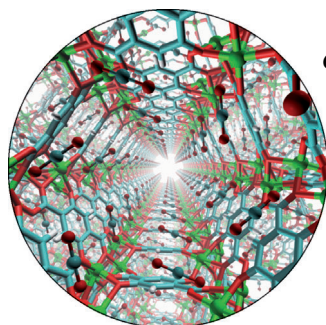
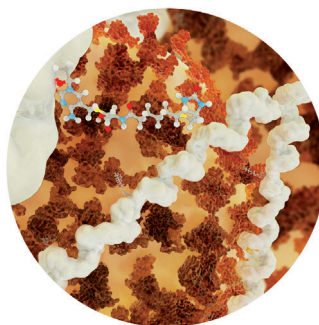




... aus den 1960er Jahren diente als Inspiration für den Entwurf neuer Kern-Schale-Fischer-Tropsch-Katalysatoren. Durch Optimierung der Abscheidung und des Schichtenwachstums gelang es G. Rothenberg et al. (siehe Zuschrift auf S. 4493 ff.), einheitliche kugelförmige Eisenoxidpartikel mit einer 1-nm-Cobaltschale herzustellen. Zusammen mit nanogroßen Aluminiumoxidpartikeln sind diese Katalysatoren bis 673 K stabil und liefern unter Fischer-Tropsch-Bedingungen gute Diesel-fractionen.

Epigenetische Modifikationen

Die kürzlich entdeckte epigenetische Modifikation 5-Hydroxymethylcytosin (5hmC) spielt möglicherweise bei der Stammzellendifferenzierung eine Rolle. In der Zuschrift auf S. 4446 ff. beschreiben H. Bayley et al. einen Nachweis von 5hmC in einzelnen DNA-Molekülen.



CO₂-Einfang

Die einfach zugänglichen Metallzentren in Metall-organischen Gerüsten wechselwirken stark mit CO₂, was bislang vor allem unter dem Aspekt Adsorptionseigenschaften diskutiert wurde. In der Zuschrift auf S. 4506 ff. beschreiben L.-C. Lin et al. nun die Dynamik der CO₂-Absorption.

Zintl-Anionen

In ihrer Zuschrift auf S. 4579 ff. liefern R. M. Gschwind, N. Korber und Mitarbeiter den NMR-spektroskopischen Nachweis für Sn₄⁴⁻ und Si₄⁴⁻ in flüssigem Ammoniak. Die Existenz dieser tetraedrischen Käfige aus Zinn- und Siliciumatomen ist demnach nicht auf Festkörperverbindungen mit elektropositiven Metallen beschränkt.



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.



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

4390 – 4392

Autoren-Profil



„Wenn ich kein Wissenschaftler wäre, wäre ich Archäologe.
Das Wichtigste, was ich von meinen Eltern gelernt habe, ist
Geduld und Bescheidenheit. ...“
Dies und mehr von und über Yasushi Morita finden Sie
auf Seite 4394.

Yasushi Morita _____ 4394

Nachrichten



C. G. Willson



J. M. J. Fréchet



T. Betley



G. A. Somorjai

Japan-Preis:
C. G. Willson und J. M. J. Fréchet ausge-
zeichnet _____ 4395

NAS Award for Initiatives in Research:
T. Betley _____ 4395

NAS Award in Chemical Sciences:
G. A. Somorjai _____ 4395

Bücher

Natural Products in Chemical Biology

Natanya Civjan

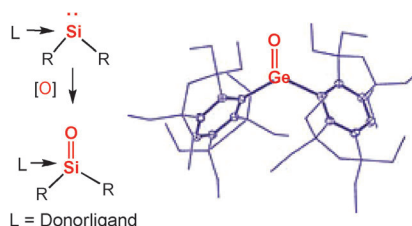
rezensiert von R. D. Süssmuth _____ 4375

Kurzaufsätze

„Schwere“ Ketone

Y. Xiong, S. Yao, M. Driess* **4398–4407**

Chemische Tricks zur Zähmung von Silanonen und ihren schweren Homologen mit E=O-Bindungen (E = Si–Pb): von schwer fassbaren Spezies zu isolierbaren Bausteinen



Das E und O: Die jüngsten Entwicklungen stabiler Verbindungen mit E=O-Bindungen (E = Si, Ge, Sn und Pb) werden vorgestellt. Die Bildung einer Serie von Silanonkomplexen und das erste „echte“ stabile Germanon sind die nennenswer-testen Entwicklungen im Bereich der schweren Ketonanaloga. Die strukturellen und spektroskopischen Daten dieser neuen Spezies sowie ihre Reaktivitäten haben das Wissen über die Chemie der schweren Ketone bereichert.

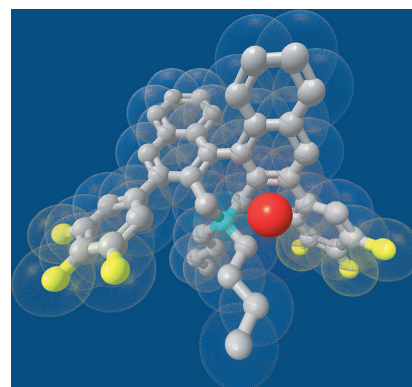
Aufsätze

Phasentransferkatalyse

S. Shirakawa, K. Maruoka* – **4408–4445**

Neue Entwicklungen bei asymmetrischen Phasentransferreaktionen

Die Vielseitigkeit der Anwendungen von asymmetrischen Phasentransferreaktionen belegt eine Zusammenfassung der Fortschritte auf diesem Gebiet in der Zeit von 2006 bis Mitte 2012. Die Reaktionen wurden zur Synthese von biologisch aktiven Naturstoffen und in der großtechnischen Herstellung von pharmazeutischen Wirkstoffen eingesetzt. Auch die konzeptionell neue Katalysatorplanung, das Reaktionssystem und der Reaktionsmodus werden vorgestellt.



Zuschriften



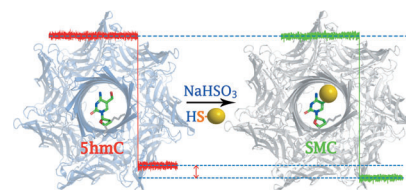
Epigenetische Marker

W. W. Li, L. Gong,
H. Bayley* – **4446–4451**

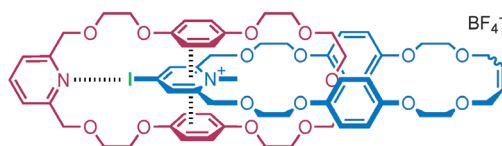


Single-Molecule Detection of 5-Hydroxymethylcytosine in DNA through Chemical Modification and Nanopore Analysis

Eine Methode zur Detektion einzelner 5-Hydroxymethylcytosin(5hmC)-Moleküle in DNA wurde entwickelt. Die selektive Thiolsubstitution in 5hmC (unter Bildung von SMC) durch Disulfit in einer einstufigen Reaktion (siehe Schema) ermöglicht den Einbau eines Peptids (gelbe Kugel) oder von Biotin in DNA. Einzelne modifizierte 5hmC-Basen können durch Protein-Nanoporen-Analyse entdeckt werden.



Frontispiz



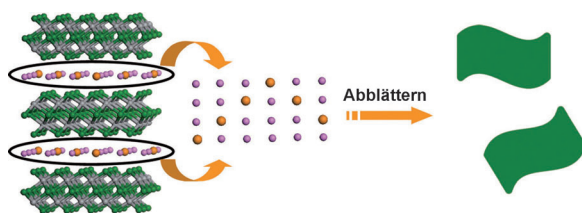
Pseudorotaxane wurden aus einem Halogenbrücken(XB)-Akzeptor (rot im Schema) und verschiedenen XB-Akzeptoren als lineare Komponenten hergestellt, wobei eine Halogenbrücke die Synthese

steuerte. Die Stärke der XB-kontrollierten Anordnung wurde in der Synthese eines [2]-Catenans ausgenutzt, die durch Ringschlussmetathese erfolgte.

Halogenbrücken

L. C. Gilday, T. Lang, A. Caballero,
P. J. Costa, V. Félix,
P. D. Beer* 4452 – 4456

A Catenane Assembled through a Single Charge-Assisted Halogen Bond



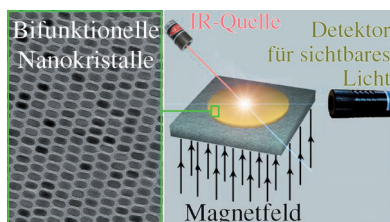
Zwischen den Schichten: Eine Abblättermethode auf Basis einer austauschbaren festen Lösung (siehe Bild) wurde zur Herstellung sehr dünner $\text{Ti}_3\text{Si}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{C}_2$ (TSAC)-Nanoblätter entwickelt (Ti grün, Si lila, Al gelb, C grau). Die

dadurch erhaltenen Nanoblätter verfügen über hervorragende thermische und mechanische Eigenschaften, und sie können in Polymerkompositen, etwa mit Poly(methylmethacrylat), als Füllstoffe eingesetzt werden.

Nanostrukturen

X. D. Zhang, J. G. Xu, H. Wang, J. J. Zhang,
H. B. Yan, B. C. Pan, J. F. Zhou,
Y. Xie* 4457 – 4461

Ultrathin Nanosheets of MAX Phases with Enhanced Thermal and Mechanical Properties in Polymeric Compositions: $\text{Ti}_3\text{Si}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{C}_2$



Nanokristallklar: Optisch-magnetische (OM) difunktionelle $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ -Nanokristalle, die lumineszierende Er^{3+} -Ionen und koordinierende magnetische Gd^{3+} -Ionen enthalten, wurden synthetisiert. Die Lumineszenz der Nanokristalle konnte über ein angelegtes Magnetfeld eingestellt werden (siehe Bild) – sowohl bei Raumtemperatur als auch bei sehr tiefen Temperaturen.

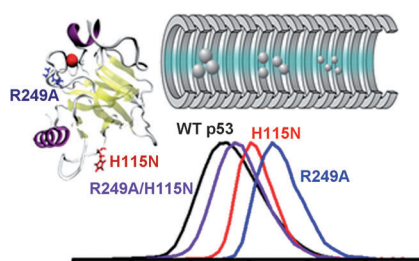
Difunktionelle Materialien

Y. Liu, D. Wang, J. Shi, Q. Peng,*
Y. Li* 4462 – 4465

Magnetic Tuning of Upconversion Luminescence in Lanthanide-Doped Bifunctional Nanocrystals



Konformative Flexibilität: Die DNA-Bindungsdomäne des Tumorsuppressorproteins p53 (siehe Bild) wird mithilfe von Ionenmobilitäts-Massenspektrometrie charakterisiert. Wildtyp-p53 und bekannte karzinogene Einzelpunktmutationen zeigen nach dem Transfer in das lösungsmittelfreie Umfeld eines Massenspektrometers verschiedene konformative Zustände.



Proteinstrukturen

E. Jurneczko, F. Cruickshank, M. Porrini,
D. J. Clarke, I. D. G. Campuzano,
M. Morris, P. V. Nikolova,
P. E. Barran* 4466 – 4470

Probing the Conformational Diversity of Cancer-Associated Mutations in p53 with Ion-Mobility Mass Spectrometry



Providing a healthy mix

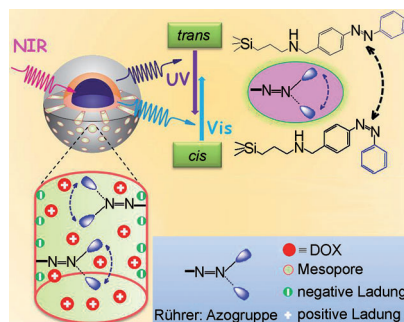


www.angewandte.com

Angewandte
125 YEARS **Chemie**
GDCh
A Journal of Gesellschaft Deutscher Chemiker

Lichtvermittelte Wirkstoff-Freisetzung:

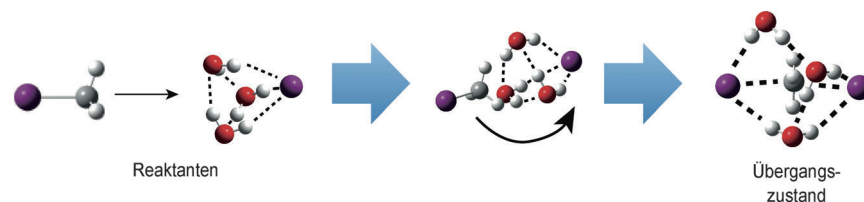
Quarzbeschichtete Nanopartikel mit Azobenzol-modifizierten Mesoporen wurden synthetisiert. Die Azobenzol-Moleküle ermöglichen die Freisetzung des Tumorthapeutikums Doxorubicin (Dox) aus dem Porennetzwerk der äußeren mesoporenen Quarzschicht durch Bestrahlung mit Nahinfrarot(NIR)-Laserlicht. Die Freisetzung wird durch die *trans-cis*-Isomerisierung der Azobenzolmoleküle gesteuert (siehe Bild).



Wirkstofftransport

J. N. Liu, W. B. Bu,* L. M. Pan,
J. L. Shi* 4471 – 4475

NIR-Triggered Anticancer Drug Delivery
by Upconverting Nanoparticles with
Integrated Azobenzene-Modified
Mesoporous Silica



Wasser funkt dazwischen: Hydratisierte $I^-(CH_3I)$ -Komplexe, $I^-(CH_3I)(H_2O)_{1-3}$, wurden durch IR-Photodissoziationsspektroskopie untersucht, um die Zwischenstufen der S_N2 -Reaktion $I^- + CH_3I \rightarrow ICH_3 + I^-$ unter hydratisierten

Bedingungen zu identifizieren. Aus den Strukturen und Energetiken der Komplexe kann gefolgert werden, dass ein oder zwei H_2O -Moleküle genügen, um diese S_N2 -Reaktion wirksam zu unterdrücken.

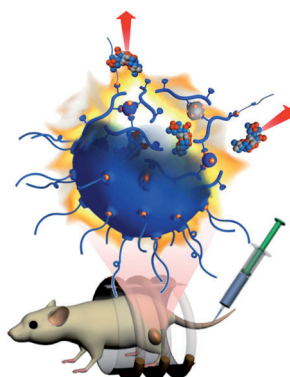
Lösungsmittelleffekte

K. Doi, E. Togano, S. S. Xantheas,
R. Nakanishi, T. Nagata, T. Ebata,
Y. Inokuchi* 4476 – 4479

Microhydration Effects on the
Intermediates of the S_N2 Reaction of
Iodide Anion with Methyl Iodide



Wirkstoff-Freisetzung auf Abruf: Thermo-magnetisch responsive supramolekulare Nanopartikel mit einem eingekapselten Wirkstoff wurden für die In-Vivo-Wirkstoff-Freisetzung auf Abruf entwickelt. Durch ein magnetisches Feld werden die Partikel aufgeheizt, was die Freisetzung des Wirkstoffs einleitet. Eine plötzlich freigesetzte Wirkstoffkonzentration kann in vivo zu einem Tumor gelangen und verbessert somit das Therapieergebnis.



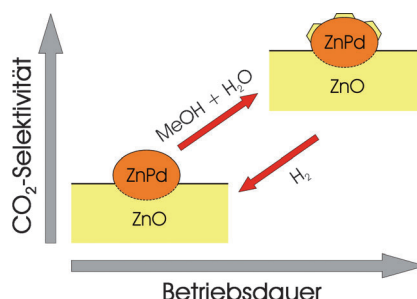
Wirkstofftransport

J.-H. Lee, K.-J. Chen, S.-H. Noh,
M. A. Garcia, H. Wang, W.-Y. Lin, H. Jeong,
B. J. Kong, D. B. Stout, J. Cheon,*
H.-R. Tseng* 4480 – 4484

On-Demand Drug Release System for
In Vivo Cancer Treatment through Self-
Assembled Magnetic Nanoparticles



Gemeinsam stark: Direkt nach ihrer Reduktion bei hohen Temperaturen zeigen ZnPd/ZnO-Katalysatoren keine nennenswerte CO_2 -Selektivität in der Methanol-Dampfreformierung. Eine hohe CO_2 -Selektivität wird erst erzielt, nachdem sich unter Prozessbedingungen langsam ZnO-Inseln auf der Oberfläche der ZnPd-Nanopartikel gebildet haben, wodurch eine hoch synergistische Grenzfläche entsteht.



Methanol-Dampfreformierung

M. Friedrich, S. Penner, M. Heggen,
M. Armbrüster* 4485 – 4488

High CO_2 Selectivity in Methanol Steam
Reforming through ZnPd/ZnO Teamwork



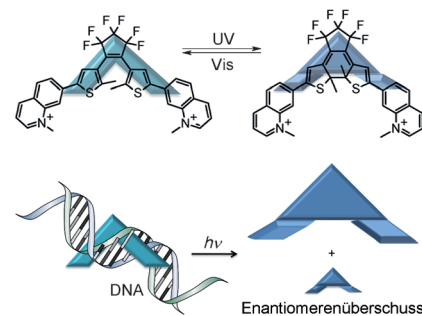
Supramolekulare Chemie

T. C. S. Pace, V. Müller, S. Li, P. Lincoln,
J. Andréasson* — 4489 – 4492



Enantioselective Cyclization of
Photochromic Dithienylethenes Bound to
DNA

Chirales Gerüst: Enantioselectivität
resultiert, wenn ein photochromes
Dithienylethen in Gegenwart von DNA
durch photochemische Cyclisierung
isomerisiert wird (siehe Schema).



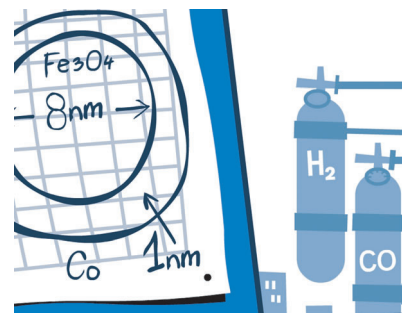
Kern-Schale-Katalysatoren

V. R. Calderone, N. R. Shiju,
D. Curulla-Ferré, S. Chambrey,
A. Khodakov, A. Rose, J. Thiessen, A. Jess,
G. Rothenberg* — 4493 – 4497



De Novo Design of Nanostructured Iron-
Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts

Audiokassetten sind der Schlüssel zu
einer verbesserten Fischer-Tropsch-Kata-
lyse, denn schon im Zusammenhang mit
deren Magnetbändern wurde die Herstel-
lung von Partikeln aus billigen Eisenoxid-
Kernen mit sehr dünnen Cobalt-Schalen
(siehe Bild) optimiert. Diese Partikel sind
ausgezeichnete Fischer-Tropsch-Katalysa-
toren für die Herstellung guter Diesel-
Fraktionen und leicht im großen Maßstab
zugänglich.



Titelbild

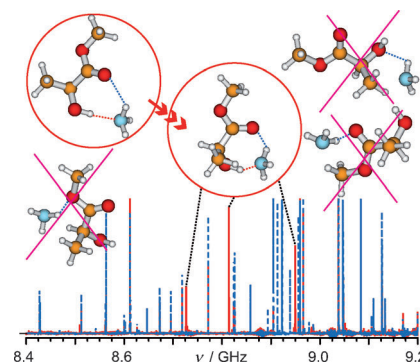
Molekulare Erkennung

J. Thomas, O. Sukhorukov, W. Jäger,
Y. Xu* — 4498 – 4501



Chirped-Pulse and Cavity-Based Fourier
Transform Microwave Spectra of the
Methyl Lactate...Ammonia Adduct

Interne Rotationen: Mit einem Resonator-
basierten und einem breitbandigen
Mikrowellenspektrometer, das frequenz-
modulierte Pulse verwendet, wurde das
Gleichgewicht zwischen intra- und inter-
molekularen Wasserstoffbrücken im
Methylactat-NH₃-Addukt untersucht
(siehe Bild). Das Addukt ist ein Prototyp
für ein Schlüssel-Schloss-System, das aus
einem Schloss mit zwei Kreiseln und
einem Schlüssel, der ebenfalls ein Kreisel
ist, besteht.



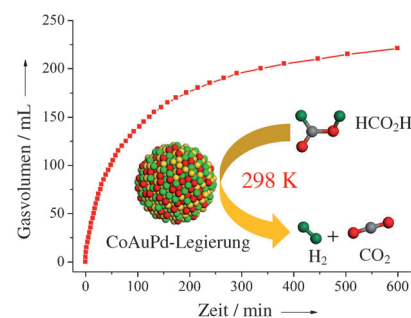
Wasserstoffspeicherung

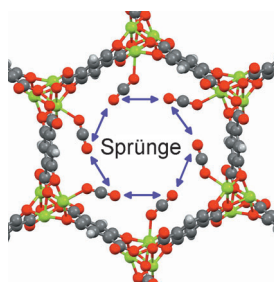
Z.-L. Wang, J.-M. Yan,* Y. Ping,
H.-L. Wang, W.-T. Zheng,
Q. Jiang* — 4502 – 4505



An Efficient CoAuPd/C Catalyst for
Hydrogen Generation from Formic Acid at
Room Temperature

Weniger edel: Co_{0.30}Au_{0.35}Pd_{0.35} auf Koh-
lenstoff ist ein stabiler, kostengünstiger
und hocheffizienter Katalysator für die
CO-freie Wasserstoffherzeugung durch
Dehydrierung von Ameisensäure bei
Raumtemperatur (siehe Bild). Dieses
Verfahren wird die Anwendung von Amei-
sensäure als Wasserstoffspeicher für
Brennstoffzellen vorantreiben.





Hüpfspiele: Metall-organische Gerüste wie Mg-MOF-74 enthalten einfach zugängliche Metallzentren, die stark mit CO₂ wechselwirken. Molekülsimulationen liefern detaillierte CO₂-Dynamiken (Sprünge zwischen Metallzentren und lokalisierte Fluktuationen), mit denen die experimentell erhaltenen Anisotropiemuster der ¹³C-NMR-Verschiebungen genau erklärt werden können.

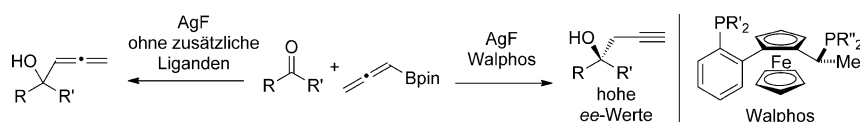
CO₂-Dynamik

L.-C. Lin,* J. Kim, X. Kong, E. Scott, T. M. McDonald, J. R. Long, J. A. Reimer, B. Smit _____ 4506–4509

Understanding CO₂ Dynamics in Metal–Organic Frameworks with Open Metal Sites



Innen-Rücktitelbild



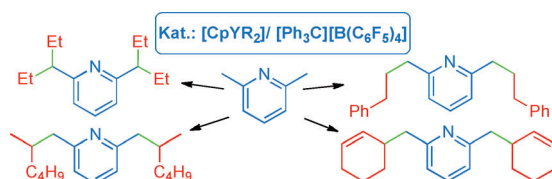
Bestimmte Silberkomplexe katalysieren selektiv entweder die Allenylierung oder asymmetrische Propargylierung von Ketonen. Ohne Ligand entstehen Allenylalkohole als Hauptprodukte, der Zusatz des Liganden Walphos-8 ergibt enantio-

merenangereicherte Homopropargylalkohole. Die Methode kann auf die Umwandlung von prochiralen Diarylketonen in enantiomerenangereicherte tertiäre Diarylalkohole angewendet werden.

Asymmetrische Katalyse

B. L. Kohn, N. Ichiishi, E. R. Jarvo* _____ 4510–4513

Silver-Catalyzed Allenylation and Enantioselective Propargylation Reactions of Ketones



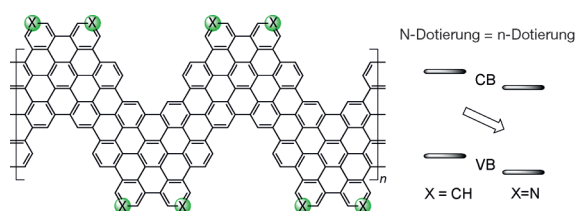
Kationische Alkylttrium-Halbsandwichkomplexe katalysieren die *ortho*-selektive Addition benzylicher C-H-Bindungen von Dialkylpyridinen an eine Reihe von Olefinen wie Ethylen, 1-Hexen, Styrole und 1,3-konjugierte Diene, bei der neue alkylierte

und allylierte Pyridine erhalten werden (siehe Schema; Cp = C₅Me₅). Eine kationische Picolylttrium-Halbsandwichspezies wie [CpY(2-CH₂-6-CH₃C₅H₃N)]⁺ wurde als entscheidende aktive Spezies bestätigt.

C-H-Alkylierung

B.-T. Guan, B. Wang, M. Nishiura, Z. Hou* _____ 4514–4517

Yttrium-Catalyzed Addition of Benzylic C–H Bonds of Alkyl Pyridines to Olefins



Eine Frage der Dotierung: Graphen-Nanobänder (GNRs) wurden auf einer Oberfläche in einer Bottom-up-Synthese hergestellt und selektiv an den Ecken durch Einführen von Stickstoffatomen in den Vorstufen dotiert. Während die

Bandlückengröße von 2.8 eV durch die N-Substitution beinahe unverändert bleibt, wird eine lineare Verschiebung der Bandstruktur beobachtet, die einer n-Dotierung entspricht (siehe Bild; CB = Leitungsband, VB = Valenzband).

Kohlenstoffmaterialien

C. Bronner,* S. Stremlau, M. Gille, F. Brauße, A. Haase, S. Hecht,* P. Tegeder* _____ 4518–4521

Aligning the Band Gap of Graphene Nanoribbons by Monomer Doping

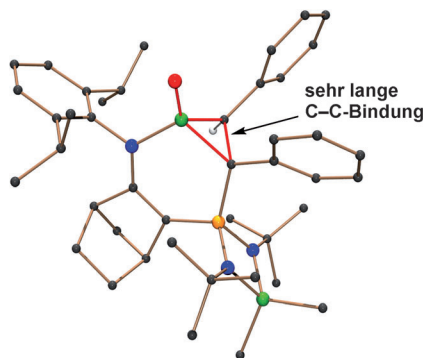


Kleinringssysteme

R. Rodriguez, T. Troadec, D. Gau,
N. Saffon-Merceron, D. Hashizume,
K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos,
A. Baceiredo,* T. Kato* — 4522–4526



Synthesis of a Donor-Stabilized
Silacyclopropan-1-one



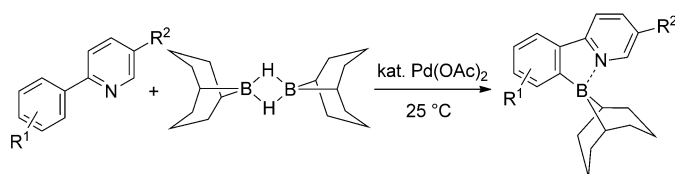
Triangelspiel: Ein Silacyclopropan-1-on (siehe Struktur; rot O, blau N, grün Si, gelb P) wurde durch intramolekulare Koordination an eine Lewis-Base stabilisiert. Die Verbindung, die eine beträchtlich verlängerte endocyclische C-C- σ -Bindung enthält, bleibt hoch reaktiv und ging eine beispiellose Silanon-Silenol-Umlagerung unter milden Bedingungen ein.

Borylierungen

Y. Kuninobu,* T. Iwanaga, T. Omura,
K. Takai* — 4527–4530



Palladium-Catalyzed *ortho*-Selective C–H
Borylation of 2-Phenylpyridine and Its
Derivatives at Room Temperature



B statt H: Die Titelreaktion gelingt durch Behandlung von 2-Phenylpyridin oder seinen Derivaten mit 9-Borabicyclo-[3.3.1]nonan in Gegenwart eines Palladiumkatalysators schon bei Raumtemperatur. Bei höheren Temperaturen kann

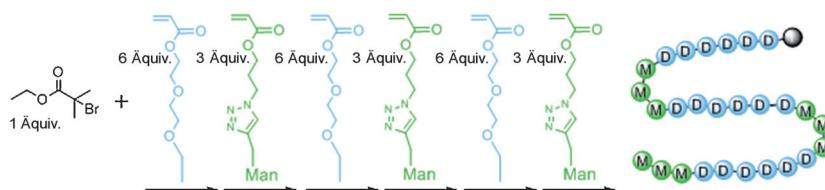
sogar auf den Palladiumkatalysator verzichtet werden. Die Regioselektivität wird jeweils durch eine Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen Bor- und Stickstoffatom gesteuert.

Glykopolymere

Q. Zhang, J. Collins, A. Anastasaki,
R. Wallis, D. A. Mitchell, C. R. Becer,
D. M. Haddleton* — 4531–4535



Sequence-Controlled Multi-Block
Glycopolymers to Inhibit DC-SIGN-gp120
Binding



Bildet eine Kette! Vielblock-Glykopolymere aus Monomeren mit Mannose- (M, siehe Schema), Glucose- und Diethylen-glycolethylether (D)-Substituenten wurden mit kontrollierten Sequenzen syntheti-

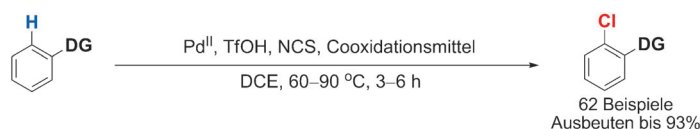
siert. Die hoch monodispersen Glykopolymere wurden auf die Bindung und Inhibition von DC-SIGN, einem für die HIV-Infektion bedeutsamen Protein, hin getestet.

C-H-Aktivierung

X. Sun, G. Shan, Y. Sun,
Y. Rao* — 4536–4540



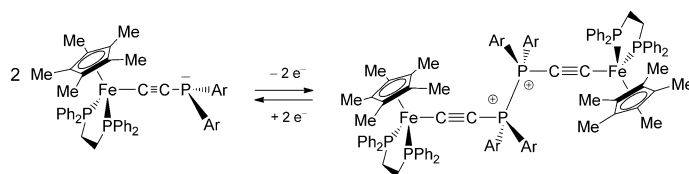
Regio- and Chemoselective C–H
Chlorination/Bromination of Electron-
Deficient Arenes by Weak Coordination
and Study of Relative Directing-Group
Abilities



Wirkung als dirigierende Gruppe (DG):
NHAc > CONHR > COR > SO₂NHR > CO₂Et, CONR'R", SO₂NR'R"

Alles ist relativ: Die effiziente Pd^{II}-katalysierte Titelreaktion ermöglicht die Synthese eines breiten Spektrums von Arylchloriden in hohen Ausbeuten bei

guter Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen. In diesem Zusammenhang wurde auch die Wirkung von verschiedenen dirigierenden Gruppen verglichen.



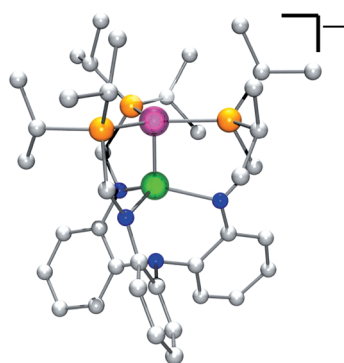
Phosphor verbindet: Dimere Eisen(II)-Diphosphoniumbis(alkinyl)-Komplexe entstehen bei der Oxidation entsprechen der Eisen(II)-Alkynylphosphan-Komplexe. Die Strukturen der metallorganischen Diphosphoniumsalze und ihrer monome-

ren Vorstufen wurden durch Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt. Die P-P-Bindung kann durch eine Zweielektronenreduktion unter Rückbildung der Monomere gespalten werden.

Alkynylphosphan-Komplexe

A. Tohmé, G. Grelaud, G. Argouarch, T. Roisnel, S. Labouille, D. Carmichael,* F. Paul* — 4541 – 4544

Redox-Induced Reversible P–P Bond Formation to Generate an Organometallic $\sigma^4\lambda^4$ -1,2-Biphosphane Dication



In engem Kontakt: Die ersten Beispiele von M–M-Mehrfachbindungen zwischen unterschiedlichen Übergangsmetallen der ersten Reihe werden vorgestellt (siehe Bild; Fe magenta, Cr grün, P gelb, N blau). Die Bindung wurde durch Röntgenkristallographie, spektroskopische Methoden und Rechnungen analysiert. Die Komplexe zeigen sehr kurze Fe–Cr-Bindungen ($< 2 \text{ \AA}$; hoch delokalisierte σ - und π -Beiträge) sowie ungewöhnlich große Quadrupol-Aufspaltungen.

Heterometallkomplexe

P. A. Rudd, S. Liu, N. Planas, E. Bill, L. Gagliardi,* C. C. Lu* — 4545 – 4548

Multiple Metal–Metal Bonds in Iron–Chromium Complexes



Nimm Nickel: In der Titelreaktion, die vermutlich nach einem radikalischen Mechanismus verläuft, konnten substituierte Arylboronsäuren mit den

$C(sp^3)$ -H-Bindungen einfacher Ether gekuppelt werden. Die Methode liefert die α -arylierten Ether als Produkte. FG = funktionelle Gruppe.

C–H-Funktionalisierung

D. Liu, C. Liu, H. Li, A. Lei* — 4549 – 4552

Direct Functionalization of Tetrahydrofuran and 1,4-Dioxane: Nickel-Catalyzed Oxidative $C(sp^3)$ –H Arylation



Heißes Pärchen: Eine kupfervermittelte Biarylkupplung verknüpft Benzoesäurederivate und 1,3-Azole ohne Einsatz von Edelmetallen. Entscheidend dafür ist die Einführung einer amidverknüpften zwei-

zähligen koordinierenden Gruppe, die unter Bildung einer Esterfunktion nach dem Kupplungsschritt wieder entfernt werden kann.

Synthesemethoden

M. Nishino, K. Hirano,* T. Satoh, M. Miura* — 4553 – 4557

Copper-Mediated C–H/C–H Biaryl Coupling of Benzoic Acid Derivatives and 1,3-Azoles



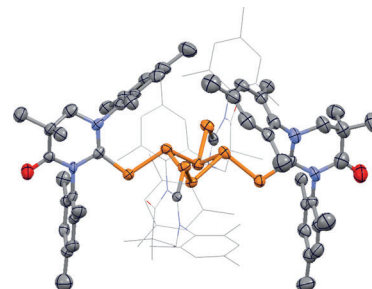
Phosphorcluster

C. L. Dorsey, B. M. Squires,
T. W. Hudnall* 4558–4561



Isolation of a Neutral P_8 Cluster by [2+2]
Cycloaddition of a Diphosphene
Facilitated by Carbene Activation of White
Phosphorus

Paarbildung: Carbene mit Carbonylgruppen aktivieren weißen Phosphor sehr effektiv und liefern so carbenstabilisierte P_4 - und P_8 -Cluster. Mechanistische Belege sprechen dafür, dass der P_8 -Cluster (siehe Röntgenbeugungsstruktur: C grau, P gelb, N blau, O rot) das Ergebnis der [2+2]-Cycloaddition einer intermediären Diphosphenspezies ist.



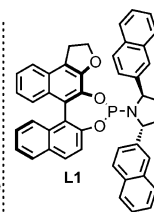
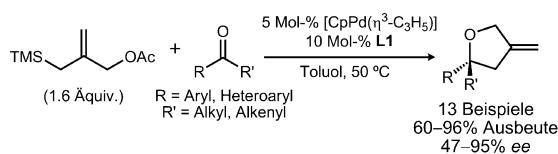
Innentitelbild

Asymmetrische Katalyse

B. M. Trost,* D. A. Bringley . 4562–4565



Enantioselective Synthesis of
2,2-Disubstituted Tetrahydrofurans:
Palladium-Catalyzed [3+2] Cycloadditions
of Trimethylenemethane with Ketones



O-Ringe: Die Cycloaddition von Trimethylenmethan an Arylketone liefert die Titelverbindungen in bis zu 96 % Ausbeute und 95 % *ee*. Der palladiumkatalysierte Prozess nutzt den Liganden **L1** mit

einem stereogenen Phosphorzentrum, wobei nur eines der Epimere bezüglich dieses Phosphorzentrums den aktiven Katalysator ergibt. Cp = Cyclopentadien, TMS = Trimethylsilyl.

DOI: 10.1002/ange.201301921

Vor 100 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.“

Mit dem Wunsch, noch lange erfolgreich wirken zu können, endet der Text, mit dem G. Fresenius Professor Alexander Classen, der als Pionier der analytischen Elektrolyse in Aachen tätig war, zum 70. Geburtstag gratulierte. Dieser Wunsch erfüllte sich, und so konnte Alexander Classen 1923 noch zum Ehrendoktor und 1933 zum Ehrensenator der RWTH Aachen ernannt werden.

Phosphor stört in Eisen und Stahl, und darum war und ist die Bestimmung des Phosphorgehalts dieser Stoffe eine wichtige Aufgabe. P. Artmann vergleicht auf immerhin fünf Seiten die unterschiedlichen Analysenmethoden und er-

klärt, eine experimentelle Kritik an den genannten Methoden anstellen und darüber später berichten zu wollen.

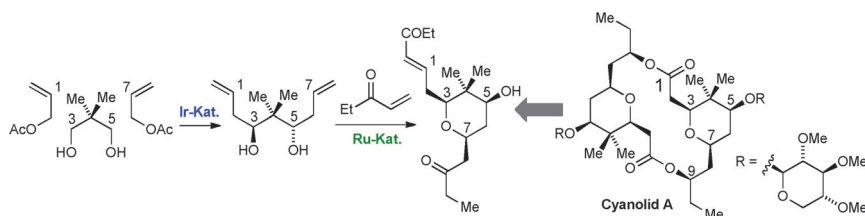
[Lesen Sie mehr in Heft 29/1913](#)

Den Fortschritten in der anorganischen Großindustrie im Jahr 1912 ist der 19-seitige Hauptbeitrag von H. von Kélen aus Leverkusen gewidmet. Daran schließt sich ein Text von H. Winkelmann über die Vermeidung von Rauchschäden durch eine neuartige Schornsteinkonstruktion an. Offenbar war also auch schon damals das Problem der

Umweltbelastung durch Rauchgase, vor allem ihre sauren Bestandteile, bekannt. Ein modifiziertes Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung von Ammoniak, bei dem Borsäure zum Abfangen eingesetzt wird, stellte L. W. Winkler vor.

Im wirtschaftlich-gewerblichen Teil wurde mit auch heute noch nachvollziehbaren Argumenten vor den negativen Folgen von Kartellbildungen für den Erfindungsgeist gewarnt.

[Lesen Sie mehr in Heft 31/1913](#)



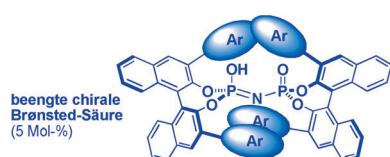
Keine Schutzgruppen: Eine Synthese des C₂-symmetrischen Makrodiolids Cyanolide A in sechs Stufen ausgehend von Neopentylglycol und Allylacetat beruht auf einer Iridiumkatalysierten doppelten asymmetrischen Allylierung und einer

Tandemreaktion aus Kreuzmetathese und Oxa-Michael-Cyclisierung zur Bildung des substituierten Pyranrings. Die Synthese gelang ohne Einsatz von Schutzgruppen, chiralen Auxiliaren und zuvor metallierten Kohlenstoffnucleophilen.

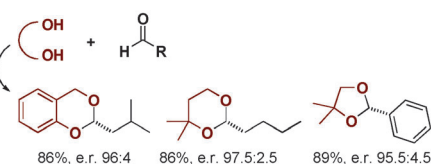
Naturstoffsynthese

A. R. Waldeck,
M. J. Krische* 4566–4569

Total Synthesis of Cyanolide A in the Absence of Protecting Groups, Chiral Auxiliaries, or Premetalated Carbon Nucleophiles



Beengte Verhältnisse: Eine asymmetrische Version der säurekatalysierten Acetalisierung von Aldehyden wird vorgestellt. Ein neues Mitglied der beengten chiralen Brønsted-Säuren zeigte eine

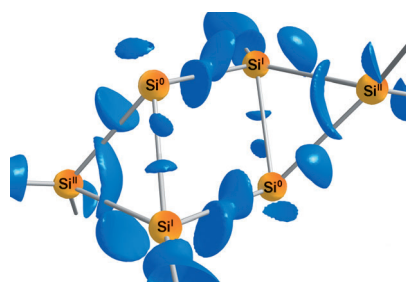


deutlich bessere Leistungsfähigkeit als bisher bekannte Katalysatoren und ergab cyclische Acetale mit ausgezeichneter Enantioselektivität (siehe Schema; Ar = 2-*i*Pr-5-MeC₆H₃).

Acetale

J. H. Kim, I. Čorić, S. Vellalath,
B. List* 4570–4573

Die katalytische asymmetrische Acetalisierung

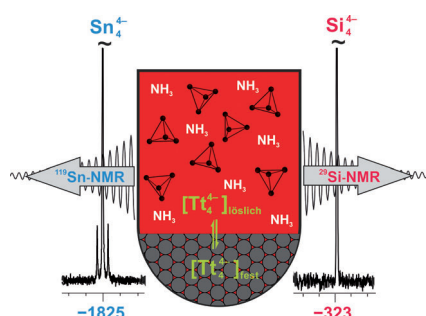


Die Aromatizität im Ring- und Käfig-Isomer eines Hexasilabenzol-Derivats wurde anhand von experimentellen Elektronendichtebestimmungen untersucht. Die topologische Analyse und die Valenzschalenladungskonzentrationen verdeutlichen den Grad der Delokalisation in den unterschiedlichen Bindungen. Im Ring-Isomer konnte eine transannuläre Si⁰-Si¹-Bindung bestätigt werden. Eine Si⁰-Si⁰-Bindung der Brückenkopf-atome der Sila-propellaneinheit im Käfig-Isomer wurde nicht gefunden.

Hexasilabenzol

D. Kratzert, D. Leusser, J. J. Holstein,
B. Dittrich, K. Abersfelder,
D. Scheschke, D. Stalke* 4574–4578

Experimentelle Elektronendichtestudie zweier Hexasilabenzol-Isomere



Gefunden! Die Existenz der prototypischen Zintl-Ionen Tt₄⁴⁻ (Tt = Tetrel), die isoelektronisch zum P₄-Molekül sind, war bisher auf die feste Phase begrenzt. Erst vor kurzem ergaben sich Indizienbeweise für eine Lösungsschemie in flüssigem Ammoniak. Nun ist es erstmals gelungen, die gelösten Anionen direkt spektroskopisch zu beobachten. Im Fall von Si₄⁴⁻ handelt es sich um die überhaupt erste Beobachtung eines homoatomaren Silicids in Lösung.

Hauptgruppenchemie

M. Neumeier, F. Fendt, S. Gärtner,
C. Koch, T. Gärtner, N. Korber,*
R. M. Gschwind* 4579–4582

NMR-spektroskopische Detektion der schwer zu fassenden hochgeladenen Zintl-Ionen Si₄⁴⁻ und Sn₄⁴⁻ in flüssigem Ammoniak



Rücktitelbild

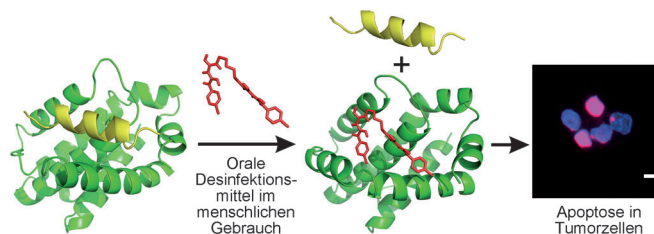


Protein-Protein-Wechselwirkungen

M. Gräber, M. Hell, C. Gröst, A. Friberg,
B. Sperl, M. Sattler, T. Berg* 4583 – 4588



Orale Desinfektionsmittel inhibieren Protein-Protein-Wechselwirkungen des antiapoptotischen Proteins Bcl-x_L und induzieren Apoptose in humanen oralen Tumorzellen



Chlorhexidin und Alexidin sind seit langem im menschlichen Gebrauch als orale Desinfektionsmittel. Beide Verbindungen inhibieren aber auch die Protein-Protein-Wechselwirkungen des antiapoptotischen Proteins Bcl-x_L bei physiologisch relevanten Konzentrationen und induzie-

ren Apoptose in einer Reihe von Tumorzelllinien der Zunge und des Rachens. Die Inhibition von Protein-Protein-Wechselwirkungen ist ein potenzieller Wirkmechanismus bereits zugelassener Wirkstoffe.



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).

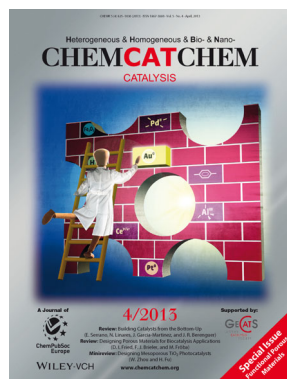


Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).

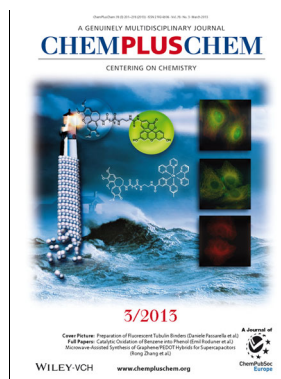
Weitere Informationen zu:



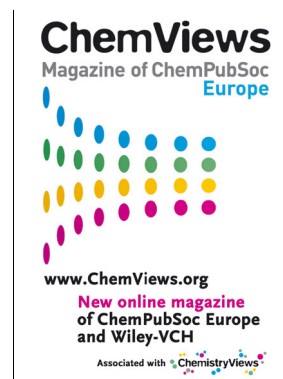
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org