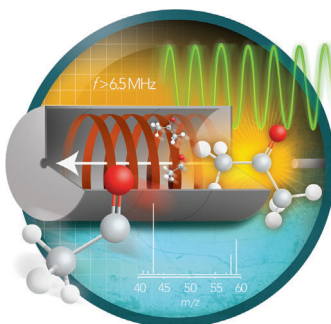


... können ihre Orientierung durch eine schnelle Flip-Flop-Bewegung der Donor- und Akzeptoreinheiten umkehren. In der Zuschrift auf S. 2663 ff. wenden P. Vöhri-ger et al. zweidimensionale Infrarot-Austauschspektroskopie (2DIR-EXSY) mit Femtosekundenpulsen an, um diese elementare Dynamik in der Zeitdomäne für ein vicinales Diol als einfaches Modellsystem zu beobachten.

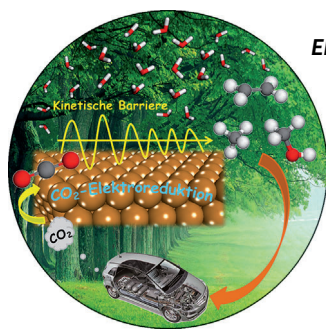
## Massenspektrometrie

In der Zuschrift auf S. 2486 ff. stellen T. Solouki und B. Zekavat eine neue Ionisierungstechnik vor, die Radiofrequenzsignale für die massen-spektrometrische Analyse flüchtiger bis mäßig flüchtiger organischer Verbindungen nutzt.



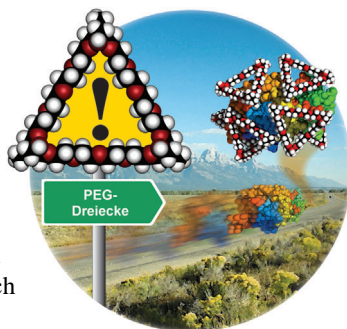
## Elektroreduktion

CO<sub>2</sub>-Elektroreduktion auf Kupfer beschreiben M. J. Janik, A. Asthagiri et al. in der Zuschrift auf S. 2519 ff. In DFT-Rechnungen zu den Aktivierungsbarrieren von Elementarreaktionen wurde ein Pfad identifiziert, der zu Methan und Ethylen führt.



## Protein-Manipulation

In der Zuschrift auf S. 2490 ff. berichten T. Muraoka, K. Kinbara et al., dass dreieckige PEG-Analoga eine niedrigere Dehydratisierungstemperatur haben als die entsprechenden linearen PEGs und die thermische Proteinaggregation hoch effizient verhindern.



## So erreichen Sie uns:

### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

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

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

### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://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](mailto:mschulz@wiley-vch.de)

[jspiess@wiley-vch.de](mailto: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](http://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.



## Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

2454 – 2456

## Autoren-Profil



„Mein Motto ist ‚die Wissenschaft liegt in der Einfachheit‘.  
Ich warte auf die Entdeckung eines Mikroskops, mit dem  
Wasser, Ionen und Gase sichtbar gemacht werden  
können ...“

Dies und mehr von und über Dayang Wang finden Sie  
auf Seite 2458.

Dayang Wang \_\_\_\_\_ 2458

## Nachrichten



A. J. Bard



J. B. Goodenough



M. F. Hawthorne



F. H. Arnold



R. S. Langer

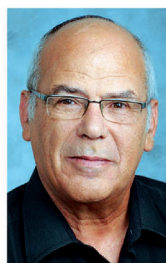
National Medal of Science:  
A. J. Bard, J. B. Goodenough und  
M. F. Hawthorne \_\_\_\_\_ 2459

National Medal of Technology  
and Innovation: F. H. Arnold und  
R. S. Langer \_\_\_\_\_ 2459

Alexander von Humboldt-Professur:  
M. W. Ribbe \_\_\_\_\_ 2459



M. W. Ribbe



A. Gedanken



I. Marek



R. D. Levine



A. Ajayaghosh

ICS-Exzellenzpreis: A. Gedanken  
und I. Marek \_\_\_\_\_ 2459

ICS-Goldmedaille: R. D. Levine \_\_\_\_\_ 2460

Infosys-Preis: A. Ajayaghosh \_\_\_\_\_ 2460

## Bücher

Aromaticity and Other Conjugation Effects

Rolf Gleiter, Gebhard Haberhauer

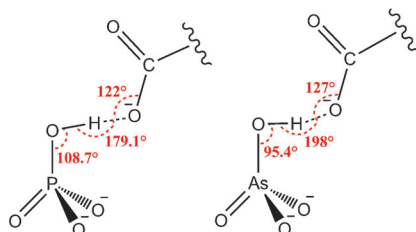
rezensiert von L. T. Scott, H. Y. Cho,  
M. N. Eliseeva, E. A. Jackson, T. Tanaka,  
T. Tanikawa ————— 2461

## Highlights

### Phosphatbindende Proteine

R. S. Goody\* ————— 2464 – 2465

Wie Bakterien Phosphat auswählen



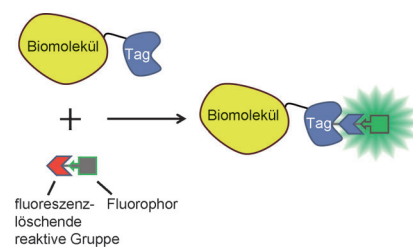
**Warum kein Arsenat?** Die Bestimmung der Struktur von periplasmatischen phosphatbindenden Proteinen bei sehr hoher Auflösung liefert die Grundlagen, um zu verstehen, warum Bakterien so stark gegen Arsenat diskriminieren. Die Ergebnisse lassen frühere Schlussfolgerungen über die Fähigkeit bestimmter Bakterien, Arsenat statt Phosphat aufzunehmen, in einem anderen Licht erscheinen.

### Fluoreszenzmarkierung

A. Nadler, C. Schultz\* ————— 2466 – 2469

Die Stärken fluorogener Sonden

**Gezieltes Anknipsen:** Fluoreszenz nur dort anzuschalten, wo eine erfolgreiche Markierungsreaktion stattfindet, klingt ähnlich verlockend wie die Applikation eines Medikaments ausschließlich an seinem therapeutischen Ziel. Neue fluorogene Xanthenfarbstoffe aus der Gruppe um Bertozzi bringen uns entsprechenden „Wunderfarbstoffen“ näher.

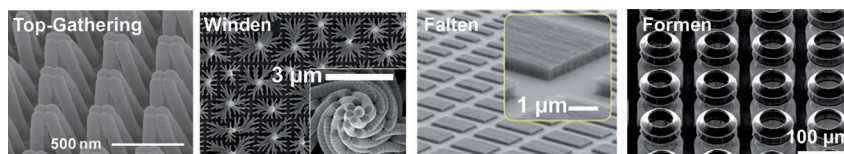


## Aufsätze

### Nanostrukturen

M. De Volder,\* A. J. Hart — 2470 – 2484

Synthese von hierarchischen Nanostrukturen durch elastokapillare Selbstorganisation



**Neue Einblicke** in Kapillarwechselwirkungen zwischen Nanofilamenten haben zu vielseitigen und skalierbaren Methoden zum Aufbau komplexer Strukturen geführt, die mit anderen Techniken nicht zugänglich sind. Das Verständnis dieser

Prozesse ist wichtig für die Entwicklung von Hochleistungsbatterien und Kondensatorelektroden sowie für die Photovoltaik, elektrische Schaltungen und andere intelligente Materialien.



## Zuschriften

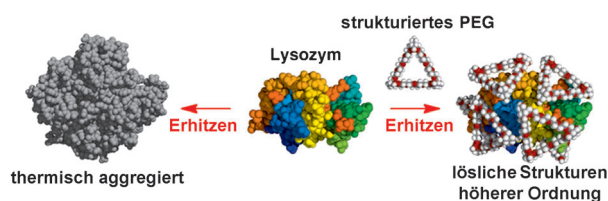
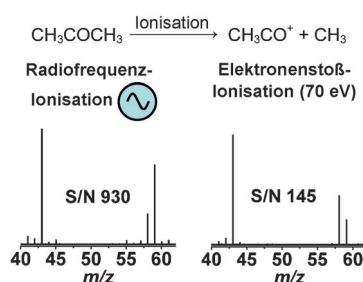
### Massenspektrometrie

B. Zekavat, T. Solouki\* — 2486 – 2489

Radio-Frequency Ionization of Organic Compounds for Mass Spectrometry Analysis

Frontispiz

**RFI schlägt EI:** Ein Radiofrequenzsignal wird genutzt, um neutrale organische Moleküle im Ultrahochvakuum-Bereich eines Fourier-Transformations-Ionen-cyclotronresonanz-Massenspektrometers zu ionisieren. Diese Radiofrequenz-Ionisation (RFI) ergibt rund sechsmal höhere Signal-Rausch-Verhältnisse als eine herkömmliche 70-eV-Elektronenstoß-Ionisation (EI).



**Teil der Lösung:** Ein Polyethylenglycol (PEG) mit diskreter Dreieckstruktur wechselt bei Temperaturerhöhung von hydrophil nach hydrophob und verhindert die thermische Aggregation von Lysozym, das so nahezu 80% seiner enzymatischen Aktivität behält. CD- und NMR-spektros-

kopischen Studien zufolge bleiben in Gegenwart des strukturierten PEG die Lysozymstrukturen höherer Ordnung auch bei hohen Temperaturen erhalten, und nach dem Abkühlen liegt wieder die native Konformation vor.

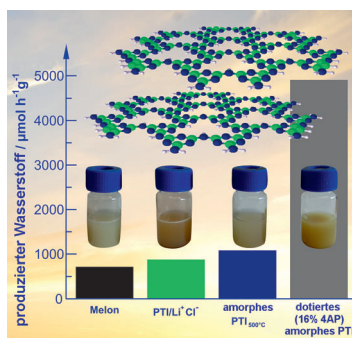
### Proteinmanipulation

T. Muraoka,\* K. Adachi, M. Ui, S. Kawasaki, N. Sadhukhan, H. Obara, H. Tochio, M. Shirakawa, K. Kinbara\* — 2490 – 2494

A Structured Monodisperse PEG for the Effective Suppression of Protein Aggregation

Rücktitelbild

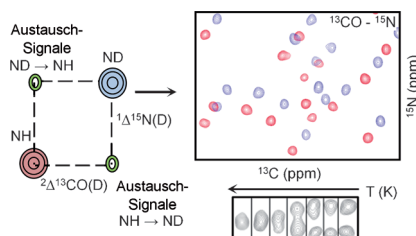
**Eine neue Dimension:** Dotiertes amorphes Poly(triazinimid) (PTI), das durch ionothermale Copolymerisation von Dicyandiamid mit 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin (4AP) hergestellt wurde, zeigt eine höhere Photoaktivität für die Wasserspaltung als kristallines Poly(triazinimid) (PTI/Li<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) und Melon (siehe Bild). Diese neue Familie von Kohlenstoffnitrid-Halbleitern hat Potenzial für die Entwicklung kostengünstiger Photokatalysatoren für die solare Brennstoffherzeugung.



### Photokatalyse

K. Schwinghammer, B. Tuffy, M. B. Mesch, E. Wirnhier, C. Martineau, F. Taulelle, W. Schnick, J. Senker, B. V. Lotsch\* — 2495 – 2499

Triazine-based Carbon Nitrides for Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution



**Kinetik und Thermodynamik des Amidprotonen-Austauschs in Proteinen** können durch zweidimensionale <sup>13</sup>C-<sup>15</sup>N-NMR-Korrelationsexperimente untersucht werden (siehe Bild). Die Spektren werden mit hoher Auflösung und Empfindlichkeit erhalten. Eine einzelne Art von Experiment mit einer Probe dient hier zur Charakterisierung von Wasserstoff-Deuterium-Fraktionierungsfaktoren und Wasserstoffaustausch-Geschwindigkeiten über drei Größenordnungen.

### Wasserstoff-Austausch

A. Thakur, K. Chandra, A. Dubey, P. D'Silva,\* H. S. Atreya\* — 2500 – 2503

Rapid Characterization of Hydrogen Exchange in Proteins

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

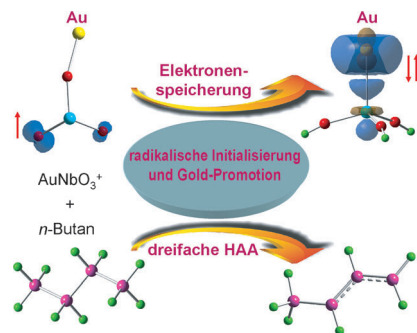
\* Die Chemiedozententagung 2013  
findet am 11. und 13. März 2013 an  
gleicher Stelle statt.



WILEY-VCH



GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER



**Ein-, zwei-, dreifach:** Die hochselektive doppelte H-Atom-Abstraktion (HAA) von Ethan und dreifache HAA von  $n$ -Butan durch  $\text{AuNbO}_3^+$ -Cluster wurden durch Massenspektrometrie und DFT-Rechnungen charakterisiert. Die mehrfachen HAAs werden durch O-zentrierte Radikale initiiert und durch Au unterstützt. Die Au-Atome wirken in den dreifachen HAAs als Elektronenakzeptoren und speichern ein Valenzelektronenpaar zwischen Au- und Nb-Atomen (siehe Bild).

## Gold-Chemie

X.-N. Wu, X.-N. Li, X.-L. Ding,  
S.-G. He\* — 2504–2508

Activation of Multiple C–H Bonds  
Promoted by Gold in  $\text{AuNbO}_3^+$  Clusters

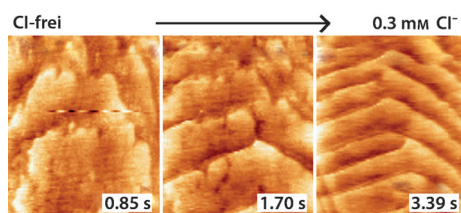


**Finger-Spitzen-Gefühl:** Die Bestandsdauer stabiler molekularer Kontakte wurde mithilfe einer Rückkopplungsmethode verlängert, bei der die Kraft einer AFM-Spitze auf der Probenoberfläche erföhlt werden kann (siehe Bild). Die Bewegung der Spitze wird entsprechend abgestimmt, um den Strom  $i$  und die Spannung  $V$  konsistent zu halten, was mit herkömmlichen Geräten mit konstanter voreingestellter Geschwindigkeit nicht gelingt.

## Molekulare Elektronik

I.-W. P. Chen, W.-H. Tseng, M.-W. Gu,  
L.-C. Su, C.-H. Hsu, W.-H. Chang,  
C.-h. Chen\* — 2509–2513

Tactile-Feedback Stabilized Molecular  
Junctions for the Measurement of  
Molecular Conductance



**Unter dem Mikroskop:** Mit In-situ-Rastertunnelmikroskopie aufgenommene Filme der elektrischen Cu-Abscheidung belegen einen starken beschleunigenden Effekt von  $\text{Cl}^-$  beim Abscheidungsprozess (siehe Bildfolge), der auch auf andere

Metalle und Additive zutreffen könnte. Dieser strukturelle beschleunigende Effekt trägt zum grundlegenden Verständnis solcher Abscheidungsphänomene auch hinsichtlich industrieller Anwendungen bei.

## Elektrische Abscheidung

Y. I. Yanson, M. J. Rost\* — 2514–2518

Structural Accelerating Effect of Chloride  
on Copper Electrodeposition





## Elektroreduktion

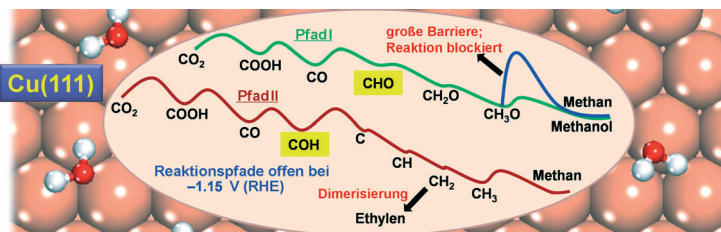
X. W. Nie, M. R. Esopi, M. J. Janik,\*  
A. Asthagiri\* 2519–2522



Selectivity of CO<sub>2</sub> Reduction on Copper Electrodes: The Role of the Kinetics of Elementary Steps



## Innen-Rücktitelbild



In DFT-Rechnungen zu den Aktivierungsbarrieren von Elementarreaktionen, die die Rolle von Wasser-Solvatisierung berücksichtigen, wurde ein neuer Pfad für die Elektroreduktion von CO<sub>2</sub> zu Methan und Ethylen auf Cu(111) identifiziert.

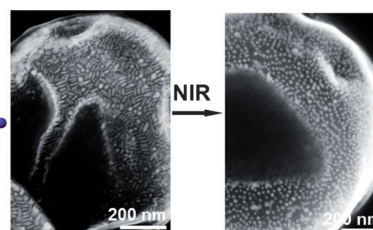
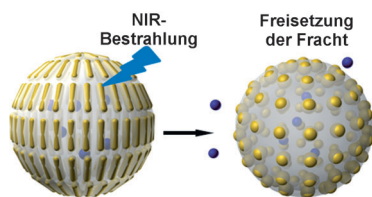
Methan wird durch Reduktion von CO zu COH gebildet (Pfad II), was zu CH<sub>x</sub>-Spezies führt, die Methan und Ethylen produzieren können, wie experimentell beobachtet wurde.

## Riesenvesikel

J. He, Z. Wei, L. Wang, Z. Tomova, T. Babu, C. Wang, X. Han, J. T. Fourkas, Z. Nie\* 2523–2528



Hydrodynamically Driven Self-Assembly of Giant Vesicles of Metal Nanoparticles for Remote-Controlled Release



Die Hydrodynamik der laminaren Strömung in einer Mikrofluidikeinheit steuert die Selbstorganisation von Goldnanopartikeln (NPs) mit angebundenen amphiphilen Blockcopolymeren. Sphärische oder scheibenförmige Micellen sowie

500 nm–2.0 µm große Riesenvesikel wurden in Abhängigkeit von den Flussgeschwindigkeiten erhalten. Solche Vesikel können hydrophile Spezies verkapseln und unter Nah-IR-Licht freisetzen.

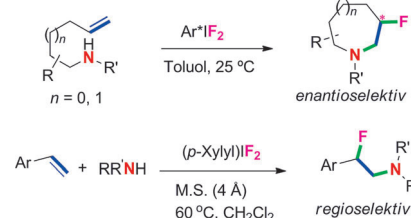
## Asymmetrische Synthesen

W. Kong, P. Feige, T. de Haro, C. Nevado\* 2529–2533



Regio- and Enantioselective Aminofluorination of Alkenes

Enantio- und regioselektiv gelingt die intramolekulare enantioselective Aminofluorierung nichtaktivierter Olefine mit einem chiralen Iod(III)-difluorid-Salz. Überdies wurde eine hoch regioselective Aminofluorierung von Styrolen als Zugang zu 2-Fluor-2-phenylethanaminen entwickelt.

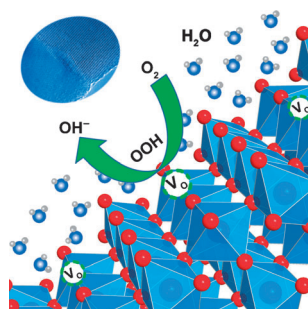


## Heterogene Katalyse

F. Cheng,\* T. Zhang, Y. Zhang, J. Du, X. Han, J. Chen\* 2534–2537

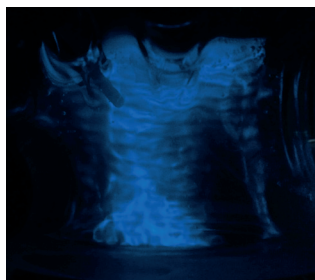


Enhancing Electrocatalytic Oxygen Reduction on MnO<sub>2</sub> with Vacancies



Nanokristallines MnO<sub>2</sub> mit Sauerstoff-Fehlstellen wurde nach einem einfachen Verfahren durch Erhitzen des reinen Oxids in Ar oder O<sub>2</sub> erhalten. Experimente und Rechnungen belegen, dass die katalytische Aktivität von MnO<sub>2</sub> in der Sauerstoffreduktion durch die Einführung von Sauerstoff-Fehlstellen in mäßiger Konzentration zunimmt.

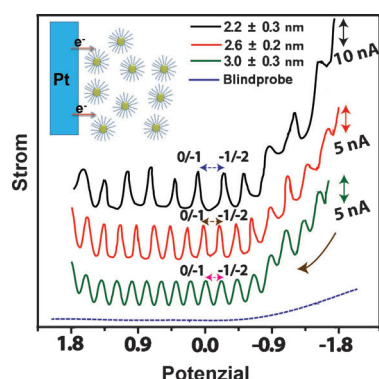
**Die Isotopeneffekte** in den Sonolumineszenzspektren von leichtem und schwerem Wasser unter Ultraschallbestrahlung wurden gemessen. Die Ergebnisse weisen auf die Bildung eines Nichtgleichgewichtsplasmas innerhalb der kollabierenden Kavitationsblasen hin. Das Bild zeigt die aktiven Kavitationszonen in Wasser bei 204 kHz.



## Sonolumineszenz

A. A. Ndiaye, R. Pflieger, B. Siboulet, S. I. Nikitenko\* 2538–2541

The Origin of Isotope Effects in Sonoluminescence Spectra of Heavy and Light Water

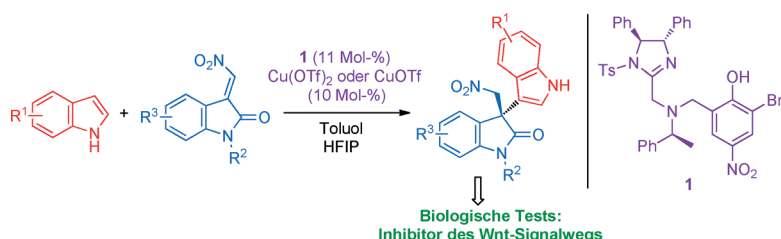


**Quantenpunkte:** Ein sequenzieller Ein-elektronen-Ladungsprozess von monodispersen Graphen-Quantenpunkten (GQDs), die in einer Dodecylamin-Hülle eingeschlossen sind, ermöglicht elektrische Kapazitäten im Attifarad-Bereich. Die durchschnittlichen, mit hochauflösender Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie bestimmten Dimensionen der GQDs von  $3 \pm 0.3$ ,  $2.6 \pm 0.2$  und  $2.2 \pm 0.3$  nm kontrollieren dieses beispiellose Verhalten (siehe Bild).

## Elektronentransfer

D. B. Shinde, V. K. Pillai\* 2542–2545

Electrochemical Resolution of Multiple Redox Events for Graphene Quantum Dots



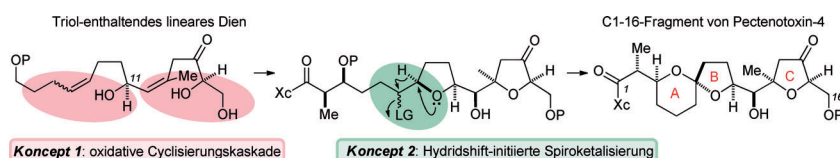
**Indol an Indol:** Die erste effiziente katalytische asymmetrische Kupplung von Indolen mit Isatin-Nitroalkenen gelang durch Einsatz eines Komplexes aus dem chiralen Imidazolin-Aminophenol-Ligand

**1** (siehe Schema) und  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ . Die biologische Aktivität der so erhaltenen chiralen 3,3'-Bisindole wurde in einem Inhibitionsassay des Wnt-Signalwegs bestätigt.

## Heterocyklen

T. Arai,\* Y. Yamamoto, A. Awata, K. Kamiya, M. Ishibashi, M. A. Arai\* 2546–2550

Catalytic Asymmetric Synthesis of Mixed 3,3'-Bisindoles and Their Evaluation as Wnt Signaling Inhibitors



**Konzepte:** Die Bildung stereochemisch definierter bis-THF-Einheiten durch doppelte Cyclisierung sowie die durch eine Hydridwanderung ausgelöste Route zu Spiroketalen werden beschrieben (siehe

Schema;  $\text{Xc}$  = chirales Auxiliar). Die resultierende Reaktionssequenz wurde für die Synthese des C1-C16-Fragments des natürlich vorkommenden Antitumorstoffes Pectenotoxin-4 genutzt.

## Spiroverbindungen

T. J. Donohoe,\* R. M. Lipiński 2551–2554

Interplay of Cascade Oxidative Cyclization and Hydride Shifts in the Synthesis of the ABC Spiroketal Ring System of Pectenotoxin-4



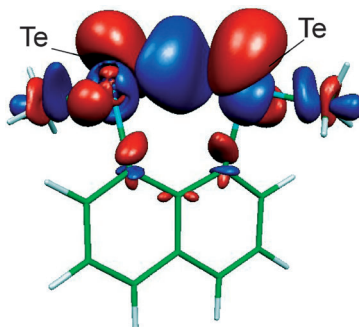


### Spin-Spin-Kopplung

M. Bühl,\* F. R. Knight, A. Křístková,  
I. Malkin Ondík, O. L. Malkina,  
R. A. M. Randall, A. M. Z. Slawin,  
J. D. Woollins ————— 2555 – 2558



Weak Te,Te Interactions through the  
Looking Glass of NMR  
Spin-Spin Coupling



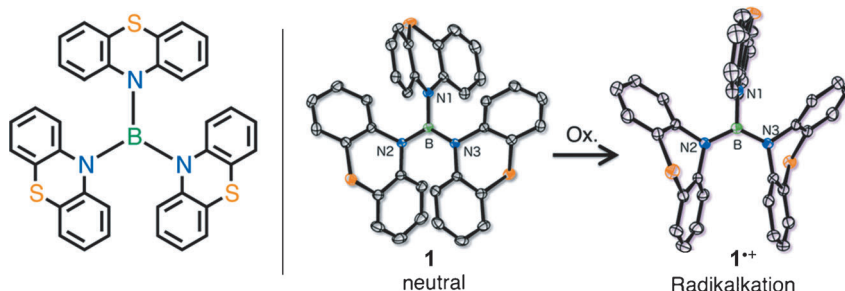
**Über die Bucht:** Die  $J(^{125}\text{Te}, ^{125}\text{Te})$ -Spin-Spin-Kopplung ist eine hochsensible Sonde für die elektronische und geometrische Struktur von 1,8-*peri*-substituierten Naphthalin-Tellur-Derivaten. Die Kopplung hängt mit der ansatzweisen Mehrzentrenbindung in diesen Systemen zusammen.

### Redoxchemie

S. Suzuki, K. Yoshida, M. Kozaki,  
K. Okada\* ————— 2559 – 2562



Syntheses and Structural Studies of  
Tris(*N*-phenothiazinyl)borane and Its  
Radical Cation



**Vergleich mit dem Radikal:** Das neutrale Tris(*N*-phenothiazinyl)boran **1** und sein Radikalkation **1<sup>+</sup>** wurden synthetisiert und bezüglich ihrer Molekülstrukturen und spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Der Radikalkation-Charakter

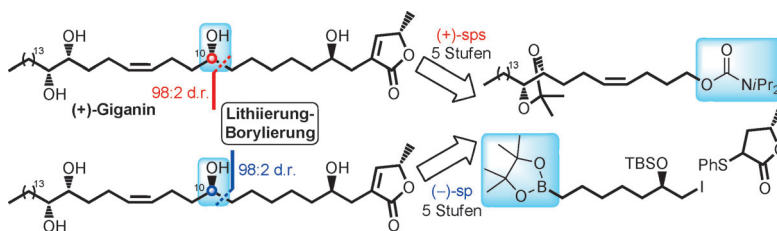
von **1<sup>+</sup>** ist demnach auf einem der Phenothiazin (PTZ)-Ringe lokalisiert. Kristallstrukturanalysen von **1<sup>+</sup>** zeigen eine Aufweitung der B-N-Bindung zum PTZ<sup>+</sup>-Ring (B-N1: 1.53 Å).

### Naturstoffsynthese

C. J. Fletcher, K. M. P. Wheelhouse,  
V. K. Aggarwal\* ————— 2563 – 2566



Stereoselective Total Synthesis of  
(+)-Giganin and Its C10 Epimer by Using  
Late-Stage Lithiation-Borylation  
Methodology



(+)-**Giganin** und sein nichtnatürliches Diastereomer (+)-C10-*epi*-Giganin wurden erstmalig über Synthesen mit 13 linearen Stufen in 7% bzw. 8% Ausbeute hergestellt (siehe Schema; (-)-sp = (-)-Sparteine, (+)-sps = (+)-Sparteine-

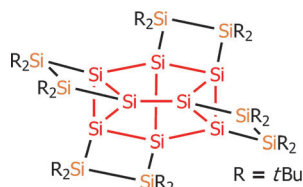
Surrogat). Eine hoch diastereoselektive Kupplung fortgeschrittener Zwischenstufen im Schlüsselschritt veranschaulicht die Leistungsfähigkeit von Lithiierungs-Borylierungs-Sequenzen in Totalsynthesen.

### Organosiliciumchemie

S. Ishida,\* K. Otsuka, Y. Toma,  
S. Kyushin\* ————— 2567 – 2570

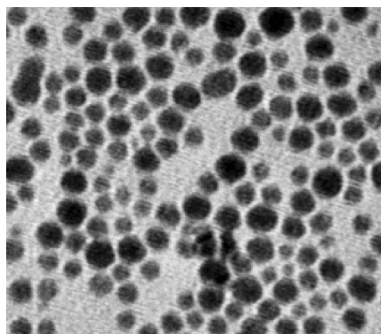


An Organosilicon Cluster with an  
Octasilacuneane Core: A Missing Silicon  
Cage Motif



**Ein Käfig aus Si:** Ein Siliciumcluster aus 16 Siliciumatomen, dessen Octasilacunean-Kern (rot; siehe Bild) mit Cyclo-tetrasilanen (orange) fusioniert ist, wurde durch reduktive Tetramerisierung von Tetrachlorcyclotetrasilan synthetisiert. Analytische und theoretische Studien belegen die einzigartigen strukturellen und elektronischen Eigenschaften dieses Organosiliciumclusters.

**Autokondensation** von Organoalkoxysilanen mit anschließendem Anionenaustausch ergibt supramolekulare, kern- und lösungsmittelfreie Organosiloxan-Nanofluidе. Die hybride supramolekulare Flüssigkeit  $[\text{C}_{81}\text{H}_{156}\text{NO}_3\text{S}(\text{SiO}_{2 \times x/3/2})]_y$  (siehe TEM-Bild; 200 nm Sehfeld) zeigt weiche, deformierbare Partikel und interpartikuläre Menisken.



### Lösungsmittelfreie Nanofluidе

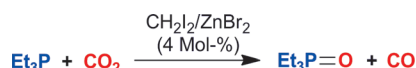


J. Texter,\* K. Bian, D. Chojnowski,  
J. Byrom \_\_\_\_\_ 2571 – 2575

Organosiloxane Supramolecular  
Liquids—Surface-Energy-Driven Phase  
Transitions



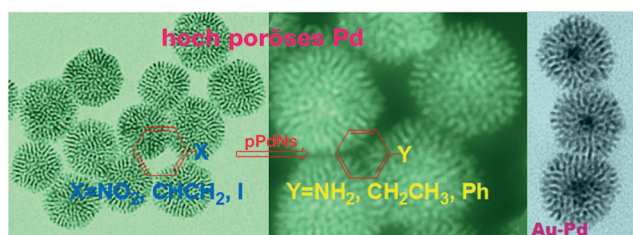
**'CO'ol gemacht:** Ein in situ erzeugter Katalysator aus einem Carbodiphosphoran und Zink(II) kann  $\text{CO}_2$  zu CO reduzieren. Diese Umwandlung ist gekoppelt an die Oxidation eines Phosphans zum Phosphanoxid.



### Reaktionsmechanismen

R. Dobrovetsky,  
D. W. Stephan\* \_\_\_\_\_ 2576 – 2579

Catalytic Reduction of  $\text{CO}_2$  to CO by Using  
Zinc(II) and In Situ Generated  
Carbodiphosphoranes



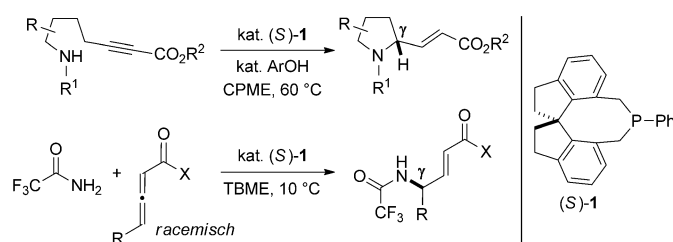
**Katalytische Kanäle:** Hoch poröse Palladiumnanostrukturen (pPdNs; siehe Bild) wurden unter milden Bedingungen hergestellt. Die Kombination aus großer Oberfläche, senkrechten Kanälen sowie zahlreichen Eck- und Kantenatomen ver-

leiht pPdNs bessere katalytische Eigenschaften als bekannten Pd-Katalysatoren, sowohl bei der Hydrierung von Nitrobenzol und Styrol als auch bei der Suzuki-Kupplung.

### Nanostrukturen

X. Huang, Y. Li, Y. Chen, E. Zhou, Y. Xu,  
H. Zhou, X. Duan,  
Y. Huang\* \_\_\_\_\_ 2580 – 2584

Palladium-Based Nanostructures with  
Highly Porous Features and Perpendicular  
Pore Channels as Enhanced Organic  
Catalysts



**Inter, intra, asymmetrisch:** Eine neue Methode für die  $\gamma$ -Addition an  $\gamma$ -substituierte Alkinoate oder Allenolate wurde entwickelt. Der Prozess wird durch das Spirophosphan **1** katalysiert und kann

intra- oder intermolekular verlaufen (siehe Schema). Eine asymmetrische Variante liefert enantiomerenangereicherte Pyrrolidine, Indoline und ungesättigte  $\gamma$ -Amino- $\alpha,\beta$ -carbonylverbindungen.

### Enantioselektive Katalyse

R. J. Lundgren, A. Wilsily, N. Marion,  
C. Ma, Y. K. Chung,  
G. C. Fu\* \_\_\_\_\_ 2585 – 2588

Catalytic Asymmetric C–N Bond  
Formation: Phosphine-Catalyzed Intra-  
and Intermolecular  $\gamma$ -Addition of Nitrogen  
Nucleophiles to Allenates and  
Alkynates

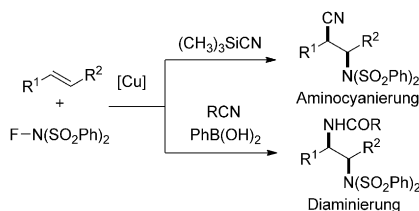


## Synthesemethoden

H.-W. Zhang, Y.-W. Pu, T. Xiong,\* Y. Li,\*  
X. Zhou, K. Sun, Q. Liu,  
Q. Zhang\* 2589–2593



Copper-Catalyzed Intermolecular  
Aminocyanation and Diamination of  
Alkenes



**C-N-Bindungen** werden bei einer aminie-  
renden Difunktionalisierung von Alkenen  
leicht über die Erzeugung stickstoffzen-  
trierter Radikale aus *N*-Fluorbenzol-  
sulfonimid eingeführt. Auf diesem Weg  
gelangen die kupferkatalysierte intermo-  
lekulare Aminocyanierung von Alkenen  
und die Diaminierung von Styrolen.

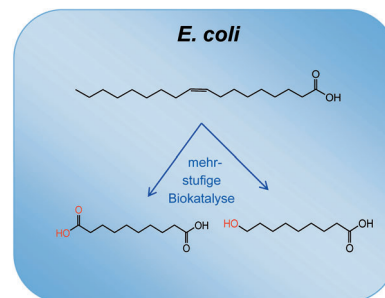
## Enzymkatalyse

J.-W. Song, E.-Y. Jeon, D.-H. Song,  
H.-Y. Jang, U. T. Bornscheuer, D.-K. Oh,  
J.-B. Park\* 2594–2597



Multistep Enzymatic Synthesis of  
Long-Chain  $\alpha,\omega$ -Dicarboxylic and  
 $\omega$ -Hydroxycarboxylic Acids from  
Renewable Fatty Acids and Plant Oils

Eine mehrstufige Enzymkatalyse über-  
führt erneuerbare Fettsäuren und pflanz-  
liche Öle in langkettige  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäu-  
ren und  $\omega$ -Hydroxycarbonsäuren. Seba-  
cinsäure sowie  $\omega$ -Hydroxynonansäure  
und  $\omega$ -Hydroxytridec-11-ensäure werden  
ausgehend von Öl- und Ricinolsäure  
erzeugt.

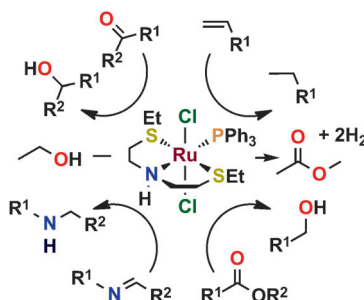


## Katalytische Hydrierung

D. Spasyuk, S. Smith,  
D. G. Gusev\* 2598–2602



Replacing Phosphorus with Sulfur for the  
Efficient Hydrogenation of Esters



**S statt P:** Der leicht zugängliche und  
luftstabile Katalysator  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\{\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SEt})_2\}]$  mit einem Amino-Sulfid-  
Liganden überzeugt mit einer herausra-  
genden Effizienz bei der Hydrierung viel-  
fältiger Substrate mit  $\text{C}=\text{X}$ -Bindungen  
(Ester, Ketone, Imine) und bei der akzep-  
torfreien dehydrierenden Kupplung von  
Ethanol zu Ethylacetat.

## Synthesemethoden

Y. Xia, P. Qu, Z. Liu, R. Ge, Q. Xiao,  
Y. Zhang, J. Wang\* 2603–2606



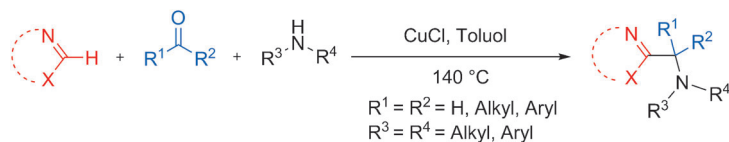
Catalyst-Free Intramolecular Formal  
Carbon Insertion into  $\sigma\text{-C}-\text{C}$  Bonds: A  
New Approach toward Phenanthrols and  
Naphthols



**Die unterschiedliche Reaktivität** der zwei  
verschiedenen Carbonylgruppen in Sub-  
straten mit Keton- und Aldehyd-Funktio-  
nalität wurde für die Synthese von Phen-  
anthrolen, Naphtholen und ihren Hetero-  
atom-Analoga genutzt. Schlüssel dieser

hocheffizienten und robusten Methode ist  
die katalysatorfreie intramolekulare for-  
male Insertion des Diazo-Kohlenstoff-  
atoms von *N*-Tosylhydrazonen in die C-C-  
Bindung von Ketonen (siehe Schema).





**Dreierbände:** Eine kupferkatalysierte Heteroaren-Amin-Aldehyd/Keton-Dreikomponentenkupplung bietet einen neuen Ansatz für die bislang schwierige direkte Alkylierung sekundärer/tertiärer C-H-Einheiten von Azolen. Diese einfache

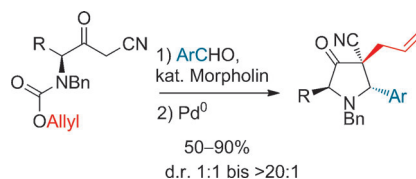
Methode ermöglicht die Einführung von unterschiedlich substituierten, verzweigten und Stickstoff-haltigen Alkyl- oder Alkaloid-Seitenketten am Azol-Kern ausgehend von leicht verfügbaren Ausgangsverbindungen.

## C-H-Alkylierung

D. D. Vachhani, A. Sharma,  
E. Van der Eycken\* 2607–2610

Copper-Catalyzed Direct Secondary and Tertiary C–H Alkylation of Azoles through a Heteroarene–Amine–Aldehyde/Ketone Coupling Reaction

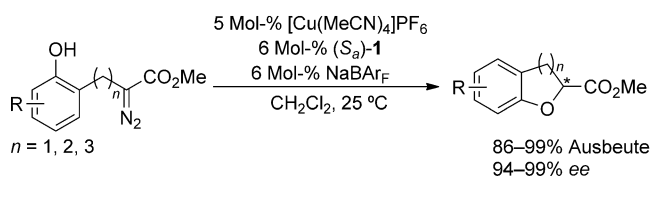
**Eine Palladium-katalysierte formale 5-endo-trig-Heteroanellierung** von Enonen, die in situ aus Aminosäure-abgeleiteten  $\beta$ -Ketonitrilen erzeugt wurden, wurde verwirklicht (siehe Schema; Alloc = Allylcarbamat). Die Reaktion umfasst einen Allylgruppentransfer von der Carbamat-Schutzgruppe unter hoch selektiver Bildung zweier aufeinanderfolgender Stereozentren, darunter ein quartäres Zentrum.



## Heterocyclen

O. K. Karjalainen, M. Nieger,  
A. M. P. Koskinen\* 2611–2614

Diastereoselective Intramolecular Allyl Transfer from Allyl Carbamate Accompanied by 5-endo-trig Ring Closure



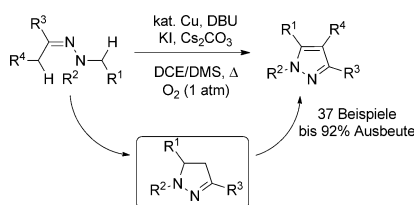
**Effizient:** Eine kupferkatalysierte enantio-selektive intramolekulare Insertion von Carbenoiden in phenolische O–H-Bindungen wurde entwickelt. Die Methode wurde für die Synthese der Titelverbindungen in

hohen Ausbeuten und mit exzellenten Enantioselektivitäten unter milden und neutralen Bedingungen verwendet.  $\text{NaBARF}$  = Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat.

## Synthesemethoden

X.-G. Song, S.-F. Zhu, X.-L. Xie,  
Q.-L. Zhou\* 2615–2618

Enantioselective Copper-Catalyzed Intramolecular Phenolic O–H Bond Insertion: Synthesis of Chiral 2-Carboxy Dihydrobenzofurans, Dihydrobenzopyrans, and Tetrahydrobenzooxepines



**Eine aerobe Aktivierung:** Die Titelreaktion verläuft über eine Sequenz aus Oxidation, Cyclisierung und Aromatisierung unter einer  $\text{O}_2$ -Atmosphäre (siehe Schema; DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, DCE = 1,2-Dichlorethan, DMS = Dimethylsulfid). Diese Kupplung ist die erste  $\text{C}_{\text{sp}^3}$ -H-Bindungsfunktionalisierung, die über ein Iminium-Intermediat verläuft, und bietet einen schonenden und atom-effizienten Zugang zu substituierten Pyrazolen.

## Heterocyclen

G.-W. Zhang, Y. Zhao,  
H.-B. Ge\* 2619–2623

Copper-Catalyzed Aerobic Intramolecular Dehydrogenative Cyclization of N,N-Disubstituted Hydrazones through  $\text{C}_{\text{sp}^3}$ -H Functionalization

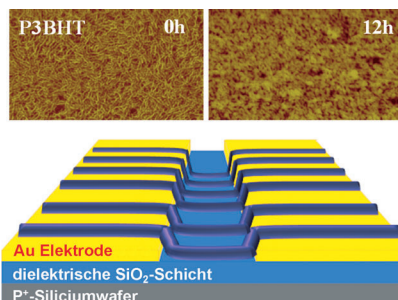


## Konjugierte Polymere

W. Han, M. He, M. Byun, B. Li,  
Z. Lin\* 2624 – 2628



Large-Scale Hierarchically Structured  
Conjugated Polymer Assemblies with  
Enhanced Electrical Conductivity



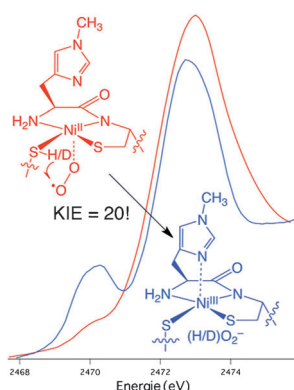
**Hoch geordnete mikroskopische Streifen** (dunkelblau im Schema) von konjugierten Homopolymeren oder Diblockcopolymeren (P3BHT) entstehen selbstorganisiert durch kontrolliertes Verdampfen auf großen Bereichen eines modifizierten Siliciumsubstrats (siehe Schema). Die Kristallinität der P3BHT-Anordnungen wurde durch Behandlung mit Chlormorphindampf deutlich erhöht, was ihre elektrische Leitfähigkeit um das Vierfache steigerte.

## Enzymmechanismen

J. Shearer\* 2629 – 2632



Use of a Metallopeptide-Based Mimic  
Provides Evidence for a Proton-Coupled  
Electron-Transfer Mechanism for  
Superoxide Reduction By Nickel-  
Containing Superoxide Dismutase



**Für mechanistische Studien** der Superoxid-Reduktion durch Nickel-haltige Superoxid-Dismutase wurde ein Metallopeptid-Mimetikum verwendet. Kinetische Untersuchungen deuten auf einen protonengekoppelten Elektronentransfer hin; große kinetische H-D-Isotopeneffekte (KIE) wurden beobachtet. XAS-Analysen zufolge könnte das H-Atom aus einer Ni<sup>II</sup>-S(H)-Cys-Einheit übertragen werden (siehe Diagramm).

DOI: 10.1002/ange.201300557

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

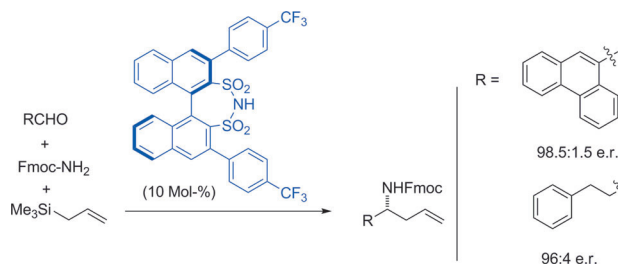
**A**lkylzinn-Verbindungen könne man jetzt „mit fast beliebigen Substituenten an nahezu jeder Stelle des Moleküls herstellen“, heißt es in der Einleitung des Aufsatzes „Neues aus der Chemie der Organozinn-Verbindungen“. Der große Aufschwung der zinnorganischen Chemie werde durch ein „starkes industrielles Interesse vorangetrieben“. Heute werden solche Verbindungen zum größten Teil als Stabilisatoren für PVC eingesetzt, und auch vor 50 Jahren dienten sie in großem Umfang zur „Stabilisie-

rung von halogenhaltigen Kunststoffen und Polyamiden“. Andere damals schon wichtige Anwendungen, etwa im Pflanzenschutz oder – was in der breiten Öffentlichkeit wahrscheinlich noch bekannter ist – bei Antifouling-Anstrichen für Schiffe, sind jedoch rückläufig.

Aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf stammt ein Aufsatz über mikroanalytische Untersuchungen des Gefüges von Legierungen. Hier wird in erster Linie die elek-

trolytische Zerlegung, Trennung und mikroanalytische Untersuchung von Legierungen geschildert, daneben werden aber auch schon elektronenmikroskopische Aufnahmen von Metallecarbiden erläutert.

„Erste Möglichkeiten einer Virus-Chemotherapie zeichnen sich ab“, heißt es in der Rubrik *Rundschau*: Ioduracildesoxyribosid wurde erfolgreich für die Behandlung einer viralen Augenhornhaut-Infektion eingesetzt.



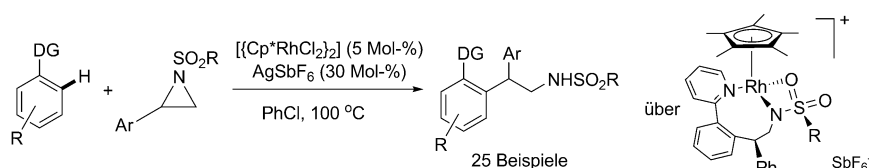
**Im Dreierpack:** Die erste direkte asymmetrische Dreikomponentenreaktion von Aldehyden, Carbamaten und Allyltrimethylsilan, die zu enantiomerenangereicherten Homoallylaminen führt, wurde unter Verwendung eines neuen

chiralen Disulfonimid-Katalysators entwickelt (siehe Schema). Die Methode nutzt einfach verfügbare, preiswerte und ungiftige Ausgangsverbindungen und kann auf aromatische wie aliphatische Aldehyde angewendet werden.

## Asymmetrische Katalyse

S. Gandhi, B. List\* — 2633 – 2636

Catalytic Asymmetric Three-Component Synthesis of Homoallylic Amines



**C-C ersetzt C-H:**  $[(\text{RhCp}^*\text{Cl}_2)_2]/\text{AgSbF}_6$  ( $\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$ ) katalysiert die regioselektive C-C-Kupplung von Arenen mit Aziridinen über eine

C-H-Aktivierung. Ein achtgliedriger Rhodacyclus wurde isoliert, der als Zwischenstufe nach der Insertion der Rh-C-Bindung in das Aziridin entsteht.

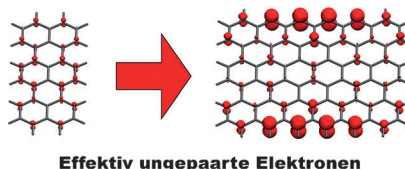
## C-H-Aktivierung

X. Li,\* S. Yu, F. Wang, B. Wan,\*  
X. Yu — 2637 – 2640

Rhodium(III)-Catalyzed C–C Coupling between Arenes and Aziridines by C–H Activation



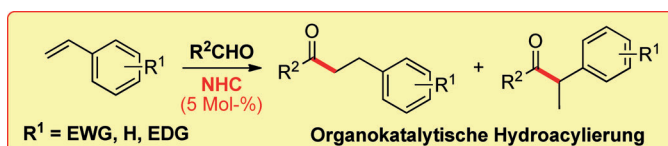
**Wann ist ein Acen stabil?** Der multiradikalische Charakter von Graphen-Nanobändern unterschiedlicher Größe und Form wurde mit Multireferenzmethoden untersucht. Aus den erhaltenen quantitativen Informationen über die Zahl an effektiv ungepaarten Elektronen können spezifische Abschätzungen der chemischen Stabilität von Graphen-Nanostrukturen getroffen werden.



## Graphen

F. Plasser, H. Pašalić, M. H. Gerzabek,  
F. Libisch, R. Reiter, J. Burgdörfer,  
T. Müller, R. Shepard,  
H. Lischka\* — 2641 – 2644

Der Multiradikalcharakter ein- und zweidimensionaler Graphen-Nanobänder



**Neue Hydroacylierungs-Katalysatoren:** Die Verwendung von elektronenreichen N-heterocyclischen Carbenen ermöglicht die intermolekulare Hydroacylierung von ungespannten Olefinen. Diese bisher beispiellose organokatalytische Kupplung

verknüpft einfache und universelle Aldehyde und Styrole, um so wertvolle Keton-Produkte zu erhalten. EWG = elektronenziehende Gruppe, EDG = elektronenschiebende Gruppe.

## Organokatalyse

M. Schedler, D.-S. Wang,  
F. Glorius\* — 2645 – 2649

NHC-katalysierte Hydroacylierung von Styrolen



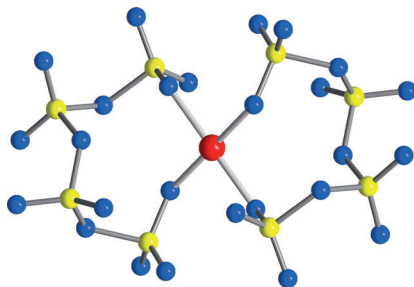


## Polysulfatliganden

J. Bruns, T. Klüner,  
M. S. Wickleder\* 2650 – 2652



Bis(tetrasulfato)palladat,  $[\text{Pd}(\text{S}_4\text{O}_{13})_2]^{2-}$



**Komplexierende Polysulfate:** Die erste Koordinationsverbindung mit Polysulfatliganden wurde unter drastischen Bedingungen bei der Reaktion von  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$  mit  $\text{SO}_3$  erhalten. Die Verbindung  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{S}_4\text{O}_{13})_2]$  zeigt ein  $\text{Pd}^{2+}$ -Ion in Koordination von zwei chelatisierenden Tetrasulfat-Anionen, was zu einer merklichen Stabilisierung der Polysulfat-Anionen im Vergleich zu ihrer unkoordinierten Form führt.

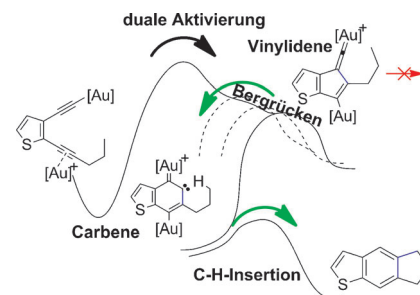
## Duale Goldkatalyse

M. M. Hansmann,\* M. Rudolph,  
F. Rominger,  
A. S. K. Hashmi\* 2653 – 2659



Mechanistisches Umschalten bei der dualen Goldkatalyse von Diinen:  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Aktivierung über Bifurkation – Vinyliden- versus Carbenreaktionswege

**Der andere Hang des Berggrückens:** Eine Änderung des Gerüsts von Diinsystemen eröffnet neue Cyclisierungsmodi für die duale Goldkatalyse. Anstelle einer 5-*endo*-Cyclisierung unter Bildung von Vinylidengoldverbindungen führt eine 6-*endo*-Cyclisierung zu goldstabilisierten Carbenen als Schlüsselintermediaten für selektive C-H-Insertionen (siehe Bild).



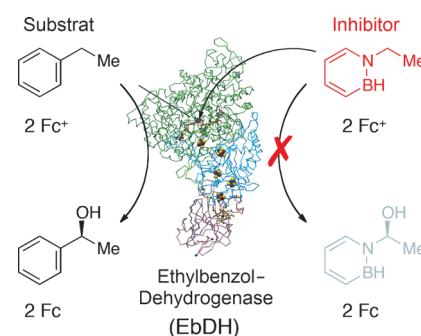
## Bormimetika

D. H. Knack, J. L. Marshall, G. P. Harlow,  
A. Dudzik, M. Szaleniec, S.-Y. Liu,\*  
J. Heider\* 2660 – 2662



BN/CC-isosterische Verbindungen als Enzyminhibitoren: Hemmung der Hydroxylierung von Ethylbenzol durch *N*- und *B*-Ethyl-1,2-azaborin als nichtkonvertierbare Substratanaloga

**Substratanaloga auf Abwegen!** BN/CC-Isosterie von Ethylbenzol führt zu *N*-Ethyl-1,2-azaborin und *B*-Ethyl-1,2-azaborin. Im Unterschied zu Ethylbenzol, dem Substrat für Ethylbenzol-Dehydrogenase (EbDH), erweisen sich *N*-Ethyl-1,2-azaborin und *B*-Ethyl-1,2-azaborin als starke Inhibitoren für EbDH. Der neue präparative Spielraum durch Anwendung des Konzepts der BN/CC-Isosterie führt zu neuartigen biochemischen Reaktivitäten. (Fc = Ferriceniumtetrafluoroborat)

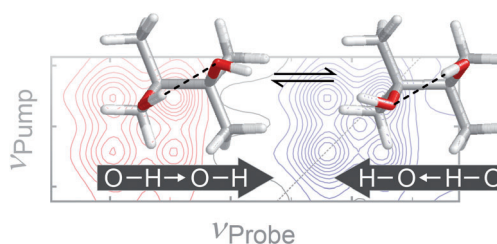


## Zweidimensionale IR-Spektroskopie

M. Olschewski, J. Lindner,  
P. Vöhringer\* 2663 – 2667



Flip-Flop einer Wasserstoffbrücke durch einen Bjerrum'schen Defekt



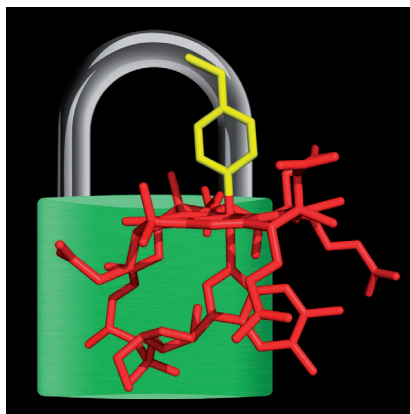
**Zweidimensionale Infrarotspektroskopie** mit Femtosekundenpulsen wurde angewendet, um die Dynamik der Umkehr einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zeitaufgelöst zu beobachten. Die H-Brü-

cken-Umkehr ähnelt einer Flip-Flop-Bewegung, die durch zwei konzertierte disrotatorische Torsionsisomerisierungen herbeigeführt wird und auf einer Zeitskala von etwa 2 ps stattfindet.

**Titelbild**



**Verriegeltes B<sub>12</sub>:** 4-Ethylphenylcobalamin, ein neues metallorganisches Arylcobalamin, wurde in einer Radikalreaktion synthetisiert. Dieser B<sub>12</sub>-Antimetabolit hat eine starke Co-C-Bindung und ist eine „verriegelte“ Form von Vitamin B<sub>12</sub>. Er könnte verwendet werden, um künstlich funktionalen B<sub>12</sub>-Mangel zu induzieren, und so dazu beitragen, einige umstrittene Themen im Zusammenhang mit der Pathophysiologie des B<sub>12</sub>- Mangels aufzuklären.



## Vitamin-B<sub>12</sub>-Antimetaboliten

M. Ruetz, C. Gherasim, K. Gruber,  
S. Fedosov, R. Banerjee,  
B. Kräutler\* 2668 – 2672

Zugang zu metallorganischen Arylcobalcorrinen durch radikalische Synthese: 4-Ethylphenylcobalamin, ein potenzielles „Antivitamin B<sub>12</sub>“

Innentitelbild



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.

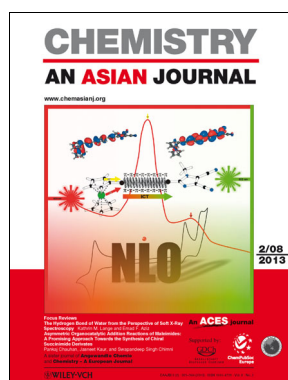


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

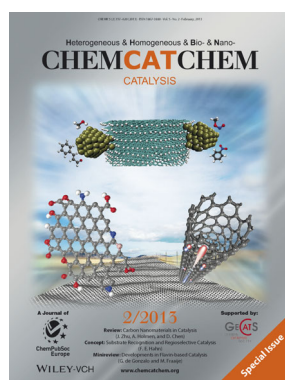


Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).

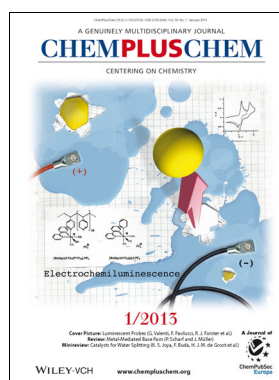
## Weitere Informationen zu:



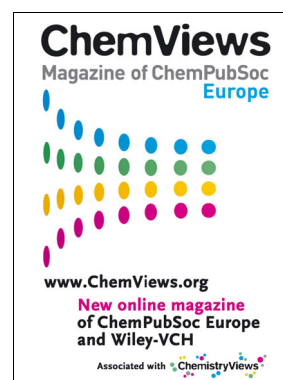
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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