

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

10104 – 10107

## Service

## Autoren-Profil



„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 Atsushi Osuka finden Sie  
auf Seite 10110.

Atsushi Osuka \_\_\_\_\_ 10110 – 10111

## Nachrichten



D. Milstein



N. Martín



M. Taillefer



R. M. Waymouth

EUChE MS Lectureships: D. Milstein  
und N. Martín \_\_\_\_\_ 10112 – 10113

European Sustainable Chemistry Award:  
Marc Taillefer \_\_\_\_\_ 10112 – 10113

Chemistry Challenge Awards:  
R. M. Waymouth, J. L. Hedrick  
und G. W. Coates \_\_\_\_\_ 10112 – 10113

Liebig-Denkmünze:  
W. Thiel \_\_\_\_\_ 10112 – 10113

Kurz notiert:  
H. Schwarz \_\_\_\_\_ 10112 – 10113



J. L. Hedrick



G. W. Coates

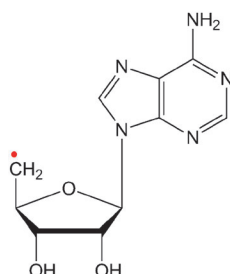


W. Thiel



H. Schwarz

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



## Highlights

### Radikalenzyme

W. Buckel,\* P. Friedrich,  
B. T. Golding \_\_\_\_\_ 10114 – 10116

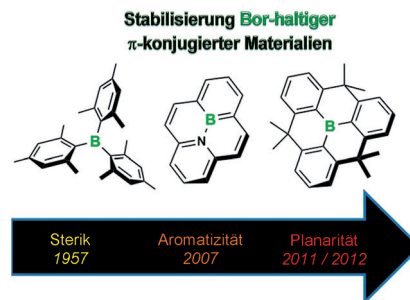
Wasserstoffbrücken führen das kurzlebige  
5'-Desoxyadenosylradikal zum Tatort

## 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.

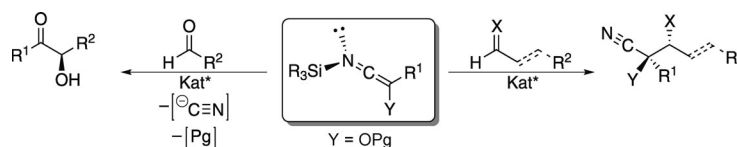


## Kurzaufsätze

### 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 Silylketenimininen und ihre derzeitigen Anwendungen in katalytischen enantioselektiven Reaktionen zusammen. Die einzigartige Struktur von Ketenimininen ermöglicht verschiede-

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

## Aufsätze

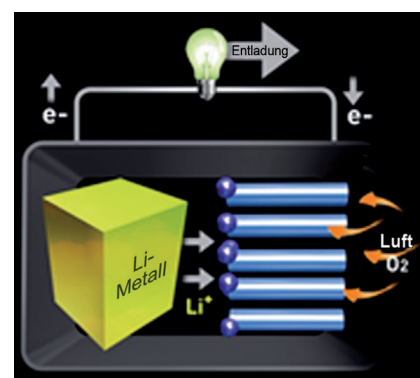
### Batterien

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

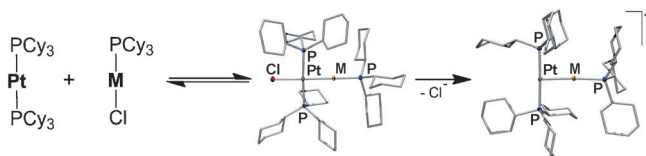
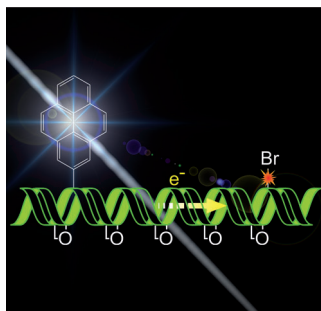
### Elektronentransfer

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

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

Frontispiz

**Fixieren, aber nicht zu stark:** LNA-Einheiten („locked“ oder verbrückte Nucleinsäuren) in LNA:DNA-Hybriden 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

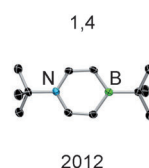
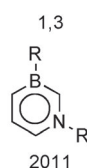
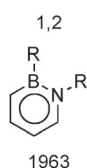
den Lewis-Paaren koordiniert das Lewis-basische Platin(0)-Fragment an kationische Kupfer-, Silber- und Gold-Lewis-Säuren (siehe Schema; M = Cu, Ag, Au; Cy = Cyclohexyl).

### Heterodimetallkomplexe

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

Reversible Insertion von Platin in  
Münzmetall-Halogen-Bindungen

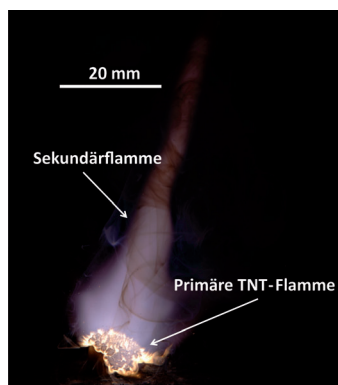
**Klavierstück im 1,4-Takt:** Während 1,2-Azaborine schon lange bekannt sind, weiß man noch wenig über ihre 1,3- und 1,4-Gegenstücke. Jetzt gelang die einfache, kontrollierte Synthese von 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborin ausgehend von Acetylen und Di-*tert*-butyliminoboran über eine Metall-vermittelte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



### Borheterocyklen

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



**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.

### 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

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:



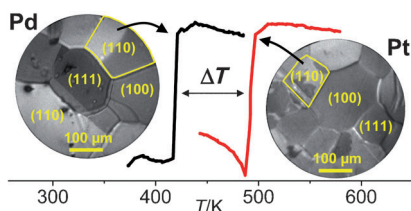
**[angewandte.org/symposium](http://angewandte.org/symposium)**



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

 **WILEY-VCH**

**GDCh**  
GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER



**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 entsprechen-

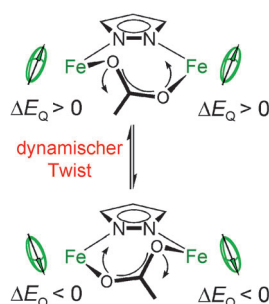
den Pt(*hkl*)-Domänen. Die isotherme Bestimmung kinetischer Übergänge, wie üblicherweise in der Oberflächenwissenschaft durchgeführt, ist völlig konsistent mit der isobaren Verfolgung der Reaktivität in der technischen Katalyse.

## Heterogene Katalyse

D. Vogel, C. Spiel, Y. Suchorski, A. Trincherro, 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 Carboxylatligand 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.

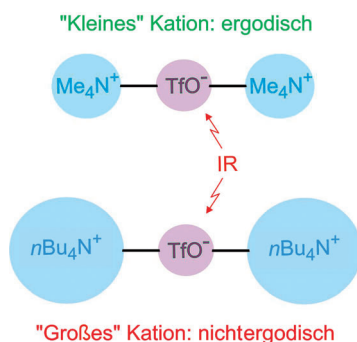


## Molekulare Nanoschalter

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

Der Carboxylat-Twist – Aufklärung hysteretischer Bistabilität eines High-Spin-Di-eisen(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. Jašíková, J. Roithová — 10196 – 10199

Kann gehinderter intramolekularer Schwingungsenergie transfer nichtergodisches Verhalten mittelgroßer Ionenpaare bewirken?

**Innen-Rücktitelbild**

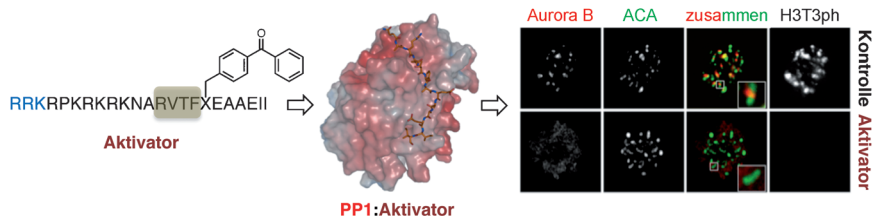
## Wirkstoffentwicklung



J. Chatterjee, M. Beullens, R. Sukackaite, 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 Inhibierung der Ser/Thr-Kinase-Aktivität bei pathologisch erhöhter Signaltransduktion.

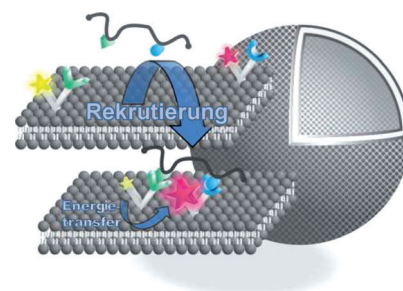
## Künstliche Membranen

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).

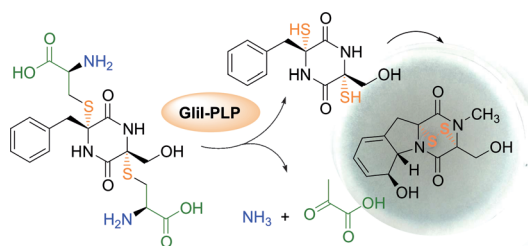


## Schwefelhaltige Naturstoffe

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  $\Delta gliI$ -Mutante und In-vitro-Studien belegen, dass GliI zwei C-S-Bindungen auf einmal spaltet, wodurch Ammoniak und Pyruvat freigesetzt werden.

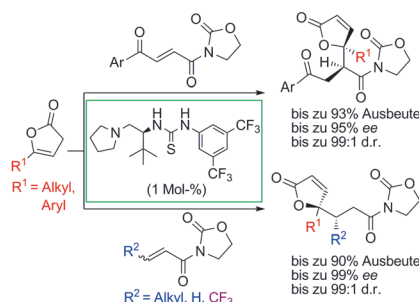
## Titelbild

## Asymmetrische Synthese

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

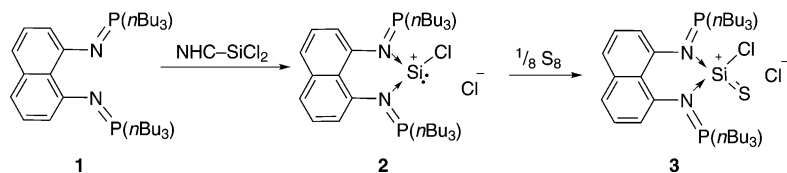


Highly Enantio- and Diastereoselective Reactions of  $\gamma$ -Substituted Butenolides Through Direct Vinylogous Conjugate Additions



**Die Stärke der Schwachen:** Ein von L-tert-Leucin abgeleiteter Amin-Thioharnstoff-Katalysator (siehe Schema, grüner Kasten) vermittelt die asymmetrische vinyloge konjugierte 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.





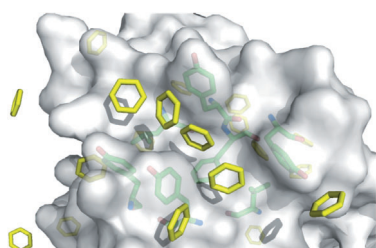
**Donor-Akzeptor-Trümpfe:** Das Chlor-silyliumyliden-Salz **2** mit dreifach koordiniertem Silicium(II)-Atom ist über einen Ligandenaustausch zwischen NHC-SiCl<sub>2</sub> und dem elektronreichen Bis(ylid)-Liganden **1** zugänglich. Das Kation in **2**

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



**Ein Verfahren mit expliziter Ligandenkartierung** 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.

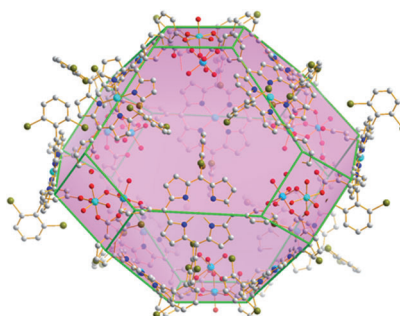
## Liganden-Design

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 Nanohölräume 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.



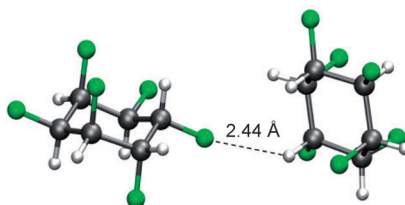
## Kristall-Engineering

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 η-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

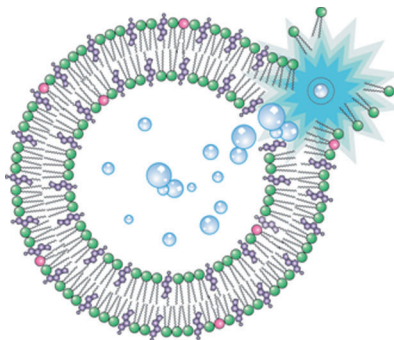
The Synthesis of η-1,2,3,4,5,6-Hexafluorocyclohexane (Benzene Hexafluoride) from Benzene



### Tumortheraeutika

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

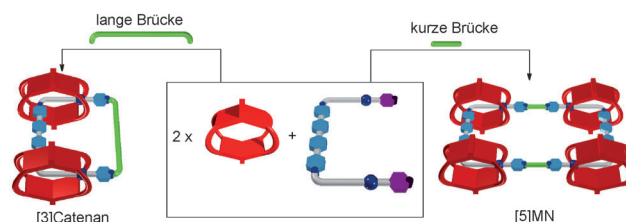
A Liposomal System Capable of  
Generating CO<sub>2</sub> Bubbles to Induce  
Transient Cavitation, Lysosomal  
Rupturing, and Cell Necrosis



**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.

### Templat-synthesen

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



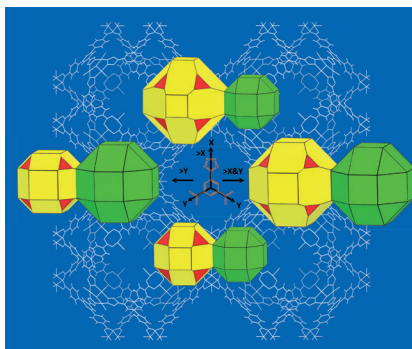
Using Host–Guest Complexation to Fold  
a Flexible Linear Organic String:  
Kinetically Controlled Syntheses of  
[3]Catenanes and a Five-Membered  
Molecular Necklace

**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 eingefädelt flexible lineare 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

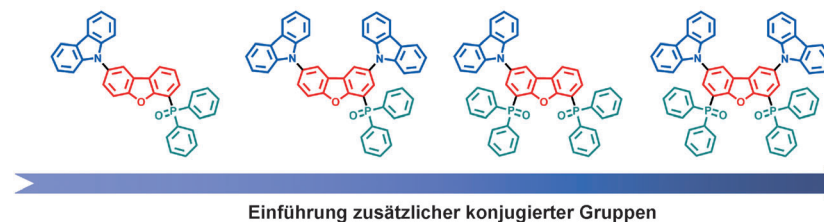


**Dank ihres außergewöhnlichen Charakters** ist die **rht**-MOF-Plattform, die auf dem einzigen Netz beruht, das 3- und 24-fach verknüpfte Knoten aufweist, ein ideales Ziel für die Kristallchemie. Die auf diese Weise mögliche Kontrolle deutet auf einen beispiellosen Weg zu isoretikulären funktionellen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

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

### 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.



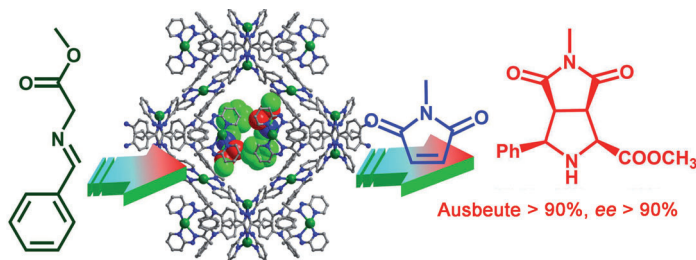


## Asymmetrische Katalyse

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-

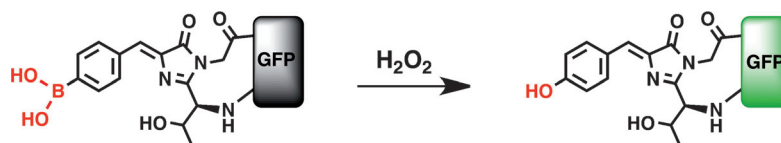
ste (MOFs) zeigen exzellente katalytische Aktivitäten in asymmetrischen [3+2]-Cycloadditionen (siehe Schema) und ergeben Produkte mit hoher Enantioselektivität.

## 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  $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$  dieser GFP-Mutanten verglichen mit  $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$  von GFP blauverschob-

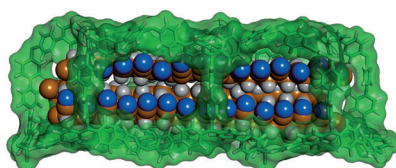
ben, und die Fluoreszenzintensität der Boronat-Variante nimmt nach Oxidation zu (siehe Schema). Mit den Röntgenkristallstrukturen der Keto- und Boronat-GFP-Mutanten können ihre veränderten Fluoreszenzeigenschaften erklärt werden.

## Polymerisation in Gerüststrukturen

A. Comotti,\* 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



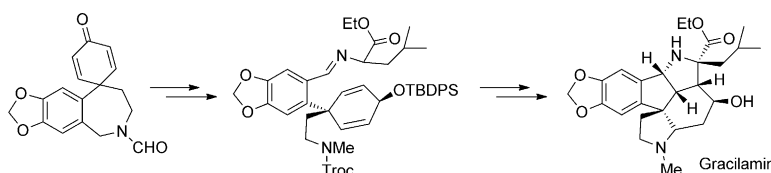
**Verzahnte Nanokomposite** entstehen durch Polymerisation von Acrylnitril im Inneren eines porösen Feststoffs mit sehr großer Oberfläche ( $> 5000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Das resultierende Material zeigt eine außergewöhnliche Grenzfläche mit einheitlicher Verzahnung von Strukturen am Größenlimit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

## Naturstoffe

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



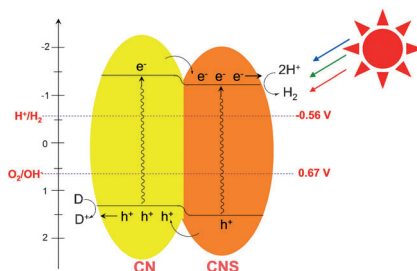
Potentially Biomimetic Total Synthesis and Relative Stereochemical Assignment of (±)-Gracilamine



**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.

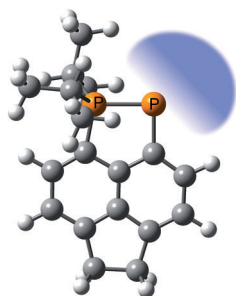
**Kontaktaufnahme:** Rein organische isotype Heterokontakte mit effizienterer Ladungstrennung und verlängerter Ladungsträgerlebensdauer werden beim Abgleich der Elektronenbänder polymerer Kohlenstoffnitrid-Halbleiter (CN und CNS, siehe Schema) erhalten. Die polymeren Heterostrukturen zeigen exzellente 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 Phosphanylidenphosphoran mit sterisch nicht abgeschirmt, zweifach koordiniertem Phosphor wird vorgestellt (siehe Struktur). Bei der Koordination an  $\text{Pd}^0$  offenbaren sich Phosphan-Donor- und Phosphiniden-Akzeptor-Eigenschaften ( $\text{R}_3\text{P} \rightarrow \text{PR}'$ ) sowie eine Phosphiniden-artige Reaktivität.

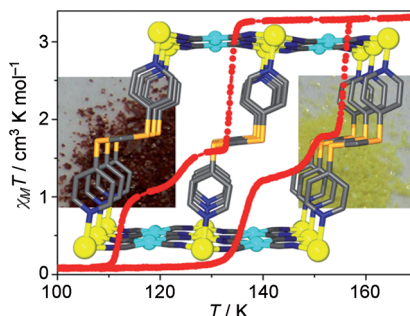
### Donor-Akzeptor-Systeme

B. A. Surgenor, M. Bühl, A. M. Z. Slawin,  
J. D. Woollins, P. Kilian\* 10297 – 10300

Isolable Phosphanyliden Phosphorane with a Sterically Accessible Two-Coordinate Phosphorus Atom



**Multistabilität** wird bei einem Metall-organischen Gerüstmaterial beobachtet, das einen einzigartigen dreistufigen Spin-Crossover mit einer thermischen Hysterese 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

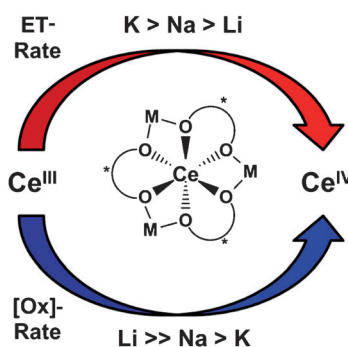
Hysteretic Three-Step Spin Crossover in a Thermo- and Photochromic 3D Pillared Hofmann-type Metal–Organic Framework



Innentitelbild



**Umgebungseinflüsse:** Die Bedeutung der Liganden-Reorganisation für die Redoxchemie von  $\text{Ce}^{\text{III}}$  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

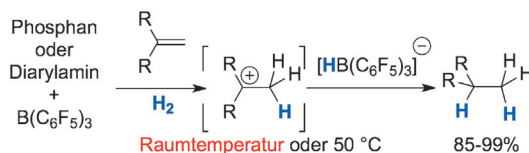


## Olefin-Reduktion

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



Metal-free Catalytic Olefin  
Hydrogenation: Low-Temperature  
H<sub>2</sub> Activation by Frustrated Lewis Pairs



**Schwache Nukleophile für starke Aktivierung:** Die reversible Aktivierung von molekularem Wasserstoff wurde mit dem elektronenarmen Phosphan (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)PPh<sub>2</sub> in Kombination mit der Lewis-Säure B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> bei –80 °C erreicht. Die katalytische Hydrierung von Olefinen verläuft

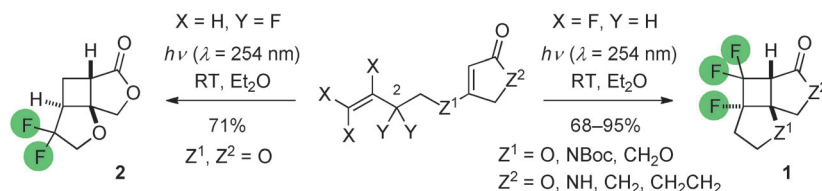
über eine Protonierung und den anschließenden Angriff eines Hydrids. Elektronenarme Phosphane und Diarylamine erwiesen sich als praktikable Lewis-Basen und ermöglichten Umsetzungen mit 10 bis 5 Mol-% Katalysator.

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

Ein 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 Hochschulschriften 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?

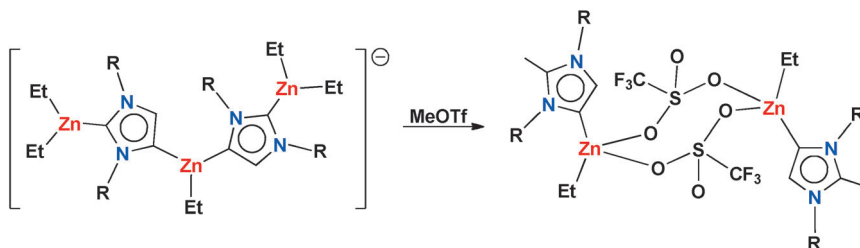
**Lesen Sie mehr in Heft 39/1912**

Historische 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 voraussetzten, 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 unfehlbares Pulver“ bedeutet.

**Lesen Sie mehr in Heft 40/1912**





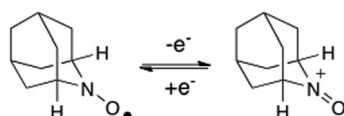
**Ein- bis dreikernige** NHC-kordinierte (NHC = N-heterocyclisches Carben) Triorganozinkate wurden synthetisiert. Kettenförmiges NHC-Triorganozinkat (siehe Schema, links) wurde durch Reak-

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

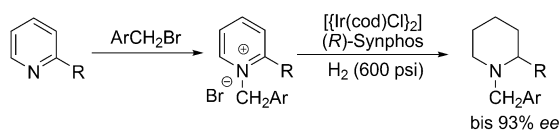


**Ausgetauscht:** Das 2-Azaadamantan-N-oxyl-Radikal (siehe Bild) erweist sich als stabiler und hochreaktiver Redoxmediator in Farbstoffsolarzellen-Elektrolyten. Das Radikal hat ein geeignetes Redoxpotential und zeigt signifikant hohe Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten sowie heterogene Elektronentransfer-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



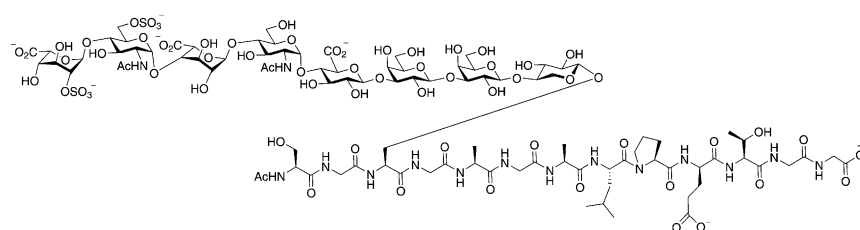
**Hoch effiziente** iridiumkatalysierte asymmetrische Hydrierungen einfacher 2-substituierter Pyridiniumsalze ergeben chirale 2-substituierte Piperidine mit bis zu 93% ee (siehe Schema). Entscheidendes

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

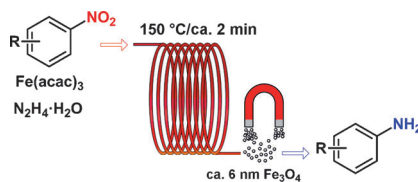


Eisen-Nanokatalyse

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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -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. Peretto, 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. McCooley, S. J. Connon, *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. Connon, *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. Boissbouvier, B. H. Meier,\* M. Ernst\* — 11198–11202

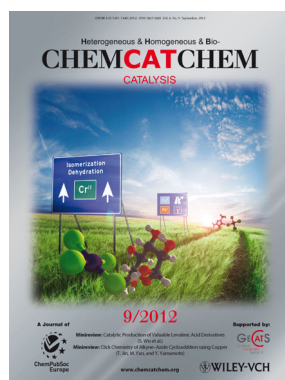
Angew. Chem. 2011, 123

DOI: 10.1002/ange.201103944

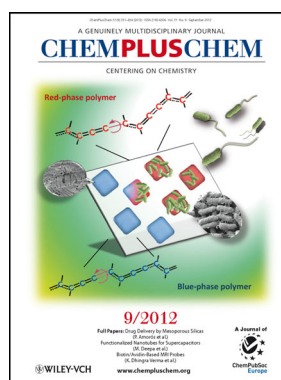
## Weitere Informationen zu:



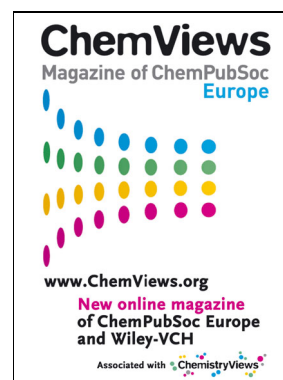
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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