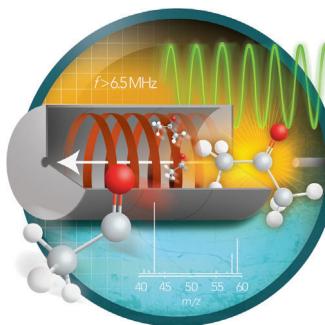


... können ihre Orientierung durch eine schnelle Flip-Flop-Bewegung der Donor- und Akzeptoreinheiten umkehren. In der Zuschrift auf S. 2663 ff. wenden P. Vöhringer et al. zweidimensionale Infrarot-Austauschspektroskopie (2DIR-EXSY) mit Femtosekundenpulsen an, um diese elementare Dynamik in der Zeitdomäne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

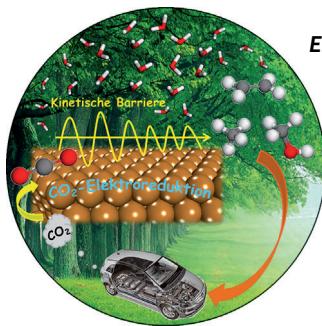
## Massenspektrometrie

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



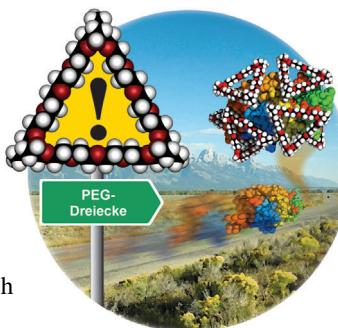
## Elektroreduktion

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. Murakoa, K. Kinbara et al., dass dreieckige PEG-Analoga eine niedrigere Dehydratisierungs-temperatur 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 Kontinental-europa. 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.



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 Schwesternzeitschriften der Angewandten

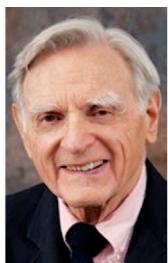
**2454 – 2456****Autoren-Profile**

„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

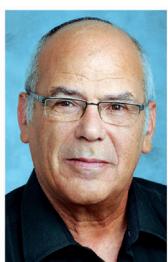
National Medal of Science:

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**ICS-Exzellenzpreis: A. Gedanken  
und I. Marek \_\_\_\_\_ **2459**ICS-Goldmedaille: R. D. Levine \_\_\_\_\_ **2460**Infosys-Preis: A. Ajayaghosh \_\_\_\_\_ **2460**

M. W. Ribbe



A. Gedanken



I. Marek



R. D. Levine



A. Ajayaghosh

## Bücher

Aromaticity and Other Conjugation Effects

Rolf Gleiter, Gebhard Haberhauer

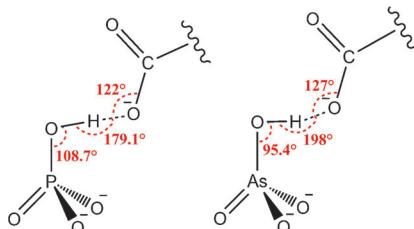
rezensiert von L. T. Scott, H. Y. Cho,  
M. N. Eliseeva, E. A. Jackson, T. Tanaka,  
T. Tanikawa **2461**

## Highlights

### Phosphatbindende Proteine

R. S. Goody\* **2464–2465**

Wie Bakterien Phosphat auswählen



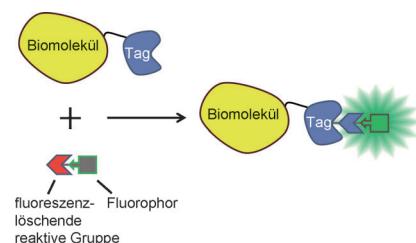
**Warum kein Arsenat?** Die Bestimmung der Struktur von periplasmatischen phosphatbindenden Proteinen bei sehr hoher Auflösung liefert die Grundlagen, um zu verstehen, warum Bakterien so stark gegen Arsenat diskriminieren. Die Ergebnisse lassen frühere Schlussfolgerungen über die Fähigkeit bestimmter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

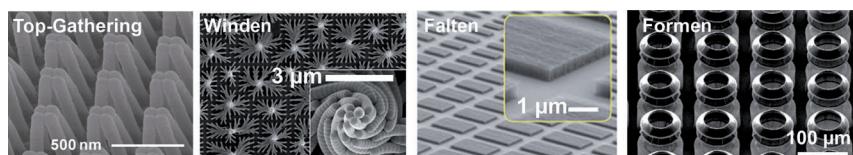


## Aufsätze

### Nanostrukturen

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

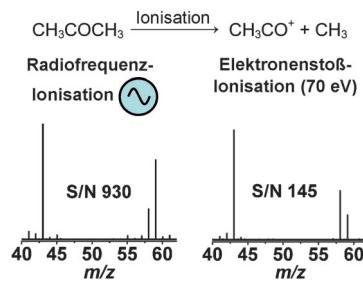
Synthese von hierarchischen Nanostrukturen durch elastokapillare Selbstorganisation



**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.

**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).

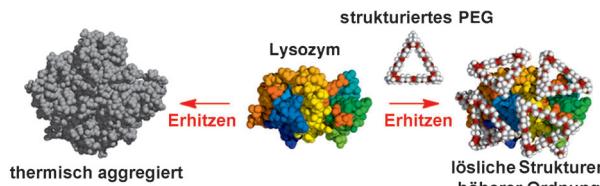


Massenspektrometrie

B. Zekavat, T. Solouki\* — 2486–2489

Radio-Frequency Ionization of Organic Compounds for Mass Spectrometry Analysis

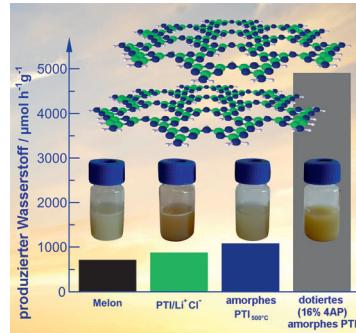
Frontispiz



**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.

**Eine neue Dimension:** Dotiertes amorphes Poly(triazinimid) (PTI), das durch ionothermale Copolymerisation von Dicyandiamid mit 4-Amino-2,6-dihydroxy-pyrimidin (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 Brennstofferzeugung.

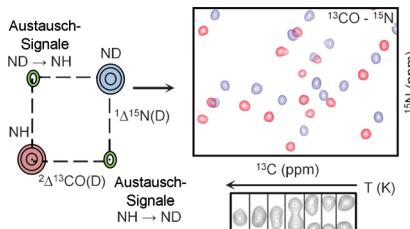


Proteinmanipulation

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



**Kinetik und Thermodynamik** des Amid-protonen-Austauschs in Proteinen können durch zweidimensionale <sup>13</sup>CO-<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.

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

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*

125

JAHRE Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

GDCh

## 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  
Schirrmacher  
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert Schlögl



George M.  
Whitesides



Ahmed Zewail  
(Nobelpreis 1999)



Jetzt  
anmelden:

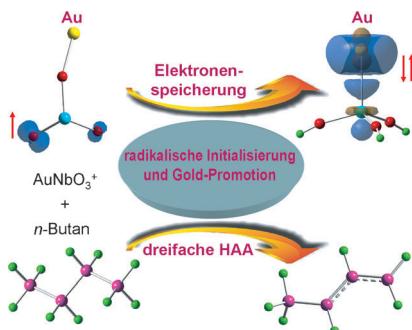
[angewandte.org/symposium](http://angewandte.org/symposium)

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



WILEY-VCH

GDCh  
GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

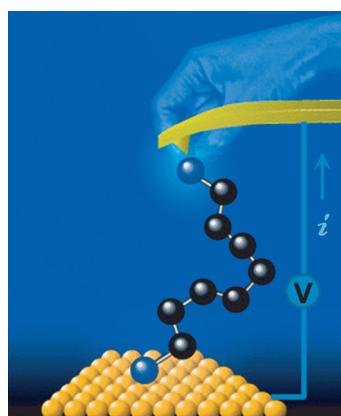


**Ein-, zwei-, dreifach:** Die hochselektive doppelte H-Atom-Abstraktion (HAA) von Ethan und dreifache HAA von *n*-Butan durch  $\text{AuNbO}_3^+$ -Cluster wurden durch Massenspektrometrie und DFT-Rechnungen charakterisiert. Die mehrfachen HAAs werden durch O-zentrierte Radikale initiiert und durch Au 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

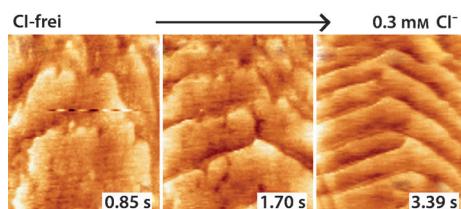


**Finger-Spitzen-Gefühl:** Die Bestandsdauer stabiler molekularer Kontakte wurde mithilfe einer Rückkopplungs methode verlängert, bei der die Kraft einer AFM-Spitze auf der Probenoberfläche erfüllt werden kann (siehe Bild). Die Bewegung der Spitz wird entsprechend abgestimmt, um den Strom  $i$  und die 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

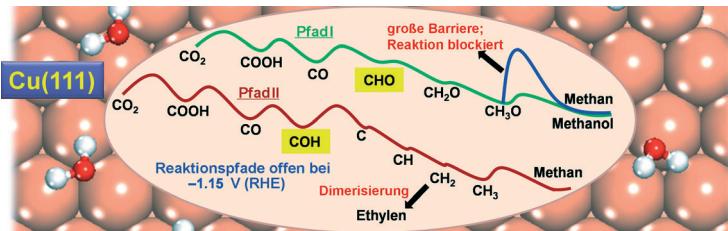
Y. I. Yanson, M. J. Rost\* 2514–2518

Structural Accelerating Effect of Chloride on Copper Electrodeposition

**Elektroreduktion**

X. W. Nie, M. R. Espi, 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



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.

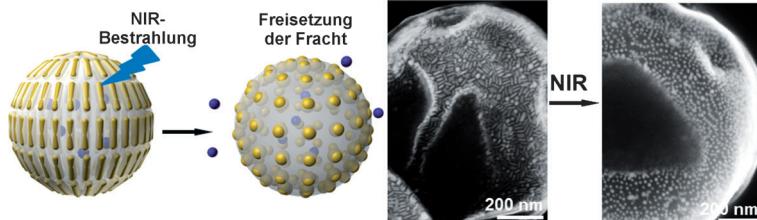
Methan wird durch Reduktion von CO zu COH gebildet (Pfad II), was zu CH<sub>x</sub>-Spezies führt, die Methan und Ethylen produzieren können, wie experimentell beobachtet wurde.

**Innen-Rücktitelbild**

**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

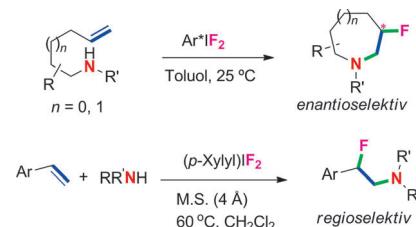
500 nm–2.0 µm große Riesenvesikel wurden in Abhängigkeit von den Flussgeschwindigkeiten erhalten. Solche Vesikel können hydrophile Spezies verkapseln und unter Nah-IR-Licht freisetzen.

**Asymmetrische Synthesen**

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

Regio- and Enantioselective Aminofluorination of Alkenes

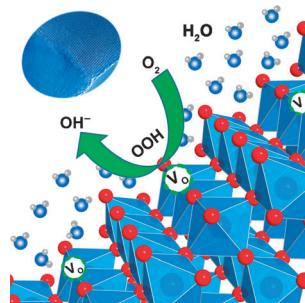
Enantio- und regioselektiv gelingt die intramolekulare enantioselektive Aminofluorierung nichtaktivierter Olefine mit einem chiralen Iod(III)-difluorid-Salz. Überdies wurde eine hoch regioselektive Aminofluorierung von Styrolen als Zugang zu 2-Fluor-2-phenylethanaminen entwickelt.



**Heterogene Katalyse**

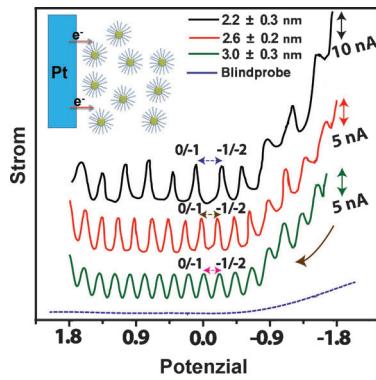
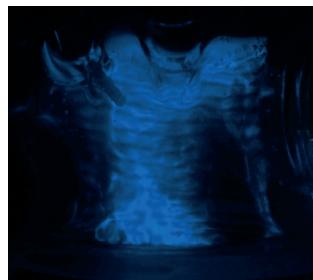
F. Cheng,\* T. Zhang, Y. Zhang, J. Du, X. Han, J. Chen\* **2534–2537**

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.

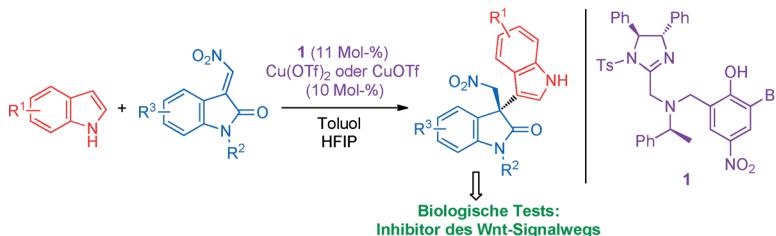


**Quantenpunkte:** Ein sequenzieller Ein-elektronen-Ladungsprozess von monodispersen Graphen-Quantenpunkten (GQDs), die in einer Dodecylamin-Hülle eingeschlossen sind, ermöglicht elektrische Kapazitäten im Attofarad-Bereich. Die durchschnittlichen, mit hochauflösender Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie 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).

## Sonolumineszenz

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

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



**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 Cu(OTf)2. Die biologische Aktivität der so erhaltenen chiralen 3,3'-Bisindole wurde in einem Inhibitionsassay des Wnt-Signalwegs bestätigt.

## Elektronentransfer

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

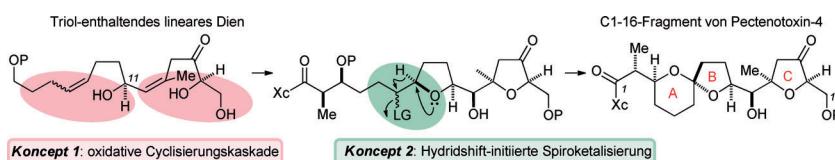
Electrochemical Resolution of Multiple Redox Events for Graphene Quantum Dots



## Heterocyclen

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; Xc = chirales Auxiliar). Die resultierende Reaktionssequenz wurde für die Synthese des C1-C16-Fragments des natürlich vorkommenden Antitumorwirkstoffs Pectenotoxin-4 genutzt.

## Spiroverbindungen

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

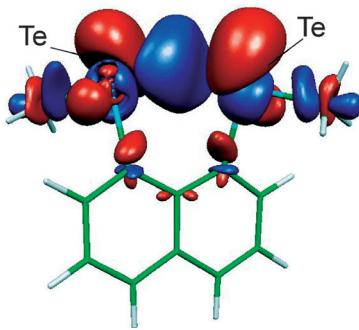
Interplay of Cascade Oxidative Cyclization and Hydride Shifts in the Synthesis of the ABC Spiroketal Ring System of Pectenotoxin-4



Spin-Spin-Kopplung

M. Bühl,\* F. R. Knight, A. Kříšková, 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

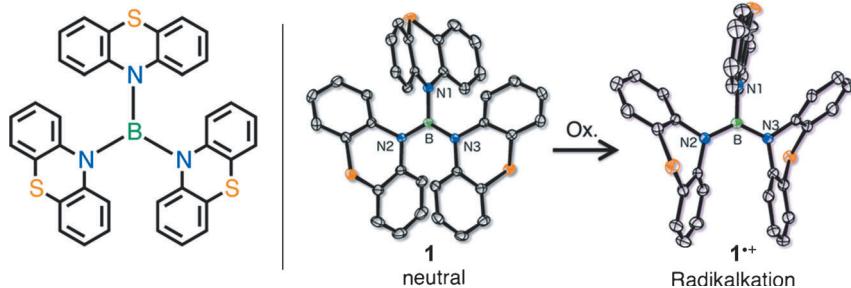


**Über die Bucht:** Die  $J(^{125}\text{Te}, ^{125}\text{Te})$ -Spin-Spin-Kopplung ist eine hochsensible Sonde für die elektronische und geometrische Struktur von 1,8-peri-substituierten Naphthalin-Tellur-Derivaten. Die Kopplung hängt mit der ansatzweisen Mehrzentrenbindung in diesen Systemen zusammen.

Redoxchemie

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

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



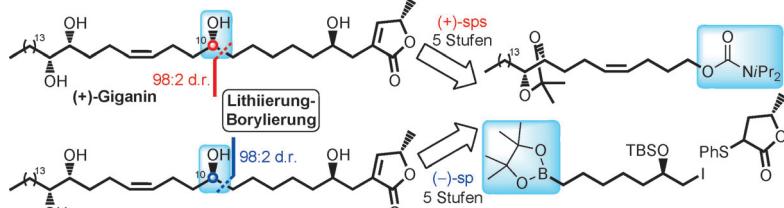
**Vergleich mit dem Radikal:** Das neutrale Tris(*N*-phenothiazinyl)boran **1** und sein Radikalkation **1<sup>+</sup>** wurden synthetisiert und bezüglich ihrer Molekülstrukturen und spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Der Radikalkation-Charakter

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  $\text{PTZ}^{+}$ -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



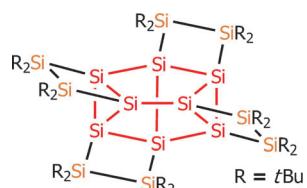
(+)-**Giganin** und sein nichtnatürliches Diastereomer (+)-C10-*epi*-Giganin wurden erstmalig über Synthesen mit 13 linearen Stufen in 7% bzw. 8% Ausbeute hergestellt (siehe Schema; (−)-sp = (−)-Spartein, (+)-sps = (+)-Spartein-

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

Organosiliciumchemie

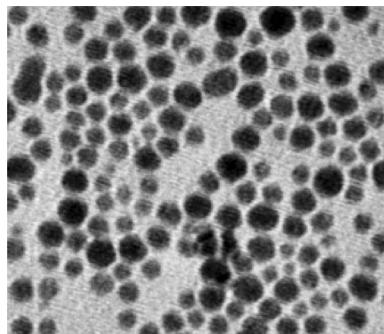
S. Ishida,\* K. Otsuka, Y. Toma, S. Kyushin\* 2567–2570

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-tetrasilanan (orange) fusioniert ist, wurde durch reduktive Tetramerisierung von Tetrachlorcyclotetrasilinan synthetisiert. Analytische und theoretische Studien belegen die einzigartigen strukturellen und elektronischen Eigenschaften dieses Organosiliciumclusters.

**Autokondensation** von Organoalkoxysiloxanen mit anschließendem Anionenaustausch ergibt supramolekulare, kern- und lösungsmittelfreie Organosiloxan-Nanofluide. Die hybride supramolekulare Flüssigkeit  $[C_{81}H_{156}NO_3(SiO_{2>x>3/2})]_y$  (siehe TEM-Bild; 200 nm Sehfeld) zeigt weiche, deformierbare Partikel und interpartikuläre Menisken.

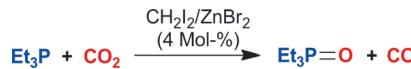


## Lösungsmittelfreie Nanofluide

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

Organosiloxane Supramolecular Liquids—Surface-Energy-Driven Phase Transitions

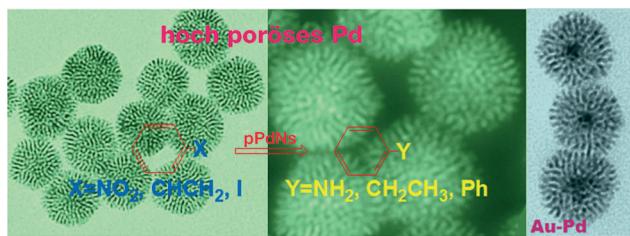
**'CO'ol gemacht:** Ein *in situ* erzeugter Katalysator aus einem Carbodiphosphoran und Zink(II) kann  $CO_2$  zu CO reduzieren. Diese Urmwandlung ist gekoppelt an die Oxidation eines Phosphans zum Phosphanoxid.



## Reaktionsmechanismen

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

Catalytic Reduction of  $CO_2$  to CO by Using Zinc(II) and In Situ Generated Carbodiphosphoranes



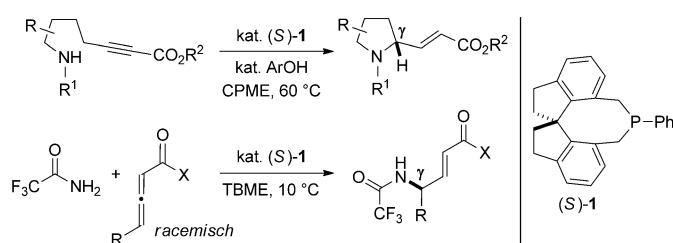
**Katalytische Kanäle:** Hoch poröse Palladiumnanostrukturen (pPdNs; siehe Bild) wurden unter milden Bedingungen hergestellt. Die Kombination aus großer Oberfläche, senkrechten Kanälen sowie zahlreichen Eck- und Kantenatomen ver-

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



## Enantioselektive Katalyse

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

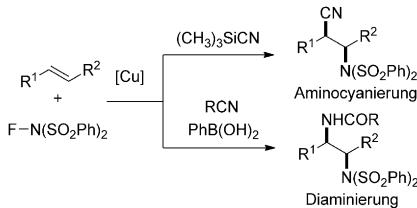
Catalytic Asymmetric C–N Bond Formation: Phosphine-Catalyzed Intra- and Intermolecular  $\gamma$ -Addition of Nitrogen Nucleophiles to Allenoates and Alkynoates

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

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

Synthesemethoden

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



**C-N-Bindungen** werden bei einer aminierenden Difunktionalisierung von Alkenen leicht über die Erzeugung stickstoffzentrierter Radikale aus *N*-Fluorbenzolsulfonimid eingeführt. Auf diesem Weg gelangen die kupferkatalysierte intermolekulare Aminocyanierung von Alkenen und die Diaminierung von Styrolen.

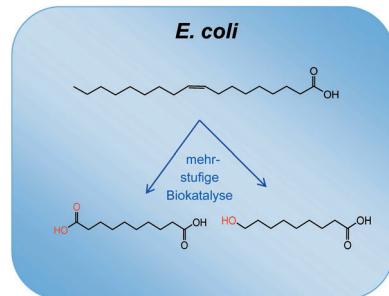
Copper-Catalyzed Intermolecular Aminocyanation and Diamination of Alkenes

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

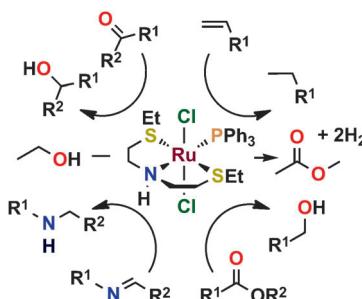
Eine mehrstufige Enzymkatalyse überführt erneuerbare Fettsäuren und pflanzliche Öle in langketige  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren und  $\omega$ -Hydroxycarbonsäuren. Sebacinsäure sowie  $\omega$ -Hydroxynonansäure und  $\omega$ -Hydroxytridec-11-ensäure werden ausgehend von Öl- und Ricinolsäure erzeugt.



Katalytische Hydrierung

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

Replacing Phosphorus with Sulfur for the Efficient Hydrogenation of Esters

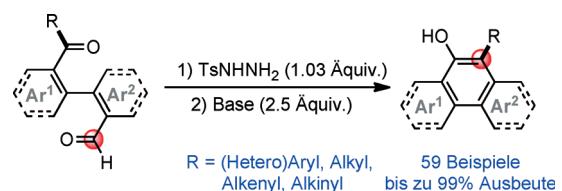


**S statt P:** Der leicht zugängliche und luftstabile Katalysator  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\{\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SEt})_2\}]$  mit einem Amino-Sulfid-Liganden überzeugt mit einer herausragenden Effizienz bei der Hydrierung vielfältiger Substrate mit  $\text{C}=\text{X}$ -Bindungen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

Synthesemethoden

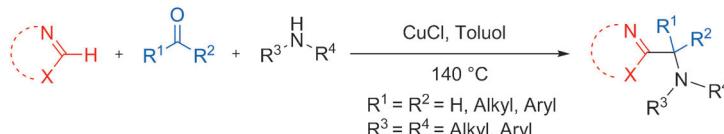
Y. Xia, P. Qu, Z. Liu, R. Ge, Q. Xiao,  
Y. Zhang, J. Wang\* **2603–2606**

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



Die unterschiedliche Reaktivität der zwei verschiedenen Carbonylgruppen in Substraten mit Keton- und Aldehyd-Funktionalität wurde für die Synthese von Phenanthrolen, Naphtholen und ihren Heteroatom-Analoga genutzt. Schlüssel dieser

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



**Dreierbande:** 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.

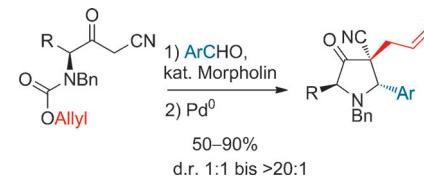
## C-H-Alkylierung

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



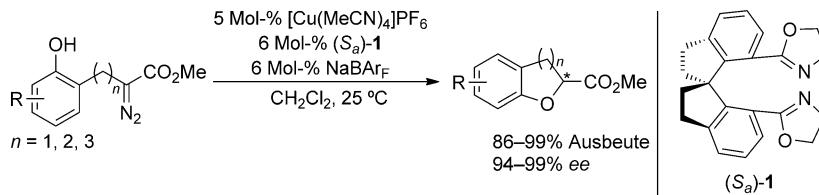
**Eine Palladium-katalysierte** formale 5-*endo*-trig-Heteroanellierung von Enonen, die *in situ* aus Aminosäure-abgeleiteten  $\beta$ -Ketonitrilen erzeugt wurden, wurde verwirklicht (siehe Schema; Alloc = Allylcarbamat). Die Reaktion umfasst einen Allylgruppentransfer von der Carbamat-Schutzgruppe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



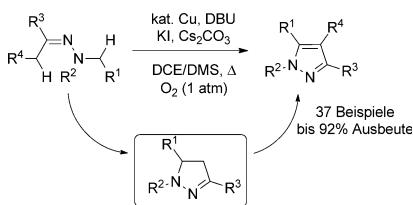
**Effizient:** Eine kupferkatalysierte enantioselektive intramolekulare Insertion von Carbenoiden in phenolische O-H-Bindungen wurde entwickelt. Die Methode wurde für die Synthese der Titelverbindungen in

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**

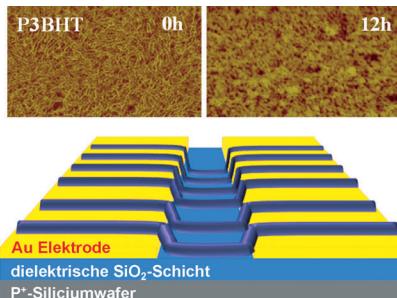
Copper-Catalyzed Aerobic Intramolecular Dehydrogenative Cyclization of N,N-Disubstituted Hydrazones through  $\text{C}_{\text{sp}}^3$ -H Functionalization





Konjugierte Polymere

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

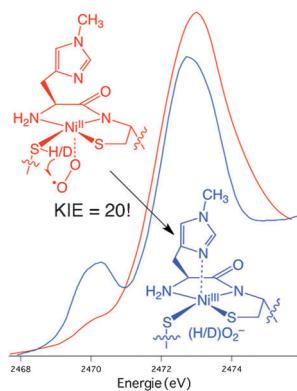


**Hoch geordnete mikroskopische Streifen** (dunkelblau im Schema) von konjugierten Homopolymeren oder Diblockcopolymern (P3BHT) entstehen selbstorganisiert durch kontrolliertes Verdampfen auf großen Bereichen eines modifizierten Siliciumsubstrats (siehe Schema). Die Kristallinität der P3BHT-Anordnungen wurde durch Behandlung mit Chloroformdampf 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

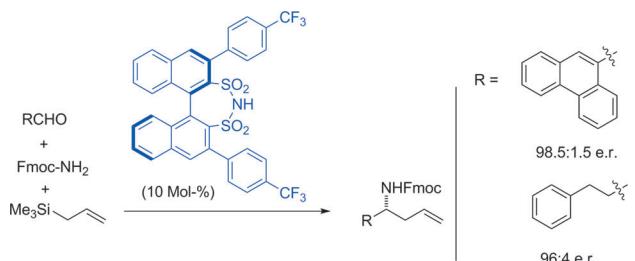
Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. nun schon im 125. Jahrgang! Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte 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 zinnoorganischen 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 elektrolytische Zerlegung, Trennung und mikroanalytische Untersuchung von Legierungen geschildert, daneben werden aber auch schon elektronenmikroskopische Aufnahmen von Metallcarbiden 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.



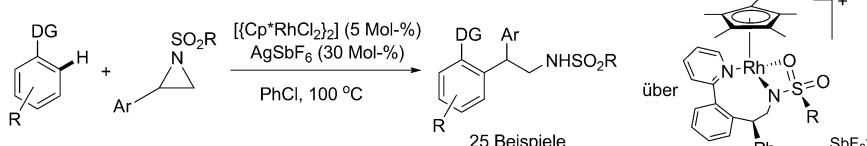
**Im Dreierpack:** Die erste direkte asymmetrische Dreikomponentenreaktion von Aldehyden, Carbamaten und Allyltrimethylsilan, die zu enantiomerenangereicherten Homallylaminen führt, wurde unter Verwendung eines neuen

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 Homallylic 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.

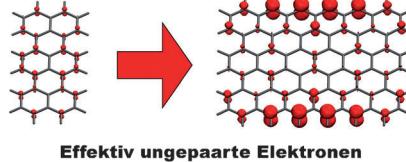
## C-H-Aktivierung

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 bei spiellose organokatalytische Kupplung

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

## Organokatalyse

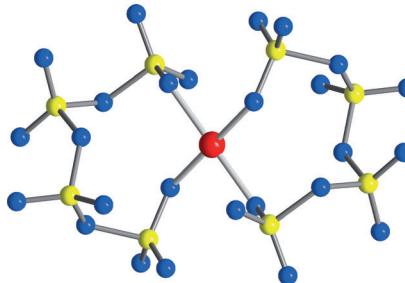
M. Schedler, D.-S. Wang, F. Glorius\* 2645 – 2649

NHC-katalysierte Hydroacylierung von Styrolen



Polysulfatliganden

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



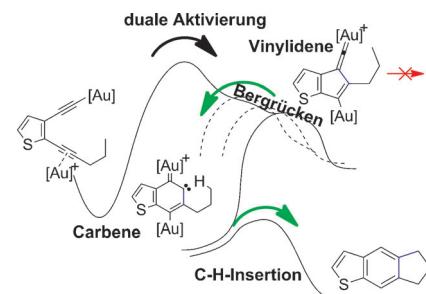
**Komplezierende Polysulfate:** Die erste Koordinationsverbindung mit Polysulfatliganden wurde unter drastischen Bedingungen bei der Reaktion von  $K_2[PdCl_4]$  mit  $SO_3$  erhalten. Die Verbindung  $K_2[Pd(S_4O_{13})_2]^{2-}$  zeigt ein  $Pd^{2+}$ -Ion in Koordination von zwei chelatisierenden Tetrasulfat-Anionen, 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:  $C(sp^3)$ -H-Aktivierung über Bifurkation – Vinyliden- versus Carbenreaktionswege

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

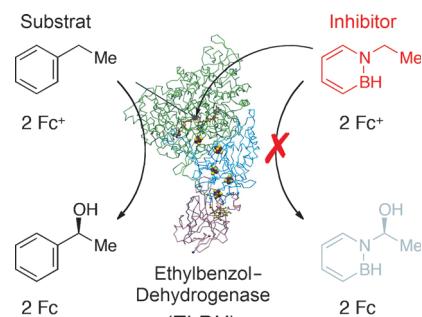


Bormimetika

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 Substratanaloge

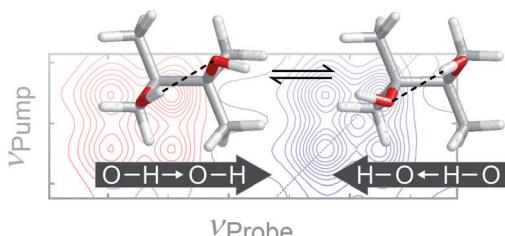
**Substratanaloga auf Abwegen!** BN/CC-Isosterie von Ethylbenzol führt zu *N*-Ethyl-1,2-azaborin und *B*-Ethyl-1,2-azaborin. Im Unterschied zu Ethylbenzol, dem Substrat für Ethylbenzol-Dehydrogenase (EbDH), erweisen sich *N*-Ethyl-1,2-azaborin und *B*-Ethyl-1,2-azaborin als starke Inhibitoren für EbDH.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



Zweidimensionale IR-Spektroskopie

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

Flip-Flop einer Wasserstoffbrücke durch einen Bjerrum'schen Defekt



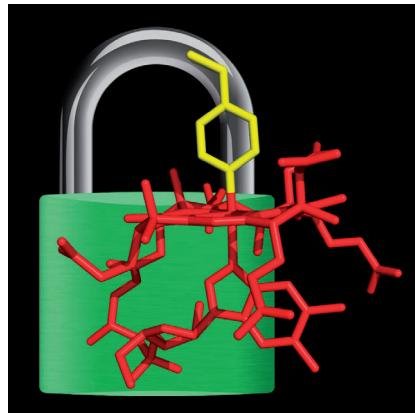
**Zweidimensionale Infrarotspektroskopie** mit Femtosekundenpulsen wurde angewendet, um die Dynamik der Umkehr einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zeitaufgelöst zu beobachten. Die H-Brü-

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>-Magel 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 Arylcobaltcorrinen 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).



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

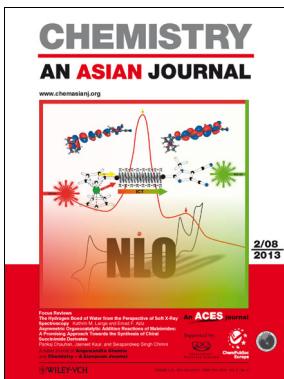


Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

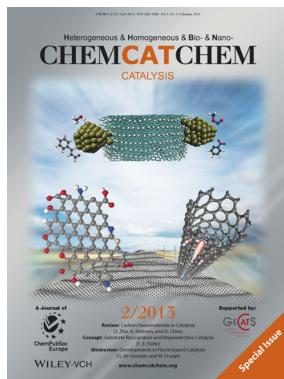


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

## Weitere Informationen zu:



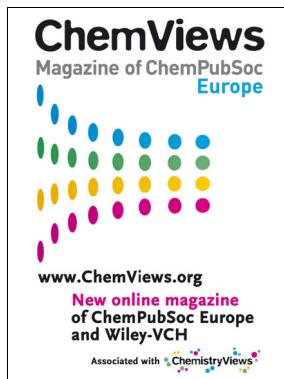
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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