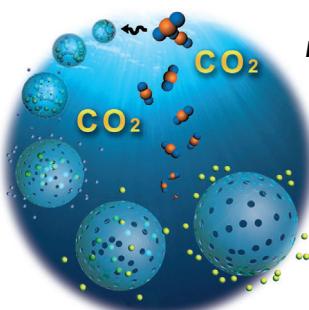
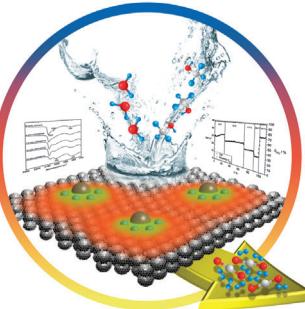




... hat eine asymmetrische, T-förmige Gleichgewichtsstruktur, weist aber das Rotationsspektrum eines symmetrischen Kreisels mit reicher Unterstruktur auf. In ihrer experimentellen und theoretischen Studie auf S. 5288 ff. zeigen A. Schnell, A. van der Avoird et al., dass diese Unterstruktur durch die 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.

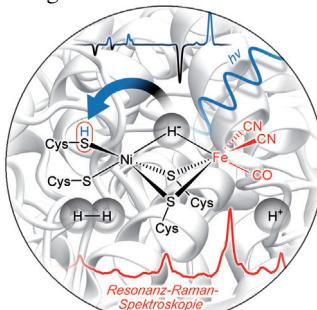
### Heterogene Katalyse

In der Zuschrift auf S. 5132 ff. stellen P. Wasserscheid et al. einen Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator vor, dessen Oberfläche mit Alkalimetallsalzen beschichtet wurde. Dieser erwies sich in der Methanol-Dampf- Reformierung 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 CO<sub>2</sub>-responsiven Blockcopolymeren. Die Membranporen der Blasen können über die CO<sub>2</sub>-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](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 Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

5076 – 5078

## Autoren-Profile



„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.

Nagao Kobayashi – 5080



K. Müller



W. Bonrath



M. Rogers-Evans

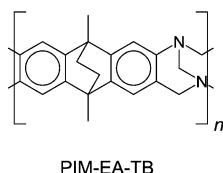


R. S. Langer

## 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

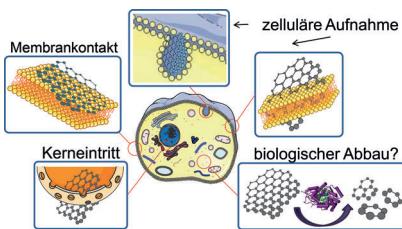
## Kurzaufsätze

### 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.



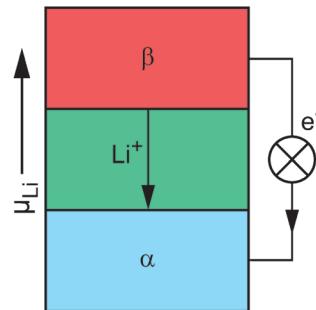
## Aufsätze

### Lithiumbatterien

J. Maier\* **5100–5131**

Thermodynamik der elektrochemischen Lithiumspeicherung

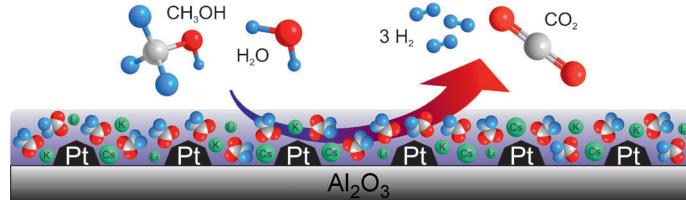
**Keine Defekte, kein Gleichgewicht:** Die Gleichgewichtseigenschaften der elektrochemischen Lithiumspeicherung werden mit Augenmerk auf die Tatsache behandelt, dass Defekte im Festkörper als mechanistisch relevante Zentren zu betrachten sind. Nanomaterialien und amorphe Materialien werden im Kontext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



## Zuschriften

### Heterogene Katalyse

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



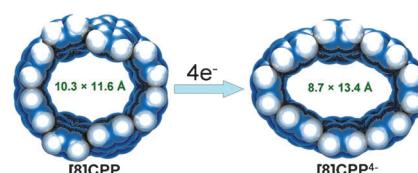
**Drei Alkalimetallionen:** Aktivität und Selektivität von Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, die Methanol und Wasser in Wasserstoff und Kohlendioxid umwandeln (siehe Bild), konnten verbessert werden, indem man diese Materialien mit einer dünnen

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**



Enhanced Activity and Selectivity in Catalytic Methanol Steam Reforming by Basic Alkali Metal Salt Coatings

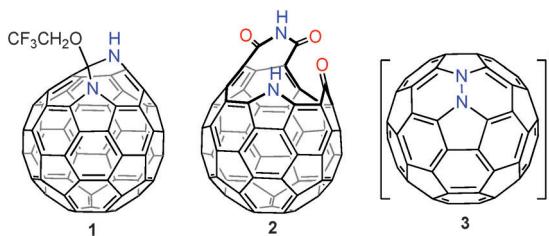


### Frontispiz



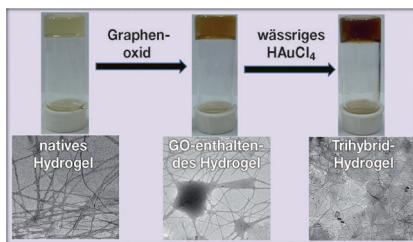
Tightening of the Nanobelt upon Multielectron Reduction

**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.

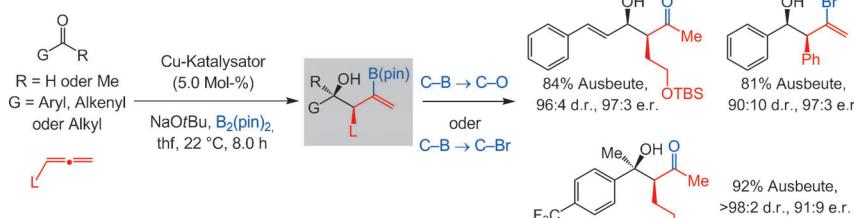


**Wer wagt es, den Käfig zu öffnen?** Das Azahomoazafuleren **1** wurde aus dem *tert*-Butylperoxy-substituierten Azafuleren-derivat  $C_{59}NBr(OOtBu)_4$  hergestellt. Die Addition von Singulett-Sauerstoff an **1** führte zur Bildung des offenen Azaful-

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**).

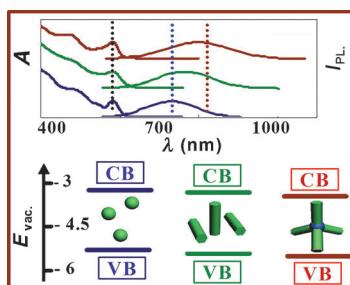


**Wunderbare Gele:** Ein Trihybridgel wurde hergestellt, in dessen Aminosäure-basierter Gelmatrix Graphenoxid und *in situ* synthetisierte Goldnanopartikel (AuNPs) eingebettet sind (siehe Bild). Die Morphologie dieses Systems zeigt, dass drei verschiedene Nanostrukturen vorliegen: Nanofasern, Nanoblätter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



**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.



**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.

## 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 Azahomoazafuleren  $C_{59}N(NH)R$  and Gas-Phase Formation of the Diazafulleren  $C_{58}N_2$



## 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



## 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



## 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



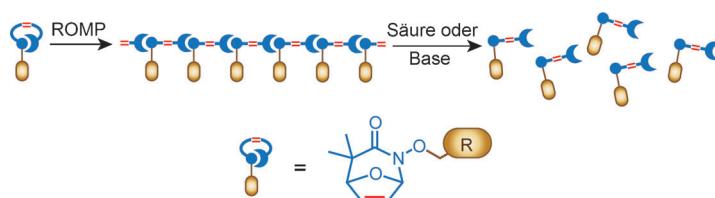
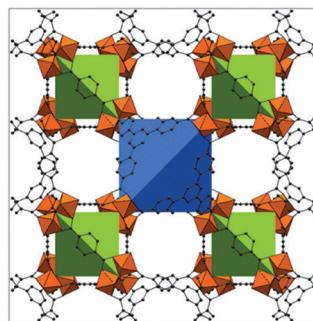
# Angewandte im Mai...



[www.angewandte.de](http://www.angewandte.de)

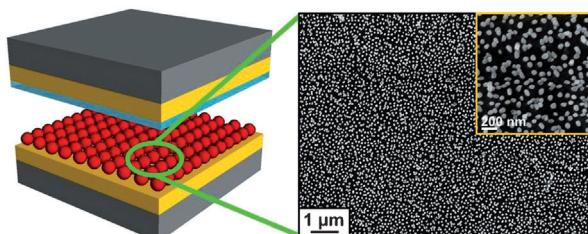
125 JAHRE **Angewandte**  
GDCh **Chemie**  
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

**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 ermöglichen außerdem die Einführung verschiedener Funktionalitäten. Ein anderes mesoporöses Eisen(III)-MOF basierend auf hybriden Übertetraedern wies eine ausgedehnte  $\beta$ -Cristobalitstruktur auf (siehe Bild).



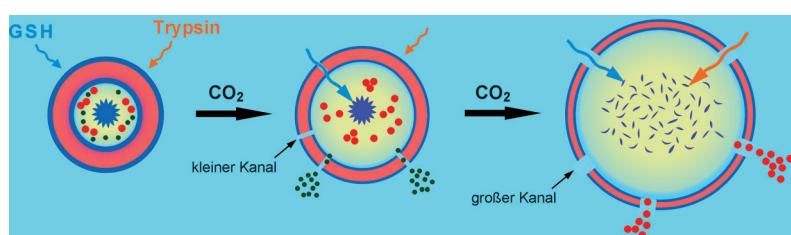
**ROMP:** Ein heterobicyclisches Olefin mit einer Oxazinon-Einheit ist ein neues Substrat für die Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP). Die erhaltenen Polymere werden unter sauren und basi-

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



**Klare Präferenzen:** Ein  $\text{Hg}^{2+}$ -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.



**Tief Luft holen:** Die Membranpermeabilität und die Größe der Membrannanokanäle von Polymervesikeln wird über die Steuerung der Vesikelexpansion und -kontraktion mithilfe von  $\text{CO}_2$  modu-

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

## 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



## Polymere

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

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



## 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



## Polymersome

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

Breathing Polymersomes:  $\text{CO}_2$ -Tuning Membrane Permeability for Size-Selective Release, Separation, and Reaction

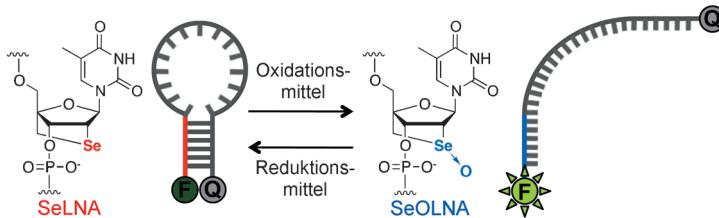


## Innen-Rücktitelbild



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

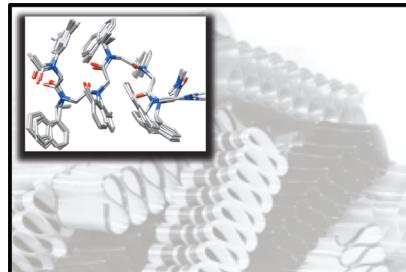
**Versteifendes Selen:** Eine konformativ eingeschränkte Nukleinsäure mit 2',4'-Selenomethylen-Brücke (SeLNA) kann reversibel in ihre oxidierte Form umgewandelt werden. Die Hybridisierung des

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

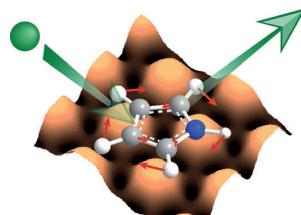
A Peptoid Ribbon Secondary Structure



**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. Hedgelund, J. Ellis,  
W. Allison, M. Sacchi, S. J. Jenkins,  
B. J. Hinch — 5189–5192



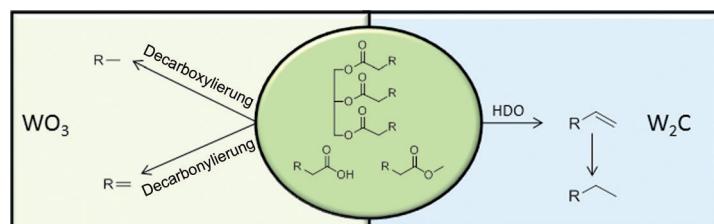
Quantum Influences in the Diffusive Motion of Pyrrole on Cu(111)

**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

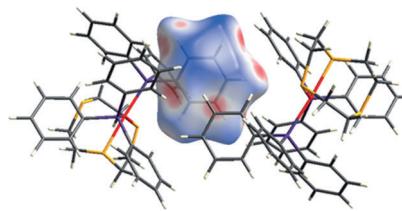


Tungsten-Based Catalysts for Selective  
Deoxygenation

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

hängt von der vorherrschenden Wolframphase ab ( $\text{WO}_3$  und  $\text{W}_2\text{C}$ ). Durch diesen Prozess können Pflanzenöle unter einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre in höherwertige Olefine umgewandelt werden.

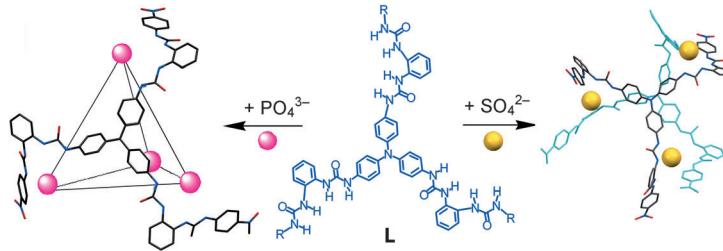
**Das Komprimieren** einer parallelen vierfachen Phenylwechselwirkung zweier Kationen in  $[\text{Pd}([\text{9}]\text{aneS}_3)(\text{PPh}_3)_2](\text{PF}_6)_2$  ( $[\text{9}]\text{aneS}_3$  = 1,4,7-Tri thiacyclononan) führt zu  $\pi \cdots \pi$ -Stapelwechselwirkungen und einer begleitenden Pyramidalisierung 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**

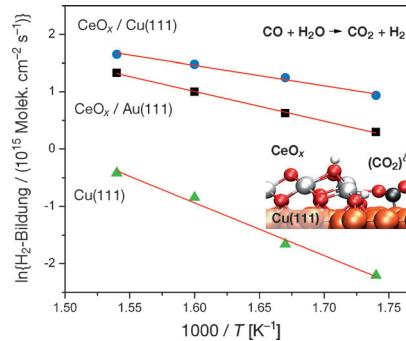
Bowing to the Pressure of  $\pi \cdots \pi$   
Interactions: Bending of Phenyl Rings in  
a Palladium(II) Thioether Crown Complex



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

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

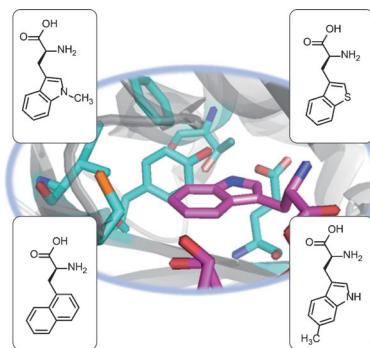
**Wo sich Oxid und Metall treffen:** Die Aktivierung eines effizienten assoziativen Reaktionspfades für die Wassergasreaktion an einer Oxid-Metall-Grenzfläche führt zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität von  $\text{CeO}_x$ -Nanopartikeln auf Cu(111) oder Au(111) um über eine Größenordnung (siehe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



## Heterogene Katalyse

K. Mudiyanselage, S. D. Senanayake,  
L. Feria, 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.

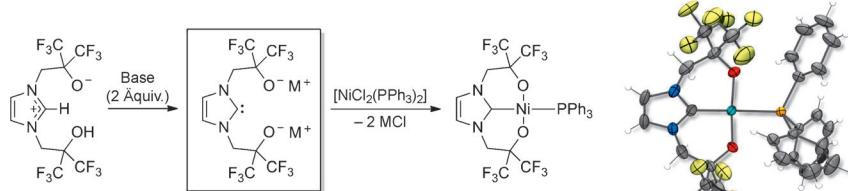
## Erweiterung des genetischen Codes

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 Hexafluorisobutlenoxid

synthetisiert. Die Deprotonierung dieser Spezies mit einer starken Base lieferte die freien Carbene, die als dreizähnige 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 Allenoates onto C<sub>60</sub>

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

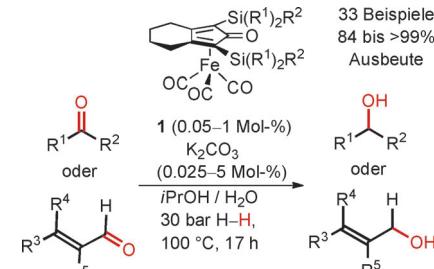
penteno[60]fullerens konnte die absolute Konfiguration des neuen Stereozentrums bestimmt werden. Die Sektor-Regel, die bisher zur Chiralitätszuordnung in [60]Fullerenen verwendet wurde, wird anhand der Befunde korrigiert.

Reduktionen

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

General and Highly Efficient Iron-Catalyzed Hydrogenation of Aldehydes, Ketones, and  $\alpha,\beta$ -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.

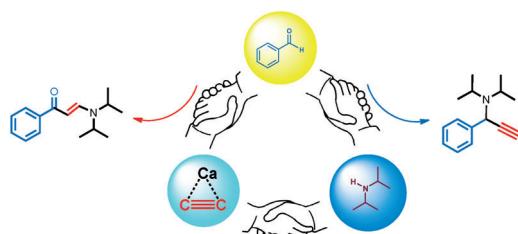


Synthesemethoden

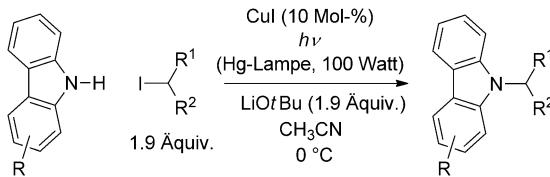
D. Yu, Y. N. Sum, A. C. C. Ean, M. P. Chin,  
Y. Zhang\* — 5229–5232

Acetylidy Ion (C<sub>2</sub><sup>2-</sup>) 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 Acetylidy-Ions beim Verknüpfen von Elektrophilen mit Nucleophilen.



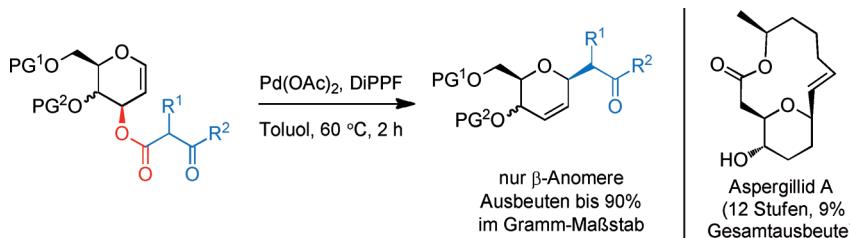
**N-Alkylierungen** von Carbazolen mit sekundären und sterisch gehinderten primären Alkyliodiden gelingen mithilfe einer einfachen Katalysatorvorstufe ( $\text{CuI}$ ) unter milden Bedingungen ( $0^\circ\text{C}$ ) in Gegenwart einer Brønsted-Base. Bei höheren Tempe-

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

## 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 Glycal-abgeleiteter  $\gamma$ -Ketoester komplett  $\beta$ -selektiv in C-Glycoside. Die Methode wurde in einer kurzen formalen Synthese von Aspergillid A genutzt.

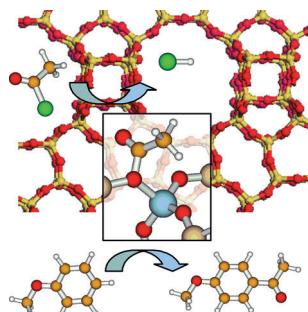
## C-Glycosylierung

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

Stereoselective  $\beta$ -C-Glycosylation by a Palladium-Catalyzed Decarboxylative Allylation: Formal Synthesis of Aspergillide A



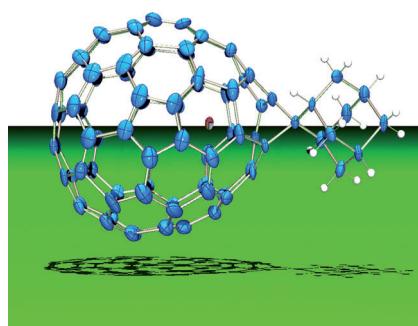
**Die (un)üblichen Verdächtigen:** In-situ-NMR-Spektroskopie kombiniert mit DFT-Rechnungen offenbart die Bildung von Acetylgruppen, die kovalent an Gerüstsauerstoffatome in sauren Zeolithen gebunden sind. Diese Gruppen, und nicht wie normalerweise angenommen Acyliumkationen, sind die reaktiven Intermediates 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  $\text{Yb}@\text{C}_{2v}(3)\text{-C}_{80}$  und Adamantylidencarben ist zugleich das erste Derivat eines Metallofulleren 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  $\text{Yb}@\text{C}_{2v}(3)\text{-C}_{80}$  to Afford the First Derivative of Divalent Metallofullerenes

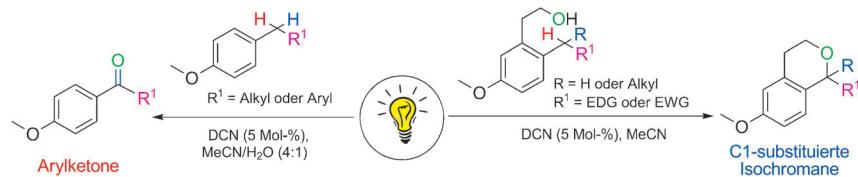


C-H-Aktivierung

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 Aralketone

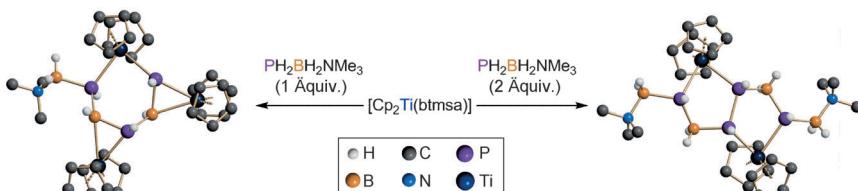
überführt, wobei Wasser als Sauerstoffquelle wirkte. EDG = elektronschiebende Gruppe, EWG = elektronenziehende Gruppe.

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 Titanocene-Acetylenkomplex zu neuen Phosphanylboran-Oligomeren, die durch  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -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 Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

**J**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.

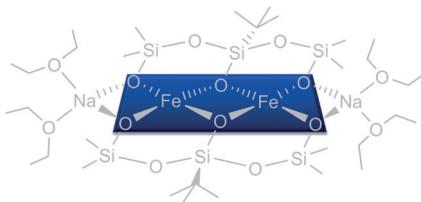
Scholder berichtet in einer Zuschrift über Oxoosmate(VII) und stellt klar,

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-

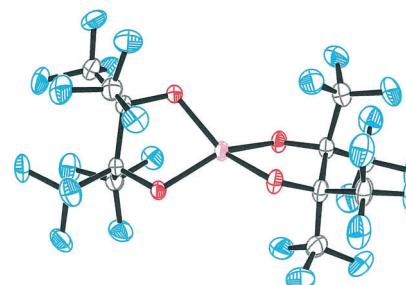
druck nicht in HF löslich sind. Die Reaktionsprodukte seien zwar schon bekannt, hätten aber zuvor nur mit elementarem Fluor synthetisiert werden können. Fluor faszinierte damals wie heute!

*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 Komplexierung zugesetzt werden. Die Verbindung nähert sich in ihrer Konstitution daher der Situation im natürlichen Gille-spit oder in bestimmten Keramiken mit quadratisch-planaren  $\text{FeO}_4$ -Einheiten an.

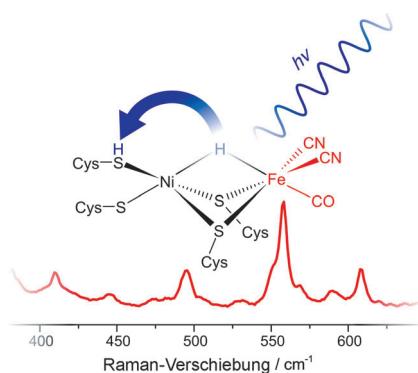
**Allein schafft es das nicht!** Da eine Jahn-Teller-Instabilität wie beim homologen Ferrat(II)-Ion fehlt, findet das Cobalt-Zentralatom im Bis(perfluorpinakolato)-cobaltat(II) seine stabile Konformation näher bei der tetraedrischen Anordnung – sowohl laut DFT-Rechnungen als auch in einem isolierbaren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



## 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- $\text{FeO}_4$ -Einheiten



Mithilfe eines optimierten Metallzentrum 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  $[\text{NiFe}]$ -Zentrums einer sauerstofftoleranten Hydrogenase.

## Bioaktivierung

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

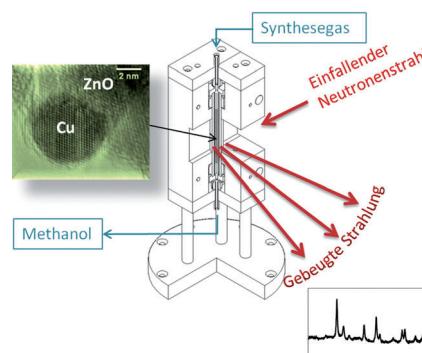
Resonanz-Raman-Spektroskopie als Methode zur Untersuchung des aktiven Zentrums von Hydrogenasen



## Rücktitelbild



**Kontrolle am Arbeitsplatz:** Ein industrieller Methanolsynthesekatalysator wurde mit *In-situ*-Neutronenbeugung unter Arbeitsbedingungen bei hohen Drücken untersucht. Die besondere Mikrostruktur des  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -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. Schlägl,  
M. Behrens\* **5271 – 5276**

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

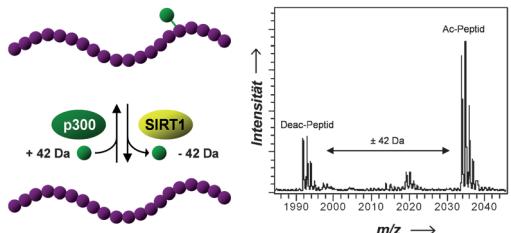


Protein-Massenspektrometrie

S. Holzhauser, A. Freiwald, C. Weise,  
G. Multhaup, 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

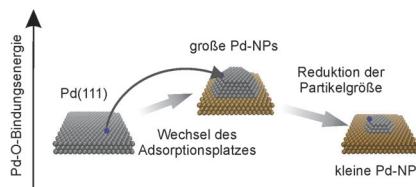
Anwendung geeigneter Substratpeptide und Versuchsbedingungen können verschiedene posttranslational aktive Enzyme wie Deacetylasen, Acetyltransferasen, Kinasen, Phosphatasen oder Methyltransferasen untersucht werden.

Heterogene Katalyse

M. Peter, J. M. Flores Camacho,  
S. Adamovski, L. K. Ono, K.-H. Dostert,  
C. P. O'Brien, B. Roldan Cuenya,  
S. Schauermann,\*  
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.



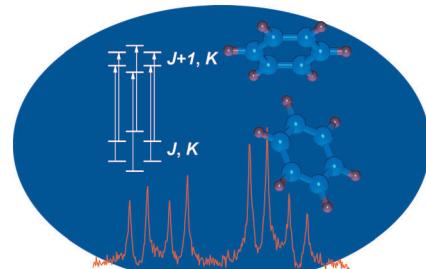
Benzoldimer

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 nichtkovalerter Wechselwirkungen – das Benzoldimer – zeigt charakteristische, lange nicht verstandene Aufspaltungs-muster im Rotationsspektrum. Ein theoreti-sches Modell deckt nun ihre Ursprünge auf: eine konzertierte interne Bewe-gung mit sechsfach gehindertem Rotati-onstunneln des Stamms in der T-förmigen Struktur sowie eine Kippbewegung der Kappe.



**Titelbild**



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).