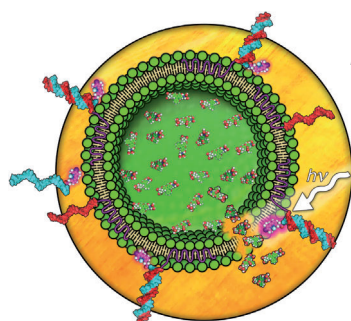
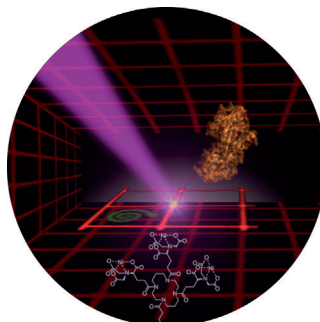


... wird durch den Einsatz einer sterisch nicht eingeschränkten Anilin-Base als Achse in einem [2]Rotaxan induziert. Wie S. J. Loeb, D. W. Stephan et al. in der Zuschrift auf S. 994 ff. zeigen, ist die Base im [2]Rotaxan sterisch so gehindert, dass sie mit $B(C_6F_5)_3$ kein Addukt bildet. Diese einzigartige Modifikation reagiert als frustriertes Lewis-Paar und aktiviert H_2 bei Raumtemperatur.

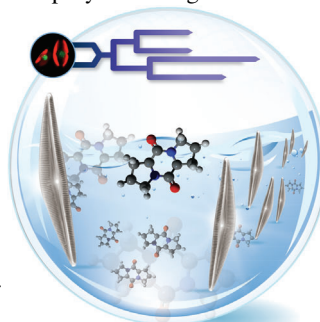
Chemische Biologie mit Licht

R. Tampé et al. beschreiben in der Zuschrift auf S. 880 ff. photoaktivierbare multivalente Tetra-cysteinderivate für die In-situ-Markierung und die räumlich und zeitlich gesteuerte Organisation von His-markierten Proteinen.



Kontrollierte Freisetzung

In der Zuschrift auf S. 1042 ff. stellen A. Herrmann et al. eine Methode für die sequenzspezifische Freisetzung von Frachten aus DNA-codierten Lipidvesikeln vor, die auf ihrer Oberfläche amphiphile DNA-Blockcopolymere tragen.



Pheromone

Eine Diatomeenspezies lokalisiert geschlechts-reife Partner mit ausgeklügelter Pheromon-chemie. In der Zuschrift auf S. 887 ff. beschreiben G. Pohnert et al. die zugehörigen Metabolomik-studien an *Seminavis robusta*.

So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: chem-reprints@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-327

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: rights-and-licences@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-550

Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinentaleuropa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter www.gdch.de oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im
App Store

Stöbern und lesen Sie in der Angewandten mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad

- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.



Jens K. Nørskov



Thomas Bligaard

„... Die Suche nach dem Materialgenom – den Charakteristika eines Materials, die seine funktionellen Eigenschaften definieren – hat begonnen, und damit eine neue Ära der Materialforschung, in der große Mengen an Materialdaten zugänglich werden. Man hofft, dass dadurch die Entdeckung neuer Materialien deutlich beschleunigt wird ...“

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von J. K. Nørskov und T. Bligaard.

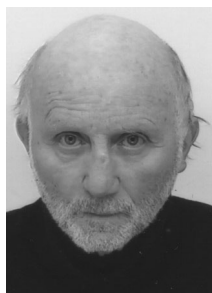
Editorial

J. K. Nørskov,* T. Bligaard* — 806–807

Das Katalysatorgenom

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

826–828



„Ich begutachte wissenschaftliche Arbeiten gerne, weil ich damit zur Qualität der Wissenschaft beitragen kann. Mein Lieblingsort auf der Welt ist ein Platz irgendwo im Gebirge ...“

Dies und mehr von und über Achim Müller finden Sie auf Seite 830.

Autoren-Profil

Achim Müller — 830–832



J. Kästner



W. Kunz



L. H. Gade

Nachrichten

Hellmann-Preis: J. Kästner — 833

ECIS-Rhodia-Preis: W. Kunz — 833

Heidelberger Akademie der Wissenschaften: L. H. Gade — 833

Bücher

Chemistry in Theatre/The SciArtist

Carl Djerassi

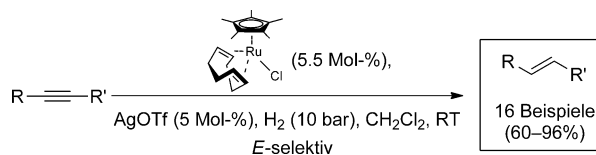
rezensiert von S. Böschen 834

Highlights

E-Alkene

I. N. Michaelides, D. J. Dixon* 836–838

Katalytische stereoselektive
Semihydrierung von Alkinen zu E-Alkenen



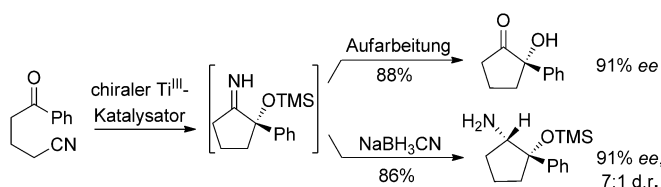
Weniger ist mehr: In den letzten Jahren wurden wesentliche Fortschritte bei der Entwicklung der E-selektiven, katalytischen, mit funktionellen Gruppen verträglichen Semihydrierung von Alkinen zu

E-Alkenen mittels Übergangsmetallkatalyse erzielt (siehe Schema). Bei diesem Katalysatortyp erweisen sich einkernige gegenüber mehrkernigen Metallkatalysatoren als überlegen.

Asymmetrische Synthese

S. Mondal, M. P. Bertrand,*
M. Nechab* 839–841

Enantioselective Synthese von
carbocyclischen und heterocyclischen
Verbindungen durch radikalische/polare
und polare/radikalische
Reaktionskaskaden



Radikalisch wirksam: Neue und attraktive enantioselective Cyclisierungen führen zu hoch funktionalisierten carbocyclischen und heterocyclischen Verbindungen (siehe Schema; TMS = Trimethylsilyl).

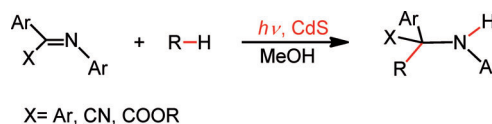
Diese Verfahren, die auf der Kombination von radikalischen und polaren Schritten in Reaktionskaskaden beruhen, bilden Alternativen zu herkömmlichen Ansätzen.

Aufsätze

Photokatalyse mit sichtbarem Licht

H. Kisch* 842–879

Halbleiterphotokatalyse – mechanistische
und präparative Aspekte



Die photochemische Ladungserzeugung an Halbleiteroberflächen ist zurzeit die vielversprechendste Methode zur chemischen Nutzung von Sonnenenergie. Die erhaltenen Ladungen induzieren katalytische Redoxreaktionen wie Fixierung von molekularem Stickstoff, Funktionalisie-

rung von Alkanen und lineare Additionsreaktionen von Olefinen an 1,2-Diazene und Imine. Es zeigt sich, dass in der Halbleiterphotokatalyse die klassische Photochemie mit Aspekten der Elektrochemie, Festkörperchemie und heterogenen Katalyse vereint ist.

Zuschriften

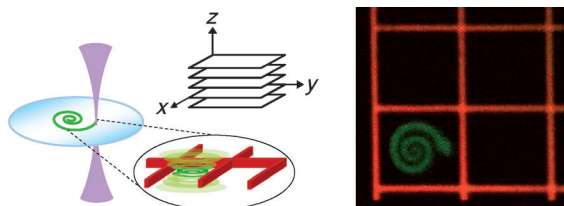
Optochemische Biologie

N. Labòria, R. Wieneke,
R. Tampé* 880–886

Steuerung von nanomolaren Wechselwirkungen und In-situ-Immobilisierung von Proteinen in vier Dimensionen durch Licht

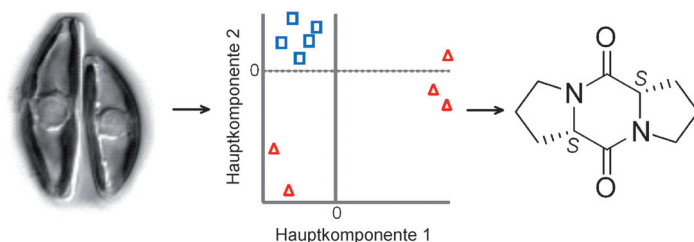


Frontispiz



Photoaktivierbare multivalente trisNTA-Verbindungen ermöglichen die räumlich und zeitlich kontrollierte In-situ-Markierung und Assemblierung von His-markierten Proteinen. Dieses minimalistische lichtaktivierbare Schlüssel-Schloss-

System dient der Steuerung von nanomolaren Proteinwechselwirkungen wie Rezeptor-Clusterbildung oder anderen biotechnologischen Anwendungen wie Multiprotein-Chips.



Auf Partnersuche nutzen auch Diatomeen chemische Signale. Ein Vergleich der metabolischen Profile sexuell aktiver und inaktiver Zellen wurde ein stark heraufre-

gulierter Metabolit im anziehenden Partnertyp als Di-L-prolyldiketopiperazin identifiziert. Diese Verbindung ist das erste Diatomeenpheromon.

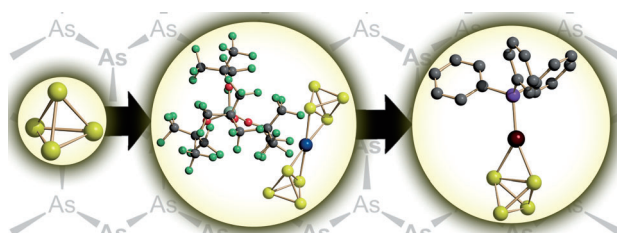
Pheromone

J. Gillard, J. Frenkel, V. Devos, K. Sabbe,
C. Paul, M. Rempt, D. Inzé, G. Pohnert,*
M. Vuylsteke,* W. Vyverman* 887–890

Metabolomik unterstützt die Strukturaufklärung eines Sexualpheromons von Kieselalgen



Rücktitelbild



Extrem lichtempfindliches gelbes Arsen (As_4) reagiert mit schwach koordinierten Silber-Kationen zu lichtstabilem $[\text{Ag}(\eta^2\text{-As}_4)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$, dem ersten homoleptischen Arsenkomplex. Dichtefunktionalrechnungen und Raman-Spektroskopie zeigen klar die Koordination zweier intak-

ter As_4 -Tetraeder in diesem Komplex. Der beispiellose Komplex wird als As_4 -Übertragungsreagens verwendet, was durch die Synthese von $[(\text{PPh}_3)\text{Au}(\eta^2\text{-As}_4)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ demonstriert werden konnte.

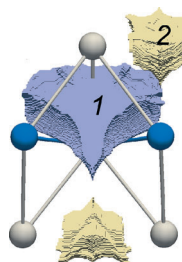
Komplexe von gelbem Arsen

C. Schwarzmaier, M. Sierka,
M. Scheer* 891–894

Intakte As_4 -Tetraeder „side-on“ an Metallkationen koordiniert



Eine feine Balance zwischen polyanionischen Te-Te-Bindungen neben Cu-Cu- und Cu-Te-Mehrzentren-Wechselwirkungen bestimmt die Bindungssituation in der modulierten Struktur von CuTe . Moduliertes CuTe vereint somit typische Bindungseigenschaften von polyanionischen und von metallreichen Verbindungen.



Struktur und Bindung

K. Stolze, A. Isaeva, F. Nitsche,
U. Burkhardt, H. Lichte, D. Wolf,
T. Doert* 895–898

CuTe – außergewöhnliche Bindungscharakteristika als Folge einer Ladungsdichtewelle



Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte Fest-Symposium

GDCh
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Am Dienstag, den 12. März 2013

Henry-Ford-Bau / FU Berlin*

Eingeladene Redner:



Carolyn R.
Bertozzi



François
Diederich



Alois Fürstner



Roald Hoffmann
(Nobelpreis 1981)



Susumu
Kitagawa



Jean-Marie Lehn
(Nobelpreis 1987)



E.W. „Bert“
Meijer



Frank
Schirmacher
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert Schlögl



George M.
Whitesides



Ahmed Zewail
(Nobelpreis 1999)



 Jetzt
anmelden:

angewandte.org/symposium

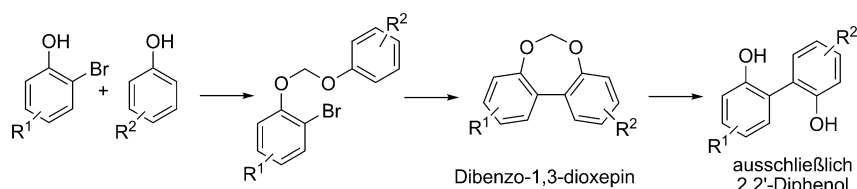
* Die Chemiedozententagung 2013
findet am 11. und 13. März 2013 an
gleicher Stelle statt.



WILEY-VCH



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



Diphenol-Synthese

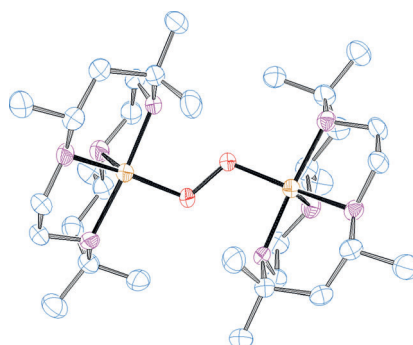
K.-S. Masters,* S. Bräse* — 899–903

Das Acetal-Konzept: regioselektiver Zugang zu *ortho,ortho*-Diphenolen über Dibenzo-1,3-dioxepine

Auf herkömmlichem Wege ist das *ortho,ortho*-Biphenol-Strukturelement meist nur schwierig zu erhältlich, es findet sich jedoch in vielen Polyphenol-Naturstoffen sowie in synthetisch nützlichen chiralen Verbindungen wie Binol, Vapol und Vanol.

Ausgehend von acetalverbrückten Diphenylethern gelingt die Cyclisierung über eine erst kürzlich entdeckte radikalische Methode. Anschließende Hydrolyse des Dibenzo-1,3-dioxepins liefert die gewünschten Produkte.

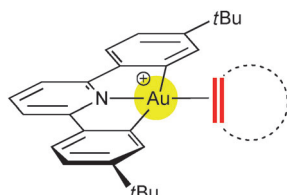
30 Jahre später: Der zweikernige Kupferperoxidokomplex $[(\text{tet } b)\text{CuO}_2\text{Cu}(\text{tet } b)]^{2+}$ (siehe Bild; gelb Cu, rot O, rosa N; tet b = *rac*-5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan) ist das erste Beispiel eines strukturell charakterisierten Kupferperoxidokomplexes mit einem makrocyclischen Liganden. Mit der Synthese dieses auch bei Raumtemperatur stabilen Komplexes wurden 30 Jahre zurückliegende Studien von Valentine et al. bestätigt und fortgeführt.



Kupferperoxidokomplexe

T. Hoppe, S. Schaub, J. Becker, C. Würtele, S. Schindler* — 904–907

Charakterisierung eines makrocyclischen „end-on“-Peroxidokupferkomplexes

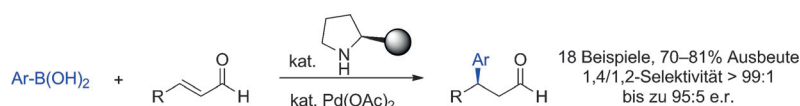


Das Zeisesche Salz bekommt Gesellschaft: 185 Jahre nach dem ersten Bericht über den wohlbekannten Platin-Ethylen-Komplex konnten erstmals isoelektronische Olefinkomplexe von Gold(III) hergestellt werden (siehe Struktur). Die kationischen Komplexe sind empfindlich gegen nucleophile Angriffe, und die Struktur eines der Produkte lässt auf Au^{III} -Ag-Wechselwirkungen schließen.

Gold(III)-Olefin-Komplexe

N. Savjani, D.-A. Roşca, M. Schormann, M. Bochmann* — 908–911

Gold(III)-Olefin-Komplexe



Eine Kombination aus Palladium und einem einfachen chiralen Amin als Cokatalysatoren wird für die enantioselective konjugierte Addition von Arylboronsäuren an α,β -ungesättigte Aldehyde genutzt

(siehe Schema). Den präparativen Nutzen dieser kokatalysierten Reaktion belegen die kurzen Totalsynthesen von (*R*)-(-)-Curcumen und 4-Aryl-2-onen.

Asymmetrische Katalyse

I. Ibrahim,* G. Ma, S. Afewerki, A. Córdova* — 912–916

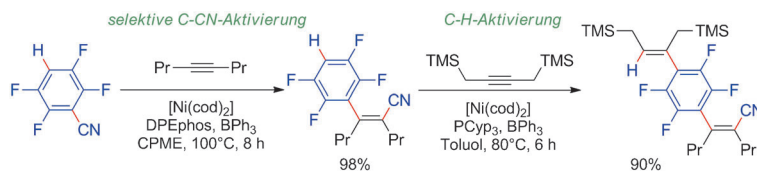
Palladium/Chiral Amine Co-catalyzed Enantioselective β -Arylation of α,β -Unsaturated Aldehydes

C-C-Aktivierung

Y. Minami,* H. Yoshiyasu, Y. Nakao,*
T. Hiyama* 917–921



Highly Chemoselective Carbon–Carbon σ -Bond Activation: Nickel/Lewis Acid Catalyzed Polyfluoroarylcyanoation of Alkynes



Selektive C-C-Bindungsspaltung: Ein Katalysator aus Nickel(0)/DPEphos und BPh₃ ist für die Addition von Polyfluorbenzonitrilen an Alkine über die selektive Aktivierung von C-CN-Bindungen in

Gegenwart von C-H- und C-F-Bindungen hoch effektiv. Die Reaktion eignet sich für die sequenzielle Insertion von zwei verschiedenen Alkinen in C-CN- und C-H-Bindungen (siehe Schema).

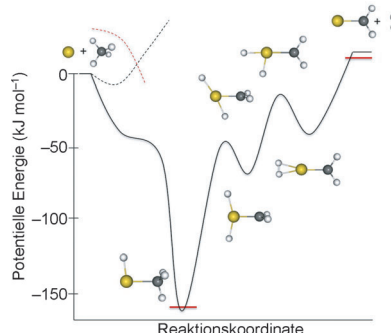
Methan-Aktivierung

M. Perera, R. B. Metz,* O. Kostko,
M. Ahmed 922–925



Vacuum Ultraviolet Photoionization Studies of PtCH₂ and H-Pt-CH₃: A Potential Energy Surface for the Pt + CH₄ Reaction

Ist Ladung wichtig? Direkte Vakuum-UV-Messungen von Ionisierungsenergien zeigen, dass die C-H-Insertion von Pt unter Bildung von H-Pt-CH₃ hochexotherm ist, während die Bildung von PtCH₂ + H₂ leicht endotherm ist. Experimente und Spin-Bahn-DFT-Rechnungen zeigen überraschend ähnliche Energetiken für die Dehydrierung von Methan durch neutrales und kationisches Platin (rote Linien im Bild markieren experimentell bestimmte Energien).

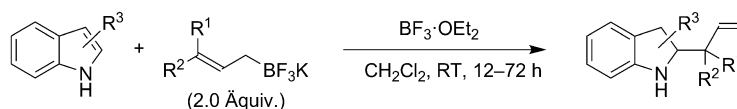


Indol-Funktionalisierung

F. Nowrouzi, R. A. Batey* 926–929



Regio- and Stereoselective Allylation and Crotylation of Indoles at C2 Through the Use of Potassium Organotrifluoroborate Salts



Eine praktische Methode für die Allylierung, Prenylierung, Propargylierung und diastereoselektive Crotylierung von Indolen ist deren Reaktion mit luft- und feuchtigkeitsstabilen Kaliumorganotri-

fluorboratreagentien (siehe Schema). Lewis-Säuren wie BF₃·Et₂O unterstützen die Addition, und 2-Allyl- und 2-Crotylindoline werden in hohen Ausbeuten und Diastereoselektivitäten erhalten.

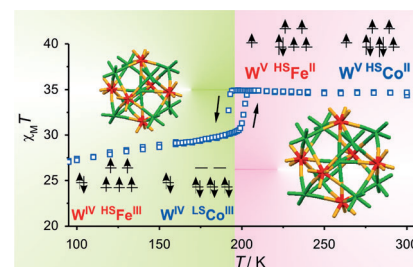
Schaltbare Materialien

R. Podgajny,* S. Chorazy, W. Nitek,
M. Rams, A. M. Majcher, B. Marszałek,
J. Żukrowski, C. Kapusta,
B. Sieklucka* 930–934



Co–NC–W and Fe–NC–W Electron-Transfer Channels for Thermal Bistability in Trimetallic {Fe₆Co₃[W(CN)₈]₆} Cyano-Bridged Cluster

Wo soll es hingehen? Der trimetallische Cyanid-verbrückte Fe₆Co₃W₆-Cluster beherbergt zwei kooperierende Elektronentransferkanäle, W^V–CN–H^SCo^{II} ⇌ W^{IV}–CN–L^SCo^{III} und W^V–CN–H^SFe^{II} ⇌ W^{IV}–CN–H^SFe^{III}. {Co^{II}₃Fe^{II}₆[W^V(CN)₈]₆–(MeOH)₂₄}·x MeOH ist durch einen thermischen ladungstransferinduzierten Spinübergang erster Ordnung charakterisiert und zeigt Spinbistabilität, die von einer spezifischen Verteilung der Co- und Fe-Zentren hervorgerufen wird.



Organometallisch:

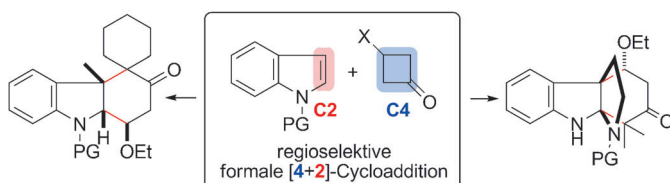


Bioinspirierte Organometallchemie: Eine Oxo-Eisen(IV)-Einheit wurde in einem makrocyclischen Tetracarbon-Liganden eingefangen, womit dieses bioanorganische Schlüsselintermediat erstmalig in organometallischer Umgebung vorliegt (siehe Bild). Die hohe Stabilität des neuen Komplexes ermöglichte seine umfassende Charakterisierung, die die starke σ -Donor-Koordination des Tetracarbens widerspiegelt. Dies führt zu einem $S=1$ -Grundzustand und ungewöhnlichen Eigenschaften der Oxo-Eisen(IV)-Spezies.

Bioanorganische Chemie

S. Meyer, I. Klawitter, S. Demeshko, E. Bill, F. Meyer* — 935–939

A Tetracarbene–Oxoiron(IV) Complex



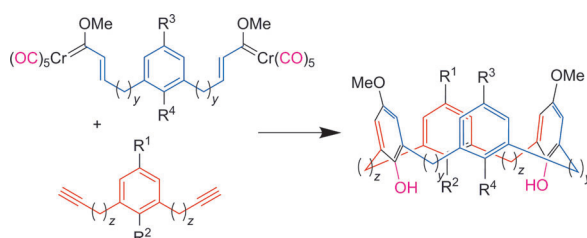
Auf die eine oder andere Weise: Eine formale [4+2]-Cycloaddition zwischen verschiedenen Cyclobutanonen und Indolen wird durch Lewis-Säuren effizient katalysiert (siehe Schema). Die Regioselektivität der Reaktion konnte so gesteuert

werden, dass jedes der beiden möglichen Regioisomere eines Cycloaddukts selektiv gebildet wurde. Die Nützlichkeit dieser Reaktion wurde in der Totalsynthese von Hydrocarbazol-Naturstoffen demonstriert.

Cycloaddition

M. Kawano, T. Kiuchi, S. Negishi, H. Tanaka, T. Hoshikawa, J. Matsuo,* H. Ishibashi — 940–944

Regioselective Inter- and Intramolecular Formal [4+2] Cycloaddition of Cyclobutanones with Indoles and Total Synthesis of (\pm)-Aspidospermidine



Alle Größen im Angebot: Die Synthese von Homocalixarenen aller Größen gelang über einen dreifachen Ringschluss von Bis(carbenkomplexen) mit Diinen (siehe Schema). Diese Strategie sollte prinzipiell

einen Zugang zu allen Homocalixarenen eröffnen. Wie universell der Ansatz ist, wird durch die Synthese eines pyrrolhaltigen Calixarens demonstriert.

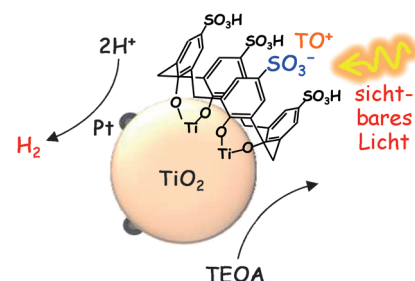
Synthesemethoden

A. V. Predeus, V. Gopalsamuthiram, R. J. Staples, W. D. Wulff* — 945–949

Rational Synthesis for All All-Homocalixarenes



Die Verankerung kationischer Farbstoffmoleküle (Thiazolorange, TO) auf Pt-TiO₂ zur Bildung einer Sammeleinheit für sichtbares Licht gelang durch Modifikation der Pt-TiO₂-Oberfläche mit 4-Sulfo-calix[4]aren als Linker, was Oberflächenkomplexe lieferte (siehe Bild). Dieses heterogene System ist ein effizienter Photokatalysator für die Wasserstoffherzeugung in Gegenwart eines Opferreagens (TEOA = Triethanolamin).



Photokatalyse

T. Kamegawa, S. Matsuura, H. Seto, H. Yamashita* — 950–953

A Visible-Light-Harvesting Assembly with a Sulfocalixarene Linker between Dyes and a Pt-TiO₂ Photocatalyst

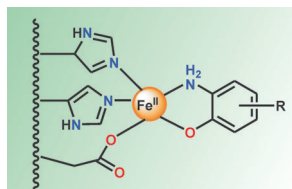


Biomimetische Modelle

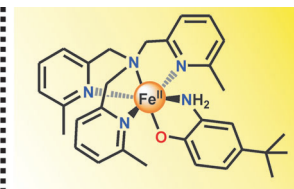
B. Chakraborty, T. K. Paine* — 954–958



Aromatic Ring Cleavage of 2-Amino-4-*tert*-butylphenol by a Nonheme Iron(II) Complex: Functional Model of 2-Aminophenol Dioxygenases



Biomimetische Spaltung aromatischer Ringe: Der Eisen(II)-2-Aminophenolat-Komplex (siehe Bild, rechts) mit vierzäh-nigem Liganden reagiert mit Sauerstoff, um die aromatische C-C-Bindung in 2-Amino-4-*tert*-butylphenolat zu spalten



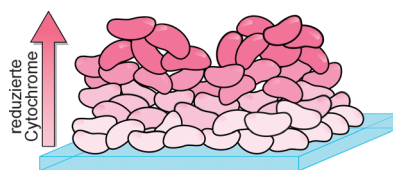
und dabei 4-*tert*-Butyl-2-picolinat zu bilden. Der Komplex repräsentiert damit ein funktionales Modell der 2-Aminophenol-1,6-dioxygenase (APD) und 3-Hydroxyanthranilat-3,4-dioxygenase (HAD).

Elektronenleitung in Bakterienfilmen

L. Robuschi, J. P. Tomba, G. D. Schrott, P. S. Bonanni, P. M. Desimone, J. P. Busalmen* — 959–962



Spectroscopic Slicing to Reveal Internal Redox Gradients in Electricity-Producing Biofilms



Bakterien unter Strom: Konfokale Raman-Mikroskopie und eine 3D-Strukturanalyse wurden genutzt, um Redoxgradienten in Strom produzierenden Biofilmen *in vivo* zu untersuchen. Der Ansatz liefert wichtige neue Informationen über den Mechanismus der Elektronenleitung in diesen Systemen.

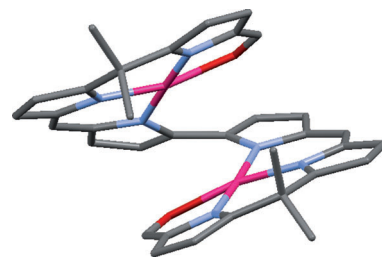
Helicale Strukturen

C. Eerdun, S. Hisanaga, J. Setsune* — 963–966



Single Helicates of Dipalladium(II) Hexapyrroles: Helicity Induction and Redox Tuning of Chiroptical Properties

Hexapyrrol- α,ω -dialdehyd mit acht Donoratomen lieferte ein Dipalladium(II)-Einzelhelicat (Pd rosa, O rot, N blau). Ein schneller Wechsel zwischen den beiden Helixrichtungen wurde durch Iminbildung an den endständigen Aldehydeinheiten mit (*R*)-(-)-1-Cyclohexylethylamin verlangsamt, was die *P*-helicale Schraube in enormem Überschuss ergab. Dieses stabile zweikernige Einzelhelicat ändert seine chiroptischen Eigenschaften redoxgesteuert reversibel.

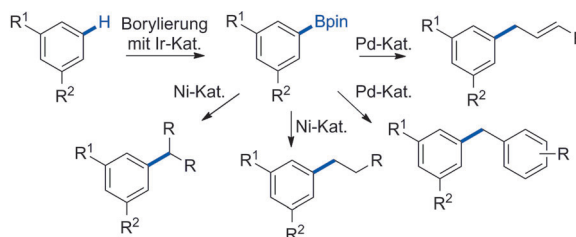


Aren-Alkylierung

D. W. Robbins, J. F. Hartwig* — 967–971

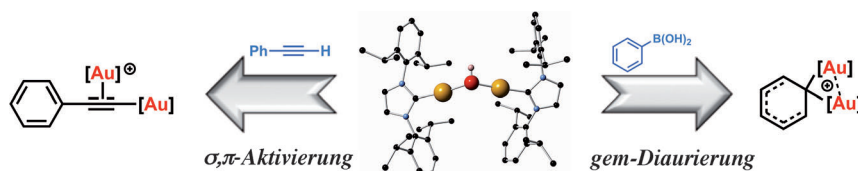


Sterically Controlled Alkylation of Arenes through Iridium-Catalyzed C–H Borylation



Komplementäre Chemie: Eine Ein-Topf-Methode für die regioselektive Alkylierung von Arenen wurde entwickelt. Die sterisch gesteuerte Reaktion verläuft über eine Ir-katalysierte C-H-Borylierung, an die sich eine Pd- oder Ni-katalysierte Kupplung

mit Alkyl-Elektrophilen anschließt. Die Selektivität ist komplementär zur typischen Friedel-Crafts-Alkylierung: Eine Bandbreite verschiedener Arene wurde in guten Ausbeuten *meta*-selektiv alkyliert.



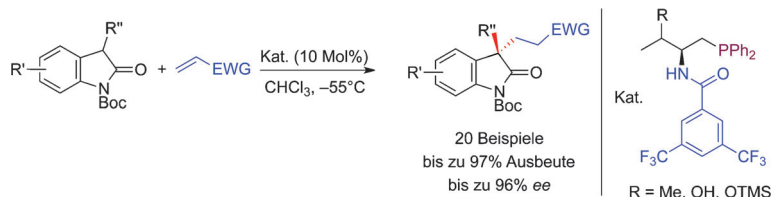
Je mehr, desto besser: Auf der Grundlage früherer Studien zur Synthese von Organogold-Komplexen mit $[Au(IPr)(OH)]$ wurde nun eine einfache Methode für die Bildung von gem -diaurierten und σ,π -

Acetylid-Spezies entwickelt. Deren Synthese verläuft über einen zweikernigen Gold-Hydroxid-Komplex $[Au(IPr)]_2(\mu-OH)[BF_4]$ (siehe Schema).

Synthesemethoden

A. Gómez-Suárez, S. Dupuy, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan* – 972–976

Straightforward Synthetic Access to gem -Diaurated and Digold σ,π -Acetylide Species



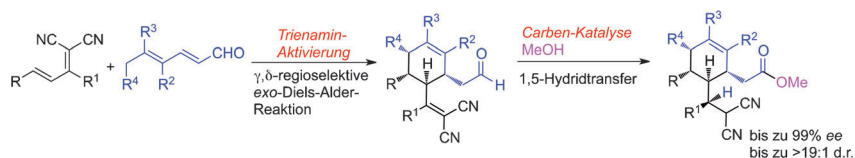
Difunktionelle Phosphane, die von Aminosäuren abgeleitet sind, katalysieren die asymmetrische Michael-Addition 3-substituierter Oxindole an aktivierte Alkene (siehe Schema). Biologisch relevante chi-

rale 3,3-disubstituierte Oxindole werden somit in hohen Ausbeuten und mit exzellenten Enantioselektivitäten aus 3-Aryl- und 3-Alkyl-substituierten Oxindolen und verschiedenen Alkenen hergestellt.

Asymmetrische Katalyse

F. Zhong, X. Dou, X. Han, W. Yao, Q. Zhu, Y. Meng, Y. Lu* – 977–981

Chiral Phosphine Catalyzed Asymmetric Michael Addition of Oxindoles



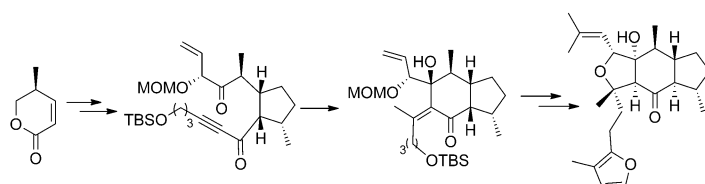
Trienamin-Aktivierung wurde für die Entwicklung einer γ,δ -regioselektiven Diels-Alder-Reaktion mit elektronenarmen β -substituierten 2,4-Dienen und 2,4-Dienalen genutzt. Die resultierenden multifunktionellen Cycloaddukte enthalten

perfekt positionierte funktionelle Gruppen, wodurch ein 1,5-Hydridtransfer von der C-H-Gruppe eines Aldehyds an ein aktiviertes Alken unter sequenzieller Katalyse eines Carbens ermöglicht wird (siehe Schema).

Asymmetrische Synthese

C. Ma, Z.-J. Jia, J.-X. Liu, Q.-Q. Zhou, L. Dong, Y.-C. Chen* – 982–985

A Concise Assembly of Electron-Deficient 2,4-Dienes and 2,4-Dienals: Regio- and Stereoselective *exo*-Diels-Alder and Redox Reactions through Sequential Amine and Carbene Catalysis



Weniger stabil, aber natürlich: Die asymmetrische Totalsynthese von Leucosceptroid B (siehe Schema) gelang in 19 Schritten. Dieser Naturstoff erweist sich als thermodynamisch weniger stabil als sein C11-Epimer, das ein synthetisches

Intermediat ist. Die Synthese zeichnet sich durch ein hohes Maß an Flexibilität aus, was ihre Anwendung auf die Herstellung eines breiten Spektrums natürlicher Derivate ermöglicht.

Naturstoffe

X. Huang, L. Song, J. Xu, G. Zhu, B. Liu* – 986–989

Asymmetric Total Synthesis of Leucosceptroid B

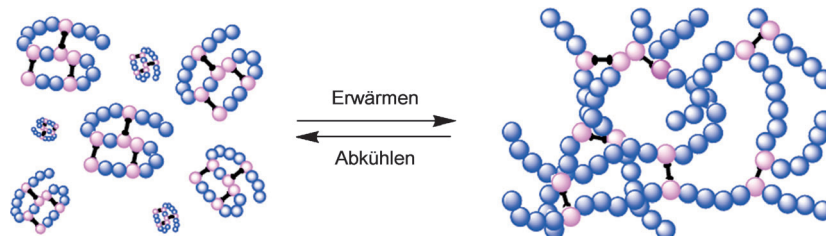


Dynamische Materialien

D. E. Whitaker, C. S. Mahon,
D. A. Fulton* — 990–993



Thermoresponsive Dynamic Covalent
Single-Chain Polymer Nanoparticles
Reversibly Transform into a Hydrogel



Sol und Gel im Wechselspiel: Polymer-nanopartikel können reversibel in ein chemisch vernetztes Hydrogel umgewandelt werden. Erhitzen löst die Aggregation der Polymerketten aus, und die dynamische

Natur der kovalenten Vernetzungen sorgt dafür, dass sich die Polymerketten zu einem Hydrogel-Gerüst umorganisieren können.

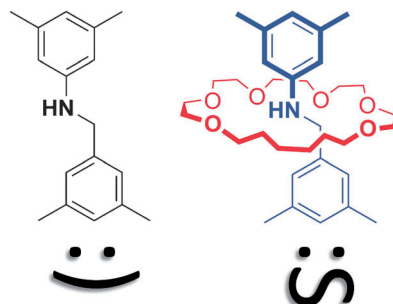
Rotaxane

C. B. Caputo, K. Zhu, V. N. Vukotic,
S. J. Loeb,* D. W. Stephan* — 994–997



Heterolytic Activation of H₂ Using
a Mechanically Interlocked Molecule as
a Frustrated Lewis Base

Frustrierend: Eine sterisch nicht eingeschränkte Anilin-Base (links im Bild) kann durch Überführung in ein [2]Rotaxan (rechts) in eine sperrige Lewis-Base umgewandelt werden. Dieser Lewis-basische Donor ist von einem makrocyclischen Ring geschützt und zeigt die Reaktivität von frustrierten Lewis-Paaren (z.B. Aktivierung von H₂(g)) ohne direkte kovalente Modifikation zur Erhöhung der Sperrigkeit.

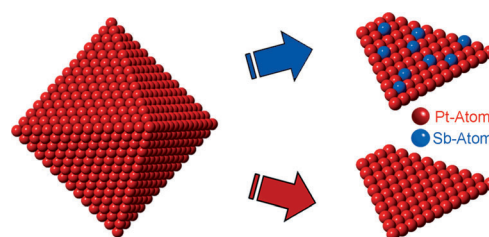


Elektrokatalyse

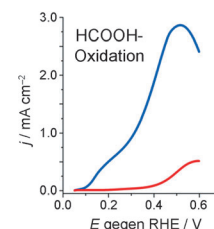
F. J. Vidal-Iglesias, A. López-Cudero,
J. Solla-Gullón, J. M. Feliu* — 998–1001



Towards More Active and Stable
Electrocatalysts for Formic Acid
Electrooxidation: Antimony-Decorated
Octahedral Platinum Nanoparticles



Formsache: Oktaedrische Pt-Nanopartikel mit Sb-Atomen an der Oberfläche wurden hergestellt und in der elektrokatalytischen Oxidation von Ameisensäure getestet. Bei einer Spannung von 0.2 V zeigten die



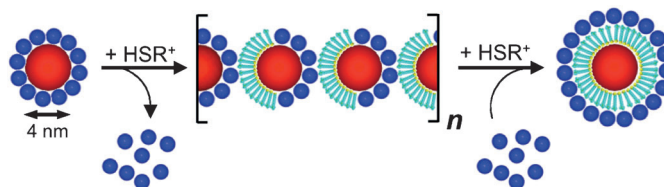
Nanopartikel hohe und stabile Stromdichten sowie einen 35-, fünf- bzw. achtfach höheren Oxidationsstrom als Sb-freie oktaedrische sowie Sb-dekorierte sphärische und würfelförmige Nanopartikel.

Nanopartikel

O. Zeiri, Y. Wang, A. Neyman, F. Stellacci,
I. A. Weinstock* — 1002–1006

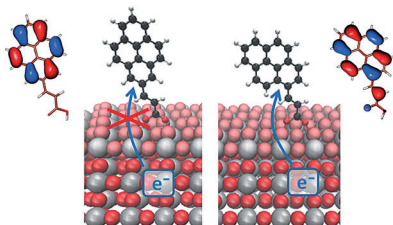


Ligand-Shell-Directed Assembly and
Depolymerization of Patchy
Nanoparticles



Insertion von kationischen Alkanthiolen (HS(CH₂)₁₁N(CH₃)₃⁺, cyan) zwischen schützenden Polyoxometallat-Liganden (α-AlW₁₁O₃₃⁹⁻, blau) und den Oberflächen von Goldnanopartikeln ergibt „zwitterionische“ Partikel mit heterogener Oberfläche („patchy nanoparticles“, PNs).

Deren Hüllenstruktur und Zusammenlagerungseigenschaften variieren mit der Partikelgröße während In-situ-Modifikationen, die zu bisher in PNs nicht beobachteten Dreikomponenten-Kern-Schale-Aggregaten führen.

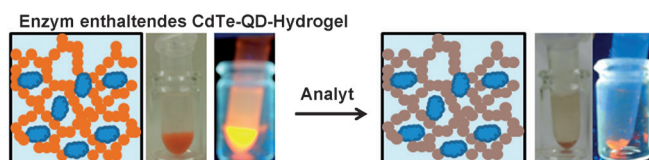


Gezielt entworfene symmetrische Farbstoffe können dazu verwendet werden, die Ladungsrekombination in Farbstoffsolarzellen um zwei bis drei Zehnerpotenzen zu verlangsamen. Vermittelt eine konjugierte Brücke die elektronische Kopplung zwischen der Elektrode und dem Farbstoff, so können Systeme entworfen werden, in denen das HOMO nicht an den Halbleiter gekoppelt ist.

Farbstoffsolarzellen

E. Maggio, N. Martsinovich, A. Troisi* 1007–1009

Using Orbital Symmetry to Minimize Charge Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells



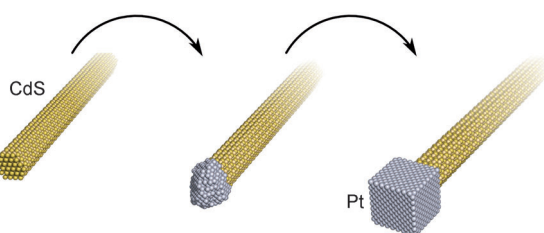
Gefangen: Bei der Selbstassoziation von CdTe-Quantenpunkten (QDs; orange im Bild) in Phosphatpuffer wurden Enzyme (blau) in den CdTe-QD-Hydrogelen verkapselt. Diese QD-Hydrogele mit Enzy-

men haben sowohl eine Biokatalyse-Einheit als auch eine fluoreszierende Signaleinheit und wurden als multifunktionelle Plattform für die Entwicklung optischer Biosensoren genutzt.

Biosensoren

J. P. Yuan, D. Wen, N. Gaponik, A. Eychmüller* 1010–1013

Enzyme-Encapsulating Quantum Dot Hydrogels and Xerogels as Biosensors: Multifunctional Platforms for Both Biocatalysis and Fluorescent Probing



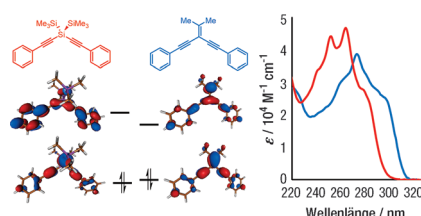
Auf die Spitze getrieben: Kohlenmonoxid wurde dazu verwendet, facettierte würfelähnliche Platinspitzen auf Halbleiternanostäbchen zu erzeugen (siehe Schema). Diese neuartigen Hybridstrukturen zeichnen sich durch einen zuvor unerreichten

Grad an präparativer Kontrolle aus und könnten es ermöglichen, die katalytische Aktivität nanoskaliger Photokatalysatoren mithilfe von definierter Facettierung zu steuern.

Nanokristalle

H. Schlicke, D. Ghosh, L.-K. Fong, H. L. Xin, H. Zheng, A. P. Alivisatos* 1014–1016

Selective Placement of Faceted Metal Tips on Semiconductor Nanorods



Durchlässige Grenze: Moleküle, in denen gesättigte ER₂-Einheiten (E = C oder Si, R = elektronenschiebende Gruppe) zwischen zwei konjugierten π -Systemen eingeschoben sind, zeigen ähnliche elektronische und optische Eigenschaften wie kreuzkonjugierte Moleküle (siehe Bild). Diese Kreuz-Hyperkonjugation bildet eine Alternative zur Kreuzkonjugation beim Entwurf von Molekülen für Nanostrukturen und Materialien.

Konjugation

R. Emanuelsson, A. Wallner, E. A. M. Ng, J. R. Smith, D. Nauroozi, S. Ott, H. Ottosson* 1017–1021

Cross-Hyperconjugation: An Unexplored Orbital Interaction between π -Conjugated and Saturated Molecular Segments



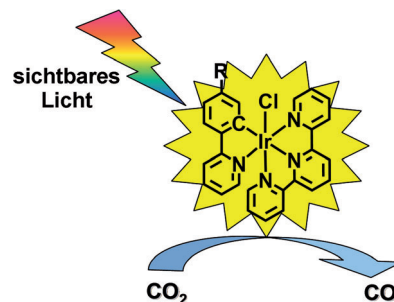
Photokatalyse

S. Sato,* T. Morikawa, T. Kajino,
O. Ishitani — 1022 – 1026



A Highly Efficient Mononuclear Iridium Complex Photocatalyst for CO₂ Reduction under Visible Light

Einkernige Iridium(III)-Terpyridin(tpy)-2-Phenylpyridin(ppy)-Komplexe ([Ir(tpy)(R-ppy)Cl]) (R = H, Me, CF₃) sind effiziente und selektive Photokatalysatoren für die CO₂-Reduktion. Die Reaktion gelingt mit sichtbarem Licht in homogener und sogar in wasserhaltiger Lösung. Der effizienteste Photokatalysator ist [Ir(tpy)(Me-ppy)Cl], mit dem der CO-Umsatz mehr als 50 betrug und die Quantenausbeute bei 480 nm 0.21 war.



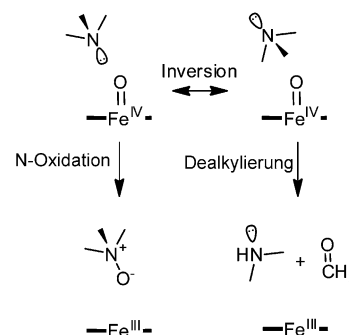
Dichtefunktionalrechnungen

P. Rydberg, M. S. Jørgensen,
T. A. Jacobsen, A.-M. Jacobsen,
K. G. Madsen, L. Olsen* — 1027 – 1031



Nitrogen Inversion Barriers Affect the N-Oxidation of Tertiary Alkylamines by Cytochromes P450

Berechnet: Cytochrom-P450-Enzyme erleichtern verschiedenste Reaktionen. So können z. B. Amine entweder N-dealkyliert oder N-oxidiert werden – aber es ist schwierig zu begründen, welche dieser konkurrierenden Reaktionen stattfindet. Die Inversionsbarriere des Alkylamin-Stickstoffatoms scheint entscheidend für den Anteil an N-oxidiertem Produkt zu sein, der relativ zu Dealkylierungs- und Hydroxylierungsprodukten gebildet wird.



DOI: 10.1002/ange.201209899

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

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

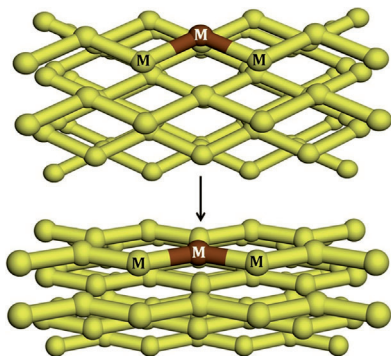
Mineralien von Elementen der vierten Hauptgruppe – und hier insbesondere von Silicium in Form seiner Silicate – bilden den Schwerpunkt der Übersichtsartikel in diesem Heft. W. Noll liefert eine elektronentheoretische Betrachtung der Si-O-Bindung in Silicaten, und A. Weiss beschäftigt sich mit glimmerartigen Schichtsilicaten wie dem Tonmineral Montmorillonit. Zwischen den zweidimensional unendlichen Makroanionen dieser Mineralien befinden sich anorganische Kationen, die sich gegen vielfältige andere – insbesondere organische – Kationen austauschen

lassen. Laut dem Autor wurden organische Derivate von Montmorillonit bereits „zur Herstellung thixotroper Lacke, temperaturbeständiger Schmierstoffe, von Emulsionsstabilisatoren usw. verwendet“. Zwischen den Schichten laufen auch Reaktionen ab, wie sie in freier Lösung nicht stattfinden (z. B. eine Oxidation von Arylammoniumionen durch Luftsauerstoff, wobei die Art des Produkts von der Schichtladung des Silicat-Ions abhängt).

Und mit einer Schichtverbindung geht es im Aufsatz von W. Rüdorff et al. auch

weiter, nämlich mit Graphit und dessen Reaktionen mit wasserfreien Metallchloriden. Ähnlich wie bei dem zuvor genannten Silicat lagern sich die Gäste hier zwischen den Schichten des Minerals ein und beeinflussen u. a. seine katalytischen und magnetischen Eigenschaften, was z. B. dazu genutzt wurde, um durch magnetische Messungen die Oxidationsstufe eingelagerter Übergangsmetallkationen zu bestimmen.

Lesen Sie mehr in Heft 2/1963

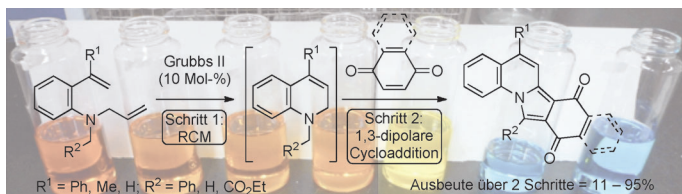


Gast- und anionenabhängig: Struktur-
dynamik und Lumineszenz eines kationi-
schen porösen Gerüsts (siehe Bild)
wurden durch verschiedene Analysetech-
niken untersucht. Die Verbindung adsor-
biert hydrophobe Gastmoleküle abhängig
von ihrer Größe, tauscht leicht Anionen
des Gerüsts und zeigt anionenabhängige
Lumineszenz.

Dynamische Gerüste

B. Manna, A. K. Chaudhari, B. Joarder,
A. Karmakar, S. K. Ghosh* – 1032–1036

Dynamic Structural Behavior and Anion-
Responsive Tunable Luminescence of
a Flexible Cationic Metal–Organic
Framework



Die Eintopf-Tandemreaktion von *N*-Alkyl-*N*-allyl-2-vinylanilin-Derivaten mit Benzo-
oder Naphthochinonen und einem
Ruthenium-Alkyliden-Katalysator führt zu
Isindolo[2,1-*a*]chinolinen (siehe
Schema), deren Farben durch Austausch

der Substituenten am heterocyclischen
Kern verändert werden können. Die Reak-
tion bietet eine neue Methode zur Syn-
these π -konjugierter kleiner Moleküle aus
einfachen Anilin-Derivaten.

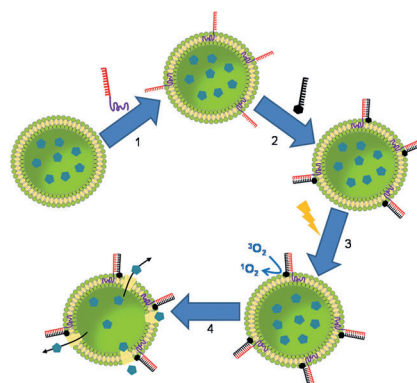
Ruthenium-Katalyse

M. Arisawa,* Y. Fujii, H. Kato, H. Fukuda,
T. Matsumoto, M. Ito, H. Abe, Y. Ito,
S. Shuto* – 1037–1041

One-Pot Ring-Closing Metathesis/1,3-
Dipolar Cycloaddition through Assisted
Tandem Ruthenium Catalysis: Synthesis
of a Dye with Isindolo[2,1-*a*]quinoline
Structure



Vesikelknacker: Funktionalisierte Nano-
container, die durch den stabilen Einbau
von DNA-Blockcopolymeren aus 22mer-
Oligonucleotiden und PPO in Lipidvesikel
entstehen, werden vorgestellt. Aus diesen
Vesikeln können sequenzspezifisch Mole-
küle freigesetzt werden, indem sie mit
einem Oligonucleotid-Photosensibilisator
hybridisiert werden, was die Bildung von
Singulett-Sauerstoff bei Bestrahlung
ermöglicht und so die Freisetzung des
Inhalts auslöst.



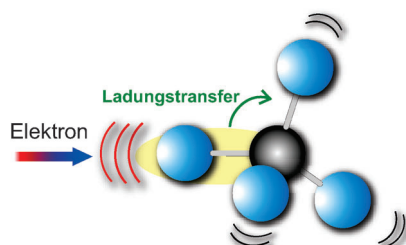
Gezielte Freisetzung

A. Rodríguez-Pulido, A. I. Kondrachuk,
D. K. Prusty, J. Gao, M. Loi,
A. Herrmann* – 1042–1046

Light-Triggered Sequence-Specific Cargo
Release from DNA Block Copolymer-
Lipid Vesicles



Innen-Rücktitelbild



Beim Einfangen von Elektronen mit einem
antibindenden Kohlenstoff-Fluor- σ^* -Orbi-
tal werden nach Anlagerung des Elektrons
an CF_4 Vektorkorrelationen der Fragmente
 F^- und CF_3^- bzw. F und CF_3^- für zwei
komplementären Dissoziationspfade
erhalten. Ein Orientierungseffekt bei der
Elektronenanlagerung wird mit
Geschwindigkeitsbildung beobachtet
(siehe Bild).

Stereodynamik

L. Xia, X.-J. Zeng, H.-K. Li, B. Wu,
S. X. Tian* – 1047–1050

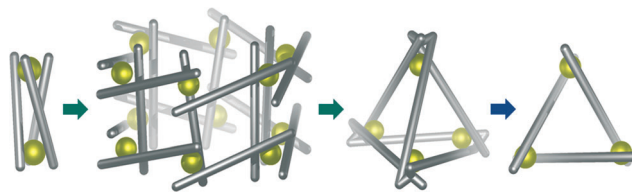
Orientation Effect in the Low-Energy
Electron Attachment to the Apolar Carbon
Tetrafluoride Molecule

Systemchemie

W. Meng, T. K. Ronson, J. K. Clegg,
J. R. Nitschke* 1051 – 1055



Transformations within a Network of
Cadmium Architectures



Dynamisch: Ein linearer Dialdehyd, Cd^{II}-Ionen und verschiedene Amine wurden zum Aufbau mehrerer Architekturen genutzt, darunter ein M₂L₃⁴⁺-Tripelhelicat, ein M₃L₃⁶⁺-Dreieck, ein M₄L₈⁸⁺-Kryptat und

ein hexagonales M₁₂L₁₈²⁴⁺-Prisma. Diese Strukturen konnten durch Imin austausch, Zugabe eines Templats oder Änderung des pH-Werts der Lösung in ein komplexes Netzwerk überführt werden.

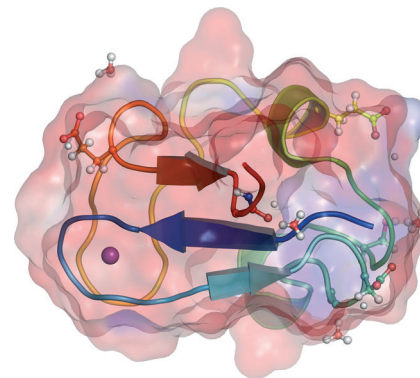
Perdeuterierung von Proteinen

M. G. Cuypers, S. A. Mason,
M. P. Blakeley, E. P. Mitchell,
M. Haertlein, V. T. Forsyth* 1056 – 1059



Near-Atomic Resolution Neutron
Crystallography on Perdeuterated
Pyrococcus furiosus Rubredoxin:
Implication of Hydronium Ions and
Protonation State Equilibria in Redox
Changes

Neutronenkristallographie mit fast atomarer Auflösung an der reduzierten und der oxidierten Form von perdeuteriertem *Pyrococcus furiosus*-Rubredoxin, einem kleinen Eisen-Schwefel-Redoxprotein mit bemerkenswerter Thermostabilität wird vorgestellt. Hydroniumionen könnten in beiden Formen eine zentrale Rolle bei der Protonierung und bei Ladungstransferprozessen spielen. Bild: Gesamtstruktur mit D₃O⁺-Ionen (rote und graue Moleküle in Kugel-Stab-Darstellung).



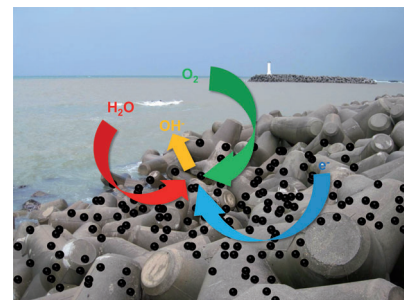
Sauerstoffreduktionskatalysatoren

J. Lee, G. Park, S. Kim, M. Liu,*
J. Cho* 1060 – 1064



A Highly Efficient Electrocatalyst for the
Oxygen Reduction Reaction: N-Doped
Ketjenblack Incorporated into Fe/Fe₃C-
Functionalized Melamine Foam

Die Tetrapodenstruktur eines Wellenbrechers diente als Inspiration für die Synthese eines hocheffizienten Elektrokatalysators der Sauerstoffreduktion (ORR) aus preiswertem kommerziellem Melaminschaum und dem Ruß Ketjenblack. Seine Porosität erleichtert den Stofftransport, und der N-dotierte Ketjenblack sowie die Fe/Fe₃C-funktionalisierte Gerüstoberfläche verstärken die ORR-Aktivität drastisch.

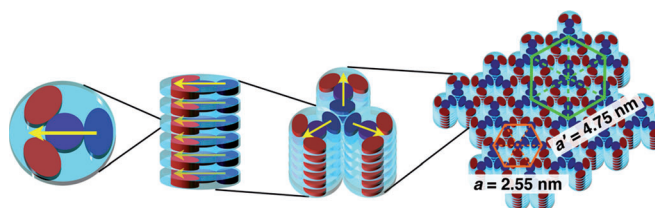


Flüssigkristalle

M.-C. Yeh, Y.-L. Su, M.-C. Tzeng,
C. W. Ong,* T. Kajitani,* H. Enozawa,
M. Takata, Y. Koizumi, A. Saeki, S. Seki,
T. Fukushima 1065 – 1068

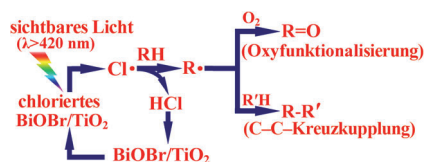


Amphiphilic Design of a Discotic Liquid-
Crystalline Molecule for Dipole
Manipulation: Hierarchical Columnar
Assemblies with a 2D Superlattice
Structure



Ein flüssigkristallines Dibenzophenazin, das zur Erzeugung eines großen Dipolmoments in eine gestapelte Kopf-Kopf-Anordnung gezwungen wurde, behielt diese Anordnung auch bei der Selbstorganisation in ein hexagonales 2D-Übergitter bei (siehe Bild). Auf diese Weise

waren der Nettodipol und die Kontaktfläche zwischen unvermischbaren Seitenketten minimiert. Die homöotrope Ausrichtung des Selbstorganisations auf Glas führte zu einem gerichteten Ladungstransport.



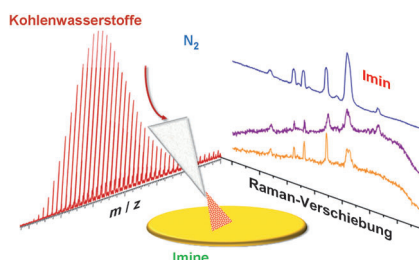
Schonende Behandlung: Eine photokatalytische Reaktion unter Beteiligung von Cl-Radikalen, die aus chloriertem BiOBr/TiO₂ unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht entstehen, ermöglicht die selektive Umwandlung von Alkanen in funktionalisierte Produkte durch die Bildung von C-O- und C-C-Bindungen (siehe Schema). Der Prozess bietet eine nachhaltige Strategie für die C-H-Funktionalisierung unter milden Bedingungen.

Photokatalyse

R. S. Yuan,* S. L. Fan, H. X. Zhou, Z. X. Ding, S. Lin, Z. H. Li,* Z. Z. Zhang, C. Xu, L. Wu, X. X. Wang, X. Z. Fu _____ **1069–1073**

Chlorine-Radical-Mediated Photocatalytic Activation of C–H Bonds with Visible Light

Funktionalisierung von Alkanen: Wachse, die sich auf elektrisch geladenen Oberflächen befinden, gehen eine C-C-Bindungsfunktionalisierung mit Stickstoff ein und bilden Imine. Die Produkte werden online mittels Massenspektrometrie charakterisiert oder gesammelt und offline mit Raman-Spektroskopie untersucht (siehe Bild).

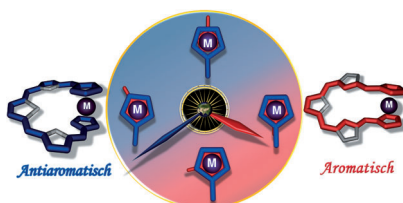


Metallfreie Alkanaktivierung

G. Li, X. Li, Z. Ouyang, R. G. Cooks* _____ **1074–1077**

Carbon–Carbon Bond Activation in Saturated Hydrocarbons by Field-Assisted Nitrogen Fixation

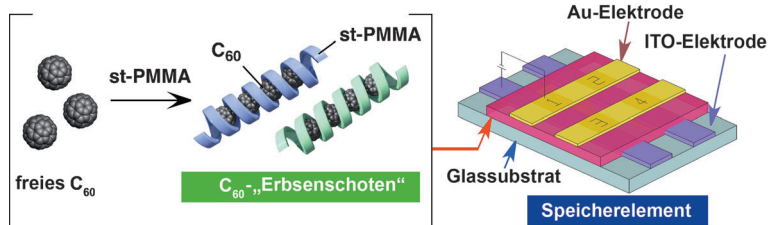
Alles hängt an Ru: Die Gelenk-artige Flexibilität der Ruthenocengruppe spielt eine entscheidende Rolle für die Aromatizität des gezeigten Ruthenocenoporphyrinoids: Dessen synperiplanare Konformation ist aromatisch, während die antiklinale (ekliptische) Konformation antiaromatisch ist (siehe Bild).



Aromatizität

I. Grocka, L. Latos-Grażyński,* M. Stępień _____ **1078–1082**

Ruthenocenoporphyrinoids: Conformation Determines Macrocyclic π Conjugation Transmitted Across a d-Electron Metallocene



Ein helikales Poly(methylmethacrylat) verkapselt C₆₀-Moleküle im Helixinneren unter Bildung eines supramolekularen molekularen Drahts. Sandwich-Elemente mit diesen molekularen Drähten in der aktiven Schicht wirken als irreversible

elektrische Schalter. Rechnungen zufolge kommt es bei der Ladungsinjektion in die C₆₀-Drähte zu einer heftigen Coulomb-Explosion, was den beobachteten irreversiblen Vorgang erklären würde.

Molekulare Drähte

S. Qi,* H. Iida, L. Liu, S. Irle,* W. Hu, E. Yashima* _____ **1083–1087**

Electrical Switching Behavior of a [60]Fullerene-Based Molecular Wire Encapsulated in a Syndiotactic Poly(methyl methacrylate) Helical Cavity

Innentitelbild

Hintergrundinformationen sind unter www.angewandte.de erhältlich (siehe Beitrag).

Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter 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).