



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

A. Elahi, T. Fowowe, D. J. Caruana*

Dynamic Electrochemistry in Flame Plasma Electrolyte

J. Graton,* Z. Wang, A.-M. Brossard, D. G. Monteiro, J.-Y. Questel, B. Linclau*

An Unexpected and Significantly Lower Hydrogen-Bond Donating Capacity of Fluorohydrins Relative to Nonfluorinated Alcohols

T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer, D. A. Plattner, A. Steffani, I. Krossing*

Endlich positiv: $[P_5]^+[Al(OR^f)_4]^-$, das erste Salz eines reinen Phosphor-Kations

J. Quinton, S. Kolodych, M. Chaumonot, V. Bevilacqua, M.-C. Nevers, H. Volland, S. Gabillet, P. Thuéry, C. Créminon, F. Taran*

Reaction Discovery using Sandwich Immunoassay

R. Liu, G. Yuan, C. L. Joe, T. E. Lightburn, K. L. Tan,* D. Wang*

Silicon Nanowires as Photoelectrodes for Carbon Dioxide Fixation

L. M. H. Lai, I. Y. Goon, K. Chuah, M. Lim, F. Braet, R. Amal, J. J. Gooding*

Biochemical Resistor: An Ultrasensitive Biosensor for Small Organic Molecules

F. P. C. Binder, K. Lemme, R. C. Preston, B. Ernst*

Sialyl Lewis^x: A "Pre-organized Water Oligomer"?

W. Chaladaj, M. Corbet, A. Fürstner*

Total Synthesis of Neurymenolide A Based on a Gold-Catalyzed Synthesis of 4-Hydroxy-2-pyrones

H. V. Patten, L. A. Hutton, K. E. Meadows, J. G. Iacobini, D. Battistel, K. McKelvey, A. W. Colburn, M. E. Newton, J. V. Macpherson,* P. R. Unwin*

Electrochemical Mapping Reveals Direct Correlation between Heterogeneous Electron Transfer Kinetics and Local Density of States in Diamond Electrodes

V. Horvath, P. L. Gentili, V. K. Vanag, I. R. Epstein*

Pulse-Coupled Chemical Oscillators with Time Delay



„Wenn ich kein Wissenschaftler wäre, wäre ich Künstler. Meine Lieblingsband ist Coldplay. ...“

Dies und mehr von und über Bert Weckhuysen finden Sie auf Seite 5890–5891.

Autoren-Profil

Bert Weckhuysen _____ 5890–5891



B. M. Weckhuysen



M. Beller



F. Diederich



L. Cederbaum

Nachrichten

Internationaler Katalysepreis:

B. M. Weckhuysen _____ 5892

Prix Gay-Lussac Humboldt:

M. Beller _____ 5892

Ehrendoktorwürden:

F. Diederich und L. Cederbaum _____ 5892

Bücher

Every Molecule Tells a Story

Simon Cotton

rezensiert von H. Hopf _____ 5893

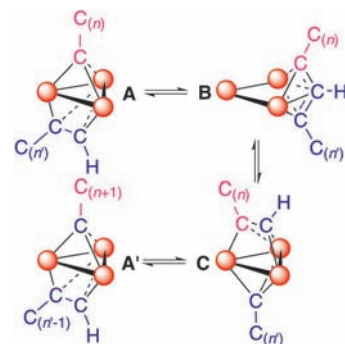
Highlights

Clusterverbindungen

G. Lavigne* — 5894 – 5896

Die hohe Kunst der bimetalischen Aktivierung: Pendeln von Carbenen, Kohlenwasserstoffen und Hydridliganden zwischen Metallzentren

Die selektive Umverteilung von Kohlenwasserstoffketten C_n an einem Polyhydrido-Trirutheniumcyclopentadienylkomplex (siehe Schema; Ru rote Kugeln) umfasst eine wiederholte Sequenz von Fläche-zu-Fläche-Transfers von C-H-Gruppen (**A** zu **C**) über den offenen Cluster **B**, gefolgt von konzertierten Gerüstumlagerungen der beiden Flächen (**C** zu **A'**). Dieser Prozess ist nur einer von mehreren spektakulären Beispielen, die die Leistungsfähigkeit polymetallischer Systeme verdeutlichen.



Essays

Lithiumionen-Batterie

A. Yoshino* — 5898 – 5900

Die Geburt der Lithiumionen-Batterie



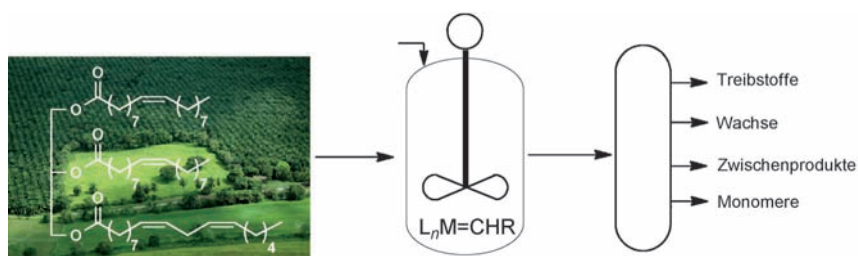
Der Augenblick der Wahrheit: Die Lithiumionen-Batterie ist heute die wichtigste Energiequelle in Mobiltelefonen, Laptops und vielen anderen tragbaren Elektronikgeräten und wird zunehmend auch in Elektrofahrzeugen eingesetzt. Ihre Geburtsstunde indes war ein erfolgreicher Sicherheitstest!

Kurzaufsätze

Nachwachsende Rohstoffe

S. Chikkali, S. Mecking* — 5902 – 5909

Raffination von Pflanzenölen für die Chemie durch Olefinmetathese



Die Anwendungsbreite von Pflanzenölen in der Chemikalienproduktion ist durch moderne katalytische Verfahren erweiterbar. Für eine industrielle Nutzung der Olefinmetathese auf diesem Gebiet sind hoch aktive Katalysatoren nötig, wodurch die Wahl der Metathesereaktion bestimmt

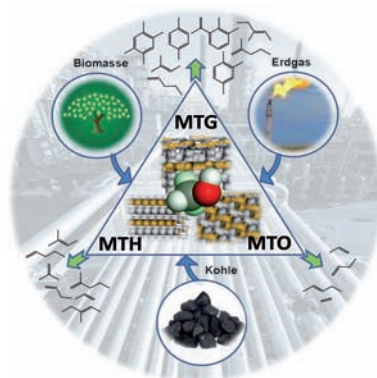
wird. Aus der Mischung verschiedener Fettsäuren in technischen Pflanzenölen resultieren vielfältige Produkte, was das Verfahrensschema beeinflusst und zu neuen Chemikalien und Zwischenprodukten führen kann.

Aufsätze

Heterogene Katalyse

U. Olsbye,* S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud — **5910–5933**

Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffen: Wie Zeolith-Hohlräume und Porengröße die Produktselektivität bestimmen



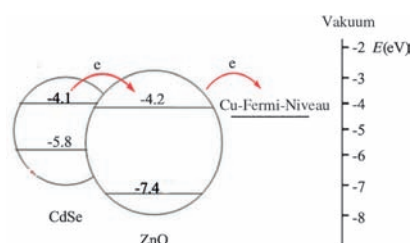
Das aktive Zentrum in der katalytischen Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen wurde als ein hybrides Zentrum identifiziert, bestehend aus einem organischen Molekül in direkter Wechselwirkung mit einem am Zeolithgerüst lokalisierten Brønsted-sauren Proton. Mit zunehmendem Porenvolumen verändern sich die organischen Zwischenstufen von Alkenen über ein Alken/Aren-Gemisch hin zu vorzugsweise Arenen. Die Produktselektivität wird durch die Zusammensetzung des aktiven Zentrums bestimmt.

Zuschriften

Heterogene Katalyse

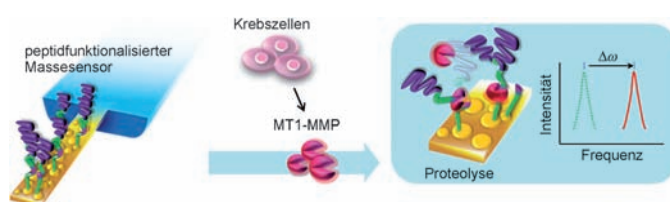
F. Liao, Z. Zeng, C. Eley, Q. Lu, X. Hong,* S. C. E. Tsang* — **5934–5938**

Electronic Modulation of a Copper/Zinc Oxide Catalyst by a Heterojunction for Selective Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol



Methanol aus CO₂: Für die Hydrierung von Kohlendioxid wurde eine deutliche Steigerung der Methanolsekativität beobachtet, wenn die Reaktion durch die Heterokontaktstruktur Cu/stabförmiges ZnO/CdSe katalysiert wurde. Diffusionsreflexions-, Photolumineszenz- und EPR-Spektroskopie zeigten eine deutliche Zunahme der Elektronendichte nach Einbau von CdSe in die Kern-Schale-Morphologie von Cu/stabförmigem ZnO (siehe Bild).

Frontispiz



Biosensoren

G. Lee, K. Eom, J. Park, J. Yang,* S. Haam, Y.-M. Huh, J. K. Ryu, N. H. Kim, J. I. Yook, S. W. Lee, D. S. Yoon,* T. Kwon* — **5939–5943**

Real-Time Quantitative Monitoring of Specific Peptide Cleavage by a Proteinase for Cancer Diagnosis

Gute Schwingungen: Ein resonanter Massensensor, auf dessen Oberfläche Peptide immobilisiert sind, wird in einem Bioassay verwendet, mit dem die proteolytische Aktivität der Membran-Typ-1-Matrix-Metalloproteinase (MT1-MMP)

bestimmt werden kann. Dabei werden Änderungen in der Frequenz des Massensensors gemessen, die nach der spezifischen proteolytischen Spaltung der immobilisierten Zielpeptide durch MT1-MMP auftreten (siehe Bild).

Innen-Rücktitelbild





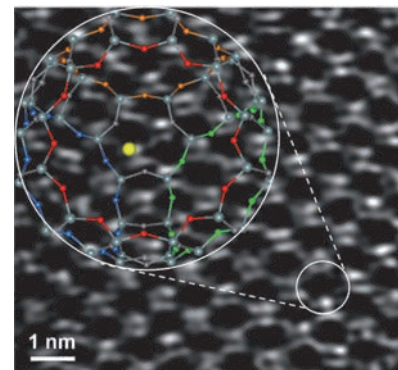
Goldkatalyse

J. Lu, C. Aydin, N. D. Browning,
B. C. Gates* — 5944 – 5948



Imaging Isolated Gold Atom Catalytic
Sites in Zeolite NaY

Goldatomen auf der Spur: Bilder von einkernigen Goldkomplexen auf Zeolith-NaY-Trägermaterialien, die mit aberrationskorrigierter Rasterelektronenmikroskopie erhalten wurden, zeigen bei atomarer Auflösung der Goldatome, wo sich die Goldkomplexe im Zeolithgerüst befinden (siehe Bild), und belegen, dass sie die katalytisch aktiven Spezies für die Oxidation von CO bei 298 K und 1 bar sind.



Rücktitelbild

C-O-Kupplung

C. Tortoreto, T. Achard, W. Zeghida,
M. Austeri, L. Guénée,
J. Lacour* — 5949 – 5953



Enol Acetal Synthesis through Carbenoid
C–H Insertion into Tetrahydrofuran
Catalyzed by CpRu Complexes

Intermolekulare C-O- statt C-C-Bindungs-
bildung gelingt mit $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{PF}_6]$
und Diiminliganden als Katalysatoren der
Zersetzung von α -Diazo- β -ketoestern in

THF, bei der originäre Produkte der
1,3-C-H-Insertion entstehen (siehe
Schema).

Bioorthogonale Klick-Chemie

C. Uttamapinant, A. Tangpeerachaikul,
S. Grecian, S. Clarke, U. Singh, P. Slade,
K. R. Gee, A. Y. Ting* — 5954 – 5958



Fast, Cell-Compatible Click Chemistry with
Copper-Chelating Azides for Biomolecular
Labeling

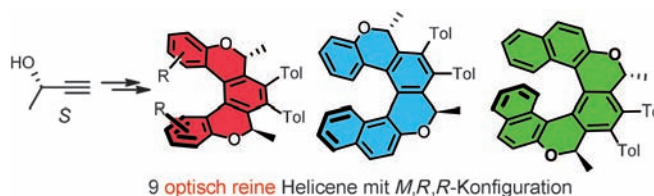


Kupfer-chelatisierende Azide reagieren
unter biokompatiblen Bedingungen sehr
viel schneller in Klick-Reaktionen (CuAAC)
als nichtchelatisierende Azide. Damit
gelingt es, Proteine an der Oberfläche
lebender Zellen mit nur 10–40 μM $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$

ortsspezifisch zu markieren (siehe
Schema). Auch die Empfindlichkeit für
den CuAAC-basierten Nachweis Alkin-
modifizierter Proteine und RNA wird
gesteigert.

Heterohelicene

J. Žádný, A. Jančařík, A. Andronova,
M. Šámal, J. Vacek Chocholoušová,*
J. Vacek, R. Pohl, D. Šaman, I. Císařová,
I. G. Stará,* I. Starý* — 5959 – 5963



9 optisch reine Helicene mit M,R,R-Konfiguration



A General Approach to Optically Pure
[5]-, [6]-, and [7]Heterohelicenes

Vorhersagbare Windungen: Eine allge-
meine Synthesemethode nutzt die Co-
oder Ni⁰-katalysierte diastereoselektive
[2+2+2]-Cycloisomerisierung zentro-
chiraler Triine zum Aufbau von optisch

reinen [5]-, [6]- und [7]Heterohelicenen mit
zwei 2H-Pyran-Ringen. Die Konfiguration
der Helicene kann vorhergesagt werden
und hängt weder von ihrer Länge noch
von funktionellen Gruppen ab.

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte Fest-Symposium

GDCh
125 JAHRE Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Dienstag, den 12. März 2013

Henry-Ford-Bau / FU Berlin*

Redner



Carolyn R.
Bertozzi



François
Diederich



Alois
Fürstner



Roald Hoffmann
(Nobelpreis 1981)



Susumu
Kitagawa



Jean-Marie Lehn
(Nobelpreis 1987)



E.W. „Bert“
Meijer



Frank
Schirrmacher
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert
Schlögl



George M.
Whitesides



Ahmed Zewail
(Nobelpreis 1999)

Weitere Informationen:



angewandte.org/symposium



* Die Chemiedozententagung 2013 findet am 11. und 13. März 2013 an gleicher Stelle statt.



WILEY-VCH



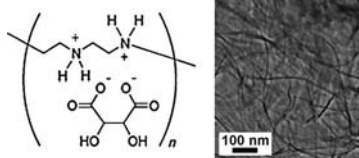
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Chirales Siliciumdioxid

H. Matsukizono, R.-H. Jin* - 5964 – 5967



High-Temperature-Resistant Chiral Silica Generated on Chiral Crystalline Templates at Neutral pH and Ambient Conditions



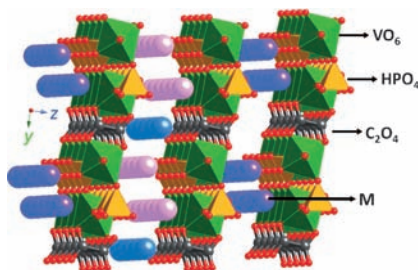
Kristalline und chirale supramolekulare Komplexe aus linearem Polyethylenimin und D- oder L-Weinsäure dienen als Template für nanofaserförmiges chirales Siliciumdioxid, das bemerkenswerte chiroptische Eigenschaften zeigt und auch beim Sintern bei sehr hohen Temperaturen chiral bleibt. Achirale Moleküle und Goldnanopartikel, die an das chirale Siliciumdioxid gebunden sind, werden durch die induzierte Chiralität CD-spektroskopisch aktiv.

Kathodenmaterialien

M. Nagarathinam, K. Saravanan, E. J. H. Phua, M. V. Reddy,* B. V. R. Chowdari, J. J. Vittal* - 5968 – 5972



Redox-Active Metal-Centered Oxalato Phosphate Open Framework Cathode Materials for Lithium Ion Batteries



Hybride aus Metall-organischen Gerüsten und Phosphaten mit offener Gerüststruktur, z. B. $K_{2.5}[(VO)_2(HPO_4)_{1.5}(PO_4)_{0.5}-(C_2O_4)]$ (siehe Schema) werden als Kathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien untersucht. Die Materialien verfügen über redoxaktive Metallzentren, zweidimensionale Migrationspfade in der *ab*-Ebene und Hohlräume entlang der *c*-Achse, was die schnelle Insertion und Extraktion von Alkalimetallionen ermöglicht.

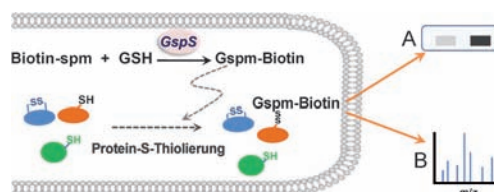
Proteomik



B.-Y. Chiang, C.-C. Chou, F.-T. Hsieh, S. Gao, J. C.-Y. Lin, S.-H. Lin, T.-C. Chen, K.-H. Khoo,* C.-H. Lin* - 5973 – 5977



In Vivo Tagging and Characterization of S-Glutathionylated Proteins by a Chemoenzymatic Method



Glutathionylspermidin-Synthetase (GspS) wurde in menschliche Zellen eingebracht, um endogenes Glutathion (GSH) mit Biotinylspermin (Biotin-spm) für die Identifizierung von S-thiolierten Proteinen zu markieren. Die Proteine mit Gspm-

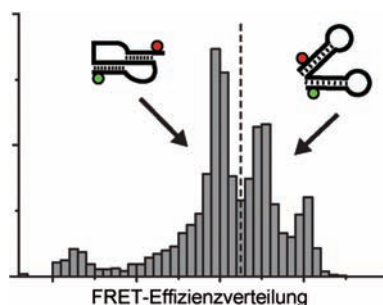
biotin können mit einem Immunblot nachgewiesen werden (A). Eine Anreicherung mithilfe des Biotin-Markers ermöglicht eine massenspektrometrische Proteomanalyse (B) zur ortsspezifischen Identifikation von Glutathionierungen.

RNA-Faltung

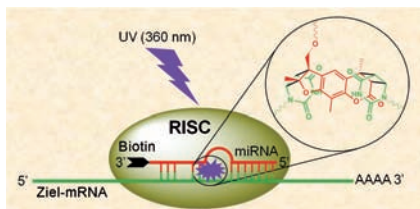
M. Hengesbach, N.-K. Kim, J. Feigon, M. D. Stone* - 5978 – 5981



Single-Molecule FRET Reveals the Folding Dynamics of the Human Telomerase RNA Pseudoknot Domain



Einfach unterscheiden lassen sich korrekt (links im Bild) und fehlerhaft gefaltete Strukturen der menschlichen Telomerase-RNA (rechts) mithilfe einer Einzelmolekül-FRET-Studie. Aus der Analyse der Einflüsse unterschiedlicher Mutationen ergab sich, dass Basenpaarung, Triplexbildung und Mg^{2+} -Bindung synergistisch beim Falten der Pseudoknotenstruktur in ein funktionelles hTR-Konstrukt zusammenwirken.

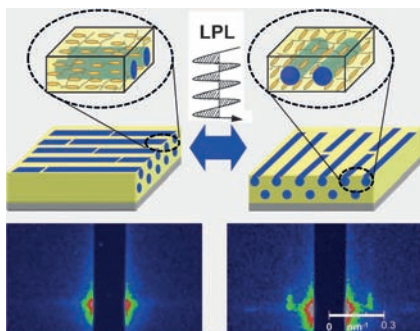


Mikro-RNAs (miRNAs) sind nichtcodierende kleine RNAs aus ungefähr 21 Nucleotiden; sie bilden RNA-induzierte Stummschaltungskomplexe (RISCs), die die Expressierung einer Ziel-mRNA unterdrücken. Eine bedienerfreundliche Methode namens miRNA-Ziel-RNA-Affinitätsreinigung (miR-TRAP) identifiziert direkt in vivo die Ziele der miRNA und könnte bei der Suche nach solchen Zielen in Krankheitsmodellen unter physiologischen Bedingungen hilfreich sein.

Identifizierung von Mikro-RNA-Zielen

H. Baigude, Ahsanullah, Z. Li, Y. Zhou, T. M. Rana* 5982 – 5985

miR-TRAP: A Benchtop Chemical Biology Strategy to Identify microRNA Targets



Linear polarisiertes Licht (LPL) verursacht zeitaufösenden Messungen der Synchrotron-Röntgenstreuung zufolge eine Reorientierung phasengetrennter mesoskopischer amorpher Zylinder in einer licht-responsiven Flüssigkristall(LC)-Matrixdomäne eines Diblockcopolymers (siehe Schema). Dabei kommt es zu kooperativen und synchronen Bewegungen der LC-Schicht (auf Molekülebene) und der Polymerdomänen (auf mesoskopischer Ebene).

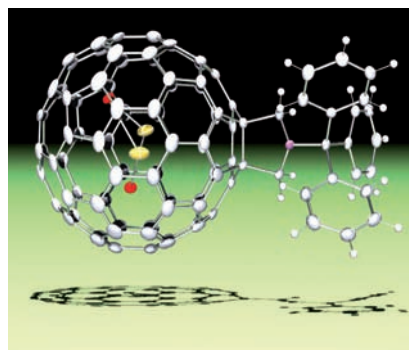
Photoresponsive Polymere

S. Nagano,* Y. Koizuka, T. Murase, M. Sano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, T. Seki* 5986 – 5990

Synergy Effect on Morphology Switching: Real-Time Observation of Photo-Orientation of Microphase Separation in a Block Copolymer



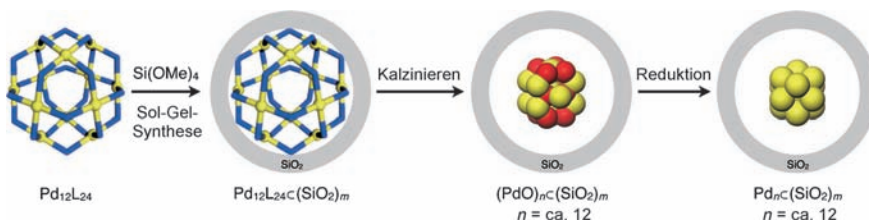
Es ist ein Carbide! Die lange als $\text{Sc}_2@C_{2v}(17)-C_{84}$ formulierte Verbindung ist tatsächlich $\text{Sc}_2C_2@C_{2v}(9)-C_{82}$. Ihre chemischen Eigenschaften wurden durch Umsetzung mit einem 1,3-dipolaren Reagens untersucht. Durch Röntgenbeugung wurde für das Hauptaddukt (siehe Bild) eine geschlossene [5,6]-Struktur ermittelt. Das Additionsmuster lässt sich mithilfe der Grenzorbitaltheorie plausibel erklären.



Carbidfullerene

X. Lu, K. Nakajima, Y. Iiduka, H. Nikawa, T. Tsuchiya, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase,* T. Akasaka* 5991 – 5994

The Long-Believed $\text{Sc}_2@C_{2v}(17)-C_{84}$ is Actually $\text{Sc}_2C_2@C_{2v}(9)-C_{82}$: Unambiguous Structure Assignment and Chemical Functionalization



Ein sphärischer $\text{Pd}_{12}\text{L}_{24}$ -Komplex dient als Templat bei der Synthese von hohlen Siliciumdioxidnanopartikeln, die Metallcluster mit definierter Atomzahl n in ihrem Inneren enthalten. Der einge-

geschlossene $\text{Pd}_{12}\text{L}_{24}$ -Komplex wird in der schützenden Siliciumdioxidhülle zunächst in einen $(\text{PdO})_n$ -Oxidcluster umgewandelt und anschließend zum Pd_n -Metallcluster reduziert.

Metallcluster

K. Takao, K. Suzuki, T. Ichijo, S. Sato, H. Asakura, K. Teramura, K. Kato, T. Ohba, T. Morita, M. Fujita* 5995 – 5998

Incarceration of $(\text{PdO})_n$ and Pd_n Clusters by Cage-Templated Synthesis of Hollow Silica Nanoparticles

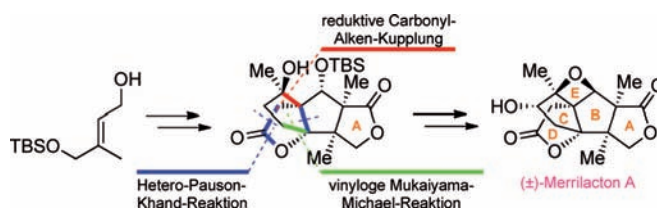


Naturstoffsynthese

J. Chen, P. Gao, F. Yu, Y. Yang, S. Zhu,
H. Zhai* — 5999 – 6001



Total Synthesis of (±)-Merrilactone A



Eine effiziente Totalsynthese von (±)-Merrilacton A umfasst folgende Schlüsselschritte: 1) eine Johnson-Claisen-Umlagerung mit anschließender Entschützung und Lactonisierung zum Aufbau des A-Rings, 2) eine intramoleku-

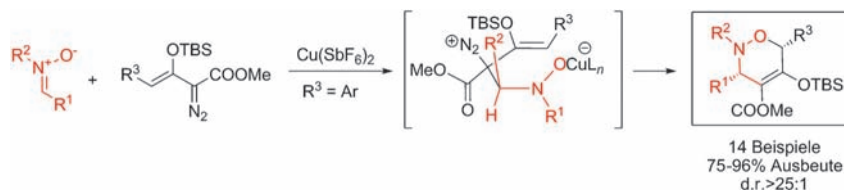
lare Hetero-Pauson-Khand-Reaktion zum Aufbau der B- und D-Ringe und 3) eine vinylloger Mukaiyama-Michael-Reaktion und reduktive Carbonyl-Alken-Kupplung zum Aufbau des C-Rings.

Synthesemethoden

Y. Qian, X. Xu, X. Wang, P. J. Zavalij,
W. Hu, M. P. Doyle* — 6002 – 6005



Rhodium(II)- and Copper(II)-Catalyzed Reactions of Enol Diazoacetates with Nitrones: Metal Carbene versus Lewis Acid Directed Pathways



Alternative Katalyse: Kupfer(II)-hexafluorantimonat katalysiert die formale [3+3]-Cycloaddition von Lewis-Säure-aktivierten Nitronen mit Vinyl diazoacetaten, die 3,6-Dihydro-1,2-oxazine in bis zu 96% Aus-

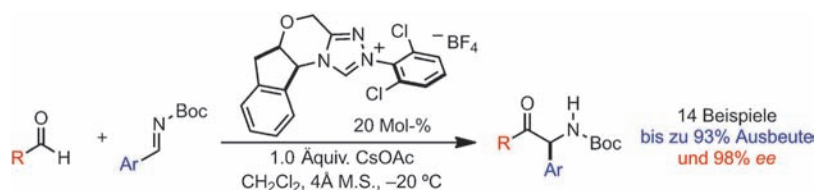
beute und mit Diastereoselektivitäten über 25:1 ergibt (siehe Schema). Dieser Prozess bildet eine Alternative zu dem Rhodium(II)-katalysierten Metallcarben-Reaktionsweg.

Synthesemethoden

D. A. DiRocco, T. Rovis* — 6006 – 6008



Catalytic Asymmetric Cross-Aza-Benzoin Reactions of Aliphatic Aldehydes with N-Boc-Protected Imines



Über Kreuz: Ein Katalysatorsystem wurde entwickelt, das die direkte asymmetrische Kupplung aliphatischer Aldehyde mit N-Boc-geschützten Iminen in einer gekreuzten Aza-Benzoin-Reaktion ermöglicht (siehe Schema, Boc = *tert*-Butoxycar-

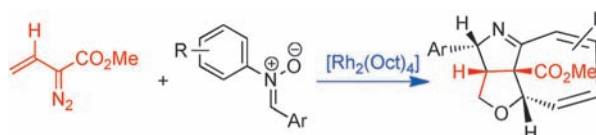
bonyl). Der aktive Katalysator reagiert schnell mit dem Imin, die Anwesenheit einer Säure als Kokatalysator erhält jedoch die Reversibilität der Reaktion und führt zur Regeneration des Katalysators.

Kaskadenreaktionen

X. Wang, Q. M. Abrahams, P. Y. Zavalij,
M. P. Doyle* — 6009 – 6012

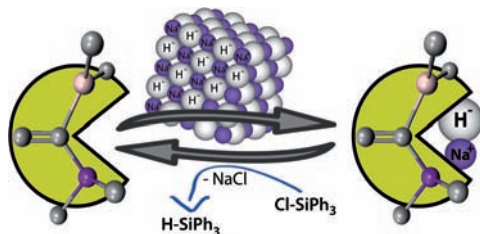


Highly Regio- and Stereoselective Dirhodium Vinylcarbene Induced Nitron Cycloaddition with Subsequent Cascade Carbenoid Aromatic Cycloaddition/N-O Cleavage and Rearrangement



Ein ungewöhnlicher Kaskadenprozess führt zu einer selektiven Rhodium(II)-katalysierten Synthese von tricyclischen Heterocyclen. Die Kaskade besteht aus einer Metallcarben-induzierten [3+2]-

Cycloaddition, einer Buchner-Reaktion und einer [1,7]-Sauerstoffwanderung mit N-O-Spaltung (siehe Schema). Die Produkte werden mit bemerkenswerter Spezifität gebildet.



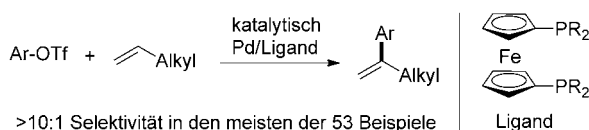
Hilfreiche Frustration: Das frustrierte geminale Phosphor-Aluminium-Lewis-Paar (Mes₂P)(tBu₂Al)C≡C(H)Ph (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) bildet stabile Addukte mit Alkalimetallhydriden (LiH, NaH, KH). Die erhöhte Reaktivität dieser molekularen

Hydridkomplexe zeigt sich bei der katalytischen Umwandlung von Chlortriphenylsilan in das entsprechende Hydrid, die über einen S_N2-f@Si-Vorderseitenangriff verläuft.

Hydridaktivierung

C. Appelt, J. C. Slootweg,*
K. Lammertsma, W. Uhl* — 6013 – 6016

A Phosphorus/Aluminum-Based Frustrated Lewis Pair as an Ion Pair Receptor: Alkali Metal Hydride Adducts and Phase-Transfer Catalysis



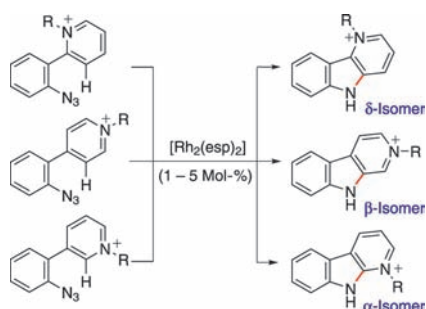
Neuer Ligand für alte Reaktion: Die Titelreaktion von Aryltriflaten mit aliphatischen Olefinen führt mit hoher Selektivität zur Substitution an der internen Position. Das Verhältnis des gewünschten Isomers (siehe Schema) zur Summe der anderen

Isomere ist größer als 10:1. Entscheidend ist der verwendete Ferrocen-Bisphosphan-Ligand (R = 1-Naphthyl). Der Reaktionsmaßstab kann vergrößert werden, und die ungewünschten Isomere können chromatographisch abgetrennt werden.

Heck-Reaktion

L. Qin, X. Ren, Y. Lu, Y. Li,
J. Zhou* — 6017 – 6021

Intermolecular Mizoroki–Heck Reaction of Aliphatic Olefins with High Selectivity for Substitution at the Internal Position



Zugang zu allen Isomeren: α -, β - und δ -Carboliniumionen sind mit einem Rhodium(II)-carboxylat als Katalysator zugänglich (siehe Schema). Die Carboliniumionen können leicht zu Tryptolinen reduziert oder zu Pyridoindolen deprotoniert werden. Diese Rh^{II}-katalysierte C-H-Aminierung wurde zur Synthese von (\pm)-Horsfilin und Neocryptolepin genutzt. esp = $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetramethyl-1,3-benzoldipropionat.

Synthesemethoden

A. L. Pumphrey, H. Dong,
T. G. Driver* — 6022 – 6025

Rh^{II}-Catalyzed Synthesis of α -, β -, or δ -Carbolines from Aryl Azides



Das elektrophile [Ph₃PAu]NTf₂ reagiert mit Boronsäuren unter Bildung stabiler geminal diaurierter Komplexe (siehe Beispiel; gelb Au, orange P, blau C), die spektroskopisch und in einigen Fällen kristallographisch charakterisiert wurden. Geminal diaurierte Arene sind mutmaßliche Zwischenstufen in Gold(I)-Katalysen und Analoga der Wheland-Intermediate in elektrophilen aromatischen Substitutionen.

Gold-Aryl-Komplexe

J. E. Heckler, M. Zeller, A. D. Hunter,
T. G. Gray* — 6026 – 6030

Geminally Diaurated Gold(I) Aryls from Boronic Acids

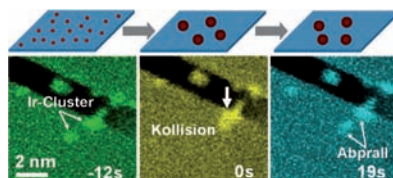


Sinterfeste Katalysatoren

C. Aydin, J. Lu, N. D. Browning,
B. C. Gates* — 6031 – 6036



A „Smart“ Catalyst: Sinter-Resistant
Supported Iridium Clusters Visualized
with Electron Microscopy



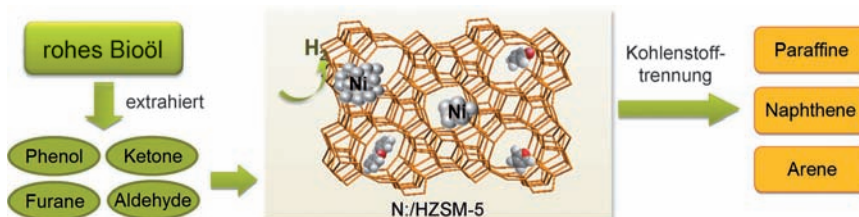
Wie Billardkugeln: Elektronenmikrosko-
pische Untersuchungen an trägerfixierten
Iridium-Nanoclustern im atomaren
Bereich zeigen, dass die Nanocluster
Aggregate bilden, bis ein kritischer
Durchmesser von ungefähr 1 nm erreicht
wird, ohne danach weiter zu aggregieren
(siehe Bild). Die Beobachtungen zeigen
das Potenzial dieses Katalysators, der
stabile Cluster bildet und eine nahezu
optimale katalytische Aktivität hat.

Biokraftstoffe

C. Zhao, J. A. Lercher* — 6037 – 6042



Upgrading Pyrolysis Oil over Ni/HZSM-5
by Cascade Reactions



Titelbild

Bio-basierte Kohlenwasserstoffe: Mit
einem aktiven, selektiven und stabilen
Katalysator (Ni auf dem Zeolith HZSM-5
als Träger) lassen sich – in einer Kaskade
aus Hydrierungen, Hydrolysen, Dehydrie-
rungen und Dehydroaromatisierungen –

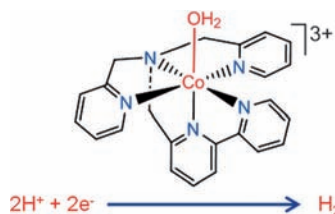
verschiedenste C-O- und C=O-Bindungen
in mit *n*-Hexan extrahiertem Pyrolyseöl in
Kohlenwasserstoffe überführen. Unter
milden Bedingungen wurden so in Wasser
die Benzinkohlenwasserstoffe C₅–C₉
erhalten.

Wasserstoffherzeugung

W. M. Singh, T. Baine, S. Kudo, S. Tian,
X. A. N. Ma, H. Zhou, N. J. DeYonker,
T. C. Pham, J. C. Bollinger, D. L. Baker,
B. Yan, C. E. Webster,*
X. Zhao* — 6043 – 6046



Electrocatalytic and Photocatalytic
Hydrogen Production in Aqueous
Solution by a Molecular Cobalt Complex



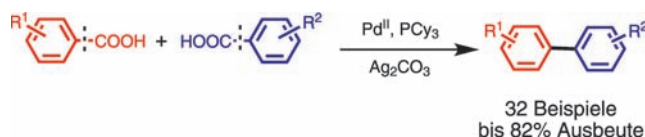
Ein einkerniger Cobalt-Komplex mit einem
neuartigen fünfzähligen Liganden (siehe
Bild) katalysiert die Entwicklung von
Wasserstoff in ausschließlich wässriger
Lösung. Der Komplex könnte als Elektro-
sowie als Photokatalysator zur effizienten
Bildung von Wasserstoff verwendet
werden.

Kreuzkupplungen

P. Hu, Y. Shang, W. Su* — 6047 – 6051



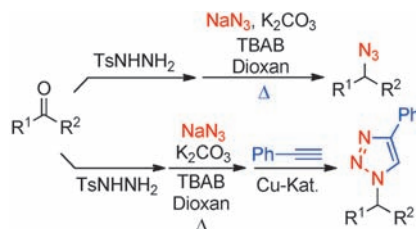
A General Pd-Catalyzed Decarboxylative
Cross-Coupling Reaction between Aryl
Carboxylic Acids: Synthesis of Biaryl
Compounds



Säure trifft Säure: Bei der hier vorgestell-
ten Synthese von Biarylen durch decarbo-
xylierende Kreuzkupplung von (Hetero)-
arencarbonsäuren (siehe Schema)
können elektronisch ähnliche ebenso wie

unterschiedliche Arenicarbonsäuren mit-
einander gekuppelt werden. Die Substrate
können Nitro-, Cyan-, Fluor-, Chlor-,
Brom-, Trifluormethyl- oder Methoxysub-
stituenten tragen.

Einfach und direkt: Aldehyde und Ketone können durch reduktive Kupplung der entsprechenden Tosylhydrazone in Alkylazide überführt werden. Dieser Prozess läuft in Gegenwart von K_2CO_3 , Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) und NaN_3 ab (oben im Schema). Mit dieser Methode und einer anschließenden kupferkatalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition gelingt die direkte Überführung von Carbonylverbindungen in Triazole (unten).



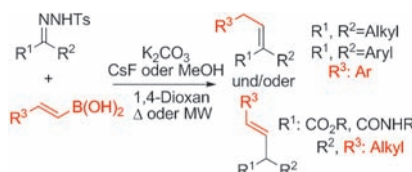
Synthesemethoden

J. Barluenga,* M. Tomás-Gamasa, C. Valdés* 6052 – 6054

Reductive Azidation of Carbonyl Compounds via Tosylhydrazone Intermediates Using Sodium Azide



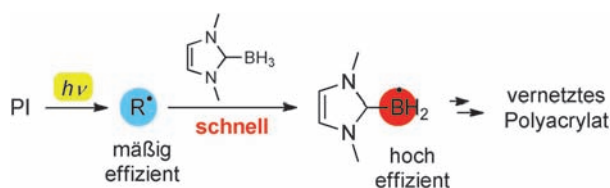
Der Partner entscheidet: Die reduktive Kreuzkupplung von Alkenylboronsäuren mit Tosylhydrazonen gelingt unter milden Bedingungen ohne Metallkatalysator und verläuft somit nach Art einer Olefinierung (siehe Schema). Die Stellung der Doppelbindung im Produkt wird durch die Struktur des Kupplungspartners bestimmt.



Synthesemethoden

M. C. Pérez-Aguilar, C. Valdés* 6055 – 6059

Olefination of Carbonyl Compounds through Reductive Coupling of Alkenylboronic Acids and Tosylhydrazones



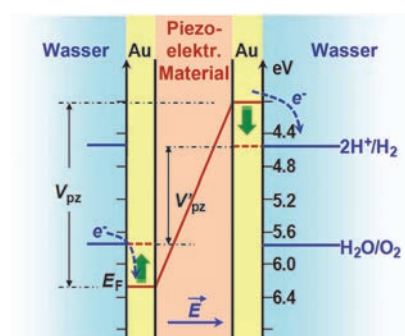
Starthilfe: Die Effizienz von Typ-I-Photoinitiatoren in der radikalischen Acrylatpolymerisation wird durch den Zusatz von NHC-Boranen deutlich erhöht. Ein Wasserstoffatomtransfer auf die zunächst

gebildeten Radikale R^\bullet (siehe Schema) erzeugt stark nucleophile NHC-Boryl-Radikale, die besser für den anschließenden Initiationsprozess durch Reaktion mit dem Monomer geeignet sind.

Photochemische Polymerisation

J. Lalevée,* S. Telitel, M. A. Tehfe, J. P. Fouassier, D. P. Curran, E. Lacôte* 6060 – 6063

N-Heterocyclic Carbene Boranes Accelerate Type I Radical Photopolymerizations and Overcome Oxygen Inhibition



Die Piezokatalyse nutzt Piezopotentiale zur Veränderung der Energetik von Ladungsträgern (siehe Bild), sodass die direkte Verstärkung oder Unterdrückung elektrochemischer Reaktionen an der Grenzschicht von piezoelektrischen Materialien und Lösungen ermöglicht werden. Solch eine direkte Umwandlung von mechanischer in chemische Energie wird am Beispiel der durch das Spannen eines piezoelektrischen Materials in wässriger Lösung ausgelösten elektrochemischen H_2 -Entwicklung gezeigt.

Piezokatalyse

M. B. Starr, J. Shi, X. D. Wang* 6064 – 6068

Piezopotential-Driven Redox Reactions at the Surface of Piezoelectric Materials

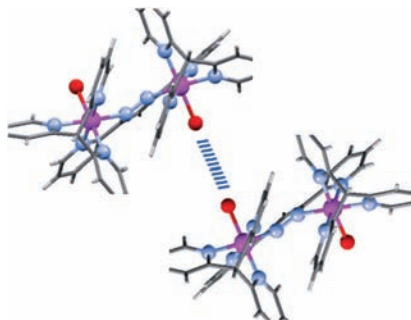


Wasseroxidation

S. Maji, L. Vigara, F. Cottone,
F. Bozoglian, J. Benet-Buchholz,
A. Llobet* 6069–6072



Ligand Geometry Directs O–O Bond-
Formation Pathway in Ruthenium-Based
Water Oxidation Catalyst



Nimm zwei: Ein zweikerniger Ru-OH₂-Komplex (siehe Bild: O rot, N hellblau, Ru rosa) katalysiert die Oxidation von Wasser. Strukturanalysen sowie kinetische Studien und Reaktivitätstests belegen, dass die entscheidende O-O-Bindungs-bildung über einen bimolekularen 12M-Mechanismus erfolgt. Dieser bimolekulare Prozess wurde erstmals mit ¹⁸O-Markierungsexperimenten verfolgt.

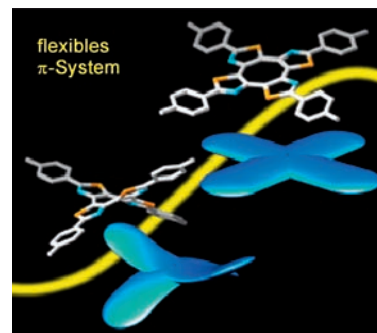
Cyclooctatetraen

K. Mouri, S. Saito,
S. Yamaguchi* 6073–6077



Highly Flexible π -Expanded
Cyclooctatetraenes: Cyclic Thiazole
Tetramers with Head-to-Tail Connection

Schneller Wechsel: In cyclischen Thiazol-tetrameren, die flexiblen Cyclooctatetraenen mit erweitertem π -System entsprechen (siehe Bild), führen die Kopf-Schwanz-angeordneten Thiazolringe zu einer ausgeprägten columnaren Stapelung der leicht sattelförmigen π -konjugierten Moleküle, zu einer ungewöhnlich niedrigen Inversionsbarriere von 6.8 kcal mol⁻¹ und bei Reduktion zur vollständigen Planarisierung zu einem aromatischen Ringsystem.



DOI: 10.1002/ange.201203208

Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

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

In einem Beitrag über „25 Jahre Arzneimittel-Synthese“ identifiziert Arthur Eichengrün, damals der Vorsitzende der medizinisch-pharmazeutischen Fachgruppe des Vereins deutscher Chemiker, die Herstellung des fiebersenkenden Schmerzmittels Phenacetin durch Bayer im Jahr 1887 als den Ursprung dieses Fachgebiets. Bei allen bisherigen Erfolgen weist Eichengrün aber auch auf Probleme hin, die aus allzu hastiger Vermarktung und Nachahmung entstehen, und im Resümee muss er schließlich zugeben, dass man dem „größten Feind der Menschheit, den Infektionskrankheiten, [...] noch fast wehrlos gegenüber[steht]“. Der Vortragende wusste wohl, wovon er sprach, hatte er sich doch just bei Bayer durch den Aufbau der pharmazeutischen Forschung um die Jahrhundertwende einen Namen gemacht.

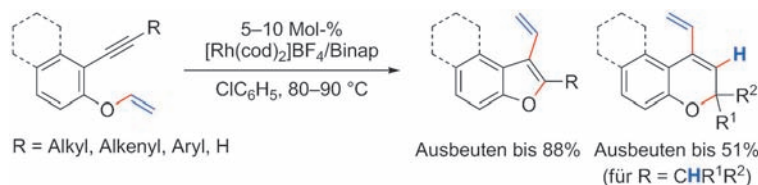
Mehr Informationen über Eichengrün liefert ein Essay von E. Vaupel (*Angew. Chem.* **2005**, 117, 3408–3419).

Lesen Sie mehr in Heft 23/1912

Wer kauft schon gerne eine Katze im Sack? Niemand, und schon gar nicht ein Geschäftsmann, der beispielsweise eine Metallhütte betreibt. Kommt eine große Rohstoffladung an, so muss natürlich vorrangig die Reinheit derselben überprüft werden – und zu diesem Zweck nimmt man eine Probe. Aber: „Eine allgemein gültige Vorschrift für die Probenahme lässt sich nicht geben“, wie die Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins deutscher Chemiker zugeben

muss. Kein Grund zu verzweifeln, denn eben diese Fachgruppe hat unter Führung von Prof. Dr. W. Fresenius in Heft 24 einige Vorschläge zusammengetragen, wie die Probenahme bei unterschiedlichen Materialien im Einzelfall erfolgen sollte. Der Schwerpunkt liegt zwar auf Metallerzen, wo der Prozess durch unterschiedliche Zerteilungsgrade und Stückgrößen besonders knifflig wird. Aber auch Dünger und Tierknochen (als Phosphatquelle) sowie Weißblech in Form gebrauchter Konservendbüchsen werden diskutiert – „Der Grüne Punkt“ lässt grüßen.

Lesen Sie mehr in Heft 24/1912



Ein kationischer Rhodium(I)-Binap-Komplex katalysiert die intramolekulare Cyclisierung von Naphthol- oder Phenol-verknüpften 1,6-Eninen zu Vinyl-naphtho- oder Vinylbenzofuranen und Vinyl-naphtho- oder Vinylbenzopyranen

unter Bruch und erneuter Bildung von C(sp²)-O-Bindungen. Mechanistischen Studien zufolge kommt es dabei zu einer β -Sauerstoff-Eliminierung aus intermediären kationischen Rhodacyclen.

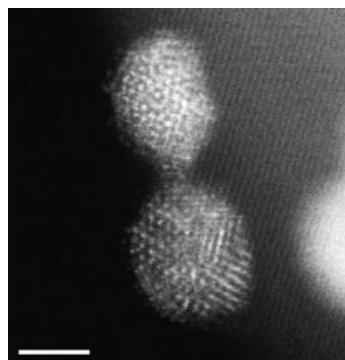
Organometallkatalyse

N. Sakiyama, K. Noguchi,
K. Tanaka* ————— 6078 – 6082

Rhodium-Catalyzed Intramolecular Cyclization of Naphthol- or Phenol-Linked 1,6-Enynes Through the Cleavage and Formation of sp² C–O Bonds



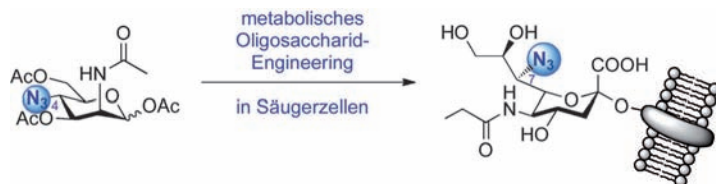
Radikale spielen eine Rolle: Au-Pd-Nanopartikel mit einer mittleren Größe von 3–4 nm auf einem TiO₂-Träger (siehe Bild; Skalierung 2 nm) zeigen hohe Aktivität in der selektiven Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit *tert*-Butylhydroperoxid als Oxidationsmittel. Die trägerfixierten Nanopartikel stabilisieren oberflächengebundene Radikale.



Heterogene Katalyse

M. I. bin Saiman, G. L. Brett,
R. Tiruvalam, M. M. Forde, K. Sharples,
A. Thetford, R. L. Jenkins, N. Dimitratos,
J. A. Lopez-Sanchez, D. M. Murphy,
D. Bethell, D. J. Willock, S. H. Taylor,
D. W. Knight, C. J. Kiely,
G. J. Hutchings* ————— 6083 – 6087

Involvement of Surface-Bound Radicals in the Oxidation of Toluene Using Supported Au-Pd Nanoparticles



Eine neue Sialinsäure in der Familie! Ein biosynthetischer Ansatz eröffnet den Weg zu früher nicht zugänglichen C7-Modifikationen von Sialinsäuren in lebenden Zellen. Dies wurde durch metabolischen Einbau von synthetischem N-Acetyl-4-

azido-4-desoxymannosamin in Glykane von Säugetierzellen und Zebrafischlarven unter Erhaltung der bioorthogonalen Funktionalität der Azidogruppe für die Markierung mit biophysikalischen Sonden verwirklicht.

Sialinsäure-Engineering

H. Möller, V. Böhrsch, J. Bentrop,
J. Bender, S. Hinderlich,*
C. P. R. Hackenberger* — 6088 – 6092

Glycan-spezifisches metabolisches Oligosaccharid-Engineering von C7-substituierten Sialinsäuren



Innentitelbild



„Doping“-Effekt: Der heteronukleare Oxidcluster YAlO₃⁺ schließt eine Lücke zwischen den zwei homonuklearen Clustern, da er in der Reaktion mit Methan bei Raumtemperatur eine höhere Reaktivität als Y₂O₃⁺ und eine bessere Selektivität als Al₂O₃⁺ aufweist (siehe Schema).

Methanaktivierung

J.-B. Ma, Z.-C. Wang, M. Schlangen,*
S.-G. He,* H. Schwarz* — 6093 – 6096

Zur Reaktion von YAlO₃⁺ mit Methan bei Raumtemperatur: Dotierung macht Y₂O₃⁺ reaktiver und Al₂O₃⁺ selektiver

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 _____ 5886–5888

Vorschau _____ 6118

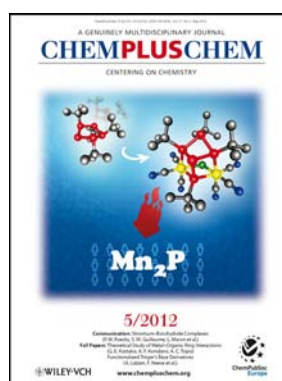
Weitere Informationen zu:



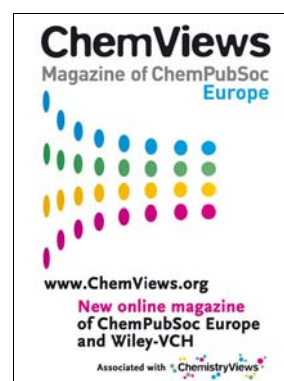
www.chemasianj.org



www.chemcatcher.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org