



**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:**

T. J. Hebdon, A. J. S. John, D. G. Gusev, W. Kaminsky, K. I. Goldberg,  
D. M. Heinekey\*

**Preparation of a Dihydrogen Complex of Cobalt**

Z. Zhao, E. L. Jacovetty, Y. Liu,\* H. Yan\*

**Das schwer fassbare Diazirinon, N<sub>2</sub>CO**

T. Reiner, E. J. Keliher, S. Earley, B. Marinelli, R. Weissleder\*

**Synthese und In-vivo-Bildgebung eines <sup>18</sup>F-markierten PARP1-Inhibitors mithilfe eines chemisch orthogonalen, Abfangreagens-gestützten Hochdurchsatzverfahrens**

M. Barsukova-Stuckart, N. V. Izarova, G. B. Jameson,  
V. Ramachandran, Z. Wang, J. v. Tol, N. S. Dalal,\* R. N. Biboum,  
B. Keita, L. Nadjo, U. Kortz\*

**The Dicopper(II)-Containing 22-Palladate(II)  
[Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>Pd<sup>II</sup><sub>22</sub>P<sup>V</sup><sub>12</sub>O<sub>60</sub>(OH)<sub>8</sub>]<sup>20-</sup>**

R. Langer, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein

**Efficient Hydrogenation of Ketones Catalyzed by an Iron Pincer Complex**

F. Liao, Y. Huang, J. Ge, W. Zheng, K. Tedsree, P. Collier, X. Hong,\*  
S. C. Tsang\*

**Morphology-Dependent Interactions of ZnO with Cu Nanoparticles at the Materials Interface in the Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH**

J. Vogelsang,\* J. Brazard, T. Adachi, J. C. Bolinger, P. F. Barbara

**Watching the Annealing Process One Polymer Chain at a Time**

H. Ishikawa, M. Honma, Y. Hayashi\*

**One-Pot Synthesis of a DPP4 Inhibitor by a Four-Component Coupling Reaction Mediated by Diphenylprolinol Silyl Ether**

Z. Shao,\* C. Zhang, W. Wang, C. Su, W. Zhou, Z. Zhu, H. J. Park,  
C. Kwak

**Cogeneration of Electric Power and Synthesis Gas from Methane with Zero Waste Gas Emission**

Z. Liutkevičiūtė, E. Kriukienė, I. Grigaitytė, V. Masevičius,  
S. Klimašauskas\*

**Methyltransferase-Directed Derivatization of 5-Hydroxymethylcytosine in DNA**

## Autoren-Profile



„Wenn ich für einen Tag jemand anders sein könnte, wäre ich Leonardo da Vinci.

Meine größte Leistung bisher war die Konzeptionierung eines molekularen Motors ...“

Dies und mehr von und über Ben L. Feringa finden Sie auf Seite 1506.

Ben L. Feringa 1506 – 1508

## Bücher

Carbon Nanotubes and Related Structures

Dirk M. Guldi, Nazario Martín

rezensiert von T. Torres 1509

**Eine Schicht genügt:** Ein neuer Katalysator, der aus einer Platinmonolage auf Wolframmonocarbids (WC) besteht, könnte zu einer kostengünstigen und effizienten (photo)elektrochemischen Herstellung von molekularem Wasserstoff führen (siehe Schema). In diesem System wird sehr viel weniger Platin benötigt als bei herkömmlichen Elektroden aus Platinfolie, es ist jedoch genauso effizient.



## Highlights

### Wasserstofferzeugung

I. E. L. Stephens,  
I. Chorkendorff\* 1512 – 1513

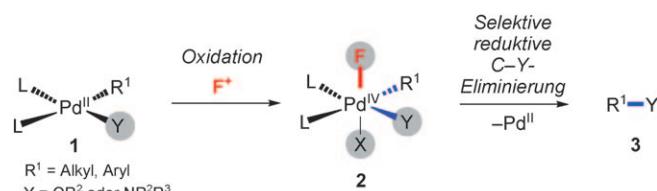
Minimierung des Platinbedarfs bei wasserstoffentwickelnden Elektroden

## Kurzaufsätze

### Reduktive Eliminierungen

K. M. Engle, T.-S. Mei, X. Wang,  
J.-Q. Yu\* — 1514–1528

Passive  $\text{F}^+$ -Oxidationsmittel ermöglichen die selektive reduktive Eliminierung hochvalenter Metallzentren in der Katalyse



Eine neue Strategie zur Steuerung der Selektivität reduktiver Eliminierungsreaktionen hochvalenter Metallspezies wurde untersucht: die Verwendung von passiven  $\text{F}^+$ -Oxidationsmitteln. Dabei werden neue Anwendungen dieses Konzepts bei der

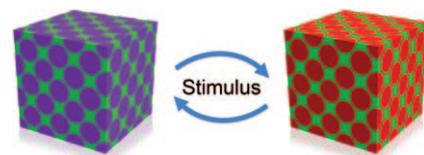
Katalyse mit Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>IV</sup> und Au<sup>I</sup>/Au<sup>III</sup> vor gestellt, zusammen mit einem seltenen Beispiel, bei dem Ein-Elektronen-Oxida tionsmittel die selektive reduktive Eliminierung bei C-H-Funktionalisierungen be günstigen.

## Aufsätze

### Materialwissenschaften

J. Ge, Y. Yin\* — 1530–1561

Responsive photonische Kristalle



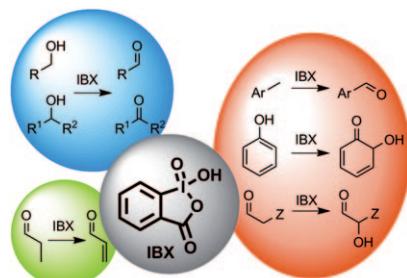
Eine gute Antwort parat: Selbstorganisationsprozesse führen zu responsiven photonischen Kristallen, deren photoni sche Eigenschaften durch externe Stimuli abgestimmt werden können. Für diese „intelligenten“ Materialien gibt es viele Anwendungen wie Farbdisplays, chemische und biologische Sensoren, wieder beschreibbares Papier und optische Schalter.

### Synthesemethoden

A. Duschek, S. F. Kirsch\* — 1562–1590

2-Iodoxybenzoësäure – ein einfaches Oxidationsmittel mit einer Vielfalt an Anwendungsmöglichkeiten

**Oxidation leicht gemacht!** 2-Iodoxybenzoësäure (IBX) hat sich zu einem ubiquitär einsetzbaren Oxidationsmittel entwickelt. Neben der einfachen Oxidation von Alkoholen eignet es sich für Dehydrierungen zu Enonen, für Oxygenierungen und für weitere oxidative Prozesse, die vielfach Anwendung in der Totalsynthese gefunden haben.



## Zuschriften

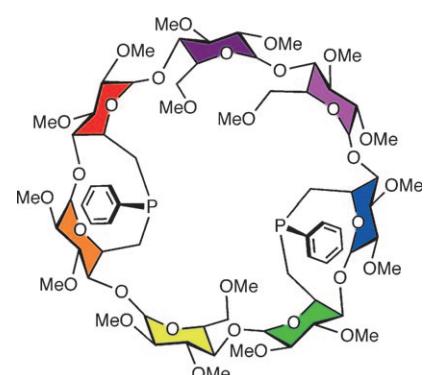
### Koordinationschemie

R. Gramage-Doria, D. Armsbach,\*  
D. Matt,\* L. Toupet — 1592–1597

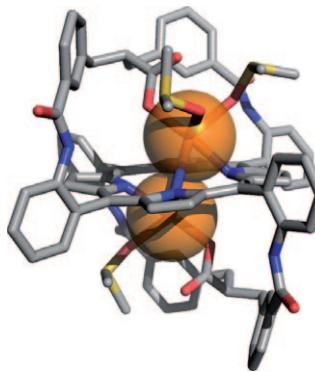


A Cavity-Shaped Diphosphane Displaying „Oschelating“ Behavior

**Ein molekulares Schwungrad:** Über gangsmetalle bilden Chelatkomplexe mit  $\beta$ -Cyclodextrin-Diphosphanen (Bild: Struktur des Liganden), in denen eine schnelle Oszillationsbewegung um das Metallion herum stattfindet. Die beobachtete Bewegung läuft ohne Dissoziation der Metall-Phosphor-Bindung ab.



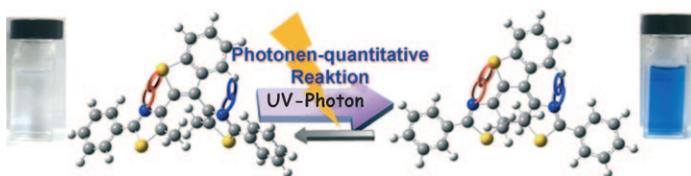
**Die Strukturaufklärung** des ersten zweikernigen Hg<sup>II</sup>-Komplexes mit einem regulären Porphyrin offenbart eine Unsymmetrie, die durch Anbindung von DMSO-Molekülen an die Metallionen, die zwei allosterisch verbundene Bindungsstellen bilden, bewirkt wird (siehe Struktur; grau C, orange Hg, blau N, rot O, gelb S). Der kooperative Verlauf der Metallinsertion lässt sich durch Gegenwart einer Base oder Wechselwirkung mit exogenen Liganden positiv bzw. negativ beeinflussen.



### Metalloporphyrine

N. Motreff, S. Le Gac, M. Luhmer, E. Furet, J.-F. Halet, T. Roisnel, B. Boitrel\* **1598–1602**

Formation of a Dinuclear Mercury(II) Complex with a Regular Bis-Strapped Porphyrin Following a Tunable Cooperative Process



**Ausgezeichnet** ist die Quantenausbeute der Photofarbreaktion eines photochromen Moleküls, das auf einer dreieckigen Terarylenstruktur beruht. Das Molekül wird durch eine Vielzahl intramolekularer

Wechselwirkungen, darunter CH-N-Wasserstoffbrücken und S-N- sowie CH-π-Wechselwirkungen, in eine für die Photocyclisierung günstige Konformation gebracht (siehe Bild).

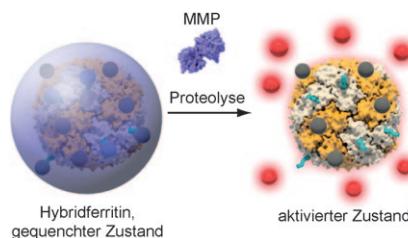
### Photochrome Schalter

S. Fukumoto, T. Nakashima, T. Kawai\* **1603–1606**

Photon-Quantitative Reaction of a Dithiazolylarylene in Solution



**Tumorbildgebung:** Proteinkäfige werden als Gerüste für den Aufbau von proteaseaktivierbaren Sonden genutzt. Die Selbstorganisation von Ferritinproteinen führt zu Hybridproteinen mit Matrix-metalloproteinase(MMP)-spezifischer Aktivierung (siehe Bild). Das Hybrid mit der höchsten Aktivierungseffizienz wird als tumorspezifische Sonde in einem Xeno-graft-Mausmodell validiert.



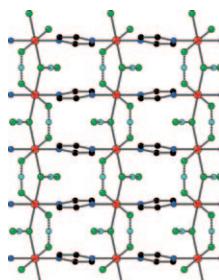
### Protein-Nanosonden

X. Lin, J. Xie, L. Zhu, S. Lee,\* G. Niu, Y. Ma, K. Kim, X. Chen\* **1607–1610**

Hybrid Ferritin Nanoparticles as Activatable Probes for Tumor Imaging



**Zweidimensionales antiferromagnetisches**  $[\text{Cu}(\text{HF}_2)_2(\text{pyz})]_n$  ( $\text{pyz} = \text{Pyrazin}$ ) weist ein rechteckiges Gitter mit unterschiedlichen Koordinationsweisen der verbrückenden  $\text{FHF}^-$ -Liganden auf (siehe Bild). Der Spinaustausch über  $\text{Cu}-(\text{HF}_2)_2-\text{Cu}$  ist ungefähr 90% stärker als der über  $\text{Cu}-\text{pyz}-\text{Cu}$ , und er verläuft weitgehend über die  $\mu_{1,1}\text{-FHF}^-$ -Brücke, die einer Anordnung  $\text{F}^- \cdots \text{HF}$  sehr ähnlich ist. C schwarz, N blau, Cu rot, F grün, H hellblau.



### Magnetische Eigenschaften

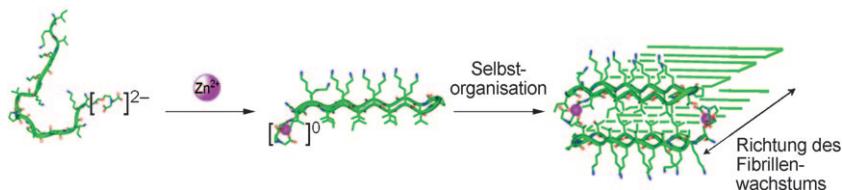
J. L. Manson,\* M. L. Warter, J. A. Schlueter, T. Lancaster, A. J. Steele, S. J. Blundell, F. L. Pratt, J. Singleton, R. D. McDonald, C. Lee, M.-H. Whangbo, A. Plonczak **1611–1614**

$[\text{Cu}(\text{HF}_2)_2(\text{pyrazine})]_n$ : A Rectangular Antiferromagnetic Lattice with a Spin Exchange Path Made Up of Two Different  $\text{FHF}^-$  Bridges



## Hydrogеле

C. M. Micklitsch, P. J. Knerr, M. C. Branco,  
R. Nagarkar, D. J. Pochan,  
J. P. Schneider\* **1615–1617**



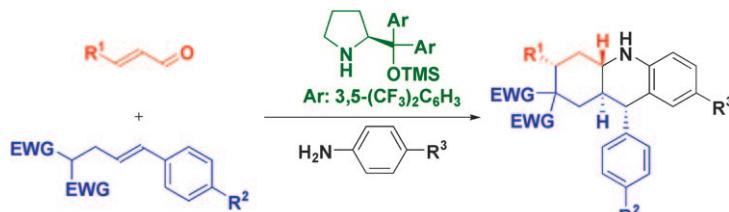
Zinc-Triggered Hydrogelation of a Self-Assembling  $\beta$ -Hairpin Peptide

**Zink-chronisierte Gelbildung:** Die selektive, durch Zink ausgelöste Bildung eines Hydrogels wird durch die Selbstorganisation eines de novo konzipierten Peptids erzielt (siehe Bild). Ein nicht-natür-

licher, Zink-bindender Aminocarboxylat-Rest wird in das Peptid eingebaut und wird zur Auslösung der Faltung, Organisation und anschließenden Gelbildung des Peptids genutzt.

## Asymmetrische Synthese

G. Dickmeiss, K. L. Jensen, D. Worgull,  
P. T. Franke,  
K. A. Jørgensen\* **1618–1621**



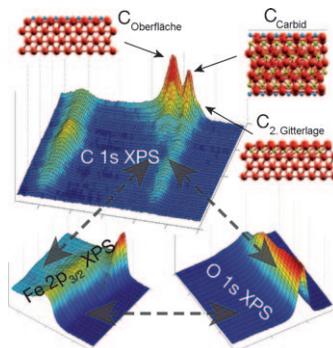
An Asymmetric Organocatalytic One-Pot Strategy to Octahydroacridines

**Elegante Sequenz:** Eine effiziente Methode für die Bildung von Octahydroacridinen liefert hohe Ausbeuten und Stereoselektivitäten und kann auf ein breites Spektrum von Aldehyden, Anilinen und Nucleophilen angewendet werden (siehe Schema; TMS = Trimethylsilyl);

EWG = elektronenziehende Gruppe). Die Anwendung verschiedener Nucleophile offenbart einen *endo*-Übergangszustand, in dem eine  $\pi$ - $\pi$ -Überlappung der aromatischen Ringe eine wichtige Rolle für die Reaktivität und Selektivität spielt.

## Heterogene Katalyse

E. de Smit, M. M. van Schooneveld,  
F. Cinquini, H. Bluhm, P. Sautet,  
F. M. F. de Groot,\*  
B. M. Weckhuysen\* **1622–1626**

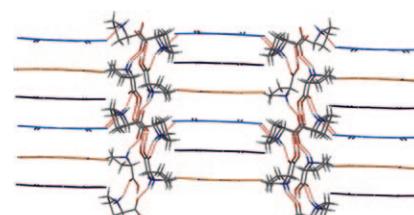


On the Surface Chemistry of Iron Oxides in Reactive Gas Atmospheres

**Wie Details an die Oberfläche kommen:** Die Oberflächenchemie von kleinen und großen Eisenoxid-Kristalliten wurde in CO- und H<sub>2</sub>-Atmosphäre durch In-situ-XPS untersucht. Kleine Partikel reagieren dynamischer auf die sich ändernden experimentellen Bedingungen als die großen. Atomistische Ab-initio-Thermodynamikstudien gaben Einblicke in die komplexe Eisen- und Kohlenstoffchemie.

## Halbleiter aus Aminosäuren

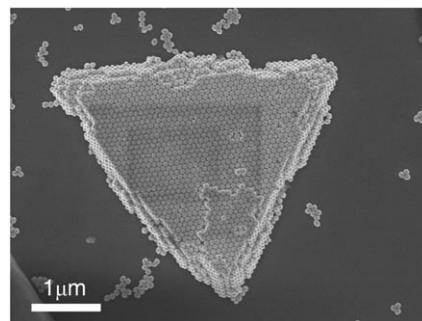
X. Qu, J. Lu, C. Zhao, J. F. Boas,  
B. Moubaraki, K. S. Murray,  
A. Siriwardana, A. M. Bond,\*  
L. L. Martin\* **1627–1630**



( $\text{Pro}_2\text{H}^+$ )<sub>2</sub>(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub>·TCNQ: An Amino Acid Derived Semiconductor

**Ein attraktives Pärchen:** Das Titelsystem (TCNQ = Tetracyanoquinodimethan) ist durch eine durch H-Brücken verstärkte Schichtstruktur aus alternierenden TCNQ-Anionen und Prolin-Kationen charakterisiert (siehe Bild). Das Kation wird von zwei zwitterionischen Prolinmolekülen mit einer Protonenbrücke zwischen den Carboxylatgruppen gebildet, die anionische Komponente besteht aus einem neutralen TCNQ-Molekül zwischen zwei anionischen TCNQ<sup>-</sup>.

**Formidabel:** Die Formen von Goldnanokristallen bestimmen deren Verhalten bei der Selbstorganisation: Rhombododekaedrische Nanokristalle bilden dreieckige Mehrfachschichten (siehe Bild), kubische und oktaedrische hingegen Mono- oder Mehrfachschichten mit schlecht definierter Konturen. Die drei Überstrukturen haben unterschiedliche optische Eigenschaften; so zeigen die rhombododekaedrischen Goldnanokristalle starke anisotrope SERS-Effekte.



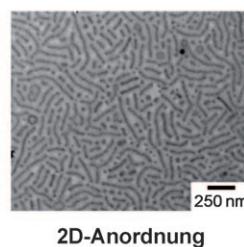
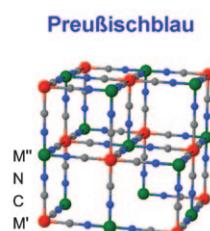
## Nanostrukturen

Z. Zhu, H. Meng, W. Liu, X. Liu, J. Gong, X. Qiu, L. Jiang, D. Wang,\*  
Z. Tang\* ————— 1631–1634

Superstructures and SERS Properties of Gold Nanocrystals with Different Shapes



lösliche Nanowürmer



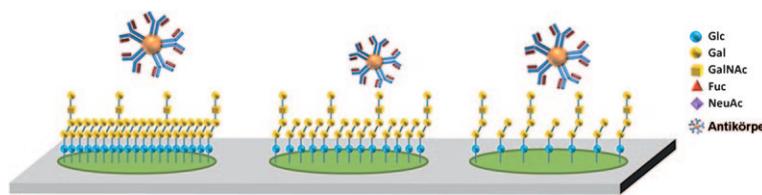
**Ein Nanowurm ist nicht gern allein:** Die Selbstorganisation eines neuartigen geladenen metallhaltigen Diblockcopolymers liefert lösliche Nanowürmer, die sich zweidimensional zu nanogemusterten

Oberflächen anordnen (siehe Bild; M'', M''' = Fe, Zn, Cu, Co). Die Neigung nanostrukturierter Metall-organischer Gerüste, große Kristalle zu bilden, wurde damit überwunden.



**Schwarzes Gold – aber kein Öl:** Ein nanoporöser schwarzer Goldfilm bildet sich durch Anodisierung von Gold in einer Oxalatlösung. Der schwammartige Film ist porös mit einer gleichförmigen Lochgröße von ca. 20 nm (siehe Bild). Der

Bildungsmechanismus ist noch unklar, wahrscheinlich tragen aber Kohlenstoff-Formen, die durch die anodische Reaktion von Oxalationen entstehen, zum Wachstum zahlreicher Nanoporen auf der Goldanode bei.



**Hilfreiche Nachbarn!** Heterogene Glycan-Mikroarrays wurden für die Untersuchung der Bindungsspezifität und -avidität von Antikörpern hergestellt. Heterogene Glycane zeigen eine bessere Bindungsavidität

als ihre einzelnen Bestandteile (siehe Bild), was eine neue Strategie zum Design von Impfstoffen auf Kohlenhydratbasis nahelegt.

## Metall-organische Gerüste

X. Roy, J. K.-H. Hui, M. Rabnawaz, G. Liu, M. J. MacLachlan\* ————— 1635–1640

Soluble Prussian Blue Nanoworms from the Assembly of Metal–Organic Block Ionomers



## Nanoporöse Materialien

K. Nishio,\* H. Masuda ————— 1641–1645

Anodization of Gold in Oxalate Solution To Form a Nanoporous Black Film



## Biokonjugate

Liang, S.-K. Wang, C.-W. Lin, C.-C. Wang, C.-H. Wong,\* C.-Y. Wu\* ————— 1646–1650

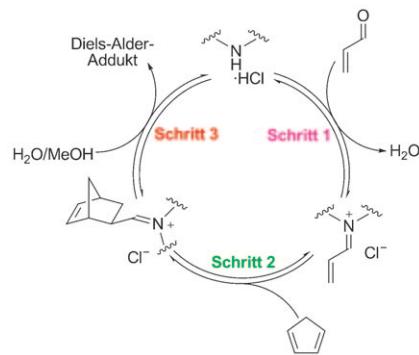
Effects of Neighboring Glycans on Antibody–Carbohydrate Interaction



## Organokatalyse

J. B. Brazier, K. M. Jones, J. A. Platts,\*  
N. C. O. Tomkinson\* **1651–1654**

On the Roles of Protic Solvents in Imidazolidinone-Catalyzed Transformations



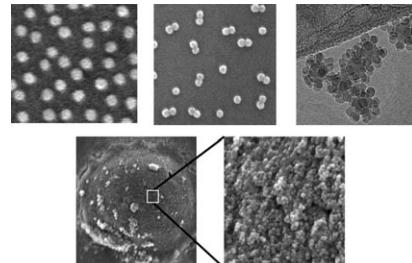
**Schritt für Schritt:** Der Effekt protischer Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit und den stereochemischen Verlauf der Imidazolidinon-katalysierten Diels-Alder-Cycloaddition wurde untersucht. Es ergibt sich folgendes Bild: Das Solvens beschleunigt die Bildung von Iminiumionen (Schritt 1), die Diels-Alder-Cycloaddition ist reversibel (Schritt 2), und das Solvens fängt das Iminiumionenaddukt ab (Schritt 3).

## Nanopartikelaggregate

N. Atchison, W. Fan, D. D. Brewer,  
M. A. Arunagirinathan, B. J. Hering,  
S. Kumar, K. K. Papas, E. Kokkoli,\*  
M. Tsapatsis\* **1655–1659**

Silica-Nanoparticle Coatings by Adsorption from Lysine–Silica-Nanoparticle Sols on Inorganic and Biological Surfaces

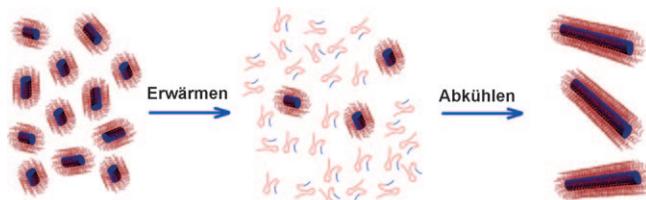
**Kontrollierte Abscheidung:**  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel mit fein einstellbarer Größe und Oberflächenladung wurden unter milden Bedingungen synthetisiert. Durch Justieren der elektrostatischen Wechselwirkungen lassen sich die  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel auf anorganischen und biologischen Oberflächen kontrolliert anordnen. Mögliche Anwendungen für die Verkapselung von Zellen werden demonstriert.



## Self-Seeding von Micellen

J. S. Qian, G. Guerin, Y. J. Lu,  
G. Cambridge, I. Manners,\*  
M. A. Winnik\* **1660–1663**

Self-Seeding in One Dimension: An Approach To Control the Length of Fiberlike Polyisoprene–Polyferrocenylsilane Block Copolymer Micelles



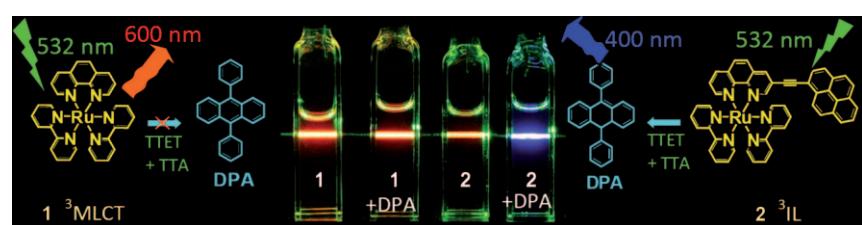
**Selbst ist die Micelle:** Indem kurze Fragmente (ca. 50 nm) von stabförmigen PI-PFS-Blockcopolymermicellen in Decan über eine bestimmte Temperaturschwelle (60 °C) erhitzt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt werden, gewinnt man eine kleinere Zahl von längeren Micellen mit schmaler Längenverteilung. Dieser

Prozess ähnelt dem Self-Seeding von Polymerkristallen: Die Fragmente mit niedrigstem Kristallinitätsgrad gehen selektiv in Lösung, und die „überlebenden“ submikroskopischen Keime agieren beim Abkühlen als Kristallisationskerne für das Micellwachstum.

## Photochemie

S. Ji, W. Wu, W. Wu, H. Guo,  
J. Zhao\* **1664–1667**

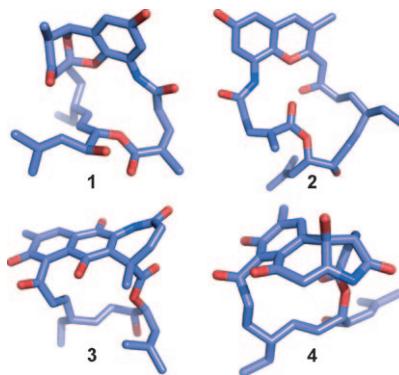
Ruthenium(II) Polyimine Complexes with a Long-Lived  ${}^3\text{IL}$  Excited State or a  ${}^3\text{MLCT}/{}^3\text{IL}$  Equilibrium: Efficient Triplet Sensitizers for Low-Power Upconversion



**Hoch hinaus!** Die langlebigen angeregten  ${}^3\text{IL}$ -Zustände von Ruthenium(II)-Polyimin-Komplexen erwiesen sich als effizientere Sensibilisatoren für die Upconversion unter Triplet-Triplett-Auslösung (TTA)

und Energietransfer (TTET) als  ${}^3\text{MLCT}$ -Zustände mit kürzeren Lebensdauern (siehe Bild). Die Upconversion geht mit Anti-Stokes-Verschiebungen bis 0.77 eV einher.

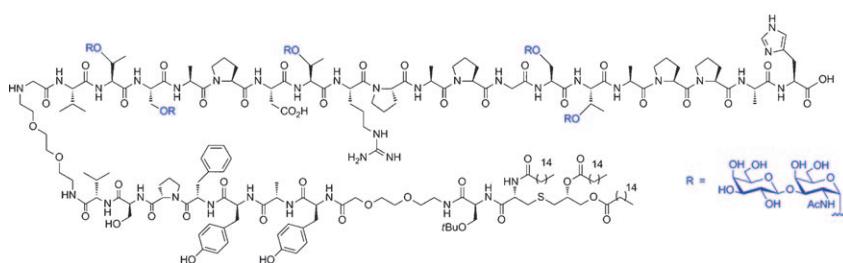
**Eingegebene Diversität:** Aus dem bakteriellen Endophyten des Mangrovenbaums *Bruguiera gymnorhiza* wurden vier Ansamakrolide mit ungewöhnlichen Strukturen isoliert. Die Analyse der Kohlenstoffgerüste dieser Divergolide A–D (**1–4**) deutet auf eine gemeinsame Biogenese hin, ausgehend von einer linearen Vorstufe, die verschiedene polycyclische Strukturen aufbauen kann. Diese beachtliche Flexibilität in der Biosynthese führt zu Metaboliten, die sich in ihren Bioaktivitätsprofilen unterscheiden und antibakterielle und zytotoxische Eigenschaften abdecken.



### Polyketide

L. Ding, A. Maier, H.-H. Fiebig, H. Görts, W.-H. Lin, G. Peschel, C. Hertweck\* **1668–1672**

Divergolides A–D from a Mangrove Endophyte Reveal an Unparalleled Plasticity in ansa-Macrolide Biosynthesis



### Glycopeptid-Vakzine

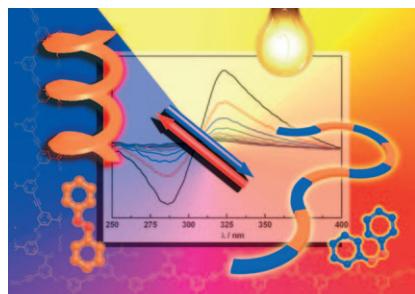
B. L. Wilkinson, S. Day, L. R. Malins, V. Apostolopoulos, R. J. Payne\* **1673–1677**

Self-Adjuvanting Multicomponent Cancer Vaccine Candidates Combining Per-Glycosylated MUC1 Glycopeptides and the Toll-like Receptor 2 Agonist Pam<sub>3</sub>CysSer



**Mehr Zucker im „T“:** Kandidaten für mehrkomponentige selbstadjuzierende Tumorkvakzine bestehend aus perglycosylierten MUC1-Peptiden, einem T-Zell-Helferprotein und einem Immunadjuvans wurden durch Pentafluorphenylester-vermittelte Fragmentkondensationen in

hohen Ausbeuten aufgebaut. Immunologische Tests identifizierten ein dreikomponentiges Vakzin mit glycosyliertem T-Antigen (siehe Struktur), das ohne externes Adjuvans hohe IgG-Antikörpertiter im Mausmodell erzielte.



**Intelligente photoschaltbare Foldamere,** die ausschließlich aus Azobenzol-Einheiten bestehen, nehmen im Dunkeln stabile helicale Formen an. Sie lassen sich durch UV-Strahlung leicht und reversibel entfalten, erkennbar durch verschwindende Circulardichroismus-Signale (siehe Bild). Die Variation der Oligomerlänge führt zur Optimierung der Effizienz und damit zu quantitatativem lichtinduziertem Entfalten und erneutem Falten der Foldamere.

### Foldamere

Z. Yu, S. Hecht\* **1678–1681**

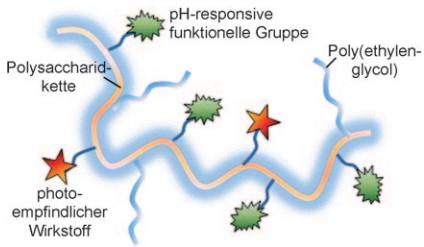
Reversible and Quantitative Denaturation of Amphiphilic Oligo(azobenzene) Foldamers



## Bildgebungsagentien

S. Y. Park, H. J. Baik, Y. T. Oh, K. T. Oh,  
Y. S. Youn, E. S. Lee\* **1682–1685**

A Smart Polysaccharide/Drug Conjugate for Photodynamic Therapy

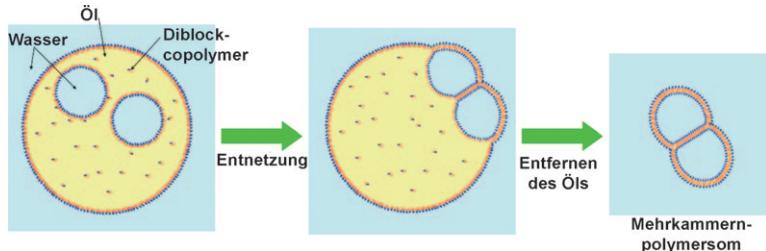


**Trojanisches Pferd:** Ein neu entwickeltes Polysaccharid-Wirkstoff-Konjugat (siehe Bild) reagiert auf Änderungen des pH-Werts und kann in HeLa-Mäusetumoren eindringen, wie durch Fluoreszenzbildgebung gezeigt wurde. Das Konjugat hat Anwendungspotenzial in der photodynamischen Therapie: Es greift gezielt den Tumor an, ohne das umgebende Gewebe zu schädigen.

## Polymervesikel

H. C. Shum, Y. J. Zhao, S. H. Kim,  
D. A. Weitz\* **1686–1689**

Multicompartment Polymersomes from Double Emulsions



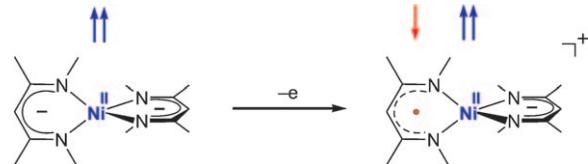
**Vielseitige Kammern:** Eine Mikrofluidiktechnik mit DoppelEmulsionen unterschiedlicher Morphologie als Templayen lieferte die Titelsysteme (siehe Schema), die zur gleichzeitigen Verkapselung

unterschiedlicher Substanzen oder als Reaktionskammern mit kontrollierbarem Verhältnis der Reaktionspartner genutzt werden könnten.

## Radikalische Liganden

M. M. Khusniyarov,\* E. Bill,  
T. Weyhermüller, E. Bothe,  
K. Wieghardt\* **1690–1693**

Hidden Noninnocence: Theoretical and Experimental Evidence for Redox Activity of a  $\beta$ -Diketiminato( $1-$ ) Ligand



**Das Ende der Unschuld:** Ein  $\beta$ -Diketiminato( $1-$ )-Ligand, den man früher für „unschuldig“ hielt, erweist sich nun als redoxaktiv: Er geht eine Einelektronenoxidation zu einem neutralen  $\pi$ -Radikal ein, das durch Koordination an ein High-

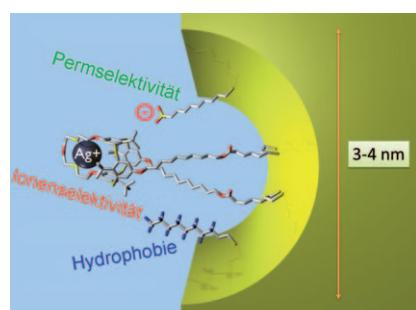
Spin-Ni $^{II}$ -Ion stabilisiert wird (siehe Schema). Weil die Änderung des Oxidationszustandes die Bindungslängen im Liganden kaum beeinflusst, war in kristallographischen Studien sein Redoxverhalten unerkannt geblieben.

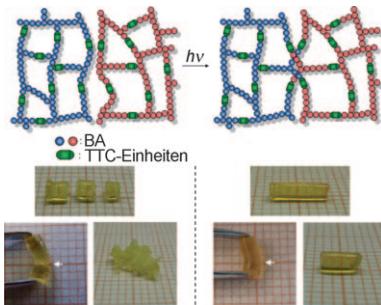
## Synthetische Ionenkanäle

G. Jágerszki, Á. Takács, I. Bitter,  
R. E. Gyurcsányi\* **1694–1697**

Solid-State Ion Channels for Potentiometric Sensing

**Außerst wählerisch:** Die Selektivitätsfilter biologischer Ionenkanäle dienen als Vorlage für die Entwicklung von ionophor-modifizierten Festkörpernanoporen mit außergewöhnlicher Ionenselektivität (siehe Bild). Die potentiometrische Transduktion wird als eine Methode eingeführt, um die Ionensorwirkung solcher Nanoporen zu demonstrieren.





**Gut geheilt:** Mit Trithiocarbonat(TTC)-Einheiten vernetzte Polymere wurden durch RAFT-Polymerisation hergestellt. Die selbstheilenden Systeme oder makroskopischen Zusammenschlüsse entstanden bei UV-Bestrahlung des vernetzten Polymer in Lösung und im Festkörper. Es gelang sogar der Zusammenschluss vollständig getrennter Teile (siehe Bilder, BA = *n*-Butylacrylat).

### Selbstheilende Materialien

Y. Amamoto, J. Kamada, H. Otsuka,  
A. Takahara,  
K. Matyjaszewski\* **1698–1701**

Repeatable Photoinduced Self-Healing of Covalently Cross-Linked Polymers through Reshuffling of Trithiocarbonate Units



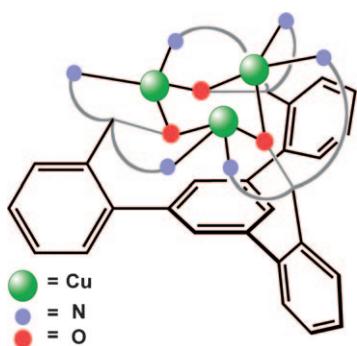
**Brückenbau:** Ein kationischer Rhodium(I)-Ligand-Komplex katalysiert die Titelreaktion zwischen Alkinen und 1,5-Dienen mit einer Amidbrücke, bei der

verbrückte Polycyclen mit hoher Chemo-, Regio- und Enantioselektivität entstehen (siehe Schema; Bn = Benzyl).

### Asymmetrische Katalyse

M. Kobayashi, T. Suda, K. Noguchi,  
K. Tanaka\* **1702–1705**

Enantioselective Construction of Bridged Multicyclic Skeletons: Intermolecular [2+2+2] Cycloaddition/Intramolecular Diels–Alder Reaction Cascade

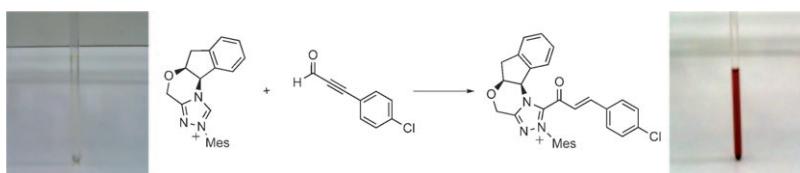


Drei Kupferzentren koordiniert ein Hexapyridylligand mit 1,3,5-Triphenylbenzol-Gerüst. Der Trikupfer(I)-Komplex (siehe Bild) reduziert Disauerstoff unter Bildung eines Trikupfer(II)-Clusters. Die zusätzlichen anionischen Liganden beeinflussen die magnetischen Eigenschaften und EPR-Spektren dieser Spezies, für die eine lineare Abhängigkeit zwischen den antiferromagnetischen Austauschparametern und den Cu-O-Cu-Winkeln gefunden wird.

### Mehrkerige Komplexe

E. Y. Tsui, M. W. Day,  
T. Agapie\* **1706–1710**

Trinucleating Copper: Synthesis and Magnetostructural Characterization of Complexes Supported by a Hexapyridyl 1,3,5-Triarylbenzene Ligand



**Auf frischer Tat ertappt:** Acylazolium-Ionen wurden seit langem als reaktive Zwischenstufen in Katalysen mit N-heterocyclischen Carbenen vermutet, konnten unter Katalysebedingungen aber nie nachgewiesen werden. Dies ist jetzt gelungen, und  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Acylazo-

lium-Zwischenstufen (siehe Schema) wurden mit verschiedenen spektroskopischen Methoden charakterisiert. Kinetische Messungen geben zudem Einblick in ihre unerwartete Chemoselektivität in Acylierungs- und Anellierungsreaktionen.

### N-heterocyclische Carbene

J. Mahatthananchai, P. Zheng,  
J. W. Bode\* **1711–1715**

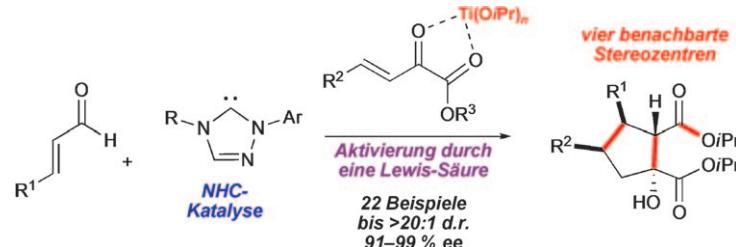
$\alpha,\beta$ -Unsaturated Acyl Azoliums from N-Heterocyclic Carbene Catalyzed Reactions: Observation and Mechanistic Investigation



## Asymmetrische Katalyse

D. T. Cohen, B. Cardinal-David,  
K. A. Scheidt\* **1716–1720**

Lewis Acid Activated Synthesis of Highly Substituted Cyclopentanes by the N-Heterocyclic Carbene Catalyzed Addition of Homoenolate Equivalents to Unsaturated Ketoesters



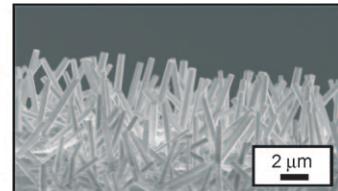
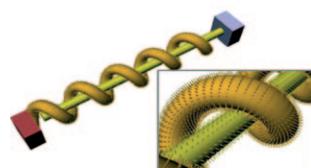
**Ein Topteam:** Cyclopentane mit vier benachbarten stereogenen Zentren konnten aus einfachen  $\beta,\gamma$ -ungesättigten  $\alpha$ -Ketoestern und Enalen in einer durch ein N-heterocyclisches Carben katalysierten und durch eine Titan(IV)-Lewis-Säure

vermittelten Reaktion ausgezeichnet dia-stereo- und enantioselektiv erhalten werden (siehe Schema). Die Lewis-Säure ist für eine erfolgreiche Umsetzung essenziell.

## Faserförmige Superkondensatoren

J. Bae, M. K. Song, Y. J. Park, J. M. Kim,\*  
M. Liu, Z. L. Wang\* **1721–1725**

Fiber Supercapacitors Made of Nanowire-Fiber Hybrid Structures for Wearable/Flexible Energy Storage



**Modisches Accessoire:** Ein elastischer faserförmiger Superkondensator mit vollständig eingekapseltem Elektrolyt besteht aus um eine Kevlar-Faser mit einem Überzug aus goldbeschichteten ZnO-

Nanodrähten geschlungenen und mit ZnO-Nanodrähten belegten Kunststoff-Fasern (siehe SEM-Bild). Er könnte sich als tragbarer hoch effizienter Energie-speicher eignen.

DOI: 10.1002/ange.201100430

## Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, und in diesem 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 an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

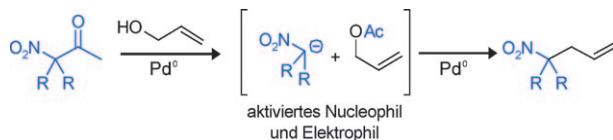
**H**einrich Zollinger berichtet im Aufsatz „Chemismus der Reaktivfarbstoffe“, diese haben „sich inzwischen als technisch wichtigste Entdeckung der letzten 2 Jahrzehnte auf dem Gebiet der Farbenchemie“ erwiesen. „Überraschenderweise lassen sich Reaktivfarbstoffe im wäßrigen Färbebad auch mit Cellulose umsetzen“, heißt es in der Einleitung. Für diesen Zweck sind sie heute die bedeutsamste Farbstoffklasse. Zollinger hatte nach mehrjähriger Tätigkeit bei der CIBA AG erst kurz zuvor eine Stelle als Assistentenprofessor an der ETH Zürich angetreten, deren Rektor er

von 1973 bis 1977 war. Später war er auch Präsident der IUPAC, ist aber vor allem durch seine Arbeiten und Bücher über Farbstoffe, vor allem Azofarbstoffe, bekannt geworden.

Eine Optimierung seiner wenige Jahre zuvor entwickelten Imidazolid-Methode zur Estersynthese aus Carbonsäuren und Alkoholen (ebenfalls in der *Angewandten Chemie* veröffentlicht) beschreibt Heinz Staab, der spätere Präsident der GDCh und der Max-Planck-Gesellschaft; eine Variante zur Synthese von Carbonsäureanhydriden wird im selben

Heft in den *Versammlungsberichten* erwähnt. Diese widmen sich vorrangig der Arbeitstagung der GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie vom Oktober 1960. Unter der Überschrift „Moderne Methoden der Analyse organischer Verbindungen“ wird über Mikroelementaranalyse, Polarographie und Chromatographie berichtet – NMR-Spektroskopie kommt noch nicht vor.

**Lesen Sie mehr in Heft 4, 1961**



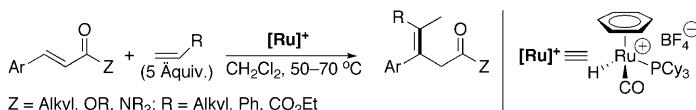
**Nach Gebrauch entsorgen!** Allylalkohole wurden direkt für die Synthese diallylierter Nitroalkane mithilfe einer Dreikomponentenkupplung genutzt, in der die des-

acylierende Allylierung zur In-situ-Erzeugung eines Nucleophils und eines Allylektrophils dient (siehe Schema).

## Synthesemethoden

A. J. Grenning, J. A. Tunge\* – 1726–1729

Deacylative Allylation of Nitroalkanes: Unsymmetric Bisallylation by a Three-Component Coupling



**So gelingt die Verzweigung:** Der kationische Rutheniumhydridkomplex  $[\text{Ru}]^+$  ist eine hoch effektive Katalysatorvorstufe für die konjugierte Addition nichtaktivierter Olefine an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylver-

bindungen, die tetrasubstituierte Olefine liefert. Eine Kinetikanalyse stützt einen Mechanismus aus regioselektiver Olefininsertion und schnellen Alkenisomerisierungen.

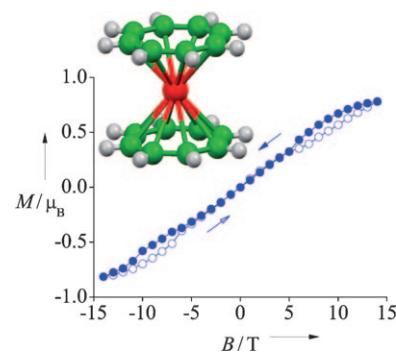
## Homogene Katalyse

K.-H. Kwon, D. W. Lee,  
C. S. Yi\* – 1730–1733



Tetrasubstituted Olefins through the Stereoselective Catalytic Intermolecular Conjugate Addition of Simple Alkenes to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds

**Selektives Gedächtnis:** Die Verwendung von Actinoiden in molekularen Nanomagneten könnte wegen der speziellen Eigenschaften der 5f-Elektronenschale zu verbesserten Materialien mit höheren Anisotropiebarrieren führen. Für Neptunocen wurde ein offener magnetischer Hysteresezzyklus bei tiefen Temperaturen gefunden (siehe Bild), und die Wechselwirkung mit den Freiheitsgraden der Hyperfeinstruktur bestimmt, ob die magnetische Relaxation bei gegebenem Feld schnell oder langsam ist.



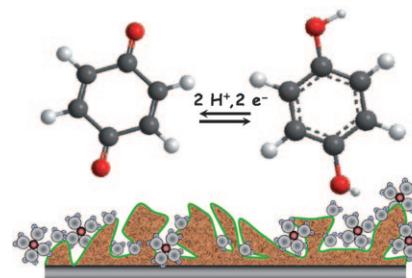
## Actinoid-Magnetochemie

N. Magnani, C. Apostolidis,  
A. Morgenstern, E. Colineau, J.-C. Griveau,  
H. Bolvin, O. Walter,  
R. Caciuffo\* – 1734–1736



Magnetic Memory Effect in a Transuranic Mononuclear Complex

**Ein aktiver Beitrag:** Die spezifische Kapazität kohlenstoffbasierter Superkondensatoren lässt sich durch Zugabe einer elektrochemisch aktiven Verbindung (Hydrochinon) zum Leitsalz deutlich erhöhen (siehe Bild; Molekülstrukturen: grau C, weiß H, rot O). Der starke Beitrag des redoxaktiven Elektrolyten zur Pseudokapazität des Systems führt zu den größten Kapazitätswerten, die bisher für einen Superkondensator auf Basis aktivierte Kohlenstoffs erhalten wurden.



## Energiespeicherung

S. Roldán, C. Blanco, M. Granda,  
R. Menéndez,  
R. Santamaría\* – 1737–1739



Towards a Further Generation of High-Energy Carbon-Based Capacitors by Using Redox-Active Electrolytes

## Heterocyclensynthese

K. Sun, S. Liu, P. M. Bec,  
T. G. Driver\* **1740–1744**

Rhodium-Catalyzed Synthesis of 2,3-Disubstituted Indoles from  $\beta,\beta$ -Disubstituted Stryaryl Azides



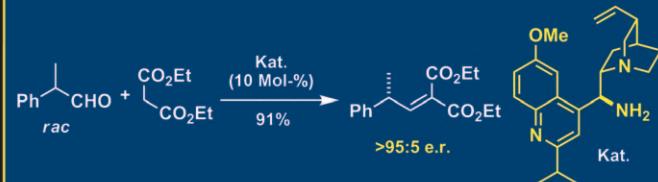
**Ringe ganz nach Wunsch:** Rhodium-carboxylat-Komplexe katalysieren eine selektive Reaktionskaskade, die eine Serie von 2,3-disubstituierten Indolen aus  $\beta,\beta$ -disubstituierten Stryarylaziden liefert. Die

selektive Migration der Arylgruppen ist vermutlich auf die Bildung eines reaktiven Phenonium-Ions als Zwischenstufe zurückzuführen (siehe Schema).

## Aminokatalyse

A. Lee, A. Michrowska, S. Sulzer-Mosse,  
B. List\* **1745–1748**

Die katalytische asymmetrische Knoevenagel-Kondensation



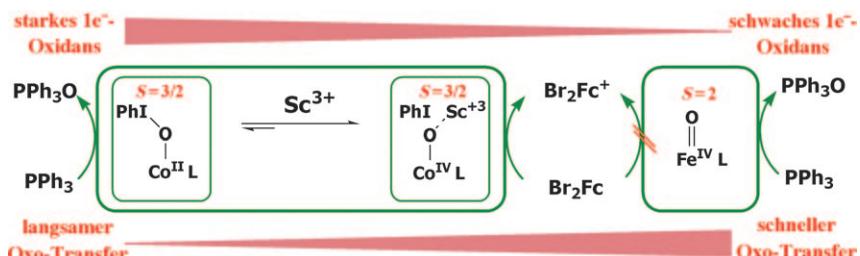
**116 Jahre nach der Entdeckung der Knoevenagel-Kondensation** wurde nun die erste katalytische asymmetrische Variante entwickelt. Durch Einsatz eines neuen und einfach zugänglichen modifizierten Cinchona-Aminkatalysators wurden  $\alpha$ -

verzweigte Aldehyde mit Malonaten umgesetzt. Dabei lieferte eine dynamische kinetische Racematspaltung die entsprechenden Alkylenmalonate mit hohen Enantioselektivitäten.

## Bioanorganische Chemie

F. F. Pfaff, S. Kundu, M. Risch, S. Pandian,  
F. Heims, I. Pryjomska-Ray, P. Haack,  
R. Metzinger, E. Bill, H. Dau, P. Comba,  
K. Ray\* **1749–1753**

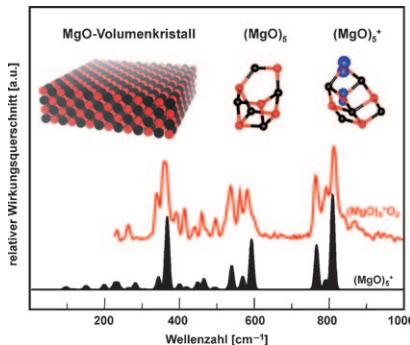
Ein Cobalt(IV)-Oxido-Komplex:  
Stabilisierung durch Lewis-Säure-Wechselwirkung mit Sc<sup>3+</sup>



**Seltene Spezies:** Ein schwer fassbarer Oxocobalt(IV)-Komplex mit  $S=3/2$  wurde mithilfe einer Lewis-Säure-Wechselwirkung mit einem  $\text{Sc}^{3+}$ -Ion stabilisiert. Die  $\text{Co}^{\text{IV}}\text{-O-Sc}^{3+}$ -Einheit, die durch verschiedene spektroskopische und DFT-Metho-

den charakterisiert wurde, zeigt stärkeres Elektronentransfer- und H-Abstraktionsvermögen, dafür aber langsameren Oxo-Transfer als der entsprechende  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Komplex (siehe Schema; L = Tris[2-(N-tetramethylguanidyl)ethyl]amin).

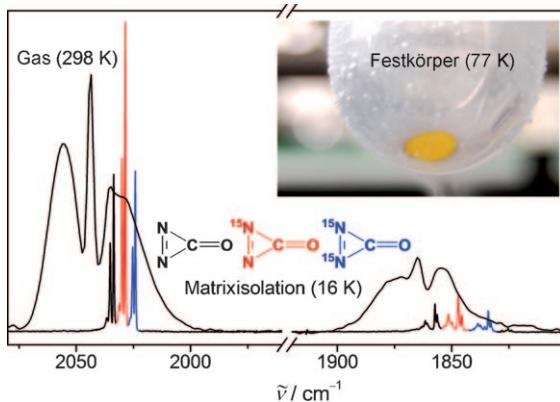
**Mehr los in der Gasphase:** Für den MgO-Festkörper gibt es nur einen bekannten Strukturtyp. Dagegen zeigen quantenchemische Rechnungen in Kombination mit Infrarot-Mehrphotonen-Dissoziationsexperimenten, dass neutrale und kationische MgO-Cluster in der Gasphase eine ungewöhnliche strukturelle Vielfalt und Flexibilität aufweisen (siehe Bild).



## Gasphasen-MgO-Cluster

K. Kwapien, M. Sierka,\* J. Döbler, J. Sauer, M. Haertelt, A. Fielicke,\*  
G. Meijer \_\_\_\_\_ 1754–1757

Strukturelle Vielfalt und Flexibilität von MgO-Clustern in der Gasphase



## Diazirinon

X. Zeng, H. Beckers,\* H. Willner,\*  
J. F. Stanton \_\_\_\_\_ 1758–1761

Das schwer fassbare Diazirinon, N<sub>2</sub>CO



**Die Vakuum-Blitzpyrolyse** von Carbo-nyldiazid, OC(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ergab Diazirinon, N<sub>2</sub>CO, das bei 77 K als gelber Feststoff ausgefroren und über seine IR-Spektren in Gasphase und Matrix sowie durch Isotopenmarkierungsexperimente

charakterisiert werden konnte. Wie das <sup>14/15</sup>N-Isotopenmuster der IR-Banden zweifelsfrei belegt, weist die Struktur der Titelverbindung die N-N- und C-O-Bindungen ihrer molekularen Bestandteile CO und N<sub>2</sub> auf.



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access)

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

## Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten \_\_\_\_\_ 1502–1504

Vorschau \_\_\_\_\_ 1763