



„Nach was ich in einer Publikation als erstes schaue, ist etwas Neues für mich.  
Das Wichtigste, was ich von meinen Eltern gelernt habe, ist Selbstständigkeit. ...“  
Dies und mehr von und über Barry M. Trost finden Sie auf Seite 7182.

## Autoren-Profile

Barry M. Trost \_\_\_\_\_ 7182 – 7184



Herbert D. Kaesz (1933–2012)

## Nachrufe

Zi-Ling Xue \_\_\_\_\_ 7185 – 7186

Kinetics of Chemical Reactions

Guy Marin, Gregory S. Yablonsky

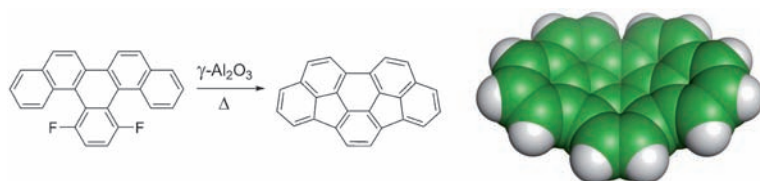
## Bücher

rezensiert von F. J. Keil \_\_\_\_\_ 7187

Molecular Cluster Magnets

Richard Winpenny

rezensiert von R. Clérac \_\_\_\_\_ 7188



**Den Bogen raus!** Während der letzten beiden Dekaden war die Blitz-Vakuum-pyrolyse von Chlor- und Bromarenen die Methode der Wahl zur Synthese von gekrümmten mehrkernigen Arenen oder  $C_{60}$  durch intramolekulare Aryl-Aryl-Kupplung. Jüngst konnten sogar Fluorarene unter

recht milden Bedingungen entsprechenden Kupplungen unterworfen werden, indem der  $C_{Ar}-F$ -Bindungsbruch mit der Knüpfung sehr starker Si-F- oder Al-F-Bindungen gekoppelt wurde (siehe Bild; grün C, weiß H).

## Highlights

### Geodätische mehrkernige Arene

C. Thilgen\* \_\_\_\_\_ 7190 – 7192

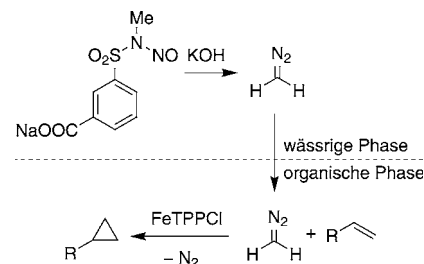
Synthese von geodätischen mehrkernigen Arenen und Fullerenen durch intramolekulare Aryl-Aryl-Kupplung

## Cyclopropane

J. Kaschel, T. F. Schneider,  
D. B. Werz\* 7193 – 7195

Ein Topf – zwei Phasen: Eisen-katalysierte Cyclopropanierung mit in situ erzeugtem Diazomethan

**Gebändigt!** Der sichere Umgang mit Diazomethan wird durch eine Zweiphasenreaktion ermöglicht. Die in wässriger Umgebung gebildete, hochreaktive Spezies wird direkt nach Übergang in die organische Phase mit einem Olefin zur Reaktion gebracht. Als Katalysator für die Cyclopropanierung dient ein luftstabiler Eisen(III)-Porphyrin-Komplex.



## Essays

### Wissenschaftsphilosophie

G. Franck\* 7196 – 7200

Moderne Naturwissenschaft: ein Fall kollektiver Intelligenz? Über die Rolle der Denkökonomie und belohnenden Beachtung in der Wissensproduktion

**Bitte um Beachtung:** Bewusstsein ist etwas anderes als die Fähigkeit, Information zu verarbeiten, denn es enthält eine subjektive Qualität, die für einen außenstehenden Beobachter nicht existiert. Da die Naturwissenschaften auf Beobachtung bauen, sind sie sich dieser Subjektivität nicht bewusst und werden darum

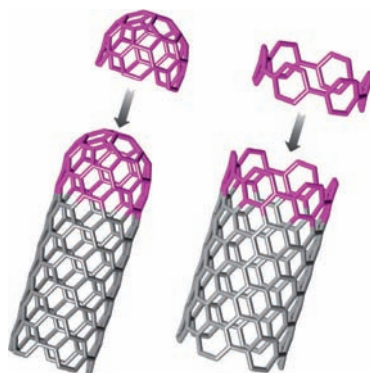
nicht oft als kollektive Intelligenz definiert. In diesem Essay werden die Rollen von Intelligenz und Beachtung diskutiert sowie eine Analyse der wissenschaftlichen Kommunikation und Zitierung versucht, um zu ermitteln, ob die Naturwissenschaften ein Fall kollektiver Intelligenz sind.

## Kurzaufsätze

### Kohlenstoffnanoröhren

U. H. F. Bunz,\* S. Menning,  
N. Martin\* 7202 – 7209

*para*-Verknüpfte Cyclophenylene und halbkugelförmige Polyarene: Bausteine für einwandige Kohlenstoffnanoröhren?



### Kohlenstoffnanoröhren durch Design?

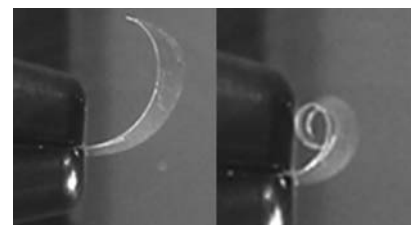
Cyclo-*para*-phenylene sind Monomere für die Synthese von Lehnstuhl-Kohlenstoffnanoröhren (rechts im Bild) und zudem vielversprechende Fluorophore mit größenabhängigen Emissionseigenschaften. Geodäsische Polyarene bieten eine interessante Alternative für den rationalen Aufbau von Kohlenstoffnanoröhren durch chemische Verlängerung der gekrümmten Kohlenwasserstofftemplate (links).

### Intelligente Materialien

D. J. Broer, C. M. W. Bastiaansen,  
M. G. Debije,  
A. P. H. J. Schenning\* 7210 – 7218

Funktionelle organische Materialien auf der Basis polymerisierter flüssigkristalliner Monomere: supramolekulare wasserstoffverbrückte Systeme

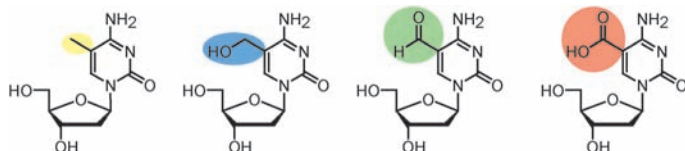
**Die Selbstorganisation von Flüssigkristallen** kann genutzt werden, um wohldefinierte nanostrukturierte funktionelle Materialien herzustellen. Das Bild zeigt einen Polymerfilm, erzeugt aus wasserstoffverbrückten Dimeren und einem Netzbild, der sich auf Änderung der relativen Feuchtigkeit hin aufrollt und wieder gerichtet.



## Aufsätze

### Biochemie

T. Carell,\* C. Brandmayr, A. Hienzsch, M. Müller, D. Pearson, V. Reiter, I. Thoma, P. Thumbs, M. Wagner — **7220 – 7242**



**DNA und RNA** enthalten neben den vier kanonischen Nukleobasen eine Vielzahl modifizierter Nukleoside, die ihren chemischen Informationsgehalt vergrößern, darunter die vier epigenetischen Basen mC, hmC, fC und caC (siehe Schema). Aufgabe dieser modifizierten Basen ist es,

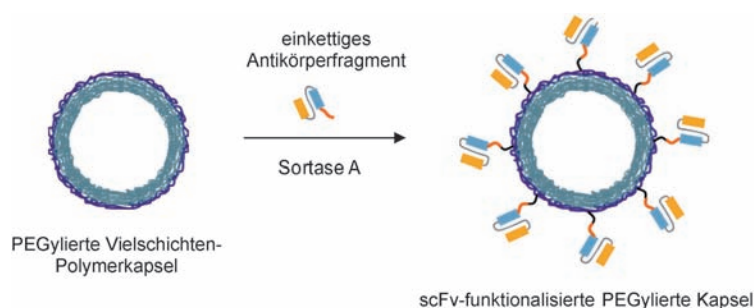
zusätzlich zur ersten Informationsebene der DNA und RNA, die durch die Abfolge der kanonischen Watson-Crick-Basen bereitgestellt wird, eine zweite Ebene auf der Basis chemischer Komplexität aufzubauen.

Struktur und Funktion nicht-kanonischer Nukleobasen

## Zuschriften

### Enzymkatalyse

M. K. M. Leung, C. E. Hagemeyer,\* A. P. R. Johnston, C. Gonzales, M. M. J. Kamphuis, K. Ardipradja, G. K. Such, K. Peter, F. Caruso\* — **7244 – 7248**

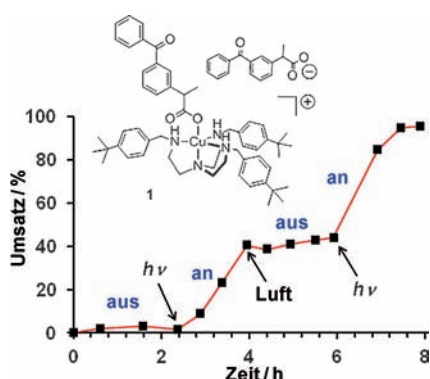


Das Enzym **Sortase A** zur Funktionalisierung PEGylierter Kapseln mit einem aktivierungsspezifischen einkettigen Antikörper (scFv) gegen Plättchen ermöglicht die schnelle, kovalente und ortsspezifische Funktionalisierung von Transport-

vehikeln unter milden Bedingungen. Mit scFv bedeckte PEGylierte Kapseln binden hoch selektiv an Thrombi, was auf einen möglichen Einsatz in der Thrombose-therapie hindeutet.

Bio-Click Chemistry: Enzymatic Functionalization of PEGylated Capsules for Targeting Applications

Frontispiz



Bei Raumtemperatur inaktiv in Methanol ist der Kupfer(II)-tren-ketoprofenat-Präkatalysator **1** (siehe Bild). Er wird aber rasch und quantitativ durch Bestrahlung mit Licht zu  $\text{Cu}^{\text{I}}$  reduziert und ist dann ein sehr reaktiver Klickkatalysator. Wird Luft in das Reaktionsmedium eingebracht, wird die Katalyse ausgeschaltet, Spülen mit Argon und anschließendes Bestrahlen schaltet sie wieder an.

### Schaltbarer Katalysator

L. Harmand, S. Cadet, B. Kauffmann, L. Scarpantonio, P. Batat, G. Jonusauskas, N. D. McClenaghan, D. Lastécouères, J.-M. Vincent\* — **7249 – 7253**

Copper Catalyst Activation Driven by Photoinduced Electron Transfer: A Prototype Photolabile Click Catalyst

Innen-Rücktitelbild

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



# Angewandte Fest-Symposium

GDCh  
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  
Schirmacher  
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert  
Schlögl



George M.  
Whitesides



Ahmed Zewail  
(Nobelpreis 1999)

Weitere Informationen:



[angewandte.org/symposium](http://angewandte.org/symposium)



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

 WILEY-VCH

  
GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER





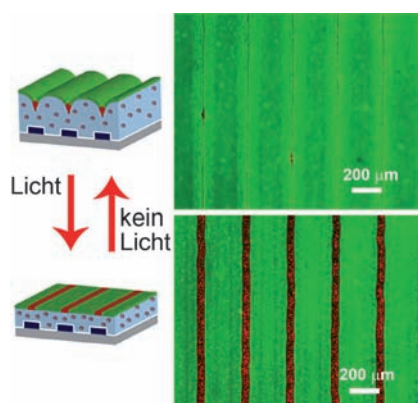
**Grundlegende Erkenntnisse** darüber, welche Faktoren die Eigenschaften und die Struktur von Goldnanopartikel-(AuNP)-basierten Aggregaten bestimmen, ermöglichen die gezielte Konstruktion neuer Materialien. Größe und Form

sowie die optischen Eigenschaften der AuNP-Aggregate werden von den elektronischen Eigenschaften des organischen Vernetzers und von der Art der AuNPs vorgegeben.

## Nanostrukturen

M. Orbach, M. Lahav, P. Milko, S. G. Wolf, M. E. van der Boom\* — 7254 – 7257

Setting the Environmental Conditions for Controlling Gold Nanoparticle Assemblies

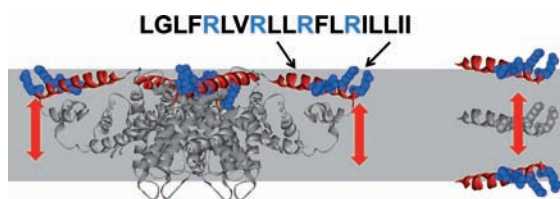


**Mit sichtbarem Licht** können chemische Oberflächenmuster auf der Basis von Hybridgelen thermisch responsiver, Eisenoxid-Nanopartikel enthaltender Poly(*N*-Isopropylacrylamid)-Copolymer-netzwerke geschaltet werden. Die Schwellung dieser Hybridgele wird bei Bestrahlung mit Licht reduziert, was die kontrollierte Entfaltung der durch elastische Oberflächeninstabilitäten gebildeten Merkmale ermöglicht.

## Responsive Gele

J. Yoon, P. Bian, J. Kim, T. J. McCarthy, R. C. Hayward\* — 7258 – 7261

Local Switching of Chemical Patterns through Light-Triggered Unfolding of Creased Hydrogel Surfaces



**Frei beweglich:** Nach einem kürzlich vorgestellten Modell für die Spannungs-kontrolle in Kaliumkanälen stehen die vier Argininreste der S4-Helix (links), eines Spannungssensors, in direktem Kontakt mit den Membranlipiden und bewegen

sich während des Gating-Prozesses in den Kohlenwasserstoffkern der Membran. Hier wird gezeigt, dass die physikalischen Eigenschaften der isolierten S4-Sequenz (rechts) zur freien Bewegung durch synthetische Membranen ausreichen.

## Membranproteine

J. He, K. Hristova, W. C. Wimley\* — 7262 – 7265

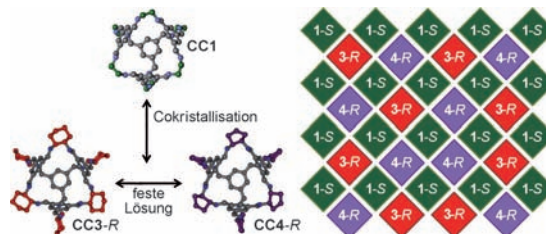
A Highly Charged Voltage-Sensor Helix Spontaneously Translocates across Membranes

## Organische Käfige

T. Hasell, S. Y. Chong, M. Schmidtman,  
D. J. Adams, A. I. Cooper\* — 7266 – 7269



Porous Organic Alloys



**Poröse ternäre Cokristalle** wurden durch chirale Erkennung zwischen organischen Käfigmolekülen erhalten. Ein Molekül, **CC1**, besetzt 50% der Gitterpositionen, und zwei andere Moleküle, **CC3** und **CC4**,

besetzen fehlgeordnet die übrigen Positionen (siehe Bild). Es besteht ein lineares Verhältnis zwischen der Zusammensetzung und den Gitterparametern der Cokristalle.

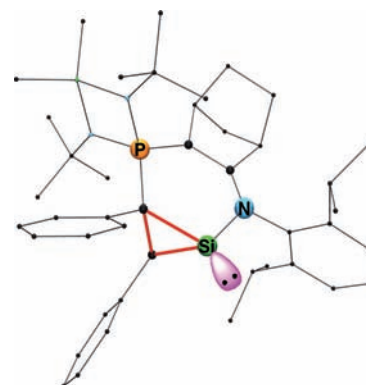
## Siliciumchemie

R. Rodriguez, T. Troadec, T. Kato,\*  
N. Saffon-Merceron, J.-M. Sotiropoulos,  
A. Baceiredo\* — 7270 – 7273



Synthesis and Characterization of an Isolable Base-Stabilized Silacyclopent-1-ylidene

**Stabil trotz Spannung:** Ein isolierbares Silacyclopent-1-yliden, das durch intramolekulare Komplexierung an ein Imino-phosphorylid-Fragment stabilisiert ist, konnte isoliert und vollständig charakterisiert werden. Der hoch gespannte kleine Silylenring entsteht über eine beispiellose  $\text{Si}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Si}^{\text{II}}$ -Umlagerung unter sehr milden Bedingungen.

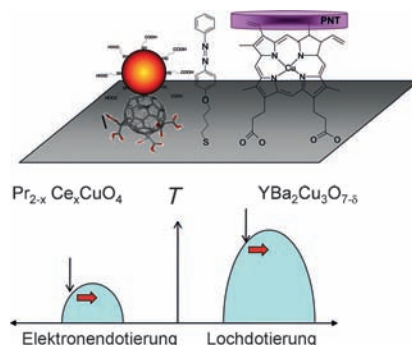


## Hochtemperatursupraleiter

I. Carmeli,\* A. Lewin, E. Flekser,  
I. Diamant, Q. Zhang, J. Shen, M. Gozin,  
S. Richter,\* Y. Dagan\* — 7274 – 7277



Tuning the Critical Temperature of Cuprate Superconductor Films with Self-Assembled Organic Layers



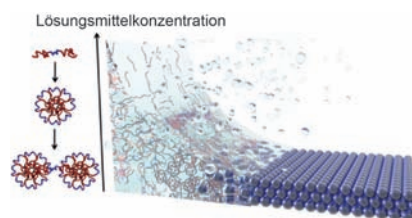
**Mithilfe selbstorganisierter Monoschichten** gelingt die Steuerung des  $T_c$ -Wertes von Hochtemperatursupraleitern. Dazu werden polare Moleküle an die Oberfläche des Supraleiters adsorbiert (siehe Schema) und so dessen Ladungsträgerkonzentration durch Ladungstransport oder lichtinduzierte Polarisation verändert.

## Dynamische Membranen

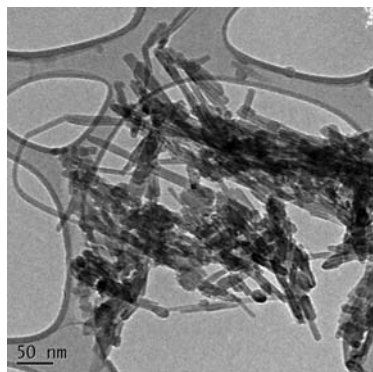
P. Tyagi, A. Deratani, D. Bouyer, D. Cot,  
V. Gence, M. Barboiu,\* T. N. T. Phan,  
D. Bertin, D. Gigmes,  
D. Quemener\* — 7278 – 7282



Dynamic Interactive Membranes with Pressure-Driven Tunable Porosity and Self-Healing Ability



**Mithilfe von Druck** kann die Morphologie dynamischer interaktiver Membranen, die aus Micellen auf der Basis eines Triblockcopolymers bestehen, justiert werden. Damit sind Membranen mit unterschiedlichen Porositäten zugänglich, die die Filterleistung regulieren und steuern können und zudem eine effektive Selbstheilung zeigen.

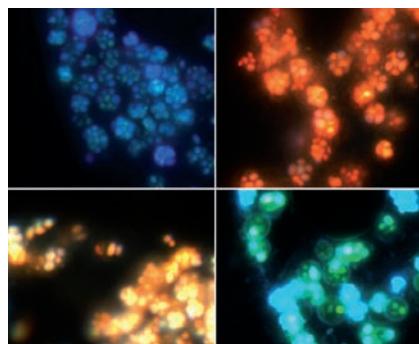


**CNN News:** N-dotierte Kohlenstoff-nanonadeln (CNNs) entstehen bei der Selbstorganisation von Kern-Schale-Nanostrukturen und -Nanoreaktoren um Cellulosenanonadeln mit anschließender Graphitisierung. Die Nanonadeln (siehe Bild) sind durch gut organisierte graphitische Multischichten und große Anteile N-dotierter Kantenebenen charakterisiert. Die Materialien sind effiziente metallfreie Elektrokatalysatoren der Hydrazinoxidation.

### Graphitnanonadeln

R. Silva, J. Al-Sharab,  
T. Asefa\* 7283 – 7287

Edge-Plane-Rich Nitrogen-Doped Carbon Nanoneedles and Efficient Metal-Free Electrocatalysts



**DNA-basierte Farbpalette:** Spektrale Beschränkungen gängiger organischer Farbstoffe erschweren oder verhindern die Visualisierung und Verfolgung biologischer Komponenten in rasch beweglichen Systemen. Ein multispektraler Satz von DNA-konjugierten Fluorophoren wurde entwickelt, der zur zellulären Bildgebung (siehe Schema) und Verfolgung biologischer Bewegungen auf der Subsekunden-Zeitskala verwendet werden kann.

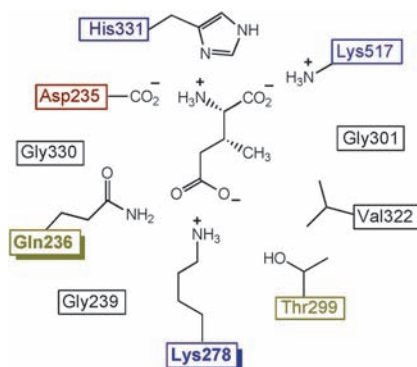
### Fluoreszenzbildgebung

S. Wang, J. Guo, T. Ono,  
E. T. Kool\* 7288 – 7292

DNA Polyfluorophores for Real-Time Multicolor Tracking of Dynamic Biological Systems



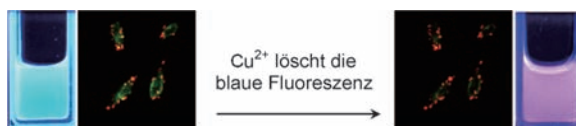
**Calcium-abhängige Antibiotika (CDA)** sind cyclische Lipopeptide, die durch nichtribosomale Peptidsynthetasen (NRPS) aufgebaut werden. Durch Modifizieren des aktiven Zentrums der 3-Methylglutamat-aktivierenden Adenylierungsdomäne (A-Domäne) der CDA-NRPS gelang der Einbau von synthetischem 3-Methylglutamin in CDA. Dies ist das erste Beispiel für die gezielte Veränderung von A-Domänen mit dem Ziel, synthetische „nichtnatürliche“ Aminosäuren in nichtribosomale Peptide einzuführen.



### Biosynthese-Engineering

J. Thirlway, R. Lewis, L. Nunns,  
M. Al Nakeeb, M. Styles, A.-W. Struck,  
C. P. Smith, J. Micklefield\* 7293 – 7296

Introduction of a Non-Natural Amino Acid into a Nonribosomal Peptide Antibiotic by Modification of Adenylation Domain Specificity



**Ein empfindlicher Sensor:** Eine Methode zur Bildgebung von Kupfer(II)-Ionen wurde entwickelt. Diese Methode beruht auf der molekularen Erkennung der Kupfer(II)-Ionen durch N-(2-Aminoethyl)-

N,N,N'-tris(pyridin-2-ylmethyl)ethan-1,2-diamin (AE-TPEA), das in ein Hybrid-System aus Kohlenstoff und CdSe/ZnS-Quantenpunkten integriert wurde.

### Bildgebungsverfahren

A. Zhu, Q. Qu, X. Shao, B. Kong,  
Y. Tian\* 7297 – 7301

Carbon-Dot-Based Dual-Emission Nanohybrid Produces a Ratiometric Fluorescent Sensor for In Vivo Imaging of Cellular Copper Ions

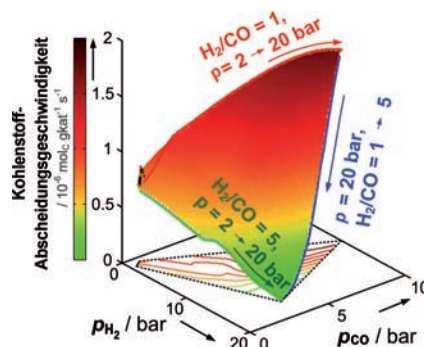


## Fischer-Tropsch-Synthese

A. C. J. Koeken,\* H. M. Torres Galvis,  
T. Davidian, M. Ruitenbeek,  
K. P. de Jong\* 7302–7305



Suppression of Carbon Deposition in the  
Iron-Catalyzed Production of Lower  
Olefins from Synthesis Gas



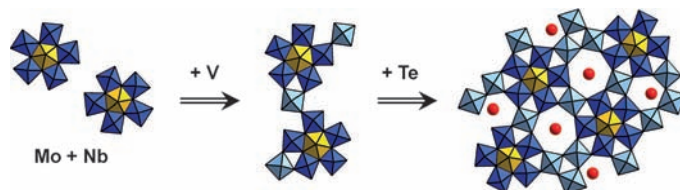
**Druck-Sache:** Mithilfe einer schwingen-  
den Mikrowaage wurde die Kohlenstoff-  
abscheidung auf einem Eisen-Katalysator  
für die hoch selektive und aktive Produk-  
tion kurzkettiger Olefine verfolgt. Bei  
zunehmendem Druck beeinflusst das  
 $H_2/CO$ -Verhältnis die Kohlenstoff-  
Abscheidungs geschwindigkeit in solch  
einer Weise, dass Bedingungen gefunden  
werden konnten, die zu minimaler Koh-  
lenstoffabscheidung, geringer Selektivität  
für Methan und hoher Olefinselektivität  
führen.

## Polyoxometallate

M. Sanchez Sanchez, F. Girgsdies,  
M. Jastak, P. Kube, R. Schlögl,  
A. Trunschke\* 7306–7309



Aiding the Self-Assembly of  
Supramolecular Polyoxometalates under  
Hydrothermal Conditions To Give  
Precursors of Complex Functional Oxides



**In-situ-Raman-Spektroskopie** eröffnet  
Einblicke in molekulare Prozesse während  
der Synthese komplexer nanostrukturier-  
ter MoVTeNb-Oxide unter Hydrothermal-  
bedingungen (siehe Bild: Nb gelb,

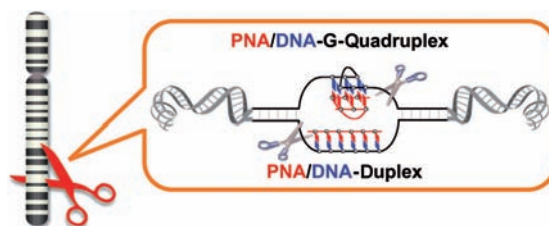
Mo blau, V/Mo hellblau, Te rot). Dieses  
Wissen hilft, die Synthese effizienter auf  
das gewünschte Produkt mit verbesserter  
Funktionalität auszurichten.

## DNA-Erkennung und -Spaltung

T. Ishizuka, J. Yang, M. Komiyama,\*  
Y. Xu\* 7310–7314



G-Rich Sequence-Specific Recognition  
and Scission of Human Genome by PNA/  
DNA Hybrid G-Quadruplex Formation



**Ein Ass:** Eine einzige Peptidnucleinsäure  
(PNA) adressiert effektiv die G-reiche  
Region in doppelsträngiger DNA durch  
Bildung eines PNA/DNA-Hybrid-G-Qua-  
druplex. Nur eine Zielposition im gesam-  
ten menschlichen Genom wurde selektiv

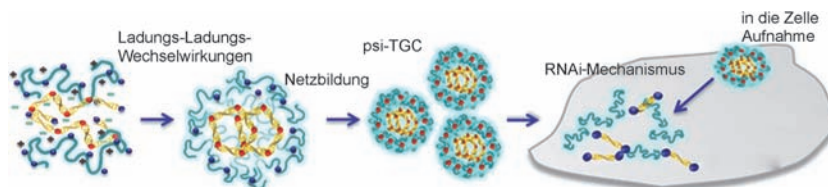
durch den Hybrid-G-Quadruplex gespal-  
ten. Eine solche positionsselektive DNA-  
Spaltung ist entscheidend für Genmani-  
pulationen in der Molekularbiologie, Bio-  
technologie und Therapie.

## siRNA-Transport

S. J. Lee, M. S. Huh, S. Y. Lee, S. Min,  
S. Lee, H. Koo, J.-U. Chu, K. E. Lee,  
H. Jeon, Y. Choi, K. Choi, Y. Byun,  
S. Y. Jeong, K. Park, K. Kim,\*  
I. C. Kwon\* 7315–7319



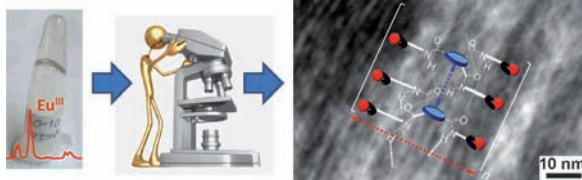
Tumor-Homing Poly-siRNA/Glycol  
Chitosan Self-Cross-Linked Nanoparticles  
for Systemic siRNA Delivery in Cancer  
Treatment



**Die kondensierte Fassung:** Thioliertes  
Glycolchitosan bildet durch Ladungs-  
Ladungs-Wechselwirkungen und Netzbil-  
dung mit polymerisierten siRNAs stabile  
Nanopartikel (siehe Schema). Die Poly-  
siRNA/Glycolchitosan-Nanopartikel (psi-

TGC) sind in vivo genügend stabil für den  
systemischen Transport von siRNAs. Das  
Abschalten von Tumorseiten durch  
psi-TGC resultierte in reduzierten Tumor-  
größen und verminderter Tumorstabilisa-  
tion.





**Eu<sup>III</sup> – das letzte Puzzlestück:** Die europiuminduzierte Selbstorganisation von Liganden mit einem C<sub>3</sub>-symmetrischen Benzol-1,3,5-tricarboxamid-Kern führt zu lumineszierenden Gelen. Durch Wasserstoffbrücken zwischen den Liganden ent-

stehen supramolekulare Polymere. Sie werden durch die Koordination von Terpyridin-Endgruppen mit Eu<sup>III</sup>-Ionen in die Gelform überführt (blauer unterbrochener Pfeil: Abstand zwischen zwei Liganden in Strangrichtung).

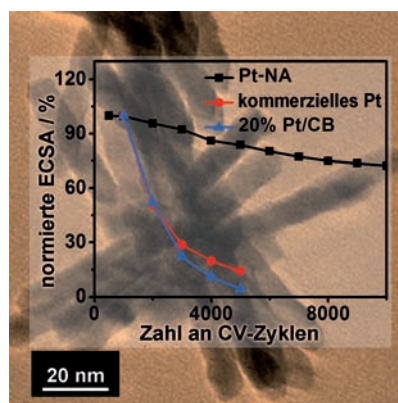
### Supramolekulare Chemie

O. Kotova, R. Daly, C. M. G. dos Santos, M. Boese, P. E. Kruger, J. J. Boland,\*  
T. Gunnlaugsson\* 7320 – 7324

Europium-Directed Self-Assembly of a Luminescent Supramolecular Gel from a Tripodal Terpyridine-Based Ligand



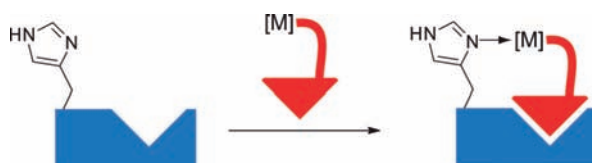
**Sieger im Langzeittest:** Cluster von Pt-Nanodrähten (3D-Pt-Nanoaggregate, Pt-NAs) sind geeignete Elektrokatalysatoren für Niedertemperatur-Brennstoffzellen. Beim Vergleich mit einem kommerziellen Pt-Katalysator und mit 20 Gew.-% Pt auf Aktivkohle (20% Pt/CB) erwiesen sich die Pt-NAs über tausende von Spannungszyklen hinweg als erstaunlich stabil und katalytisch aktiv (siehe Diagramm).



### Platin-Elektrokatalysatoren

B. Y. Xia, W. T. Ng, H. B. Wu, X. Wang,\*  
X. W. Lou\* 7325 – 7328

Self-Supported Interconnected Pt Nanoassemblies as Highly Stable Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells



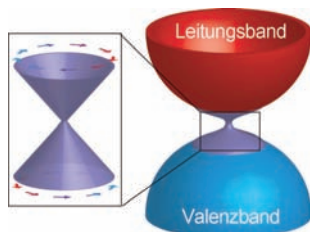
**Gemeinsam stark:** Die kooperative Bindung organischer (rot im Bild) und anorganischer Fragmente ist eine Strategie zur wirksamen Inhibierung von Protein-Protein-Wechselwirkungen. Die Affinität andernfalls schwacher Liganden wird

durch die gezielte Koordination eines Rhodium(II)-Zentrums an definierte Lewis-basische Seitenketten in der Umgebung der Proteinbindungsstelle verbessert.

### Metallpeptide

R. Kundu, P. R. Cushing, B. V. Popp, Y. Zhao, D. R. Madden,\*  
Z. T. Ball\* 7329 – 7332

Hybrid Organic-Inorganic Inhibitors of a PDZ Interaction that Regulates the Endocytic Fate of CFTR



**Topologische Isolatoren** bestehen aus schweren Atomen und besitzen spezielle Oberflächen- oder Kantenzustände. Ihre elektronische Struktur wird durch einen Dirac-Kegel in der Volumenphasen-Bandlücke charakterisiert, der durch eine starke Spin-Bahn-Kopplung entsteht (siehe Bild). Aus der Sicht eines Chemikers werden einfache Regeln unter Verwendung von Bindungen, Bändern, Symmetrie und Kernladungen vorgeschlagen.

### Topologische Isolatoren

L. Mühler, H. J. Zhang, S. Chadov, B. H. Yan, F. Casper, J. Kübler, S. C. Zhang, C. Felser\* 7333 – 7337

Topological Insulators from a Chemist's Perspective

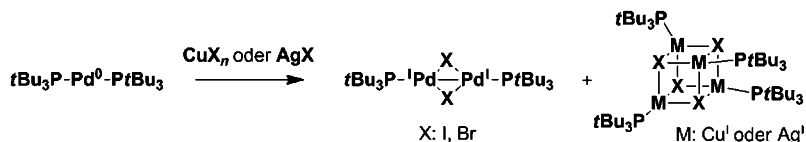


## Homogene Katalyse

M. Aufiero, F. Proutiere,  
F. Schoenebeck\* 7338 – 7342



Redox Reactions in Palladium Catalysis:  
On the Accelerating and/or Inhibiting  
Effects of Copper and Silver Salt Additives  
in Cross-Coupling Chemistry Involving  
Electron-rich Phosphine Ligands



**Ein Katalysezyklus wird in Frage gestellt:**  
Pd<sup>0</sup>-Katalysatoren werden durch Cu- und Ag-Salze leicht oxidiert und ergeben zweikernige Pd<sup>I</sup>-Komplexe und Cu<sup>I</sup>- oder Ag<sup>I</sup>-Cubane (siehe Schema). Die Reaktivitäten der erhaltenen Pd<sup>I</sup>-Dimere sind im Einklang mit Beobachtungen additiver

Effekte in der Kreuzkupplungschemie. Die Ergebnisse deuten auf die mögliche Existenz alternativer Katalysezyklen über zweikernige Pd<sup>I</sup>-Komplexe anstelle der derzeit akzeptierten synergistischen Zyklen mit Pd<sup>0</sup>/Pd<sup>I</sup>-Komplexen und Cu oder Ag hin.

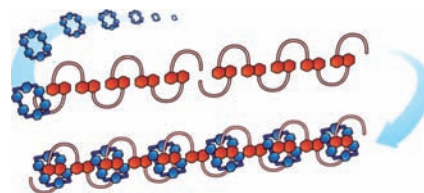
## Supramolekulares Kristall-Engineering

Z. Zhu, H. Li, Z. Liu, J. Lei, H. Zhang,  
Y. Y. Botros, C. L. Stern, A. A. Sarjeant,\*  
J. F. Stoddart,\*  
H. M. Colquhoun\* 7343 – 7347



Oligomeric Pseudorotaxanes Adopting  
Infinite-Chain Lattice Superstructures

**Nur eine Illusion:** Oberhalb einer kritischen Kettenlänge, bei Oligomeren mit fünf oder mehr Erkennungseinheiten, werden im Festkörper scheinbar endlose Donor-Akzeptor-Polypseudorotaxane gebildet (siehe Bild). Röntgenstrukturanalysen dreier Kristalle zeigen, dass die oligomeren Ketten zwar eindeutig diskret und monodispers sind, im Kristall aber trotzdem endlos ausgedehnt erscheinen.

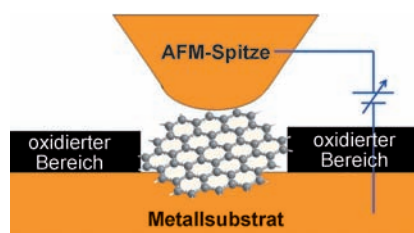


## Elektronische Struktur

S. Fujii,\* T. Enoki\* 7348 – 7353



Clar's Aromatic Sextet and  $\pi$ -Electron  
Distribution in Nanographene



**Kantiges Graphen:** Die Elektronenverteilung in Nanographenfragmenten, die zwischen oxidierten Graphenbereichen isoliert sind, wurde rastersondenmikroskopisch untersucht (siehe Bild). Die von der Kantenform abhängige Lokalisierung und Migration des Clar-Sextetts erklärt die beobachtete Verteilung der  $\pi$ -Zustände und ermöglicht die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften.

## Funktionalisierbare steuernde Gruppen

C. Wang, H. Chen, Z. Wang, J. Chen,  
Y. Huang\* 7354 – 7357



Rhodium(III)-Catalyzed C–H Activation of  
Arenes Using a Versatile and Removable  
Triazene Directing Group

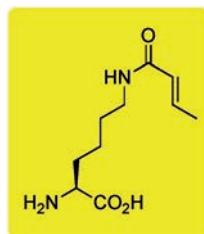


**Jede Menge Möglichkeiten:** Eine Rhodium(III)-katalysierte *ortho*-selektive Olefinierung von Arenen mit einem neuartigen Triazen als steuernder Gruppe zeichnet sich durch eine beachtliche Breite der nachträglichen Funktionalisie-

rungsmöglichkeiten aus, was eine wesentliche Einschränkung bei den Produkten von sp<sup>2</sup>-C-H-Aktivierungen/Funktionalisierungen – die eingeschränkte strukturelle Vielfalt – obsolet macht.

**Rücktitelbild**

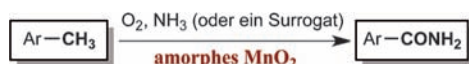
**Eine neue posttranslational modifizierte Aminosäure**, Crotonyllysine (Kcr), wurde mithilfe eines evolvierten Pyrrolyl-syl-tRNA/Synthetase-tRNA-Paares gentechnisch in Proteine in Bakterien- und Säugerzellen eingebaut. Die Fähigkeit, Histone mit homogenen ortsspezifischen KCr-Modifikationen herzustellen, wird helfen, die biologische Rolle dieser kürzlich identifizierten posttranslationalen Modifikation aufzuklären.



### Posttranslationale Modifikationen

C. H. Kim, M. Kang, H. J. Kim, A. Chatterjee, P. G. Schultz\* **7358 – 7361**

Site-Specific Incorporation of  $\epsilon$ -N-Crotonyllysine into Histones



In Gegenwart von amorphem  $\text{MnO}_2$  können verschiedene Methylarene (auch solche mit zwei oder mehr Methylgruppen) selektiv und in mäßigen bis hohen Ausbeuten in die entsprechenden primären

Monoamide umgewandelt werden. Zurückgewonnenes amorphes  $\text{MnO}_2$  konnte ohne größere Leistungseinbuße wiederverwendet werden.

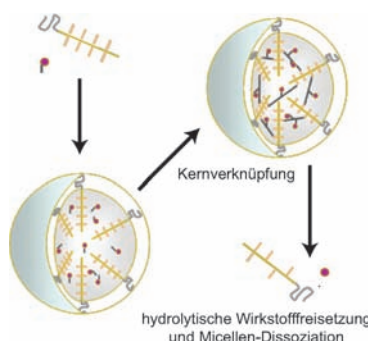
### Oxidative Amidierung

Y. Wang, K. Yamaguchi, N. Mizuno\* **7362 – 7365**

Manganese Oxide Promoted Liquid-Phase Aerobic Oxidative Amidation of Methylarenes to Monoamides Using Ammonia Surrogates



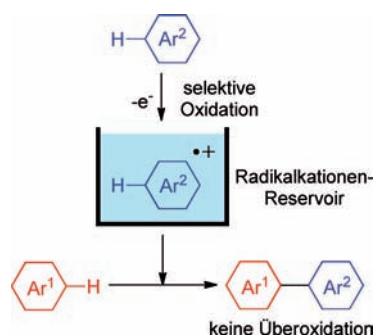
**Polymerisierbare** und hydrolytisch spaltbare Derivate von Dexamethason (DEX, roter Punkt) wurden kovalent in kernverknüpften Polymer-Micellen bestehend aus einem temperaturempfindlichen Blockcopolymer (gelber und grauer Baustein) eingeschlossen. Die Freisetzungsrates konnte über den Oxidationsgrad des Thioethers im Linker des Wirkstoffderivats gesteuert werden. Mit den DEX-Micellen wurde entzündliche rheumatische Arthritis in zwei Tiermodellen effizient behandelt.



### Wirkstofftransport

B. J. Crielard, C. J. F. Rijcken, L. D. Quan, S. van der Wal, I. Altintas, M. van der Pot, J. A. W. Kruijtzter, R. M. J. Liskamp, R. M. Schiffelers, C. F. van Nostrum, W. E. Hennink, D. Wang, T. Lammers,\* G. Storm\* **7366 – 7370**

Glucocorticoid-Loaded Core-Cross-Linked Polymeric Micelles with Tailorable Release Kinetics for Targeted Therapy of Rheumatoid Arthritis



**Eins nach dem anderen:** Bei einer Methode für oxidative C-H/C-H-Kreuzkupplungen werden aromatische Verbindungen mit Aryl-Radikalkationen umgesetzt, die zuvor durch Tieftemperatur-elektrolyse in Form eines „Radikalkationen-Reservoirs“ erzeugt wurden (siehe Schema). Das Verfahren umgeht sowohl die unselektive Oxidation der Substrate als auch die Oxidation der Produkte. Die C-H/C-H-Kreuzkupplungen gelingen ohne Einsatz von Metallkomplexen oder chemischen Oxidationsmitteln.

### Radikalreaktionen

T. Morofuji, A. Shimizu, J. Yoshida\* **7371 – 7374**

Metal- and Chemical-Oxidant-Free C-H/C-H Cross-Coupling of Aromatic Compounds: The Use of Radical-Cation Pools

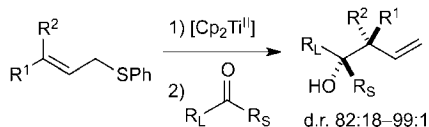


## Synthesemethoden

T. Takeda,\* M. Yamamoto, S. Yoshida,  
A. Tsubouchi \_\_\_\_\_ **7375–7378**



Highly Diastereoselective Construction of Acyclic Systems with Two Adjacent Quaternary Stereocenters by Allylation of Ketones



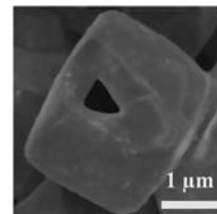
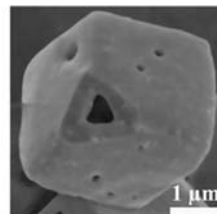
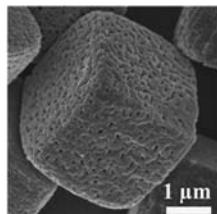
**Unsymmetrische Ketone und Allyltitanocene**, die durch desulfurierende Titanierung von  $\gamma,\gamma$ -disubstituierten Allylphenylsulfiden erzeugt werden, reagieren unter diastereoselektiver Erzeugung benachbarter quartärer Stereozentren (siehe Schema;  $R_L$  = großer Substituent,  $R_S$  = kleiner Substituent). Die Titelreaktion überführt *E*- und *Z*-Allylsulfide stereospezifisch in *anti*- bzw. *syn*-Homoallylalkohole.

## Hohle Strukturen

L. Zhang, L. Zhou, H. B. Wu, R. Xu,  
X. W. (David) Lou\* \_\_\_\_\_ **7379–7382**



Unusual Formation of Single-Crystal Manganese Sulfide Microboxes Co-mediated by the Cubic Crystal Structure and Shape



**Es bleibt beim Würfel:** MnS-Mikrokästchen, die als Anodenmaterial für Lithiumionenbatterien fungieren können, wurden durch ein einfaches Sulfidierungsverfahren mit  $H_2S$ -Gas synthetisiert. Die intrinsisch kubische Kristallstruktur und die

nahezu kubische Form der Vorstufe  $MnCO_3$  unterstützen die Bildung der Einkristalle. Die transmissionselektronenmikroskopischen Bilder zeigen poröse und hohle Mikrowürfel sowie ein Mikrokästchen.

DOI: 10.1002/ange.201204030

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

Mit seinem Aufsatz „Kleine Ringe mit Kohlenstoff-Dreifachbindung“ ist G. Wittig in Heft 14 des Jahres 1962 dem damals noch weitgehend unerforschten Dehydrobenzol – oder genauer 1,2-Didehydrobenzol – auf der Spur. Er legt eine Reihe von Ansätzen dar, um dieses extrem instabile Arin letztlich charakterisieren zu können. Am weitesten scheinen damals Berry et al. gekommen zu sein, denen es 1960 gelang, Benzoldiazoniumcarboxylat durch UV-Be-strahlung zu zersetzen und das UV-Spektrum des resultierenden Dehydrobenzols aufzunehmen. 1964 ermittelten R. W. Hoffmann und H. Ebel eine Lebensdauer von Dehydrobenzol in der Gasphase von bis zu 0.02 s, und schließlich beschrieb Ralf Warmuth 1997 – rechtzeitig zum 100. Geburtstag

Wittigs – in der *Angewandten Chemie* die NMR-spektroskopische Charakterisierung von Dehydrobenzol in Lösung, eingeschlossen in einem Hemicarceranden als molekularem Container.

Ein schwerer Laborunfall mit Tropyliumperchlorat mit zwei Schwerverletzten ist P. G. Ferrini und A. Marxer von CIBA Anlass genug, in einer Zuschrift explizit vor der Gefährlichkeit der laut den Autoren damals oft als Ausgangsmaterial verwendeten Verbindung (wofür, wird nicht gesagt) zu warnen. Bei der bloßen Berührung des in einem Trichter befindlichen Pulvers mit einem Glasstab kam es zur Explosion, die die Tischplatte zertrümmerte und einen Brand verursachte – angesichts der generellen Neigung von Perchloraten

zur Explosion wohl nicht allzu überraschend.

Mit dem Problem der unvermeidlichen, raschen Dimerisierung von Cyclopentadienon befassen sich gleich zwei Gruppen – die von E. Vogel und die von C. H. DePuy. Beide versuchen, als Alternative das Cyclopentadienon-Ethylenketal in monomerer Form zu erhalten. Das Ketal konnte in der Tat von beiden Gruppen hergestellt werden – und erwies sich leider „als wesentlich reaktionsfähiger als vermutet und konnte ähnlich dem Cyclopentadienon nur in Form seines Dimeren [...] gefaßt werden“.

**Lesen Sie mehr in Heft 14/1962**





**Höchst effektiv:** Eine hoch konvergente und schutzgruppenfreie Totalsynthese von (–)-Myxalamid A nutzt eine stereoselektive vinyloge Mukaiyama-Aldolreaktion eines Vinylketensilyl-N,O-acetals zusammen mit einer Stille-Suzuki-

Miyaura-Kreuzkupplung als Eintopfreaktion unter Verwendung von Burkes *N*-Methyliminodiessigsäureboronats, um die beiden Fragmente des Moleküls zu verknüpfen (siehe Schema).

## Naturstoffsynthese

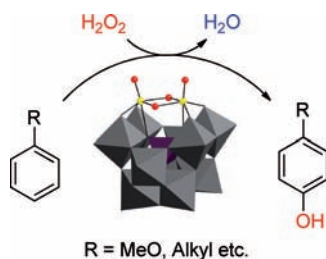
K. Fujita, R. Matsui, T. Suzuki, S. Kobayashi\* 7383 – 7386

Concise Total Synthesis of (–)-Myxalamid A



## Peroxid hinein, Phenol heraus:

$[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{38}\text{V}_2(\mu\text{-OH})_2]^{3-}$  katalysiert die Hydroxylierung einer Vielzahl aromatischer Verbindungen mit wässrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit hoher Aktivität. Das System ist regio-selektiv: Monosubstituierte Benzolderivate ergeben *para*-Phenole, während Alkylarene mit reaktiven  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ -Bindungen in der Seitenkette chemoselektiv, ohne nennenswerte Bildung von seitenketten-oxygenierten Produkten hydroxyliert werden.



## Polyoxometallatkatalyse

K. Kamata, T. Yamaura, N. Mizuno\* 7387 – 7390

Chemo- and Regioselective Direct Hydroxylation of Arenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Divanadium-Substituted Phosphotungstate



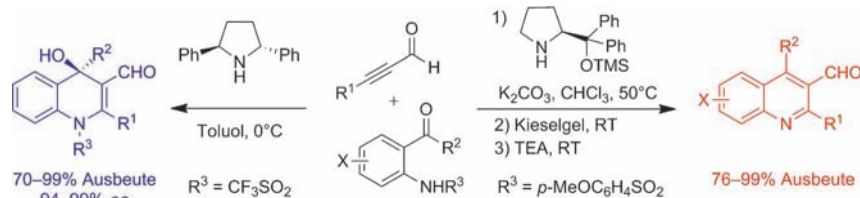
Eine katalytische asymmetrische Ugi-Reaktion wird erreicht, wenn ein *N'*-Alkylbenzohydrazid statt wie üblich ein Amin in Gegenwart einer axial-chiralen Dicarbonsäure umgesetzt wird. Die Reaktion

verläuft über ein acyclisches Azomethinimin-Intermediat, das als ein vielversprechendes Elektrophil in der asymmetrischen Katalyse gilt.

## Organokatalyse

T. Hashimoto, H. Kimura, Y. Kawamata, K. Maruoka\* 7391 – 7393

A Catalytic Asymmetric Ugi-type Reaction With Acyclic Azomethine Imines



**Eine Frage der Schutzgruppe:** Das Ergebnis einer divergenten organokatalytischen Aza-Michael/Aldol-Kaskade zur Herstellung von Chinolinen und 1,4-Dihydrochinolinen hängt von der Wahl der N-Schutzgruppe ab (siehe Schema; TEA =

Triethylamin, TMS = Trimethylsilyl). Eine elektronenschiebende Sulfonylgruppe führt zu polysubstituierten Chinolinen (rechts), während eine elektronenziehende Sulfonylgruppe chirale 1,4-Dihydrochinoline ergibt (links).

## Kaskadenreaktionen

X.-S. Zhang, X.-X. Song, H. Li, S.-L. Zhang, X. Chen, X.-H. Yu,\* W. Wang\* 7394 – 7398

An Organocatalytic Cascade Approach toward Polysubstituted Quinolines and Chiral 1,4-Dihydroquinolines—Unanticipated Effect of N-Protecting Groups

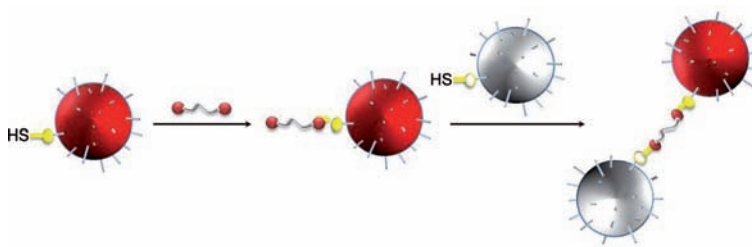


## Bildung von Micellen

U. Y. Lee, N. M. Oh, D. S. Kwag, K. T. Oh,  
Y. T. Oh, Y. S. Youn,  
E. S. Lee\* 7399–7403



Facile Synthesis of Multimeric Micelles



**Pärchenbildung:** Die Synthese dimerer Micellen (siehe Schema) führt zur Bildung von spezifisch verknüpften Janus-artigen Micellen. Die Reaktionsbedingungen für die Bildung der dimeren Micellen wurden

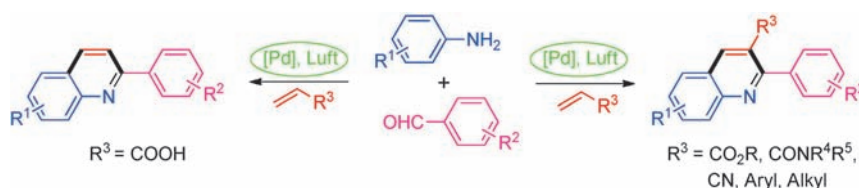
optimiert und die resultierenden Micellen charakterisiert. Trimere, tetramere und multimeric Micellen wurden ebenfalls synthetisiert.

## Chinoline

X. Ji, H. Huang, Y. Li, H. Chen,  
H. Jiang\* 7404–7408



Palladium-Catalyzed Sequential Formation of C–C Bonds: Efficient Assembly of 2-Substituted and 2,3-Disubstituted Quinolines



**Eine Reihe substituierter Chinoline** wurde aus Arylaminen, Aldehyden und endständigen Olefinen hergestellt (siehe Schema). Der Palladium-katalysierte sequentielle Aufbau von C-C-Bindungen verläuft sowohl mit elektronenarmen als

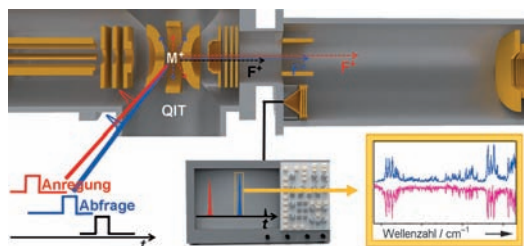
auch elektronenreichen Olefinen reibungslos. Wird Acrylsäure als endständiges Olefin verwendet, führt die anschließende Decarboxylierung zu 2-substituierten Chinolinen.

## Laser-Spektroskopie

C. M. Choi, D. H. Choi, J. Heo, N. J. Kim,\*  
S. K. Kim\* 7409–7412



Ultraviolet–Ultraviolet Hole Burning Spectroscopy in a Quadrupole Ion Trap: Dibenzo[18]crown-6 Complexes with Alkali Metal Cations



**Konformationsselektiv:** Eine neue spektroskopische Methode des UV-UV-Lochbrennens, mit der in einer Quadrupol-Ionenfalle (QIT) gespeicherte Ionen untersucht werden können, wurde ent-

wickelt und verwendet, um konformationsselektive Elektronenspektren von Dibenzo[18]kronen-6-Komplexen von Alkalimetallkationen ( $M^+$ ) zu erhalten (siehe Bild;  $F^+$  = Fragment).

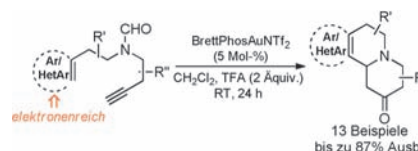
## N-Heterocyclen

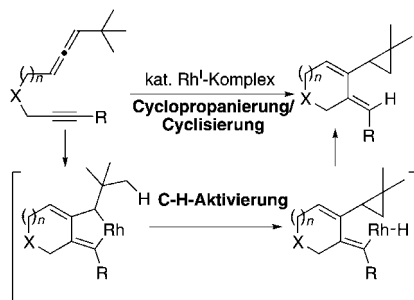
L. Liu, L. Zhang\* 7413–7416



Access to Electron-Rich Arene-Fused Hexahydroquinolizinones through a Gold-Catalysis-Initiated Cascade Process

**Goldene Kaskade:** Mit einem gebundenen elektronenreichen Aren als internem Nucleophil initiiert eine Gold-katalysierte Amidcyclisierung mit einem Alkin einen Kaskadenprozess, der mit einer Ferrier-Umlagerung endet. Elektronenreiche Aren-substituierte Hexahydrochinolizin-2-one werden so in guten Ausbeuten erhalten und können in wenigen Schritten zu Indolalkaloiden umgesetzt werden.





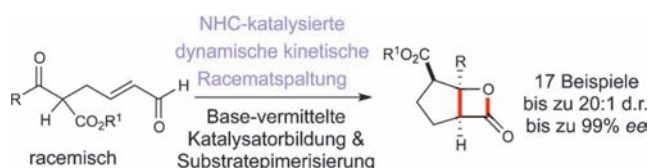
**Richtungsweisend:** Die Rh<sup>I</sup>-katalysierte Reaktion zwischen einer Allen-Einheit mit *tert*-Butyl-Substituenten und einem intramolekularen Alkin wird von der rhodacyclischen Zwischenstufe dirigiert. Cyclische Verbindungen mit Cyclopropanring wurden in guten bis hohen Ausbeuten erhalten (bis 92%).

## Homogene Katalyse

Y. Oonishi,\* Y. Kitano,  
Y. Sato\* 7417–7420

C<sub>sp</sub><sup>3</sup>-H Bond Activation Triggered by Formation of Metallacycles: Rhodium(I)-Catalyzed Cyclopropanation/Cyclization of Allenynes

Innentitelbild



**Eine neue Art von DKR:** Eine dynamische kinetische Racematspaltung von racemischen  $\alpha$ -substituierten  $\beta$ -Ketoestern mit einem N-heterocyclischen Carben (NHC) als Katalysator wurde entwickelt. Die Methode beruht darauf, dass eine NHC-

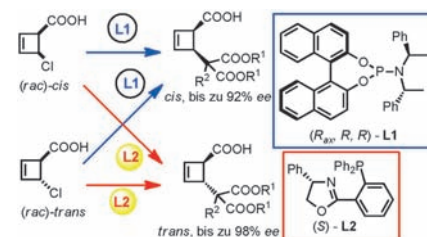
Enol-Zwischenstufe vor den anschließenden Aldolisierungs- und Acylierungsergebnissen epimerisiert. Hoch substituierte  $\beta$ -Lactone werden in guten Ausbeuten und mit guten bis exzellenten Stereoselektivitäten erhalten (siehe Schema).

## Asymmetrische Katalyse

D. T. Cohen, C. C. Eichman, E. M. Phillips,  
E. R. Zarefsky,  
K. A. Scheidt\* 7421–7425

Catalytic Dynamic Kinetic Resolutions with N-Heterocyclic Carbenes: Asymmetric Synthesis of Highly Substituted  $\beta$ -Lactones

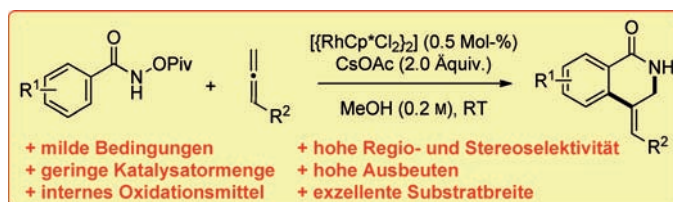
**Welches Produkt darf es sein?** Ein neuartiger ligandenkontrollierter Prozess wird beschrieben, der eine racemische Mischung aus vier Stereoisomeren in hohen Selektivitäten in ein jedes der möglichen Produkt-Diastereomere überführen kann (siehe Schema). Der Mechanismus dieser Deracemisierung von Epimeren – einer De-Epimerisierung – wurde detailliert untersucht.



## Asymmetrische Katalyse

D. Audisio, M. Luparia, M. T. Oliveira,  
D. Klütt, N. Maulide\* 7426–7429

Eine diastereodivergente De-Epimerisierung in einer katalytischen asymmetrischen allylischen Alkylierung



**Alle(ne) großartig!** Eine neue Rh<sup>III</sup>-katalysierte oxidative Kupplung mit Allenen unter milden Bedingungen liefert Heterocyclen mit exocyclischen Doppelbindungen. Diese Reaktion benötigt nur geringe

Katalysatormengen und bietet eine hohe Regio- und Stereoselektivität sowie eine exzellente Substratbreite. Es wurden eine Derivatisierung der Produkte sowie erste mechanistische Studien durchgeführt.

## C-H-Aktivierung

H. Wang, F. Glorius\* 7430–7434

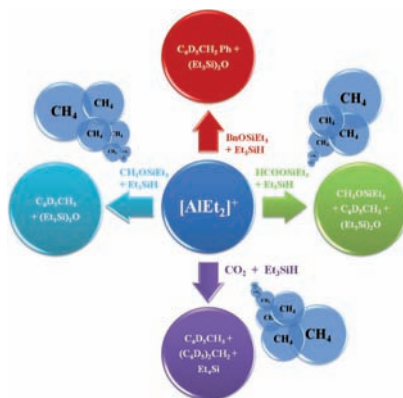
Milde Rhodium(III)-katalysierte C-H-Aktivierung und intermolekulare Anellierung mit Allenen

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

M. Khandelwal,  
R. J. Wehmschulte\* 7435 – 7439



Deoxygenierende Reduktion von Kohlendioxid zu Methan, Toluol und Diphenylmethan mit [Et<sub>2</sub>Al]<sup>+</sup> als Katalysator



Die starke Lewis-Säure [Et<sub>2</sub>Al]<sup>+</sup> katalysiert die Reduktion von Kohlendioxid mit Hydrosilanen zu Methan unter milden Reaktionsbedingungen. Im Lösungsmittel Benzol werden die Nebenprodukte Toluol und Diphenylmethan erhalten, deren Bildung durch eine Lewis-Säure-katalysierte Benzolalkylierung durch Reaktionszwischenprodukte erklärt werden kann.

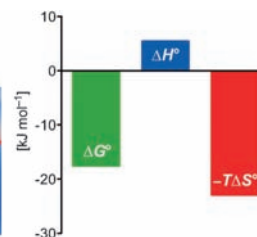
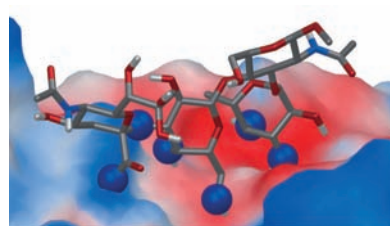


## Glykomimetika

F. P. C. Binder, K. Lemme, R. C. Preston,  
B. Ernst\* 7440 – 7444



Sialyl-Lewis<sup>x</sup> – ein „präorganisiertes Wasseroligomer“?



Als Cluster von Wassermolekülen, die auf einem Gerüst präsentiert werden – ein „präorganisiertes Wasseroligomer“ –, lässt sich Sialyl-Lewis<sup>x</sup> (sLe<sup>x</sup>) beschreiben. Den Antrieb für die Bindung von sLe<sup>x</sup> an E-Selectin liefern der hohe Grad an Präor-

ganisation, der ein Netzwerk von gerichteten Wasserstoffbrücken ermöglicht, und der Entropiegewinn, der aus dem Übertritt von Wassermolekülen aus der Hydrathülle in Lösung resultiert.

**Titelbild**



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).

## Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?  
... Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren,  
Verkaufsrepräsentanten ...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

**Angewandte Chemie**

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

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

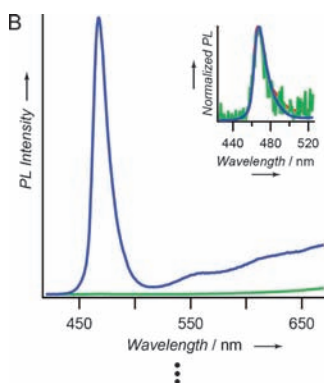
Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften  
der Angewandten 7178 – 7180

Vorschau 7446



# Angewandte Berichtigung

Die Autoren dieser Zuschrift möchten darauf hinweisen, dass im oberen Teil von Abbildung 1 B die x-Achsen von Diagramm und Einschub um 80 nm verschoben wiedergegeben wurden: Die x-Achse des Diagramms muss von 420 nm bis 670 nm reichen und nicht von 500 nm bis 750 nm. Diagramm und Einschub mit den korrekten x-Achsen sind hier gezeigt. Alle weiteren Resultate und Schlussfolgerungen des Beitrags sind von diesem Versehen nicht betroffen.



**Abbildung 1.** [...] B) Photoluminescence spectra of CdS nanorods (top), [...] obtained from hot injection (red), cation exchange (green), and post-change purification (blue). [...] Inset of B: Normalized photoluminescence showing similarity in the photoluminescence peak positions between samples obtained from the three different methods. [...]

Highly Luminescent Nanocrystals From Removal of Impurity Atoms Residual From Ion-Exchange Synthesis

P. K. Jain, B. J. Beberwyck,  
L.-K. Fong, M. J. Polking,  
A. P. Alivisatos\* \_\_\_\_\_ 2437–2440

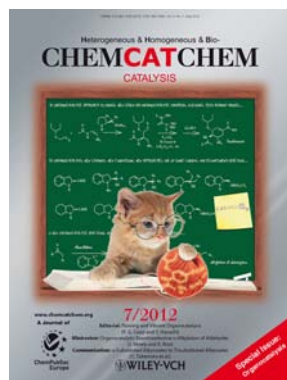
*Angew. Chem.* **2012**, 124

DOI: 10.1002/ange.201107452

## Weitere Informationen zu:



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



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



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



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