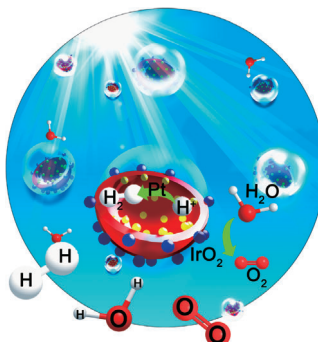


... können nur schwer auf rekombinantem Weg erzeugt werden und ergeben komplizierte NMR-Spektren, die nicht im Detail zu analysieren sind. Beide Probleme zugleich nimmt die LEGO-NMR-Methode in Angriff, die R. Sprangers und Mitarbeiter in ihrer Zuschrift auf S. 11612 ff. beschreiben. Die Methode beruht auf der sequenziellen Koexpression von NMR-aktiven und nicht durch NMR erkennbaren Proteinuntereinheiten des riesigen Aggregats und vereinfacht die Teilspektren des Amidrückgrats und der Methylseitenketten erheblich.

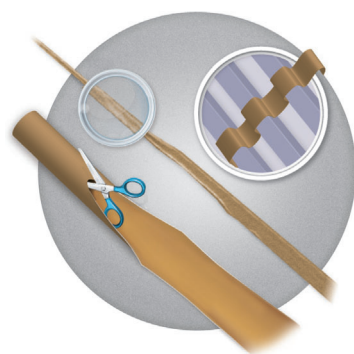
## Wasserspaltung

In der Zuschrift auf S. 11462 ff. stellen K. Domen et al. Kern-Schale-Photokatalysatoren mit getrennten Cokatalysatoren vor. Die aktive Verbesserung des Elektronen- und Löchertransports in diesen Katalysatoren gewährt eine hohe Aktivität in der Wasserspaltung.



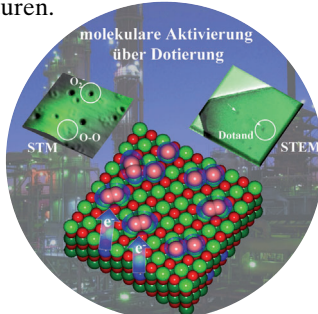
## Nanostrukturen

Kristalline Halbleiter-Nanobänder wurden durch „Ausrollen“ von Kern-Schale-Nanodrähten erhalten, wie F. Patolsky et al. in der Zuschrift auf S. 11508 ff. beschreiben. Ein Beispiel für ein so zugängliches Material sind technologisch wichtige Ge-Nanobandstrukturen.



## Sauerstoffaktivierung

In ihrer Zuschrift auf S. 11595 ff. berichten N. Nilius et al., dass chemisch inerte, Mo-dotierte CaO-Filme adsorbiertes  $O_2$  durch Ladungstransfer aktivieren. Die resultierenden Oberflächen-Sauerstoffspezies dissoziieren dann in Form atomaren Sauerstoffs.



## So erreichen Sie uns:

### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-331  
Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner  
E-Mail: [chem-reprints@wiley-vch.de](mailto:chem-reprints@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-331  
Telefon: (+49) 62 01-606-327

### Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke  
E-Mail: [rights-and-licences@wiley-vch.de](mailto:rights-and-licences@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-332  
Telefon: (+49) 62 01-606-280

### Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner  
E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-331  
Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://www.wileycustomerhelp.com)  
Telefax: (+49) 62 01-606-184  
Telefon: 0800 1800536  
(innerhalb Deutschlands)  
+44(0) 1865476721  
(außerhalb Deutschlands)

### Anzeigen:

Marion Schulz  
E-Mail: [mschulz@wiley-vch.de](mailto:mschulz@wiley-vch.de)  
[jspiess@wiley-vch.de](mailto:jspiess@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-550  
Telefon: (+49) 62 01-606-565

### Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

### Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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

GDCh

GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**  
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im  
App Store

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

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



## Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der Angewandten

11402 – 11404

## Autoren-Profil



„Meine Lieblingsgerichte sind Sashimi und Peking-Ente. Wenn ich kein Wissenschaftler wäre, würde ich beim Sicherheitsdienst der Nationalparks von Taiwan arbeiten ...“

Dies und mehr von und über Rai-Shung Liu finden Sie auf Seite 11406.

Rai-Shung Liu — 11406

## Bücher

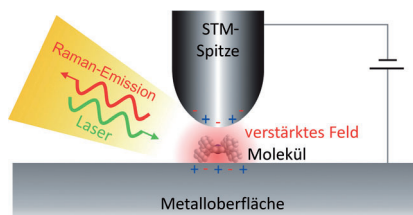
Nanomaterials in Catalysis

Philippe Serp, Karine Philippot

rezensiert von V. Polshettiwar — 11407

## Highlights

**Nahfeld-Spektromikroskopie:** Spitzenverstärkte Raman-Spektroskopie (TERS) kombiniert Rastersondenmethoden mit Raman-Spektroskopie. Jüngste Entwicklungen ermöglichen eine Spektromikroskopie an einzelnen adsorbierten Molekülen bei Ortsauflösungen unterhalb von 1 nm. Die Möglichkeit zur chemischen Analyse an einzelnen Molekülen und mit submolekularer Auflösung macht diese vielseitige Methode interessant für die Oberflächenforschung, Elektrochemie, Katalyse, Biochemie und verwandte Gebiete.



### Einzelmolekül-Spektroskopie

J. M. Gottfried\* — 11410 – 11412

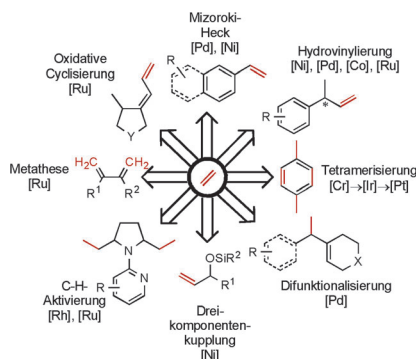
Kontrast durch Molekülschwingungen:  
Raman-Spektromikroskopie an  
adsorbierten Einzelmolekülen

## Kurzaufsätze

### Synthesemethoden

V. Saini, B. J. Stokes,  
M. S. Sigman\* 11414–11429

Übergangsmetallkatalysierte C-C-  
Kupplungen mit Ethylen im  
Labormaßstab



**Funktionalisiere oder werde funktionalisiert:** Ethylen ist ein wertvoller Ausgangsstoff für die übergangsmetallkatalysierte Synthese einer Vielzahl nützlicher Moleküle. Beispiele einiger der jüngsten C-C-Kupplungsreaktionen werden beschrieben, von denen viele bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck ausgeführt werden können. Das Resultat dieser Reaktionen ist oftmals die Einfügung einer vielseitigen Vinylgruppe.

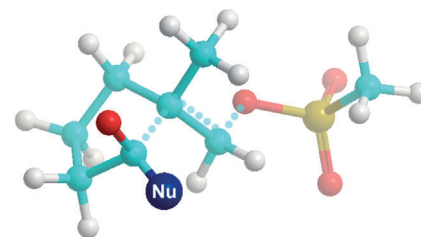
## Aufsätze

### Heterolytische Fragmentierung

M. A. Drahl, M. Manpadi,  
L. J. Williams\* 11430–11461

C-C-Fragmentierung: Herkunft und  
jüngste Anwendungen

**Sechzig Jahre sind vergangen**, seit Eschenmoser und Frey über den Archetyp einer C-C-Fragmentierung berichteten. Seitdem sind neue Fragmentierungen, die zu Alkinen und Allenen führen, ebenso wie Varianten der ursprünglichen Reaktion entwickelt und in den Synthesen einer Reihe komplexer Leitmotive und Naturstoffe angewendet worden.



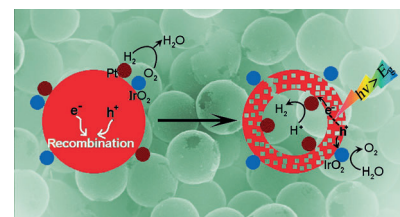
## Zuschriften

### Photokatalyse

D. Wang, T. Hisatomi, T. Takata, C. Pan,  
M. Katayama, J. Kubota,  
K. Domen\* 11462–11466

Core/Shell Photocatalyst with Spatially  
Separated Co-Catalysts for Efficient  
Reduction and Oxidation of Water

**Eine einfache Methode** zur Herstellung von Kern-Schale-Photokatalysatoren mit getrennten Cokatalysatoren zur Wasserspaltung wird vorgestellt. Die hohe Aktivität wird der Kern-Schale-Struktur und den getrennten Cokatalysatoren zugeschrieben, die das Trennen und Sammeln von Elektronen und Löchern am entsprechenden Cokatalysator durch aktive Verbesserung des Elektronen- und Löchertransports fördern (siehe Bild; Bandlücke  $E_g = 2.1$  eV).

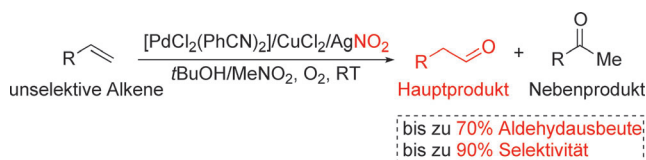


### Frontispiz

### Synthesemethoden

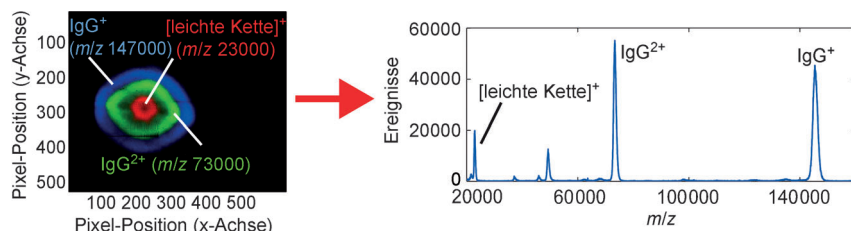
Z. K. Wickens, B. Morandi,  
R. H. Grubbs\* 11467–11470

Aldehyde-Selective Wacker-Type Oxidation  
of Unbiased Alkenes Enabled by a Nitrite  
Co-Catalyst



**Regelbruch:** Die Umkehrung der hohen Markownikow-Selektivität von Wacker-Oxidationen wurde mit einem Nitrit-Cokatalysator ermöglicht. Unselektive aliphatische Alkene können mit hohen Ausbeuten und Aldehydselektivität oxidiert

werden, und verschiedene funktionelle Gruppen werden toleriert.  $^{18}\text{O}$ -Markierungsexperimente lassen darauf schließen, dass das Aldehyd-O-Atom vom Nitritsalz stammt.



**Flugfähig:** Ein aktiver Pixeldetektor mit hoher Ladungsempfindlichkeit wurde in einem Flugzeit-Massenspektrometer eingesetzt, um Proteine mit großer Molekülmasse (z. B. Immunglobulin G; IgG) mithilfe eines herkömmlichen Mikrokanal-

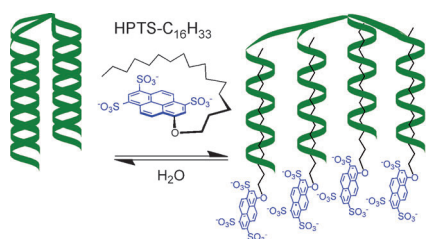
plattendetektors besser nachzuweisen. Dadurch lässt sich der Massenbereich solcher Detektoren vergrößern, und es gelingt eine direkte Visualisierung masseabhängiger Ionenfokussier-Phänomene (siehe Bild).

## Massenspektrometrie



S. R. Ellis, J. H. Jungmann, D. F. Smith, J. Soltwisch, R. M. A. Heeren\* — 11471–11474

Enhanced Detection of High-Mass Proteins by Using an Active Pixel Detector

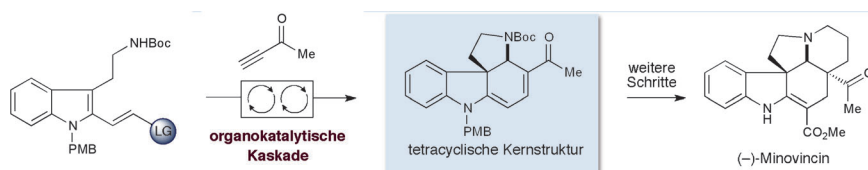


**Das Hauptpolysaccharid** der Stärke, Amylopectin, ist ein vorrangig  $\alpha(1,4)$ -verknüpftes Glucan, dessen Eigenschaften von seiner Größe sowie der Zahl, Verteilung und Länge seiner  $\alpha(1,6)$ -verknüpften Verzweigungen abhängt. Die amphiphile Sonde HPTS- $C_{16}H_{33}$  bindet an terminale helikale Verzweigungen mit mehr als 12 Glucoseeinheiten (grün) und ermöglicht dadurch eine detaillierte quantitative Charakterisierung der Polysaccharid-Verzweigung mit  $^1H$ -NMR-Spektroskopie.

## Polysaccharid-Verzweigung

S. R. Beeren\*, O. Hindsgaul\* — 11475–11478

Nature's Dendrimer: Characterizing Amylopectin as a Multivalent Host



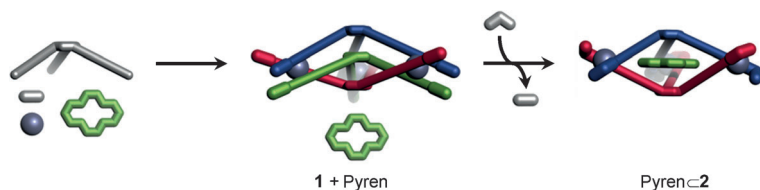
**Einstellig bleiben:** Die erste enantioselective Totalsynthese von (–)-Minovincin wurde in neun chemischen Schritten mit 13 % Gesamtausbeute abgeschlossen. Eine neuartige organokatalytische Kaskade aus Diels-Alder-Reaktion,  $\beta$ -Eli-

minierung und konjugierter Addition ermöglichte einen schnellen asymmetrischen Zugang zur tetracyclischen Kernstruktur. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, LG = Abgangsgruppe, PMB = *para*-Methoxybenzyl.

## Naturstoffsynthese

B. N. Laforteza, M. Pickworth, D. W. C. MacMillan\* — 11479–11482

Enantioselective Total Synthesis of (–)-Minovincine in Nine Chemical Steps: An Approach to Ketone Activation in Cascade Catalysis



**Sei mein Gast:** Ein System auf der Basis selbstorganisierter  $Zn^{II}$ -Komplexe lässt sich durch äußere chemische Reize steuern. Die Komplexe enthalten einen  $C_3$ -symmetrischen Liganden, der eine ein-

zigartige Dreifachhelix **1** bildet. Durch Substitution am Liganden wird **1** in eine Doppelhelix **2** überführt, die im Unterschied zu **1** Gastmoleküle aufnehmen kann.

## Systemchemie

A. Sørensen, A. M. Castilla, T. K. Ronson, M. Pittelkow, J. R. Nitschke\* — 11483–11487

Chemical Signals Turn On Guest Binding through Structural Reconfiguration of Triangular Helicates





# Erfrischendes Wissen

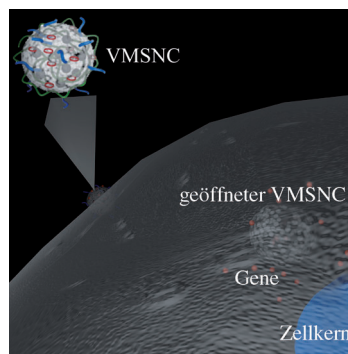


[www.angewandte.de](http://www.angewandte.de)

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



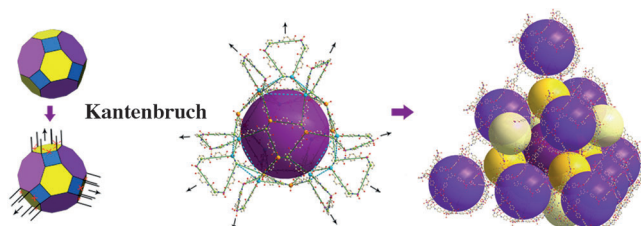
**Das geht rein:** Phagen können DNA hoch effizient in Wirtszellen einschleusen. Der Gentransfer in widerspenstige mesenchymale Stammzellen (MSCs) gelang durch virusmimetische magnetische Siliciumnanocluster (VMSNCs), die ein auf die MSCs abzielendes Phagenprotein auf ihrer Oberfläche tragen und DNA einschließen.



### Gentransport durch Virusmimetika

N. Gandra, D. Wang, Y. Zhu,  
C. B. Mao\* 11488–11491

Virus-Mimetic Cytoplasm-Cleavable Magnetic/Silica Nanoclusters for Enhanced Gene Delivery to Mesenchymal Stem Cells



**Das Abbrechen der Kanten** gleichmäßiger abgestumpfter Kuboktaeder ergibt ein Metall-organisches Gerüst (MOF) mit Polybenzol-Topologie. Dieses vollständig

charakterisierte MOF mit niedrigster Konnektivität hat die größte BET-Oberfläche unter den einander durchdringenden MOFs.

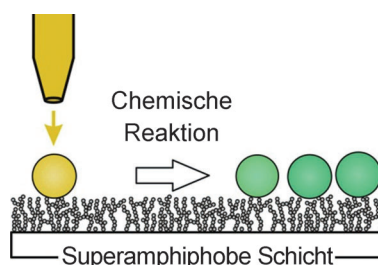
### Metall-organische Gerüste

R. R. Yun, Z. Y. Lu, Y. Pan, X.-Z. You,  
J. Bai\* 11492–11495

Formation of a Metal–Organic Framework with High Surface Area and Gas Uptake by Breaking Edges Off Truncated Cuboctahedral Cages



**Polymer- und Komposit-Mikropartikel** können ohne Lösungsmittel oder Prozessflüssigkeiten durch die Nutzung superamphiphober Oberflächen synthetisiert werden. In dieser Methode werden die abweisenden Eigenschaften superamphiphober Schichten gegenüber Monomeren und Polymerschmelzen und die extrem niedrige Haftung von Partikeln nutzbar gemacht.



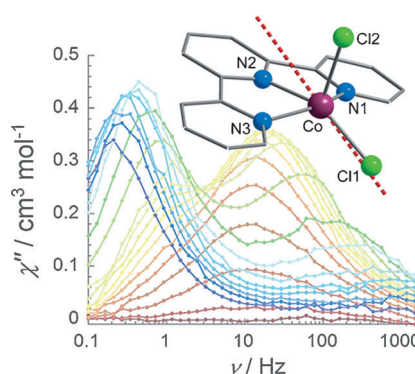
### Mikropartikel

X. Deng, M. Paven, P. Papadopoulos,  
M. Ye, S. Wu, T. Schuster, M. Klapper,  
D. Vollmer,\* H.-J. Butt\* 11496–11499

Solvent-Free Synthesis of Microparticles on Superamphiphobic Surfaces



**Elektronische und magnetische Eigenschaften** der Komplexe  $[\text{Co}(\text{terpy})\text{Cl}_2]$  (**1**),  $[\text{Co}(\text{terpy})(\text{NCS})_2]$  (**2**) und  $[\text{Co}(\text{terpy})_2(\text{NCS})_2]$  (**3**) wurden untersucht. Die Koordinationsumgebung um  $\text{Co}^{\text{II}}$  in **1** und **2** bedingt das Vorliegen als High-Spin-Komplex bei tiefen Temperaturen und Einzelmolekülmagnet-Verhalten. Eine Veränderung des Ligandenfelds durch einen zusätzlichen terpy-Liganden in **3** führt zu Spin-Crossover mit allmählichem Übergang zwischen High-Spin- und Low-Spin-Zustand.



### Einzelmolekülmagnete

F. Habib, O. R. Luca, V. Vieru, M. Shiddiq,  
I. Korobkov, S. I. Gorelsky, M. K. Takase,  
L. F. Chibotaru, S. Hill, R. H. Crabtree,  
M. Murugesu\* 11500–11503

Influence of the Ligand Field on Slow Magnetization Relaxation versus Spin Crossover in Mononuclear Cobalt Complexes

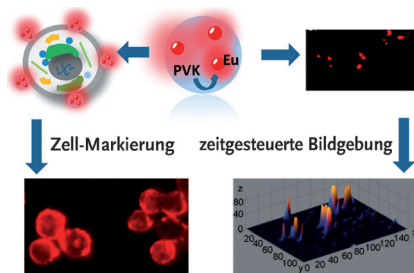


## Fluoreszenzbildgebung

W. Sun, J. B. Yu, R. P. Deng, Y. Rong,  
B. Fujimoto, C. F. Wu, H. J. Zhang,  
D. T. Chiu\* 11504–11507



Semiconducting Polymer Dots Doped with Europium Complexes Showing Ultranarrow Emission and Long Luminescence Lifetime for Time-Gated Cellular Imaging



**Helle Punkte:** Die im Titel beschriebenen Polymerpunkte haben eine hohe Quantenausbeute bei langen Fluoreszenzlebensdauern. Die Polymerpunkte markieren Rezeptoren auf Zellen und können anhand ihrer langen Fluoreszenzlebensdauern von anderen rot fluoreszierenden Nanopartikeln durch zeitgesteuerte Bildgebung unterschieden werden. PVK = Poly(9-vinylcarbazol).

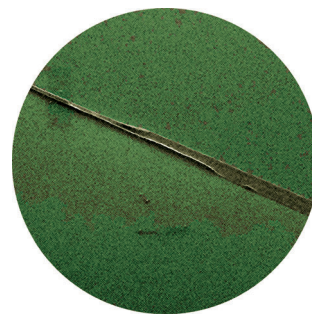
## Nanostrukturen

A. Pevzner, G. Davidi, H. Peretz-Soroka,  
E. Havivi, Z. Barkay, R. Popovitz-Biro,  
A. Khatchourints,  
F. Patolsky\* 11508–11512



Unwrapping Core–Shell Nanowires into Nanoribbon-Based Superstructures

**Kristalline Halbleiter-Nanobänder** wurden durch „Ausrollen“ von Kern-Schale-Nanodrähten erhalten. Zum Beispiel wurden Ge-Nanodrähte mit einer Si-Schale umhüllt, an der Oberseite durch Ionenätzen aufgeschlitzt und an den Seiten mit einer dünnen Schicht Photoharz geschützt. Der Ge-Kern wurde dann auf chemische Weise selektiv entfernt, sodass vollständig geöffnete, flache Nanobandstrukturen erhalten wurden (siehe Bild).



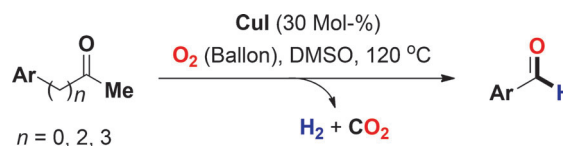
## Innen-Rücktitelbild

## C-C-Bindungsspaltung

L. Zhang, X. Bi,\* X. Guan, X. Li, Q. Liu,\*  
B.-D. Barry, P. Liao 11513–11517



Chemoselective Oxidative C(CO)–C(methyl) Bond Cleavage of Methyl Ketones to Aldehydes Catalyzed by CuI with Molecular Oxygen



**Bis zum Aldehyd:** Eine kupferkatalysierte Umsetzung von Methylketonen zu Aldehyden wurde entwickelt. Die Methode kann für eine Vielzahl aromatischer und aliphatischer Methylketone verwendet

werden und führt chemoselektiv zu Aldehyden, wobei lediglich Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) als Beiprodukte entstehen.

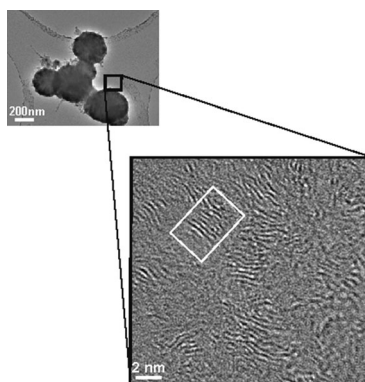
## Innentitelbild

## Kohlenstoffnanoröhren

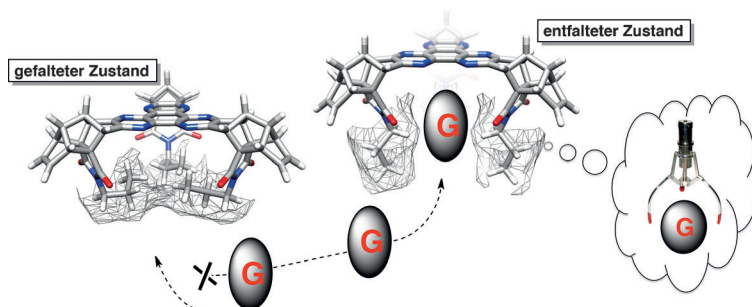
K. Kamalasanan, R. Gottardi, S. Tan,  
Y. Chen, B. Godugu, S. Rothstein,  
A. C. Balazs, A. Star,  
S. R. Little\* 11518–11522



„Zero-Dimensional“ Single-Walled Carbon Nanotubes



**Je kürzer, desto dispergierbarer:** Mit einer iterativen Emulsionsmethode wurde die Länge von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs) auf die Größenordnung ihres Durchmessers (ca. 1 nm) reduziert, um „nulldimensionale“ Strukturen mit verbesserter Dispergierbarkeit und, nach einer zusätzlichen Hydroxylierung, mit langfristiger Löslichkeit in Wasser zu erhalten. Zudem konnten nulldimensionale SWNTs erstmalig massenspektrometrisch nachgewiesen werden.



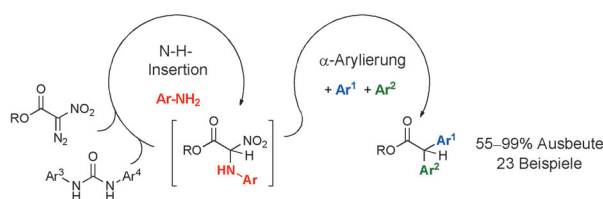
**Zugreifen erlaubt:** Ein modularer Rezeptor aus einer Hexaazatriphenyl-„Plattform“ und drei Imidresten mit flexiblen Alkanketten auf der konkaven Seite wird

vorgelegt. Die Ketten belegen nicht nur den Wirthohlraum, sondern können auch nach einem gelösten Gast mit passender Größe und Form greifen.

### Dynamische Wirte

K. Hermann, M. Nakhla, J. Gallucci,  
E. Dalkilic, A. Dastan,  
J. D. Badjić\* 11523 – 11526

A Molecular Claw: A Dynamic Cavitand Host



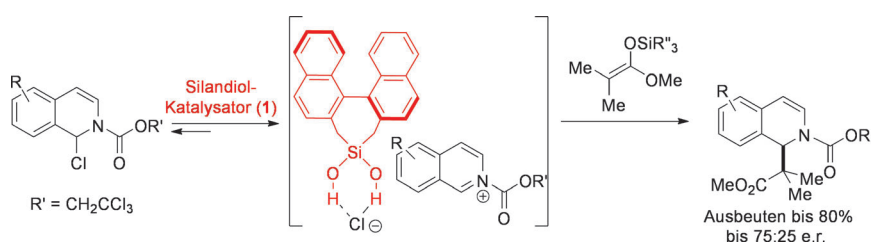
**Nimm zwei!** Eine organokatalytische Kaskade für die unsymmetrische doppelte Arylierung von  $\alpha$ -Nitrodiazoestern nutzt carbenaktivierende Aniline in Kombina-

tion mit einem Harnstoffkatalysator, um über einen N-H-Insertionsprozess pharmazeutisch interessante  $\alpha$ -Diarylester zu synthetisieren.

### Organokatalyse

T. J. Auvil, S. S. So,  
A. E. Mattson\* 11527 – 11530

Arylation of Diazoesters by a Transient N–H Insertion Organocascade



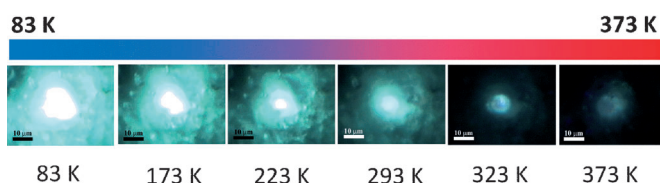
**Perfektes Paar:** Silandiole katalysieren die Addition von Silylketenacetalen an *N*-Acylisochinolinium-Ionen. Dies ist das erste Beispiel mit plausibler Beteiligung eines Silandiole in der Anionenbindungs-

katalyse, einem recht jungen Teilgebiet der Wasserstoffbrückendonorkatalyse. Das enantiomerenreine  $C_2$ -symmetrische Silandiol **1** katalysiert enantioselektive Umsetzungen.

### Organokatalyse

A. G. Schafer, J. M. Wieting, T. J. Fisher,  
A. E. Mattson\* 11531 – 11534

Chiral Silanediols in Anion-Binding Catalysis



**Temperatur im grünen Bereich:** Die Intensitätsänderung der grünen Lumineszenz von ZnO-Mikrokristallen, die in Poly(methylmethacrylat) eingebettet sind, bildet die Grundlage für ein berührungs-

loses Thermometer. Es zeichnet sich durch eine Genauigkeit von 0.1 K über einen Temperaturbereich von 83 bis 474 K aus. Skalierung: 10  $\mu$ m.

### Berührungslose Temperaturmessung

S. L. Shinde,  
K. K. Nanda\* 11535 – 11538

Wide-Range Temperature Sensing using Highly Sensitive Green-Luminescent ZnO and PMMA-ZnO Film as a Non-contact Optical Probe



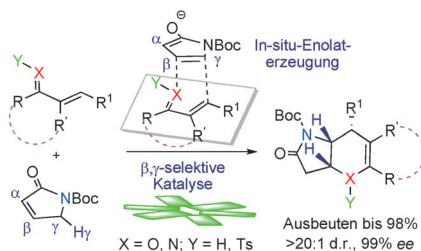


## Synthesemethoden

X. Jiang,\* L. Liu, P. Zhang, Y. Zhong,  
R. Wang\* 11539–11543



Catalytic Asymmetric  $\beta,\gamma$  Activation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated  $\gamma$ -Butyrolactams: Direct Approach to  $\beta,\gamma$ -Functionalized Dihydropyranopyrrolidin-2-ones



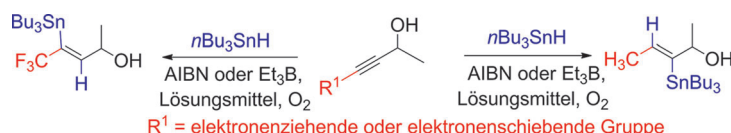
**Gerüstbau:** Die Titelreaktion ebnet den Weg für die erste katalytische  $\beta,\gamma$ -selektive Diels-Alder-[4+2]-Anellierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -Butyrolactamen (siehe Schema; Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, Ts = 4-Toluolsulfonyl). Mit dieser direkten Methode können bi- oder tricyclische Dihydropyranopyrrolidin-2-on-Gerüste in einer Stufe enantioselektiv aufgebaut werden.

## Synthesemethoden

M. S. Oderinde, R. D. J. Froese,  
M. G. Organ\* 11544–11548



2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)-Mediated Alkyne Hydrostannylation: Reaction Mechanism



**Nicht so radikal wie gedacht:** Die radikalische Hydrostannylierung von Alkinen wurde ausführlich untersucht, und obwohl jeder bisher publizierte Mechanismus rein radikalische Zwischenstufen umfasst, scheint dies nicht korrekt zu sein. Bei jeder radikalvermittelten Hydro-

stannylierung mit verschiedensten Alkinen wurden Spuren von molekularem Sauerstoff benötigt, was zu einem hybriden Mechanismus aus Einelektronentransfer und Radikalpropagation führt. AIBN = 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril).

## Sialinsäuren

C. Navuluri, D. Crich\* 11549–11552



Chemical Diversification of Sialic Acid Glycosides by Stereospecific, Chemoselective Deamination



**Spätzünder:** Die Nitrosierung peracetylierter Sialinsäureglycoside mit anschließender Behandlung mit Natriumtrifluoräthoxid und der Umsetzung mit einem Nucleophil ermöglicht die späte Modifi-

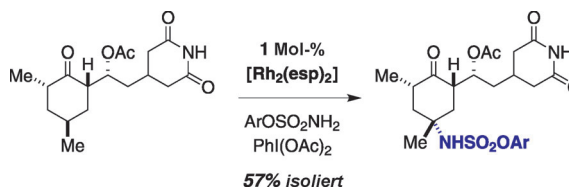
zierung dieser Glycoside unter stereospezifischem Austausch der Acetamidogruppe. Die Methode sollte einen Zugang zu vielen Glycosidderivaten mit minimalem Synthesaufwand ermöglichen.

## C-H-Funktionalisierung

J. L. Roizen, D. N. Zalatan,  
J. Du Bois\* 11553–11556

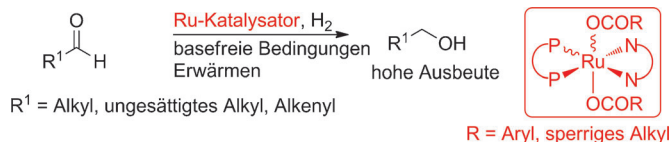


Selective Intermolecular Amination of C-H Bonds at Tertiary Carbon Centers



**C-H-Insertion:** Eine Methode für die intermolekulare Aminierung von C-H-Bindungen wird beschrieben, die limitierende Substratmengen und eine bequeme, Phenol-abgeleitete Stickstoff-

quelle einsetzt. Selektivitäts- und mechanistische Studien ergeben, dass die sterische Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem aktiven Oxidans entscheidend für die Produktselektivität ist.



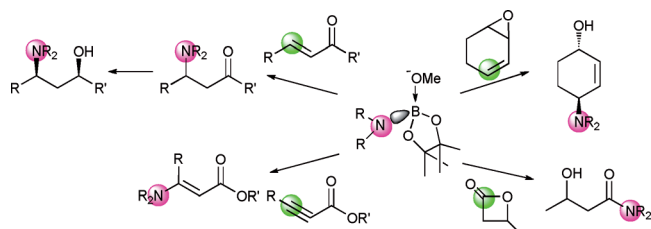
**Größer und besser:** Der Austausch der anionischen Chloridliganden in Noyori [(Diamin)(Diphosphan)RuCl<sub>2</sub>]-Katalysatoren gegen sperrige Carboxylatliganden ermöglicht die effiziente selektive Hydrierung einer Vielzahl von Aldehyden unter

basefreien Bedingungen (siehe Schema). Turnoverzahlen von bis zu 100 000 wurden in der Gegenwart eines sperrigen Carbonsäure-Cokatalysators erreicht. Wahrscheinlich operiert das Katalysatorsystem über einen Innensphärenmechanismus.

## Katalytische Hydrierung

P. Dupau,\* L. Bonomo,  
L. Kermorvan — 11557–11560

Unexpected Role of Anionic Ligands in the Ruthenium-Catalyzed Base-Free Selective Hydrogenation of Aldehydes



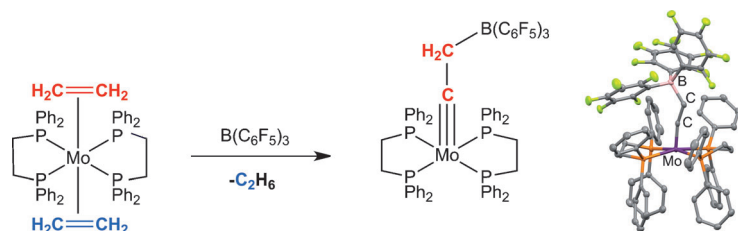
**Die Wechselwirkung von Alkoxiden** mit der Bpin-Gruppe (pin = Pinakol) in Aminoboranen liefert in situ das Lewis-Säure-Base-Addukt [RO<sup>−</sup> → B(OR)<sub>2</sub>−N(R')<sub>2</sub>], dessen Aminogruppe stark nucleophil wirkt. Die Umsetzung dieser

Zwischenstufe mit verschiedenen Elektrophilen bietet direkten Zugang zu Aminoalkoholen, β-Enaminoestern und β-Hydroxyamiden mit bemerkenswerter Selektivität (siehe Schema).

## Organokatalyse

C. Solé, E. Fernández\* — 11561–11565

Alkoxide Activation of Aminoboranes towards Selective Amination



**Carbin-Bildung:** Durch Behandlung mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> wird der Ethenligand eines Molybdän-Ethen-Komplexes ditop aktiviert, und über eine akzeptorunterstützte

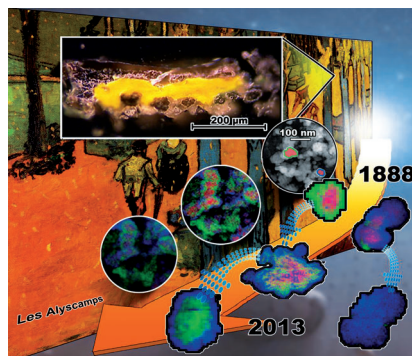
Ethan-Eliminierung entsteht ein neuartiger zwitterionischer Carbinkomplex (siehe Schema).

## Mehrfachbindungen

T. E. Stennett, M. F. Haddow,  
D. F. Wass\* — 11566–11569

Alkene to Carbyne: Tandem Lewis Acid Activation and Dehydrogenation of a Molybdenum Ethylene Complex

**Dem Zahn der Zeit auf der Spur:** In Untersuchungen von 100 Jahre alter Chromgelbfarbe mit Transmissionselektronenmikroskopie und Spektroskopiemethoden konnten vier Arten von Kernschale-Partikeln identifiziert werden. Auf der Grundlage der Befunde wird ein Mechanismus für die festzustellende Verdunklung einiger hellgelber Farben in Van Goghs Gemälden vorgeschlagen (z. B. in *Les Alyscamps* (*Allee in Arles*), 1888).



## Farbzersetzung

H. Tan, H. Tian,\* J. Verbeeck, L. Monico,  
K. Janssens,  
G. Van Tendeloo — 11570–11573

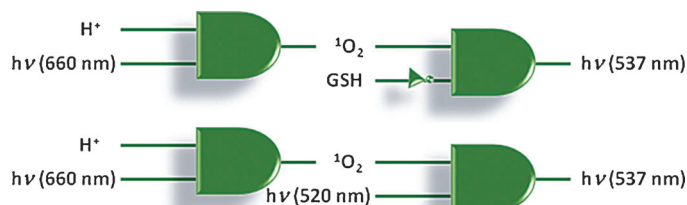
Nanoscale Investigation of the Degradation Mechanism of a Historical Chrome Yellow Paint by Quantitative Electron Energy Loss spectroscopy Mapping of Chromium Species

## Chemische Logikgatter

S. Erbas-Cakmak,  
E. U. Akkaya\* 11574–11578



Cascading of Molecular Logic Gates for Advanced Functions: A Self-Reporting, Activatable Photosensitizer



**Logischer Prozess:** Unabhängige molekulare Logikgatter wurden gezielt entwickelt und charakterisiert. Beim gemeinsamen Betrieb der individuellen Gatter in einer Micelle wird eine Informationsweiterlei-

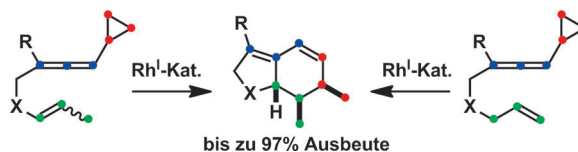
tung mithilfe von Singulett-Sauerstoff erzielt. Die verknüpften Logikgatter stellen einen selbstmeldenden und aktivierbaren Photosensibilisator dar. GSH = Glutathion.

## Cyclisierungsreaktionen

K. Sugikubo, F. Omachi, Y. Miyanaga,  
F. Inagaki, C. Matsumoto,  
C. Mukai\* 11579–11582



Rhodium(I)-Catalyzed Cycloisomerization of Alkene-Substituted Allenylcyclopropanes: Stereoselective Formation of Bicyclo[4.3.0]nonadienes



**Aus zwei mach eins:** Die  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ -katalysierte Ringöffnung von *E*- und *Z*-1-Cyclopropyl-1,2,6-trienen führte selektiv zu *cis*-4,5-Dimethylbicyclo[4.3.0]nona-1(9),2-dienen mit drei aufeinanderfolgenden Stereozentren. Wurde die

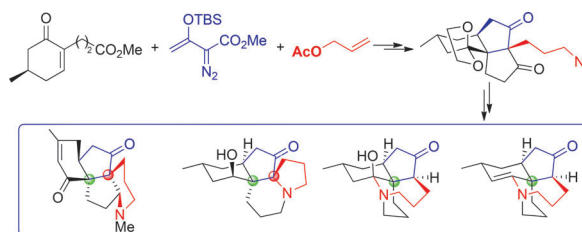
Umsetzung auf die 1,2,7-Trien-Doppelbindungsisomere angewendet, erhielt man dieselben Produkte mit vollständiger Stereoselektivität (siehe Schema).

## Naturstoffsynthese

S.-H. Hou, Y.-Q. Tu,\* L. Liu, F.-M. Zhang,  
S.-H. Wang,\*  
X.-M. Zhang 11583–11586



Divergent and Efficient Syntheses of the *Lycopodium* Alkaloids (–)-Lycojaponicum C, (–)-8-Deoxyserratinine, (+)-Fawcettimine, and (+)-Fawcettidine



**Vier aus einem:** Die vier Titel-Alkaloide (Strukturen sind im blauen Kasten gezeigt) wurden ausgehend von einem gemeinsamen Intermediat mit einem tricyclischen 6/5/5-Gerüst synthetisiert. Die

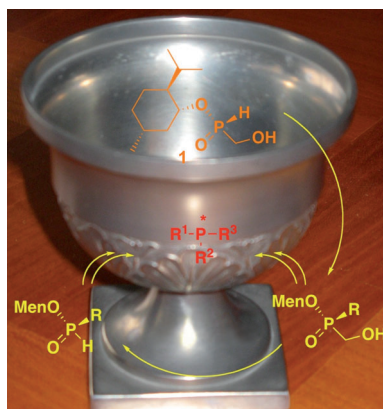
Schlüsselschritte zum Aufbau des Intermediats waren eine intramolekulare Carbenaddition/Cyclisierung und eine Dieckmann-Kondensation/Tsuji-Trost-Allylierung.

## Asymmetrische Synthese

O. Berger,  
J.-L. Montchamp\* 11587–11590

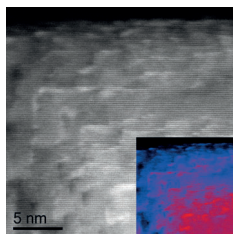


A General Strategy for the Synthesis of P-Stereogenic Compounds



**Ein großer Schritt** hin zu einer allgemeinen Synthese P-stereogener Verbindungen: Beim Erhitzen von  $\text{H}_3\text{PO}_2$  mit (–)-Menthol und Paraformaldehyd wird das einfach zu kristallisierende Menthyl(hydroxymethyl-*H*-phosphinat) (**1**) gebildet. Ausgehend von **1** ist nahezu jede P-stereogene Verbindung zugänglich (siehe Bild).





**Elektronisches Doping:** Die Dotierung von Magnesiumoxiddkatalysatoren hat Auswirkungen auf die oxidative Kupplung von Methan. Hoch aktive Zentren entstehen durch eine Comodifizierung von MgO mit ppm-Mengen an Eisen und Gold.

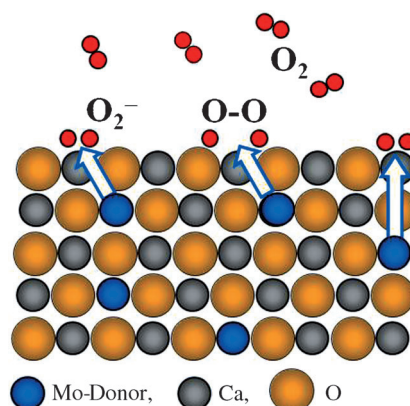
### C-H-Aktivierung

P. Schwach, M. Willinger, A. Trunschke,\*  
R. Schlögl — 11591 – 11594

Methane Coupling over Magnesium Oxide: How Doping Can Work



**Ladungstransfer in Gegenwart von Dotanden** ist auch für die Adsorption und Aktivierung kleiner Moleküle wie O<sub>2</sub> relevant. Rastertunnelmikroskopie und DFT-Rechnungen lieferten Hinweise auf die Bildung stark gebundener Superoxo-Spezies auf chemisch inerten, Mo-dotierten CaO-Filmen (siehe Bild). Diese Sauerstoff-Oberflächenspezies zeigt eine hohe Tendenz zur Dissoziation. Dotanden könnten auch bei der Aktivierung von Kohlenwasserstoffen an inerten Oxiden wichtig sein.



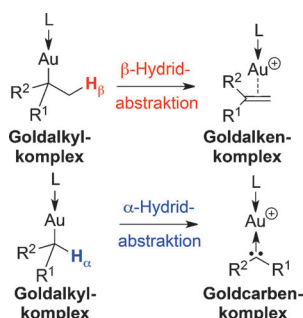
### Sauerstoffaktivierung

Y. Cui, X. Shao, M. Baldofski, J. Sauer,  
N. Nilius,\* H.-J. Freund — 11595 – 11598

Bindung, Aktivierung und Dissoziation von Sauerstoff an dotierten Oxiden



**Rücktitelbild**



**Warum nicht beides?** In Goldalkylkomplexen sind sowohl die  $\alpha$  als auch die  $\beta$ -ständigen Wasserstoffatome hydridisch genug, um eliminiert zu werden, und eröffnen so einen neuen Zugang zu Goldalken- und Goldcarbenkomplexen (siehe Schema).

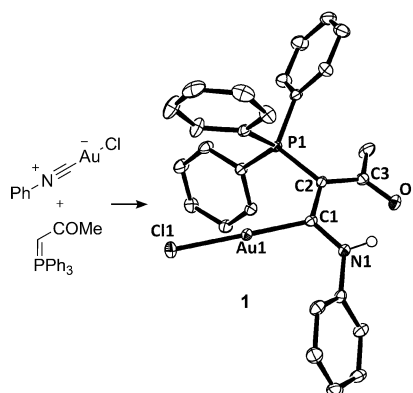
### Goldkomplexe

G. Ung, G. Bertrand\* — 11599 – 11602

$\alpha$ - und  $\beta$ -Hydridabstraktion in Gold(I)-alkylkomplexen



**Bisher unbekannte Goldkomplexe** mit acyclischen (Amino)(ylid)carben-Liganden wie **1** wurden durch die Umsetzung von Isocyanidgoldkomplexen mit Phosphor- und Arsen-Yliden oder elektronenreichen Olefinen erhalten. Die Fähigkeit dieser Komplexe, Dimetallspezies zu bilden und als Ligandentransferreagens zu wirken, wird ebenfalls beschrieben.



### Carbene

E. González-Fernández, J. Rust,  
M. Alcarazo\* — 11603 – 11606

Synthese und Reaktivität von Komplexen mit acyclischen (Amino)(ylid)carben-Liganden

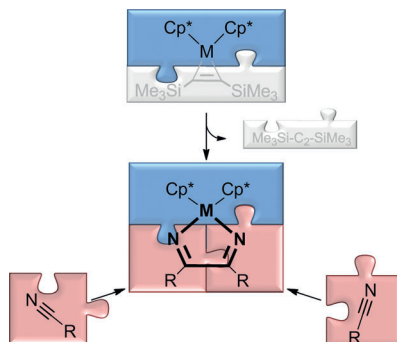


## C-C-Kupplung

L. Becker, P. Arndt, H. Jiao,  
A. Spannenberg,  
U. Rosenthal\* — 11607 – 11611



Nitril-Nitril-C-C-Kupplungen an Gruppe-4-Metallocenen zu 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dienen und deren Reaktionen



**Die C-C-Kupplung** von Arylnitrilen an Gruppe-4-Metallocene liefert ungewöhnliche 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-diene, deren strukturelle, energetische und chemische Eigenschaften untersucht wurden. Die Reaktionen dieser Verbindungen mit  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCl}$  führten in den meisten Fällen zur Freisetzung eines Nitrils und dem Einbau eines zweiten Substrats an dessen Stelle.

## Protein-NMR-Spektroskopie



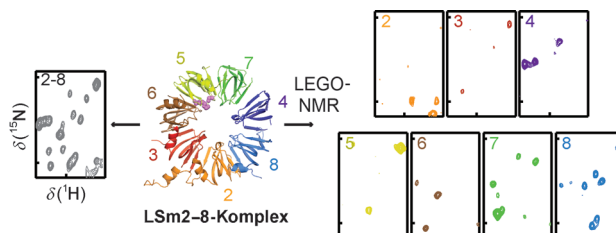
M. Mund, J. H. Overbeck, J. Ullmann,  
R. Sprangers\* — 11612 – 11616



LEGO-NMR: eine Methode zur Visualisierung einzelner Untereinheiten in großen heteromeren Komplexen



### Titelbild



**Das Große sehen:** Eine neue Methode vereinfacht die Herstellung unsymmetrischer makromolekularer Komplexe, in denen nur ein Teil der Untereinheiten NMR-aktiv ist, was zu weniger komplexen Spektren führt. Für die heteroheptameren LSm1-7- und LSm2-8-Ringe wurden

NMR-Spektren der einzelnen Untereinheiten im gesamten Komplex aufgenommen, wodurch eine konservierte RNA-Bindungsstelle identifiziert werden konnte. LEGO-NMR bildet die Grundlagen für die Analyse großer unsymmetrischer Komplexe.

DOI: 10.1002/ange.201308258

# Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

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

Eine der bis heute wichtigsten Grundchemikalien, das Ammoniumsulfat oder „schwefelsaurer Ammoniak“, ist Thema eines Aufsatzes in Heft 81/1913. Zwei industrielle Verfahren werden verglichen und bewertet, die sich vor allem in den Prozesswärmeströmen der Anlage unterscheiden, aber ansonsten beide auf der gleichen chemischen Umsetzung von Ammoniak, Kohlendioxid, Wasser und Gips beruhen. In einem weiteren Beitrag geht es um die damals umstrittene Frage der Bleikorrosion („Bleifraß“) durch

Kalkmörtel. Als eine mögliche Ursache wurde die Einwirkung von Kalkperoxid auf Blei postuliert, was vom Autor aber energisch widerlegt wird.

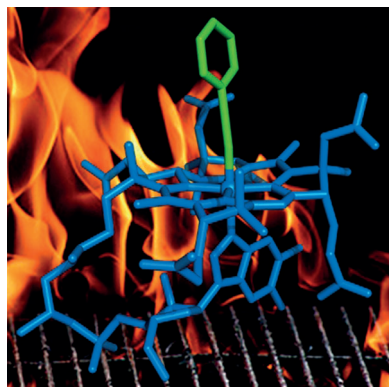
**Lesen Sie mehr in Heft 81/1913**



Heft 83/1913 enthält einen frühen, leistungswerten Aufsatz zu dem bis heute aktuellen Thema der Stickstoffassimilation. Neben diversen Photolysereaktio-

nen des Nitrats, Nitrits und Ammoniaks findet sich die originelle, wenn auch unrichtige Hypothese, dass die vermehrte Bildung von NO-Gas in höheren Luftschichten die Ursache der Höhenkrankheit ist. Weitere Beiträge behandeln – in sehr typischer Weise für die damalige *Angewandte* – Themen der chemischen Analytik (Titanbestimmung, Glasgeräte).

**Lesen Sie mehr in Heft 83/1913**

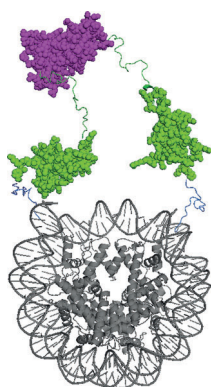


**Ein stabiles Alkynyl-B<sub>12</sub>-Derivat:** 2-Phenylethynylcobalamin (siehe Struktur) wurde in einer neu entwickelten Radikalreaktion von Cob(II)alamin und 2-Phenylethynliodid hergestellt. Es hat eine einmalig kurze metallorganische Bindung und ist bemerkenswert lichtstabil und hitzebeständig. Es wird durch zwei wichtige humane B<sub>12</sub>-Transportproteine gut gebunden und hat Eigenschaften, wie sie für eine neue Art „Antivitamin B<sub>12</sub>“ erwartet werden.

### Metallorganische B<sub>12</sub>-Chemie

M. Ruetz, R. Salchner, K. Wurst, S. Fedosov, B. Kräutler\* — 11617–11620

Phenylethynylcobalamin: ein radikalsynthetisch hergestelltes, lichtstables und hitzeresistentes metallorganisches B<sub>12</sub>-Derivat

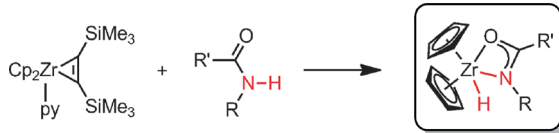


**Die Rotationsbewegung von Biomolekülen** wird durch molekulare Wechselwirkungen und damit durch unterschiedliche funktionelle Zustände beeinflusst. Eine neue Methode mit dem Namen HYCUD ermöglicht die Vorhersage von Rotationskorrelationszeiten in sehr komplexen, dynamischen Systemen und gibt damit Einblicke in das Verhalten von Mehrdomänenproteinen in ihrer freien Form sowie in supramolekularen Komplexen (Bild: flexibler Komplex aus Heterochromatin Protein 1 und Mononukleosom).

### NMR-Spektroskopie

N. Rezaei-Ghaleh,\* F. Klama, F. Munari, M. Zweckstetter\* — 11621–11625

Vorhersage der Rotationskorrelationszeit in dynamischen Mehrdomänenproteinen und supramolekularen Komplexen



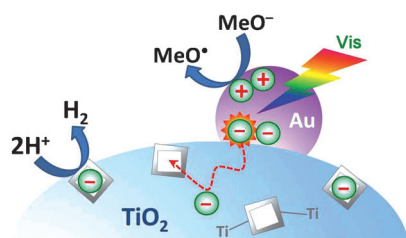
**Auf den Spuren des Schwartz-Reagens:** Zwei Zirconocen-Hydridoamidatkomplexe wurden durch formale oxidative Addition von amidischen N-H-Bindungen an reduzierten Zirconocenfragmenten hergestellt. Insertionsreaktionen mit Alkenen zeigen

ein zu dem klassischen Schwartz-Reagens unterschiedliches Verhalten und bilden verzweigte Insertionsprodukte. Zusätzlich wurden sowohl das Insertionsprodukt als auch der Hydridokomplex durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

### Zirconocen-Hydridokomplexe

M. Haehnel, J. C.-H. Yim, L. L. Schafer,\* U. Rosenthal\* — 11626–11630

Einfacher Zugang zu modifizierbarem Schwartz-Reagens – Oxidative Addition von amidischen N-H-Bindungen an reduzierte Zirconocenkomplexe



**Raus aus Gold!** Sichtbares Licht regt den Transfer von Leitungsbandelektronen von Gold-Nanopartikeln zu Leerstellen im Trägermaterial an, wo sie von Protonen unter Bildung von Wasserstoff aufgenommen werden. Dieser Transferprozess wurde mithilfe von In-situ-EPR-Spektroskopie visualisiert.

### Wasserreduktionsreaktion

J. B. Priebe, M. Karnahl, H. Junge, M. Beller, D. Hollmann, A. Brückner\* — 11631–11635

Wasserreduktion mit sichtbarem Licht: In-situ-EPR-Spektroskopie zeigt die Synergie zwischen optischen Übergängen und Elektronentransfer in Au-TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren







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



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



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



Die als Very Important Paper (VIP) gekennzeichneten Beiträge müssen von zwei Gutachtern unisono als „sehr wichtig“ eingestuft worden sein.

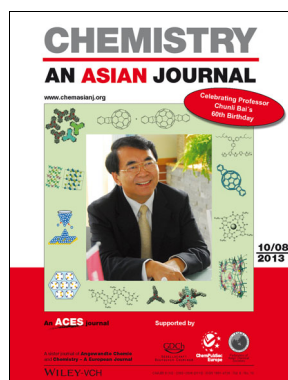


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

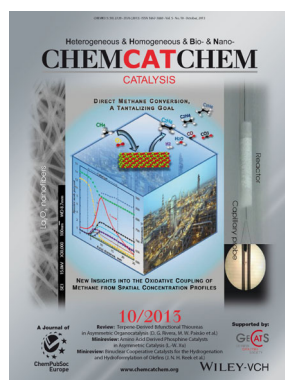


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

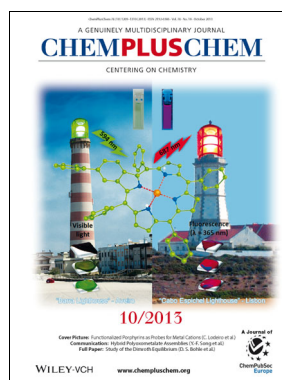
## Weitere Informationen zu:



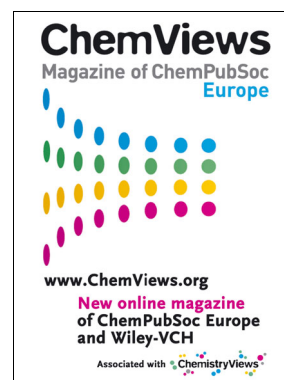
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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

## Abstracts bei Zuschriften

Ab Januar 2014 werden die Zuschriften in der *Angewandten Chemie* eine Zusammenfassung (einen Abstract) als ersten Absatz enthalten. Bitte reichen Sie darum ab sofort jede neue Zuschrift mit einem solchen Text ein. Bitte beachten Sie dabei folgende Punkte, die Sie ausführlicher auch in unseren Hinweisen für Autoren auf der Homepage der Zeitschrift unter Punkt 3.1 finden können:

Im Abstract sollten die **Motivation** für die Arbeit, die angewendeten **Methoden**, die **Ergebnisse** und die **Schlussfolgerungen** in zusammen maximal 1000 Zeichen präsentiert werden. Der Abstract sollte mehrere Schlüsselwörter enthalten, die den Beitrag bei Online-Recherchen leicht finden lassen, und er sollte keine Hinweise auf graphische Elemente und Tabellen des Beitrags oder auf Literaturstellen enthalten.