

**Service**

10104 – 10107

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

„Wenn ich kein Wissenschaftler wäre, wäre ich Maler.  
Der wichtigste wissenschaftliche Fortschritt der letzten 100  
Jahre war das Haber-Bosch-Verfahren ...“  
Dies und mehr von und über Atsuhiro Osuka finden Sie  
auf Seite 10110.

**Autoren-Profile**

Atsuhiro Osuka \_\_\_\_\_ 10110 – 10111

**Nachrichten**EUCheMS Lectureships: D. Milstein  
und N. Martín \_\_\_\_\_ 10112 – 10113European Sustainable Chemistry Award:  
Marc Taillefer \_\_\_\_\_ 10112 – 10113Chemistry Challenge Awards:  
R. M. Waymouth, J. L. Hedrick  
und G. W. Coates \_\_\_\_\_ 10112 – 10113Liebig-Denkprobe:  
W. Thiel \_\_\_\_\_ 10112 – 10113Kurz notiert:  
H. Schwarz \_\_\_\_\_ 10112 – 10113

D. Milstein



N. Martín



M. Taillefer



R. M. Waymouth



J. L. Hedrick



G. W. Coates



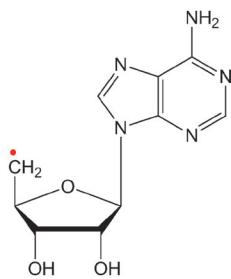
W. Thiel



H. Schwarz

**Highlights****Radikalenzyme**W. Buckel,\* P. Friedrich,  
B. T. Golding \_\_\_\_\_ 10114 – 10116Wasserstoffbrücken führen das kurzlebige  
5'-Desoxyadenosylradikal zum Tatort

**Geführte Wanderung:** Eine neue Arbeit zeigt, wie das 5'-Desoxyadenosylradikal (siehe Struktur) durch Homolyse der Co-C- $\sigma$ -Bindung des ans Enzym gebundenen Coenzyms B<sub>12</sub> erzeugt wird und wie es durch Pseudorotation der Ribose und Wasserstoffbrücken zum Substrat geführt wird.



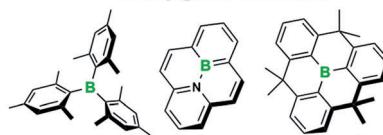
## Bormaterialien

J. F. Araneda, B. Neue,  
W. E. Piers\* **10117–10119**

Erzwungene Planarität: eine Strategie für stabile, borhaltige  $\pi$ -konjugierte Materialien

**Planierungsarbeiten:** Mithilfe einer neuen Strategie lassen sich die B-C-Bindungen in borhaltigen  $\pi$ -konjugierten Materialien stabilisieren. Der Einschluss des Bors in eine starre, planarisierte Umgebung (siehe Schema) liefert, wie Yamaguchi et al. zeigten, luft- und feuchtigkeitsstabile Organoborane, in denen eine vollständige Konjugation des p-Orbitals des Bors mit dem organischen  $\pi$ -Gerüst besteht.

## Stabilisierung Bor-haltiger $\pi$ -konjugierter Materialien



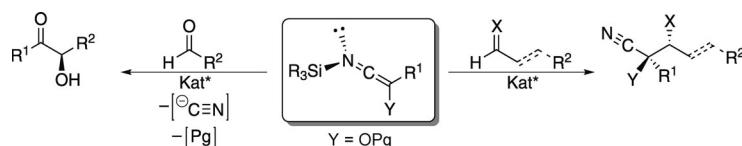
Sterik  
1957      Aromatizität  
2007      Planarität  
2011 / 2012

## Kurzaufsätze

### Asymmetrische Katalyse

S. E. Denmark,\*  
T. W. Wilson **10120–10132**

Silylketenimine – vielseitige Nucleophile für die katalytische asymmetrische Synthese



**Vielfältig verwendbar:** Dieser Kurzaufsatz fasst die Entwicklung von Silylketeniminen und ihre derzeitigen Anwendungen in katalytischen enantioselektiven Reaktionen zusammen. Die einzigartige Struktur von Keteniminen ermöglicht verschie-

denste Reaktionsmuster und bietet Lösungen für aktuelle Probleme beim enantioselektiven Aufbau von quartären Kohlenstoffstereozentren und Kreuz-Benzoinaddukten (siehe Schema; Pg = Schutzgruppe).

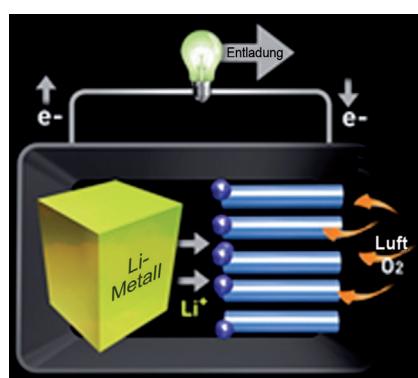
## Aufsätze

### Batterien

N.-S. Choi, Z. Chen, S. A. Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L. F. Nazar, J. Cho,\*  
P. G. Bruce\* **10134–10166**

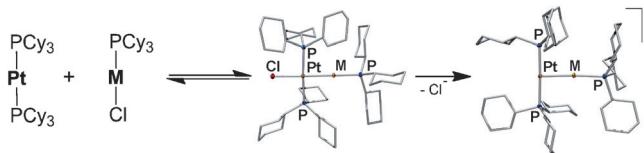
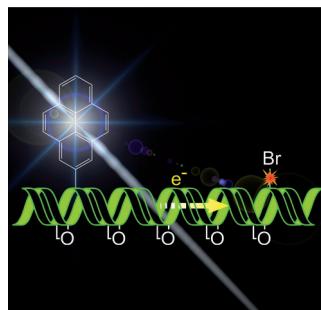
Lithiumbatterien und elektrische Doppelschichtkondensatoren: aktuelle Herausforderungen

**Moderne Energiespeicher** wie Lithiumbatterien und elektrische Doppelschichtkondensatoren sind ein zentrales Gebiet der wissenschaftlichen Grundlagenforschung. Es gilt, neue Materialien und elektrochemische Reaktionen zu entdecken und ein besseres Verständnis der Prozesse zu erlangen, auf denen die Funktion dieser Energiespeichereinheiten beruht. Zwei brandaktuelle Entwicklungen sind die Li-Luft- (siehe Bild) und Li-Schwefel-Batterie.



**Zuschriften**

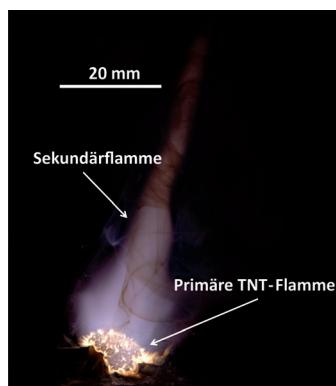
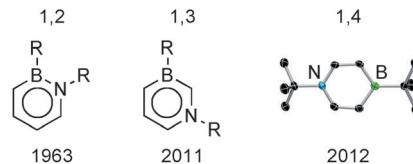
**Fixieren, aber nicht zu stark:** LNA-Einheiten („locked“ oder verbrückte Nucleinsäuren) in LNA:DNA-Hybridren üben einerseits einen klar negativen Effekt auf den Elektronentransfer (ET) aus, zwingen aber andererseits die Nucleinsäurestruktur in den A-Typ, der eine bessere Basenstapelung im Vergleich zum normalen B-Typ ermöglicht und dadurch den ET positiv beeinflusst. Dies ist ein wichtiges Resultat für das Design von Nucleinsäuren für die molekulare Elektronik.



**M & M:** Durch die reversible Insertion eines Platinkomplexes in Münzmetall-Halogen-Bindungen wurde eine Reihe von allein aus Metallen bestehenden Lewis-Paaren erhalten, die also nicht durch zusätzliche Brücken stabilisiert sind. In

den Lewis-Paaren koordiniert das Lewis-basische Platin(0)-Fragment an kationische Kupfer-, Silber- und Gold-Lewis-Säuren (siehe Schema; M = Cu, Ag, Au; Cy = Cyclohexyl).

**Klavierstück im 1,4-Takt:** Während 1,2-Azaborine schon lange bekannt sind, weiß man noch wenig über ihre 1,3- und 1,4-Gegenstücke. Jetzt gelang die einfache, kontrollierte Synthese von 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborin ausgehend von Acetylen und Di-*tert*-butyliminoboran über eine Metall-vermittelte formale [2+2+2]-Cycloaddition. Ein  $\eta^4$ -1,2-Azaboret-Klavierschrankkomplex wurde als Reaktionsintermediat identifiziert.



**Täuschungsmanöver:** Schmelzgießbare pyrotechnische Mischungen auf der Basis von 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT)/KClO<sub>4</sub> (Flamme siehe Bild) zeigen als spektral angepasste Täuschkörperformulierungen eine deutlich bessere Leistung und deutlich geringere Empfindlichkeit als herkömmliche Infrarotscheinziele auf der Basis von pyrotechnischen Sätzen oder zweibasigen Treibladungspulvern.

**Elektronentransfer**

U. Wenge, J. Wengel,  
H.-A. Wagenknecht\* — 10168 – 10172

Photoinduzierter reduktiver  
Elektronentransfer in LNA:DNA-  
Hybridren: Kompromiss aus  
Konformation und Basenstapelung

**Frontispiz****Heterodimetallkomplexe**

J. Bauer, H. Braunschweig,\* A. Damme,  
K. Radacki — 10173 – 10176

Reversible Insertion von Platin in  
Münzmetall-Halogen-Bindungen

**Borheterocyclen**

H. Braunschweig,\* A. Damme,  
J. O. C. Jimenez-Halla, B. Pfaffinger,  
K. Radacki, J. Wolf — 10177 – 10180

Metall-vermittelte Synthese von 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborin

**Energetische Materialien**

E.-C. Koch,\* V. Weiser,  
E. Roth — 10181 – 10184

2,4,6-Trinitrotoluol ist ein  
unempfindlicher, energiereicher  
Brennstoff und Binder für  
schmelzgießbare  
Täuschkörperformulierungen

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



# Angewandte Fest-Symposium

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)

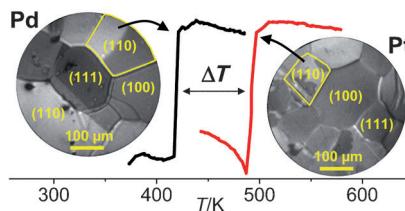


\* Die Chemiedozententagung 2013  
findet am 11. und 13. März 2013 an  
gleicher Stelle statt.



WILEY-VCH

GDCh  
GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER



**Die lokale Kinetik** der CO-Oxidation auf einzelnen Körnern polykristalliner Proben wurde mit Photoemissionselektronenmikroskopie und DFT-Rechnungen untersucht. Es wird gezeigt, dass die katalytische Zündung auf Pd(*hkl*)-Domänen leichter erfolgt als auf den entsprechenden Pt(*hkl*)-Domänen.

den Pt(*hkl*)-Domänen. Die isotherme Bestimmung kinetischer Übergänge, wie üblicherweise in der Oberflächenwissenschaft durchgeführt, ist völlig konsistent mit der isobaren Verfolgung der Reaktivität in der technischen Katalyse.

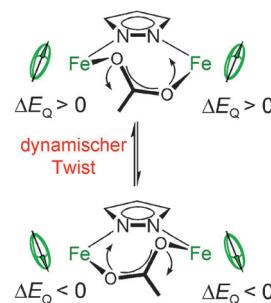
## Heterogene Katalyse

D. Vogel, C. Spiel, Y. Suchorski,  
A. Trincher, R. Schlögl, H. Grönbeck,  
G. Rupprechter\* — 10185–10189

Lokale katalytische Zündung der CO-Oxidation auf individuellen niedrig-indizierten Pt- und Pd-Oberflächen: kombinierte PEEM-, MS- und DFT-Untersuchungen



In der Zange eines präorganisierten Di-eisen(II)-Gerüsts zeigt ein Carboxylat-ligand temperaturabhängiges dynamisches Verhalten („Carboxylat-Twist“; siehe Schema). Die Kippbewegung bedingt eine Fluktuation des elektrischen Feldgradienten und somit gemittelte Mößbauer-Resonanzen bei höherer Temperatur. Der Prozess führt, ohne Beteiligung von Spin-Crossover oder Valenztautomerie, zu magnetischer und spektroskopischer Hysterese.



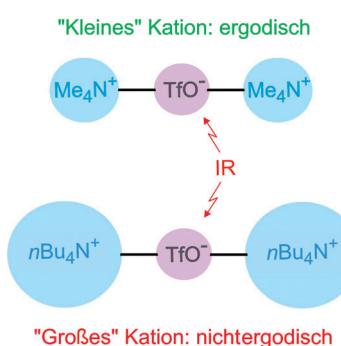
## Molekulare Nanoschalter

B. Burger, S. Demeshko, E. Bill,  
S. Dechert, F. Meyer\* — 10190–10195

Der Carboxylat-Twist – Aufklärung hysteretischer Bistabilität eines High-Spin-Dieseisen(II)-Komplexes mithilfe von Mößbauer-Spektroskopie



**Kommunikationsproblem:** Infrarot-Spektren masseselektierter Ionenpaare in der Gasphase deuten darauf hin, dass die intramolekulare Umverteilung von Schwingungsenergie in einigen dieser nichtkovalenten Spezies (insbesondere in solchen mit Triflaten) nachhaltig gestört ist. Die Hinderung des Energieflusses bewirkt ein nichtergodisches Verhalten innerhalb einer Zeitspanne, die für die Bildung neuer chemischer Bindungen ausreicht.



## Ionenpaare

C. J. Shaffer, Á. Révész, D. Schröder,\*  
L. Severa, F. Teplý, E.-L. Zins, L. Jašková,  
J. Roithová — 10196–10199

Kann gehinderter intramolekularer Schwingungsenergietausch nichtergodisches Verhalten mittelgroßer Ionenpaare bewirken?



## Innen-Rücktitelbild



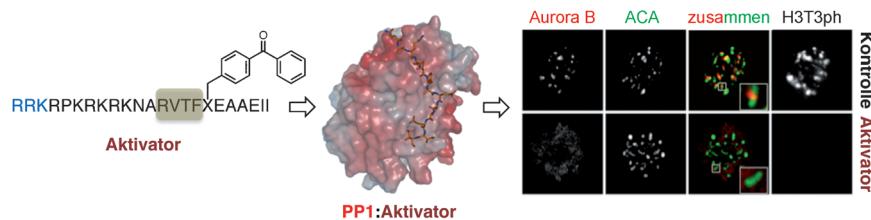
**Wirkstoffentwicklung**



J. Chatterjee, M. Beullens, R. Sukackaitė,  
J. Qian, B. Lesage, D. J. Hart, M. Bollen,\*  
M. Köhn\* **10200–10206**



Entwicklung eines Peptids zur selektiven Aktivierung von Proteinphosphatase-1 in lebenden Zellen



**Das erste zellpenetrierende Peptid**, das die Proteinphosphatase-1 (PP1) in lebenden Zellen aktiviert, wurde entwickelt. Aktivierte PP1 dephosphoryliert ihre Substrate schnell und wirkt so der Aktivität

der entsprechenden Kinasen entgegen. Die Aktivierung von PP1 bietet somit eine neue Strategie zur Inhibition der Ser/Thr-Kinase-Aktivität bei pathologisch erhöhter Signaltransduktion.

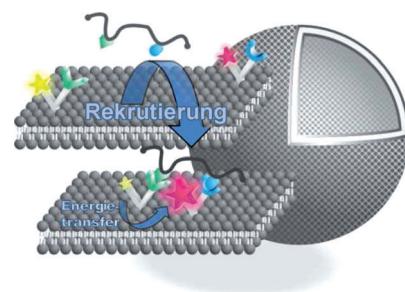
**Künstliche Membranen**



B. Gruber, S. Balk, S. Stadlbauer,  
B. König\* **10207–10210**

Dynamisches Oberflächen-Imprinting: hochaffine Peptid-Bindungsstellen durch induzierte Organisation von synthetischen Membranrezeptoren

**Dynamische Rezeptor-Ligand-Interaktionen** an biologischen Membranen spielen eine Schlüsselrolle bei der Kommunikation von Zellen. Synthetische Membranen mit künstlichen Rezeptoren wurden entwickelt, die sich in Gegenwart von externen Liganden dynamisch organisieren und ein spezifisches Signal erzeugen (siehe Bild).

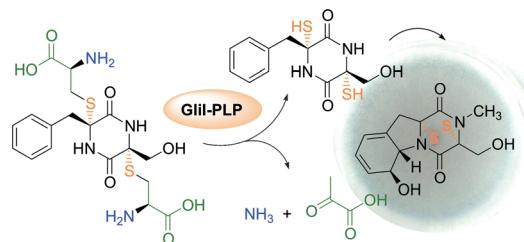


**Schwefelhaltige Naturstoffe**



D. H. Scharf, P. Chankhamjon,  
K. Scherlach, T. Heinekamp, M. Roth,  
A. A. Brakhage,  
C. Hertweck\* **10211–10215**

Epidithiol Formation by an Unprecedented Twin Carbon–Sulfur Lyase in the Gliotoxin Pathway



**Zwei auf einmal:** Die Aufklärung des Schlüsselschritts in der Biosynthese von Gliotoxin, dem berüchtigten Virulenzfaktor des Humanpathogens *Aspergillus fumigatus*, gibt Einblicke in die Bildung eines Epidithiols. Die Isolierung eines

Bis(cystein)-S-Konjugats aus einer  $\Delta$ gliil-Mutante und In-vitro-Studien belegen, dass Gliil zwei C-S-Bindungen auf einmal spaltet, wodurch Ammoniak und Pyruvat freigesetzt werden.

**Titelbild**

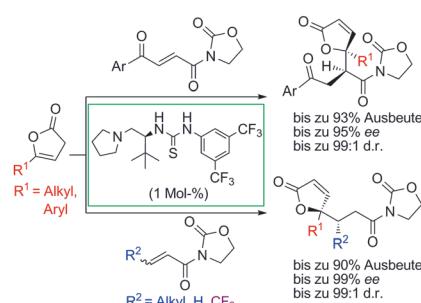
**Asymmetrische Synthese**



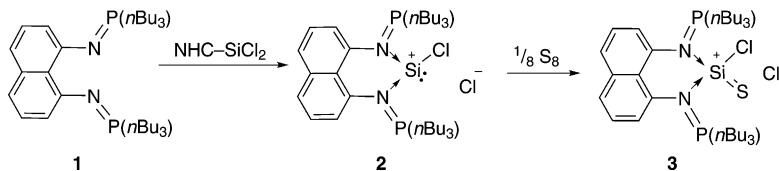
W. Zhang, D. Tan, R. Lee, G. Tong,  
W. Chen, B. Qi, K.-W. Huang,\* C.-H. Tan,\*  
Z. Jiang\* **10216–10220**



Highly Enantio- and Diastereoselective Reactions of  $\gamma$ -Substituted Butenolides Through Direct Vinylogous Conjugate Additions



**Die Stärke der Schwächen:** Ein von L-tert-Leucin abgeleiteter Amin-Thioharnstoff-Katalysator (siehe Schema, grüner Kasten) vermittelt die asymmetrische vinylogen konjugierten Addition zwischen  $\gamma$ -Aryl- und -Alkyl-substituierten Butenoliden und den gezeigten Butenamiden und Enoaten. Rechnungen belegen, dass die bevorzugte Stereochemie eine Folge der schwachen nichtbindenden Wechselwirkungen ist, die den Übergangszustand stabilisieren.



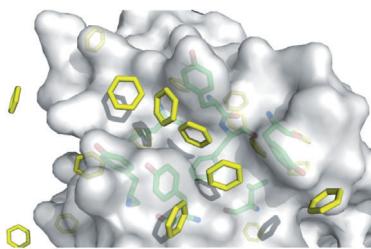
**Donor-Akzeptor-Trümpfe:** Das Chlorosilylumylidene-Salz **2** mit dreifach koordiniertem Silicium(II)-Atom ist über einen Ligandenaustrausch zwischen NHC-SiCl<sub>2</sub> und dem elektronenreichen Bis(ylid)-Liganden **1** zugänglich. Das Kation in **2**

repräsentiert eine donorstabilisierte Form des [ClSi]<sup>+</sup>-Kations und konnte vollständig charakterisiert werden, einschließlich Röntgenstrukturanalyse. Oxidation von **2** mit elementarem Schwefel ergibt **3** als einziges Produkt.

## Siliciumchemie

Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, E. Irran,  
M. Driess\* ————— 10221–10224

The Elusive Silylumylidene [ClSi]<sup>+</sup> and Silathionium [ClSi=S]<sup>+</sup> Cations Stabilized by Bis(Iminophosphorane) Chelate Ligand



**Ein Verfahren mit expliziter Liganden-kartierung** war geeignet, um eine unerkannt gebliebene hydrophobe Tasche in der Polo-like Kinase 1 (Plk1) zu entdecken. Ein neuartiger Ligandenbindungsmodus konnte vorhergesagt und für den Entwurf eines neuen Liganden mit hoher Affinität für Plk1 genutzt werden. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt eine spezifische Bindung des Liganden in der vorgesehenen Tasche.

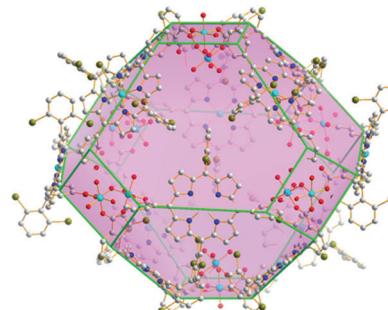
## Liganden-Design

Y. S. Tan, P. Śledź, S. Lang, C. J. Stubbs,  
D. R. Spring, C. Abell,\*  
R. B. Best\* ————— 10225–10228

Using Ligand-Mapping Simulations to Design a Ligand Selectively Targeting a Cryptic Surface Pocket of Polo-Like Kinase 1



**Das 12-fach verknüpfte Metall-organische Gerüst (MOF) MMPF-3** wurde ausgehend von einem Cobalt(II)-Porphyrin erzeugt und enthält dieselben polyedrischen supramolekularen Bausteine wie das prototypische **fcu**-MOF-1. Die Nanohohlräume von MMPF-3 verfügen jeweils über achtzehn katalytisch aktive Cobaltzentren, und die hohe Dichte von ca. fünf Cobaltzentren pro nm<sup>3</sup> sorgt dafür, dass MMPF-3 anderen MOFs in der katalytischen Epoxidierung von *trans*-Stilben überlegen ist.



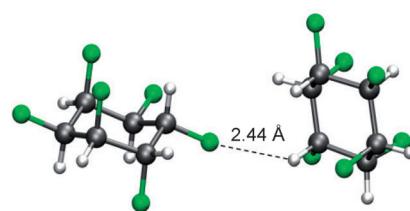
## Kristall-Engineering

L. Meng, Q. Cheng, C. Kim, W.-Y. Gao,  
L. Wojtas, Y.-S. Chen, M. J. Zaworotko,\*  
X. P. Zhang,\* S. Ma\* ————— 10229–10232

Crystal Engineering of a Microporous, Catalytically Active **fcu** Topology MOF Using a Custom-Designed Metalloporphyrin Linker



**Berühmte Vorfahren:** In ihren Synthesen von Hexachlor- bzw. Hexabromcyclohexan im frühen 19. Jahrhundert waren Faraday und Mitscherlich von Benzol ausgegangen. Ebenfalls ausgehend von Benzol wurde nun das  $\eta$ -1,2,3,4,5,6-Hexafluorocyclohexan (Benzolhexafluorid; siehe Röntgenstruktur eines Dimers im Kristall) in fünf Stufen synthetisiert.



## Benzolhexafluorid

A. J. Durie, A. M. Z. Slawin, T. Lebl,  
D. O'Hagan\* ————— 10233–10235

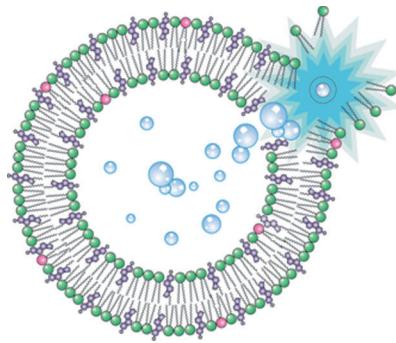
The Synthesis of  $\eta$ -1,2,3,4,5,6-Hexafluorocyclohexane (Benzene Hexafluoride) from Benzene



**Tumorthерапетика**

M. F. Chung, K. J. Chen, H. F. Liang,  
Z. X. Liao, W. T. Chia, Y. Xia,\*  
H. W. Sung\* **10236–10240**

A Liposomal System Capable of Generating CO<sub>2</sub> Bubbles to Induce Transient Cavitation, Lysosomal Rupturing, and Cell Necrosis

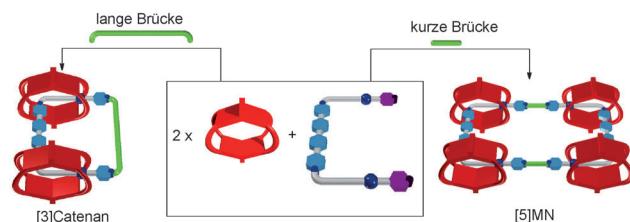


**Blasen, die Membranen brechen:** Nach Endozytose und intrazellulärer Überführung in Lysosome können Ammoniumbicarbonat enthaltende Liposome thermisch induziert CO<sub>2</sub>-Blasen freisetzen (siehe Schema), die schnell wachsen und in sich zusammenstürzen. Dieser Prozess, bei dem vorübergehend Hohlräume erzeugt werden, kann die Lysosomenmembran schädigen, was zur Freisetzung lysosomaler Proteasen und somit zur Zellnekrose führt.

**Templatsynthesen**

C.-F. Chang, C.-J. Chuang, C.-C. Lai,  
Y.-H. Liu, S.-M. Peng,  
S.-H. Chiu\* **10241–10245**

Using Host–Guest Complexation to Fold a Flexible Linear Organic String: Kinetically Controlled Syntheses of [3]Catenanes and a Five-Membered Molecular Necklace



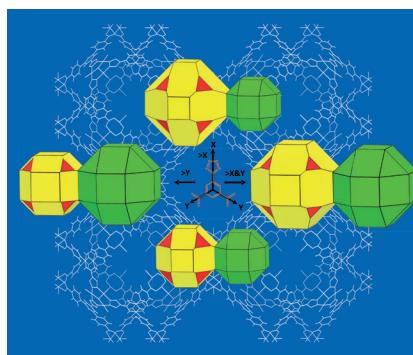
**Ringe und Ketten:** Drei [3]Catenane und eine fünfteilige Perlenkette ([5]MN) mit bis zu 60- bzw. 92-gliedrigen Ringen als zentralen Einheiten wurden synthetisiert. Die Synthese ging von den entsprechen-

den Komplexen aus, in denen die eingefädelten flexiblen linearen Gäste in ungefähr rechten Winkeln gebogen waren, um kinetisch kontrollierte Makrocyclisierungen zu erleichtern.

**Metall-organische Gerüste**

J. F. Eubank, F. Nouar, R. Luebke,  
A. J. Cairns, L. Wojtas, M. Alkordi,  
T. Bousquet, M. R. Hight, J. Eckert,  
J. P. Embs, P. A. Georgiev,  
M. Eddaoudi\* **10246–10250**

On Demand: The Singular rht Net, an Ideal Blueprint for the Construction of a Metal–Organic Framework (MOF) Platform

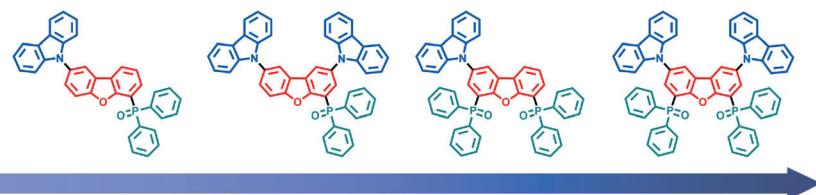


Dank ihres außergewöhnlichen Charakters ist die rht-MOF-Plattform, die auf dem einzigen Netz beruht, das 3- und 24-fach verknüpfte Knoten aufweist, ein ideales Ziel für die Kristallchemie. Die auf diese Weise mögliche Kontrolle deutet auf einen beispiellosen Weg zu isoretikulären funktionellen Materialien für bestimmte Anwendungen hin, wobei keine Durchdringung befürchtet werden muss.

**Angeregte Zustände**

C. Han, Z. Zhang, H. Xu,\* J. Li, G. Xie,  
R. Chen, Y. Zhao,\*  
W. Huang **10251–10255**

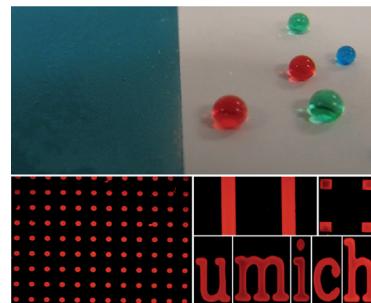
Controllably Tuning Excited-State Energy in Ternary Hosts for Ultralow-Voltage-Driven Blue Electrophosphorescence



Eine Serie von Wirtverbindungen mit Dibenzofurangerüst und unterschiedlicher Zahl an konjugierten Gruppen wurde synthetisiert. Durch gezieltes Abstimmen der optischen und elektrischen Eigen-

schaften der Derivate konnten Leuchtdioden erhalten werden, die bei niedrigen Betriebsspannungen hoch effizient blau elektrophosphoreszieren.

**Intelligente Oberflächen:** Strukturierte superomniphobe und superomniphile Oberflächen wurden hergestellt. Die möglichen Anwendungen dieser Oberflächen sind vielfältig, z. B. für Mikroreaktoren zur Verbesserung des Wärmetransfers beim Kondensieren und Sieden von Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenspannung und zur Herstellung von maßgeschneiderten Polymerarrays und Mikropartikeln unterschiedlicher Größe und Form.



## Intelligente Materialien

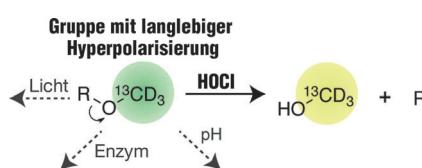
S. P. R. Kobaku, A. K. Kota, D. H. Lee,  
J. M. Mabry, A. Tuteja\* — **10256–10260**

Patterned Superomniphobic–  
Superomniphilic Surfaces: Templates for  
Site-Selective Self-Assembly



## Das Geheimnis eines langen Lebens:

Die vollständig deuterierte  $^{13}\text{C}$ -markierte Methoxygruppe ( $^{13}\text{CD}_3\text{O}$ ) wird als neue funktionelle Gruppe mit langlebiger Hyperpolarisierung für die Entwicklung einer empfindlichen  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzsonde beschrieben. Die entsprechende Methode wurde für den Nachweis von hypochloriger Säure genutzt.



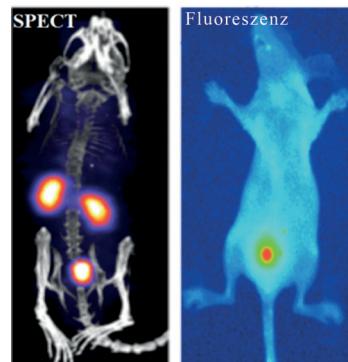
## Kernresonanzsonden

T. Doura, R. Hata, H. Nonaka, K. Ichikawa,  
S. Sando\* — **10261–10264**

Design of a  $^{13}\text{C}$  Magnetic Resonance  
Probe Using a Deuterated Methoxy Group  
as a Long-Lived Hyperpolarization Unit



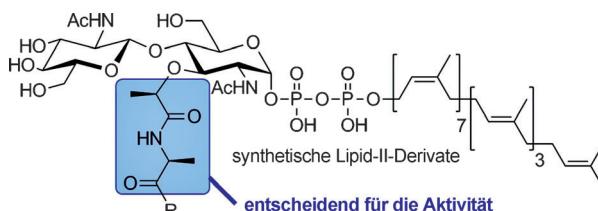
**Eine molekulare Sonde:** Glutathion-beschichtete Nahinfrarot-emittierende radioaktive Goldnanopartikel wurden synthetisiert, die das pharmakokinetische Verhalten niedermolekularer Kontrastmittel zeigen. Die Nanopartikel haben kurze Verteilungs- und lange Ausscheidungs-halbwertszeiten und könnten damit in der Einzelphotonen-Emissionstomographie (SPECT) und in der Fluoreszenzbildgebung Anwendung finden (siehe Bild).



## Imaging-Substanzen

C. Zhou, G. Hao, P. Thomas, J. Liu, M. Yu,  
S. Sun, O. K. Öz, X. Sun,\*  
J. Zheng\* — **10265–10269**

Near-Infrared Emitting Radioactive Gold  
Nanoparticles with Molecular  
Pharmacokinetics



**Gegen die Wand:** Lipid-II-Analoga mit modifizierten Peptidketten wurden als Substrate der bakteriellen Transglycosylase getestet. D-Lactat und L-Alanin an den ersten beiden Positionen (siehe Schema), und insbesondere deren

Methylgruppen, sind essenziell für die Substratbindung. Dieses Ergebnis ist bedeutsam für die Entwicklung von Antibiotika als Hemmer der Zellwand-Biosynthese.

## Struktur-Aktivitäts-Beziehungen

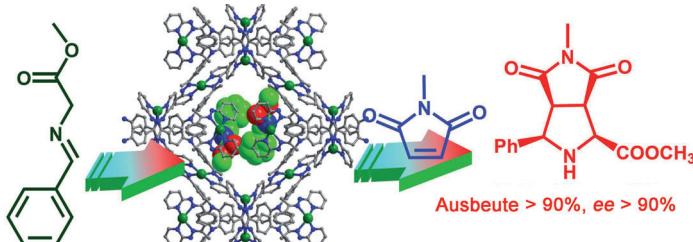
H.-W. Shih, Y.-F. Chang, W.-J. Li,  
F.-C. Meng, C.-Y. Huang, C. Ma,  
T.-J. R. Cheng, C.-H. Wong,\*  
W.-C. Cheng\* — **10270–10273**

Effect of the Peptide Moiety of Lipid II on  
Bacterial Transglycosylase



**Asymmetrische Katalyse**

X. Jing, C. He, D. Dong, L. Yang,  
C. Duan\* — **10274–10278**



Homochiral Crystallization of Metal–Organic Silver Frameworks: Asymmetric [3+2] Cycloaddition of an Azomethine Ylide

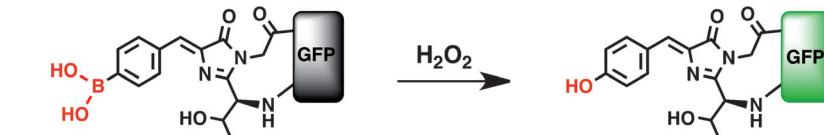
**Enantiomere Silber-basierte MOFs**  
wurden durch homochirale Kristallisation von Cinchonin- und Cinchonidin-Enantiomeren als chirale Addukte mit Silber erhalten. Diese Metall-organischen Gerü-

ste (MOFs) zeigen exzellente katalytische Aktivitäten in asymmetrischen [3+2]-Cycloadditionen (siehe Schema) und ergeben Produkte mit hoher Enantioselektivität.

**Protein-Engineering**

F. Wang, W. Niu, J. Guo,\*  
P. G. Schultz\* — **10279–10282**

Unnatural Amino Acid Mutagenesis of Fluorescent Proteins



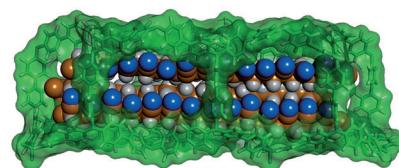
Tyrosin **66** eines grünfluoreszierenden Proteins (GFP) wurde durch nichtnatürliche Aminosäuren, die Boronat-, Azid-, Nitro- und Ketogruppen tragen, ersetzt. Allgemein ist  $\lambda_{\text{em}}^{\max}$  dieser GFP-Mutanten verglichen mit  $\lambda_{\text{em}}^{\max}$  von GFP blauverscho-

ben, und die Fluoreszenzintensität der Boronat-Variante nimmt nach Oxidation zu (siehe Schema). Mit den Röntgenkristallstrukturen der Keto- und Boronat-GFP-Mutanten können ihre veränderten Fluoreszenzeigenschaften erklärt werden.

**Polymerisation in Gerüststrukturen**

A. Cornotti,\* S. Bracco, M. Mauri,  
S. Mottadelli, T. Ben, S. Qiu,  
P. Sozzani — **10283–10287**

Confined Polymerization in Porous Organic Frameworks with an Ultrahigh Surface Area

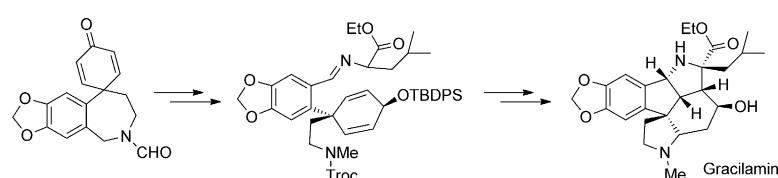


**Verzahnte Nanokomposite** entstehen durch Polymerisation von Acrylnitril im Inneren eines porösen Feststoffs mit sehr großer Oberfläche ( $> 5000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Das resultierende Material zeigt eine außergewöhnliche Grenzfläche mit einheitlicher Verzahnung von Strukturen am Größenlimit einzelner molekularen Einheiten. Die eingeschlossenen Polyacrylnitril-Ketten konnten in lichtabsorbierende polykonjugierte leiterförmige Polymere umgewandelt werden.

**Naturstoffe**

S. Tian, W. Zi, D. Ma\* — **10288–10291**

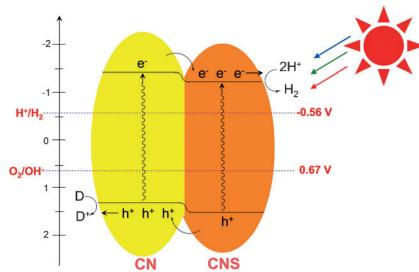
Potentially Biomimetic Total Synthesis and Relative Stereochemical Assignment of ( $\pm$ )-Gracilamine



**Gra,z“il:** Die Totalsynthese von Gracilamin umfasst eine intramolekulare [3+2]-Cycloaddition zum Aufbau der beiden kondensierten fünfgliedrigen Ringe und eine Debenzylierungs-/Ringöffnungs-

Reaktion, die zum Aldehyd-Intermediat führt (siehe Schema). Der Erfolg der Synthese ist ein Indiz für die Richtigkeit des vorgeschlagenen Biosynthesewegs.

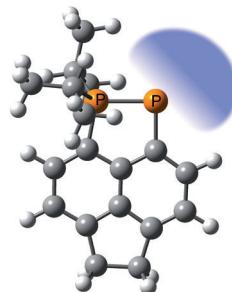
**Kontakaufnahme:** Rein organische isotypen Heterokontakte mit effizienterer Ladungstrennung und verlängerter Ladungsträgerlebensdauer werden beim Abgleich der Elektronenbänder polymerer Kohlenstoffnitrid-Halbleiter (CN und CNS, siehe Schema) erhalten. Die polymeren Heterostrukturen zeigen exzellente Eigenschaften in der heterogenen Photokatalyse, wie an einem Testsystem zur Wasserstofferzeugung demonstriert wird.



## Polymere Heterokontakte

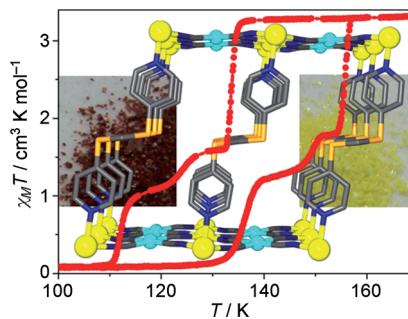
J. Zhang, M. Zhang, R. Sun,  
X. Wang\* — 10292–10296

A Facile Band Alignment of Polymeric Carbon Nitride Semiconductors to Construct Isotype Heterojunctions



**Zugängliches „P“:** Ein stabiles Phosphanylidenephosphoran mit sterisch nicht abgeschirmtem, zweifach koordiniertem Phosphor wird vorgestellt (siehe Struktur). Bei der Koordination an Pd<sup>0</sup> offenbaren sich Phosphan-Donor- und Phosphenid-Akzeptor-Eigenschaften ( $R_3P \rightarrow PR'$ ) sowie eine Phosphenidenartige Reaktivität.

**Multistabilität** wird bei einem Metallorganischen Gerüstmaterial beobachtet, das einen einzigartigen dreistufigen Spin-Crossover mit einer thermischen Hysteresis von 20 K eingeht (siehe Bild). Der stufenweise Übergang ist mit einer dreistufigen Strukturänderung gekoppelt, die vier spezifische Strukturzustände definiert. Das Material zeigt außerdem einen reversiblen photoinduzierten Spin-Crossover.



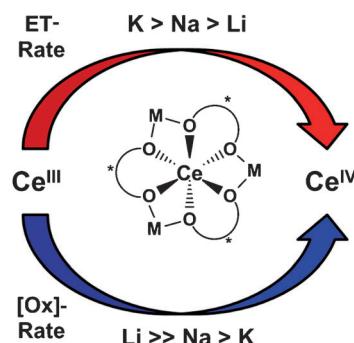
## Multistabile MOFs

N. F. Sciortino, K. R. Scherl-Gruenwald,  
G. Chastanet, G. J. Halder,  
K. W. Chapman, J.-F. Létard,  
C. J. Kepert\* — 10301–10305

Hysteretic Three-Step Spin Crossover in a Thermo- and Photochromic 3D Pillared Hofmann-type Metal–Organic Framework

## Innentitelbild

**Umgebungseinflüsse:** Die Bedeutung der Liganden-Reorganisation für die Redoxchemie von Ce<sup>III</sup> wurde anhand einer Reihe von Cer(III)-Alkalimetall-1,1'-Binolat-Komplexen untersucht. Elektrochemische Eigenschaften und chemische Reaktivität lassen sich durch die Wahl des Metalls M gezielt einstellen.



## Seltenerdmetall-Redoxchemie

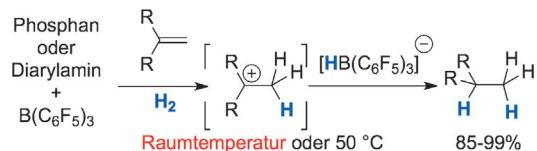
J. R. Robinson, P. J. Carroll, P. J. Walsh,\*  
E. J. Schelter\* — 10306–10310

The Impact of Ligand Reorganization on Cerium(III) Oxidation Chemistry

## Rücktitelbild

Olefin-Reduktion

L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer,  
S. Grimme,\* D. W. Stephan,  
J. Paradies\* — 10311–10315



Metal-free Catalytic Olein Hydrogenation: Low-Temperature  $H_2$  Activation by Frustrated Lewis Pairs

**Schwache Nukleophile für starke Aktivierung:** Die reversible Aktivierung von molekularem Wasserstoff wurde mit dem elektronenarmen Phosphane ( $C_6F_5$ ) $PPH_2$  in Kombination mit der Lewis-Säure  $B(C_6F_5)_3$  bei  $-80^{\circ}C$  erreicht. Die katalytische Hydrierung von Olefinen verläuft

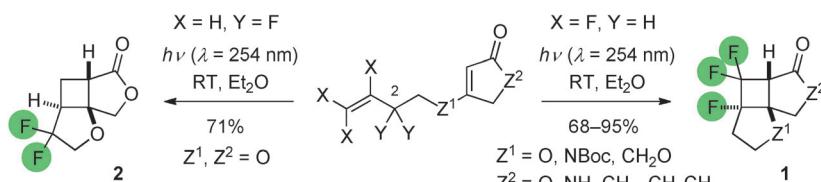
über eine Protonierung und den anschließenden Angriff eines Hydrids. Elektronenarme Phosphane und Diarylamine erwiesen sich als praktikable Lewis-Basen und ermöglichen Umsetzungen mit 10 bis 5 Mol-% Katalysator.

Photochemie

D. A. Fort, T. J. Woltering, M. Nettekoven,  
H. Knust, T. Bach\* — 10316–10319



Synthesis of Fluorinated Tricyclic Scaffolds by Intramolecular [2+2] Photocycloaddition Reactions



**Fabelhaftes Fluor:** Die Synthese der fluorierten Produkte **1** und **2** mit einer [2+2]-Photocycloaddition gelang leicht nach Optimierung der Bestrahlungsbedingungen. Die elektronenarme Trifluorolefin-Einheit reagierte intramolekular zu den

Produkten **1** (neun Beispiele, d.r. > 95:5). Die Reaktion wurde auch untersucht nach Modifizierung von Position 2 der Seitenkette mit einem Fluoratom oder zwei Fluoratomen (z. B. für die Synthese von Produkt **2**).

DOI: 10.1002/ange.201206868

## Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. der 125. Jahrgang steht vor der Tür. Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorrufen: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Einen höchst interdisziplinären Eindruck hinterlässt dieses von einem umfassenden Bericht über die 84. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte geprägte Heft. Wie noch heute bei der GDNÄ, deren 127. Versammlung im September 2012 stattfand, ist das Portfolio äußerst breit gefächert: Vorträge über die Auffindung von Iod im Wasser des Toten Meers, die Formelemente der Zellmembran, ein Lumineszenzmikroskop oder die therapeutische Verwendung von Quecksilber schaffen eine beeindruckende Themenfülle.

Schmunzeln könnte man noch, wenn man in den Hochschulnachrichten liest, dass dem Wiener Paläontologen Dr. Abel „der Titel und Charakter eines o.

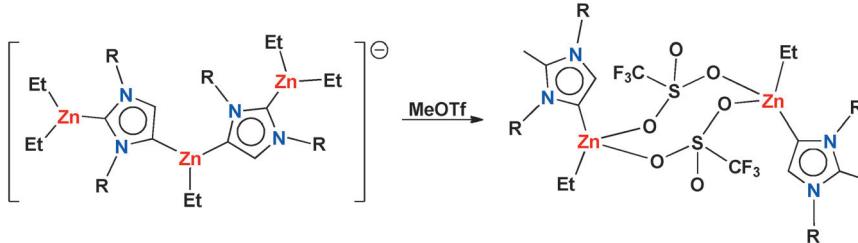
[ordentlichen] Professors verliehen /wurde“ – sollte mit der Erlangung einer Professur etwa eine Veränderung der Wesensart einhergehen?

[Lesen Sie mehr in Heft 39/1912](#)

**H**istorische Essays sind heute ein Markenzeichen der *Angewandten Chemie*. Dass dies aber bei weitem nichts Neues ist, zeigt der Beitrag von Professor von Lippmann „Zur Geschichte des Alkohols und seines Namens“. In Teil I seiner Ausführungen widerspricht der Autor vehement früheren Historien, die ein Wissen um Alkohol als Substanz schon im Altertum voraussetzen, und

schließt überdies damit „daß der Alkohol als ‚arabische Erfindung‘ zu streichen ist.“ Teil II befasst sich dann mit der Frage, wann und wo der Alkohol zuerst hergestellt wurde. Der Autor vermutet, dies sei im 11. Jahrhundert italienischen Alchemisten gelungen; Beschreibungen von Destillationsprozeduren und -produkten (als „aqua ardens“ oder „liquor inflammabilis supernatans“) seien dann im 13. Jahrhundert gefolgt. Und der Name Alkohol? Den soll Paracelsus erst Anfang des 16. Jahrhunderts – in völlig willkürlicher Weise – aus dem Arabischen entlehnt haben, in dem das Wort Alkohol ein „sehr feines, fast unfühlbares Pulver“ bedeutet.

[Lesen Sie mehr in Heft 40/1912](#)



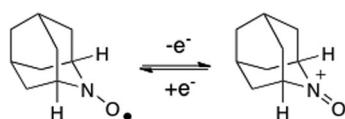
**Ein- bis dreikernige NHC-koordinierte (NHC=N-heterocyclisches Carben) Triorganozinkate wurden synthetisiert. Kettenförmiges NHC-Triorganozinkat (siehe Schema, links) wurde durch Reak-**

tion mit MeOTf in einen Zinkring (rechts) mit abnormen Carbenliganden ( $\alpha$ NHC) überführt. Die Verbindung schließt eine Lücke bei  $\alpha$ NHC-Komplexen der Gruppe 12-Elemente.

## Chemie der Gruppe-12-Elemente

Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham,  
R. J. Gilliard, Jr., P. Wei, C. F. Campana,  
H. F. Schaefer, III, P. von R. Schleyer,  
G. H. Robinson\* — **10320–10323**

NHC-Stabilized Triorganozincates:  
Syntheses, Structures, and  
Transformation to Abnormal Carbene–  
Zinc Complexes

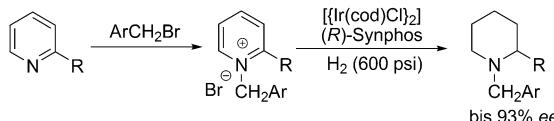


**Ausgetauscht:** Das 2-Azaadamantan-N-oxyl-Radikal (siehe Bild) erweist sich als stabiler und hochreaktiver Redoxmediator in Farbstoffsolarzellen-Elektrolyten. Das Radikal hat ein geeignetes Redoxpotential und zeigt signifikant hohe Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten sowie heterogene Elektronentransfer- und Elektronenaustauschgeschwindigkeiten. Mit dem Elektrolyt werden exzellente photovoltaische Leistungen erzielt.

## Elektrochemie

F. Kato, A. Kikuchi, T. Okuyama,  
K. Oyaizu, H. Nishide\* — **10324–10327**

Nitroxide Radicals as Highly Reactive Redox Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells



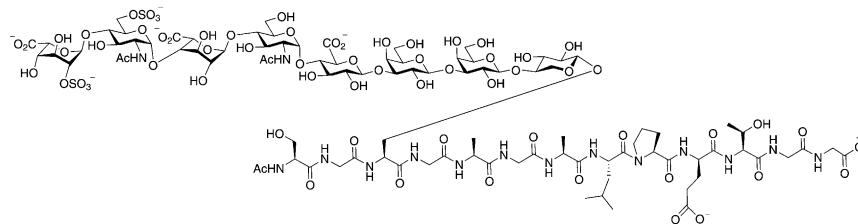
**Hoch effiziente** iridiumkatalysierte asymmetrische Hydrierungen einfacher 2-substituierter Pyridiniumsalze ergeben chirale 2-substituierte Piperidine mit bis zu 93 % ee (siehe Schema). Entscheidendes

Merkmal dieser Strategie ist die Aktivierung der Pyridine als Pyridiniumsalze, um eine Hemmung durch das Substrat zu verhindern und die Reaktivität zu erhöhen.

## Asymmetrische Hydrierung

Z.-S. Ye, M.-W. Chen, Q.-A. Chen, L. Shi,  
Y. Duan, Y.-G. Zhou\* — **10328–10331**

Iridium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Pyridinium Salts



**Erster im Ziel:** Entscheidend bei der Synthese der hochkomplexen Titelverbindung (siehe Struktur) waren die verwendeten Schutzgruppen sowie die Sequenz für die Bildung der Glycosyl-Verknüpfungen und

die Schutzgruppenabspaltung. Diese erste Synthese eines Heparansulfat-Glycopeptids öffnet einen Zugang für andere Mitglieder dieser Molekülklasse.

## Totalsynthese

B. Yang, K. Yoshida, Z. Yin, H. Dai,  
H. Kavunja, M. H. El-Dakdouki,  
S. Sungsuwan, S. B. Dulaney,  
X. Huang\* — **10332–10336**

Chemical Synthesis of a Heparan Sulfate Glycopeptide: Syndecan-1



Eisen-Nanokatalyse

D. Cantillo, M. Baghbanzadeh,  
C. O. Kappe\* **10337–10340**



In Situ Generated Iron Oxide Nanocrystals as Efficient and Selective Catalysts for the Reduction of Nitroarenes using a Continuous Flow Method

**Das beste beider Welten:** Die Vorteile der homogenen und heterogenen Nanokatalyse werden in einem kontinuierlichen Flussverfahren kombiniert, bei dem hoch reaktive kolloidale Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanokristalle in situ erzeugt werden, die lange genug in Lösung bleiben, um die effiziente und selektive Reduktion von Nitroarenen zu Anilinen zu vermitteln (siehe Schema). Nach Abschluss der Reaktion aggregieren die Nanopartikel, sodass sie mithilfe eines Magneten entfernt werden können.

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).

**Angewandte**  
**Berichtigung**

Enantioselective Synthesis of Tertiary  $\alpha$ -Hydroxy Phosphonates Catalyzed by Carbohydrate/Cinchona Alkaloid Thiourea Organocatalysts

S. S. Kong, W. D. Fan, G. P. Wu,  
Z. W. Miao\* **8994–8997**

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

DOI: 10.1002/ange.201204287

Die Autoren dieser Zuschrift möchten zusätzliche Verweise in Lit. [14] aufführen:

- [14] For selected examples of quinine **1** or cinchonine **2** organocatalyzed enantioselective reaction, see: a) Z. Y. Wang, X. Y. Sun, S. Q. Ye, W. Z. Wang, B. Wang, J. Wu, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 964–969; b) A. Russo, A. Perfetto, A. Lattanzi, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3067–3071; for a review, see: c) M. D. Díaz de Villegas, J. A. Gálvez, P. Etayo, R. Badorrey, P. López-Ram-de-Viu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5564–5587. For catalysts **3a** and **3b**, see: d) K. Liu, H. F. Cui, J. Nie, K. Y. Dong, X. J. Li, J. A. Ma, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 923–925. For Takemoto's thiourea **4**, see: e) T. Okino, Y. Hoashi, Y. Takemoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12672–12673. For thiourea catalysts of cinchona alkaloids **5a** and **5b**, selected examples: f) A. L. Tillman, J. Ye, D. J. Dixon, *Chem. Commun.* **2006**, 1191–1193; g) J. Ye, D. J. Dixon, P. S. Hynes, *Chem. Commun.* **2005**, 4481–4483; h) S. H. McCooey, S. J. Connolly, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6525–6528; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6367–6370; i) B. Vakulya, S. Varga, A. Csampai, T. Soos, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1967–1969; j) T. Marcelli, R. N. S. van der Haas, J. H. van Maarseveen, H. Hiemstra, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 943–945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 929–931; k) J. Song, Y. Wang, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6048–6049; l) S. J. Connolly, *Chem. Commun.* **2008**, 2499–2510; m) M. Amere, M.-C. Lasne, J. Rouden, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2621–2624; n) T. Y. Liu, J. Long, B. J. Li, L. Jiang, R. Li, Y. Wu, L. S. Ding, Y. C. Chen, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2097–2099.

# Angewandte Berichtigung

Die Autoren dieser Zuschrift möchten ihre Danksagung ergänzen. Der erste Satz in diesem Abschnitt muss wie folgt lauten:

„Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt vom Schweizerischen Nationalfonds (SNSF), von der ETH Zürich und von der französischen nationalen Forschungsagentur ANR (Vertrag ANR-10-PDOC-011-01, ProtDynByNMR).“

Auf Seite 8 der Hintergrundinformationen müssen die Gleichungen für  $D_2$  und  $D_3$  überdies mit „ $1/4$ “ statt „ $-1/4$ “ beginnen. Eine korrigierte Hintergrundinformation ist mit dieser Berichtigung erhältlich.

Asymmetrische dipolare Kopplungen aus Festkörper-NMR-Messungen geben Einblick in die Bewegung von Seitenketten in Proteinen

P. Schanda, M. Huber, J. Boisbouvier,  
B. H. Meier,\* M. Ernst\* — **11198–11202**

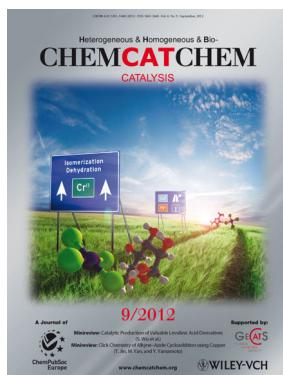
*Angew. Chem.* **2011**, *123*

DOI: 10.1002/ange.201103944

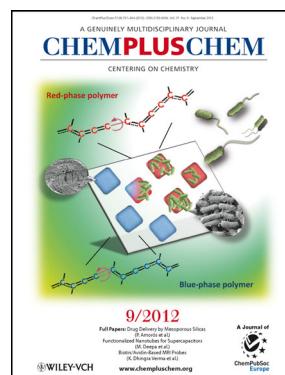
## Weitere Informationen zu:



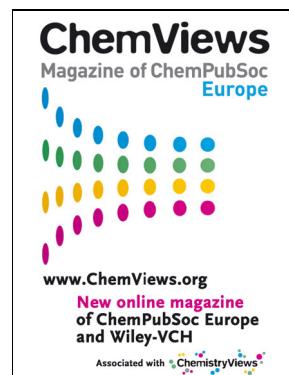
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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