



„... Um einen Jungforscher zu beurteilen, scheint der Hirsch-Index ein schlechtes Maß zu sein. Er ist eher ein nachträglicher als ein vorhersagender Indikator für beruflichen Erfolg ...“  
Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Richard N. Zare.

## Editorial

R. N. Zare\* \_\_\_\_\_ 7452 – 7453

Wie Hochschulforscher beurteilen?



„Das Wort „Wissenschaftler“ bedeutet kreativ und innovativ zu sein.  
Meine geheime/nicht-ganz-so-geheime Leidenschaft ist Kunst in Form moderner Malerei, Graphiken und Rockmusik ...“  
Dies und mehr von und über Karl Anker Jørgensen finden Sie auf Seite 7478.

## Autoren-Profil

Karl Anker Jørgensen \_\_\_\_\_ 7478



D. A. Evans



O. Ozerov



P. T. Anastas

## Nachrichten

Welch Award:

D. A. Evans ausgezeichnet \_\_\_\_\_ 7479

Hackerman Award:

O. Ozerov \_\_\_\_\_ 7479

Wöhler-Preis:

Paul T. Anastas \_\_\_\_\_ 7479



Mit Arnim Henglein verstarb am 5. Januar 2012 ein Pionier zahlreicher Forschungsgebiete – nicht zuletzt legte er den Grundstein für die Nanowissenschaften, als er Silberionen in Lösung mithilfe gepulster Elektronenstrahlen reduzierte, wobei sich homogen verteilte Silberatome bildeten, die dann zu Silberclustern und -nanopartikeln anwuchsen. – Lesen Sie mehr auf S. 7480.

## Nachrufe

Horst Weller \_\_\_\_\_ 7480 – 7481

## Bücher

Metal-Fluorocarbon Based Energetic Materials

Ernst-Christian Koch

rezensiert von S. Cudzilo \_\_\_\_\_ 7482

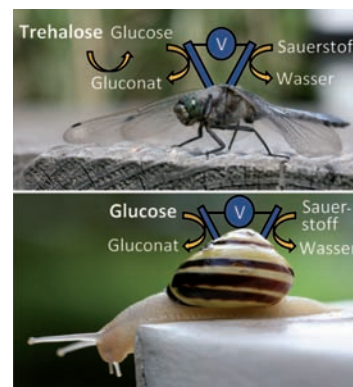
## Highlights

### Biobrennstoffzellen

U. Schröder\* \_\_\_\_\_ 7484 – 7486

Von in vitro zu in vivo –  
Biobrennstoffzellen werden erwachsen

**Insekten und Mollusken** als zukünftige biologische Drohnen oder Umweltsensoren (siehe Bild)? Zwei Forschergruppen demonstrieren die erfolgreiche Implantation und den Betrieb enzymatischer Brennstoffzellen in Schnecken, Muscheln und Schaben. Das offene Blutsystem dieser Tiere ermöglicht eine einfache Implantation, ohne ernsthafte Schäden am Organismus zu verursachen.



### Schwingungsspektroskopie

M. E. Crestoni,  
S. Fornarini\* \_\_\_\_\_ 7487 – 7489

Messung der Jahn-Teller-Verzerrung von  
Kohlenwasserstoff-Kationen durch  
Infrarot-Photodissoziationsspektroskopie



**Eingefroren oder fluktuierend?** Das IR-Spektrum von ionisiertem Adamantan wurde durch IR-Photonendissoziationsspektroskopie gemessen. Es bestätigt die Jahn-Teller-Verzerrung dieses Moleküls und belegt das Potenzial der Methode, fundamentale Schwingungs- und elektronische Eigenschaften von isolierten geladenen Molekülen aufzuklären (siehe Bild).

## Essays

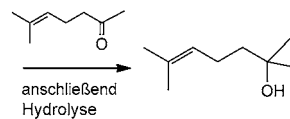
### Wissenschaftsgeschichte

H. B. Kagan\* \_\_\_\_\_ 7490 – 7497

Victor Grignard und Paul Sabatier: zwei  
exemplarische Chemie-Nobelpreisträger

V. Grignard 1910

$\text{ICH}_3 + \text{Mg}$  in Diethylether  $\longrightarrow$   $\text{CH}_3\text{MgI}$



P. Sabatier und J.-B. Senderens 1897

$\text{Ni-Oxid} + \text{H}_2 \xrightarrow[\text{Temperatur}]{\text{hohe}}$  feinverteiltes Ni +  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$

**Blick einhundert Jahren zurück:** Die beiden Nobelpreisträger aus dem Jahr 1912 und ihr Umfeld in der akademischen Welt in Frankreich werden vorgestellt. Grignard entdeckte die Synthese und

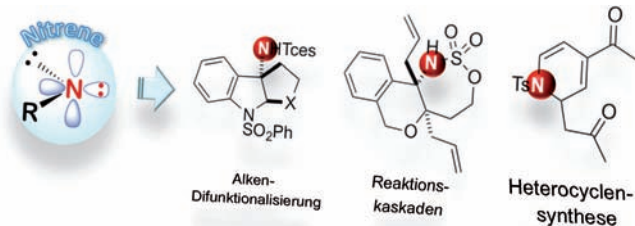
Verwendung von Organomagnesiumreagentien (siehe Schema). Sabatier etablierte die Addition von Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen in Gegenwart katalytischer Mengen Nickel.

## Kurzaufsätze

### Nitrene

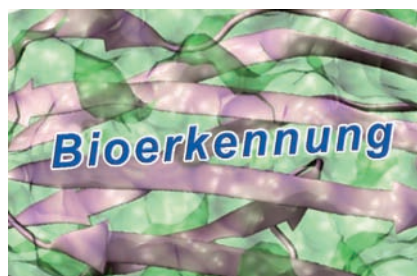
G. Dequierez, V. Pons,  
P. Dauban\* \_\_\_\_\_ 7498 – 7510

Nitren-Chemie in der organischen  
Synthese: noch in den Kinderschuhen?



**Die wilden Jahre sind vorbei:** Nachdem Nitrene seit langem als sehr reaktive, doch unselektive Spezies bekannt waren, konnten sie kürzlich auch zur C-N-Bindungsbildung verwendet werden. Die erfolgreiche Insertion in verschiedene Bin-

dungen ermöglichte effiziente katalytische C-H-Aminierungen und Alken-Aziridierungen. In neueren Arbeiten wurden mehrere Klick-Reaktionen mit Nitrenen entwickelt.



**Hybride Biomaterialien:** Die Selbstorganisation von Makromolekülen aus zwei oder mehr Substanzklassen über Bioerkennung führt zu neuen Materialien mit einem hohen Maß an Organisation. Dieser Aufsatz konzentriert sich auf synthetische Makromoleküle und Peptidmotive. Er bewertet die Ansätze zur Entwicklung von Hybridsystemen und diskutiert die Ähnlichkeiten des Aufbaus von Biomaterialien und Nanomedikamenten.

## Aufsätze

### Bioerkennung

J. Kopeček,\* J. Yang \_\_\_\_\_ 7512 – 7535

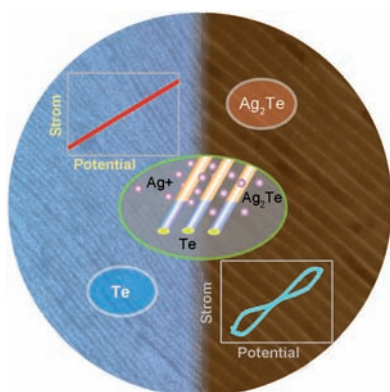
„Intelligente“ Biomaterialien durch  
Selbstorganisation von Hybridhydrogelen

## Zuschriften

### Nanotechnologie

J.-W. Liu, J. Xu, H.-W. Liang, K. Wang,  
S. H. Yu\* \_\_\_\_\_ 7538 – 7543

Macroscale Ordered Ultrathin Telluride  
Nanowire Films, and Tellurium/Telluride  
Hetero-Nanowire Films



**Makroskopisch geordnete,** sehr dünne Filme aus Tellurid- und Tellur-Tellurid-Nanodrähten können schnell hergestellt werden, indem man reaktivere Nanodrahtmuster als Template verwendet. Die Methode öffnet einen neuen Weg zu Nanodrahtfilmen mit maßgeschneiderten Eigenschaften.

Frontispiz





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



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

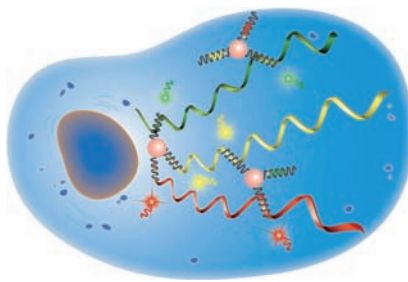


WILEY-VCH



GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

**Mehrfachdetektor:** Eine neuartige Nano-sonde, die auf Mehrfarben-Nanofakeln beruht, ermöglicht die simultane Detektion und Bildgebung von drei Krebs indizierenden mRNAs in lebenden Zellen. Die Nanosonde ist hoch spezifisch, gegen Nuclease stabil und gut biokompatibel. Sie kann zudem effektiv zwischen gesunden Zellen und Krebszellen unterscheiden sowie Veränderungen im Ausmaß der mRNA-Expression identifizieren.



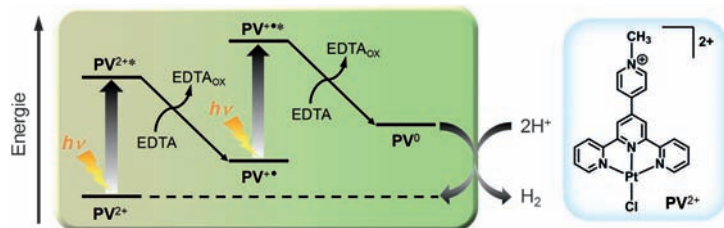
### Nachweis von Krebszellen

N. Li, C. Chang, W. Pan,  
B. Tang\* 7544–7548

A Multicolor Nanoprobe for Detection and Imaging of Tumor-Related mRNAs in Living Cells



Innen-Rücktitelbild



**Der Natur nachgemacht:** Die photochemische  $H_2$ -Entwicklung aus Wasser, die von einem auf  $Pt^{II}$  basierenden Metallviologen ( $PV^{2+}$ ) katalysiert wird, verläuft über den photoangeregten Zustand der

einelektronenreduzierten Spezies ( $PV^{+•}$ ; siehe Bild, EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure). Diese künstliche Photosynthese erinnert an das „Z-Schema“ der Photosynthese in grünen Pflanzen.

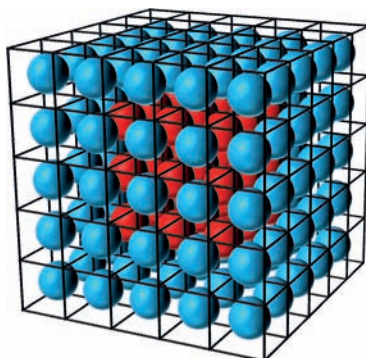
### Photokatalyse

M. Kobayashi, S. Masaoka,  
K. Sakai\* 7549–7552

Photoinduced Hydrogen Evolution from Water by a Simple Platinum(II) Terpyridine Derivative: A Z-Scheme Photosynthesis



**Lage ist alles:** Durch kombinierte Reaktion-Diffusion wurden Nanopartikel (rot und blau) im Inneren von Cyclodextrin-MOFs (schwarz) abgeschieden, um entweder einheitliche oder Kern-Schale-Strukturen zu erhalten. Diese Prozesse können mit galvanischen Austauschreaktionen verknüpft werden, was eine flexible Möglichkeit zur ortsspezifischen Modifizierung von MOFs eröffnet. Beim Auflösen solcher Kern-Schale-MOFs werden die verschiedenen Nanopartikel nacheinander freigesetzt.



### Nanopartikel in MOFs

Y. Wei, S. Han, D. A. Walker, P. E. Fuller,  
B. A. Grzybowski\* 7553–7557

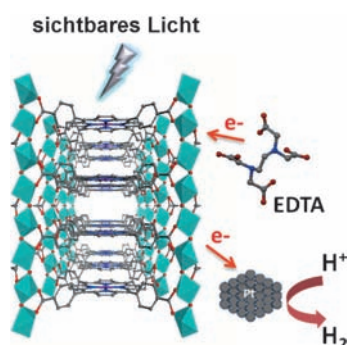
Nanoparticle Core/Shell Architectures within MOF Crystals Synthesized by Reaction Diffusion



Innentitelbild



**Lichtsammelnde MOFs:** Ein neues Porphyrin-haltiges Metall-organisches Gerüst (MOF; siehe Bild) wurde durch Hydrothermalsynthese erhalten. Die chemische und thermische Stabilität des Materials ermöglicht es, Zink nachträglich in das Porphyrin-Zentrum einzuführen. Die photokatalytische Aktivität dieses Porphyrin-basierten Materials im sichtbaren Bereich wird anhand der Entwicklung von Wasserstoff aus Wasser gezeigt.



### Metall-organische Gerüste

A. Fateeva, P. A. Chater, C. P. Ireland,  
A. A. Tahir, Y. Z. Khimyak, P. V. Wiper,  
J. R. Darwent,  
M. J. Rosseinsky\* 7558–7562

A Water-Stable Porphyrin-Based Metal-Organic Framework Active for Visible-Light Photocatalysis



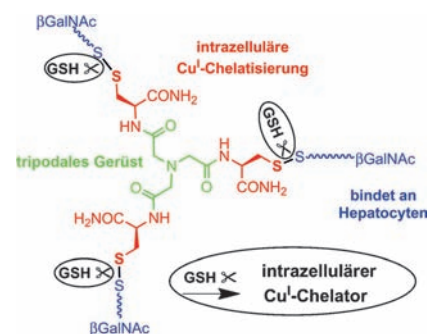
## Bioanorganische Chemie

A. M. Pujol, M. Cuillel, A.-S. Jullien,  
C. Lebrun, D. Cassio, E. Mintz,\*  
C. Gateau, P. Delangle\* — **7563 – 7566**



A Sulfur Tripod Glycoconjugate that Releases a High-Affinity Copper Chelator in Hepatocytes

**Freigelassen in der Zelle:** Drei *N*-Acetylgalactosamine, die den Asialoglycoproteinrezeptor erkennen, wurden über Disulfidbrücken an die drei koordinierenden Thiolgruppen eines tripodalen Schwefelliganden mit hoher Affinität für  $\text{Cu}^I$  gebunden (siehe Schema). Das erhaltene Glykokonjugat kann als Prodrug angesehen werden, da nach der Aufnahme durch Hepatozyten das intrazelluläre reduzierende Glutathion (GSH) den hochaffinen  $\text{Cu}^I$ -Chelator freisetzt.



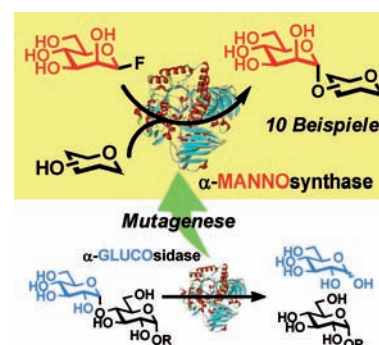
## Biokatalysatoren

K. Yamamoto, B. G. Davis\* — **7567 – 7571**



Creation of an  $\alpha$ -Mannosynthase from a Broad Glycosidase Scaffold

**$\alpha$ -Mannoside** synthetisierende Biokatalysatoren wurden durch Mutation einer  $\alpha$ -Glucosidase der GH31-Familie erhalten. Diese zeigt Plastizität gegenüber Veränderungen an der 2-OH-Position von Donorsubstraten. Ein Fluorid-Donorreagens ergab mithilfe dieser  $\alpha$ -Mannosynthase, die eine niedrige (unerwünschte) Oligomerisierungsaktivität aufweist, mehrere mono- $\alpha$ -mannosylierte Konjugate.

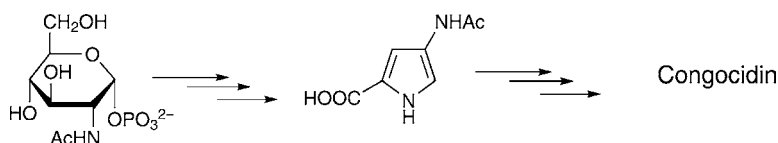


## Biosynthesepfade

S. Lautru,\* L. Song, L. Demange,  
T. Lombès, H. Galons, G. L. Challis,  
J.-L. Pernodet — **7572 – 7576**



A Sweet Origin for the Key Congocidine Precursor 4-Acetamidopyrrole-2-carboxylate



**Charakteristisch** für Pyrrolamid-Naturstoffe ist eine Pyrrol-2-carboxamid-Einheit. In Fütterungsexperimenten mit *Streptomyces ambofaciens* wurde 4-Acetamidopyrrol-2-carboxylat als die entscheidende Pyrrolamid-Vorstufe von Congocidin identifiziert (siehe Schema). Die Biosynthese von Congocidin geht von *N*-Acetylglucosamin aus und verläuft unter Beteiligung von Enzymen, die Kohlenhydrate umsetzen.

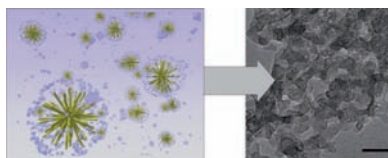
## Ultraschnelle Lithiuminsertion

J. M. Feckl, K. Fominykh, M. Döblinger,  
D. Fattakhova-Rohlfing,\*  
T. Bein\* — **7577 – 7581**



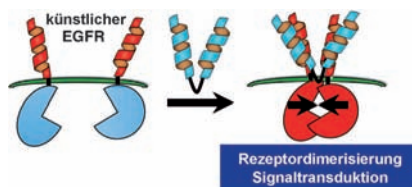
Nanoscale Porous Framework of Lithium Titanate for Ultrafast Lithium Insertion

**Mesoporöses Lithiumtitanat** wurde hergestellt, das die Titanatmorphologie für die schnellste Lithium-Insertion darstellt. Das Material zeigt eine gravimetrische Kapazität von  $175 \text{ mAh g}^{-1}$  und kann bis zu 73 % der Maximalkapazität mit bis zu 800 C (4.5 s) in über 1000 stabilen Zyklen bereitstellen. Ein Schlüsselmerkmal ist die vollständig kristalline vernetzte poröse Gerüststruktur bestehend aus nur wenigen nm großen Spinell-Nanokristallen. Skalierung: 10 nm.





**Eine extrazelluläre Leucin-Zipper-Domäne** (rote Helices), die mit den Transmembran- und cytoplasmatischen Domänen des EGFR-Rezeptors fusioniert ist, ergibt ein künstliches Rezeptorsystem (siehe Schema; EGF: epidermaler Wachstumsfaktor). Dimerisierung und Aktivierung des Rezeptors durch einen zweiwertigen Leucin-Zipper-Liganden (blaue Helices) führt zur Phosphorylierung der cytoplasmatischen Rezeptordomäne und zu einer Signalkaskade.



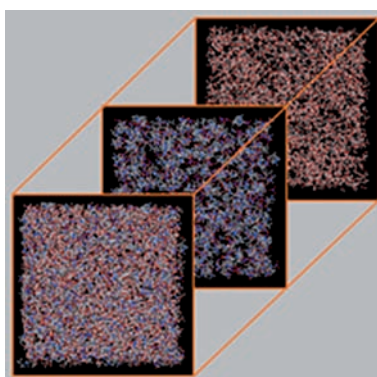
### Künstlicher Rezeptor

I. Nakase, S. Okumura, G. Tanaka, K. Osaki, M. Imanishi, S. Futaki\* \_\_\_\_\_ **7582 – 7585**

Signal Transduction Using an Artificial Receptor System that Undergoes Dimerization Upon Addition of a Bivalent Leucine-Zipper Ligand



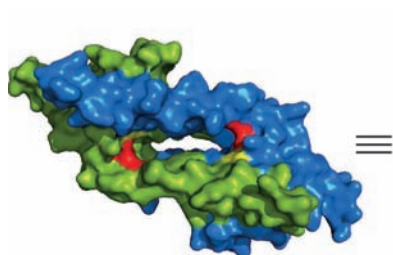
**Wasser in ionischen Flüssigkeiten:** Wenn gleiche Mengen an Wasser und der protischen ionischen Flüssigkeit Ethylammoniumnitrat vermischt werden, entsteht eine bikontinuierliche Nanostruktur. Diese Nanostruktur ähnelt wässrigen Tensid-Mesophasen, ist aber mindestens eine Größenordnung kleiner als diese. Die lokalen Strukturen von Wasser und der ionischen Flüssigkeit sind denen der reinen Flüssigkeiten ähnlich (siehe Bild).



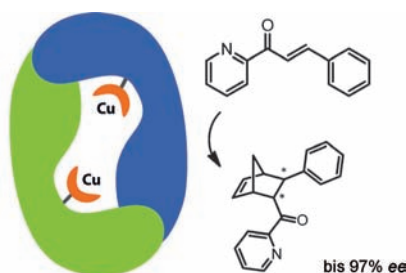
### Nanostrukturen

R. Hayes, S. Imberti, G. G. Warr, R. Atkin\* \_\_\_\_\_ **7586 – 7589**

How Water Dissolves in Protic Ionic Liquids



**Auf beiden Seiten:** Künstliche Metalloenzyme entstehen durch die Einführung eines aktiven Zentrums an der Dimer-Grenzfläche des Transkriptionsfaktors LmrR. In beiden Hälften des Dimers



werden Kupferzentren über Liganden angebunden. Das System erzielte 97% ee in einer Cu<sup>II</sup>-katalysierten Diels-Alder-Reaktion als Standard-Testreaktion (siehe Schema).

### Künstliche Metalloenzyme

J. Bos, F. Fusetti, A. J. M. Driessen, G. Roelfes\* \_\_\_\_\_ **7590 – 7593**

Enantioselective Artificial Metalloenzymes by Creation of a Novel Active Site at the Protein Dimer Interface

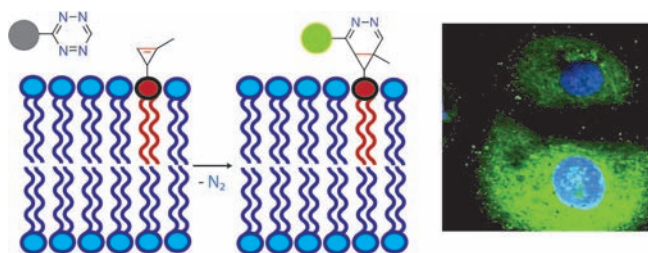


## Fluorogene Markierungen

J. Yang, J. Šečková, C. M. Cole,  
N. K. Devaraj\* 7594 – 7597



Live-Cell Imaging of Cyclopropene Tags  
with Fluorogenic Tetrazine Cycloadditions



**Lipide im Scheinwerferlicht:** Eine wichtige Einschränkung bei bioorthogonalen Cycloadditionen mit Tetrazin besteht darin, sperrige dienophile Reaktionspartner einsetzen zu müssen. Methylcyclopropen-Anhängsel wurden entwickelt, die leicht mit Tetrazinen reagieren

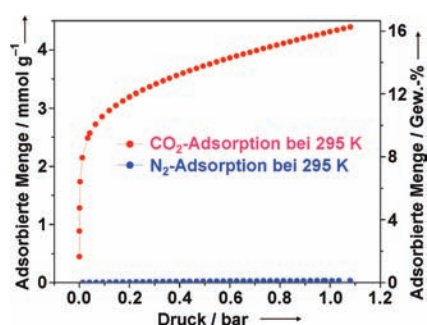
und dabei ihre Stabilität behalten. Die Eignung dieser Sonden für Biokonjugationen wird anhand der Bildgebung von Cyclopropen-modifizierten Phospholipiden in lebenden menschlichen Krebszellen demonstriert (siehe Bild).

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

W. Lu, J. P. Sculley, D. Yuan, R. Krishna,  
Z. Wei H.-C. Zhou\* 7598 – 7602



Polyamine-Tethered Porous Polymer  
Networks for Carbon Dioxide Capture  
from Flue Gas



**Verrückt nach Kohlendioxid:** Die Einführung von Polyaminen in poröse Polymergerüste erhöht signifikant deren Fähigkeit zur CO<sub>2</sub>-Aufnahme bei niedrigen Drücken. Das beste derartige Gerüst weist eine hohe Adsorptionsenthalpie für CO<sub>2</sub> auf und verfügt über die größte Selektivität (siehe Diagramm) aller bisher beschriebenen porösen Materialien. Außerdem ist es physikochemisch außergewöhnlich beständig, und es kann unter milden Bedingungen regeneriert werden.

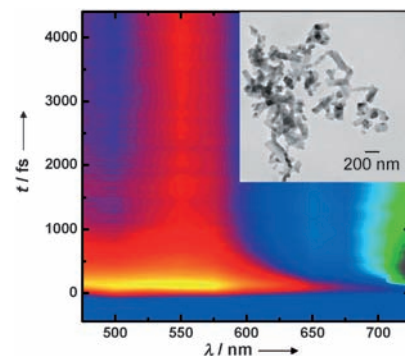
## Ultraschnelles Photoschalten

R. Bertoni, M. Lorenc,\* A. Tissot,  
M. Servol, M.-L. Boillot,  
E. Collet\* 7603 – 7607



Femtosecond Spin-State Photoswitching  
of Molecular Nanocrystals Evidenced by  
Optical Spectroscopy

**Schneller Wechsel:** Mithilfe der optischen Anrege-Abtast („pump-probe“)-Femtosekundenspektroskopie wurde die Photoschaltodynamik von Fe<sup>III</sup>-Spin-Crossover-Nanokristallen untersucht. Die Ergebnisse sprechen dafür, dass bis zu 10% der Moleküle innerhalb von weniger als einer Pikosekunde zwischen Low-Spin- und High-Spin-Zuständen geschaltet werden können.



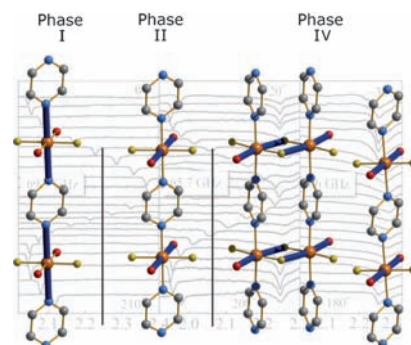
## Prozesse unter Druck

A. Prescimone, C. Morien, D. Allan,  
J. A. Schlueter, S. W. Tozer, J. L. Manson,  
S. Parsons,\* E. K. Brechin,\*  
S. Hill\* 7608 – 7612

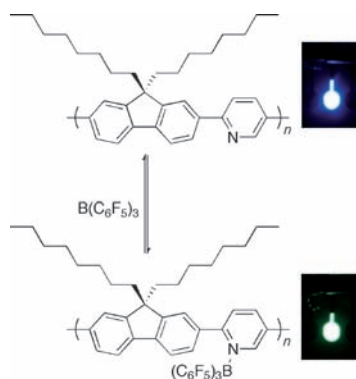


Pressure-Driven Orbital Reorientations  
and Coordination-Sphere Reconstructions  
in [CuF<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(pyz)]

**Wiederholte Umorientierungen der Jahn-Teller-Achsen** durch die Cu<sup>II</sup>-Ionen begleiten eine Reihe von ausgeprägten Strukturänderungen in der Titelverbindung, wie Röntgenstrukturanalyse und Hochfrequenz-EPR-Messungen ergaben. Die zweite Änderung erzwingt eine Dimerisierung von zwei der drei Cu<sup>II</sup>-Positionen als Folge des Ausstoßes von einem der Wassermoleküle aus der Koordinationssphäre.





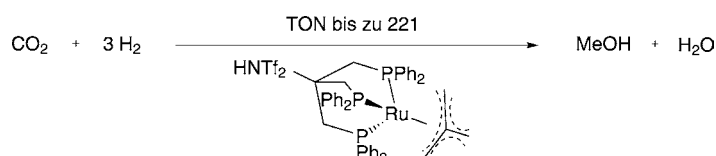


**Die richtige Mischung:** Durch das Mischen eines Lewis-basischen Polymers mit einer Lewis-Säure (siehe Bild) werden die optischen Eigenschaften des Polymers abgestimmt. Die Bildung eines Addukts führt zur Rotverschiebung von Absorptions- und Photolumineszenz-Spektrum, einer Zunahme der Emissionsrate und zu einem langlebigen angeregten Zustand. Mit dieser Strategie wurde die Elektrolumineszenz einer Polymer-Leuchtdiode abgestimmt.

### Konjugierte Polymere

P. Zalar, Z. B. Henson, G. C. Welch, G. C. Bazan,\*  
T.-Q. Nguyen\* 7613–7616

Color Tuning in Polymer Light-Emitting Diodes with Lewis Acids



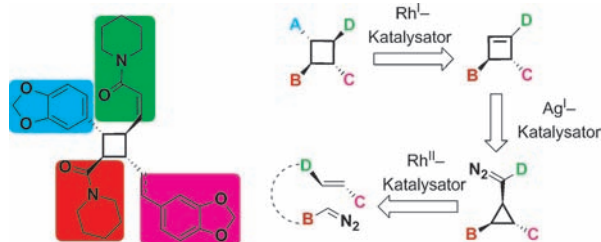
**Einfach effizient:** Die homogene katalytische Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Methanol gelingt mit einem Rutheniumphosphan-komplex unter milden Reaktionsbedingungen (siehe Schema; HNTf<sub>2</sub> = Bis(tri-

fluormethan)sulfonimid). Dies ist das erste Beispiel einer CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol mit einem einzelnen, molekular definierten homogenen Katalysator.

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

S. Wesselbaum, T. vom Stein, J. Klankermayer,\*  
W. Leitner\* 7617–7620

Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol by Using a Homogeneous Ruthenium–Phosphine Catalyst



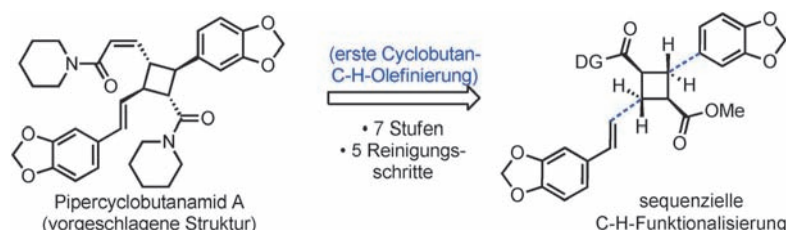
**Substituenten-Quartett:** Eine allgemeine Strategie für die diastereo- und enantio-selektive Synthese von Cyclobutanen mit vier verschiedenen Substituenten wurde entwickelt (siehe Schema). Dabei führen eine Rh<sup>II</sup>-katalysierte Cyclopropanierung,

eine Ag<sup>I</sup>-katalysierte regioselektive und stereospezifische Ringerweiterung sowie eine Rh<sup>I</sup>-katalysierte Addition zum Ziel. Pircyclobutanamid A und Piperchabamid G wurden synthetisiert, und ihre Strukturen wurden revidiert.

### Cyclobutane

R. Liu, M. Zhang, T. P. Wyche, G. N. Winston-McPherson, T. S. Bugni, W. Tang\* 7621–7624

Stereoselective Preparation of Cyclobutanes with Four Different Substituents: Total Synthesis and Structural Revision of Pircyclobutanamid A and Piperchabamid G



**Spaß im Quadrat:** Im Zusammenhang mit einer kurzen und schutzgruppenfreien Synthese der vorgeschlagenen Struktur von Pircyclobutanamid A wird eine Strategie zum Aufbau tetrasubstituierter Cyclobutane vorgestellt. Durch aufeinander-

der folgende C-H-Funktionalisierungen an einem nichtaktivierten Cyclobutan werden die C-C-Bindungen zu den Aryl- und Styrylgruppen nacheinander stereochemisch kontrolliert geknüpft. DG = dirigierende Gruppe.

### Naturstoffe

W. R. Gutekunst, R. Gianatassio, P. S. Baran\* 7625–7628

Sequential C<sub>sp</sub><sup>3</sup>-H Arylation and Olefination: Total Synthesis of the Proposed Structure of Pircyclobutanamid A



## Synthesemethoden

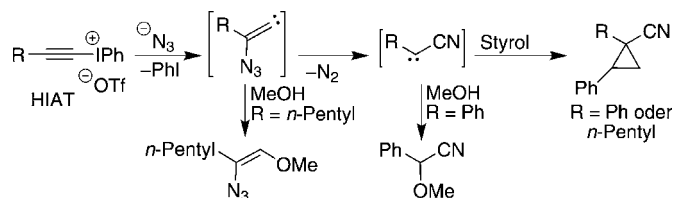
I. F. D. Hyatt, M. P. Croatt\* 7629–7632



Reactions of Hypervalent Iodonium Alkynyl Triflates with Azides: Generation of Cyanocarbenes



Titelbild



**HIAT me baby one more time:** Cyanocarbenes entstehen durch die Reaktion von hypervalenten Iodoniumalkynyltriflaten (HIATs) mit Azid. Experimentelle Beobachtungen sprechen für ein azidsubstituiertes Vinyliden- oder Alkynylazid als

mögliche Zwischenstufen auf dem Weg zum Cyanocarbon. Abgefangen wurden die Vinylidene und Cyanocarbenes über O-H-Insertion, Koordination an Dimethylsulfoxid und Cyclopropanierungen.

## Ethynylazid

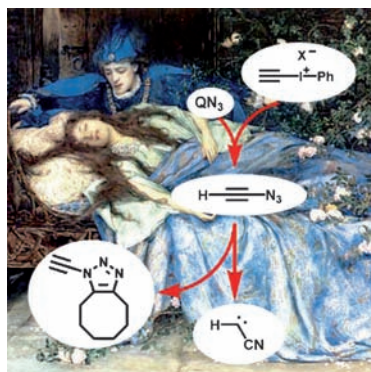
K. Banert,\* R. Arnold, M. Hagedorn, P. Thoss, A. A. Auer\* 7633–7636



1-Azido-1-Alkynes: Synthesis and Spectroscopic Characterization of Azidoacetylene



Titelbild



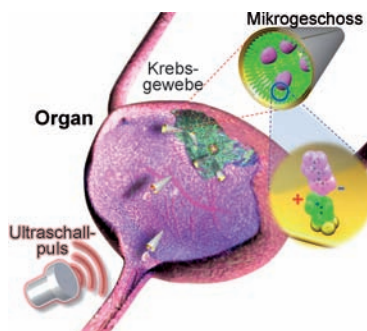
**Dornröschen erwacht:** Nach 102 Jahren vergeblicher Synthesversuche werden nun spektroskopische Beweise für die Bildung von Azidoacetylen präsentiert. Die hoch explosive Verbindung wurde durch Behandlung von Ethynyliodoniumsalzen mit dem Azid  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Bu}_3\text{PN}_3$  ( $\text{QN}_3$ ) erhalten. Azidoacetylen konnte durch eine Cycloaddition als stabiles Triazol abgefangen werden, ansonsten zerfiel es vorrangig unter Bildung von Cyanocarbonen.

## Mikromaschinen

D. Kagan, M. J. Benchimol, J. C. Claussen, E. Chuluun-Erdene, S. Esener,\* J. Wang\* 7637–7640



Acoustic Droplet Vaporization and Propulsion of Perfluorocarbon-Loaded Microbullets for Targeted Tissue Penetration and Deformation



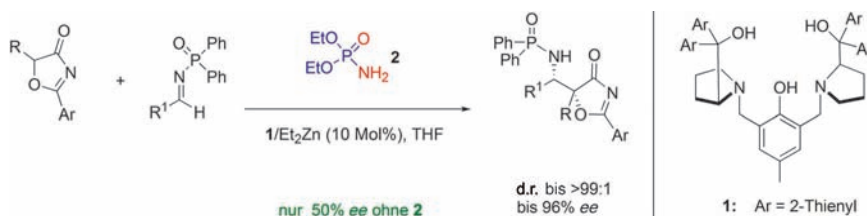
**Ultraschallinduzierte** Verdampfung eines Perfluorkohlenwasserstoffs (PFC) in Mikrogeschossen verleiht diesen die Kraft, um Zellgewebe zu durchdringen, zu spalten und zu verformen, was nützlich sein kann für den Wirkstofftransport oder präzise Nanooperationen. Die Geschosse haben innen eine Goldschicht, die die Konjugation einer Monoschicht aus thio-lierem Cysteamin (grün im Bild) ermöglicht, worauf über elektrostatische Wechselwirkungen PFC-Tröpfchen (violette Tropfen) angebracht werden.

## Asymmetrische Katalyse

D. Zhao, L. Wang, D. Yang, Y. Zhang, R. Wang\* 7641–7645



Highly Diastereo- and Enantioselective Synthesis of  $\alpha$ -Alkyl Norstatine Derivatives: Catalytic Asymmetric Mannich Reactions of 5H-Oxazol-4-ones



**Mannich für Fortgeschrittene:** Die Titelreaktion ermöglicht die erste katalytische asymmetrische Synthese von  $\text{syn-}\alpha$ -Alkyl-norstatin-Derivaten. Mit dem Katalysatorsystem **1**/Zn wurden mit einer Reihe von N-Diphenylphosphinoyl-geschützten

Iminen und 5H-Oxazol-4-onen ausgezeichnete Enantio- und Diastereoselektivitäten erzielt. Das Diethylphosphoramidat **2** war entscheidend für gute Enantioselektivitäten in der vorgestellten Mannich-Reaktion.



**Gesucht: sensibel und niveaull** – metallacyclische Rutheniumkomplexe wurden synthetisiert und als Nah-IR-Sensibilisatoren in einer Farbstoffsolarzelle untersucht. Das Abstimmen des HOMO-

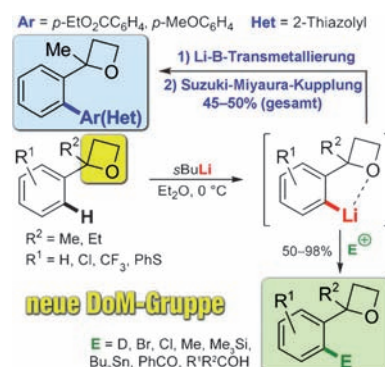
Niveaus durch Modifizierung der Ligandenstruktur verbesserte den Wirkungsgrad der auf diesen Komplexen basierenden Zellen auf bis zu 10.7% (siehe Schema).

## Farbstoffsolarzellen

T. Funaki,\* H. Funakoshi, O. Kitao, N. Onozawa-Komatsuzaki, K. Kasuga, K. Sayama, H. Sugihara\* — **7646–7649**

Cyclometalated Ruthenium(II) Complexes as Near-IR Sensitizers for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells

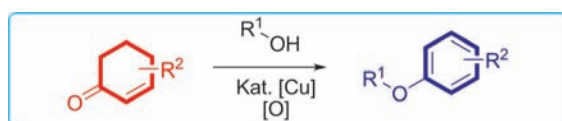
**Die erste regioselektive *ortho*-Lithiierung**, die durch einen Oxetanring induziert wird, wurde entwickelt. Die Reaktion bietet leichten Zugang zu *ortho*-funktionalisierten 2-Aryloxetanen auch durch Lithiierung/Borylierung und Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung. Die dirigierende Wirkung des Oxetans und der Protonentransfermechanismus wurden anhand konkurrierender Metallierungen und kinetischer Isotopeneffekte untersucht.



## Lithierungen

D. I. Coppi, A. Salomone, F. M. Perna, V. Capriati\* — **7650–7654**

Exploiting the Lithiation-Directing Ability of Oxetane for the Regioselective Preparation of Functionalized 2-Aryloxetane Scaffolds under Mild Conditions



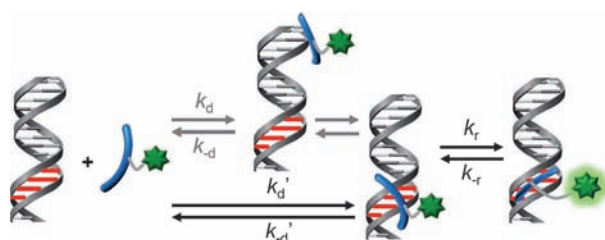
**Nur wenig Abfall:** Arylether sind über eine oxidative Kondensation von Alkoholen mit 2-Cyclohexenonen zugänglich. Die Reaktion ergänzt die bestehenden Synthesemethoden und ermöglicht einen direkten Zugang zu einer Vielzahl an funktional-

sierten Produkten. Darüber hinaus fällt durch die Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel lediglich Wasser als Nebenprodukt der katalytischen Reaktion an, und ein „grünerer“ Zugang zu Arylethern wird eröffnet.

## Arylether-Bildung

M.-O. Simon, S. A. Girard, C.-J. Li\* — **7655–7658**

Catalytic Aerobic Synthesis of Aromatic Ethers from Non-Aromatic Precursors



**Spezielle Stelle:** Fluoreszenzkorrelations-spektroskopischen Studien zufolge verläuft der Assoziationsprozess des in der kleineren Furche bindenden Bisbenzamidins BBA-OG (blauer Strich mit grünem Stern, siehe Schema) an dsDNA nicht diffusi-

onskontrolliert, sondern durch Einschieben in eine bestimmte Stelle der Furche (rot), was die Geschwindigkeitskonstanten für jeden einzelnen Schritt des Bindepzesses bestätigen.

## Dynamik der DNA-Bindung

J. Bordello, M. I. Sánchez, M. E. Vázquez, J. L. Mascareñas, W. Al-Soufi, M. Novo\* — **7659–7662**

Single-Molecule Approach to DNA Minor-Groove Association Dynamics

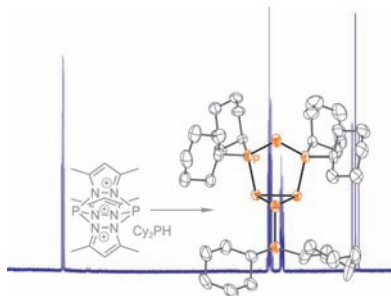


## Phosphorverbindungen

K.-O. Feldmann,  
J. J. Weigand\* 7663 – 7667



One-Pot Syntheses of Cationic Polyphosphorus Frameworks with Two-, Three-, and Four-Coordinate Phosphorus Atoms by One-Pot Multiple P–P Bond Formations from a P<sub>1</sub> Source



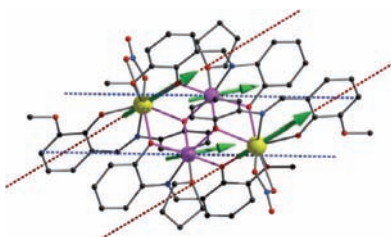
**Komplexe Produkte:** Die Polyphosphor-Gerüste [R<sub>4</sub>P<sub>4</sub>pyr]<sup>+</sup> und [R<sub>6</sub>P<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (R = Cy, Ph; pyr = 3,5-Dimethylpyrazolyl) entstehen in einer Eintopfreaktion ausgehend von einem P<sub>1</sub>-Baustein (R<sub>2</sub>PH). Durch eine einzigartige Kombination von Substitution und baseninduzierter reduktiver P-P-Kupplung werden acht P-P-Bindungen gebildet.

## Einzelmolekülmagnete

K. C. Mondal, A. Sundt, Y. Lan,  
G. E. Kostakis, O. Waldmann,\* L. Ungur,  
L. F. Chibotaru,\* C. E. Anson,  
A. K. Powell\* 7668 – 7672



Coexistence of Distinct Single-Ion and Exchange-Based Mechanisms for Blocking of Magnetization in a Co<sup>II</sup>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub> Single-Molecule Magnet



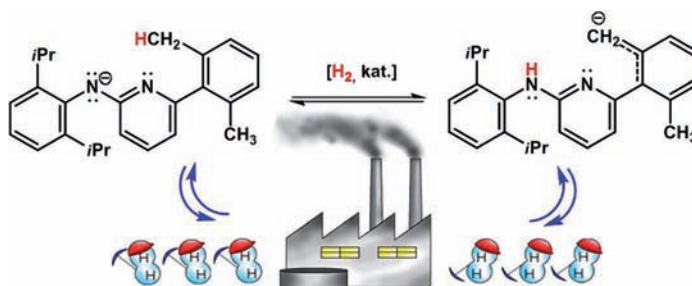
**Relaxen auf zweierlei Weisen:** Ein Einzelmolekülmagnet mit einem defekten Co<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>-Dicuban als Kern zeigt langsame Relaxation der Magnetisierung bei einer Blocking-Temperatur von 22 K (bei 1500 Hz), die für einen 3d-4f-Einzelmolekülmagneten die höchste berichtete ist. Eine Analyse der Relaxation ergibt zwei Bereiche an Blocking-Temperaturen, von denen einer intraionisch an den Dy<sup>III</sup>-Ionen lokalisiert und der andere austauschbasiert ist.

## Diwasserstoff-Katalyse

J. E. V. Valpuesta, N. Rendón,  
J. López-Serrano, M. L. Poveda,  
L. Sánchez, E. Álvarez,  
E. Carmona\* 7673 – 7675



Dihydrogen-Catalyzed Reversible Carbon–Hydrogen and Nitrogen–Hydrogen Bond Formation in Organometallic Iridium Complexes



**Diwasserstoff bei der Arbeit!** H<sub>2</sub> katalysiert mit hoher Effizienz eine prototrope Umlagerung von Aminopyridinat-Liganden, die an eine {(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ir<sup>III</sup>}-Einheit

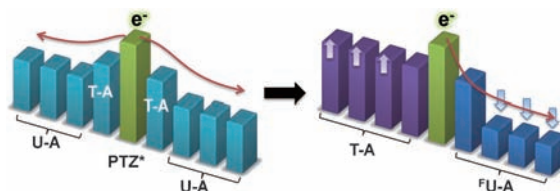
koordiniert sind. Die katalytische Isomerisierung lässt auf eine reversible Bildung und Spaltung von H-H-, C-H- und N-H-Bindungen schließen.

## Elektronentransport in DNA

T. Ito,\* Y. Hamaguchi, K. Tanabe,  
H. Yamada, S. Nishimoto\* 7676 – 7679

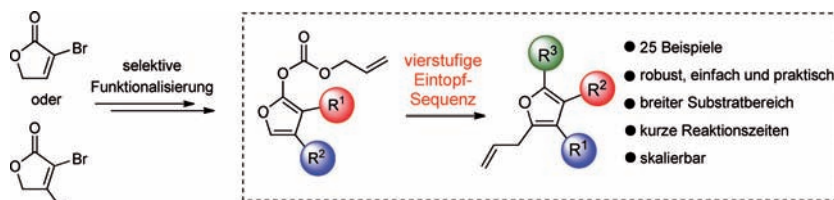


Transporting Excess Electrons along Potential Energy Gradients Provided by 2'-Deoxyuridine Derivatives in DNA



**Einfluss des LUMO-Niveaus:** Chemisch modifizierte DNA-Moleküle mit 2'-Desoxyuridin(dU)-Derivaten unterschiedlicher LUMO-Energie wurden synthetisiert, um die Elektronentransfer-Effizienz zu beeinflussen. Durch das Anordnen von

Thymidin, den dU-Derivaten und 5-Fluor-2'-desoxyuridin in der Reihenfolge ihrer LUMO-Niveaus konnten Effizienz und Direktionalität des photoinduzierten Elektronentransports in DNA reguliert werden.



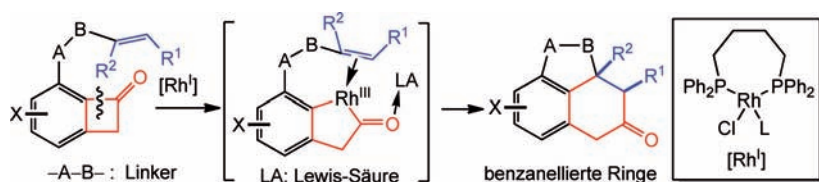
**Eine „vier“ alle:** Allyldienolcarbonate können in diverse substituierte Furane umgewandelt werden, indem man sie einer vierstufigen Eintopfsequenz aus palladiumkatalysierter decarboxylierender allylischer Alkylierung, mikrowellenver-

mittelter Cope-Umlagerung, nukleophiler Addition und Dehydratisierung unterwirft (siehe Schema). Das Protokoll ist einfach auszuführen und flexibel und liefert di-, tri- und tetrasubstituierte Furane.

## Furansynthesen

J. Fournier, S. Arseniyadis,\*  
J. Cossy\* ————— 7680 – 7684

A Modular and Scalable One-Pot  
Synthesis of Polysubstituted Furans



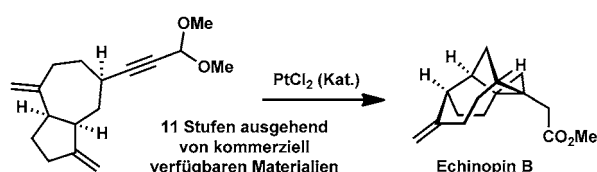
**Neu vernäht:** Die Titelreaktion von Benzocyclobutenonen (siehe Schema) wird durch die Olefinseitenkette so gesteuert, dass selektiv die C1-C2-Bindung und nicht die C1-C8-Bindung gespalten wird. Anschließende Alken-

insertion liefert komplexe anellierte Ringsysteme. Auf diese Art werden polycyclische Strukturen, die Ähnlichkeit mit Naturstoffen haben, einfach chemoselektiv und atomökonomisch zugänglich.

## C-C-Aktivierung

T. Xu, G. Dong\* ————— 7685 – 7689

Rhodium-Catalyzed Regioselective  
Carboacylation of Olefins: A C–C Bond  
Activation Approach for Accessing Fused-  
Ring Systems



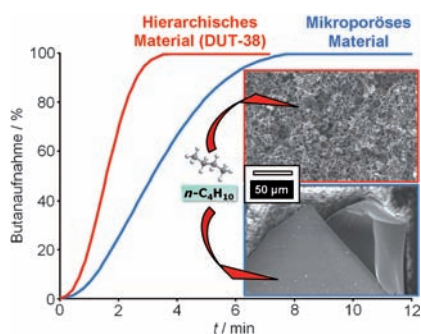
**Eine kurze Synthese** von Echinopin B verläuft über ein guaianartiges Intermediat, das durch Anellierung eines Methylcyclopentans an ein substituiertes Cycloheptanon erhalten wurde. Die gebildete bicyclische Verbindung wurde

durch eine  $\text{PtCl}_2$ -katalysierte Enincycloisomerisierung in den Naturstoff überführt (siehe Schema). Mehrere späte polycyclische Umlagerungsprodukte wurden isoliert und charakterisiert.

## Naturstoffsynthese

T. D. Michels, M. S. Dowling,  
C. D. Vanderwal\* ————— 7690 – 7694

A Synthesis of Echinopin B



**Sierpinski-Kohlenstoff:** Von makroporösem Carbiden abgeleitete Kohlenstoffmonolithe (DUT-38) mit einer hierarchischen Porenstruktur aus Mikro-, Meso- und Makroporen, einer großen spezifischen Oberfläche und einem großen Makroporenvolumen wurden hergestellt. Diese Materialien sind ideale Adsorbentien, da hohe Speicherkapazitäten mit exzellenten Adsorptionsraten in der Gasspeicherung und Luftfiltration kombiniert werden.

## Poröse Materialien

M. Oschatz, L. Borchardt, M. Thommes,  
K. A. Cychoz, I. Senkovska, N. Klein,  
R. Frind, M. Leistner, V. Presser,  
Y. Gogotsi, S. Kaskel\* ————— 7695 – 7698

Aus Carbiden abgeleitete  
Kohlenstoffmonolithe mit hierarchischer  
Porenarchitektur



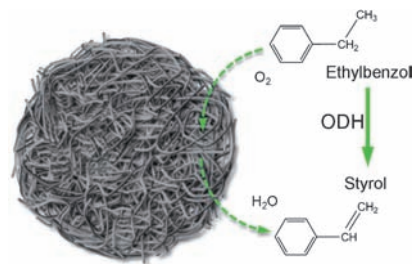
## Nanokohlenstoffsynthese

J. Zhang, R. Wang, E. Z. Liu, X. F. Gao,  
Z. H. Sun, F. S. Xiao,\* F. Girgsdies,  
D. S. Su\* **7699 – 7704**



Sphärische Partikel aus mehrwandigen  
Kohlenstoff-Nanoröhren:  
Bildungsmechanismus und katalytische  
Leistung

**Katalytische Knäuel:** Eine neuartige Strategie führt zur Bildung von CNT-Monolithen in einem Festphasenprozess, der durch In-situ-Methoden aufgeklärt wurde. Die synthetisierten sphärischen Partikel zeigen eine extrem hohe Selektivität in der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol.



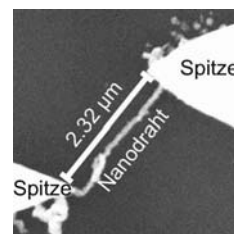
## DNA-Nanodrähte

J. Timper, K. Gutmiedl, C. T. Wirges,  
J. Broda, M. Noyong, J. Mayer, T. Carell,  
U. Simon\* **7705 – 7708**



Herstellung leitfähiger Nanostrukturen  
durch Oberflächen-Klickreaktion und  
kontrollierte Metallisierung von DNA

**Ein difunktionelles DNA-Templat** wird vorgestellt, das durch eine Klickreaktion kovalent an funktionalisierte Substrate gebunden und anschließend kontrolliert metallisiert werden kann. Diese Immobilisierungs-/Metallisierungsmethode ermöglicht die Herstellung metallisch leitfähiger Nanodrähte mit regulierbarem Durchmesser.



DOI: 10.1002/ange.201204852

# 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.

Heft 29 von 1912 enthält den Text eines Vortrags von Fritz Hofmann, dem Erfinder des synthetischen Kautschuks. Hofmann, leitender Chemiker der Elberfelder Farbenwerke, heute Bayer AG, hatte 1909 ein Verfahren zur Herstellung von Synthesekautschuk aus Isopren, dem Baustein des Naturkautschuks, patentieren lassen. Leider war der Rohstoff Isopren schwer zugänglich, und der daraus hergestellte Gummi blieb zudem in seinen Eigenschaften dem Naturstoff unterlegen. Eine wichtige Verbesserung kam mit der Verwendung von Methylisopren – Dimethylbutadien – als Monomer, das durch „Dimerisierung“ von Aceton leicht erhältlich war. Aus diesem „Methylkautschuk“ konnte man tatsächlich Autoreifen produzieren, deren Haltbarkeit freilich noch zu wünschen übrig ließ. Weil außerdem der Preis für Naturkautschuk zunehmend verfiel, verschwand der Methylkautschuk schnell wieder vom Markt. So resümiert Hofmann, dass „wir bis zu einem

gewissen Punkte vorgeschritten sind, aber zu Renommistereien wahrhaftig noch keinen Anlaß haben.“ Es sollte noch einige Jahre dauern, bis andere Formen des Synthesekautschuks – der heute 60 % des Gesamtkautschuks ausmacht – mit dem Naturprodukt konkurrieren konnten. Wer mehr über die Geschichte des Synthesekautschuks erfahren möchte, sei auf einen spannenden Aufsatz in der „ChiuZ“ verwiesen (*Chem. Unserer Zeit* **2009**, 43, 392).

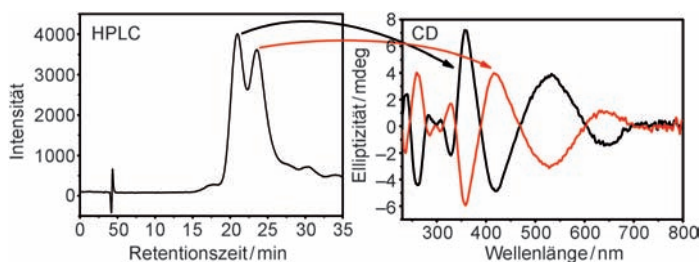
Lesen Sie mehr in Heft 29/1912

In Heft 30 von 1912 schreibt E. Lenk über die Chemie der Totenstarre, und zwar „mit Demonstrationen an Tieren“. Als Verursacher der Totenstarre wird ein Quellvorgang der Muskeln ausgemacht, der dadurch zustande kommt, dass nach dem Aufhören der Blutzirkulation Milchsäurebildung einsetzt, wo-

durch die fibrillären Elemente des Muskels zum Quellen gebracht werden, der Muskel verkürzt wird und erstarrt – der Tod als dramatischer Muskelkater! Heute weiß man, dass die Totenstarre durch permanente Bindung des Motorproteins Myosin an die Aktinfasern verursacht wird. Nach dem Einsetzen des Todes wird kein Adenosintriphosphat mehr erzeugt, das für die Ablösung des Myosins vom Aktin benötigt wird: Der Muskel kann sich nicht mehr entspannen. Die Biochemie der Muskelbewegung wird auch heute noch intensiv erforscht, wie man zum Beispiel einer kürzlich erschienenen Zuschrift von Hoppmann et al. in der *Angewandten Chemie* (**2011**, 123, 7841) entnehmen kann. Aktuelle Forschungen richten sich außerdem auf den Entwurf künstlicher Muskeln – siehe das erst kürzlich erschienene Highlight von Spinks (**2012**, 124, 2331).

Lesen Sie mehr in Heft 30/1912





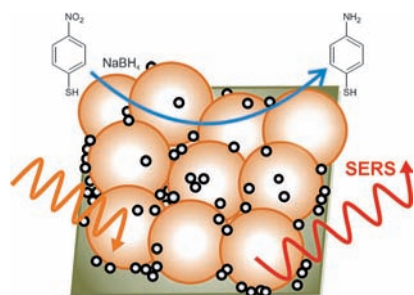
**Chiralität enthüllt:** Thiolatstabilisierte  $\text{Au}_{40}(\text{SR})_{24}$ -Cluster wurden mittels HPLC enantiomerenangereichert. CD-Spektroskopie ergab nahezu perfekt spiegelbild-

liche Spektren, was auf intrinsische Chiralität des Clusters unbekannter Struktur hinweist, da achirale Liganden verwendet wurden.

### Goldcluster

S. Knoppe, I. Dolamic, A. Dass,  
T. Bürgi\* 7709–7711

Enantiomerenentrennung und CD-Spektren von  $\text{Au}_{40}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{24}$  als spektroskopischer Beleg für intrinsische Chiralität



**Separate Gold- und Platin-Nanopartikel,** die simultan auf einer Glasoberfläche immobilisiert wurden, können zur Charakterisierung der Kinetik katalytischer Reaktionen genutzt werden. Die Analytmoleküle wechselwirken mit den Platin-Nanopartikeln, während sie sich gleichzeitig im hohen lokalen optischen Feld der Gold-Nanopartikel befinden (siehe Bild; kleine Kreise Pt, große Kreise Au).

### Reaktionskinetik

V. Joseph, C. Engelbrekt, J. Zhang,  
U. Gernert, J. Ulstrup,  
J. Kneipp\* 7712–7716

Charakterisierung Nanopartikel-katalysierter Reaktionen durch oberflächenverstärkte Raman-Streuung

**Rücktitelbild**



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 7472–7474

Vorschau 7718