



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. Lewis, M. Faubel, B. Winter, J. C. Hemminger\*

**CO<sub>2</sub> Capture in an Aqueous Solution of an Amine: Role of the Solution Interface**

Y. H. Kim, S. Banta\*

**Complete Oxidation of Methanol in an Enzymatic Biofuel Cell by a Self-Assembling Hydrogel Created from Three Modified Dehydrogenases**

R. B. Bedford,\* M. F. Haddow, C. J. Mitchell, R. L. Webster  
**Mild C–H Halogenation of Anilides and the Isolation of an Unusual Pd<sup>I</sup>–Pd<sup>II</sup> Species**

A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo,\* H. Gulyás,\* E. Fernández\*  
**Transition-Metal-Free Diboration by the Activation of Diboron Compounds with Simple Lewis Bases**

W. Liu, V. Khedkar, B. Baskar, M. Schürmann, K. Kumar\*  
**Branching Cascades: A Concise Synthetic Strategy Targeting Diverse and Complex Molecular Frameworks**

M. Nakanishi, D. Katayev, C. Besnard, E. P. Kündig\*  
**Synthesis of Fused Indolines by Palladium-Catalyzed Asymmetric C–C Coupling Involving an Unactivated Methylene Group**

## Editorial



Die Rolle der Chemie bei der Energiewende

R. Schlögl \_\_\_\_\_ 6550–6553

## Autoren-Profil



„Mit achtzehn wollte ich Staatsanwalt werden.  
Mein erstes Experiment war Natrium aus Natriumchlorid  
herzustellen (durch Elektrolyse mit dem Trafo meiner  
Modelleisenbahn) ...“  
Dies und mehr von und über Stefan Bräse finden Sie  
auf Seite 6572.

Stefan Bräse \_\_\_\_\_ 6572

## Nachrichten



A. Bender



I. Ott



C. G. Hartinger



U. J. Meierhenrich



T. Ritter

Preis in Medizinischer/Pharmazeutischer Chemie: A. Bender und I. Ott \_\_\_\_\_ 6573

Carl-Duisberg-Gedächtnispreis:  
C. G. Hartinger \_\_\_\_\_ 6573

Horst-Pracejus-Preis:  
U. J. Meierhenrich \_\_\_\_\_ 6573

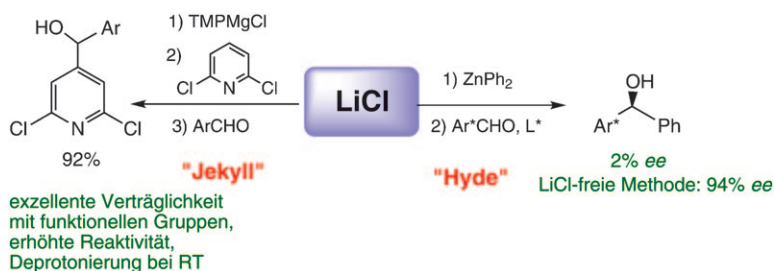
BASF Catalysis Award: T. Ritter \_\_\_\_\_ 6574

## Highlights

## Salzeffekte

E. Hevia,\* R. E. Mulvey\* — 6576–6578

Gespaltene Persönlichkeit von Lithiumchlorid: Salzeffekte in metallorganischen Synthesen



**Jekyll und Hyde:** Spuren von LiCl können Orthometallierungen Halogen-substituierter Arene und Additionsreaktionen ungesättigter Ester katalysieren. Größere LiCl-Mengen verwandeln schwache metallorganische Basen (z. B. Grignard-Rea-

gentien, Zinkate) in hoch reaktive „Turbo“-Reagentien. In anderen Fällen jedoch kann die Gegenwart von LiCl, insbesondere als ein übersehenes Meta-thesenebenprodukt, schädlich für katalytische Reaktionen sein.

## Essays

## Chemiegeschichte

D. E. Lewis\* — 6580–6586

A. M. Saytzeff: bleibendes Vermächtnis eines Virtuosen der Synthesechemie

**Ein vergessener Virtuose:** A. M. Saytzeff (1841–1910) war Professor an der russischen Universität Kasan und Entdecker der Sulfoxide und Sulfoniumsalze. Er stellte die ersten Lactone her, entwickelte ausgeklügelte Alkoholsynthesen mit Alkylzink-Nucleophilen und erfand die Alkenoxidation mit Kaliumpermanganat. Zu seinen Schülern gehörten drei Größen der organischen Chemie: Wagner, Reformatsky und Arbusow.



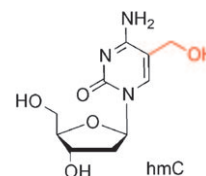
## Kurzaufsätze

## Epigenetik

M. Münzel, D. Globisch, T. Carell\* — 6588–6596

5-Hydroxymethylcytosin, die sechste Base des Genoms

**Jenseits des Kanons:** 5-Hydroxymethylcytosin (hmC) wurde kürzlich als neuer Bestandteil der DNA von Säugetieren entdeckt, und es ist neben 5-Methylcytosin die zweite modifizierte Base in höheren Organismen. Diese Entdeckung zeigt, dass Methylierung von Cytosin kein finaler Schritt zur Stummschaltung von Genen ist, sondern dass weitere Funktionalisierungen an der Methylgruppe stattfinden.

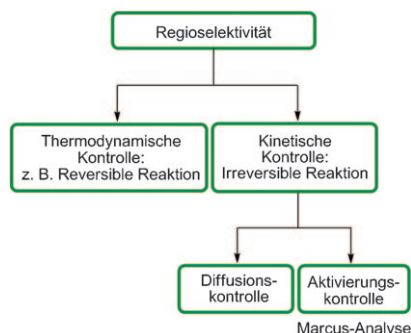


## Aufsätze

### Ambidente Reaktivität

H. Mayr,\* M. Breugst,  
A. R. Ofial \_\_\_\_\_ 6598 – 6634

Abschied vom HSAB-Modell ambidenter Reaktivität



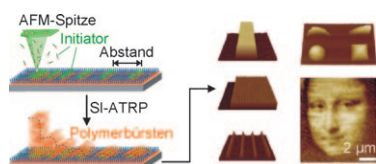
**Hart oder Weich?** Die Voraussage ambidenter Reaktivität durch das Konzept harter und weicher Säuren und Basen versagt in mehr als der Hälfte aller Fälle und muss aufgegeben werden. In diesem Aufsatz wird eine alternative Behandlung ambidenter Reaktivität präsentiert, die auf der Unterscheidung kinetischer und thermodynamischer Produktkontrolle sowie von Reaktionen mit und ohne Aktivierungsenergie beruht. Die Anwendbarkeit eines qualitativen Marcus-Modells zur Reaktivitätsvoraussage wird demonstriert.

## Zuschriften

### Dreidimensionale Polymerstrukturen

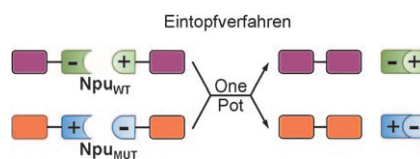
X. Zhou, X. Wang, Y. Shen, Z. Xie,  
Z. J. Zheng\* \_\_\_\_\_ 6636 – 6640

Fabrication of Arbitrary Three-Dimensional Polymer Structures by Rational Control of the Spacing between Nanobrushes



**3D-Polymerstrukturen** wurden durch rationale Kontrolle des Abstandes zwischen Polymerbürsten hergestellt. Jede Nanobürste wurde mit einer Kombination aus Rastersondenlithographie und oberflächeninitiiert radikalischer Atomtransferpolymerisation (SI-ATRP; siehe Bild) strukturiert. 3D-Bilder der Mona Lisa konnten auf diese Weise erhalten werden.

**Der Ladungsaustausch** bei zentralen intermolekularen Ionenclustern im natürlich getrennten DnaE-Intein aus *Nostoc punctiforme* (Npu<sub>WT</sub>) verändert die Intein-Bindungsaffinitäten und -Transsplicing-kinetiken. Dieses Konzept wurde genutzt, um das getrennte Intein Npu<sub>MUT</sub> mit geringer Kreuzreaktivität mit Npu<sub>WT</sub> zu entwerfen. Dieses Inteinpaar katalysiert multiple Eintopf-Transsplicing-Reaktionen mit kinetisch gesteuerter Selektivität (siehe Bild).



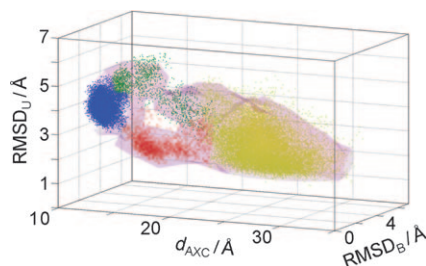
### Protein-Transsplicing

N. H. Shah, M. Vila-Perelló,\*  
T. W. Muir\* \_\_\_\_\_ 6641 – 6645

Kinetic Control of One-Pot Trans-Splicing Reactions by Using a Wild-Type and Designed Split Intein



**DNA-Schalter:** Eine Analyse von Moleküldynamik-Simulationen des Komplexes aus dem SRY-Protein und DNA zeigt, dass die Annäherung des SRY-Proteins an die richtige DNA-Sequenz einen Konformationsübergang der DNA auslöst. Die löst einen Wechsel von einem unspezifisch zu einem spezifisch gebundenen Zustand (siehe Bild; RMSD = Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung,  $d_{AXC}$  = Abstand zwischen DNA und SRY-Protein).



### DNA-Erkennung durch Proteine

B. Bouvier, K. Zakrzewska,  
R. Lavery\* \_\_\_\_\_ 6646 – 6648

Protein–DNA Recognition Triggered by a DNA Conformational Switch



## Wirkstoffentwicklung



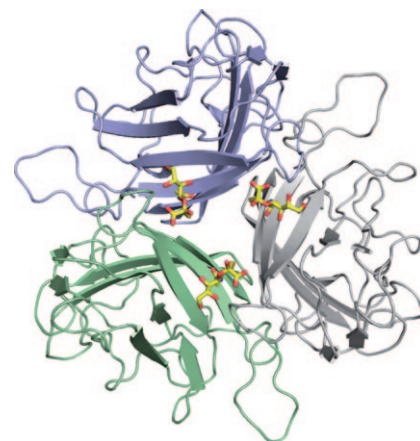
S. Spjut, W. Qian, J. Bauer, R. Storm, L. Frängsmyr, T. Stehle, N. Arnberg, M. Elofsson\* ————— **6649–6651**



A Potent Trivalent Sialic Acid Inhibitor of Adenovirus Type 37 Infection of Human Corneal Cells

### Wie wär's mit einem dritten Arm?

Geschadet hat Ähnliches einem Inhibitor mit drei Sialinsäuregruppen auf jeden Fall nicht: Er blockierte alle drei Bindetaschen eines trimeren adenoviralen Fiber-Knob-Proteins und verhinderte dadurch die Anlagerung und anschließende Infektion bei menschlichen Corneaepithelzellen. Das Bild zeigt die terminalen Sialinsäure-Einheiten des Inhibitors gebunden an das Peptid (C gelb, O rot, N blau; das Molekülgerüst ist nicht abgebildet).



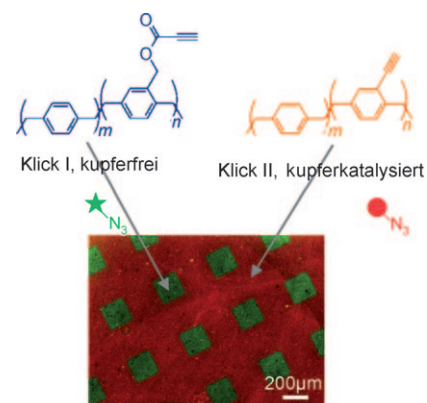
## Bioaktive Oberflächen

X. Deng, C. Friedmann, J. Lahann\* ————— **6652–6656**



Bio-orthogonal „Double-Click“ Chemistry Based on Multifunctional Coatings

**Doppel-„Klick“:** Zwei verschiedene Moleküle können durch die unterschiedlichen Reaktivitäten aktivierter und nichtaktivierter Alkynyl-Gruppen nacheinander auf definierten Bereichen der gleichen Oberfläche immobilisiert werden (siehe Bild). Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in Wasser durchgeführt; der erste Immobilisierungsschritt benötigte keinen, der zweite hingegen einen Kupfer(I)-Katalysator.

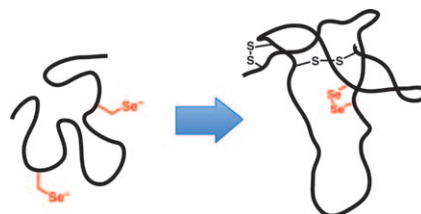


## Peptidfaltung

A. D. de Araujo, B. Callaghan, S. T. Nevin, N. L. Daly, D. J. Craik, M. Moretta, G. Hopping, M. J. Christie, D. J. Adams, P. F. Alewood\* ————— **6657–6659**



Total Synthesis of the Analgesic Conotoxin MrVIB through Selenocysteine-Assisted Folding



### Eine Lösung für Faltungsprobleme:

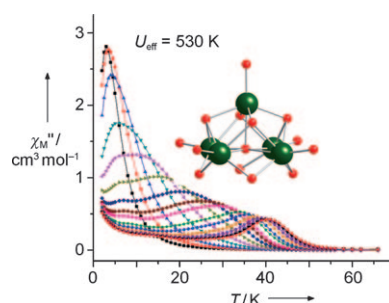
Selenocystein(Sec)-Reste wurden genutzt, um die Faltung von Conotoxin MrVIB, einem vormalig „unfaltbaren“ Miniprotein mit therapeutischem Potenzial, zu induzieren (siehe Bild). Diese Strategie für die einfache Faltung von Peptiden und Proteinen mit mehreren Disulfidbindungen dürfte allgemein anwendbar sein.

## Metallorganische Gerüste

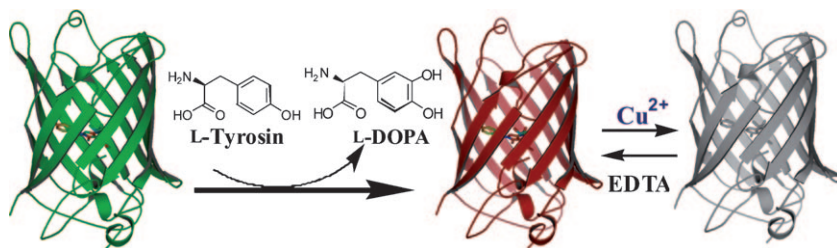
R. J. Blagg, C. A. Muryn, E. J. L. McNnes,\* F. Tuna, R. E. P. Winpenny\* **6660–6663**



Single Pyramid Magnets: Dy<sub>5</sub> Pyramids with Slow Magnetic Relaxation to 40 K



**Einzelmolekülmagnete:** Ein quadratisch-pyramidaler Dysprosium-Cluster mit fünf Metallzentren (siehe Bild) zeigte langsames magnetisches Relaxationsverhalten bei Temperaturen bis 40 K. Die thermische Energiebarriere für die Magnetisierungsrelaxation dieses Einzelmolekülmagneten ist 530 K; es ist damit die höchste Barriere, die für Clusterverbindungen der d- und f-Elemente bisher beobachtet wurde.



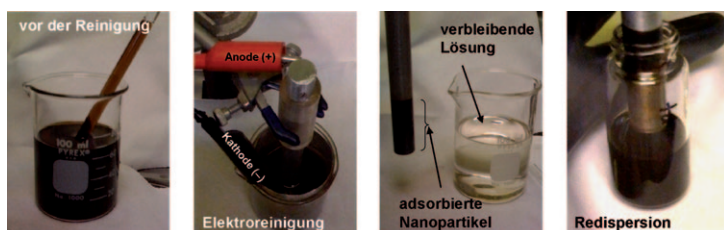
**Wenn das Licht ausgeht:** Ein Kupfer-Biosensor wurde durch gentechnischen Ersatz von L-Tyrosin in grün fluoreszierendem Protein durch die chelatisierende nichtkanonische Aminosäure L-DOPA hergestellt (siehe Bild). Die spezifische

Bindung von  $\text{Cu}^{2+}$  durch das modifizierte Protein war reversibel und führte zu einer mit dem  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalt skalierenden Fluoreszenzlöschung. EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure.

### Protein-Biosensoren

N. Ayyadurai, N. Saravanan Prabhu, K. Deepankumar, S.-G. Lee, H.-H. Jeong, C.-S. Lee, H. Yun\* — 6664 – 6667

Development of a Selective, Sensitive, and Reversible Biosensor by the Genetic Incorporation of a Metal-Binding Site into Green Fluorescent Protein



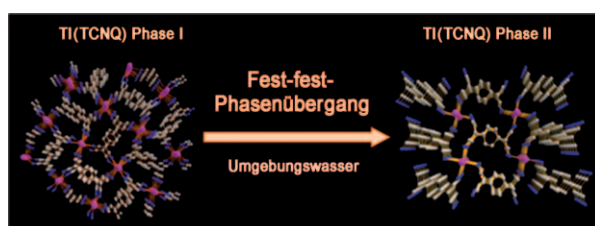
**In null Komma nichts sauber!** Ein skalierbares Verfahren zur Reinigung von Nanopartikeln in nichtwässrigen Medien wurde entwickelt, das auf einer reversiblen elektrophoretischen Abscheidung beruht. Damit werden Nanopartikel unterschied-

licher Größe, Form, Zusammensetzung und Ligandenumgebung in weniger als zwei Minuten auf einer Elektrodenoberfläche abgeschieden, gewaschen und redispersiert.

### Nanokristallreinigung

J. D. Bass,\* X. Ai, A. Bagabas, P. M. Rice, T. Topuria, J. C. Scott, F. H. Alharbi, H.-C. Kim, Q. Song,\* R. D. Miller — 6668 – 6672

An Efficient and Low-Cost Method for the Purification of Colloidal Nanoparticles



**Einfach Wasser zugeben:** TI(TCNQ)-Polymorphe mit sehr verschiedenen Ladungstransporteigenschaften wurden isoliert, von denen eines einen bemerk-

enswerten Phasenübergang in die zweite Phase zeigt, wenn es in einer feuchten Umgebung gehalten wird (siehe Bild).

### Metall-organische Gerüste

C. Avendano, Z. Zhang, A. Ota, H. Zhao, K. R. Dunbar\* — 6673 – 6677

Dramatically Different Conductivity Properties of Metal–Organic Framework Polymorphs of TI(TCNQ): An Unexpected Room-Temperature Crystal-to-Crystal Phase Transition



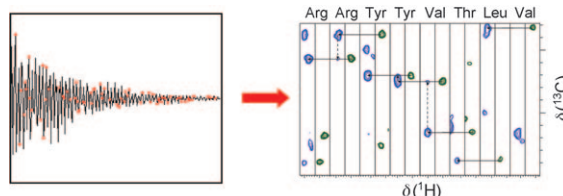


## NMR-Spektroskopie

D. J. Holland, M. J. Bostock,  
L. F. Gladden,  
D. Nietlispach\* ————— 6678 – 6681



Fast Multidimensional NMR  
Spectroscopy Using Compressed Sensing



**Klasse statt Masse:** Durch die Anwendung des „Compressed-Sensing“-Verfahrens bei der Rekonstruktion mehrdimensionaler NMR-Spektren lassen sich die Aufnahmezeiten beträchtlich verkürzen. So wurden 3D-HNCA- (blau) und 3D-HN(CO)CA-Spektren (grün) mit hinrei-

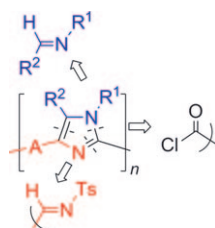
chender Qualität für die schnelle Zuordnung von Proteinerückgrat-Signalen aus nur 16% aller gesammelten Daten rekonstruiert. Die allgemeine und wenig rauschempfindliche Methode könnte auch für die Festkörper-NMR-Spektroskopie von Nutzen sein.

## Oligomersynthese

A. R. Siamaki, M. Sakalauskas,  
B. A. Arndtsen\* ————— 6682 – 6686



A Palladium-Catalyzed Multicomponent  
Coupling Approach to  $\pi$ -Conjugated  
Oligomers: Assembling Imidazole-Based  
Materials from Imines and Acyl Chlorides



**Wie mit dem Baukasten:** Bei dem hier vorgestellten alternativen Zugang zu imidazolhaltigen  $\pi$ -konjugierten Materialien wird der Imidazolkern gleichzeitig mit dem Oligomer durch die palladiumkatalysierte Mehrkomponentenkupplung von Iminen, Diiminen und Diacyldichloriden gebildet. Dies eröffnet den Zugang zu Familien neuer konjugierter Materialien, jeweils in einer einstufigen katalytischen Reaktion (siehe Schema; Ts = 4-Toluolsulfonyl).

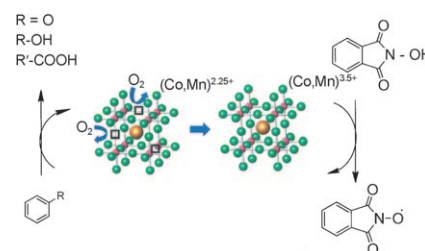
## Perowskit-Katalysator

A. Aguadero, H. Falcon,  
J. M. Campos-Martin, S. M. Al-Zahrani,  
J. L. G. Fierro, J. A. Alonso\* . 6687 – 6691



An Oxygen-Deficient Perovskite as  
Selective Catalyst in the Oxidation of Alkyl  
Benzenes

**Außergewöhnliche Reaktionsgeschwindigkeiten** und Selektivitäten für die Umwandlung von Alkylarenen, etwa für die Oxidation von *p*-Xylol zu Terephthal-säure, wurden mit einem Perowskit-Katalysator der Zusammensetzung  $(\text{La}, \text{Sr})_{0.5}(\text{Mn}, \text{Co})_{0.5}\text{O}_{2.38}$  beobachtet (siehe Bild). Der sauerstoffdefiziente Perowskit wurde durch Reduktion der stöchiometrischen Stammverbindung hergestellt.

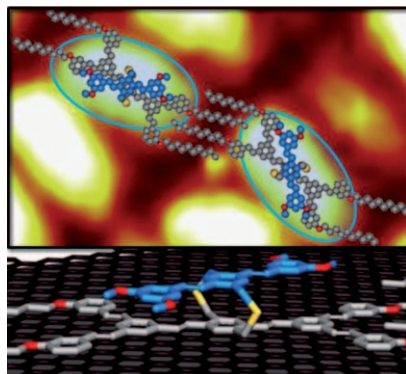


## Selbstorganisation

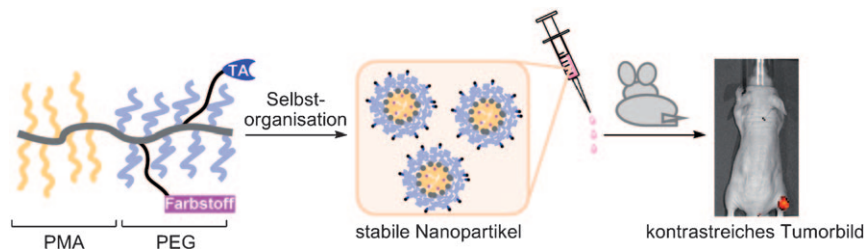
D. Bléger, F. Mathevet, D. Kreher,  
A.-J. Attias,\* A. Bocheux, S. Latil,  
L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert,  
F. Charra\* ————— 6692 – 6696



Janus-Like 3D Tectons: Self-Assembled  
2D Arrays of Functional Units at a Defined  
Distance from the Substrate



**Janusköpfe:** Ein Januskopf-artiger 3D-Baustein ist eine doppelt funktionalisierte Struktur mit zwei unterschiedlichen, über einen formtreuen Linker verbundenen Seiten (siehe Bild, grau: A und blau: B). A hat die Aufgabe, als Sockel für die 2D-Selbstorganisation auf dem Substrat zu fungieren, während B eine funktionelle Einheit ist. Die hier vorgestellte Methode ergibt periodische Anordnungen funktionseller Einheiten in definiertem Abstand zur leitenden Oberfläche.



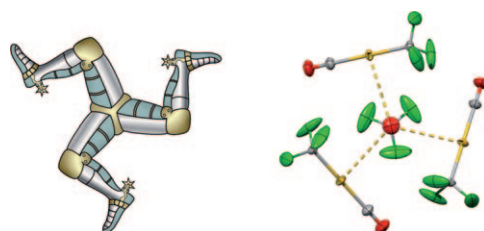
**Nanopartikel im Einsatz:** Kontrastreiche Bilder von Mäusetumoren wurden mit Copolymeren erhalten, die hydrophile und hydrophobe Polymerbürsten tragen, vernetzte Aggregate bilden und über sehr stabile Kernoberflächen in wässrigen

Medien verfügen (siehe Bild). Zyklische RGD-Peptide und Glucosamineinheiten wurden auf der Oberfläche der Aggregate lokalisiert und wirkten dort als Substanzen (TA), die die Anhäufung der Aggregate im Tumorgewebe verstärken.

### Bildgebung an Tumoren

K. Miki, A. Kimura, K. Oride, Y. Kuramochi, H. Matsuoka, H. Harada, M. Hiraoka, K. Ohe\* — 6697 – 6700

High-Contrast Fluorescence Imaging of Tumors In Vivo Using Nanoparticles of Amphiphilic Brush-Like Copolymers Produced by ROMP



**Hilfreiche Fluorierung:** Eine Trifluormethylgruppe stabilisiert die Titelverbindung (siehe Bild; Au gelb, C grau, F grün, O rot), die sich bei tiefer Temperatur aus  $[\text{PPh}_4][\text{Au}(\text{CF}_3)_2]$  und  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  bildet.

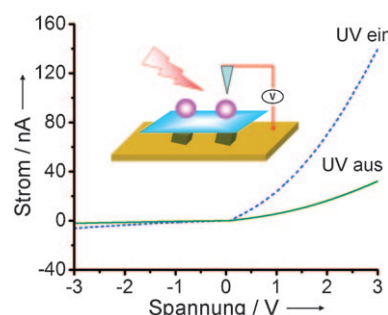
Jedes Molekül ist trigonal umgeben und zeigt aurophile Wechselwirkungen mit drei nahen Nachbarn in einer insgesamt Dreiein-artigen Anordnung.

### Organogoldverbindungen

S. Martínez-Salvador, J. Forniés,\*  
A. Martín, B. Menjón — 6701 – 6704

$[\text{Au}(\text{CF}_3)(\text{CO})]$ : A Gold Carbonyl Compound Stabilized by a Trifluoromethyl Group

**Beide Seiten der Schicht:** Eine einfache Methode ermöglicht die asymmetrische Funktionalisierung der beiden Oberflächen einzelner Graphenschichten mit unterschiedlichen Nanopartikeln. Graphenschichten mit ZnO- und Au-Nanopartikeln an den gegenüberliegenden Seiten zeigen ein starkes photoabhängiges diodenartiges Gleichrichtungsverhalten (siehe Bild; rosa Kugeln = ZnO, grüne Würfel = Au, blaues Dreieck = AFM-Spitze).



### Graphen

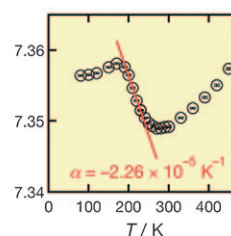
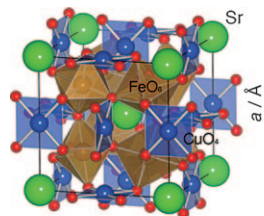
D. Yu, E. Nagelli, R. Naik,  
L. Dai\* — 6705 – 6708

Asymmetrically Functionalized Graphene for Photodependent Diode Rectifying Behavior



## Negative thermische Ausdehnung

I. Yamada,\* K. Tsuchida, K. Ohgushi,  
N. Hayashi, J. Kim, N. Tsuji, R. Takahashi,  
M. Matsushita, N. Nishiyama, T. Inoue,  
T. Irifune, K. Kato, M. Takata,  
M. Takano — 6709–6712



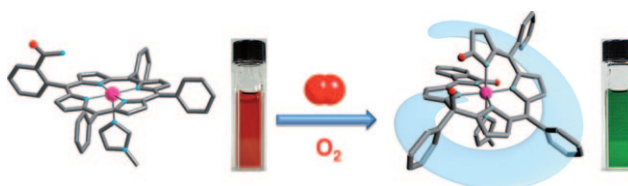
Giant Negative Thermal Expansion in the  
Iron Perovskite  $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$

**Der starke innere Druck** auf das Sr-Ion im neuartigen Perowskit  $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  (siehe Struktur) führt zu einer riesigen negativen thermischen Ausdehnung (NTE) zwischen 170 und 270 K. Laut Mößbauer-Spektroskopie tritt unter 200 K eine

Ladungsdisproportionierung von  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  in  $\text{Fe}^{\text{III}}$  und  $\text{Fe}^{\text{V}}$  auf. Somit kann der isoelektrische Austausch von A-Stellen-Kationen eine drastische Änderung von elektronischen und Struktureigenschaften in  $\text{ACu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ -Perowskiten auslösen.

## Helicale Strukturen

K. Yamanishi, M. Miyazawa, T. Yairi,  
S. Sakai, N. Nishina, Y. Kobori,  
M. Kondo,\* F. Uchida — 6713–6716



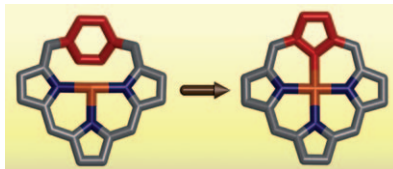
Conversion of Cobalt(II) Porphyrin into a  
Helical Cobalt(III) Complex of Acyclic  
Pentapyrrole

**Ein Bruch mit Folgen:** Der  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplex eines Porphyrinliganden mit *ortho*-Aminodiphenyl-Substituent ergibt bei Einwirkung von  $\text{O}_2$  und einer koordinierenden Base einen helicalen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex mit einem acyclischen Pentapyrroliganden

(siehe Bild: Co rosa, N blau, O rot, C grau). Die Enantiomere des Komplexes wurden getrennt und charakterisiert, und es wurde gezeigt, dass chirale Basen bevorzugt die (*M*)-helicale Form des Komplexes liefern.

## Porphyrinoide

B. Szyszko, L. Latos-Grażyński,\*  
L. Szterenber — 6717–6721



A Facile Palladium-Mediated Contraction  
of Benzene to Cyclopentadiene:  
Transformations of Palladium(II)  
*p*-Benziporphyrin

**Lieber den Fünfring:** Die Addition von Palladium(II) und einem Hydroxidion an eine C-C-Doppelbindung, gefolgt von  $\beta$ -Eliminierung und cheletroper Extrusion von Kohlenmonoxid in Konkurrenz mit einer 1,2-Hydrid-Verschiebung führt zur Verengung einer *p*-Phenyl- zu einer Cyclopentadien-Einheit. So entsteht ein 21-Carbaporphyrin ausgehend von einem Palladium(II)-*p*-Benziporphyrin (siehe Bild; C rot/grau, N blau, Pd orange).

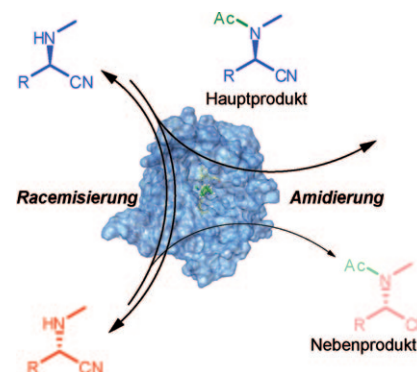
## Dynamische Chemie

P. Vongvilai, M. Linder, M. Sakulsombat,  
M. Svedendahl Humble, P. Berglund,  
T. Brinck, O. Ramström\* — 6722–6725

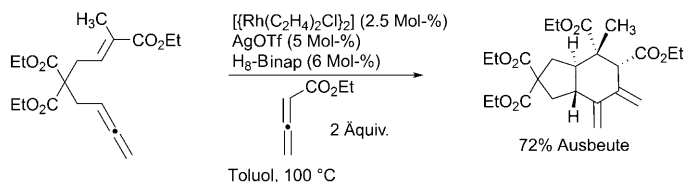


Racemase Activity of *B. cepacia* Lipase  
Leads to Dual-Function Asymmetric  
Dynamic Kinetic Resolution of  
 $\alpha$ -Aminonitriles

**Begrüßenswerte Promiskuität:** Die Racemase-artige Aktivität von *B. cepacia*-Lipase gegenüber N-substituierten  $\alpha$ -Aminonitrilen sollte nach experimentellen Befunden und Rechnungen auf einer C-C-Spaltung/Verknüpfung im Hydrolasezentrum des Enzyms beruhen. Diese promiskuitive Aktivität ermöglicht in Kombination mit der Transacylierungsaktivität des Enzyms die asymmetrische Synthese von *N*-Methyl- $\alpha$ -aminonitrilamiden in hoher Ausbeute (siehe Schema).







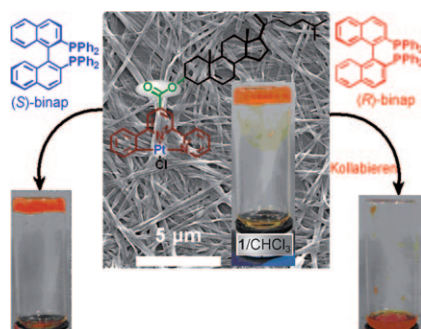
**Hoch konvergent** führt die Titelreaktion zu *trans*-kondensierten Hydrindanen und Decalinen (siehe Schema; Binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl, Tf = Trifluormethansulfonat), wobei drei

$\sigma$ -Bindungen geknüpft, zwei Ringe geschlossen und bis zu vier benachbarte Stereozentren regio- und stereoselektiv eingeführt werden.

## Synthesemethoden

A. T. Brusoe,  
E. J. Alexanian\* 6726–6730

Rhodium(I)-Catalyzed Ene–Allene–Allene [2+2+2] Cycloadditions: Stereoselective Synthesis of Complex *trans*-Fused Carbocycles

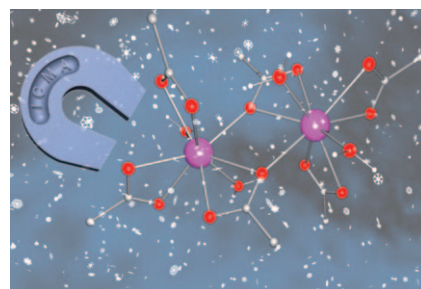


**Sehen um zu glauben:** Die optische chirale Erkennung von (*R*)- und (*S*)-Binap gelang mithilfe des enantioselectiven Kollabierens von Metallogelen, die mit neuartigen Gelatoren aus Platin und Pinzettenliganden mit aromatischem, Linker- und Steroidteil hergestellt wurden. Van-der-Waals-Wechselwirkungen,  $\pi$ -Stapelung und Metall-Metall-Bindung führen zur Aggregation und chiralen Erkennung.

## Enantiomereerkennung

T. Tu,\* W. Fang, X. Bao, X. Li,  
K. H. Dötz 6731–6735

Visual Chiral Recognition through Enantioselective Metallogel Collapsing: Synthesis, Characterization, and Application of Platinum–Steroid Low-Molecular-Mass Gelators

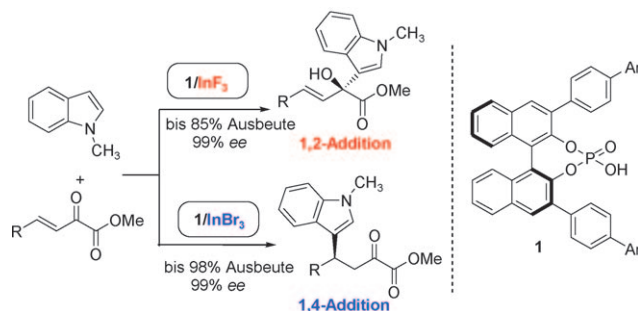


**Molekühlung:** Ein ungewöhnlich großer kryogener magnetokalorischer Effekt wird in Gadoliniumacetat-tetrahydrat beobachtet (siehe Bild, Gd rosa, O rot, C grau). Die Änderung der magnetischen Entropie wird der hohen magnetischen Dichte in Verbindung mit einem vorherrschenden Ferromagnetismus zugeschrieben. Zum ersten Mal bei einem molekularen Komplex bestätigen direkte Messungen des magnetokalorischen Effekts indirekte Schätzungen aus Wärmekapazitäts- und Magnetisierungsdaten.

## Magnetokalorischer Effekt

M. Evangelisti,\* O. Roubeau, E. Palacios,  
A. Camón, T. N. Hooper, E. K. Brechin,  
J. J. Alonso 6736–6739

Cryogenic Magnetocaloric Effect in a Ferromagnetic Molecular Dimer



**Auf das Anion ist Verlass:** Der Austausch des Anions einer Indium-Lewis-Säure bewirkt einen bemerkenswerten Regio-selektivitätswechsel bei asymmetrischen

1,2- und 1,4-Additionen. N-geschützte Indole und  $\beta,\gamma$ -ungesättigte  $\alpha$ -Ketoester lieferten die Addukte mit ausgezeichneter Enantioselectivität (siehe Schema).

## Asymmetrische Katalyse

J. Lv, L. Zhang, Y. Zhou, Z. Nie, S. Luo,\*  
J.-P. Cheng 6740–6744

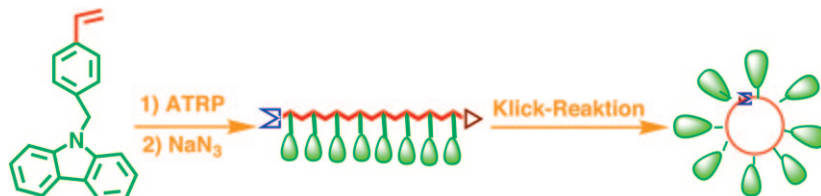
Asymmetric Binary Acid Catalysis: A Regioselectivity Switch between Enantioselective 1,2- and 1,4-Addition through Different Counteranions of  $\text{In}^{\text{III}}$

## Cyclische Polymere

X. Zhu, N. Zhou, Z. Zhang, B. Sun,  
Y. Yang, J. Zhu, X. Zhu\* — 6745–6748



Cyclic Polymers with Pendent Carbazole Units: Enhanced Fluorescence and Redox Behavior



**Wagenburg-Design:** Definierte cyclische Poly(4-vinylbenzylcarbazol)-Polymere (PVBCZs) mit unterschiedlichen Molekulargewichten wurden effizient durch eine Folge aus radikalischer Atomtransfer-Polymerisation (ATRP) und einer Klick-

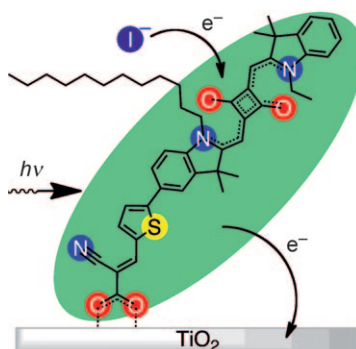
Reaktion aufgebaut (siehe Bild;  $\Sigma$  = Azidgruppe,  $\Delta$  = Alkynylgruppe). Die cyclischen PVBCZs haben höhere Glasübergangstemperaturen als ihre linearen Vorstufen und verfügen über eine stärkere Fluoreszenz.

## Solarzellen

Y. Shi, R. B. M. Hill, J.-H. Yum, A. Dualeh,  
S. Barlow, M. Grätzel,\* S. R. Marder,\*  
Md. K. Nazeeruddin\* — 6749–6751



A High-Efficiency Panchromatic Squaraine Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells



**Hervorragende Umwandlungseffizienzen** in farbstoffsensibilisierten Flüssigkeits- (6.74 %) und Festkörper-Solarzellen (2.69 %) kennzeichnen den abgebildeten Squarain-Sensibilisator. Die Ursachen dafür sind sowohl die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums im Vergleich zu anderen Squarain-Sensibilisatoren als auch zusätzliche Absorptionen, die eine hohe Absorptivität über einen Großteil des sichtbaren Spektrums zur Folge haben.

DOI: 10.1002/ange.201103897

## 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.

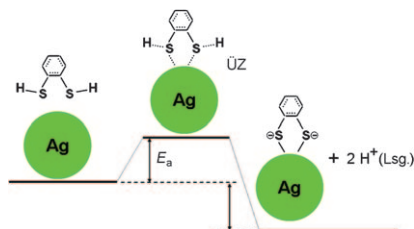
**T**ritium in der organischen Chemie und Biochemie ist Thema des Aufsatzes von H. Simon – gerade hier wird Tritium mittlerweile kaum noch verwendet, da z.B. für die Aufklärung von Biosynthesepfaden Isotopenmarkierungen mit Deuterium wesentlich vorteilhafter sind. Die Absorptions-Flammenphotometrie als analytische Methode wird in einem weiteren Aufsatz vorgestellt, in dem es abschließend heißt: „Schon jetzt bietet

sich die Möglichkeit kontinuierlicher Absorptionsanalysen an... Bei der Emissions-Flammenphotometrie ist dies bereits realisiert.“

Eine der frühen Arbeiten von Wanzlick zur Chemie nucleophiler Carbene findet sich im Zuschriftenteil. „Die Anfänge der Chemie nucleophiler Carbene liegen in den frühen sechziger Jahren und sind mit dem Namen H.-W. Wanzlick ver-

bunden“, schrieb Manfred Regitz in einem Highlight in der *Angewandten Chemie* (*Angew. Chem.* **1996**, 108, 791–794; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 725–728), worin er den nucleophilen Carbenen im Titel eine „unglaubliche Renaissance“ bescheinigte, die bis heute ungebrochen ist.

**Lesen Sie mehr in Heft 14, 1961**



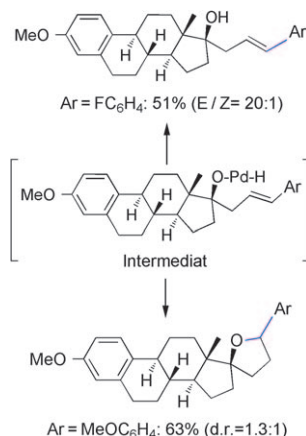
**Reaktionen von Thiolen** mit der Oberfläche von Edelmetallnanopartikeln (NPs) erfordern einen Aktivierungsschritt. Anhand der ersten Oberschwingungen der NP-Oberfläche konnte für die Adsorption von 1,2-Benzoldithiol auf kolloidalen Silber-NPs eine Aktivierungsenergie  $E_a$  von  $8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  abgeleitet werden (siehe Bild), die sich auf den Übergangszustand (ÜZ) der Anbindungsreaktion beziehen könnte.

### Silbernanopartikel

W. Gan, B. L. Xu, H.-L. Dai\* **6752–6755**

Activation of Thiols at a Silver Nanoparticle Surface

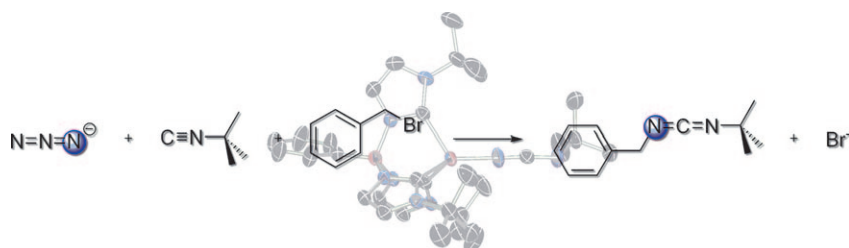
**Die Koordination der Hydroxygruppe** an den Katalysator ist einer der Hauptgründe für die guten Ausbeuten und Regioselektivitäten in der oxidativen Heck-Arylierung von Homoallylalkoholen (siehe Schema). Ferner lässt sich das Heck-Intermediat durch eine intramolekulare palladiumkatalysierte Olefin-Oxycyclisierung abfangen, die den Weg zu  $\alpha$ -Aryltetrahydrofuranen mit hoch funktionalisierten Molekülgerüsten ebnet.



### Olefinfunktionalisierung

C. Zhu,\* J. R. Falck **6756–6759**

Alternative Pathways for Heck Intermediates: Palladium-Catalyzed Oxyarylation of Homoallylic Alcohols



**Das Ausmaß der Übertragung** eines Stickstoffatoms von Eisen(IV)-nitrido-Komplexen auf ungesättigte Substrate wird durch den Tris(carben)borat-Hilfsliganden bestimmt. Dieser Übertra-

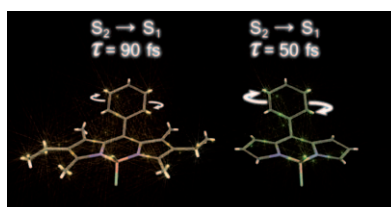
gungsschritt kann mit einer anschließenden Gruppentransferreaktion gekoppelt werden, was die Synthese eines unsymmetrischen Carbodiimids ermöglicht (siehe Schema).

### Stickstoffatomtransfer

J. J. Scepaniak, R. P. Bontchev, D. L. Johnson, J. M. Smith\* **6760–6763**

Snapshots of Complete Nitrogen Atom Transfer from an Iron(IV) Nitrido Complex

**Die interne Konversion** der angeregten  $S_1$ - und  $S_2$ -Singulettzustände in Bodipy- und Robod-Farbstoffen (siehe Bild) ist schnell und hängt von der Rotation des *meso*-Phenylrings ab. Sterische Hinderung durch Methylgruppen in den 4,7-Positionen führt zu einer gekrümmten  $S_2$ -Potentialfläche mit nichtlokalen, an die  $S_1$ -Potentialfläche gekoppelten Durchgängen. Entfernen der Gruppen glättet die Fläche und fördert den barrierefreien Übergang zur  $S_1$ -Fläche.



### Photophysik

G. J. Hedley, A. Ruseckas, A. Harriman, I. D. W. Samuel\* **6764–6767**

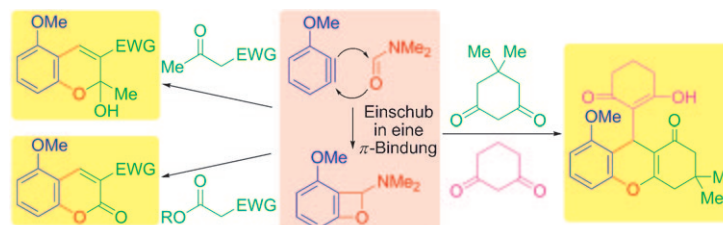
Conformational Effects on the Dynamics of Internal Conversion in Boron Dipyrromethene Dyes in Solution

## Arin-Chemie

E. Yoshioka, S. Kohtani,  
H. Miyabe\* — 6768 – 6772



A Multicomponent Coupling Reaction Induced by Insertion of Arynes into the C=O Bond of Formamide



**Entspannende Synthese:** Die Dreikomponentenkupplung von Arinen mit DMF und aktiven Methylenen bietet eine effiziente Methode für die Synthese von 2H-Chro-

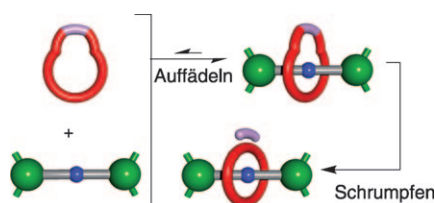
men- und Cumarinderivaten (siehe Schema). Triebkraft dieser sequenziellen, mehrstufigen Reaktion ist die Freisetzung von Spannungsenergie der Arine.

## Rotaxane

S.-Y. Hsueh, J.-L. Ko, C.-C. Lai, Y.-H. Liu,  
S.-M. Peng, S.-H. Chiu\* — 6773 – 6776



A Metal-Free „Threading-Followed-by-Shrinking“ Protocol for Rotaxane Synthesis



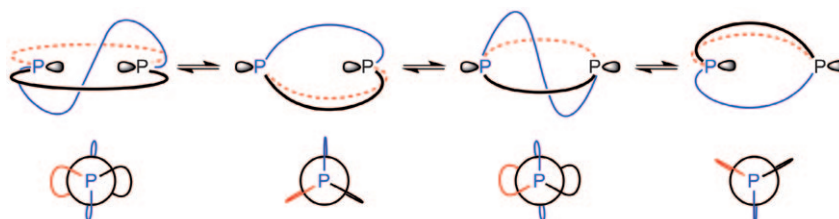
**Ausschlussverfahren:** Die Synthese eines [2]Rotaxans verläuft unter Photoextrusion von SO<sub>2</sub> aus dem Arylmethylsulfonmotiv eines [2]Pseudorotaxans. Ein handelförmiges Gastmolekül bewirkt eine Schrumpfungreaktion, bei der die Zahl der Atome im Ringgerüst der makrocyclischen Komponente des [2]Pseudorotaxans verringert wird (siehe Bild).

## Makrocyclische Phosphane

M. Stollenz, M. Barbasiewicz,  
A. J. Nawara-Hultsch, T. Fiedler,  
R. M. Laddusaw, N. Bhuvanesh,  
J. A. Gladysz\* — 6777 – 6781



Dreifach-verbrückte Diphosphate mit von innen nach außen invertierender Konfiguration



**Molekulare Schlangenmenschen** treten unerwartet in Erscheinung: Die Titelverbindungen unterliegen Gleichgewichtsprozessen, die scheinbar durch pyrami-

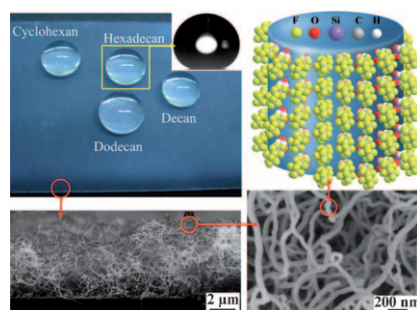
dale Phosphorinversion bestimmt sind, aber in Wirklichkeit wandeln sich die Stereoisomere selbst von innen nach außen ineinander um!

## Oberflächenchemie

J. P. Zhang, S. Seeger — 6782 – 6786

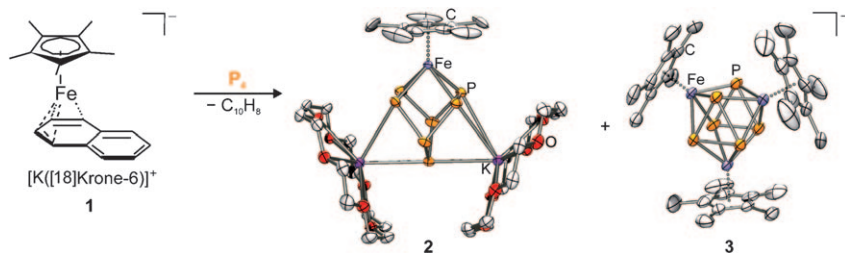


Superoleophobe Silicon-Beschichtungen mit ultrakleinen Abrollwinkeln



**Durch die Kombination von Organosilanen** wurden superoleophobe Oberflächen hergestellt. Die Oberflächen zeigen große Kontaktwinkel und sehr kleine Abrollwinkel für eine Reihe nichtpolarer Flüssigkeiten sowie ausgezeichnete Transparenz, chemische Stabilität und Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen. Die Mikrostruktur und Superoleophobie können einfach über den Wassergehalt während des Polymerisationsprozesses in Toluol eingestellt werden.





**Ein vielversprechender Ansatz** für die  $P_4$ -Aktivierung ist die Umsetzung des anionischen  $Cp^*Fe^-$ -Äquivalents **1** mit weißem Phosphor. Die Reaktion läuft unter milden Bedingungen ab und ermöglicht die Synthese ungewöhnlicher

anionischer Polyphosphidokomplexe. Zwei neue Eisenpolyphosphide, **2** und **3**, wurden isoliert und durch Röntgenkristallstrukturanalysen,  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie und quantenchemische Rechnungen charakterisiert.

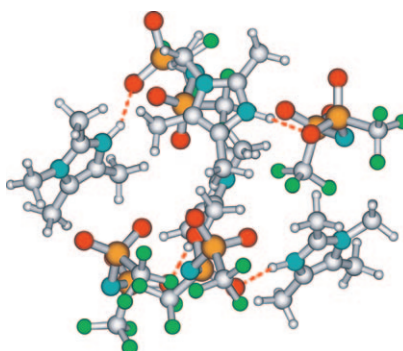
### $P_4$ -Aktivierung

E.-M. Schnöckelborg, J. J. Weigand,  
R. Wolf\* 6787 – 6790

Synthese anionischer Polyphosphido-Eisenkomplexe durch die Reaktion von weißem Phosphor mit „ $Cp^*Fe^-$ “



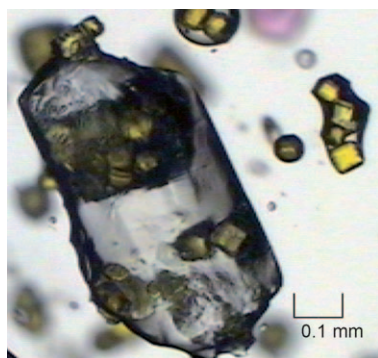
**Gegen die Intuition:** Die Präformierung von Ionenpaaren kann niedrige Schmelzpunkte in ionischen Flüssigkeiten (ILs) erklären und damit deren Arbeitstemperaturbereich erheblich erweitern. Diese Quasi-Ionenpaarbildung ist bei Imidazolium-ILs möglich, deren Kationen über nur ein Wechselwirkungszentrum verfügen, was zu lokalen und gerichteten Wasserstoffbrücken mit dem jeweiligen Anion führt (siehe Struktur; O rot, N blau, grün F, gelb S).



### Ionische Flüssigkeiten

T. Peppel, C. Roth, K. Fumino, D. Paschek,  
M. Kölkerling,\* R. Ludwig\* 6791 – 6795

Der Einfluss von Wasserstoffbrückendefekten auf die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten



**Kristall-Kannibalismus** führt zu reinem kristallinem Benzyl lithium. In einem Lösungsmittelvermittelten Einkristall-Einkristall-Übergang entstehen aus dem farblosen Edukt  $\{[Me_2N(CH_2)_2OMe] \cdot (LiCH_2SiMe_3)_2\}$  in Toluol die gelben Kristalle des Benzyl lithiumtetramers  $\{[Me_2N(CH_2)_2OMe] \cdot (LiCH_2C_6H_5)_4\}$ . So wurde ein einfacher Weg zum kommerziell interessanten reinen Benzyl lithium in ligandenstabilisierter Form gefunden.

### Kristallumwandlung

T. Tatic, S. Hermann, M. John, A. Loquet,  
A. Lange, D. Stalke\* 6796 – 6799

Reines  $\alpha$ -metalliertes Benzyl lithium durch eine Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlung



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

## Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften  
der *Angewandten* ..... 6569 – 6571

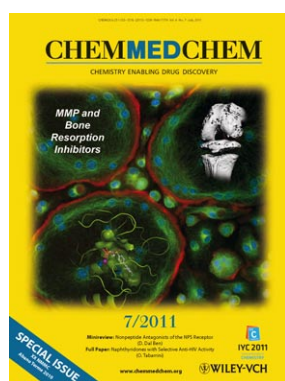
Stellenanzeigen ..... 6571

Vorschau ..... 6801

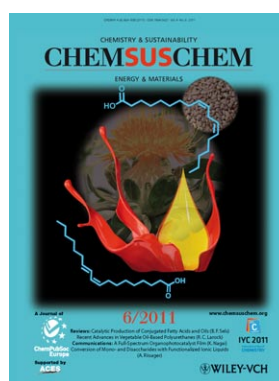
### Weitere Informationen zu:



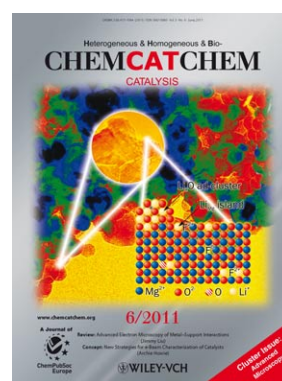
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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