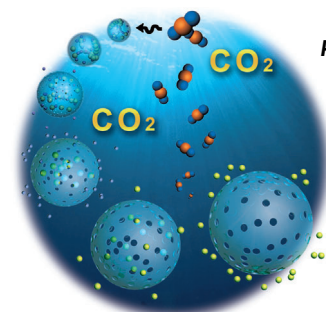
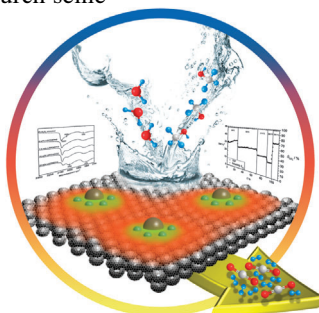




... hat eine asymmetrische, T-förmige Gleichgewichtsstruktur, weist aber das Rotationsspektrum eines symmetrischen Kreisels mit reicher Unterstruktur auf. In ihrer experimentellen und theoretischen Studie auf S. 5288 ff. zeigen A. Schnell, A. van der Avoird et al., dass diese Unterstruktur durch die gemeinsame Bewegung der sechsfach gehinderten Rotationsbewegung des Stamms und der Kippbewegung der Kappe verursacht wird. Das unerwartete Spektrum eines symmetrischen Kreisels entsteht durch die quasi-freie Rotation der Kappe. Die Eigenschaften des Benzoldimers im Rotationsspektrum werden also durch seine interne Dynamik bestimmt.

Heterogene Katalyse

In der Zuschrift auf S. 5132 ff. stellen P. Wasserscheid et al. einen Pt/Al₂O₃-Katalysator vor, dessen Oberfläche mit Alkalimetallsalzen beschichtet wurde. Dieser erwies sich in der Methanol-Dampfreformierung als hoch aktiv und selektiv.

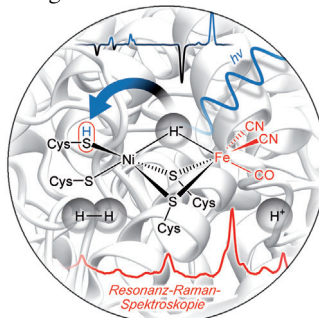


Polymersome

In ihrer Zuschrift auf S. 5174 ff. beschreiben J. Y. Yuan et al. die Erzeugung von biomimetischen Blasen aus CO₂-responsiven Blockcopolymeren. Die Membranporen der Blasen können über die CO₂-Konzentration eingestellt werden.

Hydrogenasen

In ihrer Zuschrift auf S. 5267 ff. nutzen P. Hildebrandt, I. Zebger, M. Horch et al. die Resonanz-Raman-Spektroskopie, um das aktive Zentrum von [NiFe]-Hydrogenasen zu untersuchen. Neue Einblicke in dessen Struktur und photochemische Eigenschaften wurden erhalten.



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*

5076 – 5078



„Mein Lieblingskomponist ist Johann Sebastian Bach.
Meine liebste Tageszeit ist nach dem Abendessen, weil ich
dann entspannen kann. ...“
Dies und mehr von und über Nagao Kobayashi finden
Sie auf Seite 508.

Autoren-Profil

Nagao Kobayashi _____ 5080



K. Müller



W. Bonrath



M. Rogers-Evans

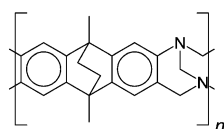


R. S. Langer

Nachrichten

KGF–SCS Industrial Investigator Awards:
K. Müller, W. Bonrath
und M. Rogers-Evans _____ 5081

Wolf-Preis:
R. S. Langer _____ 5081



PIM-EA-TB

Auf den richtigen Weg bei der Suche nach Membranen mit idealen Trenneigenschaften für technisch wichtige Gase führt nach Ansicht des Autors das neue Leiterpolymer PIM-EA-TB, das sich durch eine hohe Selektivität und Permeabilität für einige technisch relevante Gaspaare auszeichnet. Eine mögliche Erklärung dafür wird ebenfalls gegeben.

Highlights

Gastrennung

G. Maier* _____ 5082 – 5084

Gastrennung durch Polymermembranen:
jenseits der Grenze

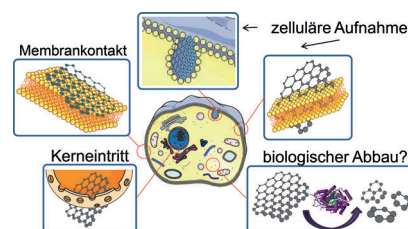
Kurzaufsätze

Nanomaterialien

A. Bianco* _____ 5086 – 5098

Graphen: sicher oder toxisch?

Zwei Seiten der Medaille: Graphen gehört zu einer Gruppe von Nanomaterialien, die als Graphenfamilie (GFNs) bezeichnet wird. Für die Entwicklung dieser Materialien ist die Beurteilung ihres Toxizitätsprofils von größter Bedeutung. Während in einigen Studien keine spezifischen Risiken gefunden wurden, weisen andere auf eine mögliche Gesundheitsgefährdung durch GFNs hin.



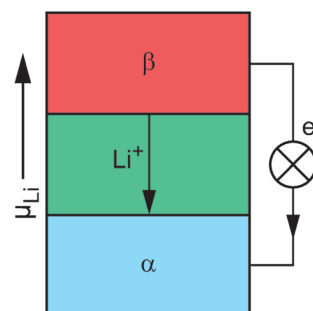
Aufsätze

Lithiumbatterien

J. Maier* _____ 5100 – 5131

Thermodynamik der elektrochemischen Lithiumspeicherung

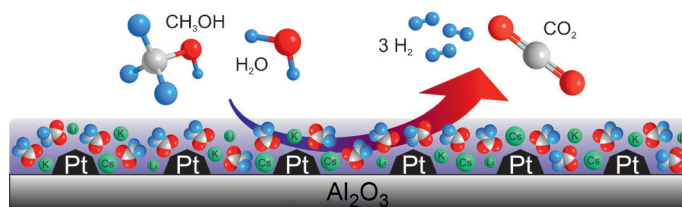
Keine Defekte, kein Gleichgewicht: Die Gleichgewichtseigenschaften der elektrochemischen Lithiumspeicherung werden mit Augenmerk auf die Tatsache behandelt, dass Defekte im Festkörper als mechanistisch relevante Zentren zu betrachten sind. Nanomaterialien und amorphe Materialien werden im Kontext bedingter Gleichgewichte beschrieben. Es wird dargestellt, dass die Anwendung der Defektchemie auch eine angemessene Behandlung der Thermodynamik von Grenzflächenspeicherung ermöglicht.



Zuschriften

Heterogene Katalyse

M. Kusche, F. Enzenberger, S. Bajus,
H. Niedermeyer, A. Bösmann, A. Kaftan,
M. Laurin, J. Libuda,
P. Wasserscheid* _____ 5132 – 5136



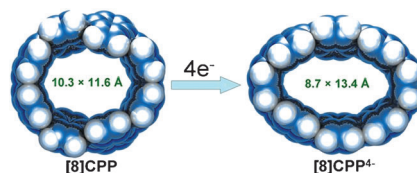
Drei Alkalimetallionen: Aktivität und Selektivität von Pt/Al₂O₃-Katalysatoren, die Methanol und Wasser in Wasserstoff und Kohlendioxid umwandeln (siehe Bild), konnten verbessert werden, indem man diese Materialien mit einer dünnen

Schicht der geschmolzenen Salzmischung Li/K/Cs-Acetat überzieht. Die Kaliumdotierung wurde mithilfe von DRIFTS-Messungen als wichtiger Faktor für die erhöhte Leistungsfähigkeit des Katalysators identifiziert.

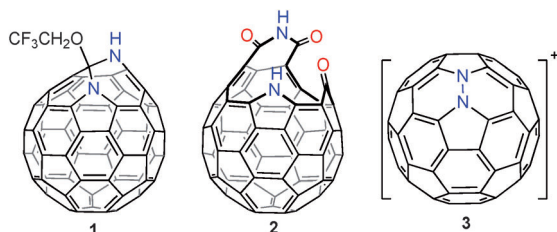
Frontispiz

Geladene Nanogürtel

A. V. Zabula, A. S. Filatov, J. Xia, R. Jasti,*
M. A. Petrukhina* _____ 5137 – 5140



Den Gürtel enger schnallen: Die strukturelle Charakterisierung des mehrfach geladenen Fragments einer „Sessel“-Nanoröhre, das durch Reduktion des neutralen Moleküls mit Kalium gebildet wurde, offenbart eine bemerkenswerte elliptische Stauchung des Kohlenstoffrings (siehe Bild). Die entstandenen Tetraanionen bilden ein supramolekulares Aggregat mit Kaliumkationen, das solvatisierte Gastmoleküle aufnehmen kann.



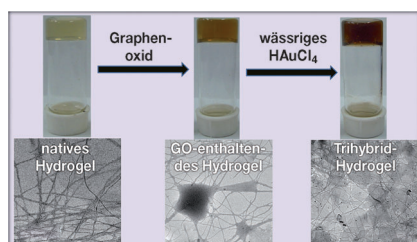
Wer wagt es, den Käfig zu öffnen? Das Azahomoazafulleren **1** wurde aus dem *tert*-Butylperoxy-substituierten Azafullerenderivat $C_{59}NBr(OOtBu)_4$ hergestellt. Die Addition von Singulett-Sauerstoff an **1** führte zur Bildung des offenen Azaful-

lerens **2** mit einer Ketoimidgruppe an der Öffnung. Das MALDI-TOF-Massenspektrum des Produkts der Hydrolyse von **1** enthält ein eindeutiges Signal für das Diazafulleren $C_{58}N_2$ (siehe Struktur **3**).

Heterofullerene

H. Huang, G. H. Zhang, D. Wang, N. N. Xin, S. S. Liang, N. D. Wang, L. B. Gan* **5141 – 5144**

Synthesis of an Azahomoazafullerene $C_{59}N(NH)R$ and Gas-Phase Formation of the Diazafullerene $C_{58}N_2$

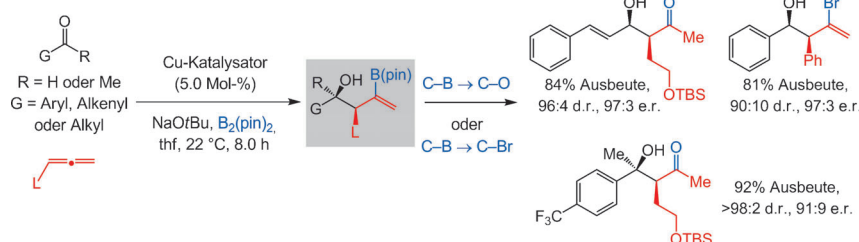


Wunderbare Gele: Ein Trihybridgel wurde hergestellt, in dessen Aminosäure-basierter Gelmatrix Graphenoxid und in situ synthetisierte Goldnanopartikel (AuNPs) eingebettet sind (siehe Bild). Die Morphologie dieses Systems zeigt, dass drei verschiedene Nanostrukturen vorliegen: Nanofasern, Nanoblätter und Nanopartikel. Die Katalyseeffizienz dieses Trihybrid-Systems ist besser als die von AuNPs in einem Dihybrid-System.

Weiche Materialien

J. Nanda, A. Biswas, B. Adhikari, A. Banerjee* **5145 – 5149**

A Gel-Based Trihybrid System Containing Nanofibers, Nanosheets, and Nanoparticles: Modulation of the Rheological Property and Catalysis



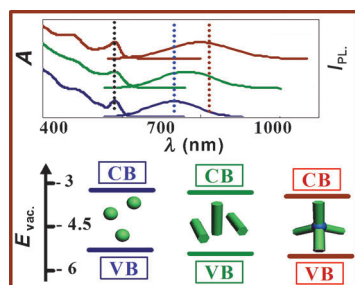
Nachhaltig, effizient, selektiv: Ein Cu-katalysiertes Dreikomponenten-Eintopf-Verfahren zur chemo-, diastereo- und enantioselektiven Überführung von monosubstituierten Allenen sowie Alde-

hyden oder Ketonen mit $B_2(pin)_2$ in 2-B(pin)-substituierte Homoallylalkoxide wird vorgestellt. Die anschließende Funktionalisierung liefert wertvolle Produkte mit bis $> 98:2$ d.r. und 97:3 e.r.

Mehrkomponentenreaktionen

F. Meng, H. Jang, B. Jung, A. H. Hoveyda* **5150 – 5155**

Cu-Catalyzed Chemoselective Preparation of 2-(Pinacolato)boron-Substituted Allylcopper Complexes and their In Situ Site-, Diastereo-, and Enantioselective Additions to Aldehydes and Ketones



Die Energieniveaus von Halbleiter-Nanokristallen (NCs) sind entscheidend beim Entwurf von Nanofunktionseinheiten aus derartigen Bausteinen. Nach einem nun entwickelten Ansatz können diese Energieniveaus durch Dotierung mit Übergangsmetallionen ermittelt werden. Dabei zeigten sich Abweichungen in Abhängigkeit von Zusammensetzung, Größe und Form der NCs. CB = Leitungsband, VB = Valenzband.

Nanokristalle

Z. L. Zhang, D. Z. Li, R. G. Xie,* W. S. Yang **5156 – 5159**

Insights into the Energy Levels of Semiconductor Nanocrystals by a Dopant Approach



Angewandte im Mai...

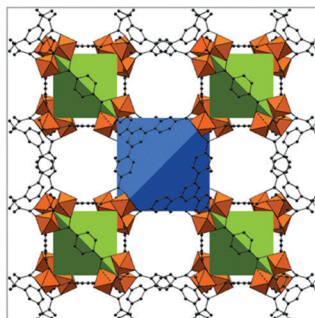


www.angewandte.de

Angewandte
125 JAHRE **Chemie**
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

GDCh

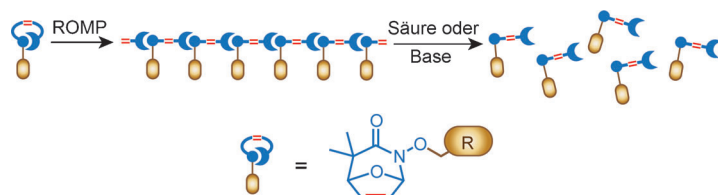
Die Mischung macht's! Metall-organische Gerüste (MOFs) wurden aus Eisen(III)-Trimeren und Mischungen aus Di- und Tricarboxylat-Linkern aufgebaut. Die Dicarboxylat-Linker bestimmten die Größe und Form der Poren in einer Serie von Materialien mit verflochtener Struktur und ermöglichten außerdem die Einführung verschiedener Funktionalitäten. Ein anderes mesoporöses Eisen(III)-MOF basierend auf hybriden Übertetraedern wies eine ausgedehnte β -Cristobalitstruktur auf (siehe Bild).



Poröse Koordinationspolymere

H. Chevreau, T. Devic,* F. Salles,
G. Maurin, N. Stock,
C. Serre* 5160–5164

Mixed-Linker Hybrid Superpolyhedra for the Production of a Series of Large-Pore Iron(III) Carboxylate Metal–Organic Frameworks



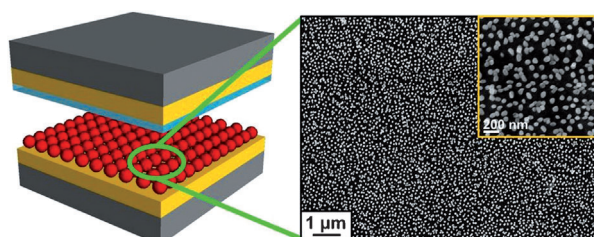
ROMP: Ein heterobicyclisches Olefin mit einer Oxazinon-Einheit ist ein neues Substrat für die Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP). Die erhaltenen Polymere werden unter sauren und basi-

schen Bedingungen abgebaut. Außerdem wurde ein Monomer hergestellt, das leicht verändert werden kann, um Zugang zu abbaubaren Polymeren mit maßgeschneiderten Funktionalitäten zu erhalten.

Polymere

J. M. Fishman,
L. L. Kiessling* 5165–5168

Synthesis of Functionalizable and Degradable Polymers by Ring-Opening Metathesis Polymerization



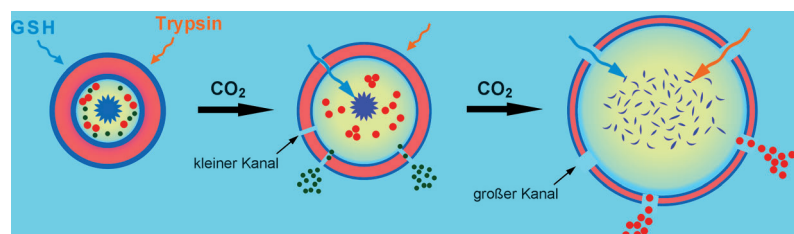
Klare Präferenzen: Ein Hg^{2+} -Sensor auf Basis des triboelektrischen Effekts nutzt Au-Nanopartikel (rot im Bild) zur Erhöhung der elektrischen Leistungsfähigkeit und als Erkennungselement. Für den

selbstversorgenden Nanosensor sprechen ein einfacher Aufbau, geringe Kosten sowie eine hohe Selektivität und Empfindlichkeit.

Triboelektrische Nanosensoren

Z.-H. Lin, G. Zhu, Y. S. Zhou, Y. Yang,
P. Bai, J. Chen, Z. L. Wang* 5169–5173

A Self-Powered Triboelectric Nanosensor for Mercury Ion Detection



Tief Luft holen: Die Membranpermeabilität und die Größe der Membrannanokanäle von Polymeresomen wird über die Steuerung der Vesikelexpansion und -kontraktion mithilfe von CO_2 modu-

liert. Diese Polymersome können als größenselektive Nanoseparatoren dienen, sowie als Nanoreaktoren für enzymatische Reaktionen, die eine Kompartimentalisierung erfordern. GSH = Glutathion.

Polymersome

Q. Yan, J. B. Wang, Y. W. Yin,
J. Y. Yuan* 5174–5177

Breathing Polymersomes: CO_2 -Tuning Membrane Permeability for Size-Selective Release, Separation, and Reaction



Innen-Rücktitelbild

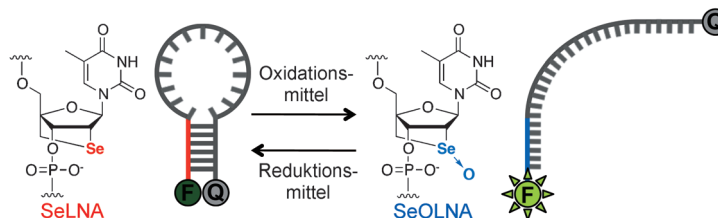


Nukleinsäuremodifikationen

K. Morihiro, T. Kodama, Kentefu, Y. Moai,
R. N. Veedu, S. Obika* — 5178–5182



Selenomethylene Locked Nucleic Acid
Enables Reversible Hybridization in
Response to Redox Changes



Versteifendes Selen: Eine konformativ eingeschränkte Nukleinsäure mit 2',4'-Selenomethylen-Brücke (SeLNA) kann reversibel in ihre oxidierte Form umgewandelt werden. Die Hybridisierung des

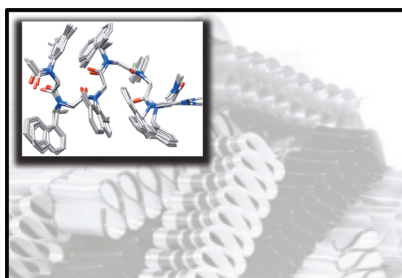
modifizierten Oligonukleotids hing von dessen Oxidationszustand ab, und ein SeLNA-modifizierter molekularer Beacon (siehe Schema) eignete sich als Redox-sensor.

Peptoid-Foldamere

J. A. Crapster, I. A. Guzei,
H. E. Blackwell* — 5183–5188



A Peptoid Ribbon Secondary Structure



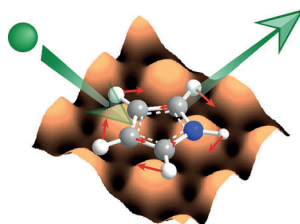
Eine Reihe von Peptoiden, oder Oligomeren *N*-substituierter Glycine, nimmt die neuartige Sekundärstruktur des „Peptoid-Bands“ ein. Diese Faltungsweise ist bei geringen Kettenlängen und in vielfältigen Medien (organisch und wässrig) stabil und folgt aus einer Primärsequenz von Peptoidmonomeren, die eine abwechselnde *cis*- und *trans*-Anordnung der Amidgruppen in der Hauptkette erzwingt.

Oberflächen-Quantendynamik

B. A. J. Lechner,* H. Hedgeland, J. Ellis,
W. Allison, M. Sacchi, S. J. Jenkins,
B. J. Hinch — 5189–5192



Quantum Influences in the Diffusive
Motion of Pyrrole on Cu(111)



Klassische Diffusion – Quantenbarriere: Pyrrol bewegt sich auf Cu(111) in Kanälen um die Kupferatome, indem es zwischen benachbarten Brücken-Positionen springt. Die Bewegung des Massenzentrums kann klassisch beschrieben werden, das Verhalten des aktivierten Zustands ist jedoch auf den Quantencharakter interner Schwingungsmoden zurückzuführen, die während der Bewegung größtenteils nicht angeregt sind. Das aufschlussreiche Helium-Spin-Echo-Experiment wird durch die grüne Kugel und die Pfeile angedeutet.

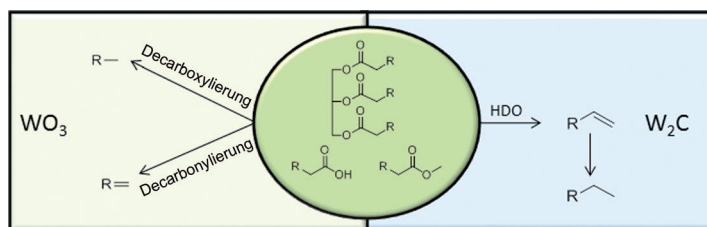
Innentitelbild

Biomasse

R. W. Gosselink, D. R. Stellwagen,
J. H. Bitter* — 5193–5196



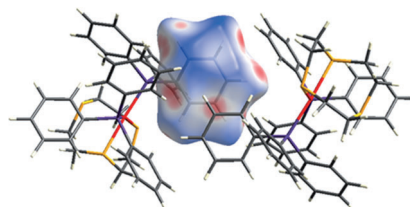
Tungsten-Based Catalysts for Selective
Deoxygenation



Oxid oder Carbid? Wolframkatalysatoren desoxygenieren selektiv Pflanzenöle durch entweder Decarboxylierung/Decarbonylierung oder Hydrodesoxygenierung (HDO); welcher Weg beschritten wird,

hängt von der vorherrschenden Wolframphase ab (WO_3 und W_2C). Durch diesen Prozess können Pflanzenöle unter einer H_2 -Atmosphäre in höherwertige Olefine umgewandelt werden.

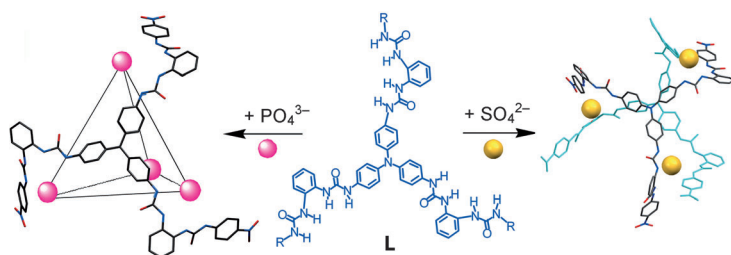
Das Komprimieren einer parallelen vierfachen Phenylwechselwirkung zweier Kationen in $[\text{Pd}(\text{[9]aneS}_3)(\text{PPh}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ ($[\text{9]aneS}_3 = 1,4,7\text{-Trithiacyclononan}$) führt zu $\pi\cdots\pi$ -Stapelwechselwirkungen und einer begleitenden Pyramidalisierung am *ipso*-C-Atom eines der Phenylringe. Diese durch Druck ausgelösten Änderungen wurden mithilfe einer Hirshfeld-Oberflächenanalyse, Dichtefunktionalrechnungen und einer NBO-Analyse erklärt.



Strukturbestimmung

H. L. S. Wong, D. R. Allan, N. R. Champness, J. McMaster, M. Schröder,* A. J. Blake* — 5197–5199

Bowing to the Pressure of $\pi\cdots\pi$ Interactions: Bending of Phenyl Rings in a Palladium(II) Thioether Crown Complex



Der C_3 -symmetrische Tris(diharnstoff)-Ligand **L** bildet gemeinsam mit PO_4^{3-} -Ionen den tetraedrischen Käfig $[(\text{PO}_4)_4\text{L}_4]^{12-}$. Die PO_4^{3-} -Ionen an den vier Ecken dieses Käfigs bilden jeweils 12

$\text{NH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken mit 6 Harnstoffgruppen. Mit SO_4^{2-} -Ionen schließt sich **L** zu dem beispiellosen windradförmigen Dreikernkomplex $[(\text{SO}_4)_3\text{L}_2]^{6-}$ zusammen (siehe Bild).

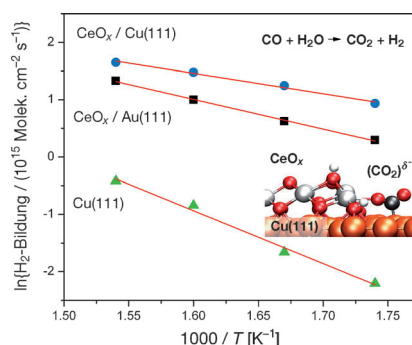
Anionenkoordination

B. Wu,* F. Cui, Y. Lei, S. Li, N. S. Amadeu, C. Janiak, Y.-J. Lin, L.-H. Weng, Y.-Y. Wang, X.-J. Yang — 5200–5204

Tetrahedral Anion Cage: Self-Assembly of a $(\text{PO}_4)_4\text{L}_4$ Complex from a Tris(bisurea) Ligand



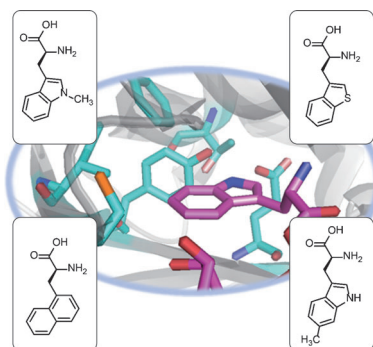
Wo sich Oxid und Metall treffen: Die Aktivierung eines effizienten assoziativen Reaktionspfades für die Wassergasreaktion an einer Oxid-Metall-Grenzfläche führt zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität von CeO_x -Nanopartikeln auf Cu(111) oder Au(111) um über eine Größenordnung (siehe Diagramm). In-situ-Experimente demonstrieren, dass eine an der Metall-Oxid-Grenzfläche gebildete Carboxyspezies das Schlüsselintermediat der Reaktion ist.



Heterogene Katalyse

K. Mudiyanse, S. D. Senanayake, L. Fera, S. Kundu, A. E. Baber, J. Graciani, A. B. Vidal, S. Agnoli, J. Evans, R. Chang, S. Axnanda, Z. Liu, J. F. Sanz, P. Liu, J. A. Rodriguez, D. J. Stacchiola* — 5205–5209

Importance of the Metal–Oxide Interface in Catalysis: In Situ Studies of the Water–Gas Shift Reaction by Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy



Tryptophan-Analoga und andere nichtnatürliche Aminosäuren mit großen Seitenketten können mithilfe eines Tryptophanyl-tRNA-Synthetase(TrpRS)/tRNA-Paars in *E. coli* genetisch codiert werden. TrpRS-Varianten wurden identifiziert, die selektiv $\text{tRNA}_{\text{CUA}}^{\text{Trp}}$ mit Trp-Analoga (siehe Bild) beladen können. Der Ersatz von Trp66 in cyan fluoreszierendem Protein (ECFP) durch diese Trp-Analoga ergab ECFP-Varianten mit neuen spektralen Eigenschaften.

Erweiterung des genetischen Codes

A. Chatterjee, H. Xiao, P. Y. Yang, G. Soundararajan, P. G. Schultz* — 5210–5213

A Tryptophanyl-tRNA Synthetase/tRNA Pair for Unnatural Amino Acid Mutagenesis in *E. coli*

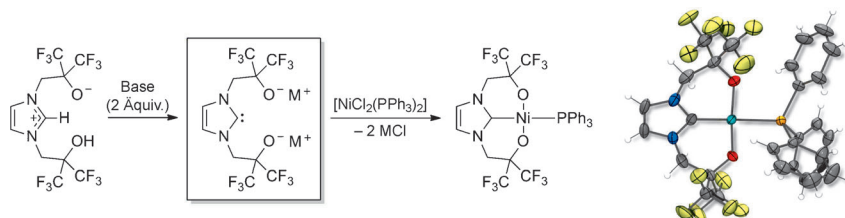


Fluorierte Liganden

A. J. Arduengo, III,* J. S. Dolphin,
G. Gurău, W. J. Marshall, J. C. Nelson,
V. A. Petrov, J. W. Runyon* — 5214–5218



Synthesis and Complexes of Fluoroalkoxy Carbenes



Vorsicht bissige Liganden! Eine Serie von Fluoralkoxy-funktionalisierten Imidazol-2-yliden-Liganden wurde durch die Alkylierung von einfachen, kommerziell erhältlichen Azolen mit Hexafluorisobutylenoxid

synthetisiert. Die Deprotonierung dieser Spezies mit einer starken Base lieferte die freien Carbene, die als dreizählige Chelatliganden agieren (siehe Schema).

Fullerene

J. Marco-Martínez, V. Marcos,
S. Reboredo, S. Filippone,
N. Martín* — 5219–5223



Asymmetric Organocatalysis in Fullerenes Chemistry: Enantioselective Phosphine-catalyzed Cycloaddition of Allenates onto C₆₀



Organokatalyse trifft auf Fullerene: Die erste asymmetrische organokatalytische [3+2]-Cycloaddition von Allenaten an [60]Fulleren läuft unter milden Bedingungen ab und ergibt enantiomerenreine carbocyclische Fullerenderivate. Mittels Röntgenstrukturanalyse eines Cyclo-

penteno[60]fullerens konnte die absolute Konfiguration des neuen Stereozentrums bestimmt werden. Die Sektor-Regel, die bisher zur Chiralitätszuordnung in [60]Fullerenen verwendet wurde, wird anhand der Befunde korrigiert.

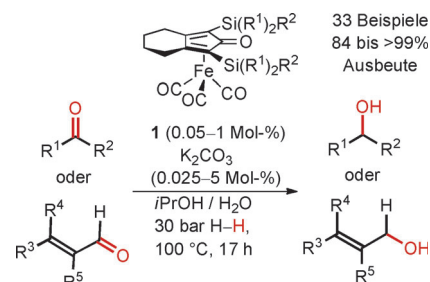
Reduktionen

S. Fleischer, S. Zhou, K. Junge,
M. Beller* — 5224–5228



General and Highly Efficient Iron-Catalyzed Hydrogenation of Aldehydes, Ketones, and α,β -Unsaturated Aldehydes

Eisen macht's einfach: Die Titelreaktion unter Verwendung von Katalysator **1** liefert primäre und sekundäre Alkohole sowie Allylalkohole in guten bis hervorragenden Ausbeuten unter milden Bedingungen. Der Katalysator ist nicht teuer, leicht herstellbar und beständig gegen Luft und Wasser sowie unter den Bedingungen der Säulenchromatographie.

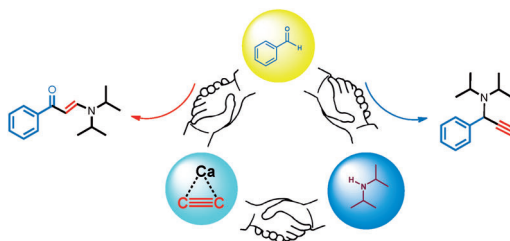


Synthesemethoden

D. Yu, Y. N. Sum, A. C. C. Ean, M. P. Chin,
Y. Zhang* — 5229–5232

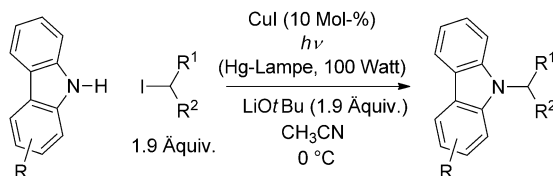


Acetylide Ion (C₂²⁻) as a Synthon To Link Electrophiles and Nucleophiles: A Simple Method for Enaminone Synthesis



Freundliche Konkurrenten: Ein Dreikomponentensystem aus Calciumcarbid, einem Arylaldehyd und einem Amin liefert über konkurrierende Reaktionswege auf vorhersagbare Weise Enaminone oder Propargylamine (siehe Bild). Das System

ermöglicht die effiziente Synthese einer Vielzahl von Enaminonen aus einfach zugänglichen Ausgangsverbindungen und demonstriert die Vielseitigkeit des Acetylid-Ions beim Verknüpfen von Elektrophilen mit Nucleophilen.



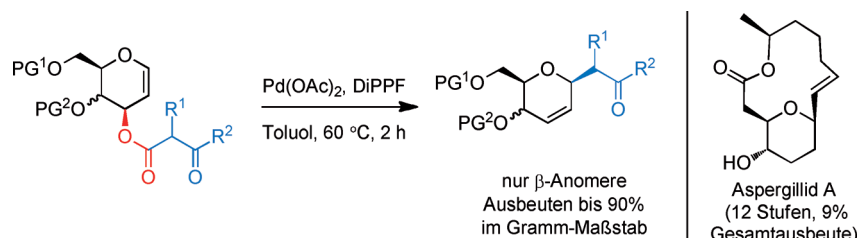
N-Alkylierungen von Carbazolen mit sekundären und sterisch gehinderten primären Alkylidenen gelingen mithilfe einer einfachen Katalysatorvorstufe (CuI) unter milden Bedingungen (0 °C) in Gegenwart einer Brønsted-Base. Bei höheren Tempe-

raturen (30 °C) können auch sekundäre Alkylbromide eingesetzt werden. Ein $\text{Li}[\text{Cu}(\text{Carbazolid})_2]$ -Komplex wurde kristallographisch charakterisiert und ist möglicherweise eine Zwischenstufe im Katalysezyklus.

Homogene Katalyse

A. C. Bissember, R. J. Lundgren,
S. E. Creutz, J. C. Peters,*
G. C. Fu* **5233 – 5237**

Transition-Metal-Catalyzed Alkylations of Amines with Alkyl Halides: Photoinduced, Copper-Catalyzed Couplings of Carbazoles



Unter milden Bedingungen überführt die hoch regio- und diastereoselektive Titelreaktion (siehe Schema; PG = Schutzgruppe, DiPPF = 1,1'-Bis(diisopropylphosphanyl)ferrocen) ein breites Spek-

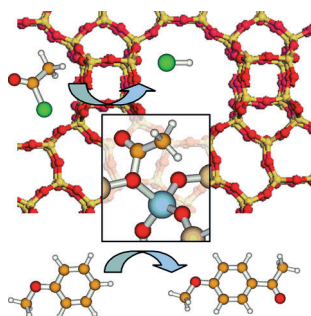
trum Glycol-abgeleiteter γ -Ketoester komplett β -selektiv in C-Glycoside. Die Methode wurde in einer kurzen formalen Synthese von Aspergillid A genutzt.

C-Glycosylierung

J. Zeng, J. Ma, S. Xiang, S. Cai,
X.-W. Liu* **5238 – 5241**

Stereoselective β -C-Glycosylation by a Palladium-Catalyzed Decarboxylative Allylation: Formal Synthesis of Aspergillid A

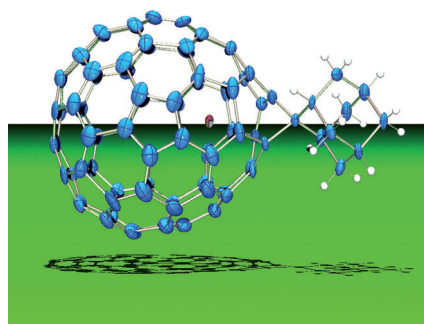
Die (un)üblichen Verdächtigen: In-situ-NMR-Spektroskopie kombiniert mit DFT-Rechnungen offenbart die Bildung von Acetylgruppen, die kovalent an Gerüstsaurestoffatome in sauren Zeolithen gebunden sind. Diese Gruppen, und nicht wie normalerweise angenommen Acyliumkationen, sind die reaktiven Intermediate in der Friedel-Crafts-Acylierung und der Koch-Carbonylierung von Zeolithen.



Reaktionsmechanismen

I. Lezcano-González, J. A. Vidal-Moya,
M. Boronat, T. Blasco,*
A. Corma **5242 – 5245**

Identification of Active Surface Species for Friedel-Crafts Acylation and Koch Carbonylation Reactions by in situ Solid-State NMR Spectroscopy



Das einzige Produkt der Cycloaddition zwischen $\text{Yb@C}_{2v}(3)\text{-C}_{80}$ und Adamantylidencarben ist zugleich das erste Derivat eines Metallofullerens mit zweiwertigem Metallzentrum (siehe Struktur). In der überraschenden, spannungsinduzierten Addition und den bemerkenswerten Positionsänderungen des Metallions infolge der äußerlichen Modifizierung kommt das Wechselspiel zwischen dem zweiwertigen Metallion und dem Fullerenkäfig zum Ausdruck.

Supramolekulare Chemie

Y. Xie, M. Suzuki, W. Cai, N. Mizorogi,
S. Nagase, T. Akasaka,*
X. Lu* **5246 – 5249**

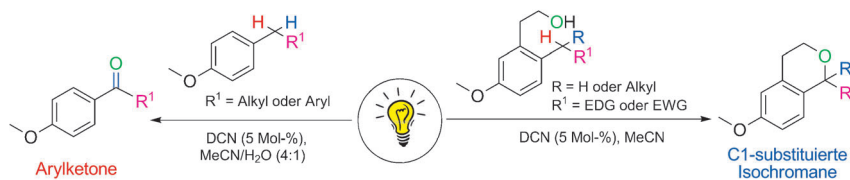
Highly Regioselective Addition of Adamantylidene Carbene to $\text{Yb@C}_{2v}(3)\text{-C}_{80}$ to Afford the First Derivative of Divalent Metallofullerene

C-H-Aktivierung

G. Pandey,* S. Pal, R. Laha - 5250–5253



Direct Benzylic C–H Activation for C–O Bond Formation by Photoredox Catalysis



Unter Bestrahlung: 1,4-Dicyannaphthalin (DCN) und Licht aktivieren benzyliche C–H-Bindungen direkt für intra- und intermolekulare C–O-Verknüpfungen. Alkylarene wurden auch direkt in Arylketone

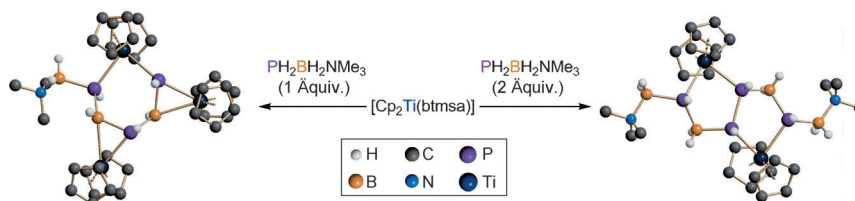
überführt, wobei Wasser als Sauerstoffquelle wirkte. EDG = elektronenschiebende Gruppe, EWG = elektronenziehende Gruppe.

Phosphor-Bor-Oligomere

C. Thoms, C. Marquardt, A. Y. Timoshkin, M. Bodensteiner, M. Scheer* 5254–5259



Die Oligomerisierung von Phosphanylboran durch Titankomplexe



Die Stammverbindung Phosphanylboran, nur durch eine Lewis-Base stabilisiert, reagiert mit einem Titanocen-Acetylenkomplex zu neuen Phosphanylboran-Oligomeren, die durch {Cp₂Ti}-Komplexfragmente koordiniert werden. Abhängig von

Reaktionstemperatur und -stöchiometrie werden durch Dehydrooligomerisierungen und P–P-Kupplungen beispiellose oligomere Ketten von Phosphanylboranen erhalten. btmsa = Bis(trimethylsilyl)-acetylen.

DOI: 10.1002/ange.201302744

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

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

Im vierten Teil der Aufsatzreihe „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“ dreht sich alles um s-Triazin. Anders als bei heutigen Aufsätzen in der *Angewandten Chemie* gibt es auch ein Kapitel „Arbeitsvorschriften“, mit anderen Worten: einen Experimentellen Teil.

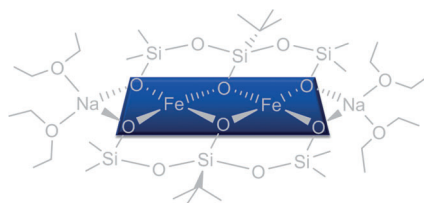
Scholder berichtet in einer Zuschrift über Oxoosmate(VII) und stellt klar,

dass er bereits fünf Jahre zuvor in der *Angewandten Chemie* Alkaliosmate-(VII) beschrieb und somit nicht Ward und Bartlett erstmals Osmium-(VII)-Verbindungen hergestellt hatten, wie sie unabhängig voneinander 1962 berichteten.

Sartori beschreibt ein Verfahren, mit dem die elektrochemische Fluorierung von Gasen gelingt, welche bei Normal-

druck nicht in HF löslich sind. Die Reaktionsprodukte seien zwar schon bekannt, hätten aber zuvor nur mit elementarem Fluor synthetisiert werden können. Fluor faszinierte damals wie heute!

Lesen Sie mehr in Heft 9/1963



Eisernes Flachland: Zwei planare $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4$ -Einheiten, die sich eine Kante teilen, wurden in einem Eisen(II)-silicat gefunden (siehe Struktur). Sie werden von tripodalen Silanolat-Liganden aufgespannt, die sich in situ aus einem Trisilanol bilden, wenn Eisen-Ionen zur Komplexbildung zugesetzt werden. Die Verbindung nähert sich in ihrer Konstitution daher der Situation im natürlichen Gillespit oder in bestimmten Keramiken mit quadratisch-planaren FeO_4 -Einheiten an.

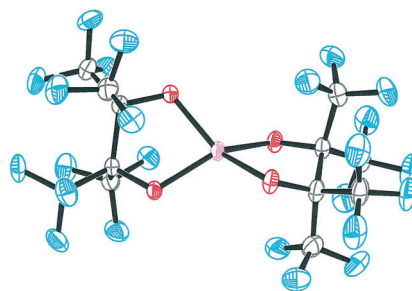
Koordinationschemie

D. Pinkert, S. Demeshko, F. Schax,
B. Braun, F. Meyer,
C. Limberg* 5260 – 5263

Ein zweikerniges, molekulares Eisen(II)-silicat mit zwei quadratisch-planaren High-Spin- FeO_4 -Einheiten



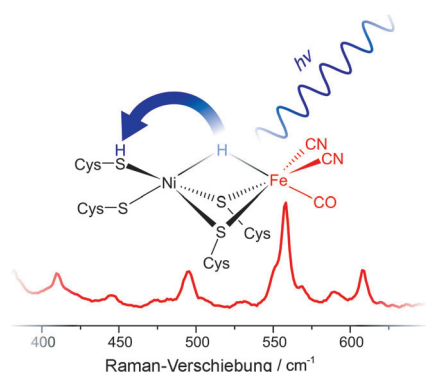
Allein schafft es das nicht! Da eine Jahn-Teller-Instabilität wie beim homologen Ferrat(II)-Ion fehlt, findet das Cobalt-Zentralatom im Bis(perfluoropinakolato)-cobaltat(II) seine stabile Konformation näher bei der tetraedrischen Anordnung – sowohl laut DFT-Rechnungen als auch in einem isolierbaren Salz (siehe Bild).



Koordinationschemie

X. Wurzenberger, C. Neumann,
P. Klüfers* 5264 – 5266

Kann ein Diolato-Ligandenpaar Cobalt(II) zu planarer Koordination bewegen?



Mithilfe eines optimierten Metallzentrums ermöglichen Hydrogenasen die Umsetzung von Wasserstoff. Resonanz-Raman-Spektroskopie wird als neue Methode zur Charakterisierung des aktiven Zentrums dieser Biokatalysatoren vorgestellt. Ein kombinierter spektroskopischer und theoretischer Ansatz gibt Einblicke in die Struktur und die photochemischen Eigenschaften des [NiFe]-Zentrums einer sauerstofftoleranten Hydrogenase.

Biokatalyse

E. Siebert, M. Horch,* Y. Rippers,
J. Fritsch, S. Frielingsdorf, O. Lenz,
F. Velazquez Escobar, F. Siebert,
L. Paasche, U. Kuhlmann, F. Lenzian,
M. A. Mroginski, I. Zebger,*
P. Hildebrandt* 5267 – 5270

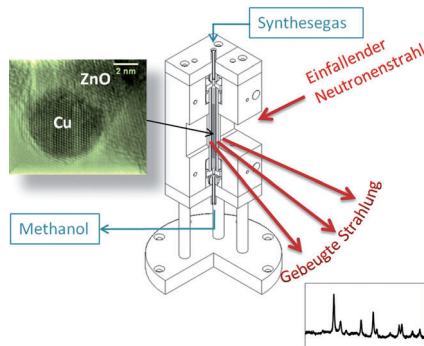
Resonanz-Raman-Spektroskopie als Methode zur Untersuchung des aktiven Zentrums von Hydrogenasen



Rücktitelbild



Kontrolle am Arbeitsplatz: Ein industrieller Methanolsynthesekatalysator wurde mit In-situ-Neutronenbeugung unter Arbeitsbedingungen bei hohen Drücken untersucht. Die besondere Mikrostruktur des $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanokatalysators hat sich dabei als stabil erwiesen. Im Einklang mit der Bedeutung von Stapelfehlern für die Katalyse wurde das Ausheilen von Strukturdefekten erst dann beobachtet, wenn die Reaktionstemperatur über den in der industriellen Synthese genutzten Wert hinaus erhöht wurde.



Heterogene Katalyse

T. Kandemir, F. Girgsdies, T. C. Hansen,
K.-D. Liss, I. Kasatkin, E. L. Kunkes,
G. Wowsnick, N. Jacobsen, R. Schlögl,
M. Behrens* 5271 – 5276

In-situ-Untersuchung von katalytischen Prozessen bei industriell relevanten Drücken: Neutronenbeugung an einem Methanolsynthesekatalysator

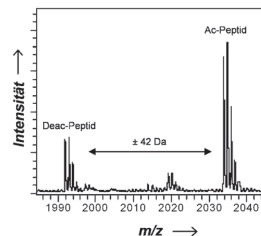
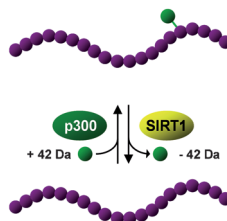


Protein-Massenspektrometrie

S. Holzhauser, A. Freiwald, C. Weise,
G. Multhaupt, C.-T. Han,
S. Sauer* 5277 – 5281



Screening und Charakterisierung von Protein-modifizierenden Naturstoffen durch MALDI-Massenspektrometrie bringen starke SIRT1- und p300-Inhibitoren hervor



Eine direkte MALDI-MS-Methode ermöglicht das Screening sowie die Charakterisierung von Substanzen, die die Aktivität von Proteinen modifizieren, in unverfälschter Weise. Das Verfahren umgeht Probleme, die aus dem Einsatz autofluoreszierender Substanzen herrühren. Unter

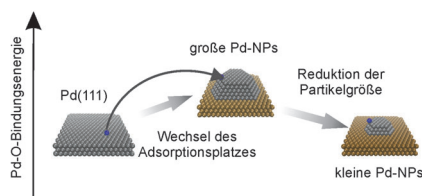
Anwendung geeigneter Substratpeptide und Versuchsbedingungen können verschiedene posttranslational aktive Enzyme wie Deacetylasen, Acetyltransferasen, Kinasen, Phosphatasen oder Methyltransferasen untersucht werden.

Heterogene Katalyse

M. Peter, J. M. Flores Camacho,
S. Adamovski, L. K. Ono, K.-H. Dostert,
C. P. O'Brien, B. Roldan Cuenya,
S. Schauermaun,*
H.-J. Freund 5282 – 5287



Trends in der Bindungsstärke von Oberflächenspezies auf Nanopartikeln: Wie verändert sich die Adsorptionsenergie mit der Partikelgröße?



Mit Ecken und Kanten: Die Bindungsenergie von Sauerstoff auf Pd-Partikeln wurde mit einer direkten kalorimetrischen Methode als Funktion der Partikelgröße gemessen. Die reduzierte räumliche Ausdehnung der Partikel resultierte in zwei entgegengesetzten Trends: 1) Anstieg der Pd-O-Bindungsenergie aufgrund der Änderung der lokalen Konfiguration des Adsorptionsplatzes und 2) Schwächung der Pd-O-Bindung aufgrund der kleiner werdenden Partikel.



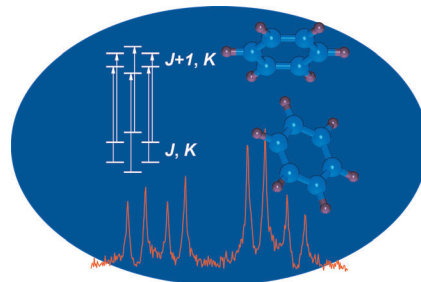
Benzoldimer

M. Schnell,* U. Erlekan, P. R. Bunker,
G. von Helden, J.-U. Grabow, G. Meijer,
A. van der Avoird* 5288 – 5292



Die Struktur des Benzoldimers – die Dynamik gewinnt

Ein wichtiger Prototyp für das Studium nichtkovalenter Wechselwirkungen – das Benzoldimer – zeigt charakteristische, lange nicht verstandene Aufspaltungsmuster im Rotationsspektrum. Ein theoretisches Modell deckt nun ihre Ursprünge auf: eine konzertierte interne Bewegung mit sechsfach gehindertem Rotationsstunnen des Stamms in der T-förmigen Struktur sowie eine Kippbewegung der Kappe.



Titelbild



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).