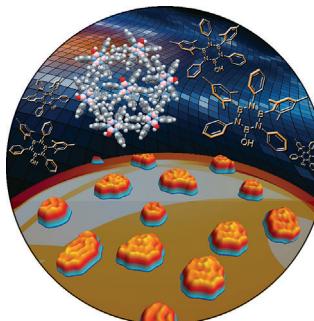




... lieferte die richtige Erklärung für die Präzession des Merkur-Perihels. Wie F. Calvo, P. Schwerdtfeger et al. in der Zuschrift auf S. 7731 ff. demonstrieren, liefert die spezielle Relativitätstheorie ein sogar noch bemerkenswerteres Resultat, nämlich die richtige Erklärung dafür, dass Quecksilber (Mercurium) das einzige bei Raumtemperatur flüssige Metall ist, wie Monte-Carlo-Simulationen belegen (Bild: Cameron Smorenburg).

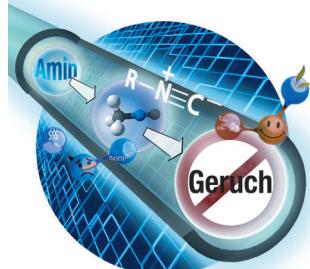
Selbstorganisation auf Oberflächen

Supramolekulare Borazinstrukturen wurden auf einer Metalloberfläche aufgebaut. A. De Vita, G. Costantini, D. Bonifazi et al. zeigen in der Zuschrift auf S. 7558 ff., dass diese Strukturen aus einem Wechselspiel von Van-der-Waals-Anziehung und Coulomb-Abstoßung resultieren.



Mikrofluidiksysteme

In der Zuschrift auf S. 7712 ff. berichten D.-P. Kim et al. über die Entwicklung eines automatisierten, kontinuierlich arbeitenden Mikrofluidiksystems, das Produkte durch serielle Synthese, Reinigung und In-situ-Verbrauch der Isocyanide ergibt.



Katalytische Olefinhydrierung

Der Schlüsselschritt der von Z. H. Li, H. Wang et al. in der Zuschrift auf S. 7644 ff. beschriebenen metallfreien Hydrierung von Olefinen mit dem Katalysator $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ist eine Boran-vermittelte σ -Bindungsmetathese über einen viergliedrigen cyclischen Übergangszustand.



So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01–606-331

Telefon: (+49) 62 01–606-315

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: chem-reprints@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01–606-331

Telefon: (+49) 62 01–606-327

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: rights-and-licences@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01–606-332

Telefon: (+49) 62 01–606-280

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01–606-331

Telefon: (+49) 62 01–606-315

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

Telefax: (+49) 62 01–606-184

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

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 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

7488 – 7491

Autoren-Profile

„Meine größte Motivation ist die Neugierde.
Was mich garantiert zum Lachen bringt, sind Vorhersagen,
die sich bestätigen. ...“
Dies und mehr von und über Chien-Hong Cheng finden
Sie auf Seite 7492.

Chien-Hong Cheng _____ 7492

Nachrichten

Z.-J. Shi



G. J. L. Bernardes



C. de Graaf



F. J. Dekker



H. J. Wörner

OMCOS-Preis:

Z.-J. Shi _____ 7493

EFMC-Preis:

G. J. L. Bernardes, C. de Graaf und
F. J. Dekker _____ 7493

Deutsche Bunsen-Gesellschaft Awards:

H. J. Wörner, H. Stegemeyer,
E. Neher, B. Sakmann _____ 7493

Emanuel Merck Lectureship:

F. H. Arnold _____ 7494



H. Stegemeyer



E. Neher



B. Sakmann



F. H. Arnold

TagungsberichteVon Solarzellen bis zu Nanopartikeln, und immer wieder organische Synthese:
die 48. Bürgenstock-Konferenz

J. Hasserodt* _____ 7495 – 7498

Bücher

Enzyme Catalysis in Organic Synthesis

Karlheinz Drauz, Harald Gröger,
Oliver May

rezensiert von S. Lütz

7499

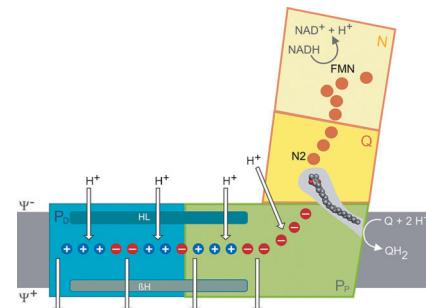
Highlights

Bioenergetik

U. Brandt* 7502–7504

Innenansichten einer gigantischen Protonenpumpe

Die 3.3-Å-Struktur des gesamten bakteriellen Komplexes I bietet faszinierende Einsichten in diese gigantische 536 kDa große molekulare Maschine. Der Atmungskettenkomplex scheint einzigartige Mechanismen für die energetische Kopplung zu verwenden, die sich grundsätzlich von denen unterscheiden, die andere Enzyme dazu verwenden, um Redoxenergie als Antrieb für den vektoriellen Protonentransport über eine bioenergetische Membran zu nutzen.

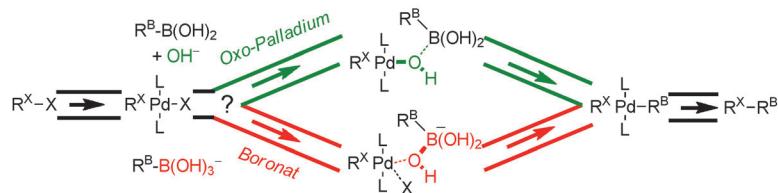


Kurzaufsätze

Kreuzkupplungen

A. J. J. Lennox,
G. C. Lloyd-Jones* 7506–7515

Transmetallierung in der Suzuki-Miyaura-Kupplung: Gabelung des Reaktionsverlaufs



Zwei Wege führen zum Ziel: Die Suzuki-Miyaura-Kupplung ist allgegenwärtig, dennoch herrscht zweierlei Meinung darüber, auf welchem der beiden Wege die Organoborkomponente im Transmetallierungsschritt an Palladium bindet (siehe

Schema). Die Tragweite dieser mechanistischen Unterscheidung sollte nicht unterschätzt werden, da sie die Gestaltung optimaler Bedingungen für die Kupplung beeinflusst.

Aufsätze

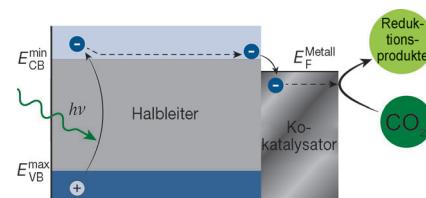
CO₂-Photoreduktion

S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende,*
J. K. Stolarczyk* 7516–7557

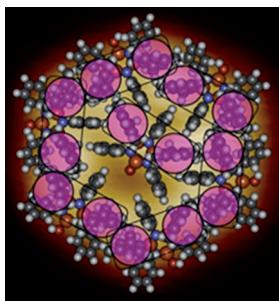
Photokatalytische Reduktion von CO₂ an TiO₂ und anderen Halbleitern

Nützliches Substrat statt Treibhausgas:

Die photokatalytische Umwandlung von CO₂ in Solarbrennstoffe wie Methan und Methanol kann ein Teil der zukünftigen Energiegewinnung werden und dabei helfen, den CO₂-Ausstoß zu vermindern. Dieser Aufsatz präsentiert den aktuellen Stand der heterogenen photokatalytischen CO₂-Reduktion an TiO₂ und anderen Metallociden, Oxynitriden, Sulfiden und Phosphiden. Mechanismen und Effizienzmessgrößen des Prozesses werden im Detail besprochen.



Zuschriften



Wie durch Zauberei: Hydroxypentaarylborazin-Moleküle organisieren sich auf Cu(111)-Oberflächen in kleinen Clustern (siehe Struktur), während symmetrische Hexaarylborazin-Moleküle große Inseln bilden. Simulationen sprechen dafür, dass die beobachteten „magischen“ Clustergrößen aus einer langreichweiten Coulomb-Abstoßung infolge der Deprotonierung der B-OH-Gruppen des Hydroxypentaarylborazines resultieren.

Selbstorganisation auf Oberflächen

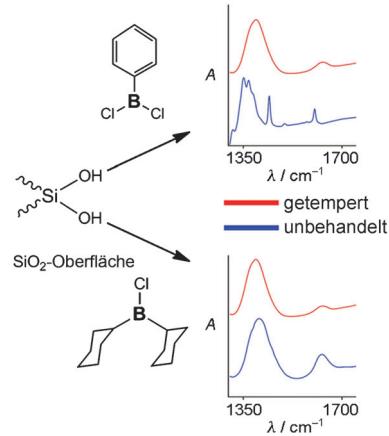
S. Kervyn, N. Kalashnyk, M. Riello,
B. Moreton, J. Tasseroul, J. Wouters,
T. S. Jones, A. De Vita,* G. Costantini,*
D. Bonifazi* **7558–7562**

„Magic“ Surface Clustering of Borazines
Driven by Repulsive Intermolecular Forces

Frontispiz



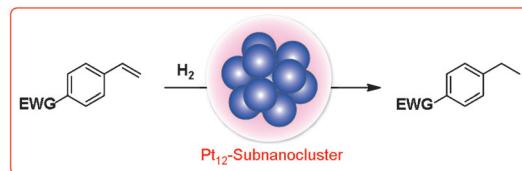
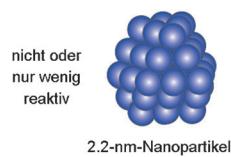
Die Umsetzung von SiO₂-Nanopartikeln mit zwei Organobor-Derivaten führte unter milden Bedingungen durch die direkte Bildung von Si-O-B-Bindungen zu Bor-haltigen Monoschichten mit unterschiedlichen Arten von Oberflächenspezies (siehe Bild). Die Organobor-modifizierten SiO₂-Nanopartikel zeigten selektive Reaktivitäten mit Diolen.



Oberflächenchemie

A. Agarwala, T. Subramani, A. Goldbourt,
D. Danovich,
R. Yerushalmi* **7563–7566**

Facile Monolayer Formation on SiO₂
Surfaces via Organoboron Functionalities



Ein Subnanocluster-Katalysator aus 12 Platinatomen wurde unter Verwendung eines Phenylazomethin-Dendrimers synthetisiert, das zwölf PtCl₄-Einheiten stufenweise komplexiert und zu Pt⁰ reduzieren kann. Unreaktive Olefine, die durch

herkömmliche 2 nm große Pt-Nanopartikel nicht aktiviert werden, können mithilfe der Subnanocluster erfolgreich hydriert werden. EWG = elektronenziehende Gruppe.

Nanocluster

M. Takahashi, T. Imaoka, Y. Hongo,
K. Yamamoto* **7567–7569**

Formation of a Pt₁₂ Cluster by Single-Atom Control That Leads to Enhanced Reactivity: Hydrogenation of Unreactive Olefins



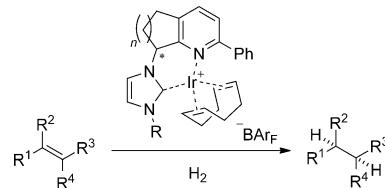
Sauer macht lustig – Angewandte schlau



www.angewandte.de

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

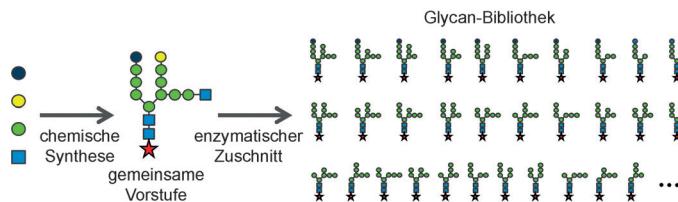
Tausche N,P gegen C,N! Iridium-Komplexe von zweizähnigen Pyridin-basierten C,N-Liganden mit einem N-heterocyclischen Carben (NHC) erwiesen sich als effiziente und enantioselektive Hydrierungskatalysatoren. Aus NHC-basierten Komplexen erzeugte Iridiumhydrid-Intermediate sind wegen ihrer niedrigeren Acidität besser für die Hydrierung säureempfindlicher Substrate geeignet als analoge Komplexe mit N,P-Liganden.



Asymmetrische Katalyse

A. Schumacher, M. Bernasconi,
A. Pfaltz* ————— 7570–7573

Chiral N-Heterocyclic Carbene/Pyridine Ligands for the Iridium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Olefins



Es zählt, was übrig bleibt: Eine Methode zur Erstellung einer Bibliothek mannosereicher Glycane durch systematischen enzymatischen Zuschnitt einer einzigen synthetischen Vorstufe mit Man_9 -Gerüst wurde entwickelt. Die effiziente chemi-

sche Synthese dieser gemeinsamen Tetradecasaccharid-Vorstufe und der orthogonale enzymatische Zuschnitt unter Erhalt aller $\text{M}_{8,9}$ - und $\text{G}_1\text{M}_{8,9}$ -Derivate werden vorgestellt. G = Glucose, M = Mannose.

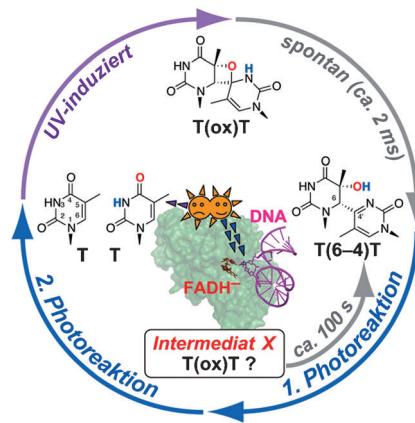
Kohlenhydrate

A. Koizumi, I. Matsuo, M. Takatani,
A. Seko, M. Hachisu, Y. Takeda,*
Y. Ito* ————— 7574–7579

Top-Down Chemoenzymatic Approach to a High-Mannose-Type Glycan Library: Synthesis of a Common Precursor and Its Enzymatic Trimming



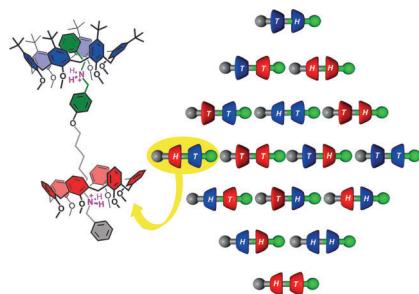
Einzel-Turnover-Flash-Experimente ergaben, dass das Flavoenzym (6-4)-Photolyase einen stufenweisen Zweiphotonenmechanismus für die Reparatur der UV-induzierten T(6-4)T-Läsion in DNA nutzt (siehe Bild). Das bei der ersten Photoreaktion gebildete Intermediat (X) ist wahrscheinlich das oxetanverbrückte Dimer T(ox)T. Das Enzym könnte das eigentlich kurzlebige T(ox)T stabilisieren, sodass die Reparatur in der zweiten Photoreaktion abgeschlossen werden kann.



DNA-Reparatur

J. Yamamoto,* R. Martin, S. Iwai,
P. Plaza,* K. Brettel* ————— 7580–7584

Repair of the (6-4) Photoproduct by DNA Photolyase Requires Two Photons



Partnerpräferenzen bei der Pseudorotaxanbildung wurden genutzt, um ein integratives selbstsortierendes System zu erstellen, das bezüglich Sequenz und Stereochemie simultan diskriminiert (siehe Bild). Es wurde gefunden, dass Calix[6]arene selektiv mit einer bevorzugten Orientierung auf Bisammonium-Achsen fädeln, selbst wenn die Strukturunterschiede zwischen den Bausteinen klein und entfernt von den Bindungszentren lokalisiert waren.

Supramolekulare Selbstsortierung

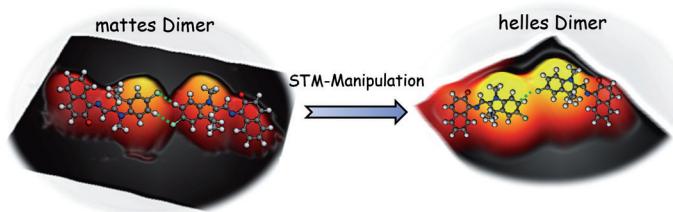
C. Talotta, C. Gaeta,* Z. Qi,
C. A. Schalley,* P. Neri* ————— 7585–7589

Pseudorotaxanes with Self-Sorted Sequence and Stereochemical Orientation



Oberflächenchemie

W. Xu,* H. Kong, C. Zhang, Q. Sun,
H. Gersen, L. Dong, Q. Tan, E. Lægsgaard,
F. Besenbacher* **7590–7593**



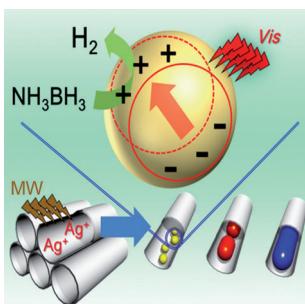
- Identification of Molecular-Adsorption Geometries and Intermolecular Hydrogen-Bonding Configurations by In Situ STM Manipulation

Molekularer Dimmer: STM-Manipulation in Kombination mit DFT-Rechnungen ermöglichte die Analyse intermolekularer wasserstoffverbrückter Konfigurationen in selbstorganisierten Nanostrukturen. Es

gelang außerdem, durch vorsichtiges Manipulieren einer bestimmten Strukteinheit eine Konfiguration in kontrollierter Weise in eine andere umzuwandeln (siehe Bild).

Plasmonenkatalyse

K. Fuku, R. Hayashi, S. Takakura,
T. Kamegawa, K. Mori,
H. Yamashita* **7594–7598**



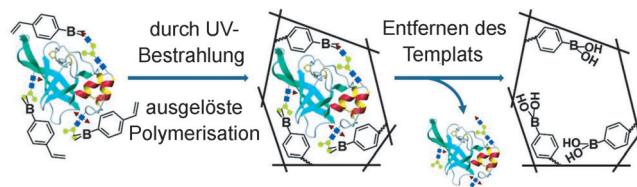
- The Synthesis of Size- and Color-Controlled Silver Nanoparticles by Using Microwave Heating and their Enhanced Catalytic Activity by Localized Surface Plasmon Resonance

Verschiedenfarbige Silbernanopartikel

(Ag-NPs) wurden in der Mesoporenstruktur von SBA-15 durch mikrowellenvermittelte Reduktion mit Alkohol synthetisiert. Ihrer lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz zufolge ist die Ladungsdichte dieser Ag-NPs teilweise an der Oberfläche lokalisiert. Aus diesem Grund verfügen die Ag-NPs über eine höhere katalytische Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht als thermisch hergestellte Ag-NPs.

Molekulares Prägen

L. Li, Y. Lu, Z. Bie, H.-Y. Chen,
Z. Liu* **7599–7602**



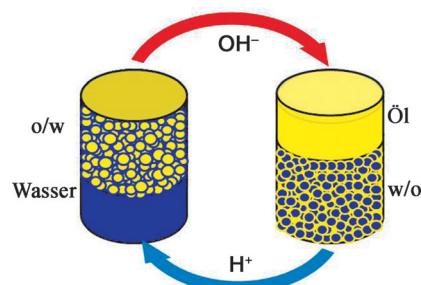
Positive Überraschung: Ein allgemeiner und einfacher Ansatz für das Glycoprotein-Prägen mit einer gewöhnlichen Boronsäure als funktionellem Monomer

hat einige unerwartete Vorteile. Auf diese Weise erhaltene molekular geprägte Polymere können Spuren von Glycoproteinen in komplexen realen Proben nachweisen.



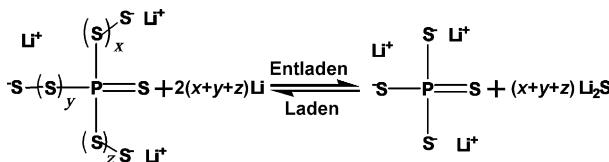
Emulsionskatalyse

H. Q. Yang,* T. Zhou,
W. J. Zhang **7603–7607**



- A Strategy for Separating and Recycling Solid Catalysts Based on the pH-Triggered Pickering-Emulsion Inversion

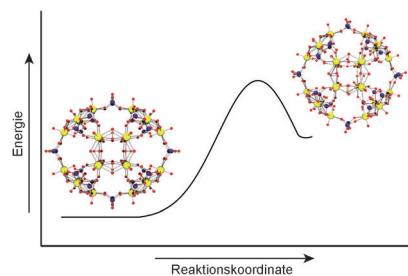
Die Inversion von Pickering-Emulsionen nutzt eine neuartige Methode für die In-situ-Abtrennung und -Rückgewinnung von submikrometergroßen festen Katalysatoren (siehe Schema; $\text{o} = \text{Öl}$, $\text{w} = \text{Wasser}$). Die Katalysatoren können 36 Mal ohne merklichen Aktivitätsverlust wieder verwendet werden. Die Methode unterscheidet sich von den gängigen hinsichtlich Geschwindigkeit, Energieverbrauch, Katalysatorabtrennung und Wiederverwendungseffektivität.



Schwefelreiche Lithiumpolysulfidophosphate (LPSPs) ergeben langlebige und effiziente Lithium-Schwefel-Batterien. Die Ionenleitfähigkeiten von LPSPs ($3.0 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ bei 25°C) sind um 8 Größenordnungen höher als von Li_2S , was ent-

sprechenden Batterien eine ausgezeichnete Zyklenleistung verleiht. Die Tatsache, dass die Batterien eine vollständige Feststoffkonfiguration aufweisen, lässt außerdem einen sicheren Betrieb mit Lithiummetall-Anoden erhoffen.

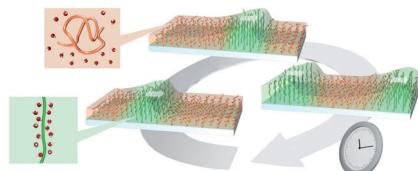
Eine Klasse von Uranylperoxid-Clustern wurde früher als nanometergroße Ionen, die sich spontan in wässriger Lösung bilden, entdeckt. Der untersuchte Uranyl(VI)-Cluster hat einen Durchmesser von 2 nm und enthält 24 Uranyl- und 12 Phosphor-Einheiten. NMR-Spektroskopie zeigte, dass das Ion zwei Formen hat, die sich innerhalb von Millisekunden bis Sekunden ineinander umwandeln, abhängig von Temperatur und Größe der Gegenionen. P blau, O rot, U gelb.



Lithiumbatterien

Z. Lin, Z. Liu, W. Fu, N. J. Dudney,
C. Liang* — **7608–7611**

Lithium Polysulfidophosphates: A Family of Lithium-Conducting Sulfur-Rich Compounds for Lithium–Sulfur Batteries

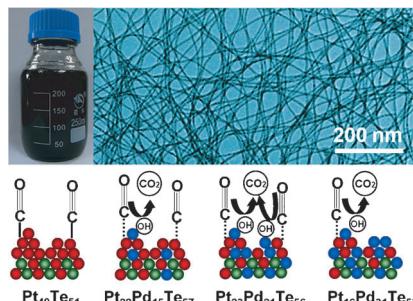


Eine autonome funktionelle Oberfläche wurde mithilfe selbstoszillierender Polymere entwickelt, die die chemische Energie der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion in Änderungen der Polymerkettenkonformation umwandeln (siehe Bild: rot: hydrophob/kollabiert, grün: hydrophil/gestreckt). Selbstoszillierende Polymerbürsten wurden auf die innere Oberfläche einer Glaskapillare gepropft, und das autonome Ausbreiten einer chemischen Welle wurde beobachtet.

Reaktionsdynamik

R. L. Johnson, C. A. Ohlin,* K. Pellegrini,
P. C. Burns, W. H. Casey* — **7612–7615**

Dynamics of a Nanometer-Sized Uranyl Cluster in Solution



Ultradünne (5–7 nm Durchmesser) und ultralange (Seitenverhältnis $> 10^4$) PtPdTe-Nanodrähte (NWs) wurden mit einer einfachen Methode synthetisiert, die Te-NWs als Opfertemplat und Reduktionsmittel nutzt. Die Justierung des molaren Verhältnisses von Pt- und Pd-Vorstufen führte zu PtPdTe-NWs mit verschiedenen Zusammensetzungen, deren Elektroaktivitäten in der Methanoloxidation besser waren als die kommerzieller Pt/C-Katalysatoren.

Funktionelle Oberflächen

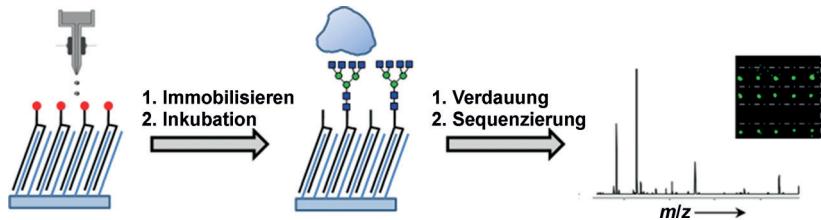
T. Masuda, M. Hidaka, Y. Murase,
A. M. Akimoto, K. Nagase, T. Okano,
R. Yoshida* — **7616–7619**

Self-Oscillating Polymer Brushes

Proteomik

A. Beloqui, J. Calvo, S. Serna, S. Yan,
I. B. H. Wilson, M. Martin-Lomas,
N. C. Reichardt* ————— 7625–7629

Analysis of Microarrays by MALDI-TOF
MS



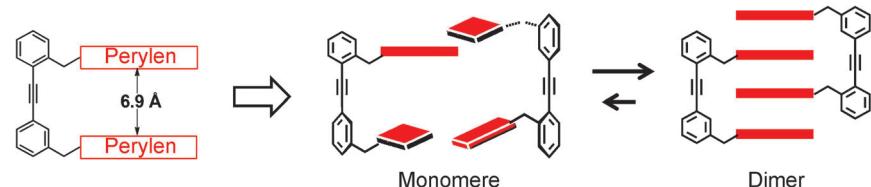
Ligandenbibliotheken wurden auf einer Sandwichstruktur bestehend aus einer Indium-Zinnoxid-Oberfläche mit einer darauf verankerten Schicht aus hydrophoben aktivierten Lipiden immobilisiert. Die Arrays können mit Fluoreszenzspek-

toskopie und Massenspektrometrie untersucht werden. Zu den möglichen Anwendungen gehören die Zuordnung von Enzymspezifitäten, der Nachweis von Glykoformen und die Identifikation von Lektinen.

Supramolekulare Chemie

C. Shao, M. Stolte,
F. Würthner* ————— 7630–7634

Quadruple π Stack of Two Perylene Bisimide Tweezers: A Bimolecular Complex with Kinetic Stability



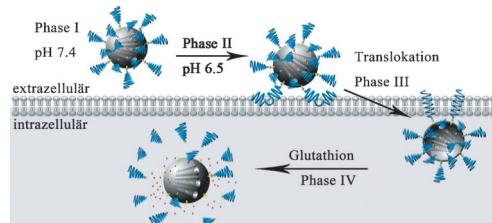
Selbstorganisation: Eine Perylenbisimid-(PBI)-Dyade bildet durch Selbstorganisation einen bimolekularen Komplex, der aus einem Stapel von vier PBI- π -Einheiten besteht und dessen hohe kinetische Stabilität für π -gestapelte Farbstoffaggregat-

beispiellos ist (siehe Bild). Diese ausgedehnten supramolekularen Systeme sind von Interesse für die Aufklärung der funktionellen Eigenschaften von Farbstoffaggregaten.

Wirkstofftransport

Z. Zhao, H. Meng, N. Wang,
M. J. Donovan, T. Fu, M. You, Z. Chen,
X. Zhang,* W. Tan* ————— 7635–7639

A Controlled-Release Nanocarrier with
Extracellular pH Value Driven Tumor
Targeting and Translocation for Drug
Delivery



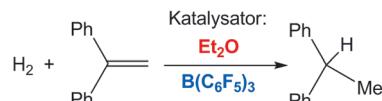
pHLIP statt Flop: Die Funktionalisierung mesoporöser Kieselgelnanopartikel (MSNs) mit pHLIPss-Peptid ergab ein Transportsystem mit gezielter Wirkstoff-Freisetzung in der sauren Mikroumgebung von Tumoren. Bei niedrigen pH-

Werten schiebt sich pHLIPss in die Zellmembran ein und sorgt für die Aufnahme der Träger durch die Zelle; dort wird dann der Partikelinhalt durch Spaltung von pHLIPss-Disulfidbrücken freigesetzt (siehe Schema).

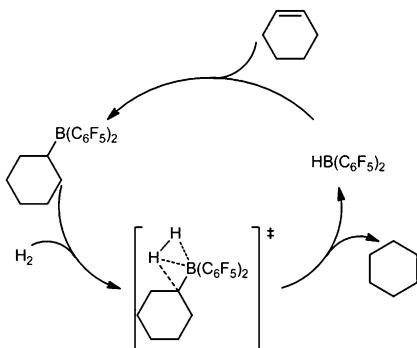
Frustrierte Lewis-Paare

L. J. Hounjet, C. Bannwarth, C. N. Garon,
C. B. Caputo, S. Grimme,*
D. W. Stephan* ————— 7640–7643

Combinations of Ethers and $B(C_6F_5)_3$
Function as Hydrogenation Catalysts



Ether mal ganz anders: Labile Addukte von Dialkylethern und dem elektrophilen Boran $B(C_6F_5)_3$ bewirken ein Isotopen-Scrambling von HD zu H_2 und D_2 . Die Addukte katalysieren die Hydrierung von 1,1-Diphenylethylen.



Bor statt Metall: Die metallfreie Hydrierung nichtfunktionalisierter Olefine gelingt mit dem Katalysator $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Als entscheidender Schritt der Katalyse wird eine neuartige boranvermittelte σ -Bindungsmetathese vorgeschlagen, die experimentell und theoretisch untersucht wird.

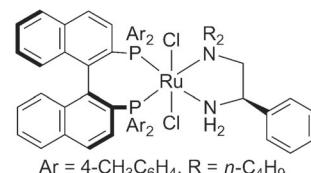
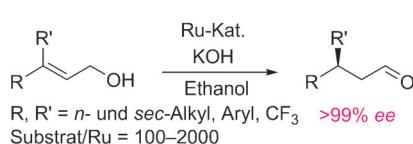
Synthesemethoden

Y. Wang, W. Chen, Z. Lu, Z. H. Li,*
H. Wang* **7644–7647**

Metal-Free $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Catalyzed Hydrogenation of Unfunctionalized Olefins and Mechanism Study of Borane-Mediated σ -Bond Metathesis



Rücktitelbild



Effiziente Isomerisierung: Die Titelreaktion wurde durch $[\text{RuCl}_2\{\text{(S)-tol-binap}\}\{\text{(R)-dbapen}\}]/\text{KOH}$ in Ethanol bei 25°C katalysiert (siehe Schema). Eine Serie von *E*- und *Z*-konfigurierten aromatischen und aliphatischen Allylalkoholen, einschließlich-

lich des einfachen alkylsubstituierten (*E*)-3-Methyl-2-hepten-1-ols, wurde mit > 99% ee in die chiralen Aldehyde umgewandelt. dbapen = 2-Dibutylamino-1-phenylethylamin, tol-binap = 2,2'-Bis(di-4-tolylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl.

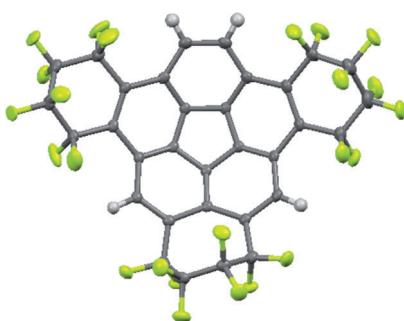
Asymmetrische Katalyse

N. Arai, K. Sato, K. Azuma,
T. Ohkuma* **7648–7652**

Enantioselective Isomerization of Primary Allylic Alcohols into Chiral Aldehydes with the tol-binap/dbapen/Ruthenium(II) Catalyst



Innentitelbild

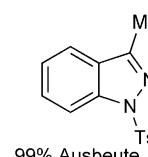
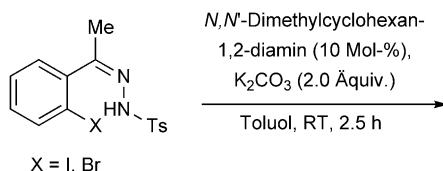


Mal sechs, mal sieben: Die Reaktion von Corannulen mit 35 Äquivalenten $1,4\text{-C}_4\text{F}_8\text{I}_2$ führt recht selektiv zu zwei Hauptprodukten, in denen sechs H-Atome durch drei C_4F_8 -Einheiten substituiert sind, die sechs- und siebengliedrige Ringe bilden. Tieftemperatur-Photoelektronenspektroskopie zufolge hat das Hauptisomer (siehe Struktur) eine höhere Elektronenaffinität als C_{60} (2.74 ± 0.02 bzw. 2.689 ± 0.008 eV).

Elektronenakzeptoren

I. V. Kuvychko,* C. Dubceac,
S. H. M. Deng, X. B. Wang,*
A. A. Granovsky, A. A. Popov,*
M. A. Petrukhina,* S. H. Strauss,*
O. V. Boltalina* **7653–7656**

$\text{C}_{20}\text{H}_4(\text{C}_4\text{F}_8)_3$: A Fluorine-Containing Annulated Corannulene that Is a Better Electron Acceptor Than C_{60}



Reduktion auf das Wesentliche: Die übergangsmetallfreie Synthese von Indazolen beruht auf einer einfachen Kombination eines Diamins mit Kaliumcarbonat. Eine Vielzahl an (*Z*)-2-Bromacetophenontosylhydrazenen konnte bei

Raumtemperatur in exzellenten Ausbeuten in die entsprechenden Indazole überführt werden. Bei Verwendung von UV-Licht können *E/Z*-Isomergemische der Ausgangsverbindung isomerisiert und höhere Ausbeuten erhalten werden.

Synthesemethoden

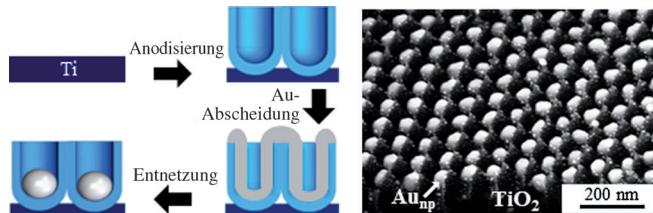
I. Thomé, C. Besson, T. Kleine,
C. Bolm* **7657–7661**

Base-Catalyzed Synthesis of Substituted Indazoles under Mild, Transition-Metal-Free Conditions



Photokatalysatoren

J. E. Yoo, K. Lee, M. Altomare, E. Sell, P. Schmuki* **7662–7665**



Self-Organized Arrays of Single-Metal Catalyst Particles in TiO₂ Cavities: A Highly Efficient Photocatalytic System

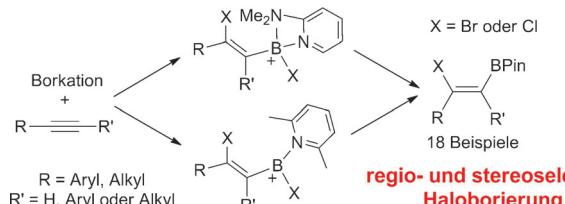
Gleichförmigkeit perfektioniert: Ein hochorientierter Au_{np}@TiO₂-Photokatalysator wurde durch selbstorganisierende Anodisierung eines Ti-Substrats und anschließende Entnetzung eines Gold-Dünnfilms

erhalten. Das Ergebnis: genau ein Au-Nanopartikel (np) pro TiO₂-Nanokavität. Solche Anordnungen sind hocheffiziente Photokatalysatoren für die Wasserstofferzeugung aus Ethanol.

Alken-Synthese

J. R. Lawson, E. R. Clark, I. A. Cade, S. A. Solomon, M. J. Ingleson* **7666–7670**

Haloboration of Internal Alkynes with Boronium and Borenium Cations as a Route to Tetrasubstituted Alkenes



regio- und stereoselektive Haloborierung

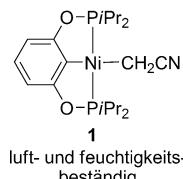
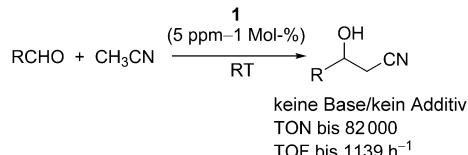
Aber Hal(I)o: Dihalogenborkationen [X₂B-(2-DMAP)]⁺ mit 2-Dimethylaminopyridinliganden und gespanntem viergliedrigem Boracyclus wurden in der Haloborierung von terminalen und internen Dialkylalkinen eingesetzt (siehe Schema). Anschließende Veresterung ergab Vinyl-

boronatester als nützliche Vorstufen für tetrasubstituierte Alkene. Dank mechanistischer Studien ließ sich das Substratspektrum für die Haloborierung einfach durch Variieren des Amins erweitern. Pin = 2,3-Dimethyl-2,3-butandioxy.

Homogene Katalyse

S. Chakraborty, Y. J. Patel, J. A. Krause, H. Guan* **7671–7674**

A Robust Nickel Catalyst for Cyanomethylation of Aldehydes: Activation of Acetonitrile under Base-Free Conditions



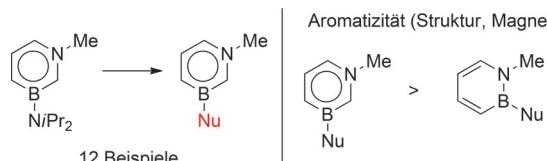
luft- und feuchtigkeitsbeständig

ziente Katalysatorsystem erreicht hohe Umsatzzahlen (TON) und -frequenzen (TOF), und die milden Reaktionsbedingungen ermöglichen den Einsatz auch basenempfindlicher Aldehyde.

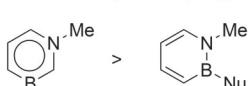
B,N-Heterocyclen

S. Xu, T. C. Mikulas, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu* **7675–7679**

Boron-Substituted 1,3-Dihydro-1,3-azaborines: Synthesis, Structure, and Evaluation of Aromaticity

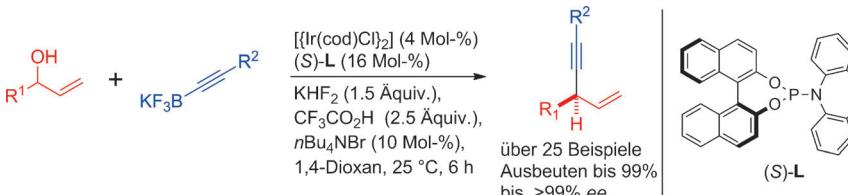


Aromatizität (Struktur, Magnetismus, Energie):



Familienzusammenkunft: Eine allgemeine Synthesestrategie basierend auf nucleophiler Substitution liefert B-substituierte 1,3-Dihydro-1,3-azaborine (siehe Schema), die als BN-Isostere von Arenen Potenzial für Anwendungen in der Biomedizin und den Materialwissenschaften

haben. Strukturanalysen und Rechnungen besagen, dass der 1,3-Dihydro-1,3-azaborin-Heterocyclus hinsichtlich seiner Aromatizität eine Zwischenstellung zwischen Benzol und 1,2-Dihydro-1,2-azaborin einnimmt.



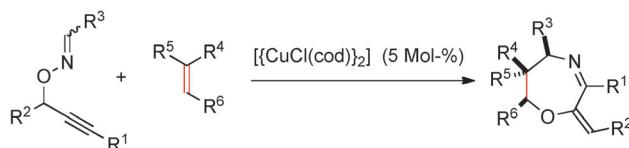
Ohne Abgangsgruppe: Ein Ir-Komplex mit P,Olefin-Ligand katalysiert die direkte enantioselektive allylische Alkylierung sekundärer Allylalkohole mit Kaliumalkynyltrifluoroboraten. Das leicht durchführ-

bare und robuste Verfahren, das hohe Enantioselektivitäten und Ausbeuten erzielt, wurde in der Synthese des GPR40-Rezeptoragonisten AMG 837 angewendet. cod = 1,5-Cyclooctadien.

Asymmetrische Katalyse

J. Y. Hamilton, D. Sarlah,
E. M. Carreira* ————— 7680–7683

Iridium-Catalyzed Enantioselective Allylic Alkylation



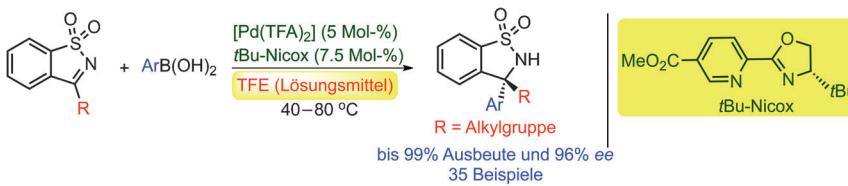
In drei Schritten zum Erfolg: Die effiziente Titelreaktion zur Synthese von Oxazepin-derivaten umfasst eine 2,3-Umlagerung, eine [3+2]-Cycloaddition und eine

anschließende 1,3-O-Umlagerung. Bei diesem Prozess wird sowohl die C-O- als auch die N-O-Bindung gespalten.

Heterocyclen

I. Nakamura,* Y. Kudo,
M. Terada ————— 7684–7687

Oxazepine Synthesis by Copper-Catalyzed Intermolecular Cascade Reactions between O-Propargylic Oximes and Dipolarophiles



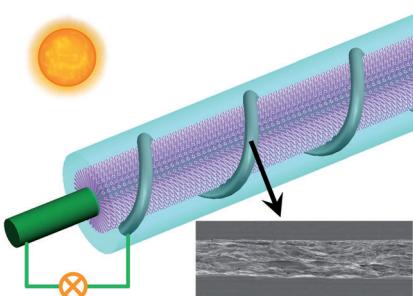
Nicht empfindlich: Die palladiumkatalysierte Addition von Arylboronsäuren an Ketimine liefert die Produkte in Ausbeuten bis 99% und mit bis zu 96% ee. Die Reaktion findet in Gegenwart von Luft in nicht gereinigtem Trifluorethanol (TFE)

statt. Ein Pyrrolidinderivat mit Stereozentrum in α -Stellung zu einer tertiären Aminfunktion wurde in mehreren Schritten ohne Verlust an Enantioselektivität synthetisiert. TFA = Trifluoracetat.

Asymmetrische Katalyse

G. Yang, W. Zhang* ————— 7688–7692

A Palladium-Catalyzed Enantioselective Addition of Arylboronic Acids to Cyclic Ketimines



Das Gegenstück zum Glühdraht: Neuartige drahtförmige Photovoltaikleinheiten aus Graphen-Platin-Kompositfasern verfügen über hohe Flexibilität, mechanische Festigkeit und elektrische Leitfähigkeit, die einen maximalen Wirkungsgrad von 8.45% ermöglichen. Dieser Wert übertrifft die Leistungsfähigkeit anderer drahtförmiger Photovoltaikleinheiten bei weitem.

Photovoltaik

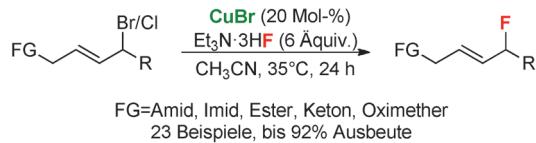
Z. Yang, H. Sun, T. Chen, L. Qiu, Y. Luo,
H. Peng* ————— 7693–7696

Photovoltaic Wire Derived from a Graphene Composite Fiber Achieving an 8.45% Energy Conversion Efficiency



Synthesemethoden

Z. Zhang, F. Wang, X. Mu, P. Chen,
G. Liu* — **7697–7701**



Copper-Catalyzed Regioselective Fluorination of Allylic Halides

Gruppenaktivität: Eine neuartige kupferkatalysierte Fluorierung von internen Allylbromiden und -chloriden mit $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ als Fluorquelle wurde entwickelt. Im Substrat wird eine funktionelle

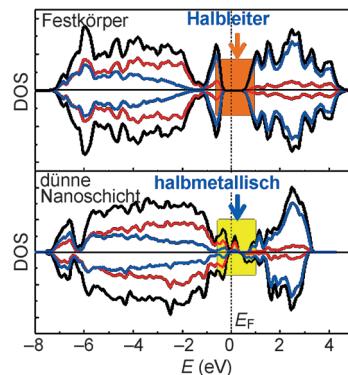
Gruppe (FG) benötigt, um die allylische Fluorierung herbeizuführen, und eine Vielzahl an sekundären Allylfluoriden ist in guten Ausbeuten mit exzellenter Regioselektivität zugänglich.

Nanoschichten

T. Yao, L. Liu, C. Xiao, X. D. Zhang,
Q. H. Liu, S. Q. Wei,*
Y. Xie* — **7702–7706**

Ultrathin Nanosheets of Half-Metallic Monoclinic Vanadium Dioxide with a Thermally Induced Phase Transition

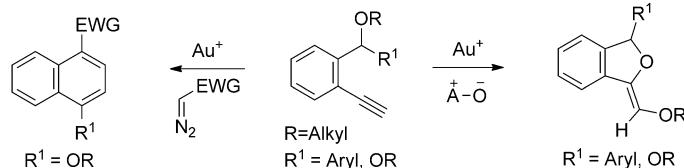
Halbe Sachen: Eine modifizierte Interkalations/Deinterkalations-Strategie, die den charakteristischen thermisch induzierten Phasenübergang von monoklinem VO_2 nutzt, wurde zur Herstellung von dünnen VO_2 -Nanoschichten entwickelt. Die Nanoschichten sind halbmetallisch und zeigen einen temperaturabhängigen Phasenübergang. Der halbmetallische Charakter ist für Anwendungen in der Spintronik interessant.



Synthesemethoden

S. K. Pawar, C.-D. Wang, S. Bhunia,
A. M. Jadhav, R.-S. Liu* — **7707–7711**

Gold-Catalyzed Formal Cycloaddition of 2-Ethynylbenzyl Ethers with Organic Oxides and α -Diazoesters



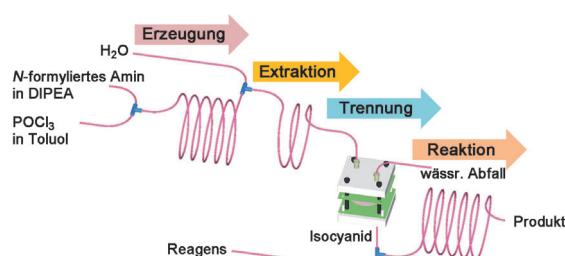
Eine Welt voller Möglichkeiten: Gold-katalysierte Reaktionen von 2-Ethynylbenzylether mit organischen Oxiden und α -Diazoestern führten zu 1,3-Dihydroiso-benzofuran- bzw. Naphthalin-Derivaten

(siehe Schema; EWG = elektronenziehende Gruppe). Die Mechanismen der formalen Cycloadduktbildung wurden durch Isotopenmarkierung aufgeklärt.

Kontinuierliche Mikroreaktoren

S. Sharma, R. A. Maurya, K.-I. Min,
G.-Y. Jeong, D.-P. Kim* — **7712–7716**

Odorless Isocyanide Chemistry: An Integrated Microfluidic System for a Multistep Reaction Sequence



Geruchlos: Ein integriertes kontinuierliches Mikrofluidiksystem koppelt In-situ-Erzeugung, Extraktion, Trennung und Reaktion übelriechender Isocyanide und minimiert dadurch deren Austritt in die Umgebung. Die Isocyanide wurden durch

Dehydratisierung der entsprechenden N-substituierten Formamide erzeugt und erfolgreich in ausgewählten organischen Isocyanid-Standardreaktionen umgesetzt. DIPEA = N,N -Diisopropylethylamin.

Innen-Rücktitelbild





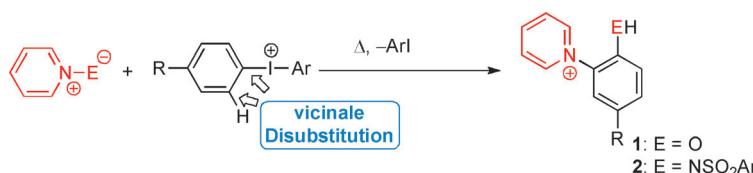
Eine hoch stereoselektive Reaktionskaskade aus oxidativer Desaromatisierung und intramolekularer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf steht im Mittelpunkt einer Totalsynthese von (-)-Scabronin G, während die erste To-

talsynthese von (-)-Scabronin A auf einer hoch stereoselektiven Kaskade aus Oxa-Michael-Reaktion, Protonierung und Acetalisierung beruht. Bei der ersten Total-synthese von (-)-Episcabronin A wurde analog verfahren.

Naturstoffsynthese

Y. Kobayakawa, M. Nakada* 7717–7721

Total Syntheses of (-)-Scabronines G and A, and (-)-Episcabronine A



Glückliches Paar: Die Titelreaktion ergibt eine Serie von *o*-Pyridiniumphenolen (**1**) und -anilinen (**2**). Laut experimenteller und computergestützter Befunde umfasst

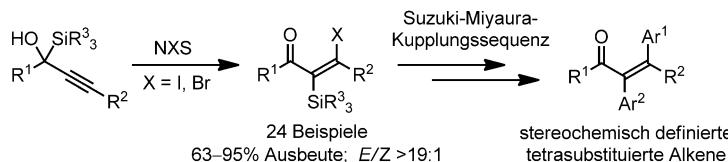
der Schlüsselschritt der Reaktion eine homolytische Spaltung unter Bildung eines Radikalpaars, das im Lösungsmittelkäfig zum Produkt rekombiniert.

Radikalreaktion

J. Peng, C. Chen,* Y. Wang, Z. Lou, M. Li, C. Xi, H. Chen* 7722–7726



Direct Vicinal Disubstitution of Diaryliodonium Salts by Pyridine N-oxides and N-amides by a 1,3-Radical Rearrangement



Silicium auf Wanderschaft: Bei der stereoselektiven Bildung von hoch substituierten α -Silyl- β -halogenenonen induziert die elektrophile Aktivierung des Ausgangsalkins durch *N*-Halogen-succinimide eine *anti*-selektive Verschie-

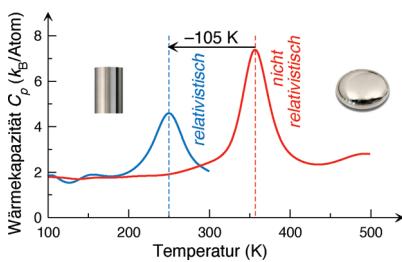
bung der Silylgruppe (siehe Schema). Die resultierenden Enone können leicht und unter Erhaltung der Konfiguration in Alkene mit vier Kohlenstoffsubstituenten umgewandelt werden.

Halosilylierung von Alkinen

N. T. Barczak, D. A. Rooke, Z. A. Menard, E. M. Ferreira* 7727–7730



Stereoselective Synthesis of Tetrasubstituted Olefins through a Halogen-Induced 1,2-Silyl Migration



Antwort auf ein altes Problem: Monte-Carlo-Simulationen mithilfe eines Diatoms-in-Molecules-Modells, das aus exakten Rechnungen der Grundzustände und angeregten Zuständen von Hg_2 konstruiert wurde, zeigen, dass die Schmelztemperatur von kristallinem Quecksilber durch relativistische Effekte um 105 K gesenkt wird.

Quecksilber-Schmelzpunkt

F. Calvo,* E. Pahl, M. Wormit, P. Schwerdtfeger* 7731–7734

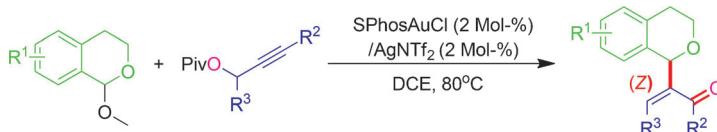


Erklärung des niedrigen Schmelzpunkts von Quecksilber mit relativistischen Effekten



Gold-Katalyse

Y. Yu, W. Yang, F. Rominger,
A. S. K. Hashmi* ————— 7735–7738



In-situ-Bildung nukleophiler Allene durch Gold-katalysierte Umlagerung von Propargylestern für hoch diastereo-selektive intermolekulare C(sp³)–C(sp²)-Bindungsknüpfungen

Neue Perspektiven, insbesondere für die Synthese von Isochroman-Derivaten (siehe Schema), eröffnet die Titelreaktion, in der über eine Gold-katalysierte 1,3-Acyloxy-Wanderung eine wichtige C-C-

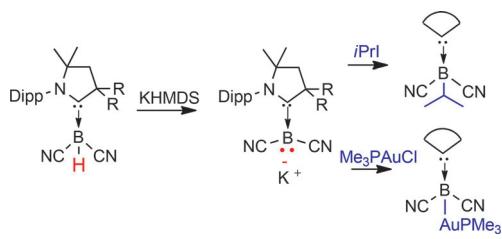
Bindungsknüpfung mit guter bis ausgezeichnete Diastereo-selektivität erreicht wird. In einigen Fällen wurde ausschließlich das Z-Isomer detektiert.



Nucleophiles Bor

D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi,
G. Bertrand* ————— 7739–7742

Deprotonierung eines Borhydrids und Synthese eines Carben-stabilisierten Borylanions



Ein saures Hydrid! Dank der Anwesenheit eines cyclischen (Alkyl)(amino)carbens (CAAC) und zweier elektronenziehender Nitrilgruppen gelingt die Deprotonierung eines Borhydrids zu einem Carben-stabi-

lisierten Borylanion. Dieses reagiert am Borzentrum mit Kohlenstoff- und Metall-basierten Elektrophilen. Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl, KHMDS = Kaliumbis(trimethylsilyl)amid.

DOI: 10.1002/ange.201305272

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

„Über die Bildung und Spaltung von Dihydroxy-diraryl-methan-Derivaten“ berichten H. Schnell und H. Krimm, Forscher der Farbenfabriken Bayer AG. Ein Vertreter dieser Klasse, das 2,2-Bis(*p*-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Herstellung polymerer Kunststoffe.

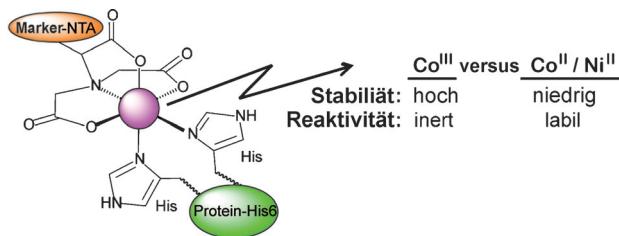
Die Zuschrift von H. W. Heine und A. B. Smith III handelt von der „Isomerisierung von 1,3-Diphenyl-2,2-dichloraziridin“, aus dem nach Kochen in Toluol und anschließender Destillation das entsprechende Imidchlorid entsteht. Auch nach

dieser Arbeit, die noch vor Amos Smiths Doktorarbeit entstand, veröffentlichte dieser in der Angewandten, z.B. eine Zuschrift zum Thema Anionen-Relais-Chemie (A. B. Smith III et al., *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9066 ff.). 1998 wurde er Chefredakteur der neu gegründeten Zeitschrift *Organic Letters*.

Die Versammlungsberichte sind dominiert von Vorträgen bei der Nordwestdeutschen Chemiedozenten-Tagung in Braunschweig am 18. und 19. Mai 1963. An diese Tagung erinnert sich W. Kirmse in einem Essay in der Angewandten zu den Anfängen der N-heterocyclischen

Carbene (*Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8980 ff.). Seinem eigenen Vortrag über das nucleophile Verhalten des Diphenylcarbens wurde mit Vorbehalten begegnet, und H.-W. Wanzlick erntete „heftige Kritik“, als er über „Neue Reaktionen des Bis-[1,3-diphenyl-imidazolidinylidens-(2)]“ vortrug. Zu der Zeit war das Fachpublikum von der Vorstellung nucleophiler Carbene noch nicht überzeugt.

Lesen Sie mehr in Heft 14/1963



Bloß nicht loslassen: Die Co³⁺-vermittelte Wechselwirkung zwischen Nitritotriessigsäure und His6-Tag ist so stabil und inert gegen Ligandensubstitution, dass sie eine Halbwertszeit von sieben Tagen bei Zugabe von Imidazol hat und sogar star-

ken Chelatoren und Reduktionsbedingungen widersteht, anders als die üblichen Ni²⁺- oder Co²⁺-Komplexe. Mögliche Anwendungen finden sich bei der Trennung markierter Proteine und der stabilen Proteinimmobilisierung auf Oberflächen.

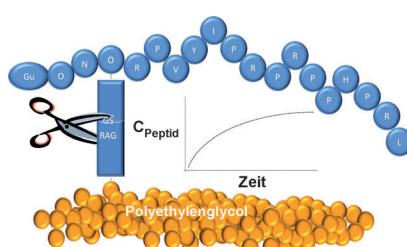
Bioanorganische Chemie

S. V. Wegner, J. P. Spatz* — 7743–7746

Cobalt(III) als stabiles und inertes Vermittlerion zwischen Nitritotriessigsäure und Proteinen mit His6-Tag



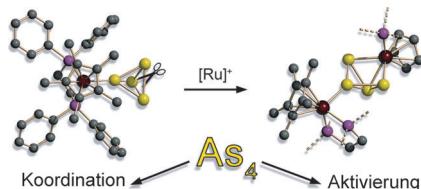
Die in Blut enthaltenen Serumproteasen bewirken die systemische Freisetzung von Peptidwirkstoffen aus PEGylierten Prodrugs. Die Freisetzungsgeschwindigkeit kann über die Größe des PEG-Polymers sowie die Sequenz und Länge des Peptidlinkers den medizinischen Anforderungen angepasst werden. Die Prodrugs hatten sogar eine höhere antimikrobielle Aktivität als die freien Peptide, obgleich die permanent PEGylierten Peptide inaktiv waren.



PEGylierte Prodrugs

F. I. Nollmann, T. Goldbach, N. Berthold, R. Hoffmann* — 7747–7750

Kontrollierte systemische Freisetzung therapeutischer Peptide aus PEGylierten Prodrugs durch Serumproteasen



Klappt nur einmal: Die Reaktion von [Cp*Ru(dppe)Cl] mit dem As₄-Übertragungsreagens [Ag(r²-As₄)₂]⁺[pftb]⁻ ergab den Komplex [Cp*Ru(dppe)(r¹-As₄)⁺][pftb]⁻ mit einem end-on-koordinierten As₄-Tetraeder. Die Umsetzung mit einem zweiten kationischen Ru-Komplex führte jedoch nicht zu einer zweiten End-on-Koordination, sondern zur Spaltung einer As-As-Bindung. DFT-Rechnungen erklären dieses von seinen Phosphoranaloga abweichende Verhalten des As₄-Komplexes.

As₄-Komplexe

C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, M. Scheer* — 7751–7755

Ein end-on-koordiniertes As₄-Tetraeder



Hintergrundinformationen sind unter www.angewandte.de erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



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

Angewandte Berichtigung

Shape Control of Thermodynamically Stable Cobalt Nanorods through Organometallic Chemistry

F. Dumestre, B. Chaudret,* C. Armiens,
M.-C. Fromen, M.-J. Casanove,
P. Renaud, P. Zurcher — **4462–4465**

Angew. Chem. **2002**, *114*

DOI: 10.1002/1521-
3757(20021115)114:22
<4462::AID-ANGE4462>3.0.CO;2-H

Die Magnetisierungskurve in Abbildung 3a dieser Zuschrift wurde bei 2 K gemessen, und nicht, wie fälschlich in der Bildunterschrift angegeben, bei 300 K.

Angewandte Berichtigung

Highly Enantioselective Catalytic [6+3]
Cycloadditions of Azomethine Ylides

M. Potowski, J. O. Bauer,
C. Strohmann, A. P. Antonchick,*
H. Waldmann* — **9650–9654**

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

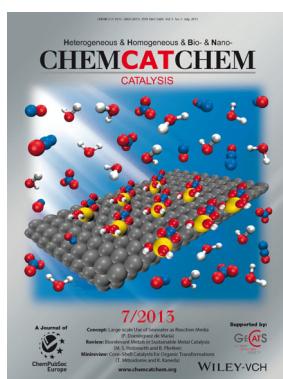
DOI: 10.1002/ange.201204394

In dieser Zuschrift trägt die 5. Spalte von Tabelle 2 eine falsche Überschrift. Die korrekte Überschrift lautet „endo/exo“, entsprechend einer *endo*-selektiven Diels-Alder-Reaktion. Die Autoren bitten, dieses Versehen zu entschuldigen.

Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org