



**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. A. Newton,\* M. Di Michiel, A. Kubacka, A. Iglesias-Juez,  
M. Fernández-García\*  
**Observing Oxygen Storage and Release at Work under Cycling Redox Conditions: Synergies between Noble Metal and Oxide Promoter**

P. Berrouard, A. Najari, A. Pron, D. Gendron, P.-O. Morin,  
J.-R. Pouliot, J. Veilleux, M. Leclerc\*  
**Synthesis of 5-Alkyl[3,4-c]thienopyrrole-4,6-dione-Based Polymers through Direct Heteroarylation**

J. Zeng, C. Zhu, J. Tao, M. Jin, H. Zhang, Z.-Y. Li, Y. Zhu, Y. Xia\*  
**Controlling the Nucleation and Growth of Silver on Palladium Nanocubes by Manipulating the Reaction Kinetics**

C. A. DeForest, K. S. Anseth\*  
**Photoreversible Patterning of Biomolecules within Click-Based Hydrogels**

H. Chinen, K. Mawatari, Y. Pihosh, K. Morikawa, Y. Kazoe,  
T. Tsukahara, T. Kitamori\*  
**Enhancement of Proton Mobility in Extended Nanospace Channels**

S. Handa, L. M. Slaughter\*  
**Enantioselective Alkynylbenzaldehyde Cyclizations Catalyzed By Chiral Gold(I) Acyclic Diaminocarbene Complexes That Contain Weak Au–Arene Interactions**

## Autoren-Profile



„Mein Lieblingsort auf der Welt ist dort, wo meine Familie ist.  
Meine beste Investition war ein Rennrad von Colnago ...“  
Dies und mehr von und über Michael Müller finden Sie auf Seite 1544.

Michael Müller 1544



D. Aurbach



D. Cahen



A. Brik

## Nachrichten

Preise der israelischen chemischen Gesellschaft: D. Aurbach, D. Cahen und A. Brik 1545

## Nachrufe

Har Ghobind Khorana (1922–2011)

P. H. Seeberger 1546–1547

## Bücher

Micro Reaction Technology in Organic Synthesis

Charlotte Wiles, Paul Watts

rezensiert von K. D. Nagy,  
K. F. Jensen 1548

Homogeneous Catalysts

Piet W. N. M. van Leeuwen, John C. Chadwick

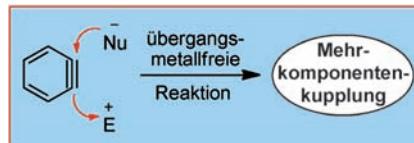
rezensiert von G. J. P. Britovsek 1548

## Highlights

### Arinchemie

S. S. Bhojgude, A. T. Biju\* — 1550–1552

Arine in übergangsmetallfreien Mehrkomponentenkupplungen



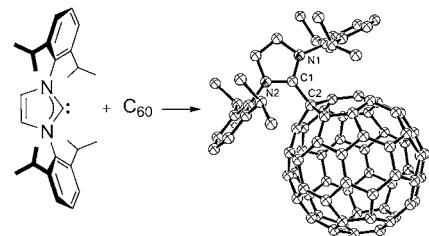
**Benz-in im Eintopf:** Mehrkomponentenreaktionen unter Beteiligung von Arinen eröffnen den direkten Zugang zu ungewöhnlichen heterocyclischen Gerüsten und 1,2-disubstituierten Arenen (siehe Schema; Nu<sup>-</sup> = Nucleophil, E<sup>+</sup> = Elektrophil). Diese übergangsmetallfreie Ein-topfreaktion könnte eine besondere Rolle für verschiedene Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Heteroatom-Kupplungen zur Synthese komplexer Moleküle spielen.

### Organische frustrierte Lewis-Paare

J. Iglesias-Sigüenza,  
M. Alcarazo\* — 1553–1555

Fullerene als neutrale kohlenstoffbasierte Lewis-Säuren

**Lewis-Addukte** aus N-heterocyclischen Carbenen und Fullererenen wurden isoliert und durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. So konnte demonstriert werden, dass einfache Fullerene wie C<sub>60</sub> oder C<sub>70</sub> als Lewis-Säuren fungieren können. Dieses Ergebnis eröffnet nicht nur für die Chemie der Fullerene neue Perspektiven, sondern es könnte auch einen erheblichen Einfluss in aufstrebenden Arbeitsgebieten wie der metallfreien Aktivierung kleiner Moleküle haben.

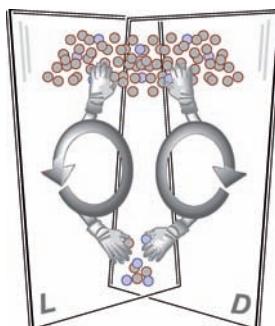


## Kurzaufsätze

### Asymmetrische Katalyse

L. A. Evans, N. S. Hodnett,  
G. C. Lloyd-Jones\* — 1556–1564

Der „unparteiische“ Ansatz: Strategien zur Entwicklung von racemischen chiralen Katalysatoren



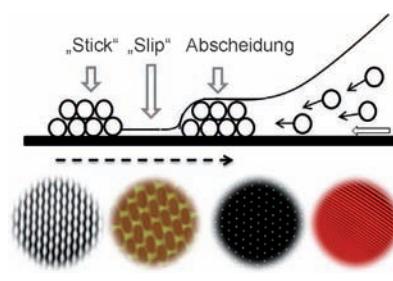
**Zwillingspaar:** Durch unsere Fixiertheit auf (Enantio)selektivität in der Katalyse neigen wir dazu, unsere Ergebnisse anhand von „einhändigen“ Katalyzyklen zu analysieren und graphisch darzustellen. Jedoch sind auch racemische Katalysatoren, die zur Teilnahme an dualen Zyklen befähigt sind, von deutlichem Nutzen in der Polymerisation, zur Vorphersage von Stereoselektivitäten und für mechanistische Studien.

## Aufsätze

### Selbstorganisation

W. Han, Z. Lin\* — 1566–1579

Von „Kaffeeringen“ lernen: geordnete Strukturen durch Selbstorganisation bei kontrollierter Verdunstung



**Trocknende Lösungen** lassen sich nutzen, um nichtflüchtige gelöste Stoffe zu komplexen geordneten Strukturen zu aggregieren. Eine Methode der Wahl ist die Selbstorganisation bei kontrollierter Verdunstung („controlled evaporative self-assembly“, CESA) räumlich eingeschränkter Lösungen, die die großflächige Aggregation weicher und harter Materialien zu vielfältigen Strukturen mit optimierten Eigenschaften und Funktionalitäten ermöglicht.

## Zuschriften

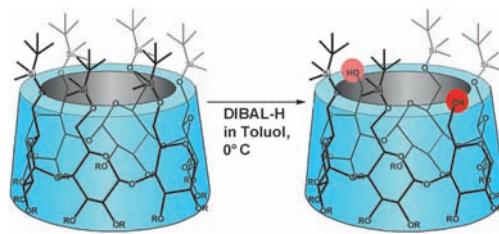
## Synthesemethoden

R. Ghosh, P. Zhang, A. Wang,  
C.-C. Ling\* **1580–1584**

Diisobutylaluminum Hydride Mediated  
Regioselective O Desilylations: Access to  
Multisubstituted Cyclodextrins

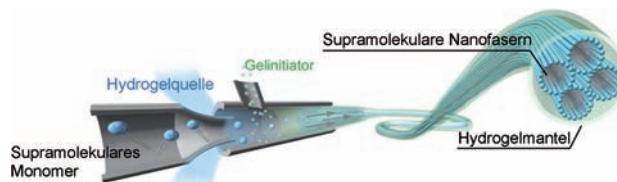


## Frontispiz



**Selektive Desilylierung:** Diisobutylaluminumhydrid (DIBAL-H) wirkt an der primären Seite von Cyclodextrinen als effektives O-Desilylierungsreagens.

Dieses chemo- und regioselektive Verfahren schafft einen Zugang zu orthogonal geschützten, hoch substituierten Cyclodextrinderivaten.



**Ein supramolekularer Draht:** Mit einem Polymergel umhüllte, meterlange, supramolekulare Drähte wurden in einem mikrofluidischen Kanal hergestellt (siehe Bild). Die selbstorganisierten Nanofasern in den Drähten richteten sich parallel zum

laminaren Fluss aus. Die mechanische Stärke dieser Drähte war so groß, dass die Drähte auf einen Träger aufgebracht und als Templat zur Synthese unlöslicher, leitfähiger Polymere genutzt werden konnten.

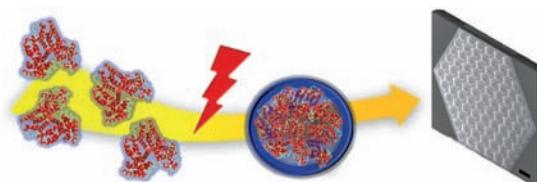
## Supramolekulare Fasern

D. Kiriya, M. Ikeda, H. Onoe, M. Takinoue,  
H. Komatsu, Y. Shimoyama, I. Hamachi,  
S. Takeuchi\* **1585–1589**

Meter-Long and Robust Supramolecular Strands Encapsulated in Hydrogel Jackets



## Titelbild



**Brennpunkt Protein:** Direktes Schreiben mit einem Femtosekundenlaser lieferte in einem einfachen „Top-down“-Ansatz dynamisch einstellbare funktionelle Protein-Mikrostrukturen aus Rinderserumalbumin. Dies machte auch biologisch

verträgliche Mikrolinsen zugänglich, die auf pH-Änderungen in der umgebenden Lösung hin reversibel quellen und schrumpfen. Diese Reaktion auf äußere Einflüsse wurde zur Scharfstellung der Mikrolinsen genutzt.

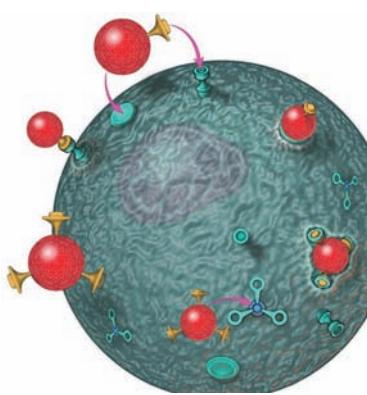
## Protein-Mikrolinsen

Y. L. Sun, W. F. Dong,\* R. Z. Yang,  
X. Meng, L. Zhang, Q. D. Chen,  
H. B. Sun\* **1590–1594**

Dynamically Tunable Protein Microlenses



## Innentitelbild



**Goldener Pfad:** Die Endozytosemechanismen von Cetuximab (C225) und dessen Nanokonjugaten wurden in einer Pankreaskrebszelllinie aufgeklärt. Mit Goldnanopartikeln als Trägersystem ließ sich der Reaktionspfad für die Endozytose von einem Dyn-2-abhängigen kaveolären Mechanismus zu einer Cdc42-abhängigen Pinozytose/Phagozytose schalten. Die gezielte Einstellung von Endozytosemechanismen könnte es ermöglichen, in spezifische intrazelluläre Reaktionspfade einzugreifen.

## Wirkstofftransport

S. Bhattacharyya, R. D. Singh, R. Pagano,  
J. D. Robertson, R. Bhattacharya,  
P. Mukherjee\* **1595–1599**

Switching the Targeting Pathways of a Therapeutic Antibody by Nanodesign



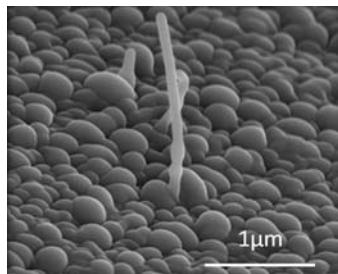
## Rücktitelbild



**Kohlenstoff-Kompositelektroden**

M. Noked, S. Okashy, T. Zimrin,  
D. Aurbach\* ————— 1600–1603

Composite Carbon Nanotube/Carbon  
Electrodes for Electrical Double-Layer  
Super Capacitors

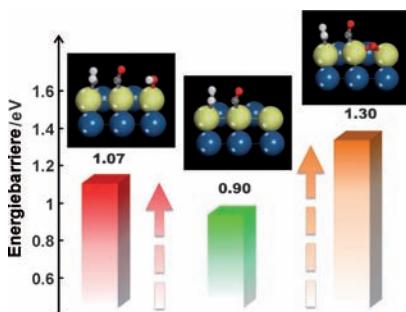


**Kohlenstoff in verschiedener Form:** Eine direkte Herstellungsmethode liefert Kompositelektroden aus porösem Kohlenstoff mit gleichmäßig verteilten Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) und großen Oberflächen. Die Kristallinität der CNTs wird von den zur Aktivierung angewendeten hohen Temperaturen nicht beeinträchtigt. Außerdem wurden monolithische Kompositelektroden aus CNTs und Aktivkohle entwickelt, die ohne Bindemittel oder Stromsammler auskommen.

**Heterogene Katalyse**

R. Kavanagh, X.-M. Cao, W.-F. Lin,\*  
C. Hardacre, P. Hu\* ————— 1604–1607

Origin of Low CO<sub>2</sub> Selectivity on Platinum  
in the Direct Ethanol Fuel Cell

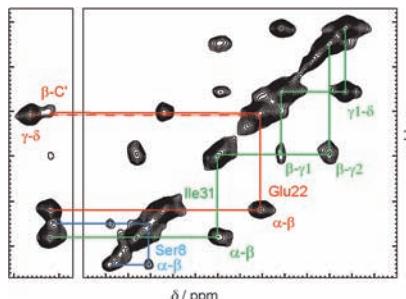


**Berechnete Antwort:** Die Energiebarriere für den Schlüsselschritt der CO-Bildung an einer Platinoberfläche (siehe Bild, Pt blau, Pt-Atome an Stufenkante gelb) wurde in DFT-Rechnungen untersucht, um Einblick in die niedrige CO<sub>2</sub>-Selektivität der direkten Ethanol-Brennstoffzelle zu gewinnen. Die Gegenwart von Oberflächenoxidantien wie O (brauner Balken) und OH (roter Balken) führt zur Erhöhung der Energiebarriere und damit zur Inhibition des Schlüsselschrittes.

**VIP Festkörper-NMR-Spektroskopie**

C. Haupt, J. Leppert, R. Rönicke,  
J. Meinhardt, J. K. Yadav,  
R. Ramachandran, O. Ohlenschläger,  
K. G. Reymann, M. Görlach,\*  
M. Fändrich\* ————— 1608–1611

Structural Basis of β-Amyloid-Dependent  
Synaptic Dysfunctions



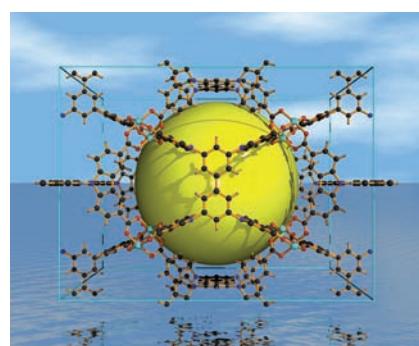
**Mehr Information über Alzheimer:** Die Konformation einer toxischen oligomeren β-Amyloid(Aβ)-Struktur wurde mit NMR-Spektroskopie aufgeklärt (siehe Bild). Die Messungen belegen, dass ein N-terminaler β-Strang entscheidet, ob Oligomere oder Protofibrillen gebildet werden. Durch Eingriff am N-Terminus des Peptids können neuronale Aβ-abhängige Fehlfunktionen ausgeschaltet werden. Alzheimer kann somit auf struktureller Basis verstanden werden.

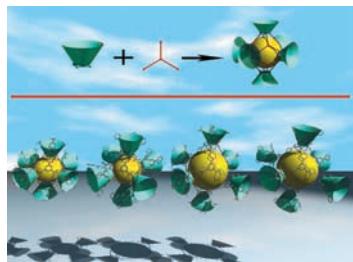
**Gasspeicherung**

W. Lu, D. Yuan, T. A. Makal, J.-R. Li,  
H.-C. Zhou\* ————— 1612–1616

A Highly Porous and Robust (3,3,4)-  
Connected Metal–Organic Framework  
Assembled with a 90° Bridging-Angle  
Embedded Octacarboxylate Ligand

**Wählerischer Käfig:** Das Metall-organische Gerüst PCN-80 (siehe Bild) aus Dikupfer(II)-Schaufelradeinheiten und octatopen Dicarboxylatliganden mit einem Brückenwinkel von 90° verfügt über eine topologische (3,3,4)-Verknüpfung. PCN-80 hat Brunauer-Emmett-Teller- und Langmuir-Oberflächen von 3850 bzw. 4150 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, zeigt eine hohe Aufnahmefähigkeit für H<sub>2</sub> und adsorbiert CO<sub>2</sub> selektiv gegenüber N<sub>2</sub>.



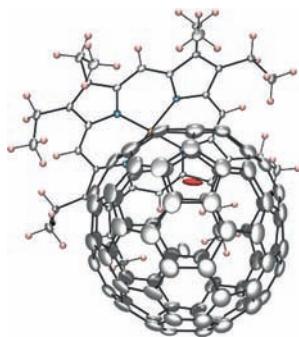


**Molekulare Federbälle:** Die Einbindung von tripodalen ternären Säuren (rot; siehe Bild) in Cobalt-Calixaren-Systeme (grün) führt über eine [6+8]-Kondensation zur Bildung von vier Calixaren-basierten nanoskaligen Koordinationskäfigen. Die Gesamtdurchmesser der Nanokäfige variieren zwischen 3.3 und 4.7 nm, und es gibt zwei Größen der internen Hohlräume (1.1 und 1.7 nm).

## Nanokäfige

M. Liu, W. P. Liao,\* C. H. Hu, S. C. Du, H. J. Zhang\* — 1617–1620

Calixarene-Based Nanoscale Coordination Cages



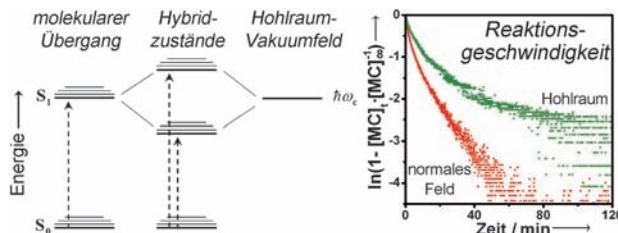
**Cokristalle mit  $[Ni^{II}(OEP)]$**  offenbaren in einer Röntgenbeugungsanalyse die Struktur von  $La@C_{82}$  ( $OEP = \text{Octaethylporphyrin}$ ; La rot, N blau, Ni gelb, H rosa). Die Ladungsträgerbeweglichkeit in diesen Cokristallen wurde durch zeitauf lösende Mikrowellenleitfähigkeitsmessungen unter Blitzphotolyse ermittelt. Das Material zeichnet sich durch eine anisotrope und hohe Elektronenbeweglichkeit bis  $0.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  aus.

## Endohedrale Fullerene

S. Sato, H. Nikawa, S. Seki,\* L. Wang, G. Luo, J. Lu,\* M. Haranaka, T. Tsuchiya, S. Nagase,\* T. Akasaka\* — 1621–1623



A Co-Crystal Composed of the Paramagnetic Endohedral Metallofullerene  $La@C_{82}$  and a Nickel Porphyrin with High Electron Mobility



**Elektromagnetische Vakuumfelder** sind allgegenwärtig im Universum. Sie induzieren viele Ereignisse, z. B. spontane Emission, die Lamb-Verschiebung und Van-der-Waals-Kräfte. Hier wird gezeigt,

wie man eine chemische Reaktion durch starke Kopplung der Energienlandschaft an ein Vakuumfeld in einem optischen Hohlräum beeinflussen kann (siehe Bild; MC = Merocyanin).

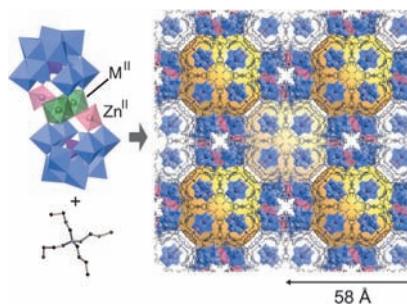
## Quantenelektrodynamik

J. A. Hutchison, T. Schwartz, C. Genet, E. Devaux, T. W. Ebbesen\* — 1624–1628



Modifying Chemical Landscapes by Coupling to Vacuum Fields

**Große Hohlräume:** Eine einstufige Selbstorganisation von  $\gamma$ -Keggin-Silicowolframaten vom Sandwichtyp mit  $M_2Zn_2$ -Kernen ( $M = \text{Co, Ni, Zn}$ ) und Tetrabutylammonium-Kationen liefert poröse ionische Kristalle. Sie bestehen aus einem Gerüst mit großen Hohlräumen (ca.  $38 \times 38 \times 38 \text{ \AA}^3$ , siehe Bild), zwischen denen Gastmoleküle über die verbindenden Kanäle ausgetauscht werden können.



## Poröse Materialien

K. Suzuki, Y. Kikukawa, S. Uchida, H. Tokoro, K. Imoto, S. Ohkoshi, N. Mizuno\* — 1629–1633

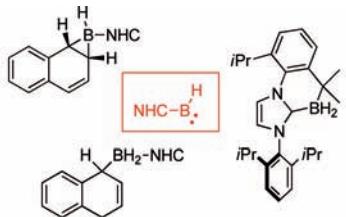


Three-Dimensional Ordered Arrays of  $58 \times 58 \times 58 \text{ \AA}^3$  Hollow Frameworks in Ionic Crystals of  $M_2Zn_2$ -Substituted Polyoxometalates

## Borylene

D. P. Curran,\* A. Boussoni  re, S. J. Geib,  
E. Lac  te \_\_\_\_\_ 1634–1637

( ) The Parent Borylene: Betwixt and Between



Borylene, die als Zwischenstufen verschiedener Produkte abgefangen wurden

**Schwer greifbar:** Es wurde vorgeschlagen, dass die Reduktion von Dimethyl-imidazol-2-yilden-dichloroboran durch Natriumnaphthalenid ein Borylen liefert, das unter Bildung eines Borirans an Naphthalin cycloaddiert. Nun werden Beweise vorgelegt, dass dieses Boriran stattdessen aus der Kupplung eines Borylradikals mit Natriumnaphthalenid entsteht.

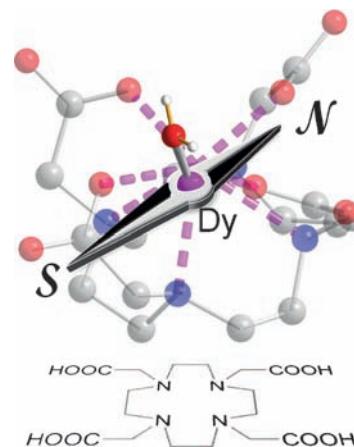


## Einzelmolek  lmagnete

G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon,  
M. Etienne, P.-E. Car, A. Caneschi,  
G. Calvez, K. Bernot,  
R. Sessoli\* \_\_\_\_\_ 1638–1642

( ) Magnetic Anisotropy in a Dysprosium/DOA Single-Molecule Magnet: Beyond Simple Magneto-Structural Correlations

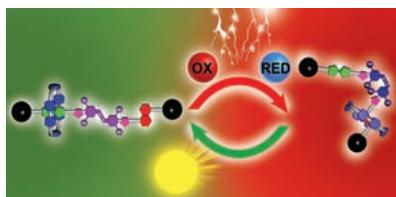
**Magnetische Momente:** Die Orientierung des im Titel genannten Einzelmolek  lmagneten wurde durch Einkristall- und Lumineszenzcharakterisierung in Verbindung mit Ab-initio-Rechnungen untersucht und hängt von der Position der H-Atome der apikalen Wassermoleküle ab. Dieser Befund bedeutet, dass einfache magneto-strukturelle Korrelationen zu irreführenden Schlussfolgerungen für Forschungen über molekularen Magnetismus und die Entwicklung von MRI-Kontrastmitteln führen können.



## Molekulare Funktionseinheiten

T. Avellini, H. Li, A. Coskun, G. Barin,  
A. Trabolsi, A. N. Basuray, S. K. Dey,  
A. Credi,\* S. Silvi, J. F. Stoddart,\*  
M. Venturi\* \_\_\_\_\_ 1643–1647

( ) Photoinduced Memory Effect in a Redox Controllable Bistable Mechanical Molecular Switch



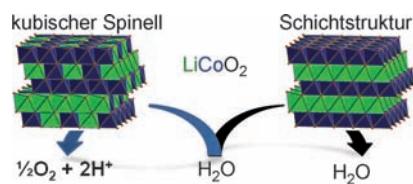
**Bleibende Erinnerung:** Ein Rotaxan konnte als bistabiles, kinetisch kontrollierbares Speicherelement betrieben werden (siehe Bild). Daten werden durch oxidativen Stimulus auf das Molek   geschrieben und mit UV-Licht gesichert. Nach dem Schreiben werden die oxidierten Spezies wieder in die ursprüngliche Form reduziert, wobei die Daten einige Stunden erhalten bleiben. Bestrahlung sch  tzt auch nicht-oxidierte Rotaxane vor versehentlicher Beschriftung.

## Heterogene Katalyse

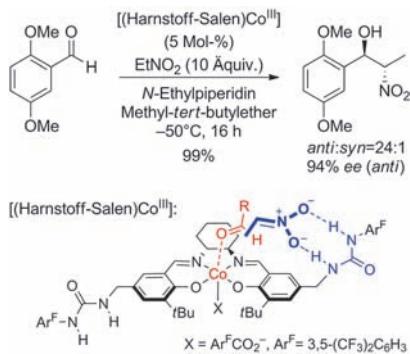
G. P. Gardner, Y. B. Go, D. M. Robinson,  
P. F. Smith, J. Hadermann, A. Abakumov,  
M. Greenblatt,\*  
G. C. Dismukes\* \_\_\_\_\_ 1648–1651

( ) Structural Requirements in Lithium Cobalt Oxides for the Catalytic Oxidation of Water

**Was spaltet Wasser?** Zwei Lithium-cobaltoxid-Polymerne – ein nanokristalliner kubischer Spinell und eine rhomboedrische Schichtstruktur – wurden erzeugt und in der photokatalytischen Wasseroxidation getestet (siehe Schema). Als entscheidend für die Aktivität der unterschiedlichen Phasen erwies sich das Vorliegen eines w  rfelformigen  $\text{Co}_4\text{O}_4^-$ -Motivs, das in der kubischen Form des Katalysators vorhanden war, der Schichtstruktur hingegen fehlte.



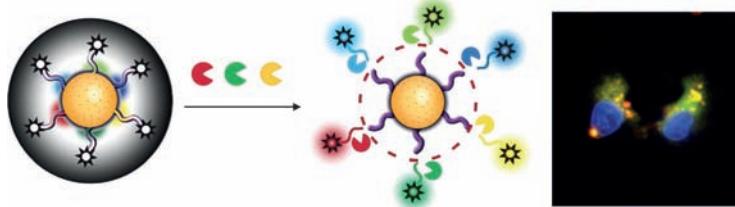
**Ein kooperativer Katalysator mit Harnstoff-H-Brücken und Cobaltzentrum wurde für *anti*-selektive asymmetrische Henry-Reaktionen entwickelt (siehe Schema). Die Harnstoff-H-Brücken sind wichtig für die Verbesserung der Ausbeute (von 30% auf 84%), der Enantioselektivität (von 78% auf 96%) und der *anti*-Diastereoselektivität (von 3:1 auf 48:1). Eine kurze Synthese von (1*R*,2*S*)-Methoxyaminhydrochlorid wurde mit diesem Katalysator ebenfalls möglich.**



### Kooperative Katalyse

K. Lang, J. Park, S. Hong\* — 1652–1656

Urea/Transition-Metal Cooperative Catalyst for *anti*-Selective Asymmetric Nitroaldol Reactions



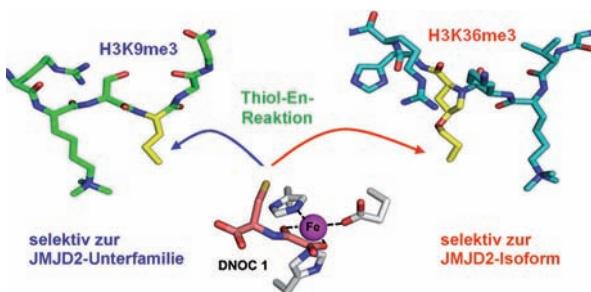
**Licht aus!** Ein universeller Nanoquencher, der eine große Bandbreite von Farbstoffen für den sichtbaren und Nah-IR-Bereich löscht, funktioniert über eine Serie von Dunkelquenchern, die in ein zellgängiges mesoporöses Siliciumoxidteilchen einge-

baut sind. Kombiniert mit farbstoffmarkierten Substraten erzeugt der Nanoquencher mehrfache Fluoreszenzsignale bei spezifischer Proteolyse, was die Abbildung proteolytischer Kaskaden in Echtzeit ermöglicht (siehe Schema).

### Nanosensoren

X. Huang, M. Swierczewska, K. Y. Choi, L. Zhu, A. Bhirde, J. Park, K. Kim, J. Xie, G. Niu, K. C. Lee, S. Lee,\* X. Chen\* — 1657–1662

Multiplex Imaging of an Intracellular Proteolytic Cascade by using a Broad-Spectrum Nanoquencher



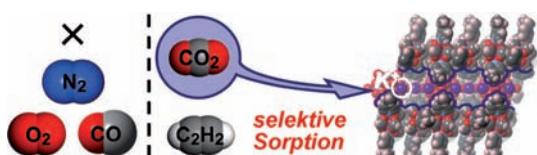
**Wähle eine Isoform:** Durch Verbrücken von Cosubstrat- und Substratbindungsstellen gelingt eine hoch selektive Inhibition von Isoformen humaner Histidyl-Demethylasen. Die Ergebnisse

bieten eine Grundlage für die Entwicklung von potennten und selektiven JmjC-Inhibitoren mit möglicher Eignung für den klinischen Einsatz.

### Histidyl-Demethylase-Hemmer

E. C. Y. Woon, A. Tumber, A. Kawamura, L. Hillringhaus, W. Ge, N. R. Rose, J. H. Y. Ma, M. C. Chan, L. J. Walport, K. H. Che, S. S. Ng, B. D. Marsden, U. Oppermann, M. A. McDonough, C. J. Schofield\* — 1663–1666

Linking of 2-Oxoglutarate and Substrate Binding Sites Enables Potent and Highly Selective Inhibition of JmjC Histone Demethylases



**Wählerrisch:** Eine hoch selektive CO<sub>2</sub>-Sorption und eine inverse CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Sorptionsselektivität (4.8 bei 278 K, 100 kPa) zeichnen einen organisch-anorganischen Ionenkristall aus. Entscheidend

für die hohe CO<sub>2</sub>-Affinität ist die Kombination aus flexibler Struktur und starken (K<sup>+</sup>-)Bindestellen, die für organisch-anorganische Ionenkristalle charakteristisch sind.

### Poröse Materialien

R. Eguchi, S. Uchida, N. Mizuno\* — 1667–1671

Inverse and High CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Sorption Selectivity in Flexible Organic–Inorganic Ionic Crystals

**Mechanochemistry**

K. M. Wiggins,  
C. W. Bielawski\* ————— 1672 – 1675

█ A Mechanochemical Approach to Deracemization



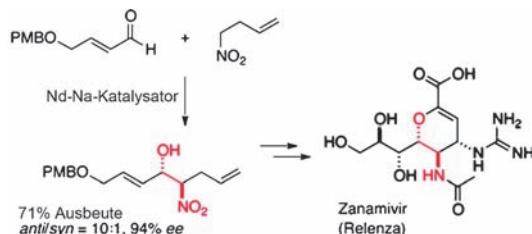
**Gute Kombination:** (S)-1,1'-Binaphthol ((S)-Binol) wurde aus einer racemischen Vorstufe in guter Ausbeute und hoher Enantionmerenreinheit in einem Schritt durch die Kombination von enantioselektiver enzymatischer Hydrolyse mit

mechanisch erleichterter Racemisierung hergestellt (siehe Schema). Cholesterol-Esterase hydrolysiert stereoselektiv (S)-Binol-Ester, und die Racemisierung der Vorstufe wird durch Ultraschallbehandlung erleichtert.

**Synthesemethoden**

T. Nitabaru, N. Kumagai,\*  
M. Shibasaki\* ————— 1676 – 1679

█ Catalytic Asymmetric *anti*-Selective Nitroaldol Reaction En Route to Zanamivir



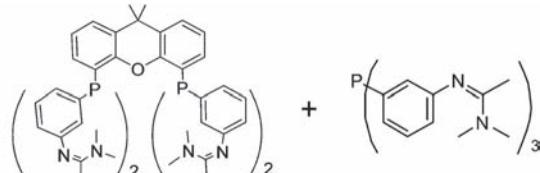
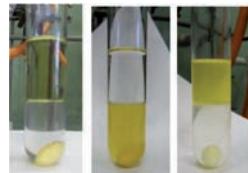
**Kampf gegen die Grippe:** Zanamivir (Relenza) ist ein häufig verschriebenes Grippemittel. Seine vicinale *anti*-Aminoalkohol-Gruppe konnte durch eine *anti*-selektive katalytische asymmetrische Nitroaldolreaktion in Gegenwart eines

Heterodimetallkomplexes leicht aufgebaut werden (siehe Schema; PMB = *p*-Methoxybenzyl). Die weitere Umsetzung des Nitroaldolprodukts führte zur enantioselektiven Synthese von Zanamivir.

**Homogene Katalyse**

M. Mokhadinyana, S. L. Dessel,  
D. B. G. Williams,\*  
D. J. Cole-Hamilton\* ————— 1680 – 1684

█ Cooperative Ligand Effects in Phase-Switching Homogeneous Catalysts



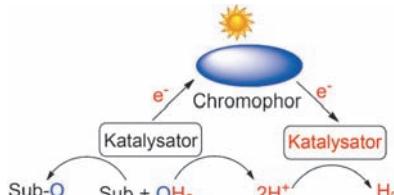
**Es gehören zwei dazu:** Xantphos-Liganden mit Amidatgruppen ergeben bei der Rh-katalysierten Hydroformylierung von 1-Octen selektiv lineare Produkte gegenüber verzweigten. Allerdings geht der

Katalysator nur in Gegenwart von Amidin-substituiertem Triphenylphosphoran einen CO<sub>2</sub>-vermittelten Phasentransfer ein (siehe Schema).

**Photokatalyse**

W. M. Singh, D. Pegram, H. Duan,  
D. Kalita, P. Simone, G. L. Emmert,  
X. Zhao\* ————— 1685 – 1688

█ Hydrogen Production Coupled to Hydrocarbon Oxygenation from Photocatalytic Water Splitting



**Sonnige Aussichten:** Ein homogenes System zur Wasserstoffproduktion und Kohlenwasserstoffoxidation, das aus den Katalysatoren [Ru(TPA)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] und den Photosensibilisatoren [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> und [Ir(bpy)(ppy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> besteht, wurde ohne zusätzlichen Elektronendonator/-akzeptor entwickelt. Das Wasser ist sowohl die Sauerstoff- als auch die Wasserstoffquelle (siehe Bild; Sub = organisches Substrat).

**Innen-Rücktitelbild**



**Ein Ring, sie zu binden:** Die Bildung intramolekularer CH...O-Wasserstoffbrücken wurde zur Herstellung neuer aromatischer Triazolofoldamere genutzt. Alle Triazoleinheiten dieser Foldamere zeigen nach innen und bilden so einen Stickstoffring. Damit können die Foldamere effizient neutrale zwei- und dreizähnige Organohalogenverbindungen durch mehrfache N...X-Halogenbrücken ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) binden, wobei stabile 1:1-Komplexe entstehen.

## Molekulare Erkennung

L.-Y. You, S.-G. Chen, X. Zhao,\* Y. Liu, W.-X. Lan, Y. Zhang, H.-J. Lu, C.-Y. Cao, Z.-T. Li\* **1689–1693**



C–H...O Hydrogen Bonding Induced Triazole Foldamers: Efficient Halogen Bonding Receptors for Organohalogens



**Mit vereinten Kräften:** Für die Reduktion von Amiden zu Aminen wurden Eisenkatalysatoren entwickelt. Mit einer Kom-

bination aus zwei unterschiedlichen Eisenkatalysatoren konnten primäre Amide reduziert werden (siehe Bild).

## Homogene Katalyse

S. Das, B. Wendt, K. Möller, K. Junge, M. Beller\* **1694–1698**



Two Iron Catalysts are Better than One: A General and Convenient Reduction of Aromatic and Aliphatic Primary Amides



**Ein Muster an Ausdauer:** Der abgebildete biomimetische Nickelthiolatkomplex zeigt in der Titelreaktion eine unerreichte Aktivität. Bei Verwendung geringer Konzentrationen des Reduktionsmittels (im

Schema Triethylamin (TEA)) behält das System über mindestens 60 Stunden eine signifikante Aktivität bei. Diese hohe Stabilität wird mit der Verfügbarkeit eines oxidativen Lösolvorgangs erklärt.

## Wasserstofferzeugung

Z. Han, W. R. McNamara, M.-S. Eum, P. L. Holland,\* R. Eisenberg\* **1699–1702**



A Nickel Thiolate Catalyst for the Long-Lived Photocatalytic Production of Hydrogen in a Noble-Metal-Free System



**Eins und zwei:** Die C<sub>2</sub>-Verbindung pin-BOCH<sub>2</sub>OCHO (siehe Schema, HBpin = Pinakolboran) und mehrere C<sub>1</sub>-Verbindungen werden bei der boranvermittelten CO<sub>2</sub>-Reduktion mit der Katalysatorvorstufe [RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] unter milden Bedingungen erhalten. Mechanistische Studien decken die Rolle verschiedener neuer Carbonylruthenium-Komplexe auf, die mit Mehrkern-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden.

## CO<sub>2</sub>-Reduktion

S. Bontemps, L. Vendier, S. Sabo-Etienne\* **1703–1706**

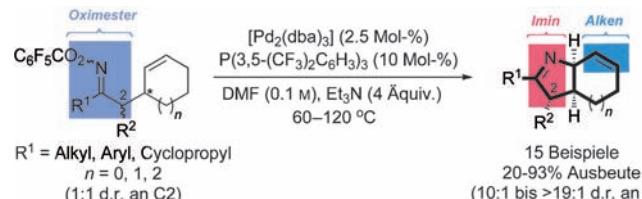


Borane-Mediated Carbon Dioxide Reduction at Ruthenium: Formation of C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> Compounds

Palladiumkatalysierte Cyclisierung

A. Faulkner, J. F. Bower\* — 1707–1711

Highly Efficient Narasaka–Heck Cyclizations Mediated by  $\text{P}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ : Facile Access to N-Heterobicyclic Scaffolds



**Direkt zu N-Heterobicyclen:** Palladium-katalysierte Cyclisierungen von Oximestern mit cyclischen Alkenen eignen sich als allgemeine Route zu Perhydroindolen und verwandten Molekülgerüsten. Für die entscheidende  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-N}$ -Verknüpfung ist

der Ligand  $\text{P}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$  unverzichtbar. Mithilfe dieser Methode können Substrate mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften effizienter cyclisiert werden.

Stereospezifische Umlagerung

Q.-F. Wu, C. Zheng,  
 S.-L. You\* — 1712–1715

Enantioselective Synthesis of Spiro Cyclopentane-1,3'-indoles and 2,3,4,9-Tetrahydro-1*H*-carbazoles by Iridium-Catalyzed Allylic Dearomatization and Stereospecific Migration



**Allyl greift an:** Fünfgliedrige Spiroindolene werden hoch enantioselektiv durch die iridiumkatalysierte intramolekulare allylierende Desaromatisierung von Indolen aufgebaut. Eine stereospezifische

Umlagerung der resultierenden Spirocyclopentan-1,3'-indole ergibt enantiomerangereicherte 2,3,4,9-Tetrahydro-1*H*-carbazole.

DOI: 10.1002/ange.201200421

## Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d.h. der 125. Jahrgang steht vor der Tür! Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorrufen: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Das „doppelte Lottchen“ nannte man im Arbeitskreis von Hans-Werner Wanzlick ein N-heterocyclisches Carben und das davon abgeleitete Dimer, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Wanzlick begründete die Existenz dieses Gleichgewichts mit der Beobachtung, dass nur eine Hälfte eines solchen Dimers mit Elektrophilen reagierte. Sowohl das so genannte Wanzlick-Gleichgewicht als auch der nukleophile Charakter des Carbens, der im Gegensatz zum elektrophilen Charakter der damals bekannten Carbene stand, stießen in der Folgezeit auf heftigen Widerspruch in der Fachwelt. Von anderen Forschungsgruppen durchgeföhrte

„Kreuzungsversuche“ verschiedener Dimere ergaben keine „gemischten Dimere“, was die Existenz eines Gleichgewichts zwischen Dimer und Carben ausschloss. Im Jahr 1999 lebte die Diskussion um das Wanzlick-Gleichgewicht noch einmal auf, als von erfolgreichen Kreuzungsversuchen mit Dimeren berichtet wurde. Inzwischen geht man davon aus, dass das Gleichgewicht nur bei Anwesenheit eines Katalysators, zum Beispiel einer Lewis-Säure oder eines Protons, existiert.

Trotz ihrer kontroversen Geschichte bilden N-heterocyclische Carbene heute die größte und wichtigste Gruppe stabi-

ler Carbene. Ihre praktische Bedeutung liegt unter anderem in der Organokatalyse, z.B. der Umpolung von Aldehyden, und vor allem in der metallorganischen Katalyse als Liganden, die die Stabilität und Reaktivität von Katalysatorkomplexen erhöhen. Jüngste Anwendungen N-heterocyclischer Carbene schließen ihre Verwendung als Katalysatoren in Dominoreaktionen ein (A. Grossmann, D. Enders, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 320–332). Den ursprünglichen Aufsatz von H.-W. Wanzlick finden Sie in Heft 4/1962, einen Essay von Wolfgang Kirmse zu den Anfängen der N-heterocyclischen Carbene in Heft 47/2010.

**Platin auflösen:** Eine nichtkorrosive, basische ionische Flüssigkeit wurde als Lösungsmittelsystem für die Elektroauflösung von Platin entwickelt (siehe Bild). Das Metall löst sich enorm rasch auf, und die einfache Rückgewinnung von reinem Platin und von Platinlegierungen aus der gleichen Lösung benötigt keine zusätzliche Behandlung der Lösung oder einen Solvensaustausch.



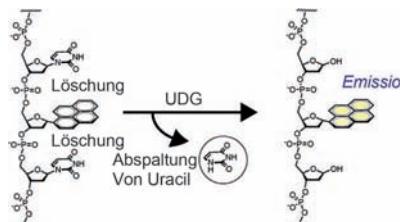
## Elektrochemie

J.-F. Huang,\* H.-Y. Chen — 1716–1720

Heat-Assisted Electrodissolution of Platinum in an Ionic Liquid



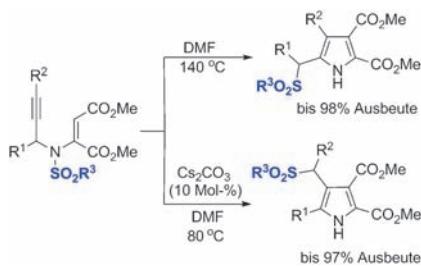
**Uracil ist ein verbreiteter DNA-Schaden**, der aus der Hydrolyse von Cytosin resultiert und durch Uracil-DNA-Glycosylasen (UDGs) spezifisch beseitigt wird. Ein nichtnatürliches Pyrendesoxyribosid in kurzen DNA-Oligomeren wurde entwickelt, das die enzymatische Aktivität von UDG direkt messen kann. Der Mechanismus beruht auf der starken Fluoreszenzlösung des Pyrens durch Uracil, und die Aktivität des Reparaturenzymes kann in Bakterienzellen in Echtzeit abgebildet werden.



## DNA-Reparatur

T. Ono, S. Wang, C.-K. Koo, L. Engstrom, S. S. David, E. T. Kool\* — 1721–1724

Direct Fluorescence Monitoring of DNA Base Excision Repair

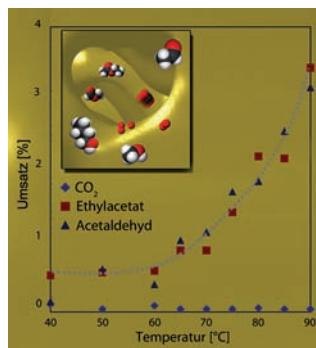


**Dahin und dorthin:** Funktionalisierte Pyrrole sind über eine hoch regioselektive Verschiebung einer Sulfonylgruppe zugänglich (siehe Schema; DMF = *N,N*-Dimethylformamid). Die gezielte Verschiebung der Sulfonylgruppe an verschiedene Positionen liefert sowohl  $\alpha$ - als auch  $\beta$ -(Arylsulfonyl)methylpyrrole in hohen Ausbeuten.

## Heterocyclen

X. Y. Xin, D. P. Wang, X. C. Li, B. S. Wan\* — 1725–1729

Highly Regioselective Migration of the Sulfonyl Group: Easy Access to Functionalized Pyrroles



**Trägerfreie Katalyse:** Die aerobe Oxidation und Kupplung von primären Alkoholen (Methanol, Ethanol, *n*-Butanol) zu Aldehyden und Estern wird durch freitragendes nanoporöses Gold unterhalb von 100°C katalysiert. Die experimentellen Bedingungen in dieser Studie ermöglichen eine gute Korrelation mit Modellstudien und vermitteln daher ein molekulares Verständnis von Aktivität und Selektivität.

## Alkohol-Oxidation

K. M. Kosuda, A. Wittstock,\* C. M. Friend, M. Bäumer — 1730–1733

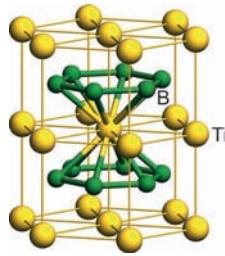
Sauerstoffinduzierte Kupplung und Oxidation von Alkoholen über nanoporösem Gold



### Planarer B<sub>6</sub>-Ring

B. P. T. Fokwa,\* M. Hermus 1734–1737

- Planarer B<sub>6</sub>-Ring in der Festkörperverbindung Ti<sub>7</sub>Rh<sub>4</sub>Ir<sub>2</sub>B<sub>8</sub>

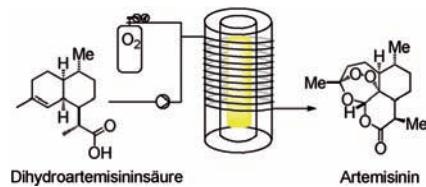


**Sechs in einer Ebene:** Planare B<sub>6</sub>-Ringe wurden erstmals in einer Festkörperverbindung gefunden, und zwar in Ti<sub>7</sub>Rh<sub>4</sub>Ir<sub>2</sub>B<sub>8</sub>. Dichtefunktionalrechnungen ergaben starke B-B-Bindungen in den zwischen Ti<sub>7</sub>-Rädern eingebetteten B<sub>6</sub>-Ringen, aber auch signifikante Wechselwirkungen mit benachbarten Titanatomen (siehe Bild).

### Malariawirkstoffe

F. Lévesque,  
P. H. Seeberger\* 1738–1741

- Kontinuierliche Synthese des Malariawirkstoffs Artemisinin



**Malaria ist ein globales Gesundheitsproblem** – Artemisinin-Kombinationstherapien sind gängig, aber das Angebot ist begrenzt, da Artemisinin allein durch Extraktion aus *Artemisia annua* gewonnen wird. Ein neuer, kontinuierlicher Prozess wandelt Dihydroartemisininsäure in Artemisinin um (siehe Schema). Mit diesem kostengünstigen und skalierbaren Prozess kann ein ständiges Angebot an Artemisinin gewährleistet werden.

### Asymmetrische Hydrierung

N. Ortega, S. Urban, B. Beiring,  
F. Glorius\* 1742–1745

- Ruthenium-NHC-katalysierte hoch asymmetrische Hydrierung von Benzofuranen



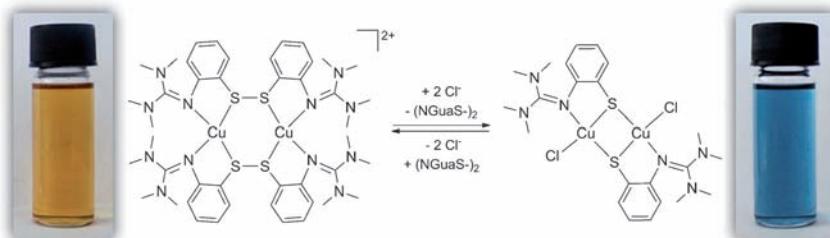
**H<sub>2</sub>-O-T!** Aromatische O-Heterocyclen sind eine anspruchsvolle, aber lohnenswerte Klasse von Substraten in der asymmetrischen Hydrierung (**H<sub>2</sub>**). Ein *in situ* gebildeter Rutheniumkomplex eines chiralen N-heterocyclischen Carbens (NHC)

ermöglicht die effektive, vollkommen regioselektive und hoch asymmetrische Hydrierung von substituierten Benzofuranen bei **RT**, die zur Bildung von wertvollen 2,3-Dihydrobenzofuranen führt.

### Redoxaktive Koordinationsverbindungen

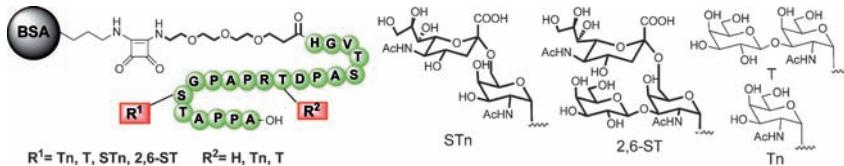
A. Neuba, R. Haase, W. Meyer-Klaucke,  
U. Flörke, G. Henkel\* 1746–1750

- Eine reversible halogeninduzierte Kupfer(I)-Disulfid-Kupfer(II)-Thiolat-Umwandlung



**Verblüffende Umwandlung:** Ein reversibler Disulfid-Thiolat-Umwandlungsprozess in einem zweikernigen Kupferkomplex wird durch Chloridionen induziert.

Als Elektronenquelle und -senke dienen hierbei die koordinierenden Kupferatome, die zwischen den Oxidationsstufen +I und +II hin und her pendeln können.



**Antikörper mit starker Bindung** an MCF-7-Brusttumorzellen wurden in starken Immunantworten von Balb/c-Mäusen gebildet, die mit synthetischen MUC1-Glycopeptiden, die STn- oder 2,6-ST-Antigene

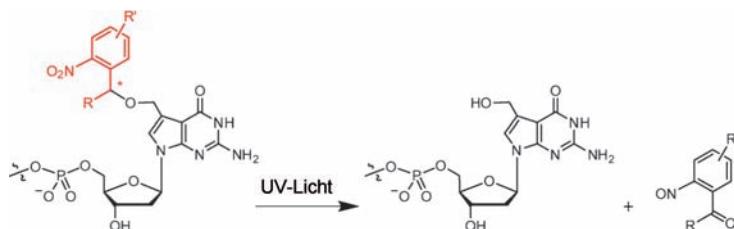
tragen und kovalent an BSA gebunden sind, als synthetischen Vakzinen behandelt wurden. Überwiegend wurden dabei IgG-Istotyp-Antikörper induziert.

## Glycopeptid-Vakzine

H. Cai, Z. H. Huang, L. Shi, Z. Y. Sun,  
Y. F. Zhao, H. Kunz,\*  
Y. M. Li\* 1751–1755



Variation des Glycosylierungsmusters von Vakzinen aus MUC1-Glycopeptiden und Rinderserumalbumin und der Einfluss auf die Immunreaktion



**Ein vollständiger Satz** von 2-Nitrobenzyl-modifizierten reversiblen Terminatoren wurde entwickelt, die unter UV-Bestrahlung natürliche Hydroxymethylnukleotide generieren. Die Kombination aus einer stereospezifischen (*S*)-*tert*-Butylgruppe R an der Benzylposition und einer 5'-OMe-

Gruppe R' am 2-Nitrobenzylring verstärkt die photochemische Spaltung deutlich. Für 7-Desaza-7-hydroxymethyl-2'-desoxyguanosin findet man eine Steigerung um eine Größenordnung gegenüber der Ausgangsverbindung.

## Lightning-Terminatoren

B. P. Stupi, H. Li, J. Wang, W. Wu,  
S. E. Morris, V. A. Litosh, J. Muniz,  
M. N. Hersh,  
M. L. Metzker\* 1756–1759



Stereochemischer Verlauf einer Benzyl-Kohlenstoff-Substitution kombiniert mit Ringmodifikation der 2-Nitrobenzylgruppen als Schlüsselaktoren für schnell spaltende, reversible Terminatoren



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)

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



# Wer? Was? Wo?

## Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähtere 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** 1540–1542

**Stellenanzeigen** 1539

**Vorschau** 1762