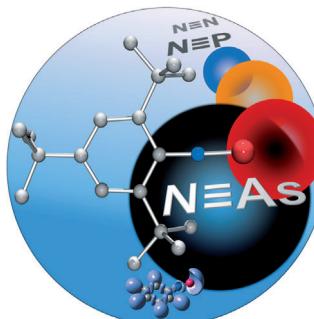




... eines neutralen Siliciumatoms in der formalen Oxidationsstufe null gedeihnt besonders gut in der Auster-förmigen Koordinationsschale eines zweizähnigen N-heterocyclischen Carbenliganden. In der Zuschrift auf S. 7287 ff. berichten M. Driess et al., wie es zur verblüffend leichten Bildung dieser „Siliciumperle“ kommt – eines Repräsentanten der aufregend neuartigen Stoffklasse der Silylone, die theoretisch vorhergesagt wurde. (Graphik: Wernerwerke)

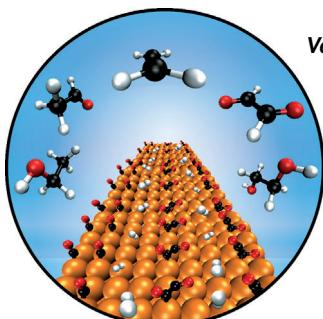
#### As-N-Dreifachbindung

Mehr als 150 Jahre nach der Entdeckung eines stabilen Diazoniumsalzes konnte ein schweres Arsen-analogon isoliert werden. A. Schulz und Mitarbeiter beschreiben in ihrer Zuschrift auf S. 7266 ff. die elektronische Struktur von Arsadiazoniumionen sowie deren [3+2]-Cycloadditionen.



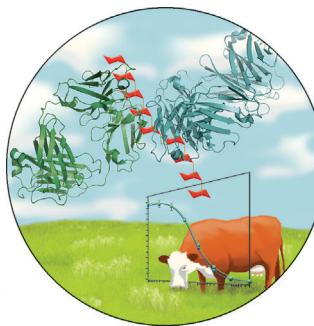
#### Von CO zu C<sub>2</sub>

Mithilfe von DFT-Rechnungen klären F. Calle-Vallejo und M. T. M. Koper in der Zuschrift auf S. 7423 ff. den Mechanismus der Elektroreduktion von CO zu C<sub>2</sub>-Spezies auf Cu(100) auf. Zudem erklären sie, warum der Prozess nicht pH-abhängig ist.



#### Universelles Antigen

Das O-Antigen infektiöser *Brucella*-Bakterien kann in A- oder M-antiger Form vorliegen. In der Zuschrift auf S. 7322 ff. beschreiben D. R. Bundle et al. ein Nonasaccharid-Glycokonjugat, das beide Antigenmerkmale aufweist.



#### 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)

[jpiess@wiley-vch.de](mailto:jpiess@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01–606-550

Telefon: (+49) 62 01–606-565

##### Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

##### Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinental-europa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter [www.gdch.de](http://www.gdch.de) oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.



GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

## Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



Erhältlich im  
**App Store**

### Stöbern und lesen Sie in der **Angewandten** mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad

- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.



## Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

7204 – 7207

## Autoren-Profile



„Meine größte Leistung bisher war für das Geld zu bekommen, was ich tue.  
Was mich garantiert zum Lachen bringt, ist die Comedy-Serie „Absolutely Fabulous“. ...“  
Dies und mehr von und über Xile Hu finden Sie auf Seite 7208.

Xile Hu \_\_\_\_\_ 7208

## Nachrichten



H. L. Anderson



G. C. Lloyd-Jones



P. O'Brien



C. J. Schofield

Neue Mitglieder der Royal Society:  
H. L. Anderson, G. C. Lloyd-Jones,  
P. O'Brien, C. J. Schofield, D. W. Stephan, K. C. Nicolaou \_\_\_\_\_ 7209

Lavoisier-Medaille:  
G. Férey \_\_\_\_\_ 7209

Richard-Willstätter-Vorlesung:  
K. Meerholz \_\_\_\_\_ 7210



D. W. Stephan



K. C. Nicolaou



G. Férey



K. Meerholz

## Bücher

Biocatalysts and Enzyme Technology

Klaus Buchholz, Volker Kasche, Uwe Theo  
Bornscheuer

rezensiert von S. Lütz

7211

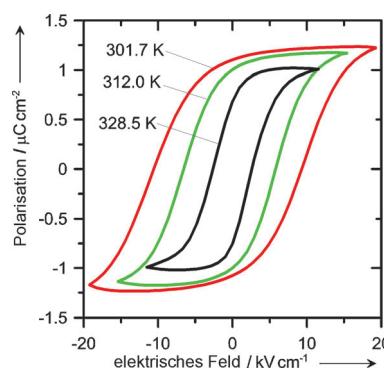
## Korrespondenz

### Phasenübergänge

M. Szafrański\* 7214–7216



Comment on Ferroelectricity in Bis(imidazolium) L-Tartrate



### Ferroelektrische Eigenschaften bestätigt:

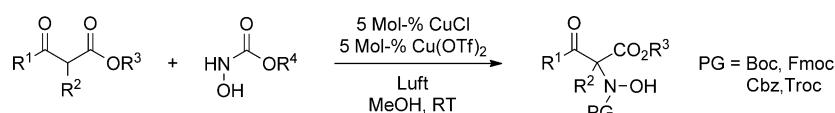
Kürzliche Befunde für den Komplex aus Imidazol und L-Weinsäure beruhen auf einer unsauberer Analyse und Interpretation der experimentellen dielektrischen und kristallographischen Daten. Nun wurde insbesondere gezeigt, dass in dieser Verbindung ein Übergang zwischen einer ferro- und einer paraelektrischen Phase bei 351 K auftritt, und damit bei einer 100 K höheren Temperatur als zuvor beschrieben.

## Highlights

### Nitroso-Aldolreaktionen

P. Selig\* 7218–7220

Elektrophile  $\alpha$ -Aminierung von  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -ketoestern durch in situ gebildete Nitrosoformiate



**Lewis-Säure- und Oxidationskatalyse** werden in der hier besprochenen Reaktion vereint, die einen Zugang zu vielfältig substituierten N-Hydroxycarbamaten bietet (siehe Schema). Die Reaktion un-

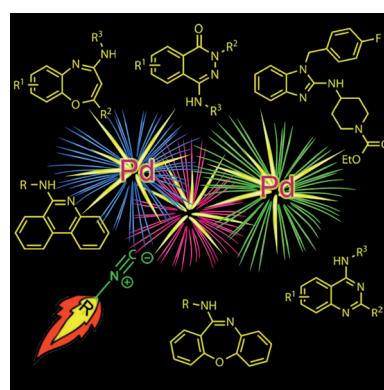
terstreich das Potenzial von Nitrosoformiaten als elektrophile Aminierungsreaktienten sowie die Vorteile der Bildung hochreaktiver Spezies durch Oxidation mit Luft.

## Kurzaufsätze

### Isocyanidinsertion

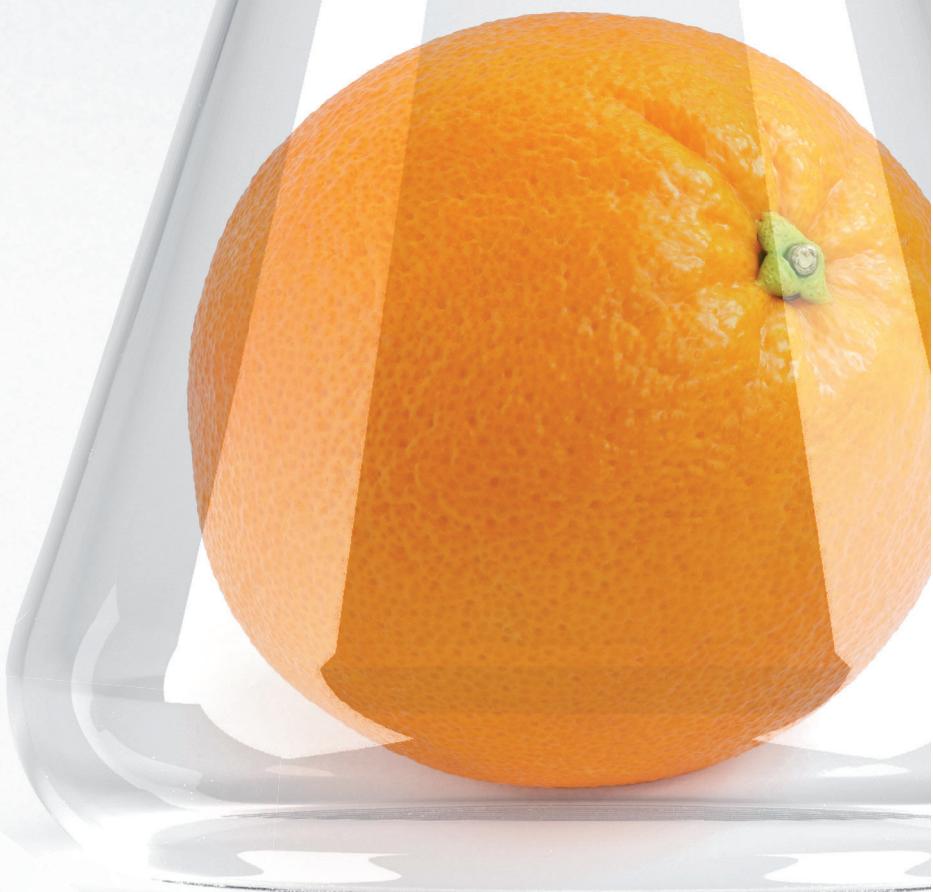
T. Vlaar, E. Ruijter,\* B. U. W. Maes,\*  
R. V. A. Orru\* 7222–7236

Palladiumkatalysierte migratorische Insertion von Isocyaniden: eine neue Methode für die Kreuzkupplungschemie



**RNC rein:** Isocyanide ( $R-NC$ ) wurden kürzlich als neue, vielseitige  $C_1$ -Bausteine für die Palladiumkatalyse bekannt. Dieser Kurzaufsatz stellt die jüngsten Fortschritte bei palladiumkatalysierten Reaktionen unter Beteiligung von Isocyanidinsertionen (imidoylierenden Kreuzkupplungen) heraus und beschreibt ihr Potenzial für den schnellen Aufbau von Heterocyclen.

# Ein kleines Kraftpaket



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

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

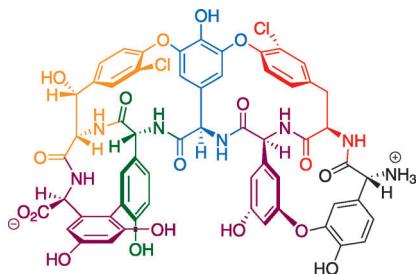
## Aufsätze

### Biosynthese

C. T. Walsh, R. V. O'Brien,  
C. Khosla\* **7238–7265**



Nichtproteinogene Aminosäurebausteine für Peptidgerüste aus nichtribosomalen Peptiden und hybriden Polyketiden



Mikroorganismen haben die bemerkenswerte Fähigkeit, Aminosäuregerüste aufzubauen, die nicht in Proteine eingebaut werden. Dieser Aufsatz fasst die Biosynthesewege und die Stoffwechsellogik der wichtigsten Klassen der nichtkanonischen Aminosäuren zusammen, die letztendlich ihren Weg in nichtribosomale Peptide und in hybride nichtribosomale Peptid-/Polyketidgerüste finden.

## Zuschriften

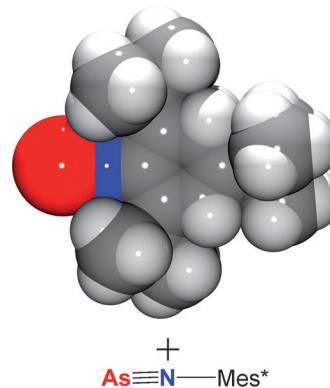
### As-N-Dreifachbindung

M. Kuprat, A. Schulz,\*  
A. Villingen **7266–7270**

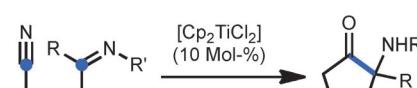


Arsadiazoniumsalze mit einer Arsen-Stickstoff-Dreifachbindung

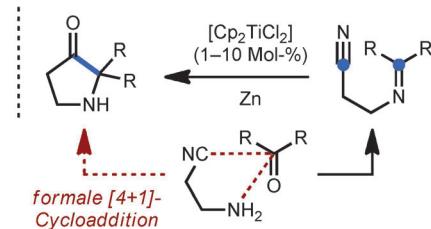
**Arsen dreifach gebunden:** Arsadiazoniumsalze mit einer Arsen-Stickstoff-Dreifachbindung im Kation ( $[R-N\equiv As]^+$ ) konnten zum ersten Mal isoliert und vollständig charakterisiert werden. Sie sind bei Raumtemperatur stabil und können analog zu den Diazoniumsalzen in dipolaren [3+2]-Cycloadditionen mit Aziden umgesetzt werden, um die Arsenanaloge ( $RAsN_4$ ) der Pentazole ( $RN_5$ ) zu erhalten.



### Frontispiz

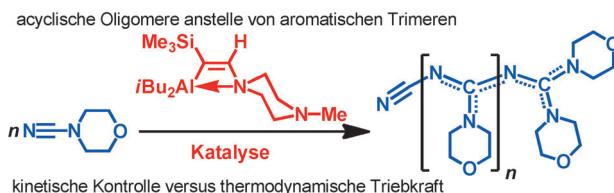


*reduktive Umpolung:*  
23 Beispiele  
bis zu 99% Ausbeute  
1 Mol-% niedrigste Katalysatorbeladung



**Auf zwei Arten:** Eine Titan(III)-katalysierte reduktive radikalische Cyclisierung von Iminonitriilen wurde entwickelt, die zur direkten Synthese von  $\alpha$ -aminierter Ketone führt. Je nach Anbindung des Nitrils an den Iminkohlenstoff oder -stickstoff

werden  $\alpha$ -tetrasubstituierte cyclische Aminoketone oder Pyrrolidin-3-one in bis zu quantitativer Ausbeute erhalten. Im letzten Fall entsprechen Iminkondensation und Ti<sup>III</sup>-Katalyse einer formalen [4+1]-Cycloaddition.



**Cyanamid an die Kette gelegt:** Anstelle der thermodynamisch stark bevorzugten aromatischen Trimere entstehen acyclische Oligomere, wenn man Cyanamid mit katalytischen Mengen eines Al-N-basierten Lewis-Paares versetzt (siehe Schema;  $n=0$  bis  $>22$ ). Diese Oligomere besitzen in ihrem Rückgrat delokalisierte elektronische Systeme und sind lange gesuchte Stickstoff-haltige Analoga von Polyethin.

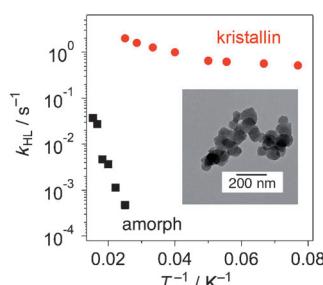
Schema;  $n=0$  bis  $>22$ ). Diese Oligomere besitzen in ihrem Rückgrat delokalisierte elektronische Systeme und sind lange gesuchte Stickstoff-haltige Analoga von Polyethin.

## Lewis-Paare

T. Holtrichter-Rößmann, J. Isermann, C. Rösener, B. Cramer, C.-G. Daniliuc, J. Kösters, M. Letzel, E.-U. Würthwein,\* W. Uhl\* **7275–7278**



Ein Al-N-basiertes Lewis-Paar als effektiver Katalysator für die Oligomerisierung von Cyanamiden – Bildung von acyclischen C-N-Oligomeren anstelle von thermodynamisch begünstigten cyclischen Trimeren



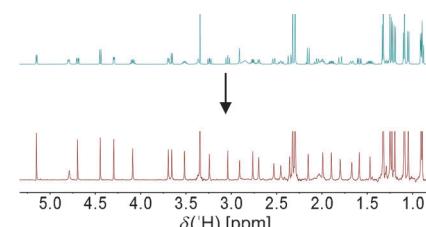
**75 nm große Kristallite** einer molekularen Eisen(II)-Spincrossover-Verbindung wurden durch schnelle Ausfällung hergestellt. Die Relaxationsdynamik basierend auf dem LIESST-Effekt wurde mit optischer Spektroskopie untersucht. Die beobachteten Schalteigenschaften unterscheiden sich stark von denjenigen ähnlicher amorpher Nanoteilchen. LIESST = light-induced excited spin state trapping.

## Spincrossover-Nanokristallite

P. Chakraborty, M.-L. Boillot, A. Tissot,\* A. Hauser\* **7279–7282**



Lichtinduzierte Relaxationsdynamik in Eisen(II)-Spincrossover-Nanoteilchen: die Bedeutung der Kristallinität



## NMR-Spektroskopie

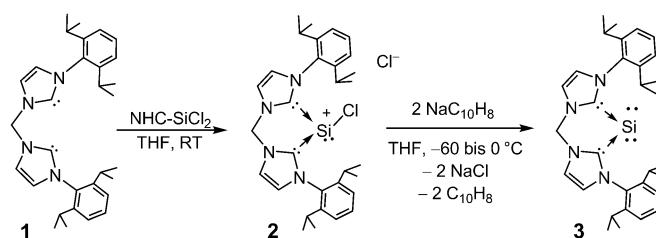
N. H. Meyer, K. Zanger\* **7283–7286**



Vereinfachung von Protonen-NMR-Spektren durch sofortige homonukleare Breitbandentkopplung



**Empfindlichkeitsgewinn:** Das neue NMR-Verfahren der sofortigen homonuklearen Entkopplung, die durch ortsselektive Homonuklearkopplung während der Detektion erreicht wird, liefert reine Verschiebungsspektren, die wie reguläre 1D-Spektren aufgenommen werden können. Keine spezielle Datenprozessierung ist notwendig, und die Methode kann auch einfach in die direkte Dimension von zwei- und mehrdimensionalen Spektren eingebaut werden.



## Siliciumchemie

Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess\* **7287–7291**



Ein cyclisches Silylon („Siladicarben“) mit einem elektronenreichen Silicium(0)-Atom



## Titelbild

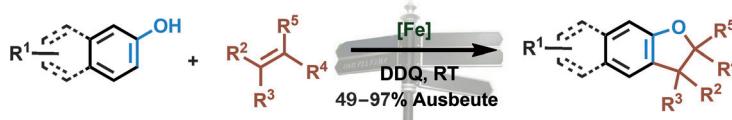


**König der Donoren:** Das chelatisierende Bis(carben) **1** ermöglichte die Synthese des neuen Silylumyliden-Salzes **2**, das durch Natrium-Naphthalinid zum ersten cyclischen Siladicarben **3** entchloriert werden konnte. **3** enthält ein einzelnes Si<sup>0</sup>-

Atom mit einer bemerkenswert hohen Basizität. Der geringe C-Si-C-Winkel von 89.1° und der mittlere C-Si-Abstand von 1.869 Å sind konsistent mit Ergebnissen von Rechnungen, die bestätigen, dass **3** am besten als Silylon beschrieben wird.

### Oxidative radikalische Kupplung

Z. Huang, L. Jin, Y. Feng, P. Peng, H. Yi,  
A. Lei\* ————— 7292–7296



### radikalischer Reaktionspfad



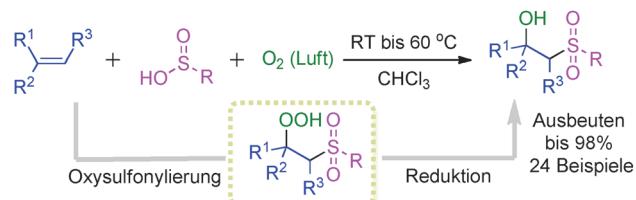
Iron-Catalyzed Oxidative Radical Cross-Coupling/Cyclization between Phenols and Olefins

**Direkt gekuppelt:** Die Titelreaktion führt hoch effizient und selektiv unter milden Bedingungen zu Dihydrobenzofuranen. Mechanistische Untersuchungen deuten

auf einen radikalischen Reaktionspfad hin; für die hohe Selektivität sorgt die Lewis-Säure.

### Disauerstoff-Aktivierung

Q. Lu, J. Zhang, F. Wei, Y. Qi, H. Wang,  
Z. Liu, A. Lei\* ————— 7297–7300

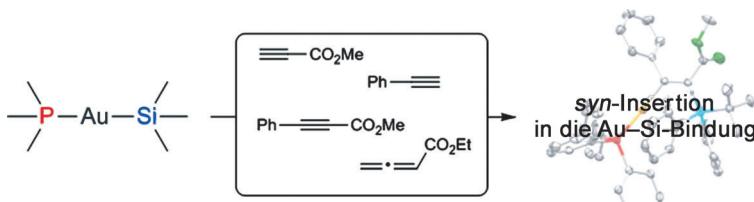


**Attraktive Variante:** Eine neuartige Disauerstoff-Aktivierung durch Sulfinsäuren führt ohne Zusatz von Übergangsmetallverbindungen oder Radikal-

initiatoren unter milden Bedingungen zu sekundären und tertiären β-Hydroxsulfonen. β-Hydroperoxysulfon wurde als eine wichtige Zwischenstufe isoliert.

### Goldkomplexe

M. Joost, P. Gualco, S. Mallet-Ladeira,  
A. Amgoune,\*  
D. Bourissou\* ————— 7301–7304

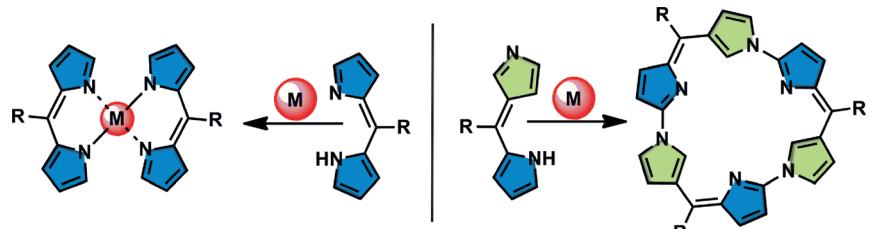


**Vollständig kontrolliert:** Alkine und Allene insertieren in Au-Si-Bindungen unter vollständiger Stereokontrolle und in den meisten Fällen unter vollständiger Regiokontrolle. Die erhaltenen β-Silylvinylgold-

komplexe wurden spektroskopisch und kristallographisch charakterisiert. Die Ergebnisse liefern den Beweis für syn-Insertionsreaktionen an Gold.

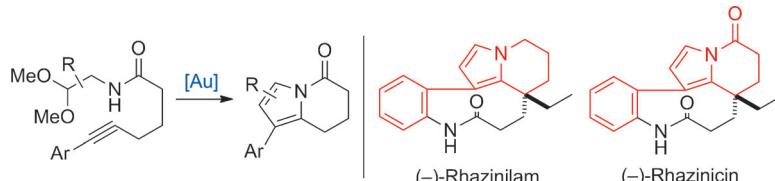
### Porphyrinoide

S. C. Gadekar, B. K. Reddy,  
V. G. Anand\* ————— 7305–7308



**In jedem Hinsicht verwirrt:** Während Dipyrin Metallionen koordiniert (links), geht sein N-Stellungsisomer in Gegenwart verschiedener Metallsalze eine Cyclomerisierung unter Bildung expandierter NCNCNC- und NCNCNCNC-Norrole ein (rechts). Diese neuartigen Iso-

mere von Rosarin ( $24\pi$ ) und Octaphyrin ( $32\pi$ ) mit C-N-verknüpften Bipyrrroleinheiten und im Festkörper fast planarer Konformation zeigen paratropie Ringströme, die für antiaromatische Porphyrinoide typisch sind.



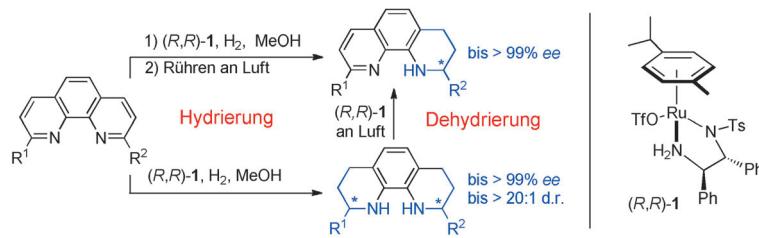
**Das zentrale Indolizinon-Motiv** wird in einer Totalsynthese von  $(-)$ -Rhazinilam und in der ersten asymmetrischen Totalsynthese von  $(-)$ -Rhazinicin durch goldkatalysierte Cyclisierung eines vollständig

vorbereiteten linearen Inamids eingeführt. Darüber hinaus wird die Anwendungsbreite dieser Reaktionskaskade beim Aufbau hoch substituierter Indolizinone untersucht.

## Naturstoffe

K. Sugimoto, K. Toyoshima, S. Nonaka, K. Kotaki, H. Ueda,  
H. Tokuyama\* **7309–7312**

Protecting-Group-Free Total Synthesis of  $(-)$ -Rhazinilam and  $(-)$ -Rhazinicne using a Gold-Catalyzed Cascade Cyclization



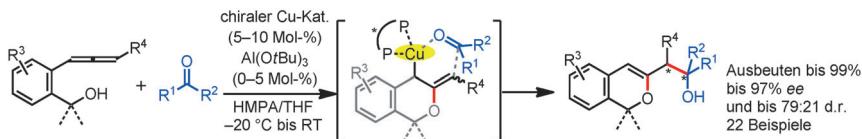
**Ein kationischer Rutheniumdiamin-Katalysator,**  $(R,R)\text{-1}$  ( $\text{Tf} = \text{Trifluormethansulfonyl}$ ,  $\text{Ts} = 4\text{-Toluolsulfonyl}$ ), vermittelt die Titelreaktion und liefert sowohl chirale 1,2,3,4-Tetrahydro- als auch 1,2,3,4,7,8,9,

10-Octahydro-1,10-phenanthroline in hohen Ausbeuten sowie mit ausgezeichneten Enantio- und Diastereo-selektivitäten.

## Synthesemethoden

T. L. Wang, F. Chen, J. Qin, Y.-M. He,  
Q.-H. Fan\* **7313–7317**

Asymmetric Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of 2- and 2,9-Substituted 1,10-Phenanthrolines



**Aktiv bleiben:** Allylkupferspezies können durch katalytische intramolekulare Oxy-cupierung von Allenalkoholen *in situ* erzeugt und dann enantioselektiv mit verschiedenen Aldehyden und einem Keton zu 1*H*-Isochromen-Derivaten

umgesetzt werden (siehe Schema; HMPA = Hexamethylphosphoramid, THF = Tetrahydrofuran). Diese Vorgehensweise ist atomökonomisch, hoch regioselektiv, stereokonvergent und mit freien Hydroxygruppen verträglich.

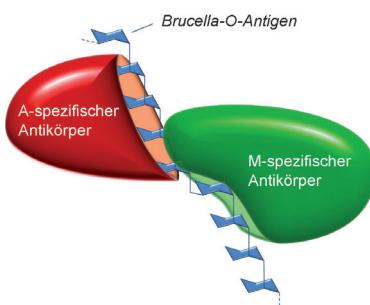
## Asymmetrische Katalyse

J. Kawai, P. K. Chikkade, Y. Shimizu,\*  
M. Kanai\* **7318–7321**

In Situ Catalytic Generation of Allylcopper Species for Asymmetric Allylation: Toward 1*H*-Iochromene Skeletons



**Verbesserte Diagnostik:** Ein universelles Antigen für den Nachweis von Brucellose wird vorgestellt, das bei jeder *Brucella*-Spezies als Krankheitsauslöser funktioniert, die ein glattes Lipopolysaccharid exprimiert. Dieses Nonasaccharid, das *Brucella*-A- und -M-Epitope umfasst, ist ausschließlich durch chemische Synthese erhältlich.



## Brucellosenachweis

J. Guiard, E. Paszkiewicz, J. Sadowska,  
D. R. Bundle\* **7322–7326**

Design and Synthesis of a Universal Antigen to Detect Brucellosis



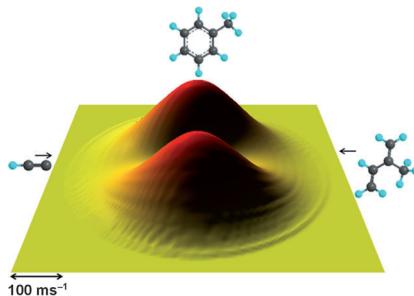
**Rücktitelbild**



## Gasphasenchemie

B. B. Dangi,\* D. S. N. Parker, R. I. Kaiser,  
A. Jamal, A. M. Mebel — 7327–7330

A Combined Experimental and Theoretical Study on the Gas-Phase Synthesis of Toluene under Single Collision Conditions



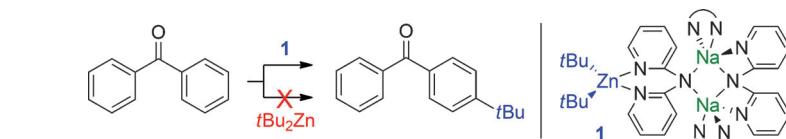
**Reaktionsdynamik:** Die Reaktion des Ethinylradikals mit Isopren wurde mithilfe gekreuzter Molekularstrahlen und von Ab-initio-Elektronenstrukturberechnungen untersucht. Das Bild zeigt die Höhenlinienkarte für die Reaktion des  $[D_1]$ Ethinylradikals mit Isopren zu  $[D_1]$ Toluol und atomarem Wasserstoff bei einer Kollisionsenergie von  $51.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

## Homogene Katalyse

D. R. Armstrong, J. A. Garden,  
A. R. Kennedy, R. E. Mulvey,\*  
S. D. Robertson — 7331–7334



Modifying Alkylzinc Reactivity with 2,2'-Dipyridylamide: Activation of  $t\text{Bu}-\text{Zn}$  Bonds for *para*-Alkylation of Benzophenone



**Versteckter Vermittler:** Über die Bildung eines einfachen Donor-Akzeptor-Komplexes (**1**) aktiviert Natriumamid in substochiometrischen Mengen  $t\text{Bu}_2\text{Zn}$  für die

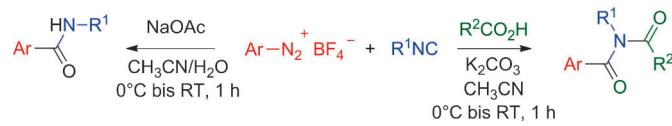
schwierige 1,6-Addition einer *tert*-Butyl-Gruppe an Benzophenon. Nichtaktiviertes  $t\text{Bu}_2\text{Zn}$  versagt bei dieser Aufgabe.

## Synthesemethoden

U. M. V. Basavanag, A. Dos Santos,  
L. El Kaim,\* R. Gámez-Montaño,\*  
L. Grimaud\* — 7335–7338



Three-Component Metal-Free Arylation of Isocyanides



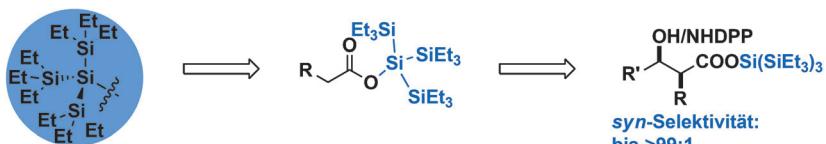
**Mumm bewiesen:** Die Titelreaktion kann durch Zugabe von Isocyaniden zu Benzoldiazoniumsalzen in Gegenwart von Natrium- oder Kaliumcarboxylaten ausgeführt werden. Sie verläuft über Nitri-

lium-Zwischenstufen, die durch Wasser oder Carbonsäuren abgefangen werden können. Eine Mumm-Umlagerung führt dabei zur Bildung von Amiden bzw. Imiden.

## Synthesemethoden

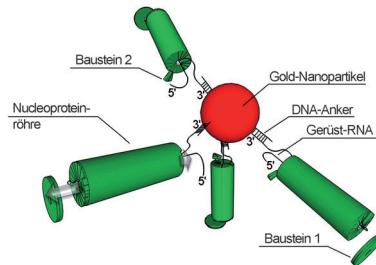
J.-J. Tan, M. Akakura,  
H. Yamamoto\* — 7339–7343

The Supersilyl Group as a Carboxylic Acid Protecting Group: Application to Highly Stereoselective Aldol and Mannich Reactions



**Silyl-Supermarkt:** Die Supersilylgruppe wurde als eine bessere Schutzgruppe für Carbonsäuren untersucht. Außerdem wurden Supersilylester als stabile Carbonsäure-Syntheseäquivalente in hoch

stereoselektiven Aldol- und Mannich-Reaktionen eingesetzt (siehe Schema). Vorteile dieser Methode sind eine einfache Photoentschützung und die schnelle Synthese von Polyketideinheiten.



### Nanosterne mit großer Proteinoberfläche:

Durch RNA-gesteuerte Selbstorganisation von Pflanzenvirusproteinen konnten bio-anorganische Sternkolloide mit vorherbestimmter Armlängenverteilung hergestellt werden. Nach selektiver Immobilisierung von Gerüst-RNAs durch Hybridisierung an DNA auf Goldkügelchen führte die Verpackung der RNA in Proteine zu unterschiedlichen Hybridstern-Typen im selben Reaktionsansatz.

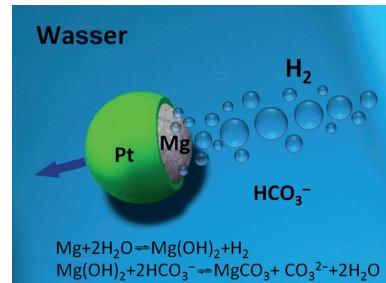
### Selbstorganisierte Nanostrukturen

F. J. Eber, S. Eiben, H. Jeske,  
C. Wege\* **7344–7348**

Bottom-Up-Assembled Nanostar Colloids of Gold Cores and Tubes Derived From Tobacco Mosaic Virus



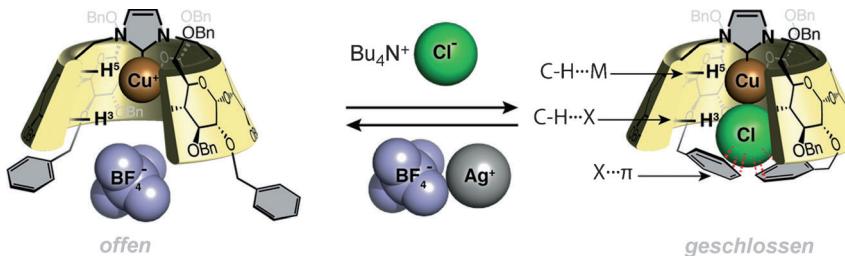
**Bring deinen Motor zum Laufen:** Ein Häm-kompatibler Mg/Pt-Janus-Mikromotor wird durch die Wasserstoffbläschen vorangetrieben, die bei der Reaktion von Magnesium mit Wasser entstehen (siehe Bild). Wässriges  $\text{NaHCO}_3$  reagiert mit der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Passivierungsschicht auf der Mg-Oberfläche zu wasserlöslichem  $\text{MgCO}_3$  und legt so das aktive Metall frei. Für diesen biokompatiblen Mikromotor sind Anwendungen beim Wirkstofftransport und bei der Zelltrennung vorstellbar.



### Mikromotoren

F. Mou, C. Chen, H. Ma, Y. Yin, Q. Wu,  
J. Guan\* **7349–7353**

Self-Propelled Micromotors Driven by the Magnesium–Water Reaction and Their Hemolytic Properties



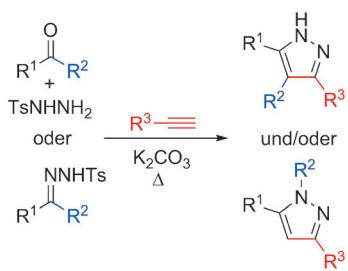
**Geschlossene Gesellschaft:** Mit einem N-heterocyclischen Carben überdeckte Cyclodextrine (ICyDs) binden in ihrem Hohlraum Metallionen unter Beteiligung von  $X\cdots\pi$ -Wechselwirkungen, was ein Verschließen des Hohlraums durch Ligandenaustrausch ermöglicht (siehe Schema;

Bn = Benzyl). Obwohl kein elektrischer Kontakt mit einer Elektrode besteht, behalten die tief vergrabenen Metallionen ihre katalytische Aktivität. Der Hohlraum beeinflusste den regio- und stereochemischen Verlauf der katalysierten Reaktionen.

### Metallocavatanden

M. Guitet, P. Zhang, F. Marcelo, C. Tugny,  
J. Jiménez-Barbero, O. Buriez, C. Amatore,  
V. Mouriès-Mansuy, J.-P. Goddard,  
L. Fensterbank, Y. Zhang, S. Roland,  
M. Ménand, M. Sollogoub\* **7354–7359**

NHC-Capped Cyclodextrins (ICyDs): Insulated Metal Complexes, Commutable Multicoordination Sphere, and Cavity-Dependent Catalysis



**Kontrollierte Umlagerung:** Viele verschiedene 3,4,5- und 1,3,5-trisubstituierte Pyrazole sind ausgehend von Keton-Tosylhydrazenen und endständigen Alkinen über die Titelreaktionssequenz zugänglich (siehe Schema; Ts = 4-Toluolsulfonyl). Die Umlagerung, und damit die Regioselektivität des Prozesses, wird durch die Substituenten am Tosylhydrazen bestimmt.

### Synthesemethoden

M. C. Pérez-Aguilar,  
C. Valdés\* **7360–7364**

Regioselective One-Step Synthesis of Pyrazoles from Alkenes and N-Tosylhydrazone: [3+2] Dipolar Cycloaddition/[1,5] Sigmatropic Rearrangement Cascade

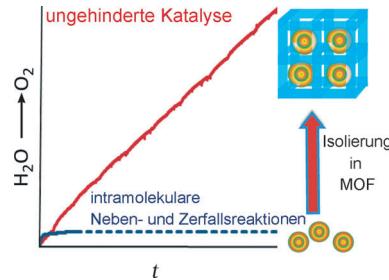


## Heterogene/Homogene Katalyse

B. Nepal, S. Das\* — **7365–7368**

Sustained Water Oxidation by a Catalyst Cage-Isolated in a Metal–Organic Framework

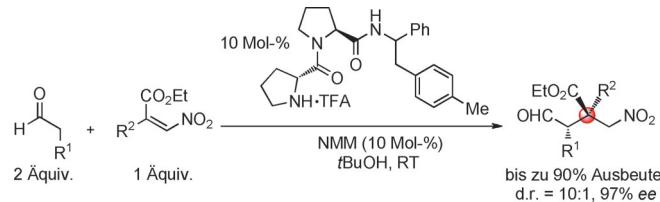
**Der Starke ist am mächtigsten allein:** In den Poren eines MOF (hellblau im Bild) können Moleküle eines hoch reaktiven  $Mn^{III}(\mu-O)_2Mn^{IV}$ -Wasseroxidationskatalysators (mehrfarbige Kugeln) isoliert werden. Das resultierende System katalysiert die Wasseroxidation bei minimierten intermolekularen Neben- und Zerfallsreaktionen. Auf diese Weise kann die Lebensdauer reaktiver Katalysatoren verlängert werden, ohne ihre molekulare Struktur verändern zu müssen.



## Asymmetrische Katalyse

R. Kastl, H. Wennemers\* — **7369–7373**

Peptide-Catalyzed Stereoselective Conjugate Addition Reactions Generating All-Carbon Quaternary Stereogenic Centers



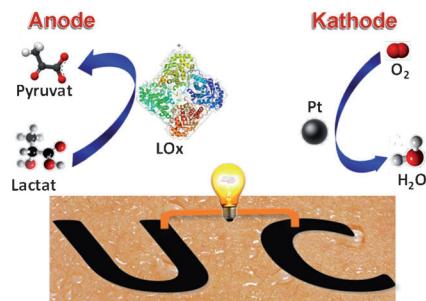
**Ein leistungsfähiger Katalysator:** Quartäre Stereozentren neben tertiären Stereozentren wurden mit hohen Diastereoselektivitäten und Enantioselektivitäten in konjugierten Additionen zwischen Aldehyden und  $\beta,\beta$ -disubstituierten Nitroolefinen

unter Verwendung eines Peptid-Katalysators erhalten (siehe Schema). Aus den Produkten sind  $\gamma$ -Aminosäuren und heterocyclische Verbindungen mit quartären Stereozentren leicht zugänglich.

## Biobrennstoffzellen

W. Jia, G. Valdés-Ramírez, A. J. Bandodkar, J. R. Windmiller, J. Wang\* — **7374–7377**

Epidermal Biofuel Cells: Energy Harvesting from Human Perspiration

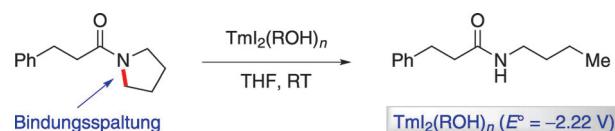


**Ohne Schweiß kein Preis:** Flexible Biobrennstoffzellen mit Lactatoxidase (Lox) in der Anode und Platin in der Kathode gewinnen biochemische Energie aus menschlichem Schweiß (siehe Bild). In alltäglichen Szenarien wurden so beträchtliche Leistungen erreicht.

## Thuliumdiiodid

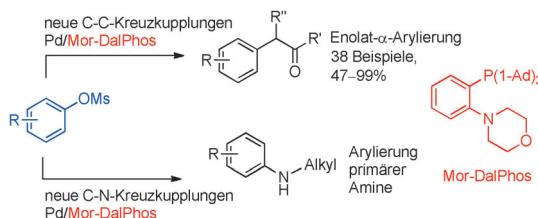
M. Szostak,\* M. Spain, D. J. Procter\* — **7378–7382**

Uncovering the Importance of Proton Donors in  $TmI_2$ -Promoted Electron Transfer: Facile C–N Bond Cleavage in Unactivated Amides



**Nichtklassische Lanthanoid(II)-iodide** sind moderne Reagentien für schwierige Elektronentransferprozesse. Es wird gezeigt, dass Alkohole Thuliumdiiodid als erstes nichtklassisches Lanthanoid(II)-

iodid in der Reihe  $TmI_2$ -DyI<sub>2</sub>-NdI<sub>2</sub> in ein thermodynamisch stärkeres Reduktionsmittel überführen können. Das Reagens  $TmI_2(ROH)_n$  bewirkt eine beispiellose C-N- $\sigma$ -Bindungsspaltung in Amiden.



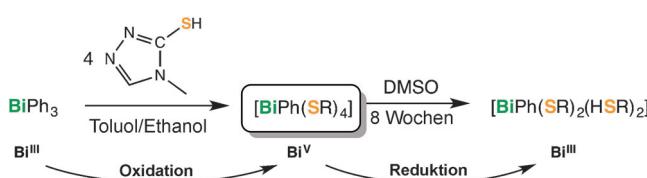
**Mehr DalPhos für Mesylate:** In den ersten Mono- $\alpha$ -arylierungen von Ketonen und Monoarylierungen von primären aliphatischen Aminen mit Arylmethansulfonaten wurde ein Spektrum an funktionalisierten Arylmesylaten mit Dialkylketonen sowie

mit primären und sekundären Aminen umgesetzt. Auch Umsetzungen der schwierigen Kupplungspartner Aceton und Methylamin werden beschrieben.  
Ad = Adamantyl.

## Synthesemethoden

P. G. Alsabeh,  
M. Stradiotto\* **7383–7387**

Addressing Challenges in Palladium-Catalyzed Cross-Couplings of Aryl Mesylates: Monoarylation of Ketones and Primary Alkyl Amines



**Unter Oxidation am Bismut** wurden zwei Monophenyltetrathiolat-Bismut(V)-Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{BiPh}(\text{SR})_4]$  durch Umsetzung von  $\text{BiPh}_3$  mit einem Überschuss der N-heterocyclischen Thiole in siedendem Toluol/Ethanol erhalten

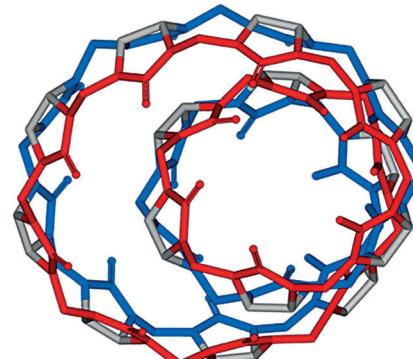
(siehe Schema). Während der Kristallisation aus DMSO kommt es im Verlauf einiger Monate zur Rückreduktion zu Bismut(III) über die Protonierung zweier Thiolatliganden.

## Koordinationschemie

A. Luqman, V. L. Blair, A. M. Bond,  
P. C. Andrews\* **7388–7392**

Formation of Bismuth(V) Thiolates: Protolysis and Oxidation of Triphenylbismuth(II) with Heterocyclic Thiols

**Ganz verdreht:** Das größte Cucurbit[*n*]uril – tQ[14] (siehe Bild; die Farbgebung verdeutlicht die Molekülseiten) – enthält 14 normale Glycoluril-Einheiten, verbunden durch 28 Methylenbrücken. Da die Verbindung aber eine 360°-Verdrehung zeigt, spannt sie keinen Hohlraum auf wie die meisten anderen Cucurbit[*n*]urile, sondern sie nimmt eine gefaltete Achterkonformation an.



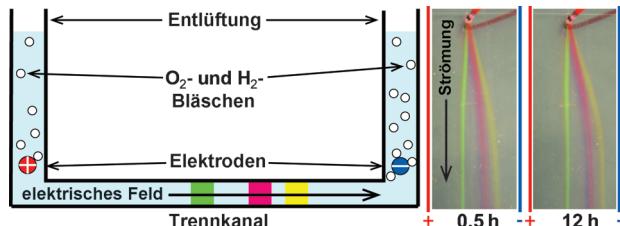
## Makrocyclische Wirtverbindungen

X.-J. Cheng, L.-L. Liang, K. Chen, N.-N. Ji,  
X. Xiao, J.-X. Zhang, Y.-Q. Zhang,  
S.-F. Xue, Q.-J. Zhu, X.-L. Ni,\*  
Z. Tao\* **7393–7396**

Twisted Cucurbit[14]uril

**Free-Flow-Elektrophorese**

F. J. Agostino, L. T. Cherney, V. Galievsky,  
S. N. Krylov\* **7397 – 7401**



Steady-State Continuous-Flow Purification  
by Electrophoresis

**Wie weggeblasen:** Eine Free-Flow-Elektrophorese (FFE) könnte die kontinuierliche Produktaufreinigung in Strömungsmikrosynthesen ermöglichen, allerdings stören Gasbläschen den Trennprozess. Eine FFE-System mit offenem

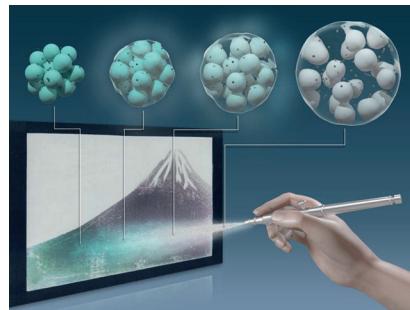
Elektrolyten vermeidet dieses Problem. Entlüftungsschächte mit darin angebrachten Elektroden sorgen für die Entlüftung der Bläschen in die Atmosphäre, die auf diese Weise vom Trennungschanal ferngehalten werden (siehe Bild).

**Pigmente**

Y. Takeoka,\* S. Yoshioka,\* A. Takano,  
S. Arai, K. Nueangnoraj, H. Nishihara,  
M. Teshima, Y. Ohtsuka,  
T. Seki **7402 – 7406**

Production of Colored Pigments with  
Amorphous Arrays of Black and White  
Colloidal Particles

**Farbecht:** Pigmente mit verschiedenen winkelunabhängigen Farben wurden mit einer außergewöhnlich einfachen Sprühmethode hergestellt (siehe Bild). Die Methode basiert auf der Nutzung von Submikrometer-großen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln und Industrieruß. Ein Polyelektrolyt, das an den Partikeln haftet, kann die Struktur der kolloidalen amorphen Anordnung stabilisieren und damit hochbelastbare, farbechte Pigmente erzeugen.



DOI: 10.1002/ange.201304576

## 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 hervorrufen: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Siedeverzüge sind jedem Chemiker aus dem Grundpraktikum in mehr oder weniger unangenehmer Erinnerung. Man schwenkt sein Reagensglas nicht ausreichend über der Bunsenbrennerflamme oder vergisst den Glasstab im Becherglas beim Abdampfen, und – schwupps! – schießt die Analysenlösung in Richtung Abzugdecke. Sein Spezialrezept für die Herstellung eines besonders zuverlässigen Siedestäbchens gibt Dr. E.P. Häussler im ersten Juliheft der Angewandten Chemie 1913 preis: Ein Glasstab wird an einem Ende zur Erweichung erhitzt, und dann wird ein Platindrähtchen eingedrückt, um eine Vertiefung zu schaffen.

Dieses einfache Laborgerät bewährt sich auch bei notorisch problematischen Proben.

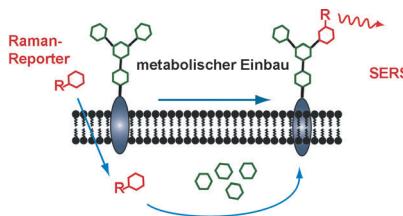
[Lesen Sie mehr in Heft 53/1913](#)

**W**olfram steht im Mittelpunkt eines Vortrags, der im zweiten Juliheft 2013 abgedruckt ist. Den steigenden Bedarf an hochwertigen Wolframdrähten für Glühlampen nimmt der Autor, Dr. N. L. Müller, zum Anlass für eine Rückschau auf jüngere Entwicklungen in der Ver-

arbeitung des elementaren Metalls. Aufgrund seiner Sprödigkeit und des sehr hohen Schmelzpunkts kann Wolfram nicht einfach wie andere Metalle in Form gewalzt oder gehämmert werden – es sei denn, man verwendet eine spezielle Hämmermaschine nach U.S.-amerikanischem Patent, in der erhitze und dadurch duktilisierte Wolframstäbe schnell rotiert und zugleich mit beweglichen Hämtern und Backen bearbeitet werden.

[Lesen Sie mehr in Heft 55/1913](#)

**Zuckersüß:** Glykane auf lebenden Zellen konnten direkt mithilfe von oberflächenverstärkter Raman-Streuung (SERS) detektiert werden. Monosaccharid-analoge Verbindungen wurden mit einem bioorthogonalen Raman-Reporter modifiziert. Sobald der Raman-Reporter in den Zelloberflächen-Glykanen metabolisch eingebaut war, konnte er mithilfe von SERS detektiert werden (siehe Bild).



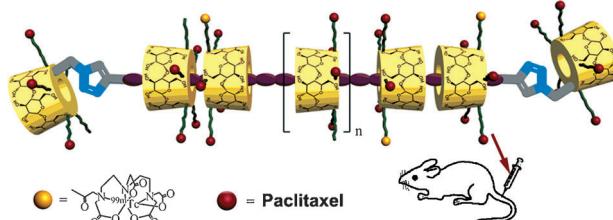
### Glykan-Detektion

L. Lin, X. Tian, S. Hong, P. Dai, Q. You,  
R. Wang, L. Feng, C. Xie, Z. Q. Tian,\*  
X. Chen\* **7407–7412**

A Bioorthogonal Raman Reporter Strategy for SERS Detection of Glycans on Live Cells



### Innentitelbild



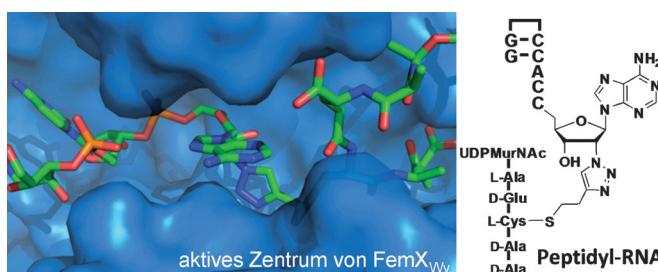
**Zellgängig:** Ein  $\beta$ -Cyclodextrin-Polyrotaxan mit Poly(propyleneglycol) als Achse und  $\beta$ -Cyclodextrin als Endgruppe wurde synthetisiert. Konjugation des Tumorthapeutikums Paclitaxel an dieses Polyro-

taxan ergab ein Konstrukt, das tief in Tumoren eindringt, deren Wachstum hemmt und das Leben tumortragender Mäuse besser als Taxol verlängert.

### Polyrotaxane

S. L. Yu, Y. J. Zhang, X. Wang, X. Zhen,  
Z. H. Zhang, W. Wu,\*  
X. Q. Jiang\* **7413–7418**

Synthesis of Paclitaxel-Conjugated  $\beta$ -Cyclodextrin Polyrotaxane and Its Antitumor Activity



### RNA-Protein-Komplexe

M. Fonvielle, I. Li de La Sierra-Gallay,  
A. H. El-Sagheer, M. Lecerf, D. Patin,  
D. Mellal, C. Mayer, D. Blanot, N. Gale,  
T. Brown, H. van Tilbeurgh,  
M. Ethève-Quelquejeu,\*  
M. Arthur\* **7419–7422**

The Structure of FemX<sub>Wv</sub> in Complex with a Peptidyl-RNA Conjugate: Mechanism of Aminoacyl Transfer from Ala-tRNA<sup>Ala</sup> to Peptidoglycan Precursors



**Erkenntnisse** über den Katalysemechanismus nichtribosomaler Aminosäuretransferasen lieferte die Synthese von Peptidyl-RNA-Konjugaten für die Cokristallisation mit FemX<sub>Wv</sub> aus *Weissella viridescens*. Die Struktur des Komplexes und

Mutationsstudien offenbarten den Mechanismus von Substratbindung, substratvermittelter Katalyse und Stabilisierung der tetraedrisch koordinierten Zwischenstufe in FemX<sub>Wv</sub>.

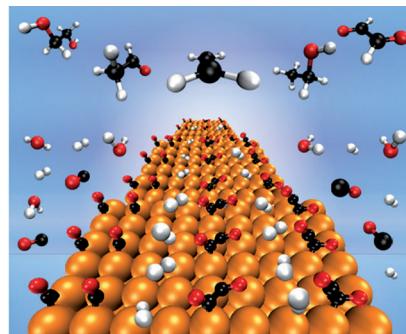


## Mechanismus der CO-Reduktion

F. Calle-Vallejo,  
M. T. M. Koper\* **7423–7426**



Theoretical Considerations on the  
Electroreduction of CO to C<sub>2</sub> Species on  
Cu(100) Electrodes



**CO mal zwei:** DFT-Rechnungen offenbaren einen Mechanismus für die elektrochemische Reduktion von CO auf Cu(100) (siehe Bild), der im Einklang mit der experimentell beobachteten pH-Abhängigkeit der Bildung von C<sub>2</sub>-Spezies ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist eine elektronentransfervermittelte Dimerisierung von CO. Ethen, Acetaldehyd und Ethanol entstehen über einen gemeinsamen Pfad mit adsorbiertem Ethylenoxid als eine der Zwischenstufen.

## Innen-Rücktitelbild

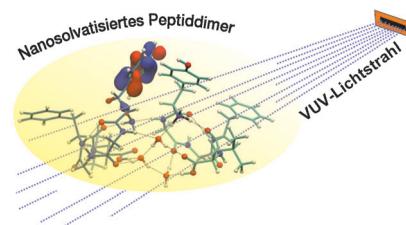
## Nanosolvation

A. R. Milosavljević,\* V. Z. Cerovski,  
F. Canon, L. Nahon,  
A. Giuliani\* **7427–7431**



Nanosolvation-Induced Stabilization of  
a Protonated Peptide Dimer Isolated in  
the Gas Phase

**Wasserschutz:** Die Nanosolvation eines Leucin-Enkephalin-Peptiddimers durch nur drei Wassermoleküle wirkt sich drastisch auf seine Stabilität gegen VUV-Strahlung aus: Ein in der Gasphase isoliertes protoniertes hydratisiertes Peptiddimer zeigte ein deutlich reduziertes Ausmaß an Fragmentierung. Auch Rechnungen zufolge stabilisiert die Hydratierung die Dimerstruktur.



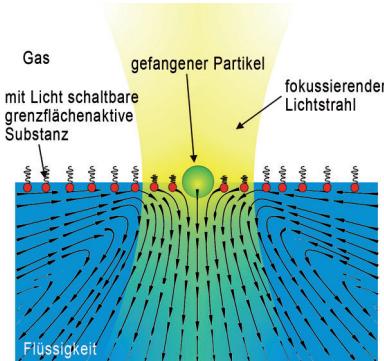
## Marangoni-Pinzette

S. N. Varanakkottu, S. D. George, T. Baier,  
S. Hardt,\* M. Ewald,  
M. Biesalski **7432–7436**



Particle Manipulation Based on Optically  
Controlled Free Surface Hydrodynamics

**Manipulation von Mikropartikeln:** Die Photoisomerisierung von grenzflächenaktiven Substanzen, die an einer Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche adsorbiert sind, treibt einen Marangoni-Fluss an, in dem kleine Partikel gefangen und manipuliert werden können. Durch Umschalten der Laserwellenlänge kann ein Fluss erzeugt werden, der entweder hin zum oder weg vom Fokus führt. Das Bild zeigt ein im Zufluss gefangenes Partikel in der Fokalregion.



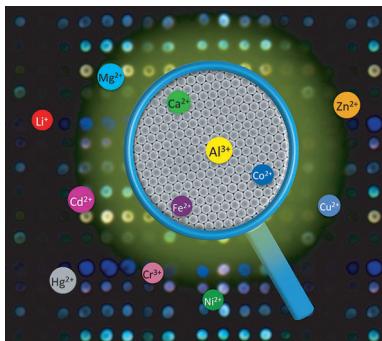
## Photonische Kristalle

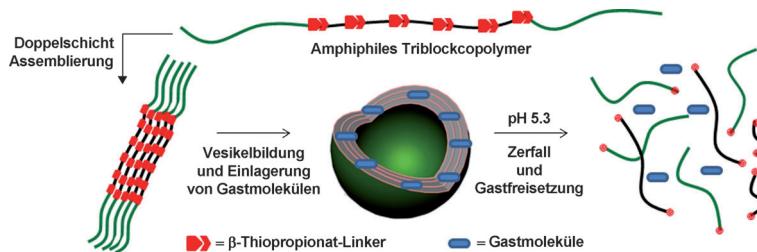
Y. Huang, F. Li,\* M. Qin, L. Jiang,  
Y. Song\* **7437–7440**



A Multi-stopband Photonic-Crystal  
Microchip for High-Performance Metal-  
Ion Recognition Based on Fluorescent  
Detection

**Zwölf Metallionen** können auf einem leistungsfähigen Mikrochip analysiert werden, der die Fluoreszenz auf mehreren Kanälen verstärkt und die Unterscheidbarkeit von Analyten in Paralleltests verbessert. Durch seine leichte Herstellung und die möglichen Einblicke in die Sensoreffizienz könnte der Mikrochip die Entwicklung fortschrittlicher Analyseverfahren für komplexe Proben befähigen.





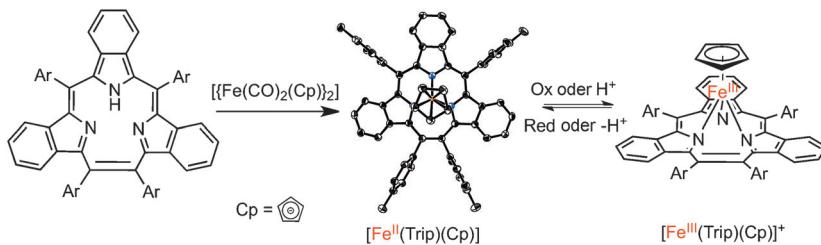
Ein amphiphiles Triblockcopolymer, das durch einen säurelabilen  $\beta$ -Thiopropionat-Linker segmentiert wird, wurde aus einem Dithiol, einem Diacrylat und einem hydrophilen Polymer mit endständigem Acrylat in zwei Stufen in einem Gefäß synthetisiert. Es assemblierte spontan zu Vesikeln, die unter schwach sauren Bedingungen zerfallen und dabei nicht-kovalent eingeschlossene Gastmoleküle freisetzen.

synthetisiert. Es assemblierte spontan zu Vesikeln, die unter schwach sauren Bedingungen zerfallen und dabei nicht-kovalent eingeschlossene Gastmoleküle freisetzen.

## Polymersome

K. Dan, S. Ghosh\* ————— 7441–7446

One-Pot Synthesis of an Acid-Labile Amphiphilic Triblock Copolymer and its pH-Responsive Vesicular Assembly



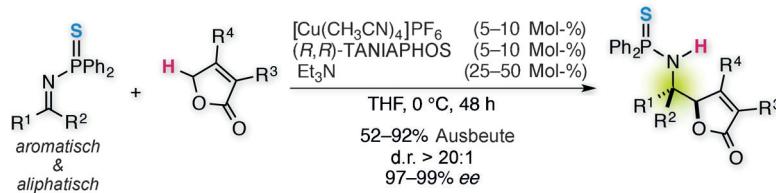
Ein Semiferrocen-Komplex mit einem [14]Triphyrin(2.1.1)-Liganden (TriP) wurde synthetisiert und Röntgen-strukturanalytisch charakterisiert. Seine Eigenschaften

wurden mit UV/Vis- und temperaturabhängiger  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Die  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe sind elektrochemische reversibel.

## Metalloporphyrinoide

Z.-L. Xue, D. Kuzuhara, S. Ikeda, Y. Sakakibara, K. Ohkubo, N. Aratani, T. Okujima, H. Uno, S. Fukuzumi, H. Yamada\* ————— 7447–7450

$\eta^5$ -Cyclopentadienyliron(II)-[14]Triphyrin(2.1.1) Sandwich Compounds: Synthesis, Characterization, and Stable Redox Interconversion



Ein kooperativer Katalysator aus einer weichen Lewis-Säure und einer „harten“ Brønsted-Base katalysierte die Titelreaktion. Die *N*-Thiophosphinoyl-Gruppe der Ketimine war entscheidend zur Überwindung der hohen Aktivierungsbarriere durch die „Weich-weich“-Wechselwirkung

von Schwefel und Kupfer. Mannich-Addukte mit einem tetrasubstituierten Stereozentrum wurden mit ausgezeichneten Diastereo- und Enantioselektivitäten hergestellt. TANIAPHOS = Ferrocenyl-Ligand.

## Asymmetrische Katalyse

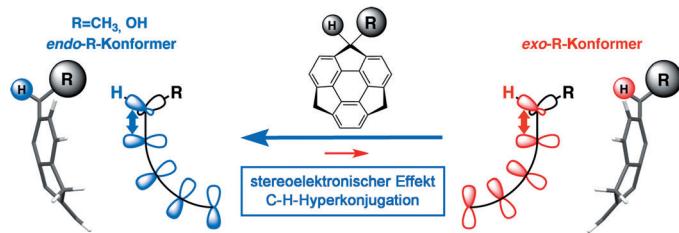
L. Yin, H. Takada, N. Kumagai,\* M. Shibasaki\* ————— 7451–7454

Direct Catalytic Asymmetric Vinylogous Mannich-Type Reaction of  $\gamma$ -Butenolides with Ketimines



Wechselwirkungen über Bindungen

S. Higashibayashi,\* S. Onogi,  
H. K. Srivastava, G. N. Sastry, Y.-T. Wu,  
H. Sakurai\* **7455–7457**



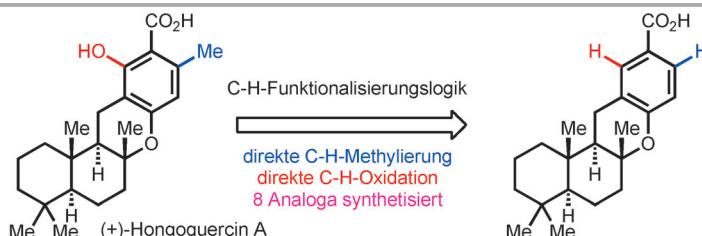
**Laptop** Stereoelectronic Effect of Curved Aromatic Structures: Favoring the Unexpected *endo* Conformation of Benzyl-Substituted Sumanene

**Lieber drinnen als draußen:** In benzyl-substituierten Sumanen konnte erstmals für gekrümmte aromatische Verbindungen ein stereoelektronischer Effekt über Bindungen beobachtet werden. Methyl- und Hydroxysumanen liegen

bevorzugt als *endo*-R-Konformer vor; der Grund dafür ist eine unterschiedlich starke Hyperkonjugation der benzylichen C-H-Bindung mit der Schale in den Konformeren.

**VIP Syntheseplanung**

B. R. Rosen, L. R. Simke, P. S. Thuy-Boun,  
D. D. Dixon, J.-Q. Yu,\*  
P. S. Baran\* **7458–7461**



**Laptop** C–H Functionalization Logic Enables Synthesis of (+)-Hongoquercin A and Related Compounds

**Ganz spezifisch:** Eine Synthese des antibiotischen Sesquiterpenoids (+)-Hongoquercin A über sequenzielle regiospezifische C-H-Methylierung und C-H-Oxidation wird beschrieben. Die Synthese

beruht entscheidend auf der Entwicklung einer ligandbeschleunigten C-H-Methylierung. Acht strukturell diverse Analoga wurden synthetisiert.

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

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

**Open Access** Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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



## Angewandte Berichtigung

A Supramolecular Complex in Small-Molecule Solar Cells based on Contorted Aromatic Molecules

S. J. Kang, J. B. Kim, C.-Y. Chiu, S. Ahn,  
T. Schiros, S. S. Lee, K. G. Yager,  
M. F. Toney, Y.-L. Loo,  
C. Nuckolls\* **8722–8725**

Bei einer weiteren Analyse fanden die Autoren dieser Zuschrift, dass das Elektronenbeugungsmuster in Abbildung 5 b ungewöhnliche Abstände aufweist und nicht auf die untersuchten Materialien zurückzuführen sein könnte. Diese Beobachtung hat jedoch keine Auswirkungen auf die wichtigsten Ergebnisse und die Schlussfolgerungen der Zuschrift.

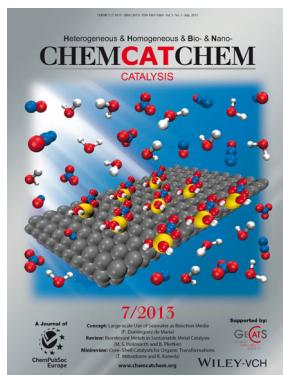
*Angew. Chem.* **2012**, *124*

DOI: 10.1002/ange.201203330

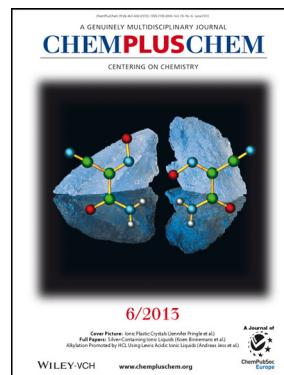
Weitere Informationen zu:



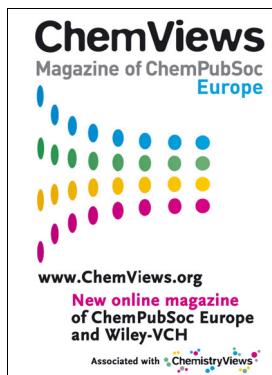
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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

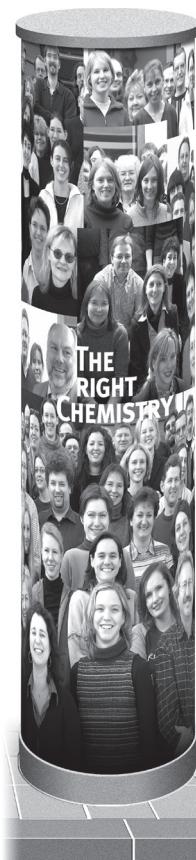


[www.chempluschem.org](http://www.chempluschem.org)



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

WILEY-VCH, a subsidiary of the distinguished publishers John Wiley & Sons Inc. New Jersey, is an international science publisher based in Germany with more than 80 years experience of producing high-quality professional magazines, scientific journals, books and electronic media in Chemistry, Materials Sciences, Physics and Life Sciences.



A journal of the Gesellschaft Deutscher Chemiker  
**Angewandte**  
*International Edition* **Chemie**

and its sister journals are offering

## Assistant Editor positions (f/m)

Ref.-No. 26/2013

Applicants should have the desire to contribute to the further development of leading chemistry journals and should be self-motivated and innovative. We are looking for candidates with an academic background and a broad education in chemistry, particularly organic chemistry. As the work involves close ties to authors from all over the world, applicants should have an excellent command of the English language. Furthermore organizational skills, diplomacy, and flexibility are needed. Accuracy and a keen eye for detail are also essential as well as very good knowledge of text and graphics PC programs. Previous publishing experience is not required but you should have good interpersonal and communication skills, good scientific judgment, and a strong commitment to the communication of science.

The Editorial Office is based at WILEY-VCH in Weinheim, a pleasant small town near Heidelberg in southwest Germany. We offer competitive financial and career rewards, training and career development.

### Interested?

Applicants should send their full CV with a covering letter describing their suitability for the post to:

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA  
Robert Heinje, Human Resources  
Boschstraße 12  
69469 Weinheim  
Germany  
E-mail: application@wiley.com

**WILEY-VCH**

The place to be

<http://www.wiley.com>