. Willner* _____ 2399 – 2403

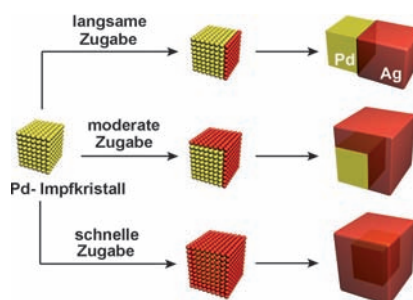
Programmed Dynamic Topologies in DNA Catenanes



Innentitelbild



Routenplanung für Atome: Über die Geschwindigkeit, mit der Ag-Atome aus einer Vorstufe erzeugt wurden, wurden die Keimbildung und das Wachstum von Ag auf Pd-Nanowürfeln mit sechs äquivalenten {100}-Seiten gesteuert. Drei Arten von Dimetall-Nanokristallen wurden erhalten: hybride Pd-Ag-Dimere, exzentrische Pd-Ag-Nanostäbe und Pd@Ag-Kern-Schale-Nanokristalle (siehe Schema).



Nanokristalle

J. Zeng, C. Zhu, J. Tao, M. Jin, H. Zhang,
Z.-Y. Li, Y. Zhu, Y. Xia* _____ 2404 – 2408

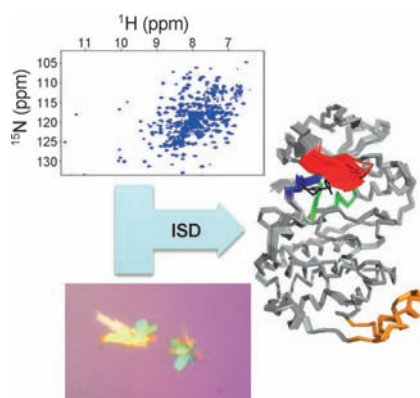
Controlling the Nucleation and Growth of Silver on Palladium Nanocubes by Manipulating the Reaction Kinetics



Rücktitelbild



Komplex(e) Probleme: Die Kristallstruktur der Mitogen-aktivierten Proteinkinase p38 α im Komplex mit einem Dibenzo-[a,d]cycloheptenon-Inhibitor erwies sich als unvereinbar mit NMR-spektroskopischen Daten für denselben Komplex in Lösung. Durch inferenzielle Strukturaufklärung (ISD) unter Verwendung von Randbedingungen aus Röntgenkristallographie und NMR-Spektren wurde eine Struktur ermittelt, die mit beiden Datensätzen kompatibel und der Röntgenkristallstruktur sehr ähnlich ist (siehe Bild).



Enzymstrukturen

V. S. Honndorf, N. Coudeville, S. Laufer,
S. Becker, C. Griesinger,*
M. Habeck* _____ 2409 – 2412

Inferential NMR/X-ray-Based Structure Determination of a Dibenzo[a,d]-cycloheptenone Inhibitor-p38 α MAP Kinase Complex in Solution



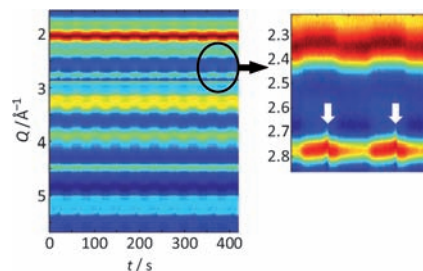


Heterogene Katalyse

M. A. Newton,* M. Di Michiel,
A. Kubacka, A. Iglesias-Juez,
M. Fernández-García* — 2413 – 2417



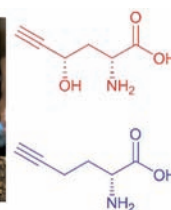
Observing Oxygen Storage and Release at Work during Cycling Redox Conditions: Synergies between Noble Metal and Oxide Promoter



Zusammenrücken für den Erfolg: Die direkte Beobachtung und Quantifizierung der Eignung von Materialien zum Speichern und Freisetzen von Gasen unter bestimmten Bedingungen mithilfe der zeitaufgelösten Beugung harter Röntgenstrahlen (siehe Bild) und weiterer Untersuchungsmethoden ergibt, dass die nanoskalige Pd/CeZrO₄-Grenzfläche eine reaktivitätsbestimmende Rolle bei der Induktion einer höheren Leistungsfähigkeit dieser Katalysatoren spielt.

Naturstoffe

Z.-Y. Zhou, G.-Q. Shi, R. Fontaine, K. Wei,
T. Feng, F. Wang, G.-Q. Wang, Y. Qu,
Z.-H. Li, Z.-J. Dong, H.-J. Zhu, Z.-L. Yang,
G. Zeng,* J.-K. Liu* — 2418 – 2420



Evidence for the Natural Toxins from the Mushroom *Trogia venenata* as a Cause of Sudden Unexpected Death in Yunnan Province, China

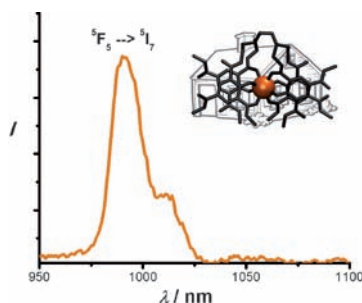
Überlebenswichtige Informationen: Die beiden ungewöhnlichen Aminosäuren 2R-Amino-4S-hydroxy-5-hexinsäure (rot) und 2R-Amino-5-hexinsäure (blau) wurden aus Fruchtkörpern des Pilzes *Trogia venenata* isoliert. Toxikologische Studien bringen diese beiden giftigen Substanzen mit plötzlichen Todesfällen („Sudden Unexplained Death“) in der chinesischen Provinz Yunnan in Verbindung.

Lanthanoidkomplexe

G.-L. Law, T. A. Pham, J. Xu,
K. N. Raymond* — 2421 – 2424



A Single Sensitizer for the Excitation of Visible and NIR Lanthanide Emitters in Water with High Quantum Yields



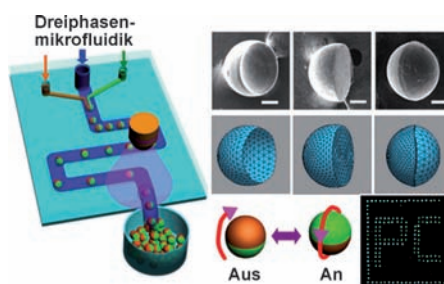
Doppelfunktion: Der vielseitige achtzählige TIAM-Ligand bildet Lanthanoidkomplexe (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Ho), die in Wasser hohe Quantenausbeuten zeigen. TIAM ist ein effizienter Sensibilisator und schirmt zudem das Metallzentrum gegen das Löschen durch das Lösungsmittel ab, wie eine Röntgenbeugungsuntersuchung des Ho-Komplexes belegt.

Dreiphasenmikrofluidik

Z. Y. Yu, C. F. Wang, L. T. Ling, L. Chen,
S. Chen* — 2425 – 2428

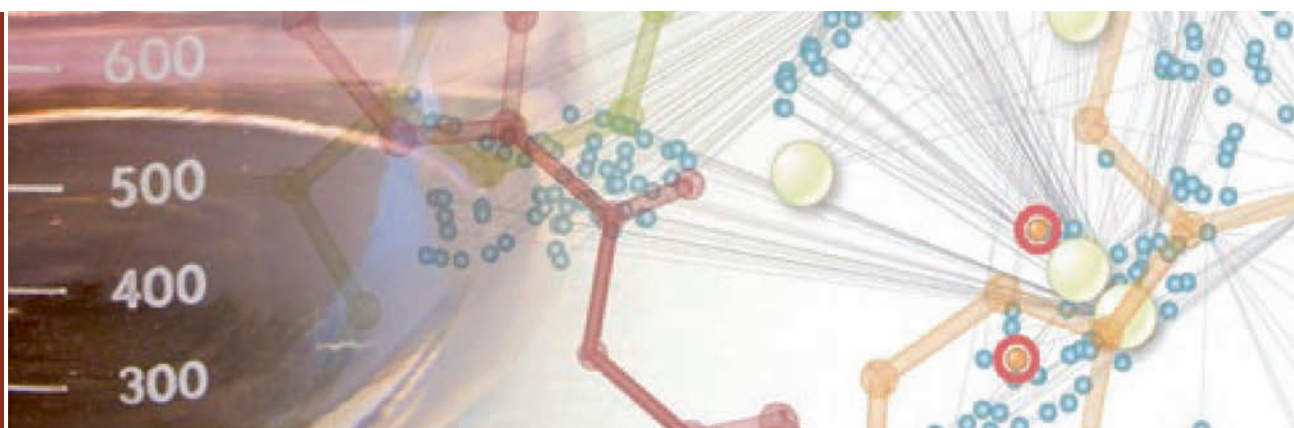


Triphase Microfluidic-Directed Self-Assembly: Anisotropic Colloidal Photonic Crystal Supraparticles and Multicolor Patterns Made Easy



Drei ungleiche Gesellen: Mithilfe von Dreiphasenmikrofluidik gelangt man auf flexible Weise zu Überpartikeln aus photonischen Kolloidkristallen mit anisotro-

per Struktur und Funktion. Die Partikel haben ein großes Anwendungspotenzial, etwa für neuartige Farbbildschirme (siehe Schema).



Call for Nominations 2012

Novartis Early Career Award in Organic Chemistry

The Novartis Early Career Award in Organic Chemistry was created to mark Novartis' commitment to science and innovation in chemistry. The award is presented annually to outstanding scientists who are active in the areas of organic or bioorganic chemistry in the broadest sense, and is intended to provide support for investigators early in their career. We are now seeking nominations of candidates who began their independent academic career in or after 2002, from all academic institutions. The nominations will be assessed by Novartis senior scientists together with leading external experts in the field. Two winners will be identified, each of whom will receive an unrestricted research grant. Deadline for the submission of nominations, including a letter of recommendation and a curriculum vitae, is April 30, 2012.*

Past Awardees: David Chen, Seoul National University (2011); David Spiegel, Yale University (2011); Karl Gademann, University of Basel (2010); Jin-Quan Yu, The Scripps Research Institute (2010); Magnus Rueping, RWTH Aachen University (2009); Christopher J. Chang, University of California, Berkeley (2009); Matthew J. Gaunt, University of Cambridge (2008); Jeffrey S. Johnson, University of North Carolina at Chapel Hill (2008); Lukas J. Goossen, Technische Universität Kaiserslautern (2007); Anna K. Mapp, University of Michigan Ann Arbor (2007); Armido Studer, University of Münster (2006); F. Dean Toste, University of California Berkeley (2006); Benjamin List, Max-Planck-Institute Mülheim an der Ruhr (2005); Dirk Trauner, University of California Berkeley (2005); J. Stephen Clark, University of Nottingham (2004); Jonathan P. Clayden, University of Manchester (2004); Thorsten Bach, Technical University of Munich (2003); Bernhard Breit, University of Freiburg (2002); Thomas Carell, University of Munich (2002); Tim Donohoe, University of Oxford (2001); Andrew Miller, Imperial College London (2000); Alan Armstrong, Imperial College London (1999); Mark Bradley, University of Southampton (1998).

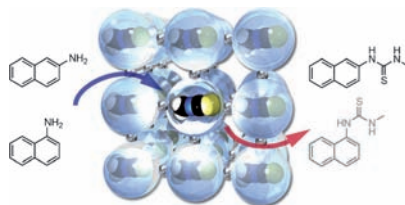
*Nominations should be sent to Dr. Tom Hunt, Novartis Institutes for Biomedical Research, Horsham Research Centre, Horsham, West Sussex, UK; e-mail: tom.hunt@novartis.com
Details are also available online: http://www.nibr.com/newsroom/stories/2011/2011Dec15_EarlyCareerAward.shtml

Molekulare Kapseln

Y. Inokuma, G.-H. Ning,
M. Fujita* 2429–2431



Reagent-Installed Capsule Network:
Selective Thiocarbamoylation of Aromatic
Amines in Crystals with Preinstalled
CH₃NCS



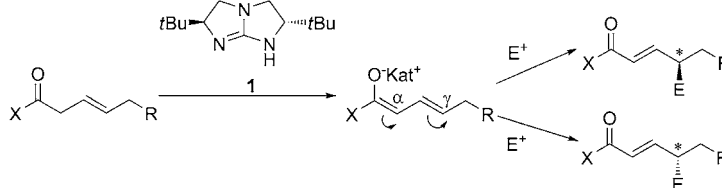
Kristalline Reagenskapseln wurden durch Einbringen von CH₃NCS in vernetzte molekulare Kapseln erzeugt. Die feste Verkapselung verhindert zunächst ein Auslaugen von Reagensmolekülen in die Lösung, und erst beim Eindringen von Aminen in die interstitiellen Poren wird das Reagens freigesetzt. Das Ergebnis ist eine gesteigerte Substratselektivität in der Festkörper-Thiocarbamoylierung (siehe Bild; 86:14 zugunsten von 2- gegenüber 1-Naphthylamin).

Organokatalyse

J. Wang, J. Chen, C. W. Kee,
C.-H. Tan* 2432–2436



Enantiodivergent and γ -Selective
Asymmetric Allylic Amination



Doppelagent: Die Titelreaktion mit dem Guanidinkatalysator **1** kann beide Produkt-Enantiomere mit ausgezeichneten Enantioselektivitäten liefern, wenn die β,γ -ungesättigte Carbonylverbindung mit der richtigen Doppelbindungskonfigura-

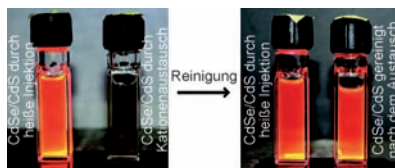
tion eingesetzt wird. Rechnungen zeigen eine mögliche Ursache dieser invertierten Enantioselektivität. Das Verfahren ist vielversprechend für die enantiodivergente Synthese chiraler Produkte mit Aminogruppen.

Nanopartikel

P. K. Jain, B. J. Beberwyck, L. K. Fong,
M. J. Polking,
A. P. Alivisatos* 2437–2440



Highly Luminescent Nanocrystals From
Removal of Impurity Atoms Residual
From Ion-Exchange Synthesis



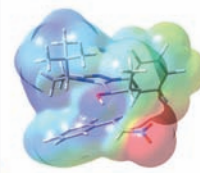
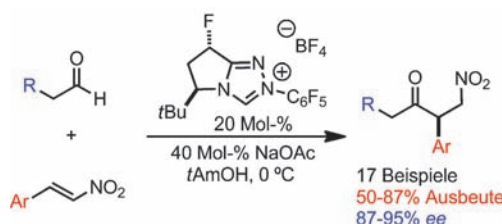
Reine Kristalle: Durch Ionenaustausch an Halbleiterkristallen wurden Materialien mit unbefriedigenden optoelektronischen Eigenschaften wie einer geringen Photolumineszenz-Quantenausbeute erhalten. Der Grund für die geringe Quantenausbeute dieser Kristalle sind Unreinheiten. Nanostrukturen, die durch Kationenaustausch erhalten wurden, konnten nach dem Austausch gereinigt werden und lieferten qualitativ hochwertige Kristalle (siehe Bild).

Asymmetrische Katalyse

D. A. DiRocco, E. L. Noey, K. N. Houk,*
T. Rovis* 2441–2444

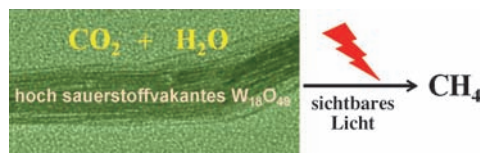


Catalytic Asymmetric Intermolecular
Stetter Reactions of Enolizable Aldehydes
with Nitrostyrenes: Computational Study
Provides Insight into the Success of the
Catalyst



Fluor hilft: Ein fluoriertes Triazoliumsals wurde entwickelt, das als Präkatalysator für die asymmetrische intermolekulare Stetter-Reaktion von enolisierbaren Aldehyden und Nitrostyrolen dient (siehe Schema). Die *trans*-Fluorierung der Katalysatorarchitektur führt zu einer uner-

reichten Reaktivität und Enantioselektivität in der gewünschten Reaktion. Eine DFT-Studie liefert Belege für eine elektrostatische Wechselwirkung als die Quelle der gesteigerten Enantioinduktion.



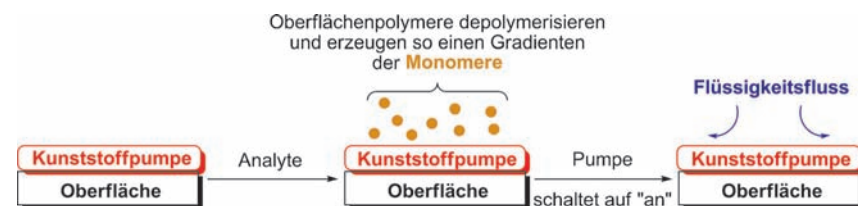
Offene Stellen: Eine Eintopfsynthese führt zu ultradünnen $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ -Nanodrähten, die bis zu mehrere Mikrometer lang und reich an Sauerstoffleerstellen sind. Neben einzigartigen optischen Eigenschaften zeigen die Nanodrähte unerwartete Fähigkeiten

in der photochemischen Reduktion von Kohlendioxid zu Methan (siehe Bild). Ursache hierfür ist ihre Defektstruktur, die von der großen Zahl an Sauerstoffleerstellen verursacht wird.

Nanostrukturen

G. C. Xi, S. X. Ouyang, P. Li, J. H. Ye,*
Q. Ma, N. Su, H. Bai,
C. Wang _____ 2445–2449

Ultrathin $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ Nanowires with Diameters below 1 nm: Synthesis, Near-Infrared Absorption, Photoluminescence, and Photochemical Reduction of Carbon Dioxide



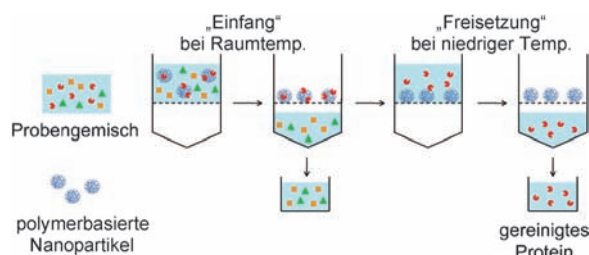
Unlösliche Polymerfilme, die in Gegenwart spezifischer Analyte zu löslichen monomeren Produkten depolymerisieren, fungieren als mikroskalige Pumpe. Diese Produkte verstärken das Signal und erzeugen einen Konzentrationsgradienten

ten, der Fluide und unlösliche Partikel mithilfe eines Diffusiophoresemechanismus vom Bulkpolymer wegpumpt. Die Pumpen sprechen auf eine Vielzahl an Analyten an – von kleinen Molekülen bis zu Enzymen.

Mikrofluidikpumpen

H. Zhang, K. Yeung, J. S. Robbins,
R. A. Pavlick, M. Wu, R. Liu, A. Sen,*
S. T. Phillips* _____ 2450–2454

Self-Powered Microscale Pumps Based on Analyte-Initiated Depolymerization Reactions



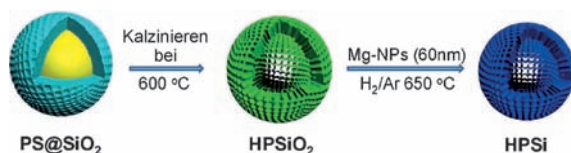
Fang mich doch! Multifunktionelle polymerbasierte Nanopartikel wurden synthetisiert, die Zielproteine reversibel und temperaturgesteuert einfangen und wieder freisetzen, ohne sie zu denaturieren.

ren. Eine optimierte Kombination funktioneller Monomere führt zur selektiven Bindung des Zielproteins in Gegenwart anderer Proteine.

Reinigung von Proteinen

K. Yoshimatsu, B. K. Lesel, Y. Yonamine,
J. M. Beierle, Y. Hoshino,
K. J. Shea* _____ 2455–2458

Temperature-Responsive „Catch and Release“ of Proteins by using Multifunctional Polymer-Based Nanoparticles



Löchrige Angelegenheit: Ein Nanokomposit aus hohlem porösem (HP) Silicium und Silber-Nanopartikeln (NPs) wurde hergestellt (siehe Schema; PS = Polystyrol). Das freie Volumen in der HPSi-Struktur fängt effektiv die Volumenände-

rung bei Li-Si-Legierungs- und -Entlegierungsprozessen auf. So ergibt sich eine beeindruckende Leistungsfähigkeit als kapazitätsstarke Anode für Lithiumbatterien.

Lithiumspeicher

D. Chen, X. Mei, G. Ji, M. Lu, J. Xie,* J. Lu,*
J. Y. Lee* _____ 2459–2463

Reversible Lithium-Ion Storage in Silver-Treated Nanoscale Hollow Porous Silicon Particles



Magnetische Tenside

P. Brown, A. Bushmelev, C. P. Butts,
J. Cheng, J. Eastoe,* I. Grillo,
R. K. Heenan,
A. M. Schmidt ————— 2464 – 2466



Magnetic Control over Liquid Surface
Properties with Responsive Surfactants



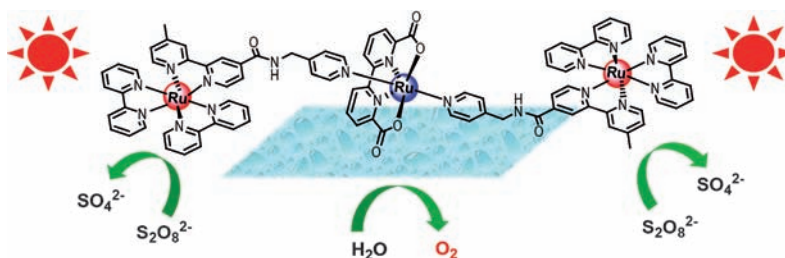
Tenside, die auf Magnetfelder ansprechen, werden erstmals beschrieben. Diese neue Klasse von magnetischen ionisch-flüssigen Tensiden (MILSs; siehe Bild) zeigt bemerkenswerte Wirkungen auf Oberflächen- und Grenzflächenspannung und bietet Zugang zu magnetoresponsiven Emulsionen, zu neuen Methoden für die Stofftrennung und Katalyse und zu potenziellen magnetophoretischen Anwendungen.

Wasserspaltung

F. Li,* Y. Jiang, B. Zhang, F. Huang,
Y. Gao, L. Sun* ————— 2467 – 2470



Towards A Solar Fuel Device: Light-Driven
Water Oxidation Catalyzed by
a Supramolecular Assembly



Viel Sonne, reiche Ernte: Supramolekulare Anordnungen aus Photosensibilisatoren und einem Ruthenium-Katalysator für die Wasseroxidation wurden hergestellt und

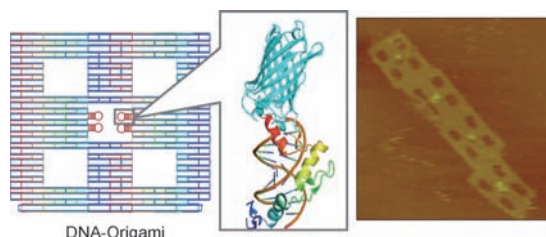
charakterisiert. Das abgebildete System zeigt erstmalig erhöhte Aktivität in der Wasseroxidation bei Einstrahlung von sichtbarem Licht.

DNA-Nanotechnologie

E. Nakata, F. F. Liew, C. Uwatoko,
S. Kiyonaka, Y. Mori, Y. Katsuda, M. Endo,
H. Sugiyama, T. Morii* — 2471 – 2474



Zinc-Finger Proteins for Site-Specific
Protein Positioning on DNA-Origami
Structures



Fingerzeig: Zinkfingerproteine sind Adaptoren, die Positionen in DNA-Origami-Strukturen ortsselektiv ansteuern. Zwei solche Adaptoren können spezifische Positionen in orthogonaler Weise

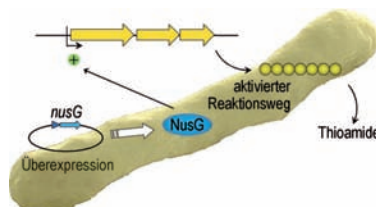
ansteuern, was in *Escherichia coli*-Lysat, das Fusionsproteine der Adaptoren enthielt, zum Aufbau der erwarteten Protein-DNA-Struktur angewendet wurde.

Naturstoffe

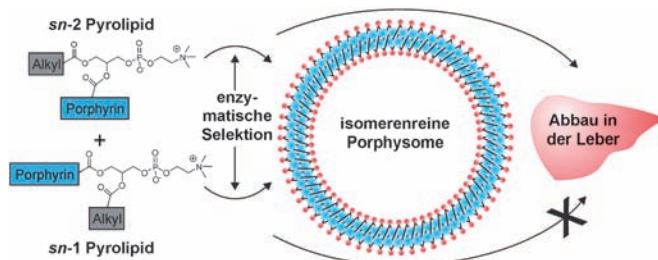
S. Behnken, T. Lincke, F. Kloss, K. Ishida,
C. Hertweck* ————— 2475 – 2478



Antiterminator-Mediated Unveiling of
Cryptic Polythioamides in an Anaerobic
Bacterium



Anti-Terminator – Aufstand der Moleküle: Die Überexpression eines Antiterminator-Gens (*nusG*) in *Clostridium cellulosyticum* induziert die Biosynthese des neuartigen Antibiotikums Clostioamid und zahlreicher verwandter Thioamide. Dies ist die erste erfolgreiche genetische Manipulation eines Anaerobiers zur Aktivierung eines kryptischen Reaktionspfads. Synthetische Sonden liefern zudem Einblicke in die biogenetische Verwandtschaft der raren Thioamid-Metabolite.



Auserwählt: In einem Enzymscreening wurden zwei Enzyme identifiziert, die Porphyrin-Lipid-Regiosomere spalten (siehe Bild). Jedes der isomerenreinen Konjugate aggregiert zu physikalisch

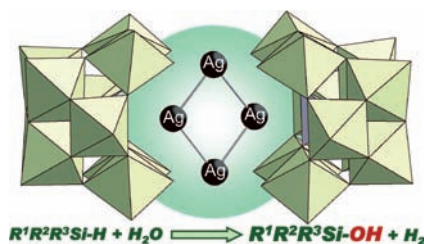
ähnlichen Porphysom-Nanovesikeln. Obwohl beide Arten von Porphysomen im Serum stabil sind, wird nur eines der beiden Regioisomere nach Aufnahme in die Leber schnell abgebaut.

Biologischer Abbau von Nanopartikeln

J. F. Lovell, C. S. Jin, E. Huynh, T. D. MacDonald, W. Cao, G. Zheng* **2479 – 2483**

Enzymatic Regioselection for the Synthesis and Biodegradation of Porphyrin Nanovesicles

Silicotungstat-Liganden umranden eine Ag_4 -Raute in den Clusterverbindungen $\text{TBA}_8[\text{Ag}_4(\text{DMSO})_2(\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 2\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**Ag4**), die durch Reaktion von $\text{TBA}_4\text{H}_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ mit AgOAc in organischem Medium erhalten wurden (DMSO = Dimethylsulfoxid, TBA = Tetra-*n*-butylammonium). Die Polyoxometallate **Ag4** (siehe Bild) katalysieren selektiv die hydrolytische Oxidation diverser Silane zu den entsprechenden Silanolen in hohen Ausbeuten (72–96%).

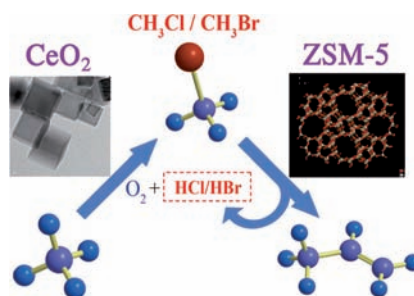


Polyoxometallate

Y. Kikukawa, Y. Kuroda, K. Yamaguchi, N. Mizuno* **2484 – 2487**

Diamond-Shaped $[\text{Ag}_4]^{4+}$ Cluster Encapsulated by Silicotungstate Ligands: Synthesis and Catalysis of Hydrolytic Oxidation of Silanes

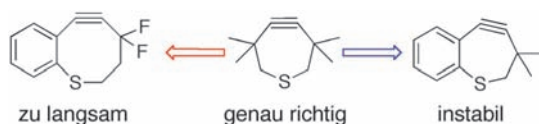
Propylen aus Methan: Eine zweistufige Route über CH_3Cl oder CH_3Br wandelt Methan in Propylen um. Im ersten Schritt dient CeO_2 als effizienter Katalysator für die oxidative Chlorierung oder Bromierung des Methans, im zweiten Schritt wird ein modifizierter Zeolith als selektiver und stabiler Katalysator für die Umsetzung von CH_3Cl oder CH_3Br zu Propylen eingesetzt.



Propylensynthese

J. He, T. Xu, Z. Wang, Q. Zhang,* W. Deng, Y. Wang* **2488 – 2492**

Transformation of Methane to Propylene: A Two-Step Reaction Route Catalyzed by Modified CeO_2 Nanocrystals and Zeolites



Das Heteroatom hilft! Die Einführung eines endocyclischen Schwefelatoms ermöglicht die Feineinstellung der Reaktivität und Stabilität von Thiacycloalkinen für kupferfreie Klick-Chemie. Der stabili-

sierende Effekt des endocyclischen Schwefelatoms ermöglicht die Nutzung von hochaktivierten siebengliedrigen Ringen als Reagentien für die bioorthogonale kupferfreie Klick-Chemie.

Bioorthogonale Reagentien

G. de Almeida, E. M. Sletten, H. Nakamura, K. K. Palaniappan, C. R. Bertozzi* **2493 – 2497**

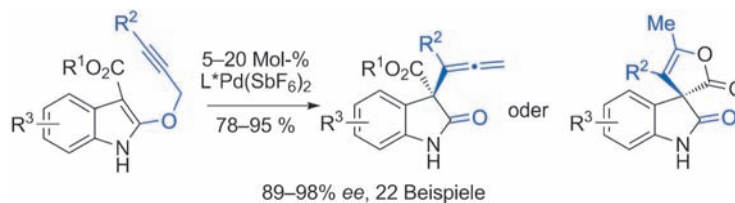
Thiacycloalkynes for Copper-Free Click Chemistry

Asymmetrische Katalyse

T. Cao, J. Deitch, E. C. Linton,
M. C. Kozlowski* **2498–2501**



Asymmetric Synthesis of Allenyl Oxindoles and Spirooxindoles by a Catalytic Enantioselective Saucy–Marbet Claisen Rearrangement



Palladium(II)-Katalysatoren mit (*R*)-Binap oder *t*Buphox als Liganden L* vermitteln die erste erfolgreiche katalytische enantioselektive Saucy–Marbet–Claisen-Umla-

gerung. Dabei entstanden Allenyloxindole oder Spirolactone mit quartärem Zentrum mit bis zu 98 % ee.

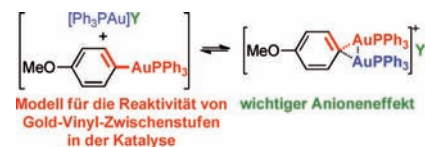
Gold-Katalyse

D. Weber, T. D. Jones, L. L. Adduci,
M. R. Gagné* **2502–2506**



Strong Electronic and Counterion Effects on Geminal Digold Formation and Reactivity as Revealed by Gold(I)–Aryl Model Complexes

Die **geminale Diaurierung** von [Ph₃PAu–(Aryl)]-Komplexen wurde als Modell untersucht, um Einblick in die intermediäre Bildung von geminalen diaurierten Gold(I)-Vinylkomplexen in der Katalyse zu gewinnen (siehe Schema). Die Ergebnisse tragen zum Verständnis der Faktoren bei, die die Stabilität, Reaktivität und Dynamik dieser metallorganischen Zwischenstufen bestimmen.

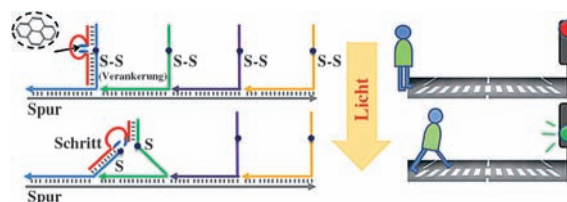


Molekulare Maschinen

M. You, Y. Chen, X. Zhang,* H. Liu,
R. Wang, K. Wang, K. R. Williams,
W. Tan* **2507–2510**



An Autonomous and Controllable Light-Driven DNA Walking Device



Regulierbarer Nanoroboter: Eine DNA-basierte Maschine wurde entwickelt, die sich selbständig fortbewegen kann und deren Bewegung und Geschwindigkeit

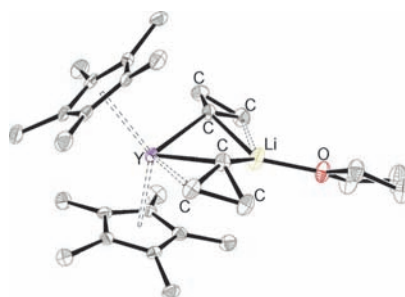
mit Licht gesteuert wird (siehe Bild). Die Maschine erinnert an zelluläre Motorproteine, wie sie vor allem in Pflanzen gefunden werden.

Agostische C–C-Wechselwirkungen

Y. Escudié, C. Dinoi, O. Allen, L. Vendier,
M. Etienne* **2511–2514**

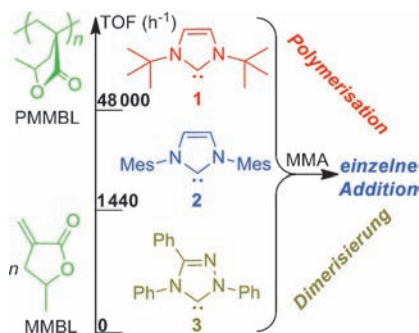


An Unsymmetrical bis C–C Agostic Heterobimetallic Lithium Yttrium Complex



Doppelt hält besser! Die verzerrte Struktur eines Lithium–Yttrium-Bis(cyclopropyl)-Komplexes (siehe Bild) kann auf der Grundlage von zweierlei agostischen C–C-Wechselwirkungen interpretiert werden: eine, mit eher kovalentem Charakter, zu Y, die andere, mit eher elektrostatischem Charakter, zu Li. Die agostische C–C-Wechselwirkung zu Y wird durch eine agostische C–H-Wechselwirkung verstärkt.

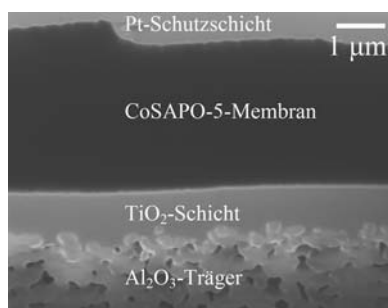
Es geht schnell und selektiv: Acrylsäureester wie Methylmethacrylat (MMA) werden durch das Carben **3** dimerisiert, bilden mit dem nucleophileren Carben **2** das Produkt einer einzelnen Addition und werden durch **1**, das nucleophilste Carben der Serie, quantitativ polymerisiert. Aus Biomasse stammende Methylenbutyrolactone werden in weniger als einer Minute bei Raumtemperatur zu mittel- bis hochmolekularen Biokunststoffen polymerisiert. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, TOF = Umsatzfrequenz.



Organopolymerisation

Y. Zhang, E. Y.-X. Chen* — 2515–2519

Conjugate-Addition
Organopolymerization: Rapid Production of Acrylic Bioplastics by N-Heterocyclic Carbenes

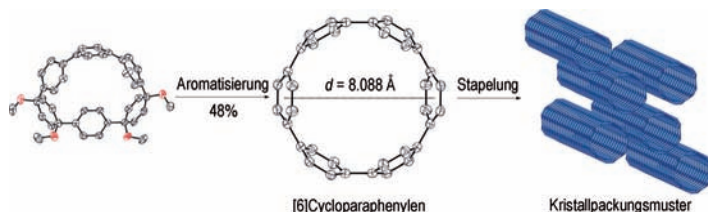


Plättchen aus der Mikrowelle: Eine einfache Methode zur Herstellung von c-orientierten Cobalt-substituierten Silicoaluminophosphat-5 (CoSAPO-5)-Membranen auf porösen Al₂O₃-Trägern wurde entwickelt. Die mikrowellenaktivierte Züchtung auf einer TiO₂-Deckschicht ergab eine ausgerichtete Schicht von CoSAPO-5-Kristallen, die durch sekundäres mikrowellenverstärktes Hydrothermalwachstum in eine defektfreie Membran überführt wurde.

Aluminophosphatmembranen

J. A. Stoeger, M. Palomino, K. V. Agrawal, X. Zhang, G. N. Karanikolos, S. Valencia, A. Corma, M. Tsapatsis* — 2520–2523

Oriented CoSAPO-5 Membranes by Microwave-Enhanced Growth on TiO₂-Coated Porous Alumina



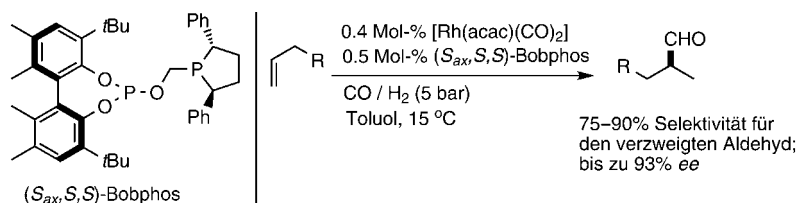
Gespannt: [6]Cycloparaphenylene, das eine Spannungsenergie von 97 kcal mol⁻¹ hat, wurde synthetisiert. Die Strategie basierte auf zwei aufeinanderfolgenden Sequenzen von oxidativer Desaromatisierung und Addition sowie einer finalen redukti-

ven Aromatisierung (siehe Schema). Die optoelektronischen Eigenschaften des Moleküls wurden untersucht, und die Kristallstruktur zeigte eine lineare Packungsgeometrie, die an eine Kohlenstoffnanoröhre erinnert.

Kohlenstoffnanostrukturen

J. Xia, R. Jasti* — 2524–2526

Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of [6]Cycloparaphenylene



Überraschende Selektivität: Mithilfe des neuen chiralen Liganden Bobphos gelangen die ersten enantioselektiven Hydroformylierungen einfacher Alkene des Typs RCH₂CH=CH₂, die bevorzugt den ver-

zweigten Aldehyd liefern (siehe Schema). Etablierte Liganden sind in dieser Reaktion unselektiv oder zeigen eine leichte Bevorzugung des linearen Produkts.

Hydroformylierung

G. M. Noonan, J. A. Fuentes, C. J. Cobley,* M. L. Clarke* — 2527–2530

An Asymmetric Hydroformylation Catalyst that Delivers Branched Aldehydes from Alkyl Alkenes

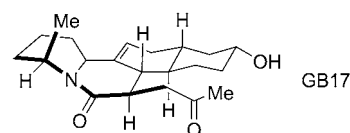
Naturstoffsynthese

R. T. Larson, M. D. Clift,
R. J. Thomson* 2531–2534



Total Synthesis of the *Galbulimima*
Alkaloid (–)-GB17

Alles unter Kontrolle! Die erste enantio-
selektive Totalsynthese von (–)-GB17
wurde entwickelt. Der Aufbau dieses ein-
zigartigen Naphthochinolizin-Gerüsts
gelang durch zwei stereoselektive intra-
molekulare Michael-Additionen, eine
davon unter Katalysatorkontrolle und die
andere unter Substratkontrolle.

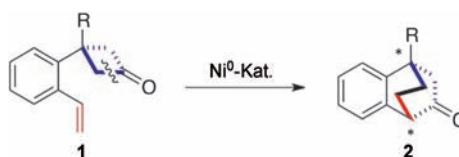


Homogene Katalyse

L. Liu, N. Ishida,
M. Murakami* 2535–2538



Atom- and Step-Economical Pathway to
Chiral Benzobicyclo[2.2.2]octenones
through Carbon–Carbon Bond Cleavage



Schnell mit Nickel: Eine nickelkatalysierte
asymmetrische intramolekulare Alken-
insertion der Cyclobutanone **1** reduziert

deutlich die Zahl der Stufen für die Syn-
these von chiralen Benzobicyclo[2.2.2]-
octenonen wie **2**.

DOI: 10.1002/ange.201200985

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.

Erneut ist es A. Gutbier, der einen Überblick über die Entwicklung der anorganischen Chemie im vorangegangenen Jahr gibt. Elemente, Hydride, Oxide und Nitride bilden den Schwerpunkt des ersten Teils. Unter anderem berichtet Gutbier über Experimente zur Herstellung von Wasserstoffperoxid: z. B. durch UV-Bestrahlung von Wasser und sogar aus den Elementen mittels elektrischer Entladung bei vermindertem Druck oder unter Verdünnung mit Inertgasen, um eine Knallgasexplosion zu verhindern. Die Herstellung eines festen, stabilisierten H_2O_2 -Präparates gelang bei

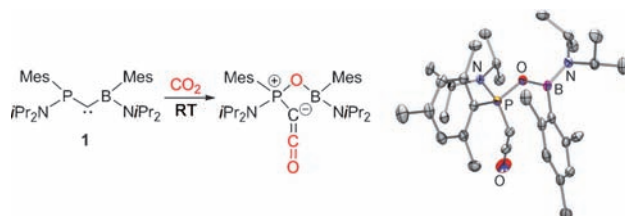
der Firma G. Richter in Budapest: „Hyperol“ dürfte auch dem einen oder anderen in der Leserschaft erste Experimente mit H_2O_2 aus dem Chemiebaukasten ermöglicht haben.

Lesen Sie mehr in Heft 9/1912

Im zweiten Teil seines Berichts erwähnt A. Gutbier u. a. die erstmalige Darstellung von Uranhexafluorid, dessen Eigenschaften die Trennung von

Uranisotopen ermöglicht. Sein Beitrag wird ergänzt um den Aufsatz von H. von Kéler, der die wichtigsten Fortschritte der anorganischen Großchemie zusammenfasst. Auch damals schon sprach die *Angewandte Chemie* eine breite Leserschaft an, denn im selben Heft findet man einen Artikel über die Bekämpfung von Krankheitserregern.

Lesen Sie mehr in Heft 10/1912



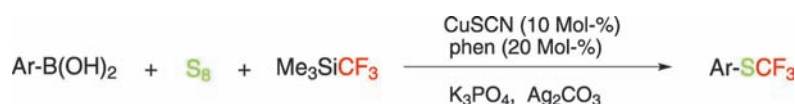
Immer auf die Kleinen: Das stabile Boryl(phosphanyl)carben **1** kann kleine organische Dioxidmoleküle spalten. Mit CO₂ und SO₂ ergibt **1** die Phosphacumulene-Ylide [Mes(*i*Pr₂N)B-O-P(CCO)-

(NiPr₂)Mes] (siehe Schema und Struktur; Mes = Mesityl) bzw. Boryl(phosphoryl)sulfin [Mes(*i*Pr₂N)B-C(SO)-P(O)-(NiPr₂)Mes], die strukturell und spektroskopisch charakterisiert wurden.

Metallfreie Aktivierung

F. Lavigne, E. Maerten,* G. Alcaraz, V. Branchadell, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo* — 2539 – 2541

Activation of CO₂ and SO₂ by Boryl(phosphino)carbenes



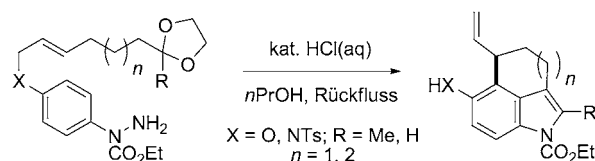
Fluorierte Funktionalität: Eine kupferkatalysierte oxidative Trifluormethylthiierung von Arylboronsäuren mit TMSCF₃ und elementarem Schwefel bei Raumtemperatur wurde entwickelt. Die Reak-

tion bietet sich als direkte und effiziente Methode für die Synthese von Aryl(trifluormethyl)thioether (ArSCF₃) unter milden Bedingungen an.

Thioethersynthese

C. Chen, Y. Xie, L. Chu, R.-W. Wang, X. Zhang, F.-L. Qing* — 2542 – 2545

Copper-Catalyzed Oxidative Trifluoromethylthiolation of Aryl Boronic Acids with TMSCF₃ and Elemental Sulfur



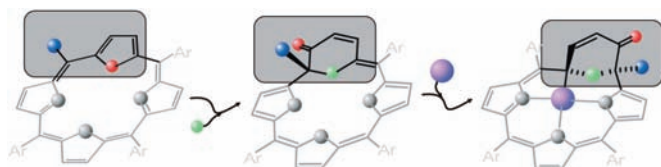
Im Tandem zu drei Ringen: Arylhydrazide, die Carbonylgruppen an einer *para*-ständigen Kohlenstoffkette tragen, gehen eine intramolekulare Fischer-Indolisierung zu den entsprechenden Indolophanen ein. Die strategische Einführung einer Dop-

pelbindung in die Kohlenstoffkette ermöglicht einen Tandemprozess mit einer aromatischen [3,3]-sigmatropen Umlagerung zur Bildung der tricyclischen Benzo[cd]indole.

Synthesemethoden

I.-K. Park, J. Park, C.-G. Cho* — 2546 – 2549

Intramolecular Fischer Indole Synthesis and its Combination with an Aromatic [3,3]-Sigmatropic Rearrangement for the Preparation of Tricyclic Benzo[cd]indoles



Unabhängig: Im Basischen zeigte ein Furanring, der in einem aromatischen Makrozyklus eingeschlossen war, die Eigenschaften eines freien Moleküls und nahm ein Wassermolekül auf, wodurch das Achmatowicz-Umlagerungsprodukt

mit einer 3-Pyranon-Einheit entstand. Palladium(II)-Koordination ergab einen Komplex, der ein zweites Tautomer durch zwei sp³-C-Atome stabilisierte (Sauerstoff rot, Wasser grün, Palladium violett und die Aryl-Gruppe blau).

Umlagerungen

M. Pawlicki, D. Bykowski, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński* — 2550 – 2554

From 21,23-Dioxaporphyrin to a 3-Pyranone Dioxacorrole Skeleton: The Achmatowicz Rearrangement in the Porphyrin Frame

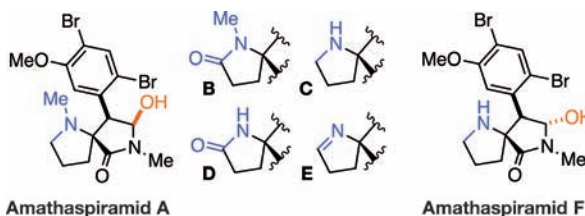


Naturstoffsynthesen

K. Chiyoda, J. Shimokawa,
T. Fukuyama* 2555 – 2558



Total Syntheses of All the
Amathaspiramides



Alle sechs Amathaspiramid-Alkaloide sind durch eine Totalsynthese zugänglich. Ihr gemeinsames Strukturmotiv wurde durch Aufbau des Diazaspiro[3.3]nonan-Kerns und die regio- und diastereoselektive

Reduktion eines cyclischen Imids mit DIBAL erhalten. Die späte Reduktion des Lactams zum Imin mithilfe von Schwartz-Reagens war der Schlüssel für das Gelingen der kurzen Synthesen.



Hintergrundinformationen
sind unter www.angewandte.de
erhältlich (siehe Beitrag).



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



Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access).

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

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

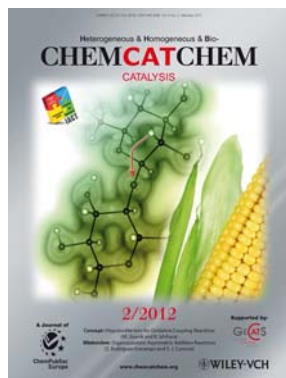
Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften
der Angewandten 2322 – 2324

Vorschau 2560

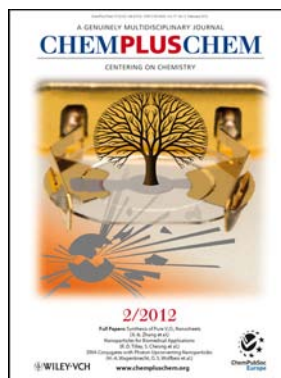
Weitere Informationen zu:



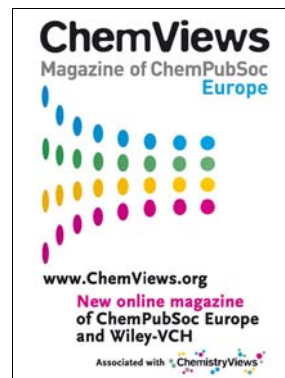
www.chemasianj.org



www.chemcatcher.org



www.chempluschem.org



www.chemviewschem.org