



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:

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\*

**Synthese und Charakterisierung des Dikupfer(II)-haltigen 22-Palladats(II)  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Pd}^{\text{II}}_{22}\text{P}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{60}(\text{OH})_8]^{20-}$**

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**

A. Corma,\* O. de la Torre, M. Renz, N. Vollandier

**Production of High-Quality Diesel from Biomass Waste Products**

A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina\*

**Strain-Releasing Trap for Highly Reactive Electrophiles: Structural Characterization of Bowl-Shaped Arenium Carbocations**

F. E. Zilly, J. P. Acevedo, W. Augustyniak, A. Deege, U. W. Häusig, M. T. Reetz\*

**Tuning a P450 Enzyme for Methane Oxidation**

A. Nagy, J. Fulara, I. Garkusha, J. P. Maier\*

**On the Benzylium/Tropylium-Ion Dichotomy: Electronic Absorption Spectra in Neon Matrices**

H. C. S. Chan, J. Kendrick, F. J. J. Leusen\*

**The Tale of Molecule VI, a Benchmark Sulfonimide for Crystal-Structure Prediction: Are Its Polymorphs Predictable?**



„Mit achtzehn wollte ich Spitzenkoch werden. Mein Lieblingsmusikstück ist „Kol Nidrei“ von Max Bruch ...“

Dies und mehr von und über Raymond Ziessel finden Sie auf Seite 2012.

## Autoren-Profil

Raymond Ziessel \_\_\_\_\_ 2012



R. Müller



A. Sen



K. Suzuki



H. Schwarz



N. Cramer

## Nachrichten

DEHEMA-Preis:  
R. Müller \_\_\_\_\_ 2013

CRSI-Medaille: A. Sen \_\_\_\_\_ 2013

Medaille am Violetten Band:  
K. Suzuki \_\_\_\_\_ 2013

Ehrendoktorwürde: H. Schwarz \_\_\_\_\_ 2013

Bayer Science Award: N. Cramer \_\_\_\_\_ 2013

## Bücher

Physical Inorganic Chemistry

Andreja Bakac

rezensiert von O. Hübner,  
H.-J. Himmel \_\_\_\_\_ 2014

Marie Curie

Barbara Goldsmith

rezensiert von C. Friedrich \_\_\_\_\_ 2016

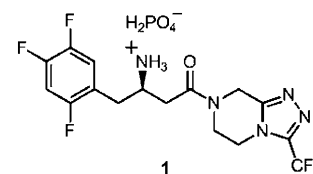
## Highlights

## Prozesschemie

A. A. Desai\* 2018 – 2020

Herstellung von Sitagliptin: ein Paradebeispiel für die Prozessoptimierung

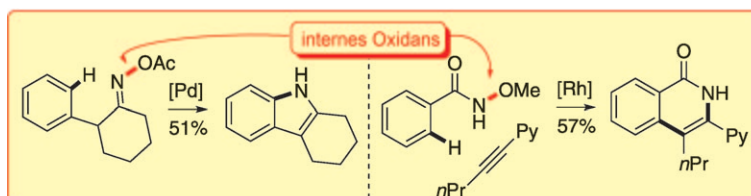
**Generationsunterschied:** Drei Generationen Verfahrensforschung und -entwicklung mündeten in einem hocheffizienten Prozess zur industriellen Herstellung von Sitagliptinphosphat (**1**), einem führenden Wirkstoff gegen Diabetes Typ 2. Das Projekt zeigt, wie erfolgreich Kooperationen in der Industrie dank sich ergänzender Kompetenzfelder sein können.



## C-H-Aktivierung

F. W. Patureau,\* F. Glorius\* 2021 – 2023

Oxidierende dirigierende Gruppen ermöglichen effiziente und innovative C-H-Aktivierungsreaktionen



**Herein!** Die Verwendung interner, in der dirigierenden Gruppe eingebauter Oxidantien bei C-H-Aktivierungen kann zu verbesserter Selektivität und Reaktivität unter milderen Reaktionsbedingungen führen (siehe Beispiele). Ein internes

Oxidans kann als kovalente Bindung innerhalb eines der Kupplungssubstrate definiert werden, die den Metallkatalysator oxidiert. Dies sollte neue Möglichkeiten auf dem Gebiet der C-H-Aktivierung eröffnen.

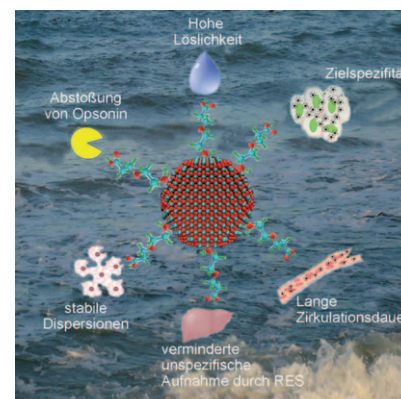
## Kurzaufsätze

## Beschichtete Nanopartikel

A. S. Karakoti, S. Das, S. Thevuthasan, S. Seal\* 2024 – 2040

PEGylierte anorganische Nanopartikel

**Nanopartikel in PEG:** Das Anwendungsspektrum anorganischer Nanopartikel (NPs) in der Biomedizin lässt sich durch das Aufbringen einer dünnen Polyethylenglycol(PEG)-Schicht erheblich erweitern. Dieser Kurzaufsatz zeigt die Vorteile der PEGylierung anorganischer Nanopartikel (Metalle, Metalloxide und Quantenpunkte; siehe Bild), Strategien für ihre Herstellung und ihre Anwendung in der Pharmakotherapie, in Bildgebungsverfahren und als Therapeutika.



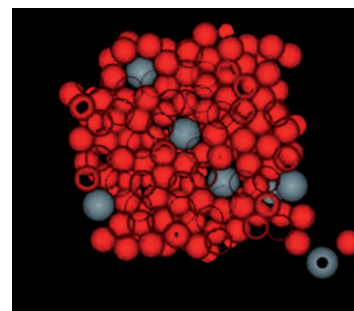
## Aufsätze

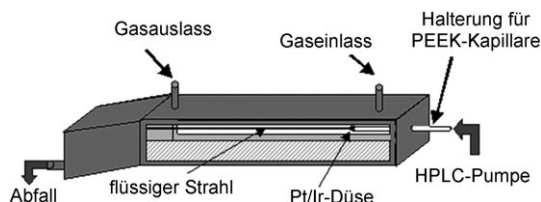
## Keimbildungsprozesse

J. Anwar,\* D. Zahn\* 2042 – 2061

Atomistisches Verständnis der Keimbildung und des Kristallwachstums durch molekulare Simulationen

**Gemeinsames Zusammenspiel:** Neue Ansätze zur molekularen Simulation ermöglichen die realitätsnahe Modellierung von Keimbildungsprozessen. Die so erhaltenen Einblicke in die Assoziation von Ionen, Motivbildung, Reifung und die Anbindung von wachstumssteuernden Molekülen ergänzen das Experiment und könnten ein Schlüssel zur rationalen Syntheseplanung neuer Materialien sein.





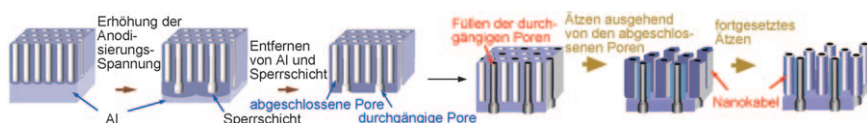
**Messung an Ort und Stelle:** Eine rationale Synthese neuer kristalliner Feststoffe wird nicht möglich sein, solange die fundamentalen Schritte der Bildung kristalliner Feststoffe unverstanden sind. In-situ-Me-

thoden bieten sich an, um Informationen über die strukturbildenden Prozesse zu erlangen. Das Bild zeigt eine Flow-Jet-Zelle zur Untersuchung von Fällungsprozessen.

## Kristallisation

N. Pienack, W. Bensch\* — 2062 – 2083

In-situ-Verfolgung der Bildung kristalliner Feststoffe



**Parallele Poren von zweierlei Art** sind in einem Zweischicht-Templat aus anodisiertem Aluminiumoxid enthalten. Das selektive Füllen der durchgängigen Poren mit anschließendem nasschemischem Ätzen der Wände zwischen den abge-

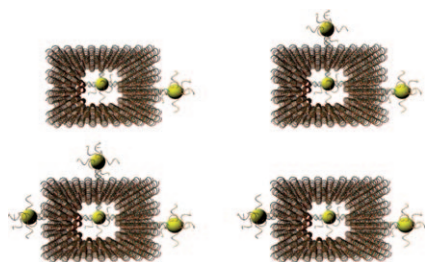
schlossenen Poren bietet einen Ansatz zur Herstellung von Aluminiumoxid-ummantelten Nanokabeln mit unterschiedlichen Strukturen und Materialien im Inneren, z. B. Nanodrähte (siehe Bild) oder Nanoröhren.

## Zuschriften

### Nanostrukturen

F. M. Han, G. W. Meng,\* Q. L. Xu, X. G. Zhu, X. L. Zhao, B. S. Chen, X. D. Li, D. C. Yang, Z. Q. Chu, M. G. Kong — 2084 – 2088

Alumina-Sheathed Nanocables with Cores Consisting of Various Structures and Materials



**Dinnen und draußen:** Eine Herausforderung bei der Funktionalisierung von Nanopartikel-Oberflächen ist das Anbringen einer einzigen funktionellen Gruppe oder mehrerer spezifischer Moleküle in kontrollierter Orientierung und Entfernung voneinander. Nun gelang es, räumlich adressierbare selbstorganisierte DNA-Nanokäfige aufzubauen, die Goldnanopartikel umschließen und dadurch die Symmetrie ihrer Oberfläche brechen (siehe Schema).

### Nanotechnologie

Z. Zhao, E. L. Jacovetty, Y. Liu,\* H. Yan\* — 2089 – 2092

Encapsulation of Gold Nanoparticles in a DNA Origami Cage



**Elf Freunde:** Eine Metallkette aus vier zweikernigen gemischtvalenten  $\text{Ni}_2^{3+}$ -Einheiten, die durch drei quadratisch-planare  $\text{Ni}^{2+}$ -Einheiten verbunden sind, wurde hergestellt (im Bild ist das Molekülmodell aus der Lobby des Chemiegebäudes der National Taiwan University gezeigt), und die elektronischen und magnetischen Eigenschaften dieses elf Nickelatome enthaltenden Komplexes werden beschrieben.



### Gemischivalente Verbindungen

R. H. Ismayilov, W.-Z. Wang, G.-H. Lee, C.-Y. Yeh, S.-A. Hua, Y. Song, M.-M. Rohmer, M. Bénard,\* S.-M. Peng\* — 2093 – 2096

Two Linear Undecanickel Mixed-Valence Complexes: Increasing the Size and the Scope of the Electronic Properties of Nickel Metal Strings

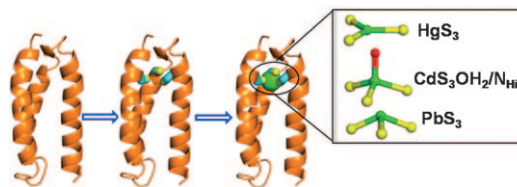


## Protein-Design

S. Chakraborty, J. Yudenfreund Kravitz,  
P. W. Thulstrup, L. Hemmingsen,  
W. F. DeGrado,  
V. L. Pecoraro\* — 2097 – 2101



Design of a Three-Helix Bundle Capable of Binding Heavy Metals in a Triscysteine Environment



**Und es geht doch:** Die Einführung einer neuen Metallbindestelle in ein Drei-Helix-Bündel – bisher ein unmögliches Unterfangen – gelang, indem an einem existierenden Bündel gezielt eine 3-Cys-Metallbindestelle am C-Terminus erzeugt wurde.

Das resultierende, definiert gefaltete und beständige Konstrukt bindet die Schwermetallionen  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$  und  $\text{Pb}^{\text{II}}$  hoch affin und mit vorgegebener Koordinationsgeometrie (siehe Bild).

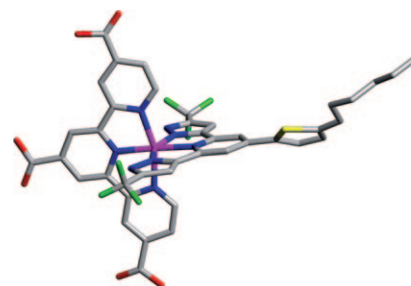
## Farbstoffsolarzellen

C.-C. Chou, K.-L. Wu, Y. Chi,\* W.-P. Hu,  
S. J. Yu, G.-H. Lee, C.-L. Lin,  
P.-T. Chou — 2102 – 2106



Ruthenium(II) Sensitizers with Heteroleptic Tridentate Chelates for Dye-Sensitized Solar Cells

**Ziemlich sensibel:** In neuartigen  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Sensibilisatoren wird das Metallzentrum von zwei dreizähligen Liganden koordiniert: einem Tricarboxyterpyridin und einem dianionischen Bis(pyrazolyl)pyridin mit erweitertem  $\pi$ -konjugiertem Auxochrom (siehe Struktur; Ru magenta, N blau, O rot, F grün, S gelb, C grau). Diese Thiocyanat-freien  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Sensibilisatoren ergeben Farbstoffsolarzellen mit Konversionseffizienzen bis  $\eta = 10.7\%$ .

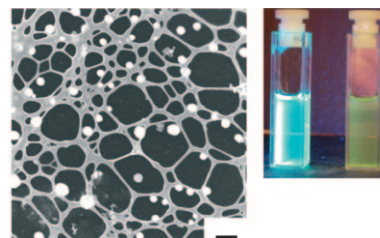
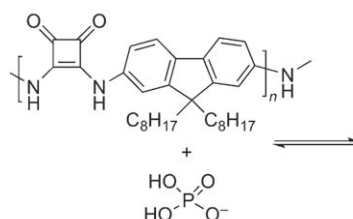


## Anionenerkennung

A. Rostami, C. J. Wei, G. Guérin,  
M. S. Taylor\* — 2107 – 2110



Anion Detection by a Fluorescent Poly(squaramide): Self-Assembly of Anion-Binding Sites by Polymer Aggregation



**Sieger durch Aggregatbildung:** Der Einbau einer anionenbindenden Squaramidgruppe in ein Polymer bewirkt eine drastische Änderung der Selektivität und Stärke des anioneninduzierten Ansprechens, sodass man einen empfindlichen

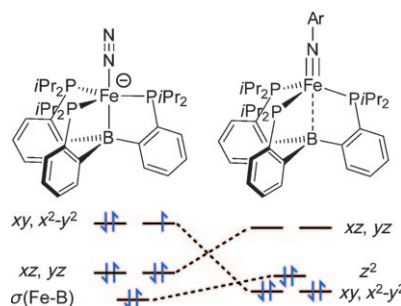
und selektiven Fluoreszenzsensor für Dihydrogenphosphat erhält. Das ungewöhnliche Verhalten des Sensors ist das Ergebnis eines kooperativen, anionen-gesteuerten Aggregationsprozesses (siehe Bild; Skalierung 1  $\mu\text{m}$ ).

## Metallaboratrane

M.-E. Moret, J. C. Peters\* — 2111 – 2115

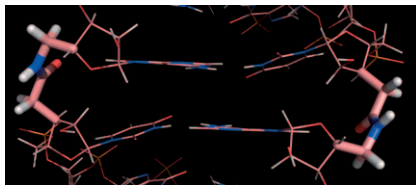


Terminal Iron Dinitrogen and Iron Imide Complexes Supported by a Tris(phosphino)borane Ligand



**Anpassungsfähige Metallaboratrane:** Ein Tris(phosphanyl)boranligand kann sowohl niedervalente  $\{\text{FeN}_2\}$ -Komplexe als auch eine mittelvalente Imidospezies mit einer  $\text{Fe}=\text{NAr}$ -Bindung stabilisieren. Zu verdanken ist dies seiner Fähigkeit, die apikale Eisen-Bor-Bindung zu verlängern und so zwischen einer trigonal-bipyramidalen und einer pseudotetraedrischen Koordinationsgeometrie zu wechseln (siehe Bild).





**Ein unwahrscheinlicher Ersatz:** Trotz der Unterschiede in der chemischen Struktur und der lokalen Konformation sind Amidbindungen (im Bild vergrößert dargestellt) ausgezeichnete Mimetika der Phosphodiesterbindungen in RNA. Sie wirken sich überraschend wenig auf die globale A-Typ-Struktur, die thermische Stabilität und die Hydratisierung von RNA aus und könnten daher vielversprechende Modifikationen zur Optimierung von siRNAs sein.

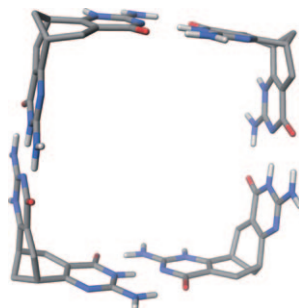
### Rückgratmodifizierte RNA

C. Selvam, S. Thomas, J. Abbott, S. D. Kennedy, E. Rozners\* - 2116–2118

Amides as Excellent Mimics of Phosphate Linkages in RNA



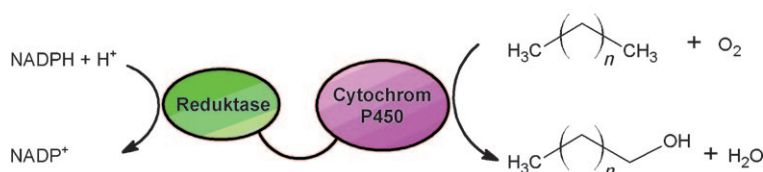
**Wählerische Aggregation:** Ein enantiomerenreines Monomer bildet bevorzugt einen supramolekularen Gürtel (siehe Struktur; blau N, rot O, grau C, weiß H) anstelle einer Helix. Eine induzierte Tautomerisierung erzeugt ein dreifaches Wasserstoffbrückenmotiv, das die cyclische homoleptische Aggregation vermittelt.



### Selbstorganisation

E. Orentas, C.-J. Wallentin, K.-E. Bergquist, M. Lund, E. Butkus,\* K. Wärnmark\* — 2119–2122

Topology Selection and Tautoleptic Aggregation: Formation of an Enantiomerically Pure Supramolecular Belt over a Helix



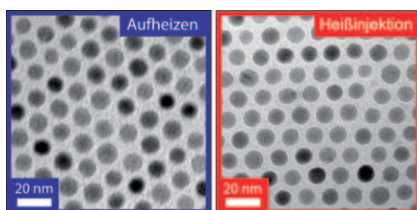
**Grün und gut:** Chemische Methoden zur Hydroxylierung von Alkanen nutzen giftige und gefährliche Reagentien und sind nicht sonderlich selektiv. Eine biochemische Alternative beruht auf einem künstlichen selbstversorgenden Cyto-

chrom P450, das die hoch selektive terminale Hydroxylierung von *n*-Alkanen unter milden Bedingungen effizient vermittelt (siehe Schema; NADPH ist die reduzierte Form von Nicotinamadenin-dinucleotidphosphat (NADP<sup>+</sup>)).

### Enzymatische C-H-Aktivierung

M. Bordeaux, A. Galarneau, F. Fajula, J. Drone\* — 2123–2127

A Regioselective Biocatalyst for Alkane Activation under Mild Conditions



**Nahezu gleich:** Es wurde gefunden, dass die Partikelnukleation bei der ausführlich untersuchten Heißinjektionssynthese von magnetischen Cobalt-Nanopartikeln (siehe TEM-Bild) genau nach der Injektion stattfindet und temperaturkontrolliert ist. Dieser Einblick in die Partikelnukleation führte zu einer technisch relevanten Aufheißsynthese von fast monodispersen Cobalt-Nanopartikeln in Gramm-Mengen. Die Partikelgröße konnte einfach über die Aufheizgeschwindigkeit eingestellt werden.

### Magnetische Nanopartikel

J. V. I. Timonen,\* E. T. Seppälä, O. Ikkala, R. H. A. Ras\* — 2128–2132

From Hot-Injection Synthesis to Heating-Up Synthesis of Cobalt Nanoparticles: Observation of Kinetically Controllable Nucleation

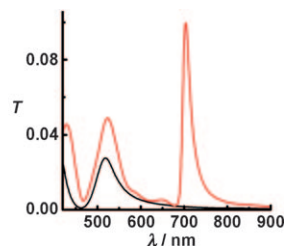
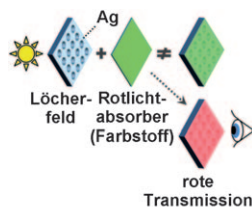


## Durchsichtiges Metall

J. A. Hutchison,\* D. M. O'Carroll,  
T. Schwartz, C. Genet,  
T. W. Ebbesen\* — 2133–2137



Absorption-Induced Transparency



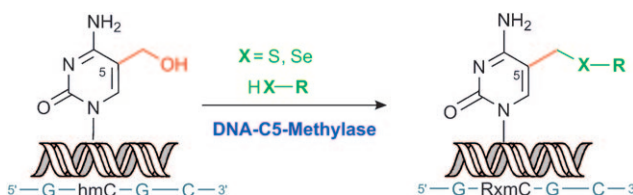
**Optisch dicke Metallfilme**, die mit subwellenlängengroßen Löchern perforiert sind, werden transparent, wenn sie eine dünne Schicht von Molekülen auf ihrer Oberfläche adsorbieren (siehe Bild). Transmissionsspektren von Filmen mit

(schwarze Kurve) und ohne Löcher (rote Kurve) belegen, dass die Transmission unerwartet bei Wellenlängen stattfindet, bei denen die Molekülschicht stark absorbiert.



## DNA-Markierung

Z. Liutkevičiūtė, E. Kriukienė, I. Grigaitytė,  
V. Masevičius,  
S. Klimašauskas\* — 2138–2141



Methyltransferase-Directed Derivatization of 5-Hydroxymethylcytosine in DNA

**Sequenzspezifische Derivatisierung:** Die enzymatische Methylierung von Cytosin in DNA ist Bestandteil eines epigenetischen regulatorischen Netzwerks in Wirbeltieren. In Abwesenheit des Methylierungs-Cofaktors S-Adenosyl-L-methionin können bakterielle Cytosin-5-methyltransferasen

die Kondensation von aliphatischen Thiolen und Selenolen mit 5-Hydroxymethylcytosin, einer kürzlich entdeckten Nukleobase in Säuger-DNA, unter Bildung von 5-Chalkogenmethyl-Derivaten katalysieren (siehe Schema).

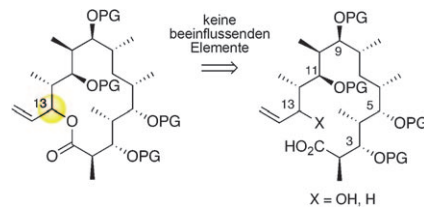
## Naturstoffsynthese

E. M. Stang, M. C. White\* — 2142–2145



On the Macrocyclization of the Erythromycin Core: Preorganization is Not Required

**Anders als vermutet** ist eine Vororganisation für die effiziente Cyclisierung des Erythromycin-Kerns keine zwingende Voraussetzung. Deshalb können durch Cyclisierungen unter C-H-Oxidation oder durch Yamaguchi-Makrocyclisierungen stereochemisch modifizierte Erythromycin-Strukturen aufgebaut werden, die unter Einsatz beeinflussender Elemente zuvor nicht zugänglich waren (siehe Schema; PG = Schutzgruppe).

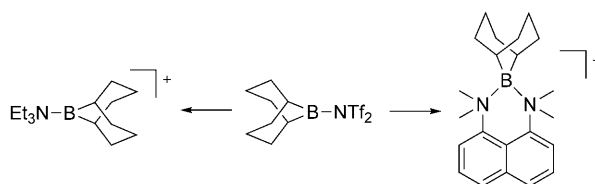


## Borylierung

A. Prokofjevs, J. W. Kampf,  
E. Vedejs\* — 2146–2149

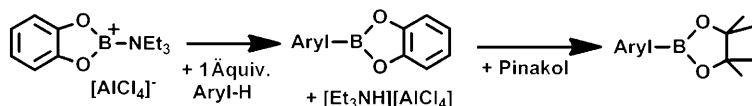


A Boronium Ion with Exceptional Electrophilicity



**Das Addukt** von Dimethylaminonaphthalin (Protonenschwamm) und 9-BBN-NTf<sub>2</sub> wird durch sterische Hinderung für eine intermolekulare Borylierung aktiviert (siehe Schema). Ein andersgearteter Additions-Eliminierungs-Weg ist begünstigt, wenn einzähniges Triethylamin verwendet wird; er liefert das erste beobachtbare Boreniumsalz (9-BBN-NEt<sub>3</sub><sup>+</sup> Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>) ohne jegliche n- oder π-Donorsubstituenten.

tigt, wenn einzähniges Triethylamin verwendet wird; er liefert das erste beobachtbare Boreniumsalz (9-BBN-NEt<sub>3</sub><sup>+</sup> Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>) ohne jegliche n- oder π-Donorsubstituenten.



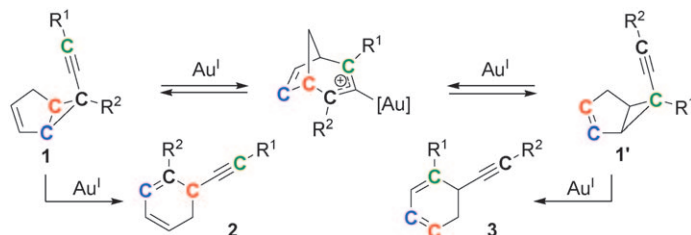
**Borenium kann es auch direkt:** Eine Bor-Variante der Friedel-Crafts-Reaktion verwendet einfach erhältliche Catecholato-borenium-Kationen, die genügend elektrophil sind, um Arene durch elektrophile aromatische Substitution zu borylieren.

Die direkte Arenborylierung verläuft hoch regioselektiv mit verschiedensten Anilinen, N-Heterocyclen und Thiophenen. Anschließende Umesterung liefert die präparativ nützlichen Pinakolboronatester (siehe Schema).

### Borylierung

A. Del Grosso, P. J. Singleton, C. A. Muryn, M. J. Ingleson\* — 2150–2154

Pinacol Boronates by Direct Arene Borylation with Borenium Cations



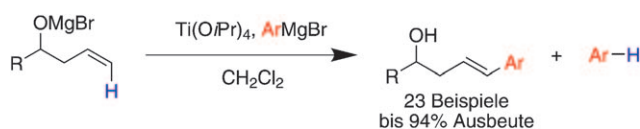
**Die Umwandlung von Cyclopenten** (1/1') in Cyclohexadiene (2/3) umfasst eine Ringerweiterung und eine [1,2]-Alkynylverschiebung; als erster Schritt wird der Bruch einer verbückenden C-C-Bin-

dung vermutet. Das vorgeschlagene kationische Allylgold-Intermediat wird durch Alkohole unter Bildung von Bicyclo[3.2.1]octadienen und Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octanen abgefangen.

### Goldkatalyse

J. Barluenga,\* E. Tudela, R. Vicente, A. Ballesteros, M. Tomás — 2155–2158

Gold-Catalyzed Rearrangements: Reaction Pathways Using 1-Alkenyl-2-alkynylcyclopropane Substrates



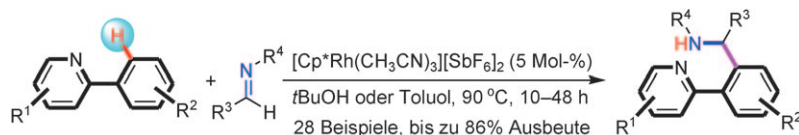
**E-substituierte Styrole** wurden durch Ti<sup>IV</sup>-vermittelte oxidative Kupplung aus terminalen Olefinen und Grignard-Reagentien synthetisiert (siehe Schema). Das Substratspektrum umfasst Homoallylalkohole mit verschiedensten funktionel-

len Gruppen sowie substituierte Aryl-Grignard-Reagentien. Die Reaktion verläuft vermutlich über eine Aryltitanierung mit anschließender  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung; das Aren wird dann aus einem Ti<sup>IV</sup>H(Aryl)-Intermediat eliminiert.

### Oxidative Arylierung

K. S. Lee, J. M. Ready\* — 2159–2162

Titanium-Mediated Oxidative Arylation of Homoallylic Alcohols



**Eine ideale Additionsreaktion** von „inerten“ Aryl-C-H-Bindungen an C=N-Gruppen benötigt keinerlei Additive und verläuft ohne die Bildung unerwünschter Nebenprodukte (siehe Schema). Die

Reaktion gelingt unter milden Bedingungen und erfordert keine spezielle Ausrüstung. Cp\* = Pentamethylcyclopentadienyl.

### C-H-Aktivierung

Y. Li, B.-J. Li, W.-H. Wang, W.-P. Huang, X.-S. Zhang, K. Chen, Z.-J. Shi\* — 2163–2167

Rhodium-Catalyzed Direct Addition of Aryl C-H Bonds to N-Sulfonyl Aldimines



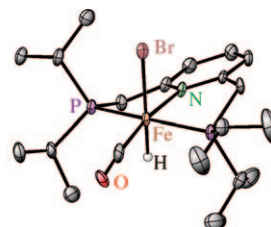


## Katalytische Hydrierung

R. Langer, G. Leitus, Y. Ben-David,  
D. Milstein\* 2168–2172



Efficient Hydrogenation of Ketones  
Catalyzed by an Iron Pincer Complex



**Reduktionen leicht gemacht:** Ein hoch effizienter Eisen-Katalysator vermittelt die homogene Hydrierung von Ketonen unter sehr milden Bedingungen (siehe Schema). Für den Reaktionsmechanis-

mus wird vermutet, dass die Insertion des Ketons in die Fe-H-Bindung und die Addition von Wasserstoff an eine des-aromatisierte Zwischenstufe beteiligt sind.

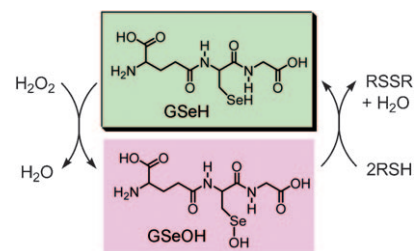
## Selenopeptide

S. Yoshida, F. Kumakura, I. Komatsu,  
K. Arai, Y. Onuma, H. Hojo,\* B. G. Singh,  
K. I. Priyadarsini,  
M. Iwaoka\* 2173–2176



Antioxidative Glutathione Peroxidase  
Activity of Selenogluthione

**Durch Festphasen-Peptidsynthese** lassen sich in oxidierter Form Selenogluthione (GSeH) und andere Selenocystein-haltige Peptide mit einer Aminosäuresequenz des aktiven Zentrums von Glutathion-Peroxidase (GPx) erhalten. Ihre GPx-Aktivität gegen Wasserstoffperoxid (siehe Schema) zeigt, dass GSeH zusätzlich zur biologischen Funktion eines Glutathion-Analogons eine effiziente antioxidative Aktivität aufweist.

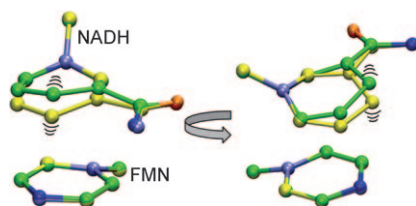


## Wasserstofftransfer in Enzymen

L. O. Johannissen,\* N. S. Scrutton,  
M. J. Sutcliffe\* 2177–2180



How Does Pressure Affect Barrier  
Compression and Isotope Effects in an  
Enzymatic Hydrogen Tunneling Reaction?



**Promotierende Schwingungen** – bei H-Transfers auftretende, kompressive Donor-Akzeptor-Moden im Subpikosekundenbereich – können nicht direkt experimentell beobachtet werden. Mithilfe von Moleküldynamiksimulationen wurde eine promotierende Schwingung bei Enzymen identifiziert, die mit steigendem Druck steifer wird. Dieser Befund erklärt zuvor beobachtete Änderungen in der Geschwindigkeit und im kinetischen Isotopeneffekt für diesen enzymkatalysierten H-Transfer (siehe Bild; NADH = Nicotinamidadenindinukleotid, FMN = Flavinmononukleotid).

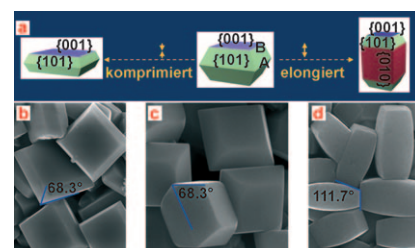
## Photoreaktivität

J. Pan, G. Liu,\* G. Q. Lu,  
H.-M. Cheng\* 2181–2185



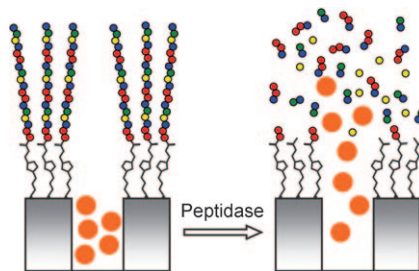
On the True Photoreactivity Order of  
{001}, {010}, and {101} Facets of Anatase  
TiO<sub>2</sub> Crystals

**Entgegen der üblichen Annahme** sind saubere Anatase{001}-Flächen weniger photoreaktiv als {101}-Flächen. Die höchste photokatalytische Reaktivität bei der Erzeugung von Hydroxylradikalen und der Wasserstoffbildung zeigten {010}-Flächen. Dies ergaben Untersuchungen an Kristallen, die hydrothermal so gezüchtet wurden, dass {001}-, {101}- oder {010}-Flächen vorherrschten (von links nach rechts in Bild (a) und der Bildreihe (b)–(d)).





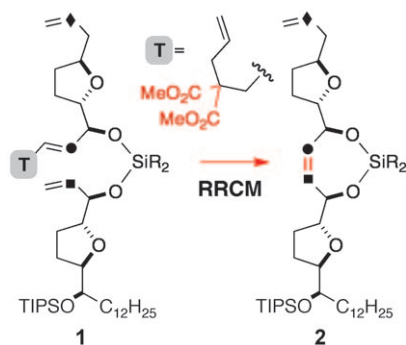
**Gut behütet:** Peptide, die auf der Oberfläche von mesoporösen Silicat-Trägern verankert wurden, fungieren als „Torwache“. Auf diese Weise werden absolut dichte Transportmaterialien erhalten, die die Ladung erst in Gegenwart einer passenden Peptidase selektiv freisetzen (siehe Bild, rote Kreise: Ladung, bunte Ketten: Peptide).



### Gesteuerte Freisetzung

C. Coll, L. Mondragón,  
R. Martínez-Mañez,\* F. Sancenón,  
M. D. Marcos, J. Soto, P. Amorós,  
E. Pérez-Payá\* 2186–2188

Enzyme-Mediated Controlled Release  
Systems by Anchoring Peptide Sequences  
on Mesoporous Silica Supports

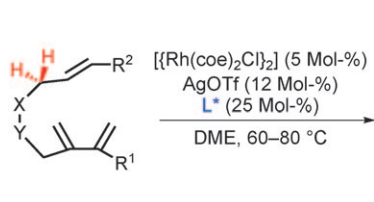


**Stabübergabe:** Eine Untersuchung der Relais-Ringschlussmetathese (RRCM)-Reaktion der komplexen Polyene **1** ergab, dass viele der eingesetzten Relais-Einheiten **T** das Substrat nicht ausreichend für die RRCM aktivieren. Erst mit einer Relais-Einheit, die eine Allylmalonateinheit enthielt, wurde das Dien **2** effizient gebildet. TIPS = Triisopropylsilyl.

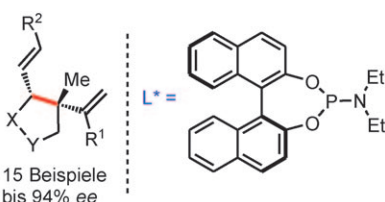
### Metathese

T. R. Hoye,\* J. Jeon,  
M. A. Tennakoon 2189–2191

Allylmalonate as an Activator Subunit for  
the Initiation of Relay Ring-Closing  
Metathesis Reactions



**Leicht und effizient** führt die Titelreaktion zwei benachbarte  $sp^3$ -hybridisierte Stereozentren ein, darunter ein quartäres Kohlenstoffzentrum. Auf diese Weise sind mehrfach funktionalisierte Tetrahydro-



pyrrole, Tetrahydrofurane und Cyclopentane zugänglich (siehe Schema; coe = Cycloocten, DME = 1,2-Dimethoxyethan, Tf = Trifluormethansulfonyl).

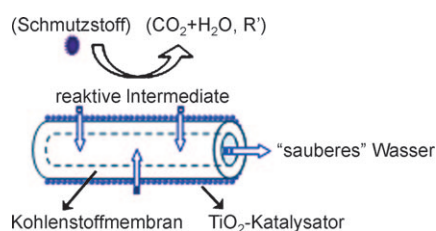
### C-H-Aktivierung

Q. Li, Z.-X. Yu\* 2192–2195

Enantioselective Rhodium-Catalyzed  
Allylic C–H Activation for the Addition to  
Conjugated Dienes



**Kontrolle von Membranverschmutzungen:** Ein Elektrokatalysereaktor mit einer  $TiO_2/C$ -Membran, die als Filter und Anode zugleich fungiert, wurde für die Behandlung industrieller Abwässer entwickelt. Während der Abwasserbehandlung erzeugt die  $TiO_2/C$ -Membran Mikroströmungen, die die Konzentrationspolarisation mindern, sowie reaktive Intermediate, die organische Schmutzstoffe auf der Membranoberfläche oder in den Poren zu  $CO_2$  und  $H_2O$  oder kleinen biologisch abbaubaren Produkten zersetzen (siehe Schema).



### Wasseraufreinigung

Y. Yang, J. Li,\* H. Wang, X. Song, T. Wang,\*  
B. He, X. Liang, H. H. Ngo 2196–2198

An Electrocatalytic Membrane Reactor  
with Self-Cleaning Function for Industrial  
Wastewater Treatment



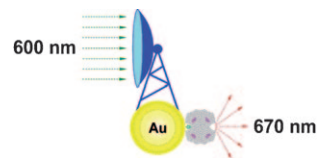
## Bioanalytische Methoden

R. Wilson,\* D. V. Nicolau — 2199–2202



Separation-Free Detection of Biological Molecules Based On Plasmon-Enhanced Fluorescence

**Optische Antenne:** Die Fluoreszenz von Analytmolekülen in der Umgebung von Edelmetallnanostrukturen wird durch plasmoneninduzierte elektrische Felder verstärkt (siehe Schema), was es vereinfacht, den Fortschritt von Bindungsereignissen biologischer Moleküle in Echtzeit zu verfolgen.

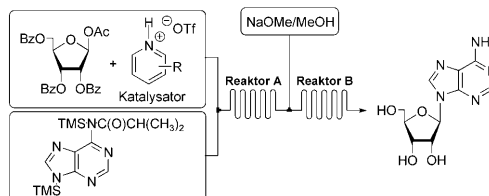


## Durchfluss-Synthese

A. Sniady, M. W. Bedore,  
T. F. Jamison\* — 2203–2206



One-Flow, Multistep Synthesis of Nucleosides by Brønsted Acid-Catalyzed Glycosylation



**Nukleoside im Fluss:** Eine universelle, skalierbare Methode für die Brønsted-Säure-katalysierte Bildung von Nukleosiden wird beschrieben. Dank der hohen Reaktionstemperaturen, die das Durchflussformat ermöglicht, können milde

Brønsted-Säuren wie Pyridiniumtriflate eingesetzt werden. Auch die mehrstufige Synthese von ungeschützten Nukleosiden in einer einzelnen Durchflussprozedur ist möglich (siehe Schema).

DOI: 10.1002/ange.201100659

## 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 hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

„*Neues über Carbene*“ hat Wolfgang Kirmse, damals noch Privatdozent in Mainz, in Heft 5 zu berichten. Neben der Herstellung und den Reaktionen von Carbenen enthält der Aufsatz auch Überlegungen zu ihrer Elektronenkonfiguration und ihrem Energieinhalt. Das Gebiet war 1961 noch jung, und die Carbene waren noch wenig verstanden. So konstatiert Kirmse: „*Bis heute besteht keine Klarheit darüber, ob im Grundzustand des Methylens die beiden nichtbindenden Elektronen parallelen oder antiparallelen Spin haben (Triplettzustand oder Singulettzustand)*.“ Wie man mittlerweile weiß, liegt der Triplettzustand etwa  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  unter dem Singulettzustand. Auch eine aktuelle Arbeit von Wanzlick und Schikora wird kurz angesprochen, in der bei der Zersetzung von

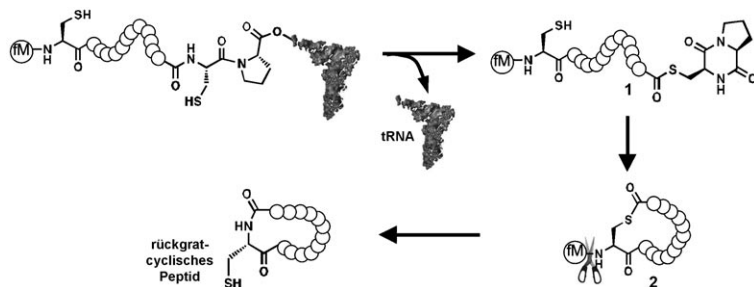
1,3-Diphenyl-2-trichlormethylimidazolin ein Gleichgewicht zwischen einem Dimer- und einem Carbenprodukt – dies wäre das erste N-heterocyclische Carben (NHC) gewesen – vorgeschlagen wurde, eine Annahme, die später leider revidiert werden musste: Das Dimer ist das alleinige Produkt. Erst vor kurzem, in Heft 47 (2010), hat Kirmse, mittlerweile emeritierter Professor der Ruhr-Universität Bochum, für die *Angewandte Chemie* einen Essay verfasst, in dem er auf die Anfänge der NHC-Chemie zurückblickt und auch auf die Geschichte dieser frühen Arbeit näher eingeht.

Aber noch kurz zurück ins Jahr 1961: In Heft 5 finden wir auch eine Zuschrift von Rolf Huisgen, in der er von der Kinetik und dem Mechanismus 1,3-dipola-

rer Cycloadditionen verschiedener Diazoalkane berichtet und feststellt, dass eine Konjugation und möglichst kleine Substituenten die Aktivität des olefinischen Dipolarophils fördern. Huisgens berühmte [3+2]-Cycloadditionen („Huisgen-Cycloadditionen“) sollten einen Grundstein für weitere wichtige Entwicklungen wie die Klickchemie von Sharpless legen.

In zwei weiteren Zuschriften beschreibt Horst Prinzbach, u. a. der Entdecker des Pagodans, die Synthese zweier Sesquifulvalenderivate, darunter das erste im Siebenring unsubstituierte Derivat.

*Lesen Sie mehr in Heft 5/1961*



### Peptidcyclisierung

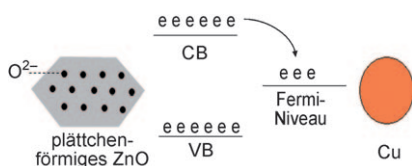
T. J. Kang,\* Y. Hayashi,  
H. Suga\* 2207 – 2209

Synthesis of the Backbone Cyclic Peptide  
Sunflower Trypsin Inhibitor-1 Promoted by  
the Induced Peptidyl-tRNA Drop-off



**Peptide aus „Abfall“:** Ein Eintopfverfahren ermöglicht die schnelle Synthese von Peptiden mit cyclischem Rückgrat ausgehend von abgestoßener Peptidyl-tRNA aus dem Ribosom. Eine Reihe intramole-

kularer Umlagerungen setzt die tRNA frei und liefert 1. Eine Cyclisierung ergibt 2, und durch enzymatische Abspaltung von formyliertem Methionin (fM) wird das cyclische Peptid erzeugt.

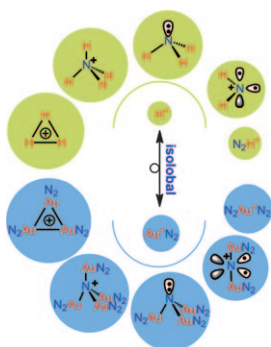


**Ein Katalysator zeigt sich von seiner besten Seite:** Die polare (002)-Fläche von ZnO-Nanoplättchen geht im Vergleich zu anderen Flächen eine viel stärkere elektronische Wechselwirkung mit Cu-Nanopartikeln ein (siehe Bild; CB = Leitungsband, VB = Valenzband) und bietet eine höhere Selektivität in der katalytischen Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Methanol. Dieser Befund könnte für die Entwicklung neuer Nanokatalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung genutzt werden.

### Heterogene Katalyse

F. Liao, Y. Huang, J. Ge, W. Zheng,  
K. Tedsree, P. Collier, X. Hong,\*  
S. C. Tsang\* 2210 – 2213

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



**Gold oder so ähnlich:** Bei der Laserverdampfung entstehende binäre Au-N-Kationen wie die Titelspezies sind in struktureller und elektronischer Hinsicht analog zu entsprechenden N-H-Spezies; gleiches gilt für das Trigoldkation und das Triwasserstoffkation [H<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Darin zeigt sich eine Isobalalanalogie zwischen [AuN<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und H<sup>+</sup> (siehe Bild).

### Clusterverbindungen

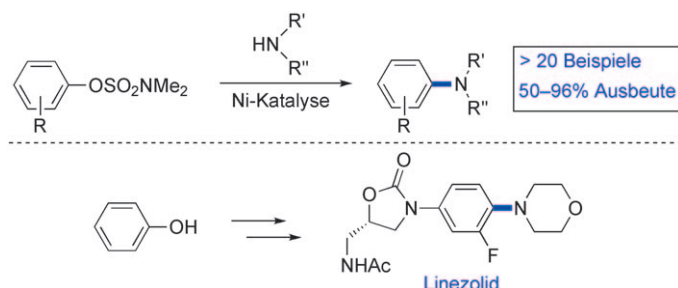
X. H. Liang, X. Wu, T. Dong, Z. B. Qin,  
K. Tan, X. Lu,\* Z. C. Tang\* 2214 – 2218

The Dinitrogen-Ligated Triaurum Cation,  
Aurodiazenylium, Auronitrenium,  
Auroammonia, and Auroammonium



## Aminierungen

S. D. Ramgren, A. L. Silberstein, Y. Yang,  
N. K. Garg\* 2219–2221



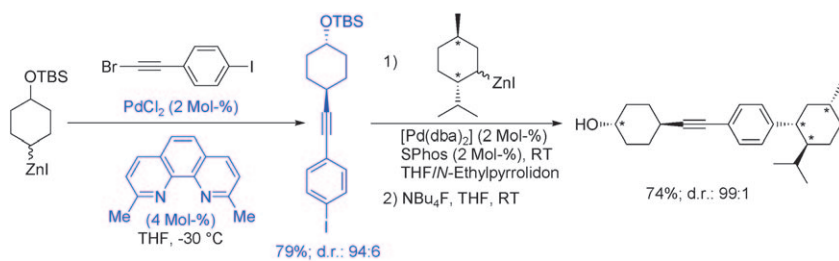
Nickel-Catalyzed Amination of Aryl  
Sulfamates

**Breit anwendbar:** Die erste Aminierung von Arylsulfamaten, die vielversprechende Kreuzkuppelungspartner insbesondere für die Verwendung in mehrstufigen Synthesen sind, gelang unter Verwendung eines Nickel-Katalysators. Die Methode bietet

einen vielseitigen Ansatz für die Verwendung einfacher Phenolderivate als Vorstufen zu polysubstituierten Arylaminen, wie am Beispiel einer kurzen Synthese des antibakteriellen Wirkstoffs Linezolid gezeigt wird (siehe Schema).

## Stereoselektive Kreuzkupplungen

T. Thaler, L.-N. Guo, P. Mayer,  
P. Knochel\* 2222–2225



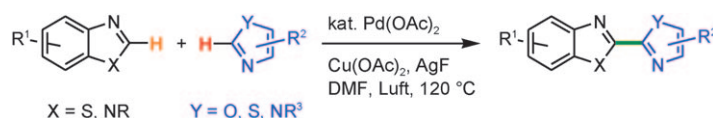
Hoch diastereoselektive C(sp<sup>3</sup>)-C(sp)-  
Kreuzkupplungen zwischen 1,3- und 1,4-  
substituierten Cyclohexylzinkreagentien  
und Bromalkinen

**Weitreichender Einfluss:** In der allgemein anwendbaren Palladium-katalysierten Titelreaktion mit dem kostengünstigen Orthophenanthrolin-Derivat Neocuproin als Ligand wurden Diastereomerenver-

hältnisse bis 98:2 erreicht. Mit dieser Methode sind molekulare Bausteine zugänglich, die eine Rolle als Mesogene oder chirale Dotierungsmittel in Flüssigkristallen spielen können.

## C-H-Funktionalisierung

W. Han, P. Mayer,  
A. R. Ofial\* 2226–2230



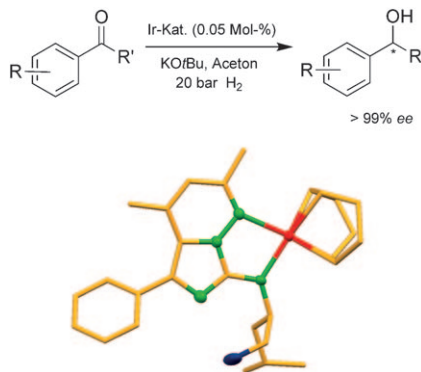
Palladium-katalysierte dehydrierende  
Kreuzkupplungen von Benzazolen mit  
Azolen

**Verschieden genug:** Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen von Benzazolen mit Imidazolen, Oxazolen und Thiazolen liefern in hohen Ausbeuten unsymmetrische 2,2'-Bisheteroaryle (siehe Schema). Diese

oxidativen C-C-Verknüpfungen nutzen den selektiven Bruch der C-H-Bindung an C2 in beiden Kuppelungspartnern und können unter Luftatmosphäre ausgeführt werden.



**Eine neue Katalysatorfamilie:** Maßgeschneiderte Amidoiridium-Katalysatoren mit einfachen Strukturen und ohne P-Liganden zeigen in der asymmetrischen Hydrierung einfacher Ketone exzellente Enantioselektivitäten und Aktivitäten (siehe Schema; C gelb, N grün, O blau, Ir rot).



### Asymmetrische Katalyse

T. Irrgang, D. Friedrich,  
R. Kempe\* \_\_\_\_\_ 2231 – 2234

Hochenantioselektive Amidoiridium-Katalysatoren für die Hydrierung einfacher Ketone



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)

„Hot Papers“ werden von der Redaktion wegen ihrer Bedeutung für ein aktuelles Gebiet der Chemie ausgewählt. Eine Vorschau mit den Inhaltsverzeichniseinträgen dieser Artikel finden Sie auf der Homepage der *Angewandten Chemie* unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) in Wiley InterScience.

Alle Beiträge in der *Angewandten Chemie* erscheinen online mehrere Wochen vor dem gedruckten Heft. Sie finden Sie unter dem Link „EarlyView“ auf der Angewandten-Homepage in Wiley InterScience.

### Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der Angewandten \_\_\_\_\_ 2008 – 2010

Vorschau \_\_\_\_\_ 2235

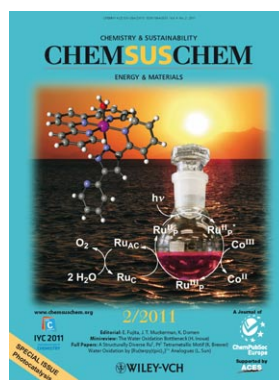
### Weitere Informationen zu:



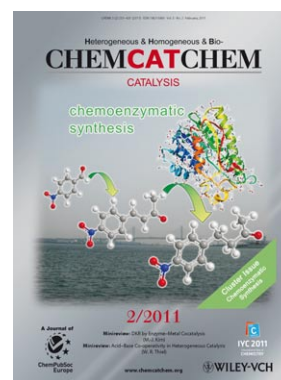
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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