

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten****Service****9052 – 9054**

„Mit achtzehn wollte ich Chemieingenieur werden. Auf meine Karriere rückblickend hoffe ich aufgrund des bisher gemachten Fortschritts, dass Molekularsiebfilme zu einer weitverbreiteten energieeffizienten Trenntechnik werden. ...“

Dies und mehr von und über Michael Tsapatsis finden Sie auf Seite 9056.

**Autoren-Profile**Michael Tsapatsis — **9056**

R. W. Hoffmann



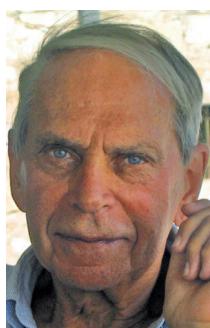
J. Pérez-Ramírez



G. Hutchings



T. Tatsumi

**Nachrichten**Ehrendoktorwürde:  
R. W. Hoffmann — **9057**Otto-Roelen-Medaille:  
J. Pérez-Ramírez — **9057**Alwin-Mittasch-Preis:  
G. Hutchings und T. Tatsumi — **9057**

Thomas Kauffmann (1924–2012)

Die Kauffmann-Olefinierung zur Überführung von Ketogruppen mit Alkylwolframkomplexen in Vinylreste sowie die Kauffmann-Dimerisierung organischer Gruppen durch Übertragung auf Kupferhalogenide mit nachfolgender Thermolyse oder Oxidation sind mit dem Namen Thomas Kauffmann, Emeritus der Universität Münster, verbunden, der im Februar 2012 verstorben ist.

**Nachrufe**H. J. Schäfer\* — **9058**

Introduction to Strategies for Organic Synthesis

Laurie S. Starkey

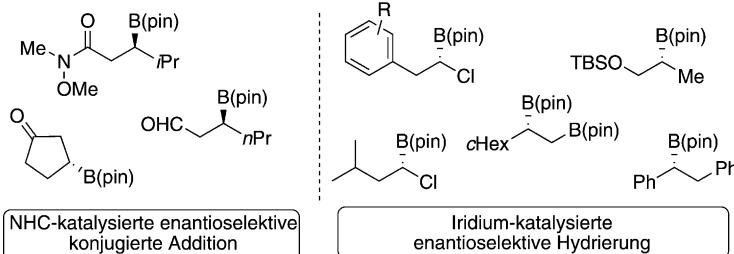
**Bücher**rezensiert von M. Rizzacasa — **9059**

## Highlights

### Asymmetrische Katalyse

J. A. Bull\* 9060–9062

Katalytische enantioselektive Synthese sekundärer Alkylboronat-Bausteine mit und ohne Metalle



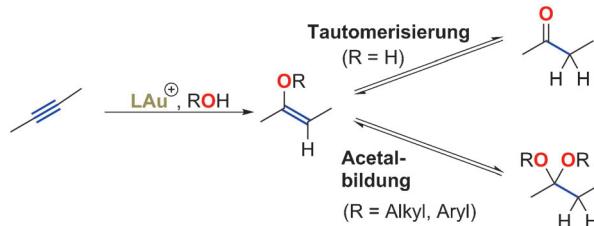
**Mit oder ohne:** Chirale sekundäre Alkylboronate können jetzt durch enantioselektive katalytische Methoden synthetisiert werden, z. B. durch konjugierte Addition unter metallfreien Bedingungen mit einem NHC-Katalysator oder durch Iri-

dium-katalysierte Hydrierung. Diese Methoden erweitern die Anwendungsmöglichkeiten sekundärer Alkylboronate als chirale Bausteine für die Bindungsbildung mit  $sp^3$ -Kohlenstoffatomen beträchtlich.

### Homogene Katalyse

W. E. Brenzovich, Jr.\* 9063–9065

Gold in der Totalsynthese: Alkine als Carbonylersatz



**Goldene Zeiten:** Jüngste Entwicklungen im Bereich der Goldkatalyse ermöglichen die Verwendung von Alkinen als Carbonyläquivalente in der Synthese von komplexen und empfindlichen Naturstoffen und bringen dadurch Flexibilität in die

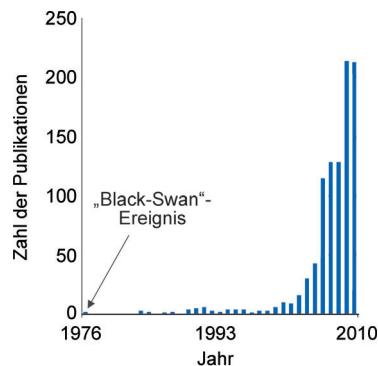
Syntheseplanung. Das Verständnis der Reaktion und ein neues Katalysatordesign schaffen Bedingungen, die auch für Intermediates im späten Stadium geeignet sind.

## Essays

### Organische Synthese

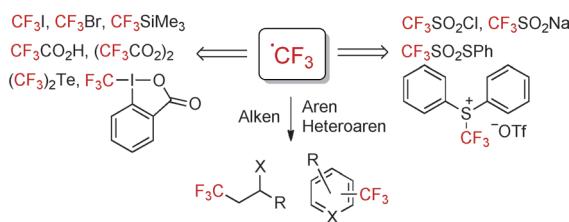
W. A. Nugent\* 9066–9080

Black-Swan-Ereignisse in der organischen Synthese



Verbreitet sich ein Forschungsgebiet „wie ein Virus“, geht dies zumeist mit Veränderungen in der Lehrmeinung einher. Oft finden sich dann in der älteren Literatur nachträglich Indizien, dass die konventionelle Vorstellung nicht richtig sein konnte. Diese Antezedentien werden als „Black-Swan“-Ereignisse bezeichnet. Das Bild zeigt die virusartige Verbreitung der Forschungen zur homogenen Goldkatalyse.

## Kurzaufsätze



**Privilegierte Struktureinheit:** Der  $\text{CF}_3$ -Substituent findet sich in vielen Wirkstoffen, Wirkstoffkandidaten und Agrochemikalien. Dieser Kurzaufsatz hebt jüngste Entwicklungen auf dem Gebiet der radi-

kalischen Trifluormethylierung von Alkenen und Arenen hervor. Wichtige ältere Beiträge werden dabei ebenfalls diskutiert.

### Trifluormethylierung

A. Studer\* 9082–9090

Die „Renaissance“ der radikalischen Trifluormethylierung

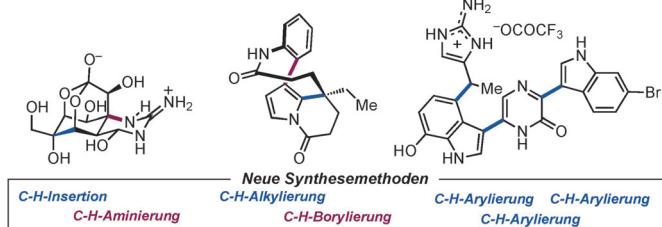
## Aufsätze

### Synthesestrategien

J. Yamaguchi,\* A. D. Yamaguchi,  
K. Itami\* 9092–9142

Funktionalisierung von C-H-Bindungen: neue Synthesemethoden für Naturstoffe und Pharmazeutika

### Titelbild



**Im Idealfall:** Die direkte Funktionalisierung von C-H-Bindungen hat sich in jüngster Zeit zu einer wirksamen und idealen Methode entwickelt, mit der Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen geknüpft werden

können. Der Aufsatz gibt einen Überblick über die Strategien, die durch Funktionalisierung von C-H-Bindungen die Synthese von biologisch aktiven Verbindungen wie Naturstoffen und pharmazeutischen Zielsubstanzen ermöglichen.

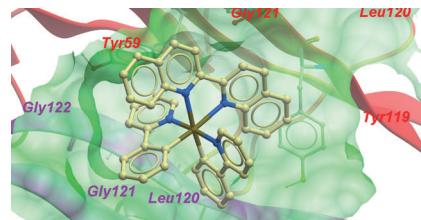
## Zuschriften

### Bioorganometallchemie

C.-H. Leung,\* H.-J. Zhong, H. Yang,  
Z. Cheng, D. S.-H. Chan, V. P.-Y. Ma,  
R. Abagyan, C.-Y. Wong,  
D.-L. Ma\* 9144–9148

A Metal-Based Inhibitor of Tumor Necrosis Factor- $\alpha$

**Steckt in der Tasche:** Ein cyclometallierter Iridium(III)-Bichinolin-Komplex lagert sich an die Protein-Protein-Grenzfläche des Trimmers von Tumornekrosefaktor  $\alpha$  (TNF- $\alpha$ ) an (siehe Bild; C gelb, N blau, Ir dunkelgrün), wie in Molekülmodellierungsstudien bestätigt wurde. Beide Enantiomere des Iridiumkomplexes sind *in vitro* ähnlich wirksam wie der stärkste niedermolekulare TNF- $\alpha$ -Inhibitor.



### Frontispiz

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)



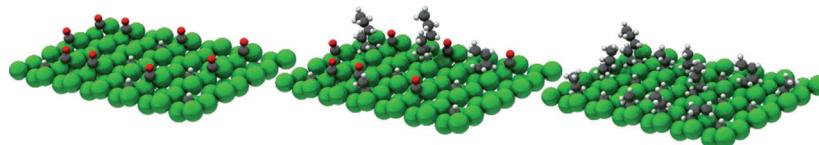
\* Die Chemiedozententagung 2013  
findet am 11. und 13. März 2013 an  
gleicher Stelle statt.



WILEY-VCH

GDCh

GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER



**Lange Kohlenstoffketten:** Monomere Kohlenstoff-Zwischenstufen, die sich zu langkettigen Kohlenwasserstoffen (siehe Bild) selbstorganisieren, wurden auf katalytisch aktiven Oberflächen bei vollständig reversiblem Kettenwachstum

kinetisch untersucht. Mithilfe von Brønsted-Evans-Polanyi-Beziehungen kann das maximale Kettenwachstum als Funktion der Oberflächenreaktivität vorhergesagt werden.

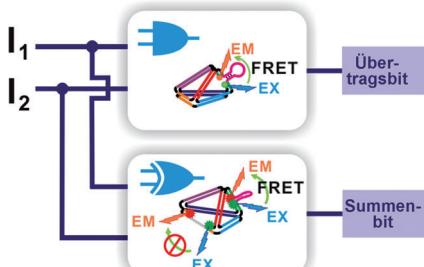
## Heterogene Katalyse

A. J. Markvoort,\* R. A. van Santen,  
P. A. J. Hilbers,  
E. J. M. Hensen \_\_\_\_\_ 9149–9153

Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction



## Innentitelbild



**Bio-logisch:** Logikgatter aus dreidimensionalen DNA-Nanotetraedern reagieren auf verschiedene Ionen, niedermolekulare Verbindungen und kurze DNA-Strände. Durch Einbau dynamischer Sequenzen in eine oder mehrere Tetraederkanten lässt sich ein FRET-Signal in der Art von AND-, OR-, XOR-, INH- und Halbbadiere-Logikgattern generieren (siehe Schema). Diese DNA-Logikgatter wurden auch für die intrazelluläre Detektion von ATP eingesetzt.

## DNA-Computer

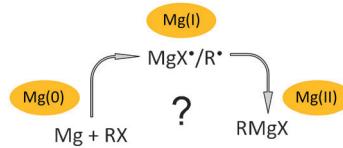
H. Pei, L. Liang, G. Yao, J. Li, Q. Huang,  
C. Fan\* \_\_\_\_\_ 9154–9158

Reconfigurable Three-Dimensional DNA Nanostructures for the Construction of Intracellular Logic Sensors



## Innen-Rücktitelbild

**Magnesiumbromidradikale** wurden als Hochtemperaturmoleküle hergestellt und als metastabile Lösung abgefangen, da die scheinbar einfache Reduktion der donorfreien Grignard-Verbindungen fehlschlug. Dennoch konnte die entscheidende Rolle von Magnesium(I)-Spezies während der Bildung von Grignard-Verbindungen experimentell demonstriert werden.



## Radikalreaktionen

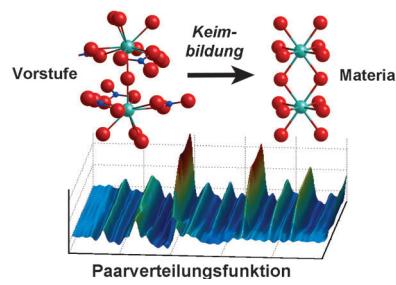
T. Kruczyński, N. Pushkarevsky, P. Henke,  
R. Köppe, E. Baum, S. Konchenko,  
J. Pikies, H. Schnöckel\* \_\_\_\_\_ 9159–9163

Hunting for the Magnesium(I) Species:  
Formation, Structure, and Reactivity of  
some Donor-Free Grignard Compounds



## Rücktitelbild

**Überkritisches Wachstum:** Die Bildung von Cer(IV)-dioxid-Nanopartikeln während der Hydrothermalsynthese wurde *in situ* mithilfe von Totalstreuung und Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Keimbildung von kristallinen Cer(IV)-dioxid-Nanopartikeln geht von bisher unbekannten dimeren Cer-Komplexen aus. Unter überkritischen Bedingungen war ein deutlich beschleunigtes Nanopartikelwachstum zu beobachten.



## Kristallwachstum

C. Tyrsted, K. M. Ørnsbjerg Jensen,  
E. D. Bøjesen, N. Lock, M. Christensen,  
S. J. L. Billinge,  
B. Brummerstedt Iversen\* \_\_\_\_\_ 9164–9167

Understanding the Formation and  
Evolution of Ceria Nanoparticles Under  
Hydrothermal Conditions

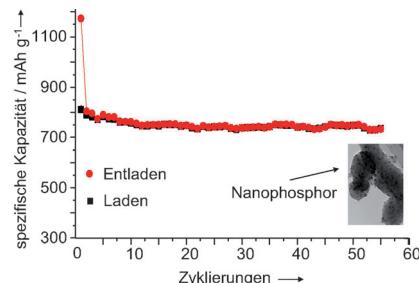


## Lithiumbatterien

L. Wang, X. M. He,\* J. J. Li, W. T. Sun,  
J. Gao, J. W. Guo, C. Y. Jiang **9168–9171**

Nano-Structured Phosphorus Composite as High-Capacity Anode Materials for Lithium Batteries

**Ein Hauch von Rot:** Die Adsorption von rotem Phosphor in porösem Kohlenstoff ergibt ein Kompositanodenmaterial für Lithiumionenbatterien. Der amorphe Nanophosphor innerhalb der Kohlenstoffmatrix lagert Lithium hoch reversibel mit hohen Coulomb-Effizienzen und einer stabilen Kapazität von 750 mAh pro Gramm Komposit ein (siehe Bild).

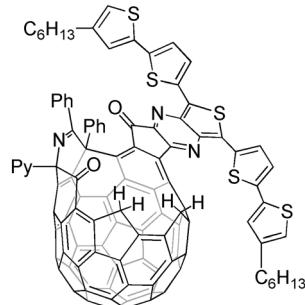


## Fullerene

Z. Xiao, G. Ye, Y. Liu, S. Chen, Q. Peng,\*  
Q. Zuo, L. Ding\* **9172–9175**

Pushing Fullerene Absorption into the Near-IR Region by Conjugately Fusing Oligothiophenes

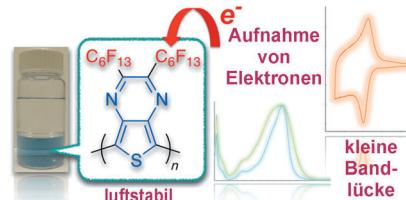
**Aus zwei mach eins:** Die  $\pi$ -Elektronensysteme von Fullerenen und einem Oligothiophen wurden konjugativ unter Öffnung des Fullerenkäfigs verknüpft. Dabei entstanden neue Fullerene-Oligothiophen-Chromophore mit deutlich verbesserter Lichtabsorption über einen breiten Spektralbereich. Die Bandlücke des Fullerenes ließ sich chemisch auf ca. 1 eV einstellen.



## Molekulare Funktionseinheiten

Y. Takeda, T. L. Andrew, J. M. Lobe, A. J. Mork, T. M. Swager\* **9176–9180**

An Air-Stable Low-Bandgap n-Type Organic Polymer Semiconductor Exhibiting Selective Solubility in Perfluorinated Solvents

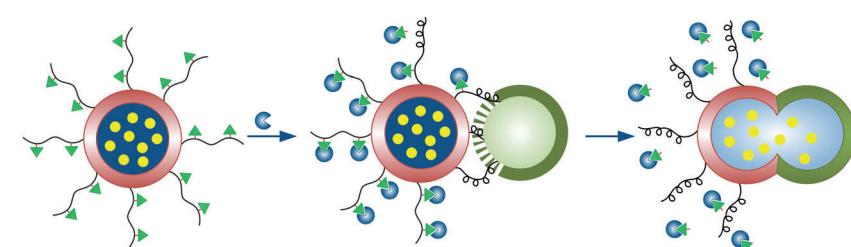


**Ein n-dotierter polymerer Halbleiter,** Poly-(2,3-bis(perfluorohexyl)thieno[3,4-*b*]pyrazin), wurde durch Pd-katalysierte Polykondensation in einem mehrphasigen Lösungsmittelsystem synthetisiert. Dies ist das erste Beispiel für einen n-dotierten polymeren Halbleiter, der ausschließlich in fluorinierten Lösungsmitteln löslich ist. Der Halbleiter wurde zur Fertigung organischer Feldeffekttransistoren genutzt (siehe Bild).

## Wirkstofftransport

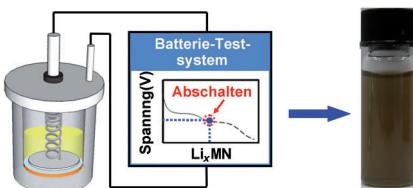
J. P. M. Motion, J. Nguyen, F. C. Szoka\* **9181–9185**

Phosphatase-Triggered Fusogenic Liposomes for Cytoplasmic Delivery of Cell-Impermeable Compounds



**Lizenz zur Fusion!** Ein phosphoryliertes Fusionspeptid kann eine Membranfusion vermitteln, wenn seine Phosphatgruppen (grüne Dreiecke) durch Phosphatasen (blaue Kreise) entfernt werden; die Folge

ist eine Abgabe des Liposominhalts an das Cytosol. Dieser Freisetzungsvorgang könnte hilfreich sein, um zielspezifische Lipid-Nanotransporter zu entwerfen.

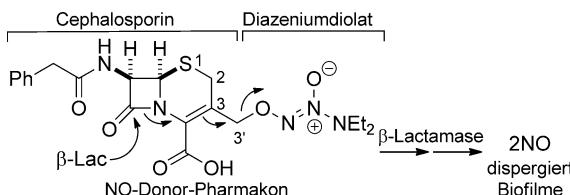


**Einlagern und Abblättern von Lithium:** Anorganische, wenige Schichten dicke Nanoblätter ( $\text{BN}$ ,  $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) wurden aus den geschichteten Bulk-Vorstufen durch kontrollierte elektrochemische Lithium-Einlagerung hergestellt. Die Bedingungen für die Lithium-Einlagerung wurden systematisch optimiert, um qualitativ hochwertige  $\text{BN}$ - und  $\text{NbSe}_2$ -Nanoblätter zu gewinnen.

## Nanoblätter

Z. Y. Zeng, T. Sun, J. X. Zhu, X. Huang,  
Z. Y. Yin, G. Lu, Z. X. Fan, Q. Y. Yan,  
H. H. Hng, H. Zhang\* — 9186–9190

An Effective Method for the Fabrication of Few-Layer-Thick Inorganic Nanosheets



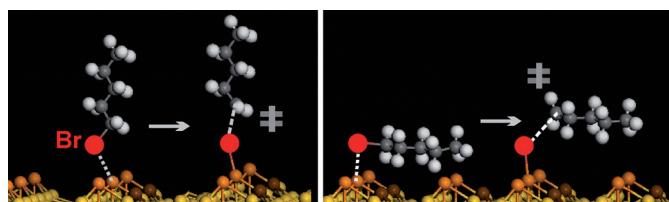
**Kampf gegen Biofilme:** Mit NO-Donoren lässt sich ein bakterieller Biofilm dispergieren, und damit können mitverabreichte Antibiotika die empfindlicheren freien Zellen töten. Das chemisch stabile

Cephalosporin-3'-diazeniumdiolat-NO-Donor-Pharmakon (siehe Schema) wird durch bakterielle  $\beta$ -Lactamasen aktiviert und erleichtert diese zweistufige Biofilm-entfernung.

## Rationales Wirkstoffdesign

N. Barraud, B. G. Kardak, N. R. Yepuri,  
R. P. Howlin, J. S. Webb, S. N. Faust,  
S. Kjelleberg, S. A. Rice,  
M. J. Kelso\* — 9191–9194

Cephalosporin-3'-diazeniumdiolates:  
Targeted NO-Donor Prodrugs for  
Dispersing Bacterial Biofilms



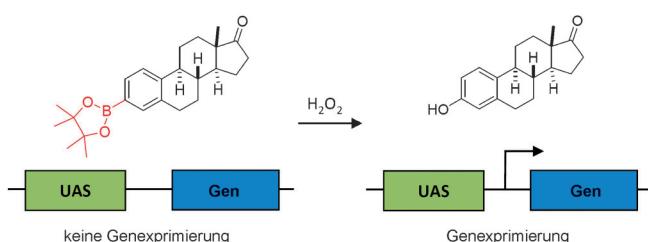
**Der Bromatomtransfer** von 1-Brompropan und 1-Brompentan auf eine Siliciumoberfläche [Si(111)-7×7] wurde in Abhängigkeit von der Ausrichtung des physisorbierten Adsorbats (siehe Bild; links vertikal, recht horizontal ausgerichtetes 1-

Brompentan) mithilfe von Rastersondenmikroskopie untersucht. Sowohl in thermischen als auch in elektroneninduzierten Bromierungen erwies sich die vertikale Ausrichtung als reaktiver.

## Oberflächenchemie

K. Huang, I. R. McNab, J. C. Polanyi,\*  
J. (S. Y.) Yang — 9195–9199

Adsorbate Alignment in Surface Halogenation: Standing Up is Better than Lying Down



**Mit Bor keine Bindung:** Ein Genschalter wurde entwickelt, bei dem die Genexprimerung in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  aktiviert wird (siehe Schema). Durch den Einsatz eines Estrogens mit Boronsäureester-Schutzgruppe findet eine Gen-

exprimerung über die Bindung an den Estrogenrezeptor erst dann statt, wenn die Schutzgruppe durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  entfernt wird. Das System ist ein hoch empfindlicher und spezifischer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Sensor.

## Reaktive Sauerstoffspezies

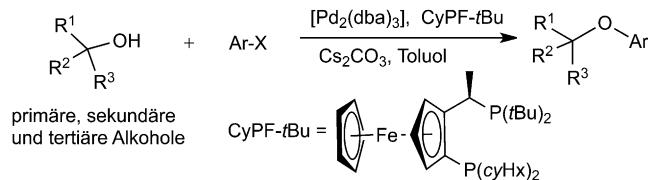
J. M. Govan, A. L. McIver, C. R. Riggsbee,  
A. Deiters\* — 9200–9204

Hydrogen Peroxide Induced Activation of Gene Expression in Mammalian Cells using Boronate Estrone Derivatives

## Kreuzkupplungen

P. E. Maligres,\* J. Li,\* S. W. Kraska,  
J. D. Schreier, I. T. Raheem\* **9205–9208**

█ C–O Cross-Coupling of Activated Aryl and Heteroaryl Halides with Aliphatic Alcohols



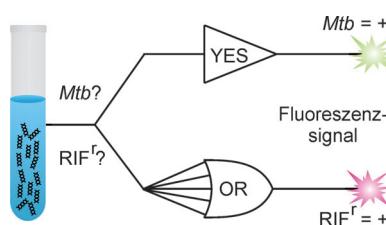
**Robust und allgemein anwendbar** ist ein Katalysatorsystem für die Alkoxylierung aktivierter halogenierter Heteroarene mit primären, sekundären und ausgewählten tertiären Alkoholen, bei der keiner der Kupplungspartner im Überschuss einge-

setzt werden muss (siehe Schema). Das Katalysatorsystem ist verträglich mit vielen funktionellen Gruppen, wirkt überaus regioselektiv und stellt keine Anforderungen an die Reihenfolge der Reagenzienzugabe.

## DNA-Logikgatter

E. M. Cornett, E. A. Campbell, G. Gulenay,  
E. Peterson, N. Bhaskar,  
D. M. Kolpashchikov\* **9209–9211**

█ Molecular Logic Gates for DNA Analysis: Detection of Rifampin Resistance in *M. tuberculosis* DNA

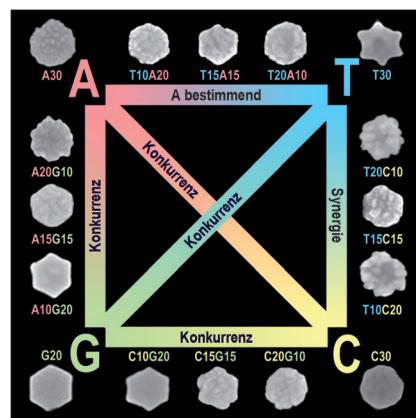


**Elementar, mein lieber Watson!** Eine Kombination aus YES- und OR-Logikkärtchen wurde eingesetzt, um DNA-Sequenzen des Wildtyps von *Mycobacterium tuberculosis* (Mtb) und einer Rifampin-resistenten (Rif<sup>r</sup>) Mutante in einem parallelen Echtzeit-Fluoreszenzassay zu unterscheiden.

## DNA-Nanotechnologie

Z. Wang, L. Tang, L. H. Tan, J. Li,  
Y. Lu\* **9212–9216**

█ Discovery of the DNA „Genetic Code“ for Abiological Gold Nanoparticle Morphologies

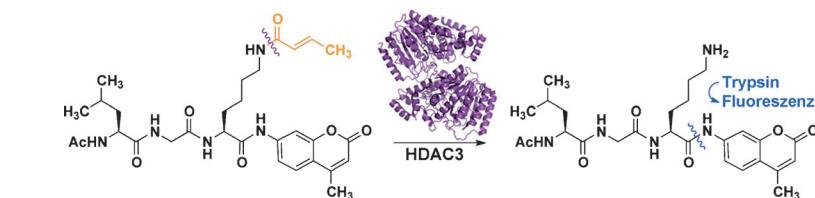


**DNA bringt Partikel in Form:** Der Zusatz von homogenen DNA-Oligonukleotiden oder solchen mit gemischten Basen bei der Synthese von Goldnanopartikeln ausgehend von Goldnanoprismen kann die Form und Oberflächenrauigkeit der resultierenden Goldnanopartikel vorgeben. Das Bild zeigt den Effekt der einzelnen DNA-Basen und ihrer Kombinationen auf die Partikelform.

## Enzymsubstrate

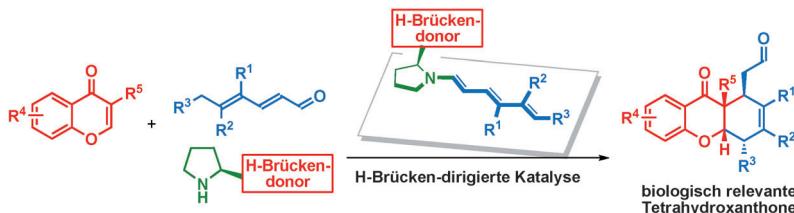
A. S. Madsen, C. A. Olsen\* **9217–9221**

█ Profiling of Substrates for Zinc-dependent Lysine Deacetylase Enzymes: HDAC3 Exhibits Decrotonylase Activity In Vitro



**Ein systematisches Screening** der Aktivitäten der elf humanen zinkabhängigen Lysin-Deacetylase gegen eine Reihe fluorogener Substrate (siehe Schema) ergab wiederum geeignete Substrate für Screenings der Histon-Deacetylase HDAC10

und HDAC11. Darüber hinaus wurde gefunden, dass HDAC3 im Komplex mit dem Nuklearrezeptor-Corepressor 1 (HDAC3-NCoR1) Decrotonylase-Aktivität in vitro zeigt.



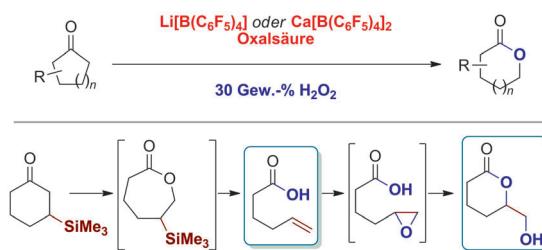
**In die richtige Richtung:** Die vorgestellte enantioselektive Synthese von funktionalierten Tetrahydroxanthonen basiert auf einer Trienamin-vermittelten Cycloaddition zwischen 2,4-Dienalen und aktivier-

ten Chromonen. Die Kontrolle des stereochemischen Ausgangs der Reaktion wird durch Einsatz eines H-Brücken-dirigierenden Aminokatalysators ermöglicht.

## Asymmetrische Katalysen

L. Albrecht, F. Cruz Acosta, A. Fraile, A. Albrecht, J. Christensen, K. A. Jørgensen\* **9222–9226**

Enantioselective H-Bond-Directing Approach for Trienamine-mediated Reactions in Asymmetric Synthesis



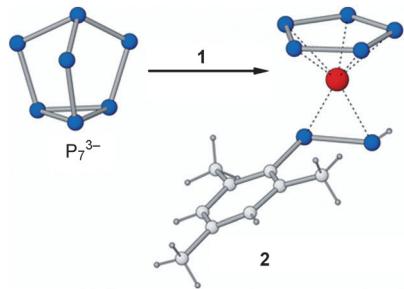
**Effizient und selektiv:** Zwei lipophile Katalysatoren fanden Anwendung bei Baeyer–Villiger-Oxidationen unter Bildung von Lactonen in hohen Ausbeuten (siehe Schema). Reaktionskaskaden unter Betei-

lung solcher Oxidationen liefern selektiv entweder ungesättigte Carbonsäuren oder Hydroxylactone in hohen Ausbeuten ausgehend von  $\beta$ -Silylcyclohexanonen.

## Synthesemethoden

M. Uyanik, D. Nakashima, K. Ishihara\* **9227–9230**

Baeyer–Villiger Oxidation and Oxidative Cascade Reactions with Aqueous Hydrogen Peroxide Catalyzed by Lipophilic  $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  or  $\text{Ca}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$

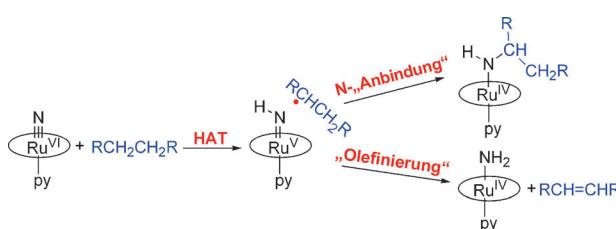


**Phosphor statt Kohlenstoff:** Die chemische Aktivierung des Heptaphosphid-Trianions mit  $[\text{Co}(\text{PEt}_2\text{Ph})_2(\text{mes})_2]$  (siehe Bild; **1**) führt zu dem neuartigen Phospho-„Organometall“-Komplex  $[\text{Co}(\eta^5\text{-P}_5)\{\eta^2\text{-P}_2\text{H}(\text{mes})\}]^{2-}$  (**2**). Das Produkt, ein diamagnetischer Cobaltkomplex, enthält ebenso viele Phosphoratome wie der Ausgangscluster, dessen Käfig wurde jedoch aufgebrochen.

## Phosphorkomplexe

C. M. Knapp, B. H. Westcott, M. A. C. Raybould, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea\* **9231–9234**

$[\text{Co}(\eta^5\text{-P}_5)\{\eta^2\text{-P}_2\text{H}(\text{mes})\}]^{2-}$ : A Phospho-Organometallic Complex Obtained by the Transition-Metal-Mediated Activation of the Heptaphosphide Trianion



**Kinetische Untersuchungen** der intermolekularen Aktivierung starker C–H-Bindungen von Alkanen durch (Salen)ruthenium(VI)-Nitrid ergaben, dass der erste, geschwindigkeitsbestimmende Schritt,

die Wasserstoffübertragung (HAT) vom Alkan zu  $\text{Ru}^{\text{VI}}\equiv\text{N}$ , zur Bildung von  $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{NH}$  und  $\text{RC}\cdot\text{HCH}_2\text{R}$  führt. Die anschließenden Schritte verlaufen über N-Anbindung oder Olefinierung.

## C–H-Aktivierung

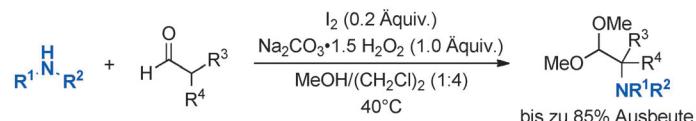
W. L. Man, W. W. Y. Lam, H. K. Kwong, S. M. Yiu, T. C. Lau\* **9235–9238**

Ligand-Accelerated Activation of Strong C–H Bonds of Alkanes by a (Salen)ruthenium(VI)–Nitrido Complex



### Oxidative Aminierung

J. S. Tian, K. W. J. Ng, J. R. Wong,  
T. P. Loh\* **9239–9243**



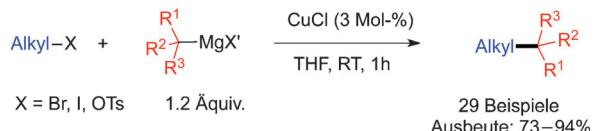
α-Amination of Aldehydes Catalyzed by In Situ Generated Hypoiodite

Die metallfreie Aminierung verschiedener Aldehyde wird mit Hypoiodit katalysiert, das mithilfe von kommerziell erhältlichem Natriumpercarbonat erzeugt wird. Dieser Oxidationsprozess läuft unter milden

Reaktionsbedingungen ab, hat eine große Substratbreite und führt nicht zu toxischen Nebenprodukten durch das verwendete Cooxidationsmittel.

### Kreuzkupplungen

P. Ren, L. A. Stern,  
X. L. Hu\* **9244–9247**



Copper-Catalyzed Cross-Coupling of Functionalized Alkyl Halides and Tosylates with Secondary and Tertiary Alkyl Grignard Reagents

Alkyl plus Alkyl: Unter Kupferkatalyse gelingen hoch effiziente Kreuzkupplungen von Alkyelektrophilen mit sekundären und tertiären Alkyl-Grignard-Reagentien.

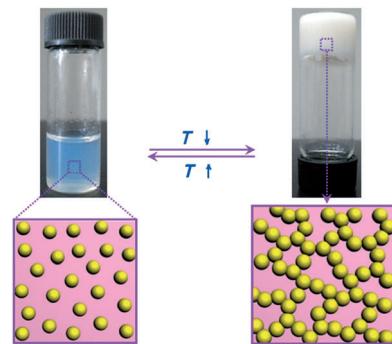
Die Methode zeichnet sich durch eine große Substratbreite aus und ist gut mit funktionellen Gruppen verträglich.

### Ionische Gele

Y. Xiong,\* J. Liu, Y. Wang, H. Wang,  
R. Wang\* **9248–9252**

One-Step Synthesis of Thermosensitive Nanogels Based on Highly Cross-Linked Poly(ionic liquid)s

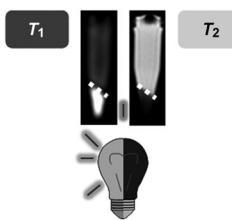
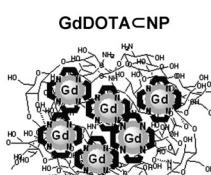
Ein Gel für alle Fälle: Temperaturempfindliche Nanogelege auf der Grundlage hoch vernetzter polymerer ionischer Flüssigkeiten (CLPNs) wurden in einem Schritt durch die Copolymerisation eines Imidazolium-Monomers und eines Netzbildners in selektiven Lösungsmitteln erhalten. Temperaturänderungen bewirken reversible Nanogel-Makrogel-Übergänge der CLPNs in Methanol (siehe Bild).



### Bildgebungsagentien

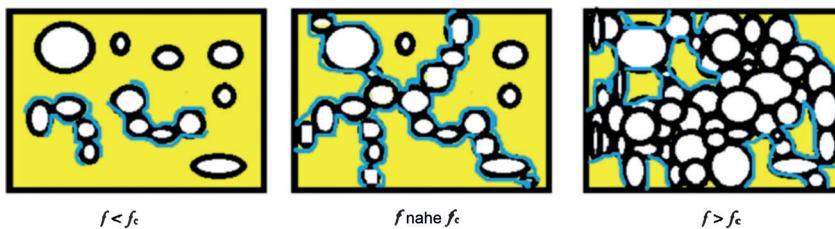
T. Courant, V. G. Roullin,\* C. Cadiou,  
M. Callewaert, M. C. Andry, C. Portefaix,  
C. Hoeffel, M. C. de Goltstein, M. Port,  
S. Laurent, L. V. Elst, R. N. Muller,  
M. Molinari, F. Chuburu\* **9253–9265**

Hydrogels Incorporating GdDOTA: Towards Highly Efficient Dual  $T_1/T_2$  MRI Contrast Agents



Kein Platz zum Taumeln: In Polysaccharid-Nanopartikeln verkapseltes Gadolinium-DOTA (GdDOTA-encapsulated NP) zeigt eine hohe Relaxivität ( $r_1 = 101.7 \text{ s}^{-1} \text{ mm}^{-1}$  pro  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion bei  $37^\circ\text{C}$  und 20 MHz), die auf eine effiziente Gd-Beladung, ein verminderteres

Taumeln des Gd-Komplexes und die Hydrogeleigenschaften der Nanopartikel zurückgeführt werden kann. Die Nanopartikel wurden als duales  $T_1/T_2$ -Kontrastmittel in C6-Zellen erprobt (siehe Bild).



**Hart an der Grenze:** Die Dielektrizitätskonstante und elektrische Leitfähigkeit eines Komposit aus zwei Isolatoren – Poly(1,1-difluorethylen) (gelb im Bild) und  $K_2CO_3$  (weiß) – erhöhen sich drastisch in der Nähe der Perkolationsschwelle  $f_c$  ( $f =$

$K_2CO_3$ -Konzentration). Dieses Phänomen lässt sich durch Grenzflächenperkolation interpretieren, die durch die Bildung chemisch aktiver Grenzflächen verursacht wird.

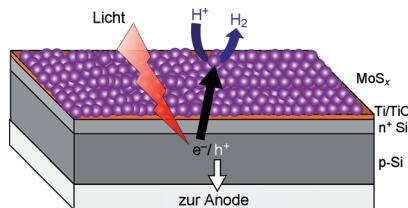
## Grenzflächen

M. S. Wang, J. L. Zhu,\* W. L. Zhu, B. Zhu, J. Liu, X. H. Zhu, Y. T. Pu, P. Sun, Z. F. Zeng, X. H. Li, D. Q. Yuan, S. Y. Zhu, G. Pezzotti\* **9257–9261**

The Formation of Percolative Composites with a High Dielectric Constant and High Conductivity



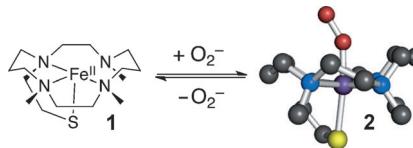
**Preiswerter Ersatz:** Eine Titan-Schutzschicht auf Silicium macht es möglich, Silicium unter stark oxidierenden Bedingungen einzusetzen, ohne dass Oxidation eintritt. Nach elektrochemischer Abscheidung von Molybdänsulfid wurde die Ti-geschützte n+p-Siliciumelektrode als Photokathode zur Wasserspaltung verwendet und zeigte eine deutlich verbesserte Effizienz.



## Photoelektrolyse

B. Seger, A. B. Laursen, P. C. K. Vesborg, T. Pedersen, O. Hansen, S. Dahl, I. Chorkendorff\* **9262–9265**

Hydrogen Production Using a Molybdenum Sulfide Catalyst on a Titanium-Protected n+p-Silicon Photocathode



**Nucleophiles Oxidans:** Die Reaktion eines Thiolatoeisen(II)-Komplexes **1** mit Superoxid in aprotischem Solvens bei  $-90^{\circ}C$  ergibt ein neuartiges Thiolatoeisen(III)-Peroxid-Intermediat **2** mit ungewöhnlich hoher Nucleophilie. **2** ist ein Isomer des Thiolatoeisen(II)-Superoxid-Intermediats der Reaktion von Superoxid-Reduktase mit Superoxid.

## Reaktive Zwischenstufen

A. R. McDonald, K. M. Van Heuvelen, Y. Guo, F. Li, E. L. Bominaar, E. Münck,\* L. Que, Jr.\* **9266–9270**

Characterization of a Thiolato Iron(III) Peroxy Dianion Complex



29 Beispiele  
bis 95% Ausbeute

**Ein einfacher Prozess** unter milden Bedingungen ermöglicht die direkte und effiziente Synthese von strukturell diversen Indolen. Der Ansatz umfasst eine

Kaskadenreaktion von Schwefelyliden und N-(ortho-Chlormethyl)arylamiden (siehe Schema).

## Indol-Synthese

Q.-Q. Yang, C. Xiao, L.-Q. Lu, J. An, F. Tan, B.-J. Li, W.-J. Xiao\* **9271–9274**

Synthesis of Indoles through Highly Efficient Cascade Reactions of Sulfur Ylides and N-(ortho-Chlormethyl)aryl Amides

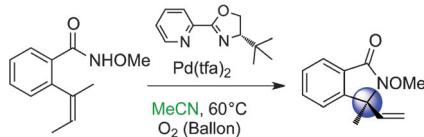


**Asymmetrische Katalyse**

G. Yang, C. Shen,  
W. Zhang\* **9275 – 9279**

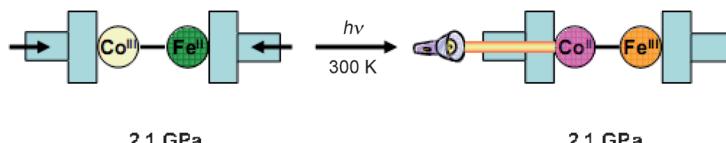
An Asymmetric Aerobic Aza-Wacker-Type Cyclization: Synthesis of Isoindolinones Bearing Tetrasubstituted Carbon Stereocenters

**Das Lösungsmittel ist entscheidend:** Die hier vorgestellte enantioselektive Variante der Aza-Wacker-Cyclisierung liefert Isoindolinone mit vierfach substituierten  $\alpha$ -Kohlenstoffzentren (siehe Schema; tfa = Trifluoracetat). Dabei ist ein stark koordinierendes Lösungsmittel essenziell für die Katalysatoraktivität und die Stereo-selektivität der Reaktion (bis 99% ee).



**Photoinduzierter Elektronentransfer**

J.-D. Cafun, J. Lejeune, F. Baudelaet,  
P. Dumas, J.-P. Itié,  
A. Bleuzen\* **9280 – 9282**



**Raus aus der Kälte:** Der  $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zustand eines CoFe-Preußischblau-Analogons geht bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (532 nm) einen  $\text{Co}^{\text{III}}\text{—Fe}^{\text{II}} \rightarrow (\text{Co}^{\text{II}}\text{—Fe}^{\text{III}})^*$ -Elektronentrans-

fer ein (siehe Schema). Dieses Verhalten wurde mithilfe von energiedispersiver Röntgen-Absorptionsspektroskopie an den Co- und Fe-K-Kanten des piezoinduzierten  $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zustands bestätigt.

DOI: 10.1002/ange.201205500

## 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.

**G**eldsorgen – nichts Neues unter der Sonne: Dem 35. Heft des Jahres 1912, das nahezu vollständig der 25. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker, einer Vorläuferorganisation der Gesellschaft Deutscher Chemiker, gewidmet ist, liegt ein Aufruf an die Mitglieder bei, für einen Zeitraum von fünf Jahren durch eine freiwillige Erhöhung ihrer Beiträge einen „Jubiläumsfonds“ behufs Verbesserung der Zeitschrift und Verleihung von Reisestipendien an angestellte Chemiker“ zu finanzieren. Als ein Grund werden die stark gestiegenen Druckkosten genannt, die dazu beitragen, dass der „Wert der unseren Mitgliedern gelieferten Zeitschrift erheblich den Mitgliedsbeitrag überstei-

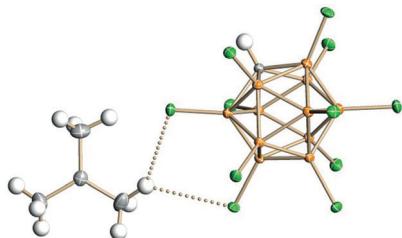
gen wird.“ Die *Angewandte Chemie* erschien damals wöchentlich, und ihr Bezug war im Rahmen der Mitgliedschaft kostenlos. Heute sind neben den Redaktionskosten vor allem die IT- und nicht mehr die Druckkosten „preistreibend“.

Auch Drittmittelförderung gab es schon: In den Hochschulnachrichten wird berichtet, dass E. Solvay (der Gründer des Solvay-Konzerns) die Arbeiten von Walter Nernst drei Jahre lang mit jeweils 10000 Belgischen Franc fördert.

[Lesen Sie mehr in Heft 35/1912](#)

**U**ngewöhnlich bildreich ist der Vortrag von A. Pohl über den Stand der Quarzglasverwendung in der Industrie, in dem nicht nur detaillierte Beschreibungen der Schmelzöfen zu finden sind, sondern auch eine ganze Reihe an Zeichnungen von Vitreosilprodukten seiner Firma Deutsch-Englische Quarzsämme GmbH (z. B. eine Denitrieranlage) – heute ist Vitreosil eine registrierte Marke der Firma Heraeus, die auch damals schon in der Quarzglasentwicklung tätig war.

[Lesen Sie mehr in Heft 36/1912](#)

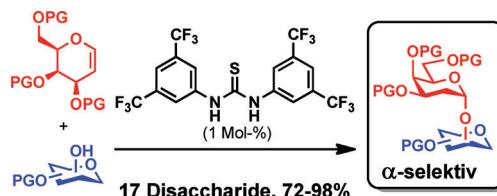


**Einfluss aus der Nachbarschaft:** Eine Kombination aus C–H...Anion-Wasserstoffbrücken und hyperkonjugativer Ladungsdelokalisierung erklärt, warum die IR-Spektren des *tert*-Butyl-Kations sich mit dem vorhandenen Anion verändern (siehe die hochauflösende Röntgenstruktur). Zwischen vCH für das Kation und der Basizität des Carboran-Anions gemäß der vNH-Skala besteht ein linearer Zusammenhang.

## Nichtkovalente Wechselwirkungen

E. S. Stoyanov,\* I. V. Stoyanova,  
F. S. Tham, C. A. Reed\* — 9283–9285

Evidence for C–H Hydrogen Bonding in Salts of *tert*-Butyl Cation



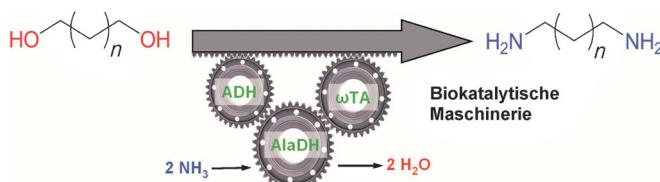
**α bevorzugt:** Ein Harnstoff wirkt als effizienter Organokatalysator für die Glycosylierung geschützter Galactale unter Bildung von Oligosacchariden mit 2-Desoxymonosaccharid-Einheit (siehe

Schema; PG = Schutzgruppe). Die Reaktion ist hoch stereoselektiv für α-Verknüpfungen und verläuft über einen *syn*-Additionsmechanismus.

## Organokatalyse

E. I. Balmond, D. M. Coe, M. C. Galan,\*  
E. M. McGarrigle\* — 9286–9289

α-Selective Organocatalytic Synthesis of 2-Deoxygalactosides



**Maschinen in Gang gebracht:** Eine biokatalytische redoxneutrale Kaskade zur Herstellung terminaler primärer Amine aus primären Alkoholen und Ammoniak wurde in einer einstufigen Eintopfreaktion

entwickelt (siehe Bild). Mit dem künstlichen biokatalytischen Netzwerk wurden langketige 1,ω-Alkandiole bei einem Umsatz von bis zu 99 % in Diamine umgewandelt.

## Biokatalyse

J. H. Sattler, M. Fuchs, K. Tauber,  
F. G. Mutti, K. Faber, J. Pfeffer, T. Haas,  
W. Kroutil\* — 9290–9293

Redox Self-Sufficient Biocatalyst Network for the Amination of Primary Alcohols



**Von großen und kleinen Ringen:** Die im Titel genannte Synthese umfasst die intramolekulare Mitsunobu-Reaktion eines Nosylamids, eine stereoselektive β-Lactam-Bildung und die Einführung der

Enamideinheit durch Selenoxid-Eliminierung. Der stereochemische Verlauf der Alkylierung zur β-Lactam-Bildung wird durch eine sekundäre Hydroxygruppe am zehngliedrigen Ring gesteuert.

## Naturstoffe

K. Iwasaki, R. Kanno, T. Morimoto,  
T. Yamashita, S. Yokoshima,  
T. Fukuyama\* — 9294–9297

Synthetic Studies on Chartelline C:  
Stereoselective Construction of the Core Skeleton

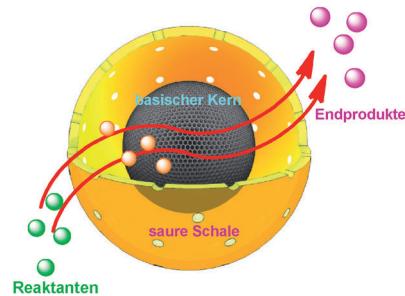


## Nanostrukturen

Y. Yang, X. Liu, X. B. Li, J. Zhao, S. Y. Bai,  
J. Liu,\* Q. H. Yang\* **9298–9302**

A Yolk–Shell Nanoreactor with a Basic Core and an Acidic Shell for Cascade Reactions

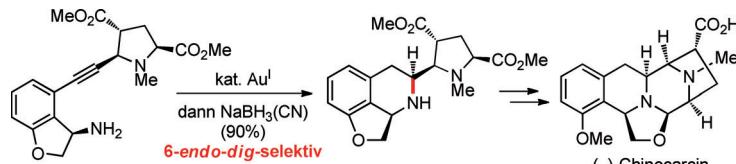
Hohle Nanopartikel mit beweglichem Kern, die eine saure Schale und einen basischen Kern haben, wurden mithilfe einer Organosilan-unterstützten selektiven Ätzmethode hergestellt und als effiziente Nanoreaktoren in der Katalyse einer Deacetalisierungs/Henry-Kaskadenreaktion mit hoher Aktivität und Selektivität eingesetzt. Diese Strategie ist vielversprechend für das Design multifunktioneller Nanoreaktoren für Kaskadenreaktionen.



## Naturstoffe

H. Chiba, S. Oishi, N. Fujii,\*  
H. Ohno\* **9303–9306**

Total Synthesis of (–)-Quinocarcin by Gold(I)-Catalyzed Regioselective Hydroamination



**Unter Kontrolle:** Die neue und enantioselektive Totalsynthese von (–)-Chinocarcin umfasst einige klug ausgefeilte Schritte: die hoch stereoselektive Bildung des 2,5-*cis*-Pyrrolidins durch intramolekulare

Aminierung, eine selektive substratkontrollierte 6-*endo-dig*-Alkinhydroaminierung mit einem kationischen Au<sup>I</sup>-Katalysator und eine Lewis-Säure-vermittelte Sequenz aus Ringöffnung und Halogenierung.

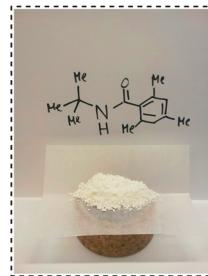
## Amidbildung

G. Schäfer, C. Matthey,  
J. W. Bode\* **9307–9310**

Eine einfache Synthese von sterisch gehinderten und elektronenarmen, sekundären Amiden aus Isocyanaten



- Außerordentlich gehinderte Amide zugänglich
- Kein Überschuss an Reagentien notwendig
- Schnelle Reaktionen bei Raumtemperatur
- Robust und auf großem Maßstab



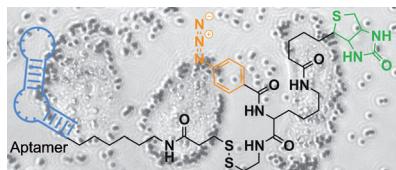
**Groß und stark:** Die direkte Kupplung von Grignard-Reagentien an Isocyanate ist ein einfacher und robuster Ansatz für die Synthese von sterisch gehinderten und elektronenarmen, sekundären Amiden.

Die Produkte entstehen in hohen Ausbeuten und ohne Gebrauch von Reagenzüberschuss und benötigen keine chromatographische Reinigung.

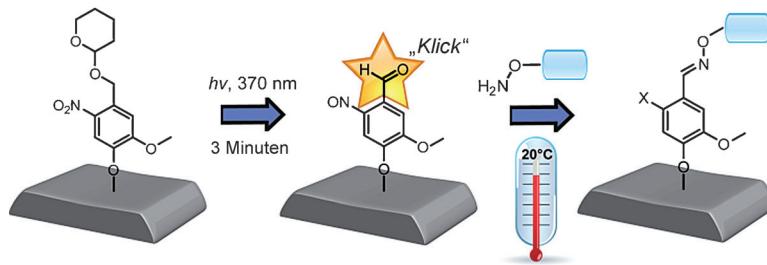
## Aptamer-Affinitätsmarkierung

J. L. Vinkenborg, G. Mayer,  
M. Farmulok\* **9311–9315**

Aptamer-basierte Affinitätsmarkierung von Proteinen



**Vielseitig anwendbar** ist die Aptamer-basierte Affinitätsmarkierung (ABAL) von Proteinen mit Aptameren. ABAL kann lichtabhängig zur hochspezifischen kovalenten vernetzenden Anbindung von Aptameren an ihre Zielstrukturen und für die Anreicherung von Aptamer/Protein-Komplexen *in vitro*, in Zellsäften und auf der Oberfläche lebender Zellen eingesetzt werden und ebnet neue Wege zur Untersuchung von Aptamer-Wechselwirkungen in biologischen Kontexten.

**Photoreaktionen auf Oberflächen**

T. Pauloehrl, G. Delaitre, M. Bruns,  
M. Meißler, H. G. Börner, M. Bastmeyer,  
C. Barner-Kowollik\* **9316–9319**



(Bio)Molekulare Oberflächenmuster  
durch photoinduzierte Oxim-Ligation

**In einer neuartigen Photokonjugationsstrategie** über eine Oxim-Ligation erzeugt ein photochemischer Entschüttungsprozess mit niederenergetischem Licht eine freie Aldehyd-Funktionalität, die mit Aminoxy-funktionalisierten Komponenten

weiterreagiert. Die räumliche Kontrolle der Reaktion wurde nach der Musterung einer Oberfläche mit einem fluorierten Marker und einem GRGSGR-Peptid durch Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie nachgewiesen.



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



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



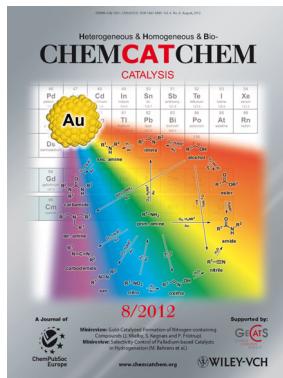
Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



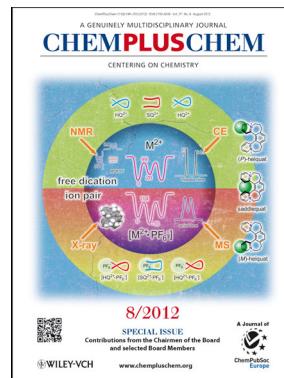
Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

**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<sup>®</sup>

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