

„Mein Lieblingsmusikstück ist *La Bohème* (Puccini).  
Meine beste Investition war die in die  
Hochschulausbildung unserer drei Kinder. ...“  
Dies und mehr von und über Stephen B. H. Kent finden  
Sie auf Seite 8010.

## Autoren-Profile

Stephen B. H. Kent ————— 8010



B. Charleux



I. Huc



B. Samorì



F. Mathey

## Nachrichten

Silbermedaillen des CNRS:

B. Charleux, I. Huc und P. Samorì ————— 8011

F. Mathey wurde in die chinesische  
Akademie der Wissenschaften  
gewählt ————— 8011

## Bücher

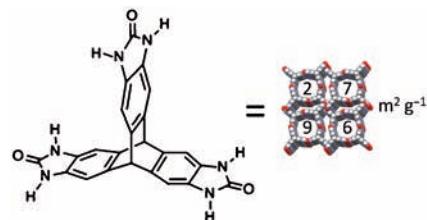
Organic Syntheses Based on Name  
Reactions

Alfred Hassner, Irishi Namboothiri

rezensiert von U. Hennecke ————— 8012

## Highlights

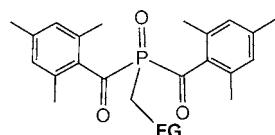
### Poröse organische Kristalle



A. I. Cooper\* ————— 8014–8016

Organische Molekülkristalle: von kaum  
porös hin zu wirklich porös

**Löcher im Kristall:** Trisbenzimidazolone-moleküle lagern sich über Wasserstoffbrücken zu permanent porösen Kristallen mit einer scheinbaren Oberfläche  $S_{\text{A,BET}}$  von  $2796 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  zusammen (siehe Schema), ein Hinweis darauf, dass extrinsische, intermolekulare Porosität genutzt werden kann, um zu hochporösen Materialien zu gelangen.



FG = COOH,  $(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  
 $(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ ,  $(\text{CH}_2)_3\text{-rac-}$   
Bicyclo[3.1.1]hept-2-en

**Photoaktiv:** Eine kostengünstige, sichere und mit funktionellen Gruppen weitgehend verträgliche Synthesevorschrift für Bisacylphosphinoxide (BAPOs), eine wichtige Klasse von Photoinitiatoren, wird vorgestellt. Hiermit verbunden sind Beispiele für ihre Anwendung bei schmutz-abweisenden Textilien und photoaktiven Polymerschichten.

### Photopolymerisationen

L. Gonsalvi, M. Peruzzini\* ————— 8017–8019

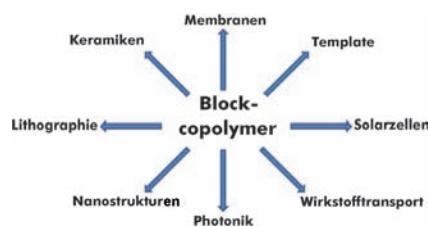
Neue Synthesewege für  
Bisacylphosphinoxid-Photoinitiatoren

## Aufsätze

### Blockcopolymer

F. H. Schacher, P. A. Rupar,  
I. Manners\* **8020–8044**

Funktionale Blockcopolymer: nanostrukturierte Materialien mit neuen Anwendungsmöglichkeiten



**Form und Funktion:** Funktionale Blockcopolymer mit bekannter Zusammensetzung und Länge können heute ohne weiteres hergestellt werden, auch dank aktueller Fortschritte in der Polymersynthese. Weil sie durch Selbstaggregation eine Vielzahl unterschiedlicher Nanostrukturen bilden, die zielgerichtet und maßgeschneidert funktionalisiert werden können, stellen Blockcopolymer hochinteressante Materialien für ein breites Spektrum an Anwendungen dar.

## Zuschriften

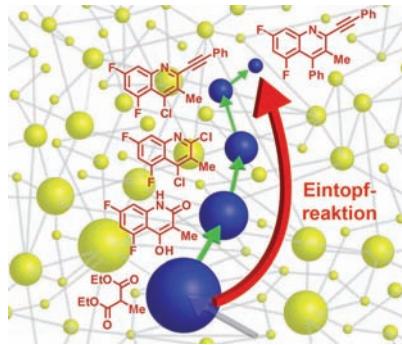
### Chemische Netzwerke (1)

C. Gothard, S. Soh, N. Gothard,  
B. Kowalczyk, Y. Wei, B. Baytekin,  
B. A. Grzybowski\* **8046–8051**



Rewiring Chemistry: Algorithmic Discovery and Experimental Validation of One-Pot Reactions in the Network of Organic Chemistry

**Computeralgorithmen** dienen zur Identifizierung potenzieller Eintopfreaktionen. Den Vorhersagen liegen mehr als 86 000 chemische Kriterien zugrunde, anhand derer die möglichen Sequenzen evaluiert werden. Die „Roh“-Ergebnisse der Algorithmen werden experimentell mithilfe mehrerer zwei-, drei- und sogar vierstufiger Sequenzen validiert. Diese Sequenzen führen zu einer „Neuverdrahtung“ der Synthesewege um populäre und/oder wichtige Verbindungen.



### Frontispiz

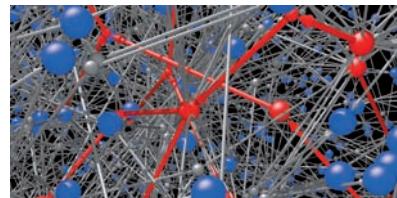
### Chemische Netzwerke (2)

M. Kowalik, C. Gothard, A. M. Drews,  
N. Gothard, A. Weckiewicz, P. E. Fuller,  
B. A. Grzybowski\*,  
K. J. M. Bishop\* **8052–8056**



Parallel Optimization of Synthetic Pathways within the Network of Organic Chemistry

**Die Nadel im Heuhaufen suchen:** Die Zahl möglicher Wege zu einem Synthesenzieiel kann astronomisch sein ( $10^{19}$  bei fünf Syntheseschritten). Hier werden Algorithmen vorgestellt, die das gesamte bekannte chemisch-synthetische Wissen nutzen, um optimale Synthesewege zu identifizieren. An Beispielen werden die Einzelziel- und die parallele Optimierung von Synthesen, die zu mehreren Zielen führen, vorgestellt.



### Chemische Netzwerke (3)

P. Fuller, C. Gothard, N. Gothard,  
A. Weckiewicz,  
B. A. Grzybowski\* **8057–8061**

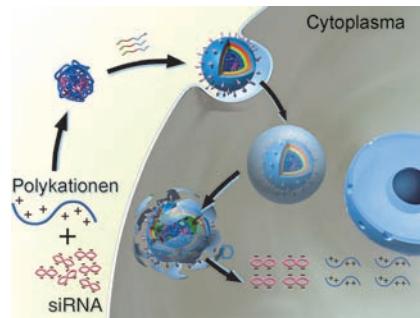


Chemical Network Algorithms for the Risk Assessment and Management of Chemical Threats



**Besserer Schutz:** Die derzeitigen Regelwerke genügen nicht, um viele kurze Wege zu chemischen Waffen zu beobachten und zu blockieren, darunter die, die Haushaltsprodukte nutzen. Netzwerksuchen zusammen mit Algorithmen aus der Spieltheorie helfen, chemische Bedrohungen effektiv zu identifizieren und zu eliminieren. (Bild: ein mit dem Algorithmus entdeckter Weg zu Sarin (leuchtend roter Knoten) in drei Stufen aus nicht-kontrollierten Substanzen.)

**Ruhe bitte!** Polysperminimidazol-4,5-imin (blaue Linien) wurde durch Kondensation von Spermin mit Bisformaldehydimidazol über eine pH-empfindliche Bindung erhalten und verwendet, um siRNAs zu Nanopartikeln zu kondensieren (siehe Schema) und ihren Transport in Zellen sowie die Freisetzung aus Endosomen zu untersuchen. Nach Zell- und In-vivo-Studien können mit diesem siRNA-Träger Zielgene mit vernachlässigbarer Cytotoxizität effizient ausgeschaltet werden.



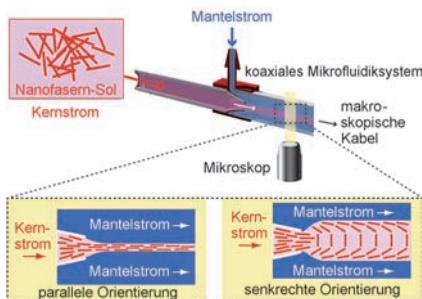
## siRNA-Transport

S. Duan, W. Yuan, F. Wu,  
T. Jin\* ————— 8062–8065

Polyspermine Imidazole-4,5-imine,  
a Chemically Dynamic and Biologically  
Responsive Carrier System for  
Intracellular Delivery of siRNA



## Innentitelbild



**Eine Frage der Orientierung:** Die Nanofasern in Kabeln, die aus Assoziaten dieser Fasern bestehen, können durch Regulierung der Flussgeschwindigkeiten von Kern- und Mantelstrom in coaxialen Mikrofluidiksystemen (siehe Bild) parallel oder senkrecht zur Längsachse ausgerichtet werden. Die Kontrolle der inneren Morphologie ermöglicht die Herstellung von Kabeln mit verbesserter elektrischer Leitfähigkeit und verbesserten mechanischen Eigenschaften.

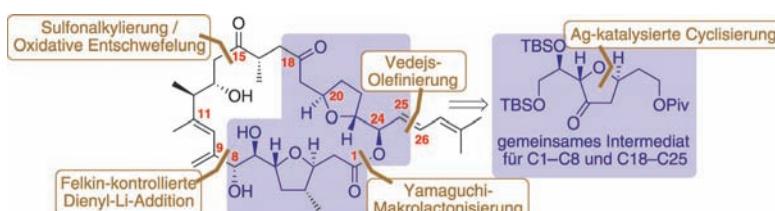
## Materialwissenschaften

D. Kiriya, R. Kawano, H. Onoe,  
S. Takeuchi\* ————— 8066–8071

Microfluidic Control of the Internal  
Morphology in Nanofiber-Based  
Macroscopic Cables



## Innen-Rücktitelbild



**Ein Ansatz über gemeinsame Intermediate** wird in der Totalsynthese von Amphidinolide F (siehe Schema, links) für den Aufbau der C1-C8- und C18-C25-Hälften des Macrolids genutzt. Eine Ag-katalysierte Umlagerung/Cyclisierung liefert die beiden THF-Ringe. Mit einer

Felkin-kontrollierten Dienyllithium-Addition an ein  $\alpha$ -chirales Aldehyd wurden das C9-C11-Dien und der Alkohol an C8 eingebaut. Eine Sequenz aus Umpolung-Sulfonalkylierung und oxidativer Entschwefelung kuppelt beide Hälften. Piv=Pivaloyl, TBS=tert-Butyldimethylsilyl.

## Versteckte Symmetrie

S. Mahapatra, R. G. Carter\* ————— 8072–8075

Enantioselective Total Synthesis of  
Amphidinolide F



## Titelbild

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  
Schirrmacher  
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert  
Schlögl



George M.  
Whitesides



Ahmed Zewail  
(Nobelpreis 1999)

### Weitere Informationen:



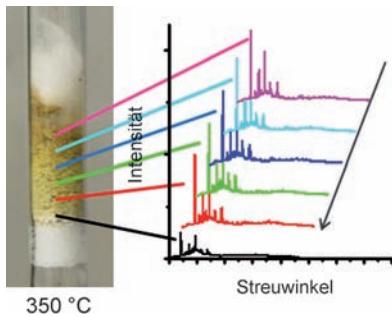
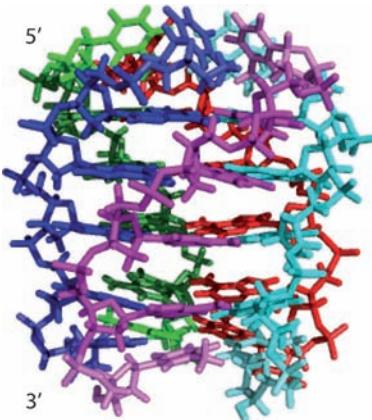
[angewandte.org/symposium](http://angewandte.org/symposium)



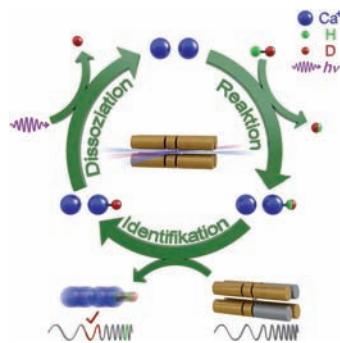
\* Die Chemiedozententagung 2013  
findet am 11. und 13. März 2013 an  
gleicher Stelle statt.

WILEY-VCH

**Fünf auf einen Streich:** Isoguanin (iG), ein Guaninisomer, bei dem die Positionen der C2-Aminogruppe und der C6-Carboxygruppe vertauscht sind, kann sich in Gegenwart von Alkalimetallkationen zu Pentaden selbstorganisieren. So stabilisieren  $\text{Cs}^+$ -Ionen einen  $d(\text{T(iG)}_4\text{T})$ -Pentaplex. Lösungs-NMR-Studien dieses Pentaplexes in Gegenwart von  $\text{Cs}^+$ -Ionen (oder  $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ -,  $\text{Rb}^+$ - oder  $\text{NH}_4^+$ -Ionen) belegen seine Stabilität und Struktur (siehe Bild).



**Die Bewegung von Reaktanten** bei der Methanol-zu-Olefin-Reaktion in einem großen Reaktorbett wurde mit Synchrotron-Röntgenbeugung visualisiert (siehe Bild). Strukturänderungen des Katalysators dienen als Indikator für die Bildung von reaktiven Zwischenstufen und Koks, die entlang dem Reaktorbett verfolgt werden können. Die Beobachtungen liefern ein neues Reaktionsmodell und erklären die Rolle von Methanol bei der Koksbildung.



**Ein einzelnes Ion ist genug:** Die Geschwindigkeiten von Ionenreaktionen und die Verzweigungsverhältnisse von Reaktionsprodukten können durch wiederholte Regeneration des ursprünglichen Targetions mittels Photodissoziation nach jeder Reaktion bestimmt werden. Das Produktmolekül wird durch nicht-destruktive Massenspektrometrie identifiziert. Schließlich wird das Targetion durch Photodissoziation des molekularen Ions regeneriert (siehe Bild).



**Proteinfibrillen** zeigen häufig Fehlordnung und Polymorphie, doch bei den Prionfibrillen von Ure2p liegt (laut Festkörper-NMR-Spektroskopie) eine hohe Ordnung vor, und die Konformationen der globulären Domäne sind innerhalb der Fibrillen

(schwarz; siehe Bild) einheitlicher als in Ure2p-Einkristallen (rot). Die getreue Erhaltung der Struktur der C-terminalen Domäne in den Fibrillen lässt auf sterische Beeinträchtigung als Ursache des [URE3]-Phänotyps in Hefe schließen.

## DNA-Pentaplexstruktur

M. Kang, B. Heuberger, J. C. Chaput, C. Switzer,\* J. Feigon\* — **8076–8079**

Solution Structure of a Parallel-Stranded Oligoisoguanine DNA Pentaplex Formed by  $d(\text{T(iG)}_4\text{T})$  in the Presence of  $\text{Cs}^+$  Ions



## Heterogene Katalyse

D. S. Wragg,\* M. G. O'Brien, F. L. Bleken, M. Di Michiel, U. Olsbye, H. Fjellvåg — **8080–8083**

Watching the Methanol-to-Olefin Process with Time- and Space-Resolved High-Energy Operando X-ray Diffraction



## Laserchemie

A. K. Hansen, M. A. Sørensen, P. F. Staunum, M. Drewsen\* — **8084–8086**

Single-Ion Recycling Reactions

## Festkörper-NMR-Spektroskopie

B. Habenstein, L. Bousset, Y. Sourigues, M. Kabani, A. Loquet, B. H. Meier,\* R. Melki,\* A. Böckmann\* — **8087–8090**

A Native-Like Conformation for the C-Terminal Domain of the Prion Ure2p within its Fibrillar Form



Supramolekulare Chemie

Y. Haketa, Y. Bando, K. Takaishi,  
M. Uchiyama, A. Muranaka, M. Naito,  
H. Shibaguchi, T. Kawai,  
H. Maeda\* **8091–8095**



Asymmetric Induction in the Preparation of Helical Receptor–Anion Complexes: Ion-Pair Formation with Chiral Cations

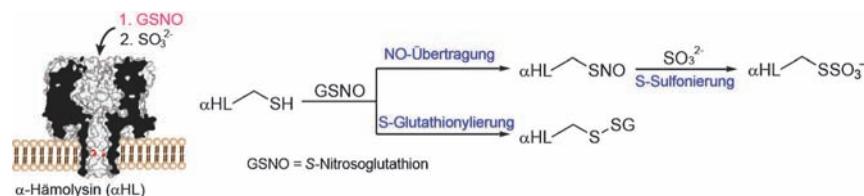
**Asymmetrie durch Ionenpaare:** Auf den Zusatz chiraler Ammoniumchloride und -bromide hin entstehen in Lösungen pyrrolbasierter  $\pi$ -konjugierter linearer Oligomere helikale Strukturen, wobei die Bildung diastereomerer Ionenpaare mit den

chiralen Kationen für eine asymmetrische Induktion sorgt (siehe Bild). Diese Ionenpaare zeigen einen Circulardichroismus (CD) und eine stark circular polarisierte Lumineszenz (CPL) mit  $g_{\text{lum}}$ -Werten über 0.1.

Einzelmolekülstudien

L.-S. Choi, H. Bayley **8096–8100**

S-Nitrosothiol Chemistry at the Single-Molecule Level



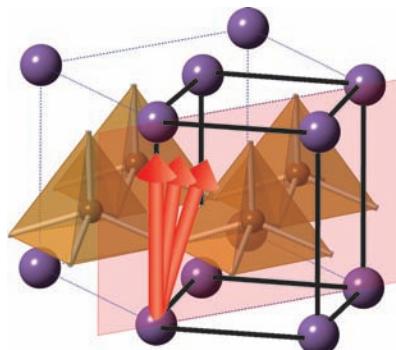
**Als wichtige molekulare Signalstoffe** steuern S-Nitrosothiole (RSNO) physiologische Prozesse wie Gefäß- und Bronchodilatation. Biochemische Reak-

tionen von RSNO wurden auf der Ebene einzelner Moleküle untersucht, wobei das poröse Protein  $\alpha$ -Hämolsin als Nanoreaktor diente (siehe Schema).

Piezokeramiken

K. Oka,\* T. Koyama, T. Ozaaki, S. Mori,  
Y. Shimakawa, M. Azuma **8101–8104**

Polarization Rotation in the Monoclinic Perovskite  $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

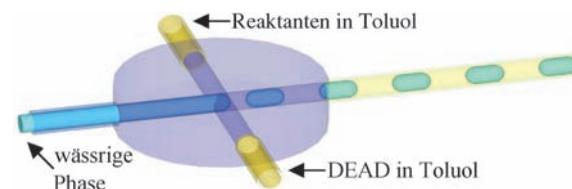


**Der monokline Perowskit**  $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x \approx 0.7$ ) durchläuft einen Strukturübergang zweiter Ordnung von tetragonal nach monoklin, der mit einer Drehung des Polarisationsvektors von der [001]- in die [111]-Richtung einer pseudokubischen Zelle einhergeht. Die durch Elektronenbeugung und Synchrotron-Pulverröntgenbeugung ermittelte Kristallstruktur war dieselbe wie für  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  an der morphotropen Phasengrenze.

Grenzflächenkatalyse

S. Mellouli, L. Bousekkine, A. B. Theberge,  
W. T. S. Huck\* **8105–8108**

Investigation of „On Water“ Conditions Using a Biphase Fluidic Platform



**Ein Fluidikverfahren** zur präzisen Erzeugung definierter Wasser-Öl-Grenzflächen (siehe Schema) wurde genutzt, um den Einfluss der Wasseroberfläche (blaue Tropfen) auf chemische Reaktionen zwi-

schen Quadricyclan oder  $\beta$ -Pinen und Diethylazodicarboxylat (DEAD) zu quantifizieren. Die Methode ermöglicht die einfache Untersuchung des „on water“-Effekts.

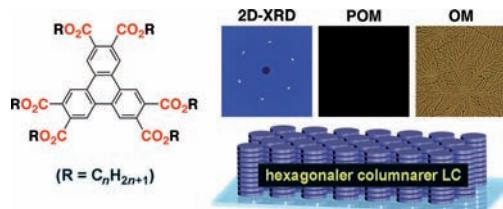


**POMs sorgen für Poren:** Eine Ionothermal Synthese führte zu porösen offenen Gerüsten auf Polyoxometallat(POM)-Basis, deren Strukturen beim Erwärmen bis 300 °C unverändert bleiben. Die sperrigen Tetrabutylammonium-Kationen in den Nanokanälen können außerdem gegen Übergangsmetallionen ausgetauscht werden. Gasadsorptionsmessungen bestätigen die permanente Porosität.

## Polyoxometallate

H. Fu, C. Qin,\* Y. Lu, Z.-M. Zhang,  
Y.-G. Li,\* Z.-M. Su, W.-L. Li,  
E.-B. Wang\* **8109–8113**

An Ionothermal Synthetic Approach to Porous Polyoxometalate-Based Metal-Organic Frameworks



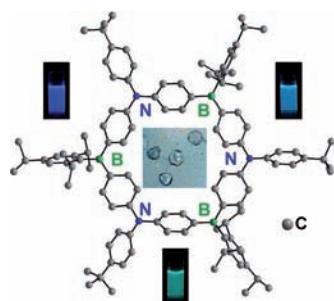
**Dipolbrücken:** Flüssigkristalline (LC) Triphenylene (siehe Bild) organisieren sich in Säulen in einer hexagonalen Geometrie mit einer weitreichenden 2D-Gitter-Korrelation, für die distale und proximale Dipol-Dipol-Wechselwirkungen als Ursache

angenommen werden. Wegen der starken Wechselwirkungen zwischen den Säulen können sich diese spontan homöotrop auf 12 untersuchten Substraten anordnen (POM = polarisierte optische Mikroskopie).

## Flüssigkristalle

T. Osawa, T. Kajitani, D. Hashizume,  
H. Ohsumi, S. Sasaki, M. Takata,  
Y. Koizumi, A. Saeki, S. Seki,  
T. Fukushima,\* T. Aida\* **8114–8117**

Wide-Range 2D Lattice Correlation  
Unveiled for Columnarly Assembled  
Triphenylene Hexacarboxylic Esters

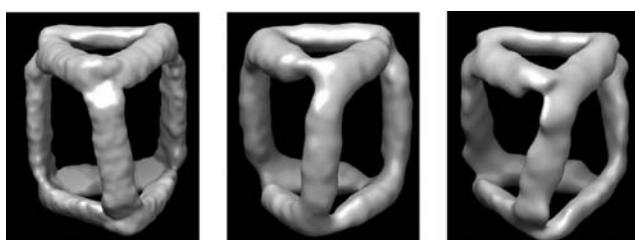


**Eine hoch symmetrische cyclische Struktur** mit abwechselnden N-Donor- und B-Akzeptor-Stellen (siehe Bild) charakterisiert den ersten ambipolaren  $\pi$ -konjugierten B-N-Makrocyclus. Das Donor- $\pi$ -Akzeptor-Muster führt zu Wechselwirkungen zwischen B und N und zu einer ausgeprägten Solvatochromie der Emission. Die starke Lumineszenz in Lösung kann auch zur Anionenerkennung genutzt werden.

## Borhaltige Makrocyclen

P. Chen, R. A. Lalancette,  
F. Jäkle\* **8118–8122**

$\pi$ -Expanded Borazine: An Ambipolar  
Conjugated B- $\pi$ -N Macrocycle



**Ein DNA-Twist:** Asymmetrische DNA-Bausteine ermöglichen den Aufbau selbstorganisierter DNA-Nanokäfige, die auf der Nanoskala chiral sind. Die DNA-Nanokäfige wurden mit einer Vielzahl an

Verfahren charakterisiert. Eine solche Steuerung der Chiralität könnte bei der Feineinstellung der photischen/ optischen Eigenschaften von DNA-templatierten Nanostrukturen hilfreich sein.

## DNA-Selbstorganisation

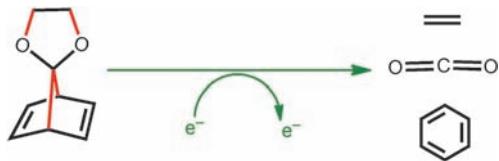
C. Zhang, W. Wu, X. Li, C. Tian, H. Qian,  
G. Wang,\* W. Jiang,  
C. Mao\* **8123–8126**

Controlling the Chirality of DNA  
Nanocages



Mehrfacher Bindungsbruch

D. Davis, V. P. Vysotskiy, Y. Sajeev,\*  
L. S. Cederbaum\* **8127–8131**



A One-Step Four-Bond-Breaking Reaction  
Catalyzed by an Electron

**Bruchrechnung:** Langlebige Verbindungs-  
zustände mit einem niedrigerenergetischen  
Elektron und einem Molekül erfahren im  
Allgemeinen den Bruch nur einer  $\sigma$ -Bindung  
bei der ersten Elementarreaktion.  
Ab-initio-Rechnungen identifizierten nun

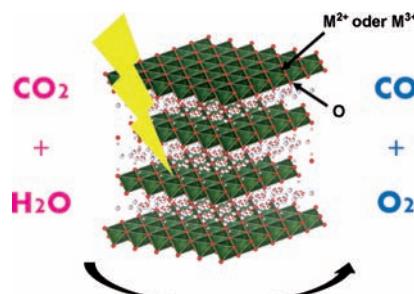
den Bruch von gleich vier Bindungen bei  
einer Elementarreaktion: Beim Auftreffen  
des Elektrons spaltet ein bicyclisches  
Molekül vier  $\sigma$ -Bindungen in einem kon-  
zertierte und weitgehend barrierelosen  
Schritt.

Kohlendioxidfixierung

K. Teramura,\* S. Iguchi, Y. Mizuno,  
T. Shishido, T. Tanaka\* **8132–8135**

Photocatalytic Conversion of CO2 in Water  
over Layered Double Hydroxides

**Beträchtliche Mengen** an CO und O<sub>2</sub>  
entstehen bei der photokatalytischen  
Umwandlung von CO<sub>2</sub> an Doppelschicht-  
hydroxiden (LDHs) in Wasser (siehe  
Schema). Eine einfache Mischung von  
Metallhydroxiden mit derselben Element-  
zusammensetzung wie das LDH erzeugt  
nur wenig CO und O<sub>2</sub>. Als Kohlenstoff-  
quelle in der Reaktion wurde gelöstes  
CO<sub>2</sub>-Gas identifiziert.

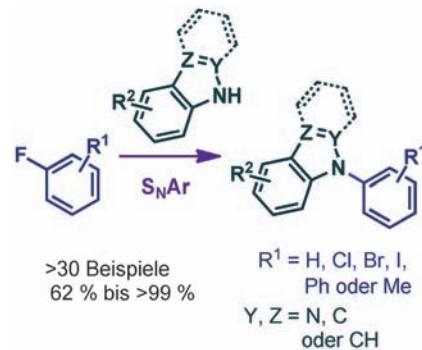


Heterocyclen

F. Diness,\* D. P. Fairlie\* **8136–8140**

Catalyst-Free N-Arylation Using  
Unactivated Fluorobenzenes

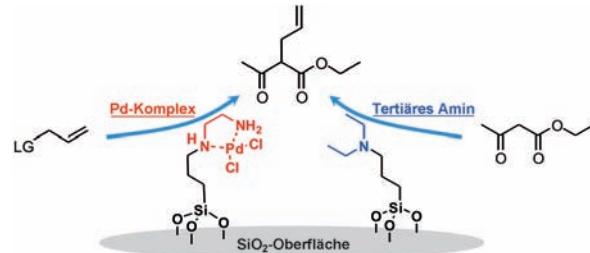
**Hohe Ausbeuten ohne Katalysator** liefert  
die einstufige N-Arylierung von Azolen  
und Indolen mit nichtaktivierten Mono-  
fluorbenzolen. Diese S<sub>N</sub>Ar-Reaktion ist  
mit vielen Substituenten verträglich und  
kann auch zur Erzeugung halogenierter N-  
Arylierungsprodukte genutzt werden. Die  
Reaktion kann mit einer kupfer- oder  
palladiumkatalysierten Kreuzkupplung zu  
einem Eintopfverfahren kombiniert  
werden.



Heterogene Katalyse

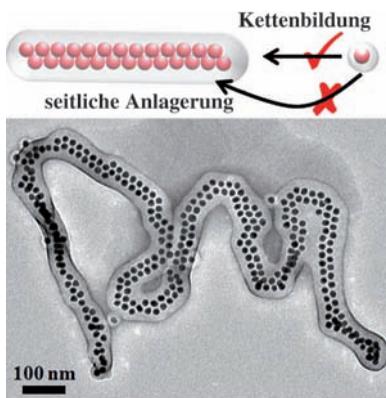
H. Noda, K. Motokura, A. Miyaji,  
T. Baba\* **8141–8144**

Heterogeneous Synergistic Catalysis by  
a Palladium Complex and an Amine on  
a Silica Surface for Acceleration of the  
Tsuji–Trost Reaction



**Die kooperative Oberflächenkatalyse** mit  
einer Brønsted-Säure und einer organi-  
schen Base lässt sich auch mit einem  
Metallkomplex und einer organischen  
Base als Paar ausführen. Dazu wurden ein  
Diamin-Palladium-Komplex und ein ter-

tiäres Amin synthetisiert und gemeinsam  
auf einem Siliciumdioxidträger verankert.  
Die Gegenwart des tertiären Amins wirkte  
sich positiv auf eine Pd-katalysierte Tsuji–  
Trost-Reaktion aus. G = Abgangsgruppe.



**Die eindimensionale Organisation** von Gold-Nanopartikeln (siehe Bild) wird durch eine Kugel-zu-Zylinder-Umwandlung von Polymerhüllen ermöglicht. Charakteristisch für eine Kettenverlängerungs-„Polymerisation“ ist der Verbleib einer großen Zahl von Monomeren nach der Organisation. Einreihige Ketten können in zweireihige Ketten umgewandelt werden – ein Beweis für die besondere Bedeutung der Polymerhülle.

## Nanopartikelketten

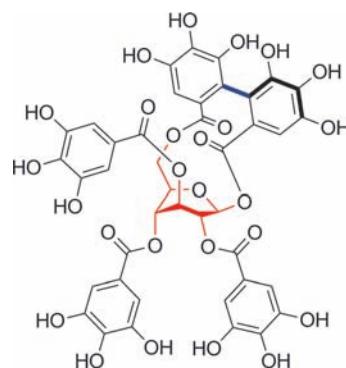
H. Wang, L. Chen, X. Shen, L. Zhu, J. He, H. Chen\* — **8145–8149**

Unconventional Chain-Growth Mode in the Assembly of Colloidal Gold Nanoparticles

## Rücktitelbild



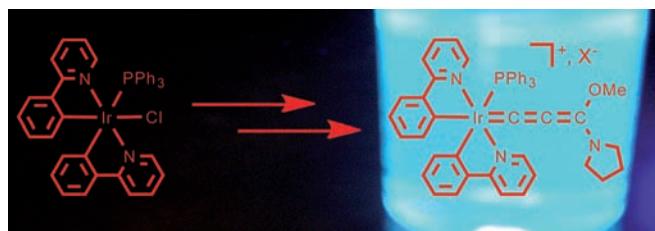
**Ganz schön gespannt:** Die Totalsynthese von (+)-Davidiin, einem Ellagitannin mit mehr Substituenten in axialer als in äquatorialer Position, erfordert eine durch sterische Abstoßung benachbarter großer Siloxygruppen induzierte konformative Sperrung der Glucose. Diese spielt in 1) der  $\beta$ -selektiven Bildung des Glycosylesters an der anomeren Position, 2) dem Aufbau der 1,6-HHDP-Brücke und 3) der kompletten Kontrolle der Axialchiralität der Aryl-Aryl-Kupplung eine entscheidende Rolle.



## Naturstoffsynthese

Y. Kasai, N. Michihata, H. Nishimura, T. Hirokane, H. Yamada\* — **8150–8153**

Total Synthesis of (+)-Davidiin



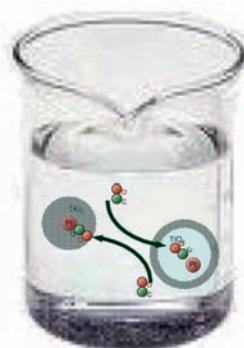
**Warmes Blau:** Ein stabiler doppelt cyclometallierter Iridium(III)-Allenylidene-Komplex, der bei Raumtemperatur phos-

phoresiert, wurde ausgehend von einer doppelt cyclometallierten Iridium(III)-Vorstufe erhalten (siehe Schema).

## Organometallkomplexe

F. Kessler, B. F. E. Curchod, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, R. Scopelliti, D. Di Censo, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin,\* E. Baranoff\* — **8154–8157**

A Simple Approach to Room Temperature Phosphorescent Allenylidene Complexes



**Leicht rein, leicht raus:** Der Stofftransport durch  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{SiO}_2$ -Schalen wurde in der Flüssigphase mit IR-Spektroskopie verfolgt, indem die Kohlenmonoxid-Adsorption in  $\text{Pt}@\text{Lücke}@\text{TiO}_2$ -Dotter/Schale- und  $\text{Pt}@\text{SiO}_2$ -Kern/Schale-Nanostrukturen detektiert wurde. Adsorption wurde an der Oberfläche von Pt-Nanopartikelkernen und an der Innenseite der  $\text{TiO}_2$ -Schalen im Fall der Dotter-Schale-Partikel beobachtet.

## Nanostrukturen

X. Liang, J. Li, J. B. Joo, A. Gutiérrez, A. Tillekaratne, I. Lee, Y. Yin, F. Zaera\* — **8158–8160**

Diffusion through the Shells of Yolk–Shell and Core–Shell Nanostructures in the Liquid Phase

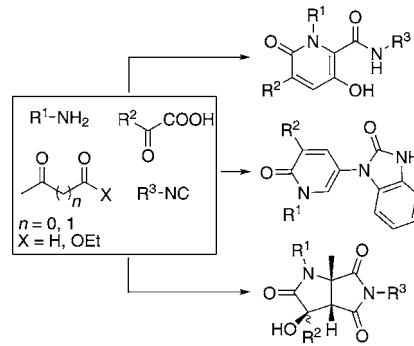


Synthesemethoden

Z. Xu, F. De Moliner, A. P. Cappelli,  
C. Hulme\* **8161–8164**

Ugi/Aldol Sequence: Expedited Entry to Several Families of Densely Substituted Nitrogen Heterocycles

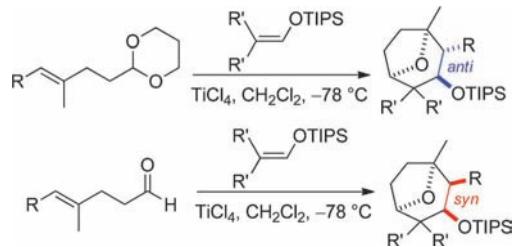
**Aus einfachen Anfängen:** Stickstoffheterocyclen sind über beispiellose Domino-Prozesse zugänglich, die auf Ugi-Produkten mit strategisch platzierten Funktionalitäten beruhen (siehe Schema). Als zweites gemeinsames Merkmal kommt eine Aldolreaktion hinzu, die Eintopfsequenzen mit bis zu fünf Schritten ermöglicht und diverse Molekülarchitekturen schnell zugänglich macht.



Synthesemethoden

B. Li, Y. J. Zhao, Y. C. Lai,  
T. P. Loh\* **8165–8169**

Asymmetric Syntheses of 8-Oxabicyclo[3.2.1]octanes: A Cationic Cascade Cyclization



**Aldehyd oder Acetal?** Ein neuartiges und praktisches Syntheseverfahren für 8-Oxa-bicyclo[3.2.1]octane nutzt eine Kationen-Cyclisierungskaskade (siehe Schema; TIPS = Triisopropylsilyl). Welches Diaste-

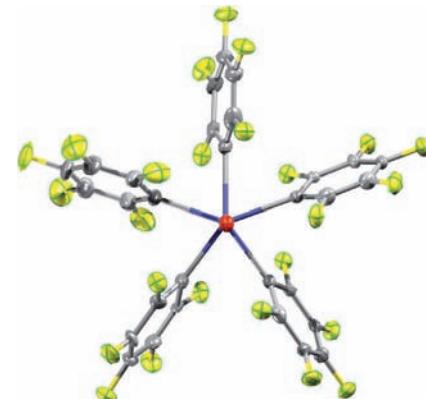
reomer des Cyclisierungsprodukts isoliert wird, hängt davon ab, ob der Aldehyd oder ein entsprechendes Acetal eingesetzt wird.

Niobkomplexe

M. A. García-Monforte, M. Baya,  
L. R. Falvello, A. Martín,  
B. Menjón\* **8170–8173**

An Organotransition-Metal Complex with Pentagonal-Pyramidal Structure

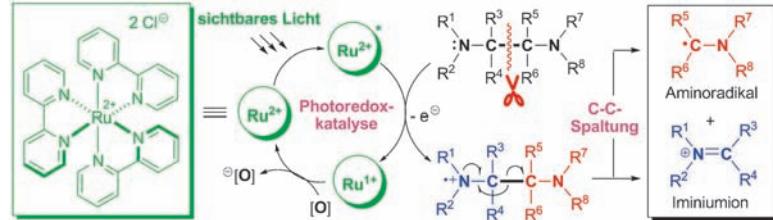
**Sternchen:** Die sechsfach koordinierte Organoniob(V)-Verbindung  $[\text{NBu}_4]_2[\text{NbO}(\text{C}_6\text{F}_5)_5]$  liegt in einer pentagonal-pyramidalen (PPY-6) Struktur vor, die für Organoobergangsmetallkomplexe beispiellos ist (siehe Ansicht des Komplexes entlang der O-Nb-Achse; C grau, O rot, F gelb, Nb blau).



Redoxchemie

S. Y. Cai, X. Y. Zhao, X. B. Wang, Q. S. Liu,  
Z. G. Li,\* D. Z. Wang\* **8174–8177**

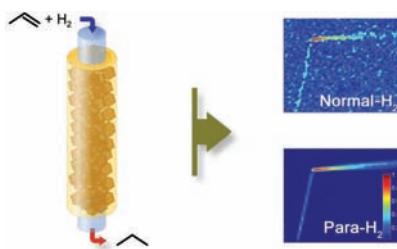
Visible-Light-Promoted C–C Bond Cleavage: Photocatalytic Generation of Iminium Ions and Amino Radicals



**Photochemische Entzweigung:** Iminiumionen und Aminoradikale mit variablen Strukturen entstehen bei der durch sicht-

bares Licht vermittelten C-C-Bindungsspaltung einfacher vicinaler Diamine unter sehr milden Bedingungen.

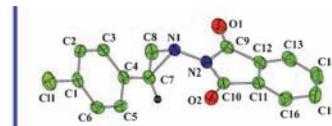
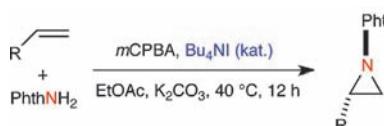
Eine beträchtliche Empfindlichkeitssteigerung (um den Faktor  $10^5$ ), die aus der Kombination von MRI mit räumlich abgetrennter Detektion und Parawasserstoff-induzierter Polarisation resultiert, ermöglicht die Bildgebung in Mikrofluidikreaktoren. Auf diese Weise konnten quantitative Werte für Kernspin-Hyperpolarisation, Produktverteilung, Stofftransport und Adsorption *in situ* ermittelt werden. Die Reaktoren dienen zugleich als mikrofluidische Kernspin-Polarisatoren.



## Mikrofluidikreaktoren

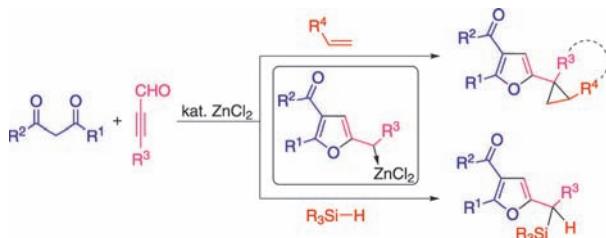
V. V. Zhivonitko,\* V.-V. Telkki,  
I. V. Koptyug ————— 8178–8182

Characterization of Microfluidic Gas Reactors Using Remote-Detection MRI and Parahydrogen-Induced Polarization



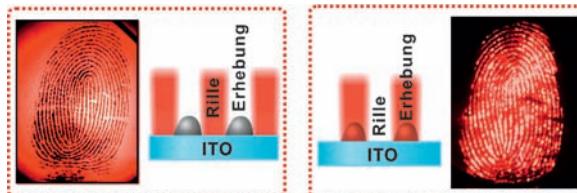
**Keine Metalle** werden für die Aziridinierung von Alkenen benötigt, wenn Tetrabutylammoniumiodid als Katalysator, *m*-Chlorperoxybenzoësäure (*m*CPBA) als stöchiometrisches Oxidationsmittel und *N*-Aminophthalimid als Nitrenvorstufe

eingesetzt werden (siehe Schema; rechts: Struktur eines Produkts). Kontrollexperimente deuten darauf hin, dass *in situ* erzeugte hypoiodige Säure ( $\text{HIO}$ ) die aktive oxidierende Spezies ist.



Für Synthesen interessante Zink(II)-carbene können auf katalytischem Weg aus Alkinen erzeugt werden (siehe Schema). Dieser neue Ansatz ermöglicht es, über zinkkatalysierte Cyclopropanierungen und

Si-H-Insertionen die entsprechenden Cyclopropylfurane oder Silanderivate zu erhalten. Die Struktur der entscheidenden Carben-Zwischenstufe wurde mit theoretischen Methoden untersucht.



Behandelt man eine Elektrodenoberfläche, auf der sich ein latenter Fingerabdruck befindet, mit einem Elektrochemilumineszenz (ECL) erzeugenden Luminophor, so geben die Oberflächenbereiche, die nicht vom Fingerabdruck

bedeckt sind, eine ECL ab, und man erhält ein Negativbild (links; ITO = Indiumzinnoxid). Wird der Fingerabdruck aber mit Luminophor vorbehandelt, so erhält man ein ECL-Positivbild (rechts).

## Aziridinierungen

A. Yoshimura, K. R. Middleton, C. Zhu,  
V. N. Nemykin,  
V. V. Zhdankin\* ————— 8183–8186

Hypoiodite-Mediated Metal-Free Catalytic Aziridination of Alkenes

## Zink-Katalyse

R. Vicente,\* J. González, L. Riesgo,  
J. González, L. A. López\* ————— 8187–8191

Catalytic Generation of Zinc Carbenes from Alkynes: Zinc-Catalyzed Cyclopropanation and Si–H Bond Insertion Reactions

## Elektrochemilumineszenz-Bildgebung

L. R. Xu, Y. Li, S. Z. Wu, X. H. Liu,  
B. Su\* ————— 8192–8196

Imaging Latent Fingerprints by Electrochemiluminescence

Synthesemethoden

Y. Nishimoto, H. Ueda, M. Yasuda,  
A. Baba\* **8197–8200**

 **Gallium Tribromide Catalyzed Coupling Reaction of Alkenyl Ethers with Ketene Silyl Acetals**



**Die  $\alpha$ -Alkenylierung von Estern** gelang durch  $\text{GaBr}_3$ -katalysierte Kupplung von Alkenylethern mit Ketensilylacetalen. Verschiedenste Alkenylether, einschließlich solcher mit Vinyl- und substituierten

Alkenylgruppen, konnten eingesetzt werden, und auch das Substratspektrum an Ketensilylacetalen war hinreichend breit. Der Mechanismus der Reaktion wurde ebenfalls untersucht.

C-H-Aminierung

Y.-Z. Yan, Y.-H. Zhang, C.-T. Feng,  
Z.-G. Zha, Z.-Y. Wang\* **8201–8205**

 **Selective Iodine-Catalyzed Intermolecular Oxidative Amination of  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$  Bonds with *ortho*-Carbonyl-Substituted Anilines to Give Quinazolines**



**Zugang zu Chinazolinen:** Die selektive Aminierung der  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ -Bindungen neben den Stickstoff- oder Sauerstoffatomen von N-Alkylamiden, Ethern oder Alkoholen mit *ortho*-Carbonyl-substituierten Anilinen ist der erste Schritt einer Tandemanellierung, die in guten bis

exzellenten Ausbeuten zu Chinazolinen führt (siehe Schema; NIS = *N*-Iodsuccinimid, TBHP = *tert*-Butylhydroperoxid). Die Selektivität der Aminierung primärer und sekundärer C-H-Bindungen ist ebenfalls bemerkenswert (links: > 3:1, rechts: > 99:1).

DOI: 10.1002/ange.201205219

# 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 Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Wer heute von einer „Sauerstoff-Flasche“ spricht, meint damit einen Druckbehälter aus Metall, beispielsweise als Ausstattungsstück für Tiefseetauchen oder autogenes Schweißen. L. W. Winkler bezieht sich in seiner gleichnamigen Notiz aber auf etwas ganz anderes: Die von ihm vorgestellte Sauerstoff-Flasche ist ein Glasgerät für den Transport von Gewässerproben, deren Sauerstoffgehalt im Labor bestimmt werden soll. Einzige Gemeinsamkeit: Luftdicht sollten beide Behältnisse sein.

Die Hochschulnachrichten verzeichnen für Max Laue (später „von Laue“) einen Ruf auf eine Professur für theoretische Physik an die Universität Zürich. Laue stand in diesem Jahr auf dem Höhepunkt seines Schaffens: Er erarbeitete die

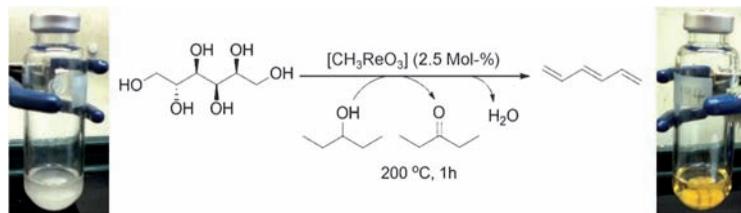
Grundlagen für die Röntgen-Strukturanalyse, wofür er schon 1914 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde.

[Lesen Sie mehr in Heft 31/1912](#)

**„D**er Wau wird, obgleich schön und echt, nicht mehr verwendet wegen seines hohen Preises; ...“, und ähnlich wie dem Wau – die Rede ist übrigens von einem Reseda-Gewächs, das einen gelben Farbstoff liefert – geht es auch anderen pflanzlichen Farbstoffquellen in der Stoff-Färberei: Sie werden zunehmend durch industriell erzeugte organische Farbstoffe verdrängt. Dies geht zum

einen aus E. Noeltings kurzem Aufsatz „Die Entwicklung der Kattundruckerei seit der Erfindung der künstlichen Farbstoffe“ hervor, zum anderen aus einer Aufstellung von rund 50 „Neuen Farbstoffen und Musterkarten“ von P. Krais, die auch Verbindungen mit kraftvollen Namen wie „Brillantdelphinblau“ oder „Plutoformschwarz“ umfasst. Wohlgerichtet: Diese neuen Farbstoffe wurden in einer Spanne von gerade einmal fünf Monaten von zehn Firmen vorgestellt und haben zumeist das Färben von Wolle und Baumwolle als Verwendungsziel.

[Lesen Sie mehr in Heft 32/1912](#)



**Öl aus Zucker:** Die Desoxygenierung von Zuckern ist ein wichtiger Schritt bei der Umwandlung von Biomasse in Chemikalien und Brennstoffe. In dieser Hinsicht erwies sich die Methyltrioxorhenium-katalysierte Desoxydehydatisierung mit

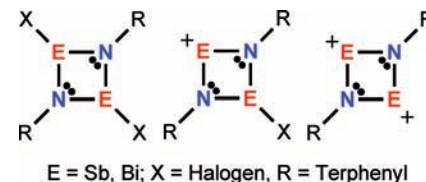
einem Alkohol als Lösungs-/Reduktionsmittel als erfolgreich. So wurden auf hoch stereospezifische Weise lineare Polyene aus C<sub>4</sub>- bis C<sub>6</sub>-Zuckeralkoholen und aromatische Verbindungen aus C<sub>4</sub>- bis C<sub>6</sub>-Zuckern erhalten.

## Umwandlung von Biomasse

M. Shiramizu, F. D. Toste\* – 8206–8210

Deoxygenation of Biomass-Derived Feedstocks: Oxorhenium-Catalyzed Deoxydehydration of Sugars and Sugar Alcohols

**Positiv Denken – Haltet die Anionen fern!**  
Bis dato unbekannte Mono- und Dikationen des Typs [XE(μ-NTerE)]<sup>+</sup> und [E<sub>2</sub>(μ-NTer)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (E = Sb, Bi; X = Cl, I) wurden untersucht und vollständig charakterisiert. Salze mit diesen hochreaktiven Kationen erhält man ausgehend von Terphenyl-substituierten *cyclo*-Dipniktadiazanen [XE(μ-NR)]<sub>2</sub> durch Halogenidabstraktion oder Triflatsubstitution.

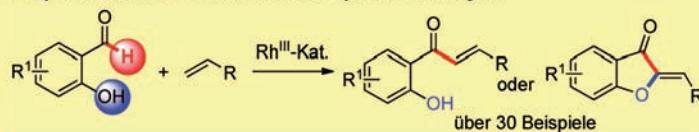


## Hauptgruppenchemie

M. Lehmann, A. Schulz,\*  
A. Villingen\* – 8211–8215

Cyclische Distiba- und Dibismadiazenium-Kationen

## Dehydrierende Heck-Reaktion von Aldehyd-C-H-Bindungen:



**sCHOen reaktiv!** Eine effiziente Rh<sup>III</sup>-katalysierte dehydrierende Heck-Reaktion (DHR) von Salicylaldehyden mit verschiedenen Olefinen wird beschrieben, welche die oxidative Heck-Reaktion auf Aldehyd-C-H-Bindungen erweitert. Hier-

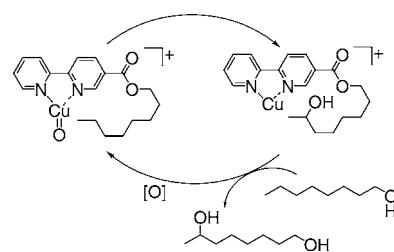
durch wird der einfache Zugang zu den Strukturmotiven wichtiger biologisch aktiver Naturstoffe wie Aurone, Flavone, 2'-Hydroxychalcone oder Flavanone möglich. Erste Studien geben Einblick in den Mechanismus der Reaktion.

## C-H-Funktionalisierung

Z. Shi, N. Schröder,  
F. Glorius\* – 8216–8220

Rhodium(III)-katalysierte dehydrierende Heck-Reaktion von Salicylaldehyden

**Flexible Anbindung:** Ein Bipyridin-Ligand mit aliphatischer Seitenkette ermöglicht die regioselektive Steuerung einer kupfervermittelten C-H-Hydroxylierung durch intramolekulare Effekte. Durch die Anbindung des Alkylrests über eine Esterfunktion kann die Reaktion prinzipiell katalytisch durchgeführt werden. Ionen-Mobilität-Massenspektrometrie und Isotopenmarkierung geben neue Einblicke in den Reaktionsmechanismus.



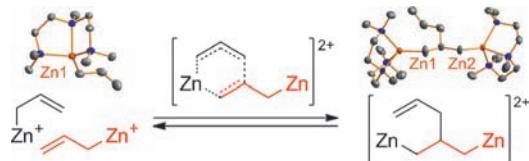
## C-H-Aktivierung

C. J. Shaffer, D. Schröder,\* C. Gütz,  
A. Lützen\* – 8221–8224

Intramolekulare C-H-Aktivierung mit flexibler Ester-Verknüpfung

Allylzink-Monokation

C. Lichtenberg, T. P. Spaniol,  
J. Okuda\* 8225–8229



Dimerisierung des Allylzink-Kations:  
selektive Kupplung von Allylanionen in  
einer Metalloc-En-Reaktion

**Metallvermittelte Kupplung von Allylanionen:** Die Dimerisierung des Allylzink-Monokations führt in quantitativer Ausbeute zu einem dimetallierten Kupplungsprodukt (siehe Schema). Kinetische

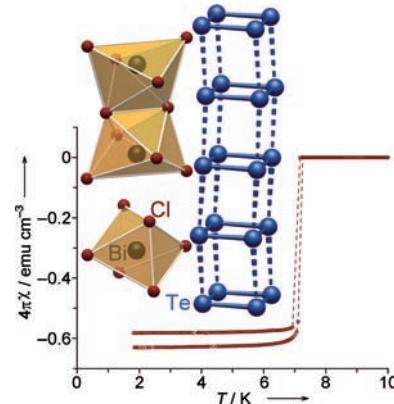
und thermodynamische Parameter dieser reversiblen Metalloc-En-Reaktion wurden bestimmt. Diese Reaktion kann als Modellsystem für die alkalimetallkatalysierte Produktion von 4-Methylpenten dienen.

Niederdimensionale Leiter

E. Ahmed, J. Beck,\* J. Daniels, T. Doert,  
S. J. Eck, A. Heerwig, A. Isaeva, S. Lidin,  
M. Ruck,\* W. Schnelle,  
A. Stankowski 8230–8233

Halbleiter oder eindimensionales Metall und Supraleiter durch Tellur- $\pi$ -Stapelung

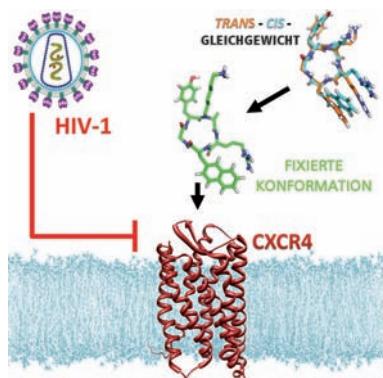
**Eindimensionaler Leiter:** Starke  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen ekliptisch gestapelten Tellurquadranten in  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0.74}\text{Cl}_4]$  sorgen für exzellente eindimensionale metallische Leitfähigkeit und Supraleitung unterhalb 7.15 K bei Normaldruck. Das elektronenpräzise Gegenstück,  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0.67}\text{Cl}_4]$ , ist ein Halbleiter. Bismut-Gehalt und die temperaturabhängige Konkurrenz von Intra- und Interringbindungen bestimmen die elektrische Leitfähigkeit.



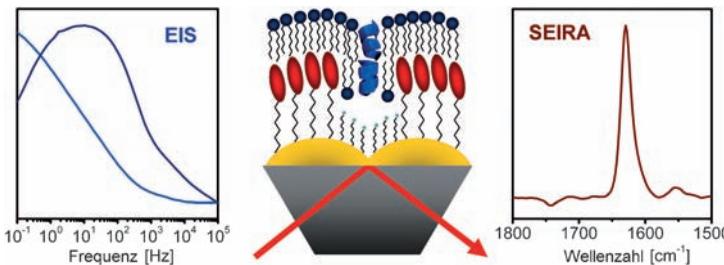
CXCR4-Liganden

O. Demmer, A. O. Frank, F. Hagn,  
M. Schottelius, L. Marinelli, S. Cosconati,  
R. Brack-Werner, S. Kremb, H.-J. Wester,  
H. Kessler\* 8234–8237

Erhöhte CXCR4-Affinität und Anti-HIV-Aktivität eines Peptoids durch Konformationsfixierung



**Es kann nur eine geben:** Durch den Einsatz eines Peptoidmotivs wurde ein konformativ homogenes Peptid mit 100-fach erhöhter Affinität für den Chemokinrezeptor CXCR4 im pikomolaren Bereich erhalten. Dabei wurde die Argininseitenkette eines cyclischen Pentapeptids von Fujii et al. am benachbarten N-Atom angebracht, wodurch dessen Konformationsfreiheit eingeschränkt wurde. Seine Fähigkeit, HIV-1-Infektionen zu unterdrücken, wurde demonstriert.



**Feste Unterstützung:** Lipiddoppelschichtmembranen mit dem integrierten Kationenkanal Gramicidin A (gA) wurden auf nanostrukturierten Au-Filmen aufgebaut. Die Kombination aus oberflächenver-

stärkter Infrarotabsorption (SEIRA) und elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) ermöglicht die In-situ-Charakterisierung der Struktur und Funktion von gA an ein und demselben Aufbau.

## Spektroelektrochemie

J. Kozuch, C. Steinem, P. Hildebrandt,\*  
D. Millo\* **8238–8241**

Kombinierte elektrochemische und oberflächenverstärkte IR-absorptions-spektroskopische Untersuchung von Gramicidin A in trägerfixierten Lipiddoppelschichtmembranen



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



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

## Wer? Was? Wo?

### Produkt- und Lieferantenverzeichnis

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

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](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

## Service

**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten** **8006–8008**

**Bezugsquellen** **A33–A36**

## Angewandte Berichtigung

Die Autoren dieser Zuschrift möchten der Danksagung den folgenden Satz anfügen:  
„This work was also supported by the NIH (grant GM059907).“

Synthesis and Microcontact Printing of Dual End-Functionalized Mucin-like Glycopolymers for Microarray Applications

K. Godula, D. Rabuka, K. T. Nam,  
C. R. Bertozzi\* **5073–5076**

*Angew. Chem.* **2009**, *121*

DOI: [10.1002/ange.200805756](https://doi.org/10.1002/ange.200805756)

## Angewandte Berichtigung

Oxygen-Independent Decarbonylation of Aldehydes by Cyanobacterial Aldehyde Decarbonylase: A New Reaction of Diiron Enzymes

D. Das, B. E. Eser, J. Han, A. Sciore, E. N. G. Marsh\* **7286–7290**

Angew. Chem. **2011**, *123*

DOI: 10.1002/ange.201101552

In dieser Zuschrift charakterisierten die Autoren die durch cyanobakterielle Aldehyd-Decarbonylase (cAD) katalysierte Decarbonylierung als Sauerstoff-unabhängigen Prozess. Weitere Experimente haben sie nun zu dem Schluss geführt, dass Sauerstoffsäuren im Puffer als Ursache für die beobachtete Aktivität nicht ausgeschlossen werden können.

Die Schwierigkeiten bei der Ermittlung der Sauerstoffabhängigkeit der betrachteten Reaktion gehen unter anderem auf die sehr geringe Aktivität des Enzyms unter aeroben wie anaeroben Bedingungen zurück. Routinemäßig zum Entfernen von Sauerstoff bei biochemischen Reaktionen eingesetzte Reagentien wie Natriumdithionit oder Systeme wie Glucose-Oxidase/Glucose und Protocatechuat-Dioxygenase/Protocatechuat verminderten die Aktivität von cAD unter den in der Zuschrift angewendeten Testbedingungen selbst in großem Überschuss nicht. Diese Beobachtung stützt zwar die ursprüngliche Behauptung, Sauerstoff sei nicht an der Reaktion beteiligt, doch Tests in einer Luftausschlusskammer bei sehr niedrigen Sauerstoffkonzentrationen (unter 0.5 ppm, was bei dem ursprünglichen Experiment nicht möglich war) ergaben sehr geringe Aktivitäten.

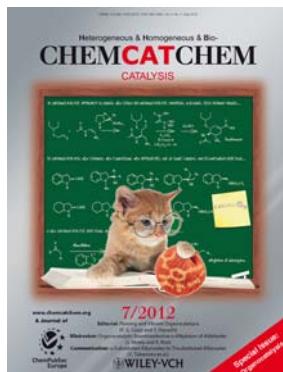
Infolge dieser Unstimmigkeit kann die Beteiligung von molekularem Sauerstoff an der cAD-katalysierten Reaktion nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden.

Alle sonstigen Daten und Schlussfolgerungen des Beitrags bleiben von dieser Beobachtung unberührt, der vorgeschlagene Mechanismus der Enzymaktivität muss aber überprüft werden.

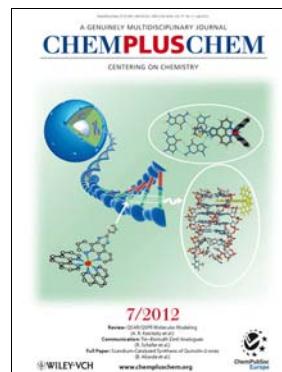
### Weitere Informationen zu:



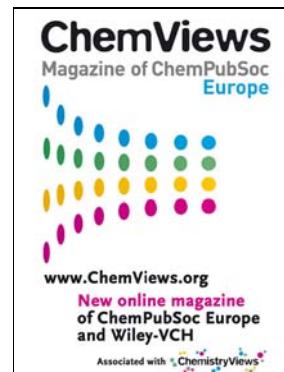
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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

New online magazine  
of ChemPubSoc Europe  
and Wiley-VCH

Associated with ChemistryViews