



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: $[P_9]^+[Al(OR^F)_4]^-$, das erste Salz eines reinen
Phosphor-Kations**

J. Quinton, S. Kolodych, M. Chaumonet, V. Bevilacqua,
M.-C. Nevers, H. Volland, S. Gabillet, P. Thuéry, C. Crémion,
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-pyrone**

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

Autoren-Profile



„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.

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

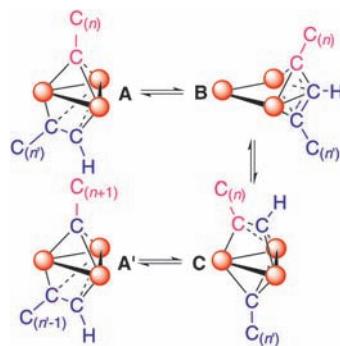
Highlights

Clusterverbindungen

G. Lavigne* **5894–5896**

Die hohe Kunst der bimetalлических 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



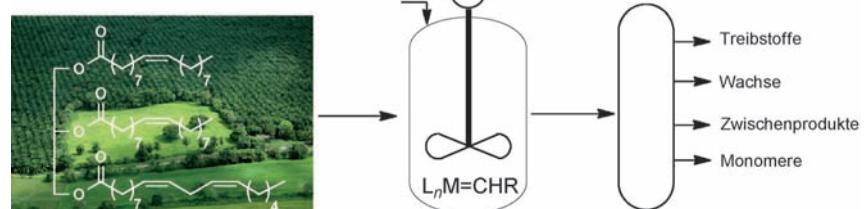
Der Augenblick der Wahrheit: Die Lithiumionen-Batterie ist heute die wichtigste Energiequelle in Mobiltelefonen, Laptops und vielen anderen tragbaren Elektronikgeräten und wird zunehmend auch in Elektrofahrzeugen eingesetzt. Ihre Geburtsstunde indes war ein erfolgreicher Sicherheitstest!

Kurzaufsätze

Nachwachsende Rohstoffe

S. Chikkali, S. Mecking* **5902–5903**

Raffination von Pflanzenölen für die Chemie durch Olefinmetathese

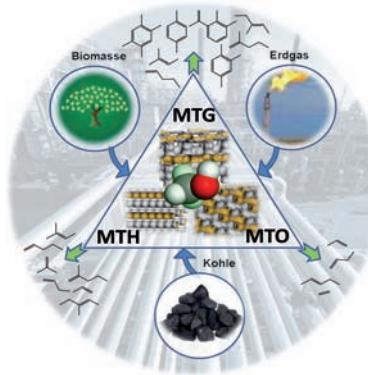


Die Anwendungsbreite von Pflanzenölen in der Chemikalienproduktion ist durch moderne katalytische Verfahren erweiterbar. Für eine industrielle Nutzung der Olefinmetathese auf diesem Gebiet sind hoch aktive Katalysatoren nötig, wodurch die Wahl der Metathesereaktion bestimmt

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

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.

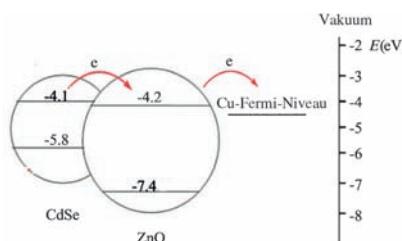
**Heterogene Katalyse**

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

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

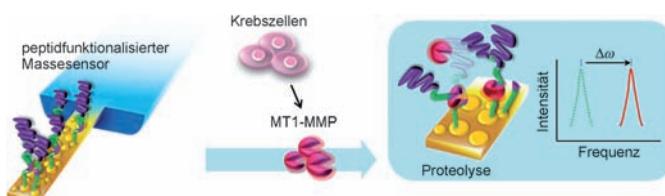
Zuschriften

Methanol aus CO₂: Für die Hydrierung von Kohlendioxid wurde eine deutliche Steigerung der Methanolselektivität 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).

**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

Frontispiz

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).

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).

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

Innen-Rücktitelbild



Goldkatalyse

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

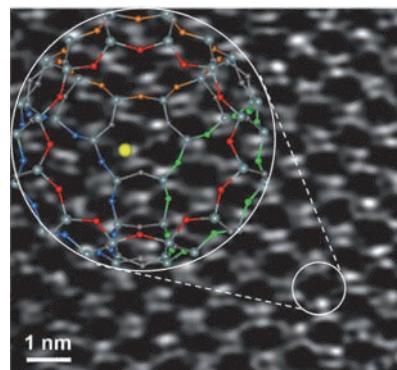


Imaging Isolated Gold Atom Catalytic Sites in Zeolite NaY



Rücktitelbild

Goldatome 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.



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-Bindungsbildung gelingt mit $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{[PF}_6]$ und Diiminliganden als Katalysatoren der Zersetzung von α -Diao- β -ketoestern in

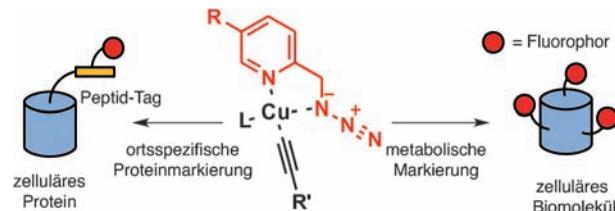
THF, bei der originäre Produkte der 1,3-C–H-Insertion entstehen (siehe Schema).

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 $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$

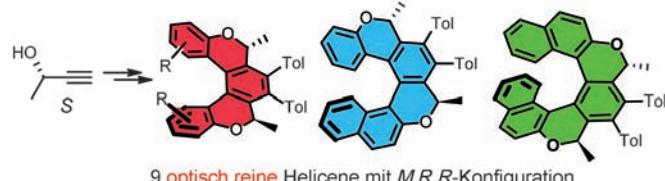
ortspezifisch zu markieren (siehe Schema). Auch die Empfindlichkeit für den CuAAC-basierten Nachweis Alkin-modifizierter Proteine und RNA wird gesteigert.

Heterohelicene

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



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



Vorhersagbare Windungen: Eine allgemeine Synthesemethode nutzt die Co^{I} - oder Ni^{0} -katalysierte diastereoselektive [2+2+2]-Cycloisomerisierung zentrochiraler 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

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
Schlägl



George M.
Whitesides



Ahmed Zewail
(Nobelpreis 1999)

Weitere Informationen:



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

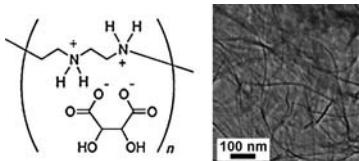


WILEY-VCH

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

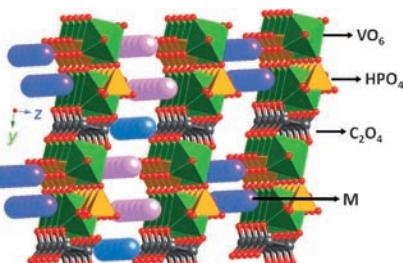


Kristalline und chirale supramolekulare Komplexe aus linearem Polyethylenimin und D- oder L-Weinsäure dienen als Template für nanofaserförmiges chirales Siliciumdioxid, das bemerkenswerte chiroptische Eigenschaften zeigt und auch beim Sintern bei sehr hohen Temperaturen chiral bleibt. Achirale Moleküle 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

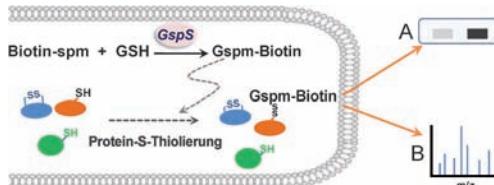


Hybride aus Metall-organischen Gerüsten und Phosphaten mit offener Gerüststruktur, z. B. $\text{K}_{2.5}[(\text{VO})_2(\text{HPO}_4)_{1.5}(\text{PO}_4)_{0.5}]$ (C_2O_4) (siehe Schema) werden als Kathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien untersucht. Die Materialien verfügen über redoxaktive Metallzentren, 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



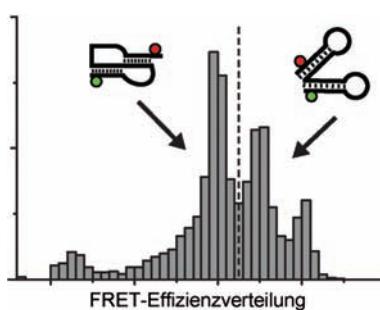
Glutathionylspermidin-Synthetase (GspS) wurde in menschliche Zellen eingebracht, um endogenes Glutathion (GSH) mit Biotinylspermin (Biotin-spm) für die Identifizierung von S-thiolierten Proteinen zu markieren. Die Proteine mit Gspm-

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

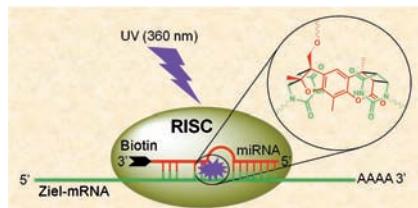
RNA-Faltung

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

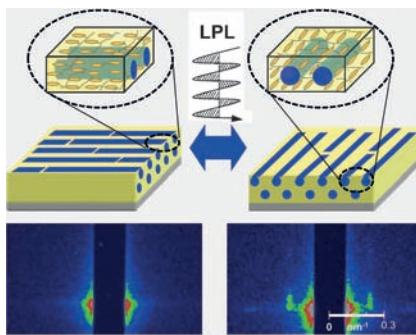
- Single-Molecule FRET Reveals the Folding Dynamics of the Human Telomerase RNA Pseudoknot Domain



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.

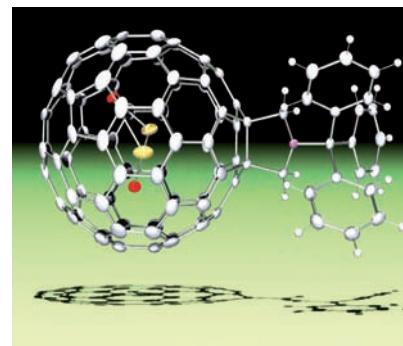


Mikro-RNAs (miRNAs) sind nichtcodierende kleine RNAs aus ungefähr 21 Nukleotiden; sie bilden RNA-induzierte Stummenschaltungskomplexe (RISCs), die die Expression einer Ziel-mRNA unterdrücken. Eine bedienerfreundliche Methode namens miRNA-Ziel-RNA-Affinitätsreinigung (miR-TRAP) identifiziert direkt *in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



Linear polarisiertes Licht (LPL) verursacht zeitauf lösenden Messungen der Synchrotron-Röntgenstreuung zufolge eine Reorientierung phasengetrennter mesoskopischer amorpher Zylinder in einer licht- responsiven Flüssigkristallin(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).

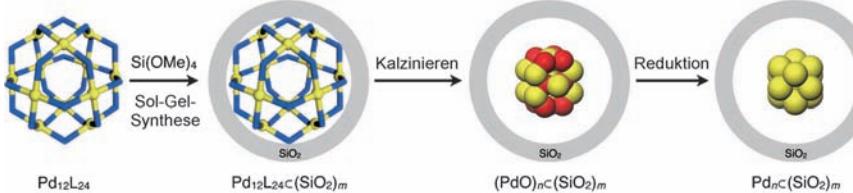
Es ist ein Carbid! Die lange als $\text{Sc}_2@C_{2v}(17)\text{-}C_{84}$ formulierte Verbindung ist tatsächlich $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{2v}(9)\text{-}C_{82}$. Ihre chemischen Eigenschaften wurden durch Umsetzung mit einem 1,3-dipolaren Reagens untersucht. Durch Röntgenbeugung wurde für das Hauptaddukt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



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



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-

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

Carbidfullerene

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

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

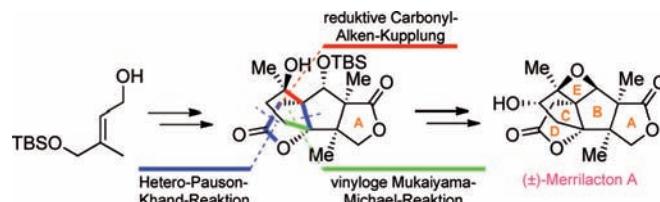
Metalcluster

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 (\pm)-Merrilactone A

Eine effiziente Totalsynthese von (\pm)-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 vinylogous 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 Vinyldiazoacetaten, 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



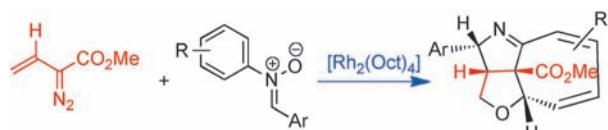
Catalytic Asymmetric Cross-Aza-Benzoin Reactions of Aliphatic Aldehydes with N-Boc-Protected Imines

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 Cokatalysator erhält jedoch die Reversibilität der Reaktion und führt zur Regeneration des Katalysators.

Kaskadenreaktionen

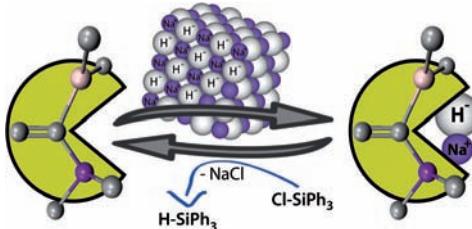
X. Wang, Q. M. Abrahams, P. Y. Zavalij,
M. P. Doyle* — 6009–6012



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.

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



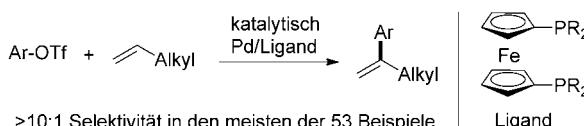
Hydridaktivierung

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

Hilfreiche Frustration: Das frustrierte geminale Phosphor-Aluminium-Lewis-Paar ($\text{Mes}_2\text{P}(t\text{Bu}_2\text{Al})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) 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 $\text{S}_{\text{N}}2\text{-f@Si-Vorderseitenangriff}$ verläuft.



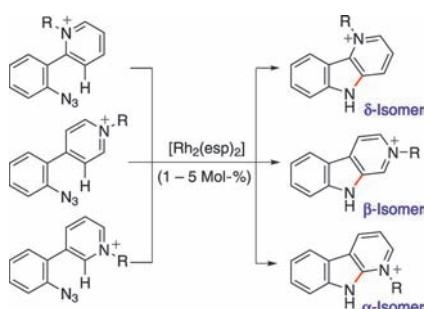
Heck-Reaktion

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

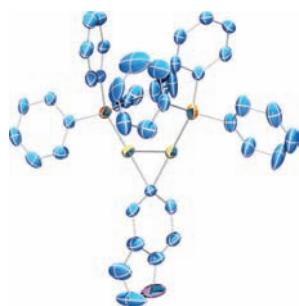
Intermolecular Mizoroki–Heck Reaction of Aliphatic Olefins with High Selectivity for Substitution at the Internal Position

Neuer Ligand für alte Reaktion: Die Titelreaktion von Aryl triflaten 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 ($\text{R} = 1\text{-Naphthyl}$). Der Reaktionsmaßstab kann vergrößert werden, und die ungewünschten Isomere können chromatographisch abgetrennt werden.



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 Tryptolinien 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-benzodipropionat.



Das elektrophile $[\text{Ph}_3\text{PAu}] \text{NTf}_2$ 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.

Synthesemethoden

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

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



Gold-Aryl-Komplexe

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

Geminally Diaurated Gold(I) Aryls from Boronic Acids

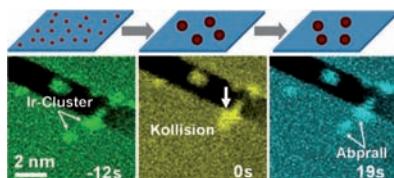


Sinterfeste Katalysatoren

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



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



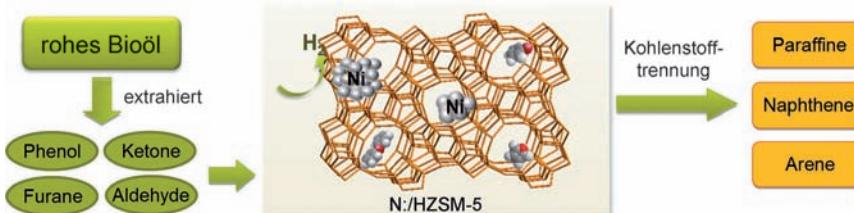
Wie Billardkugeln: Elektronenmikroskopische Untersuchungen an trägerfixierten Iridium-Nanoclustern im atomaren Bereich zeigen, dass die Nanocluster Aggregate bilden, bis ein kritischer Durchmesser von ungefähr 1 nm erreicht wird, ohne danach weiter zu aggregieren (siehe Bild). Die Beobachtungen zeigen 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, Dehydrierungen und Dehydroaromatisierungen –

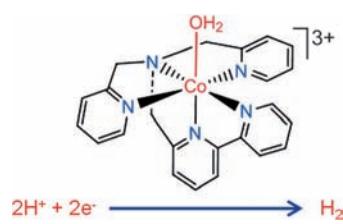
verschiedenste C-O- und C=O-Bindungen in mit *n*-Hexan extrahiertem Pyrolyseöl in Kohlenwasserstoffe überführen. Unter milden Bedingungen wurden so in Wasser die Benzinkohlenwasserstoffe C₅–C₉ erhalten.

Wasserstofferzeugung

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



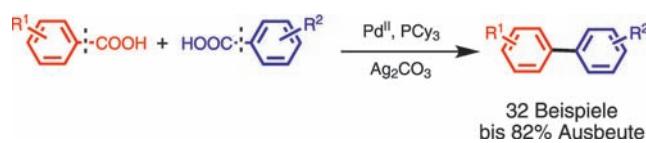
Ein einkerniger Cobalt-Komplex mit einem neuartigen fünfzähligen Liganden (siehe Bild) katalysiert die Entwicklung von Wasserstoff in ausschließlich wässriger Lösung. Der Komplex könnte als Elektro- sowie als Photokatalysator zur effizienten Bildung von Wasserstoff verwendet werden.

Kreuzkupplungen

P. Hu, Y. Shang, W. Su* — **6047–6051**



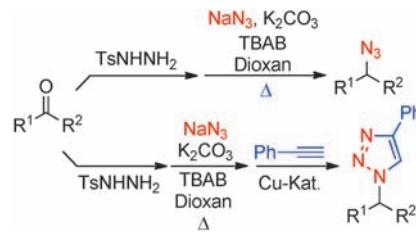
A General Pd-Catalyzed Decarboxylative Cross-Coupling Reaction between Aryl Carboxylic Acids: Synthesis of Biaryl Compounds



Säure trifft Säure: Bei der hier vorgestellten Synthese von Biarylen durch decarboxylierende Kreuzkupplung von (Hetero)-arencarbonsäuren (siehe Schema) können elektronisch ähnliche ebenso wie

unterschiedliche Arencarbonsäuren miteinander gekuppelt werden. Die Substrate können Nitro-, Cyan-, Fluor-, Chlor-, Brom-, Trifluormethyl- oder Methoxysubstituenten 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



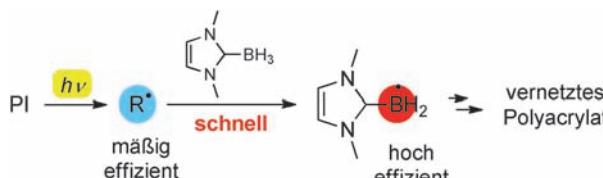
Der Partner entscheidet: Die reduktive Kreuzkupplung von Alkenylboronsäuren mit Tosylhydrazenen gelingt unter milden Bedingungen ohne Metallkatalysator und verläuft somit nach Art einer Olefinierung (siehe Schema). Die Stellung der Doppelbindung im Produkt wird durch die Struktur des Kupplungspartners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



Synthesemethoden

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

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



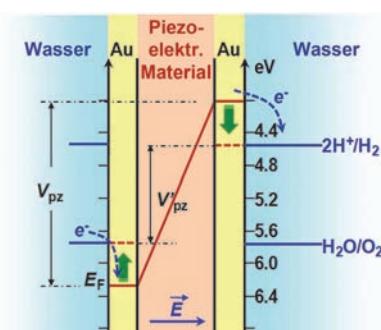
Starthilfe: Die Effizienz von Typ-I-Photoinitiatoren in der radikalischen Acrylatpolymerisation wird durch den Zusatz von NHC-Boranen deutlich erhöht. Ein Wasserstoffatomtransfer auf die zunächst

gebildeten Radikale R^* (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

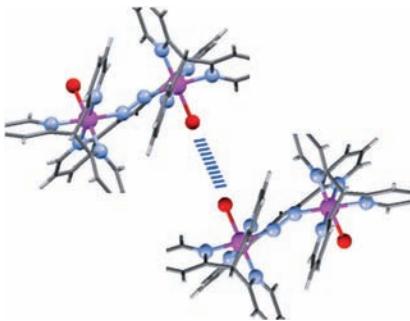
M. B. Starr, J. Shi,
X. D. Wang* **6064 – 6068**

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

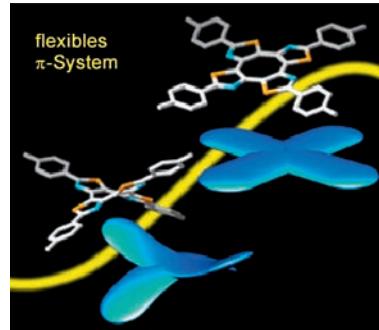
Nimm zwei: Ein zweikerniger Ru-OH₂-Komplex (siehe Bild: O rot, N hellblau, Ru rosa) katalysiert die Oxidation von Wasser. Strukturanalysen sowie kinetische Studien und Reaktivitätstests belegen, dass die entscheidende O–O-Bindungsbildung über einen bimolekularen I2M-Mechanismus erfolgt. Dieser bimolekulare 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 Thiazoltetrameren, 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 hervorrufen: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

In einem Beitrag über „25 Jahre Arzneimittel-Synthese“ identifizierte 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 gegenübersteht.“ 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.

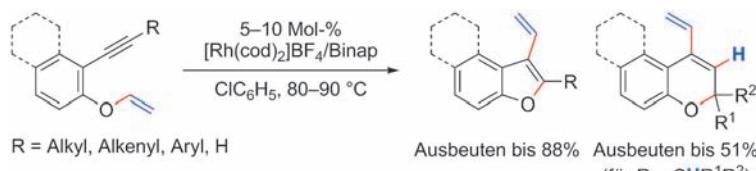
Mehr Informationen über Eichengrün liefert ein Essay von E. Vaupel (*Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3408–3419).

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 Konservenbüchsen werden diskutiert – „Der Grüne Punkt“ lässt grüßen.

Lesen Sie mehr in Heft 24/1912



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

unter Bruch und erneuter Bildung von $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-O}$ -Bindungen. Mechanistischen Studien zufolge kommt es dabei zu einer β -Sauerstoff-Eliminierung aus intermedien kationischen Rhodacylen.

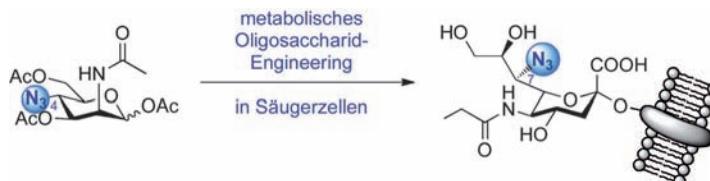
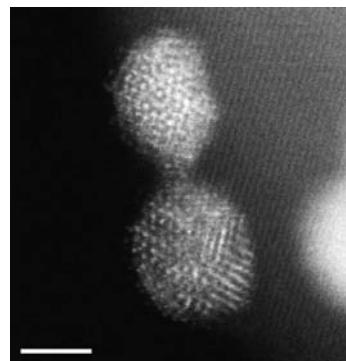
Organometallkatalyse

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 sp^2 C–O Bonds



Radikale spielen eine Rolle: Au-Pd-Nanopartikel mit einer mittleren Größe von 3–4 nm auf einem TiO_2 -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.



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 metabolisches Einbau von synthetischem *N*-Acetyl-4-

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

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

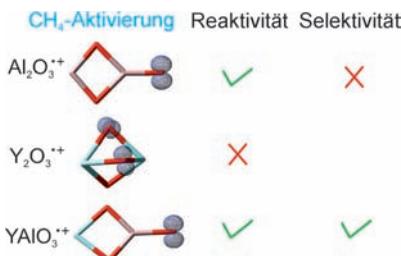
Involvement of Surface-Bound Radicals in the Oxidation of Toluene Using Supported Au-Pd Nanoparticles



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



„Doping“-Effekt: Der heteronukleare Oxidcluster YAlO_3^{+} schließt eine Lücke zwischen den zwei homonuklearen Clustern, da er in der Reaktion mit Methan bei Raumtemperatur eine höhere Reaktivität als Y_2O_3^{+} und eine bessere Selektivität als $\text{Al}_2\text{O}_3^{+}$ aufweist (siehe Schema).

Methanaktivierung

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

Zur Reaktion von YAlO_3^{+} mit Methan bei Raumtemperatur: Dotierung macht Y_2O_3^{+} reaktiver und $\text{Al}_2\text{O}_3^{+}$ selektiver

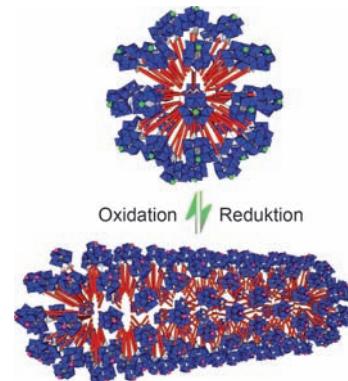


Selbstorganisation

S. Landsmann, M. Wessig, M. Schmid,
H. Cölfen, S. Polarz* ————— **6097–6101**

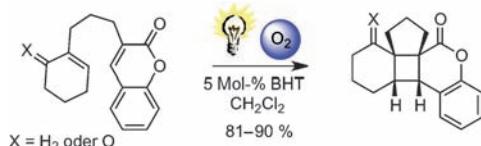
Intelligente anorganische Tenside: mehr
als Oberflächenspannung

Tenside mit anorganischen Kopfgruppen, bestehend aus einem rutheniumsubstituierten Polyoxowolframatcluster, demonstrieren das außergewöhnliche Potenzial einer synergistischen Kombination von Selbstorganisationseigenschaften und stimuliresponsivem Verhalten. Das System antwortet dynamisch auf chemische Reize (etwa durch eine Änderung der Micellform; siehe Schema) und könnte neue Anwendungen für Tenside im Bereich der Lichtsammlung erschließen.



Photochemie mit sichtbarem Licht

D. P. Kranz, A. G. Griesbeck,* R. Alle,
R. Perez-Ruiz, J. M. Neudörfl, K. Meerholz,
H.-G. Schmalz* ————— **6102–6106**



Molekularer Sauerstoff als Redox-Katalysator in intramolekularen Cumarin-Photocycloadditionen

Sauerstoff als Katalysator! Während Sauerstoff bei nichttoxischen photochemischen Reaktionen normalerweise ausgeschlossen werden muss, profitiert die Photocycloaddition von 3-(Alk-4-en-1-yl)-

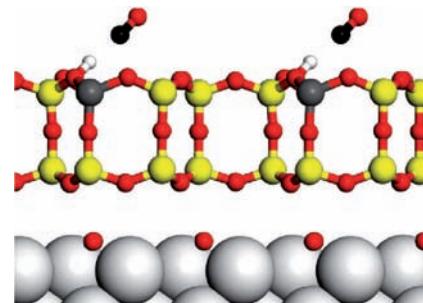
substituierten Cumarinen stark von der Gegenwart von O_2 als Redox-Katalysator, am besten in Kombination mit 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxytoluol (BHT) als gängigem Antioxidans.

Zeolithmodellierung

J. A. Boscoboinik, X. Yu, B. Yang,
F. D. Fischer, R. Włodarczyk, M. Sierka,
S. Shaikhutdinov,* J. Sauer,*
H.-J. Freund ————— **6107–6111**

Modellierung von Zeolithen durch zweidimensionale Aluminosilicatfilme auf Metallunterlagen

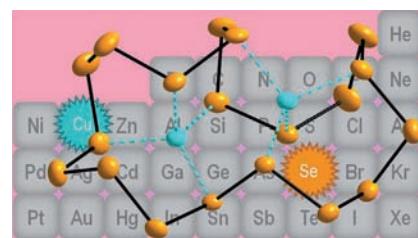
Flache Porenmodelle: Dünne, wohldefinierte Aluminosilicatfilme mit tetraedrischen $[SiO_{4/2}]$ - und $[AlO_{4/2}^-]$ -Struktureinheiten, die schwach an eine Metallunterlage gebunden sind, enthalten stark saure, verbrückende OH-Gruppen, die einen H-D-Austausch zeigen (siehe Bild; Si gelb, O rot, Al grau, C schwarz, H weiß). Die Filme eignen sich als Modellsystem für oberflächenphysikalische Studien der Innenwände von Zeolithporen.



Selenringe

J. Schaefer, A. Steffani, D. A. Plattner,
I. Krossing* ————— **6112–6115**

Mit zwei Kupfer(I)-Ionen zum Se_{19} -Homocyclus in $[Cu_2Se_{19}]^{2+}$



Frisch hergestelltes **rotes Selen** und das Kupfer(I)-Startmaterial $[Cu(1,2-F_2C_6H_4)_2][A]$ sind der Schlüssel zu den Verbindungen $[Cu_2Se_{19}][A]_2$ und $[Cu_2Se_{19}][A]_2 \cdot 0.5 Na[A]$ ($[A] = [Al(OR^F)_4]$, $R^F = C(CF_3)_3$), die den ersten 19-gliedrigen E_{19} -Homocyclus ($E = \text{Element}$) beinhalten. Das ungewöhnliche $[Cu_2Se_{19}]^{2+}$ -Ion enthält zwei Cu^+ -Ionen, die den C_2 -symmetrischen Se_{19} -Ring stabilisieren.

Hintergrundinformationen sind unter www.angewandte.de erhältlich (siehe Beitrag).

Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



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

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

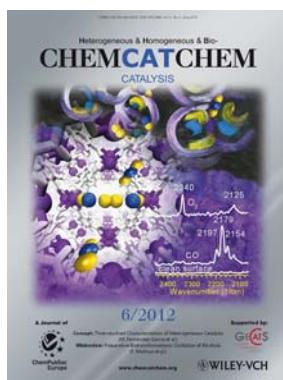
**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften
der Angewandten** ————— **5886 – 5888**

Vorschau ————— **6118**

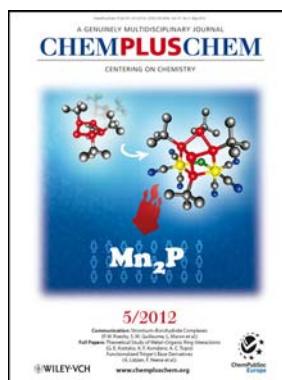
Weitere Informationen zu:



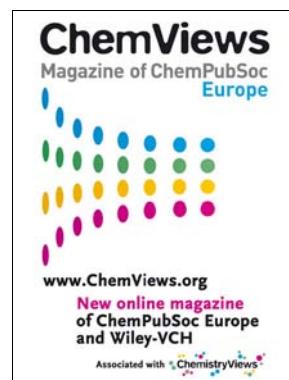
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org