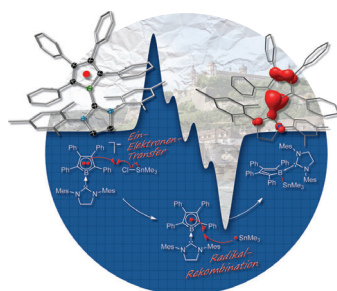
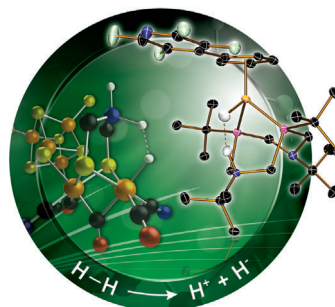




... beschreiben X. Bi et al. in ihrer Zuschrift auf S. 5409 ff. Ethinylcarbinole wurden durch Silberkatalyse chemo- und regioselektiv zu Vinylaziden umgesetzt, und eine Vielzahl von 2-Azidoallylalkoholen konnte in guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten werden. Der präparative Nutzen dieser Verbindungen wurde durch ihre weitere Umsetzung zu NH-Aziridinen verdeutlicht.

## Heterolytische $H_2$ -Spaltung

R. M. Bullock et al. nutzen in der Zuschrift auf S. 5404 ff. einen synthetischen Modellkomplex einer Eisenhydrogenase, um mittels Neutronenbeugung die heterolytische Spaltung von  $H_2$  zu untersuchen.

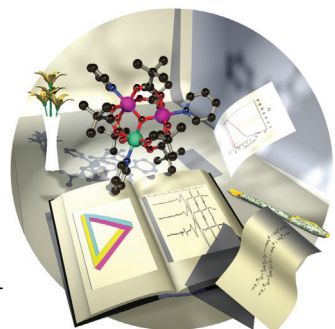


## Borradikale

Ein Borolyanion geht Ein-Elektronen-Transferprozesse bei seiner Reaktion mit Triorganyltetrahalogeniden ein. In ihrer Zuschrift auf S. 5557 ff. beschreiben H. Braunschweig et al. die Isolierung und Reaktivität dieses ersten neutralen Borolradikals.

## Magnetische Anisotropie

E. J. L. McInnes et al. zeigen in ihrer Zuschrift auf S. 5414 ff., dass die antisymmetrische Komponente der elektronischen Austauschwechselwirkung (Dzyaloshinski-Moriya-Austausch) eine große magnetische Anisotropie im  $S = 5/2$ -Grundzustand eines dreikernigen Komplexes bedingt.



## 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**

5336 – 5339

## Autoren-Profil



„In einer freien Stunde wandere ich durch Wälder oder in den Bergen.“

Wenn ich ein Laborgerät sein könnte, wäre ich ein sehr stabiler und durchstimmbarer Femtosekundenlaser ...“

Dies und mehr von und über Dongho Kim finden Sie auf Seite 5340.

Dongho Kim \_\_\_\_\_ 5340

## Nachrichten



S. Perrier



K. Prassides



P. J. Skabara



R. V. Ulijn



J. S. Dickschat

Royal Society Wolfson Research Merit Awards: S. Perrier, K. Prassides, P. J. Skabara, R. V. Ulijn \_\_\_\_\_ 5341

Nachwuchswissenschaftler-Preis der DECHEMA: J. S. Dickschat \_\_\_\_\_ 5341

## Bücher

Lithium Batteries

Bruno Scrosati, K. M. Abraham, Walter van Schalkwijk, Jusef Hassoun

rezensiert von M. Gabersček \_\_\_\_\_ 5321

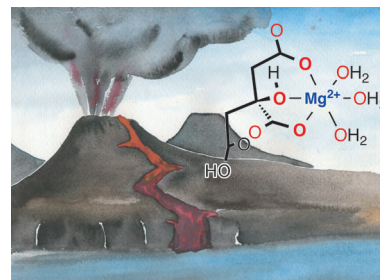
## Highlights

### Präbiotische Chemie

U. F. Müller,\* Y. Tor\* — 5346–5348

Zitronensäure und die RNA-Welt

**RNA-Welt:** Die Chelatisierung von Magnesiumionen durch Zitronensäure verhindert die magnesiuminduzierte Aggregation von Lipidvesikeln und den Abbau von RNA und fördert zugleich die nicht-enzymatische Oligomerisierung von RNA. Diese Ergebnisse sprechen für eine besondere Rolle dieser einfachen organischen Säure bei der Unterstützung von Schlüsselprozessen in Organismen der RNA-Welt.

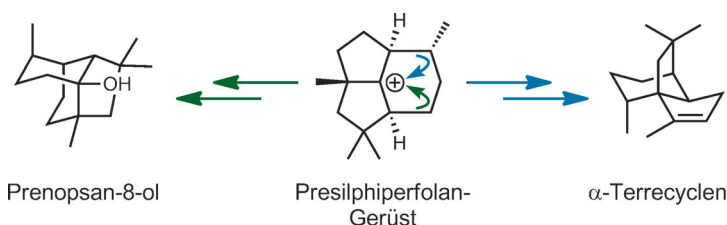


## Kurzaufsätze

### Naturstoffsynthese

A. Y. Hong, B. M. Stoltz\* — 5350–5362

Biosynthese und chemische Synthese von Presilphiperfolanolen



**Eine Familie:** Das Grundgerüst der Presilphiperfolane ist eine wichtige Zwischenstufe auf dem Biosyntheseweg zu vielen natürlichen Sesquiterpenen. Dass die Umlagerungsmechanismen bereits gut erforscht sind, ist ein Verdienst der

Naturstoffforschung und zahlreicher Arbeiten auf dem Gebiet der chemischen Biosynthese und theoretischen Biochemie. Die chemische Totalsynthese öffnete überdies einen direkten Zugang zu einigen Presilphiperfolanolen.

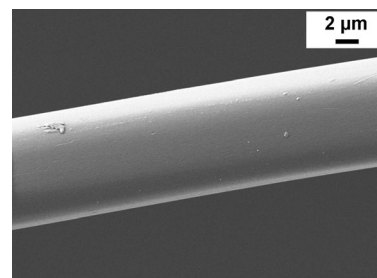
## Aufsätze

### Materialwissenschaften

E. Frank, L. M. Steudle, D. Ingildeev,  
J. M. Spörl,  
M. R. Buchmeiser\* — 5364–5403

Carbonfasern: Präkursor-Systeme, Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften

**Wer lässt sich verkohlen?** Die unterschiedlichen Präkursorsysteme zur Herstellung von Carbonfasern, deren Verarbeitung und die resultierenden Eigenschaften der Carbonfasern in Abhängigkeit des Präkursors sowie die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der alternativen Präkursoren werden vorgestellt.



# Zuschriften

## Enzymmodelle

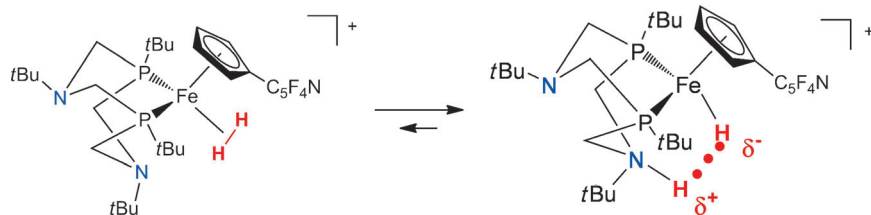


T. Liu,\* X. Wang, C. Hoffmann,  
D. L. DuBois,  
R. M. Bullock\* 5404 – 5408

Heterolytic Cleavage of Hydrogen by an  
Iron Hydrogenase Model: An Fe-H...H-N  
Dihydrogen Bond Characterized by  
Neutron Diffraction

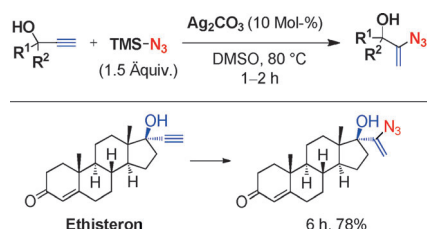


Frontispiz



**Auf frischer Tat ertappt:** Die Zugabe von  $H_2$  zu einem synthetischen Eisenkomplex mit einem anhängenden Amin (ein Modellkomplex für eine [FeFe]-Hydrogenase) führt zur einfachen heterolytischen Spaltung von  $H_2$ . Neutronenbeu-

gung deutet auf einen sehr kleinen H...H-Abstand von 1.489(10) Å im Fe-H...H-N-Komplex hin und gibt somit einen ersten Eindruck davon, wie H-H-Bindungen in Hydrogenasen oxidiert werden.



**Azide und Aziridine:** Die Hydroazidierung von nicht-aktivierten Alkinen gelingt durch Silberkatalyse. Eine Vielzahl von Ethynylcarbinolen reagiert mit Trimethylsilylazid in guten bis exzellenten Ausbeuten zu 2-Azidoallylalkoholen. Der präparative Nutzen dieser Verbindungen wurde durch deren weitere Umsetzung zu NH-Aziridinen verdeutlicht.

## Hydroazidierung

Z. Liu, J. Liu, L. Zhang, P. Liao, J. Song,  
X. Bi\* 5409 – 5413

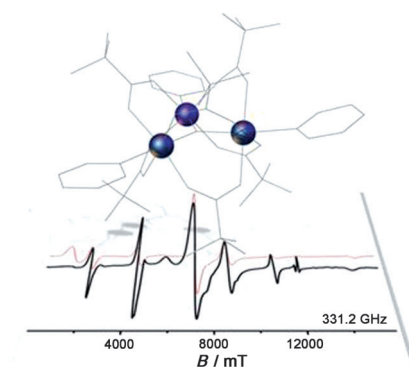
Silver(I)-Catalyzed Hydroazidation of  
Ethynyl Carbinols: Synthesis of  
2-Azidoallyl Alcohols



Titelbild



**Null-Problem:** Am Beispiel von  $[Ru^{III}_2Mn^{II}(O)(tBuCO_2)_6(py)_3]$  wurde gezeigt, dass antisymmetrische Austauscheffekte zu sehr großen Nullfeldaufspaltungen des Spin-Grundzustands von Mehrkernkomplexen führen. Die Nullfeldaufspaltung des  $S=5/2$ -Grundzustands dieses Heterometalldreiecks mit zentralem Oxoligand liegt mit  $D=3\text{ cm}^{-1}$  um eine Größenordnung über derjenigen des  $\{Fe_2Mn\}$ -Analogons.



## Magnetische Anisotropie

S. A. Magee, S. Sproules, A.-L. Barra,  
G. A. Timco, N. F. Chilton, D. Collison,  
R. E. P. Winpenny,  
E. J. L. McInnes\* 5414 – 5417

Large Zero-Field Splittings of the Ground  
Spin State Arising from Antisymmetric  
Exchange Effects in Heterometallic  
Triangles



Rücktitelbild



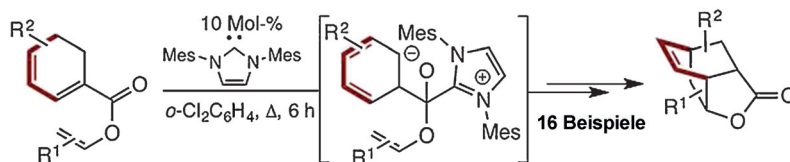


## NHC-Katalyse

M. Kowalczyk,  
D. W. Lupton\* 5418 – 5421



Cascade Olefin Isomerization/  
Intramolecular Diels–Alder Reaction  
Catalyzed by N-Heterocyclic Carbenes



**NHC-katalysierte Kaskade:** Die Addition eines N-heterocyclischen Carbens (NHC) an die Carbonylgruppe eines  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Enolesters ergibt ein Halb-acetalazolium-Intermediat, das eine Kaskade aus Olefinisomerisierung und Diels-

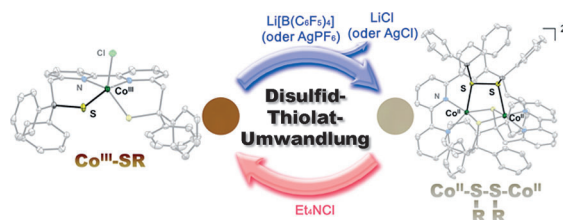
Alder-Reaktion ermöglicht. Erste Untersuchungen der Nützlichkeit der Produkte mittels oxidativer und reduktiver Spaltung ergaben Substrate, die für die Synthese komplexer Zielmoleküle nützlich sein könnten.

## Bioanorganische Chemie

M. Gennari,\* B. Gerey, N. Hall, J. Pécaut,  
M.-N. Collomb, M. Rouzières, R. Clérac,  
M. Orio, C. Duboc\* 5422 – 5425



A Bio-Inspired Switch Based on Cobalt(II)  
Disulfide/Cobalt(III) Thiolate  
Interconversion



**Schaltbar und luftstabil** ist ein  $\text{Co}^{\text{II}}_2$ -Disulfid/ $\text{Co}^{\text{III}}$ -Thiolat-System (siehe Schema; die Kreise deuten den Farbwechsel an). Anhand dieses Systems kann die übergangsmetallunterstützte

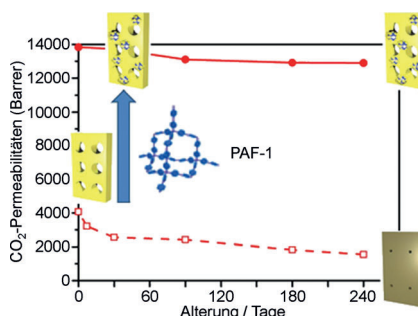
Umwandlung zwischen Disulfiden und Thiolaten, die in verschiedenen wichtigen biologischen Prozessen postuliert wird, untersucht werden.

## Nicht alternde Membranen

C. H. Lau, P. T. Nguyen, M. R. Hill,\*  
A. W. Thornton, K. Konstas, C. M. Doherty,  
R. J. Mulder, L. Bourgeois, A. C. Y. Liu,  
D. J. Sprouster, J. P. Sullivan, T. J. Bastow,  
A. J. Hill, D. L. Gin,  
R. D. Noble\* 5426 – 5430



Ending Aging in Super Glassy Polymer  
Membranes



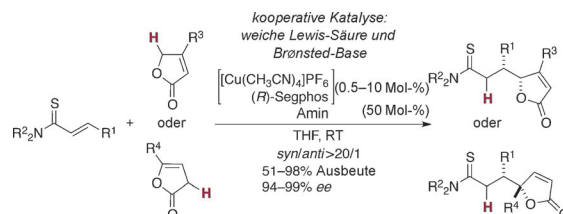
**Wie eine Perlenkette** sind Polymerketten einer permeablen Membran innerhalb der Poren von PAF-1-Partikeln (PAF = poröses aromatisches Gerüst) interkaliert, was die Entspannung der Polymerkette hemmt und die Alterung stoppt. Der Einbau in PAF-1 verbessert auch drastisch die Gaspermeabilität (siehe Diagramm).

## Asymmetrische Katalyse

L. Yin, H. Takada, S. Lin, N. Kumagai,\*  
M. Shibasaki\* 5431 – 5435



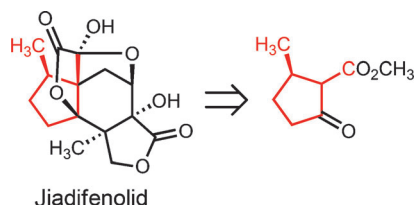
Direct Catalytic Asymmetric Vinylogous  
Conjugate Addition of Unsaturated  
Butyrolactones to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated  
Thioamides



**Eine kooperative Katalyse** mit weicher Lewis-Säure und Brønsted-Basis ermöglicht die atomökonomische Titelreaktion von  $\alpha,\beta$ - und  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Butyrolactonen. In Reaktionen mit  $\alpha$ -Angelica-

lacton oder dessen Derivaten als Pronucleophile genügen 0.5 Mol-% Katalysator, um benachbarte tri- und tetrasubstituierte Stereozentren hoch diastereo- und enantioselektiv aufzubauen.

**Robinson-Anellierung**, van-Leusen-Homologisierung und desymmetrisierende C-H-Oxidation ermöglichten die enantioselektive Synthese des neurotrophen Naturstoffs Jiadifenolid. Aus einem von Pulegon abgeleiteten Baustein wurde mithilfe einfacher Reagentien in hoch diastereoselektiver Weise ein Proellan-Schlüsselintermediat aufgebaut. Eine kurze Serie von Oxidationen dieses tricyclischen Grundgerüsts führte zum Naturstoff.



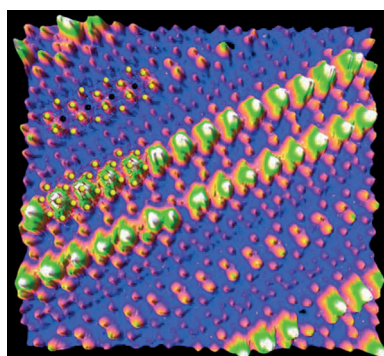
### Naturstoffe

D. A. Siler, J. D. Mighion,  
E. J. Sorensen\* 5436 – 5439

An Enantiospecific Synthesis of  
Jiadifenolide



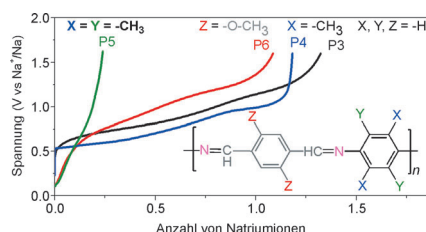
**Positiv beeinflusst:** Kupferoxide waren die ersten Katalysatoren für die CO-Oxidation bei Raumtemperatur, sie werden aber leicht deaktiviert, da die erforderlichen  $\text{Cu}^+$ -Spezies unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil sind. Die Hinzugabe der richtigen Menge an Titan führt zu gemischten  $\text{CuTiO}_x$ -Filmen, die thermisch und chemisch stabil sind und in der CO-Oxidation aktiver sind als reine Kupferoxide.



### Mischoxidkatalysatoren

A. E. Baber, X. Yang, H. Y. Kim,  
K. Mudiyanse, M. Soldemo,  
J. Weissenrieder, S. D. Senanayake,  
A. Al-Mahboob, J. T. Sadowski, J. Evans,  
J. A. Rodriguez, P. Liu, F. M. Hoffmann,  
J. G. Chen, D. J. Stacchiola\* 5440 – 5444

Stabilization of Catalytically Active  $\text{Cu}^+$   
Surface Sites on Titanium–Copper Mixed-  
Oxide Films



**Energiespeicherung:** Einfache polymere Schiff-Basen speichern Natriumionen bei niedrigem elektrischem Potential mit hohen Aufnahmekapazitäten. Spezies mit der aktiven, 10  $\pi$ -Elektronen enthaltenden Einheit  $-\text{N}=\text{CH}-\text{Ar}-\text{HC}=\text{N}-$  können dabei mehr als ein Natriumion pro  $\text{C}=\text{N}$ -Bindung reversibel aufnehmen.

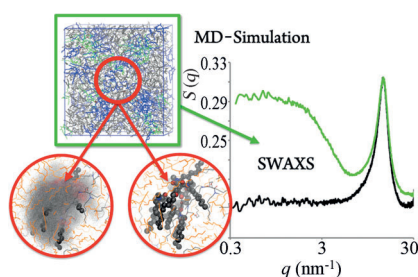
### Natriumionenbatterien

E. Castillo-Martínez,  
J. Carretero-González,  
M. Armand\* 5445 – 5449

Polymeric Schiff Bases as Low-Voltage  
Redox Centers for Sodium-Ion Batteries



**Die Selbstaggregation** von Metallionen-extraktoren in Ölen wurde mit Moleküldynamik(MD)-Simulationen und Klein-/Weitwinkel-Röntgenbeugung (SWAXS) untersucht. Damit gelang eine quantitative Beschreibung der molekularen und supramolekularen Organisation der Extraktoren in der organischen Phase über einen breiten Konzentrationsbereich.



### Extraktoraggregation

G. Ferru, D. Gomes Rodrigues,  
L. Berthon, O. Diat, P. Bauduin,  
P. Guillaud\* 5450 – 5454

Elucidation of the Structure of Organic  
Solutions in Solvent Extraction by  
Combining Molecular Dynamics and X-ray  
Scattering



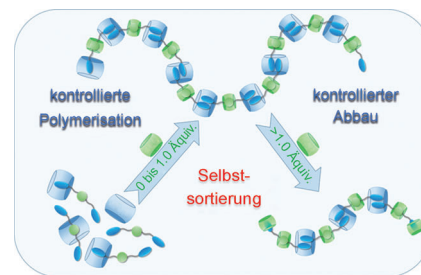
### Supramolekulare Polymere

Z. H. Huang, L. L. Yang, Y. L. Liu,  
Z. Q. Wang, O. A. Scherman,  
X. Zhang\* ————— 5455 – 5459



Supramolecular Polymerization Promoted and Controlled through Self-Sorting

**Kontrollierte Polymere:** Bei einer supramolekularen Polymerisation unter Selbstsortierung werden *p*-Phenylen- (grüne Kreise) und Naphthalin-Einheiten (blaue Ellipsen) des difunktionellen Monomers selektiv durch Cucurbit[7]uril (grüne Ringe) bzw. Cucurbit[8]uril (blaue Ringe) erkannt. Polymerisation und Polymerabbau können über den Cucurbit[7]uril-Gehalt gesteuert werden.



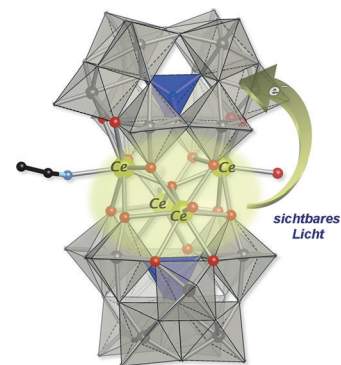
### Photoredox-Katalyse

K. Suzuki, F. Tang, Y. Kikukawa,  
K. Yamaguchi, N. Mizuno\* — 5460 – 5464



Visible-Light-Induced Photoredox Catalysis with a Tetracerium-Containing Silicotungstate

**Cer, Silicium und Wolfram:** Intramolekularer  $\text{Ce}^{\text{III}}$ -POM ( $\text{W}^{\text{VI}}$ )-Ladungstransfer wird bei der Bestrahlung des vierkernigen Cer-(III)-haltigen Silicowolframat  $\text{CePOM}$  mit sichtbarem Licht ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) beobachtet (POM = Polyoxometallat). In Gegenwart von  $\text{O}_2$  (1 atm) als einzigem Oxidationsmittel ermöglicht dies die photokatalytische oxidative Dehydrierung von primären und sekundären Aminen sowie die  $\alpha$ -Cyanierung von tertiären Aminen.



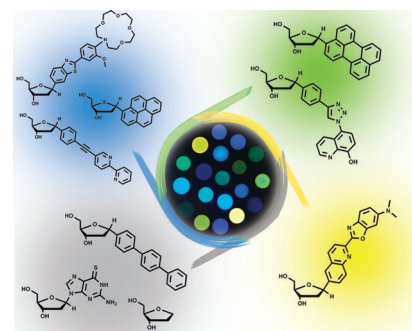
### Fluoreszenzanalyse

L. H. Yuen, R. M. Franzini, S. Wang,  
P. Crisalli, V. Singh, W. Jiang,  
E. T. Kool\* ————— 5465 – 5469



Pattern-Based Detection of Toxic Metals in Surface Water with DNA Polyfluorophores

**Der Nachweis von Metallverunreinigungen** in Oberflächen- und Grundwasser ist ein wichtiger Gesundheitsfaktor. Die Synthese von fluoreszierenden metallbindenden Nukleosiden und die Entwicklung eines Sensorfeldes mit DNA-Polyfluorophoren auf Trägerkügelchen werden beschrieben, ebenso wie deren Verwendung zum Nachweis und zur Differenzierung von Umweltverunreinigungen in Wasser.



### Mesoporöse Nanokugeln

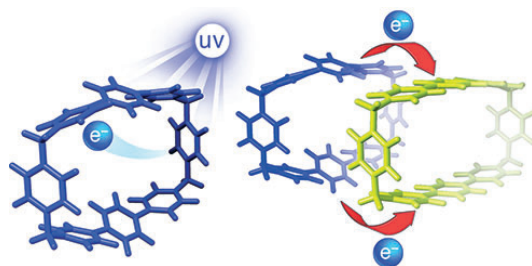
Y. Fang, G. Zheng, J. Yang, H. Tang,  
Y. Zhang, B. Kong, Y. Lv, C. Xu, A. M. Asiri,  
J. Zi, F. Zhang, D. Zhao\* — 5470 – 5474



Dual-Pore Mesoporous Carbon@Silica Composite Core-Shell Nanospheres for Multidrug Delivery



**Neuartige Nanotransporter** profitieren von ihrer hierarchischen Mesostruktur, den Dual-Pore-Mesokanälen sowie der Amphiphilie der hydrophoben Kohlenstoffkerne und hydrophilen Siliciumoxidschalen. Diese Kompositnanokugeln können mit Cisplatin und Paclitaxel für die Kombinationstherapie beim menschlichen Eierstockkrebs beladen werden.



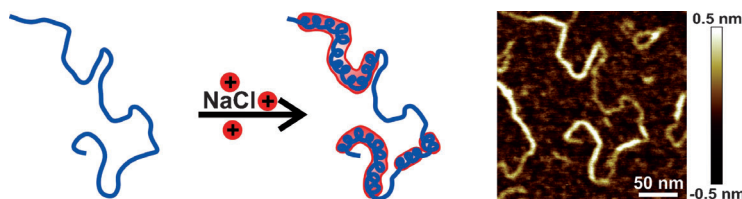
**Neuer Übertragungsweg:** Bei Lichtanregung des Viologen-basierten Cyclophans ExBox<sup>4+</sup> wurde ein neuer Weg des Elektronentransfers zu ExBox<sup>4+</sup> über Bindungen beobachtet. Aus der Festkörperstruktur, in der beide Redoxzustände

ExBox<sup>4+</sup> und ExBox<sup>2+</sup> auftreten, ist ersichtlich, dass übertragene Elektronen dazu führen, dass ExBox<sup>2+</sup> flach wird und semichinoidale Strukturen bildet, die ungepaarte Elektronen stabilisieren können.

### Elektronentransfer

S. M. Dyar, J. C. Barnes, M. Juríček, J. F. Stoddart, D. T. Co, R. M. Young,\*  
M. R. Wasielewski\* 5475 – 5479

Electron Transfer and Multi-Electron Accumulation in ExBox<sup>4+</sup>



**Der in Gegenwart einwertiger Ionen** unter physiologischen Bedingungen ausgelöste Knäuel-Helix-Übergang einzelner Ketten anionischer Carrageen-Polysaccharide wurde in situ mit Rasterkraftmikroskopie

untersucht (siehe Bild). Eine statistische Analyse der Polymere zeigt eine Modulation der Rigidität und topologische Besonderheiten einzelner Polyelektrolytketten nach der Konformationsänderung.

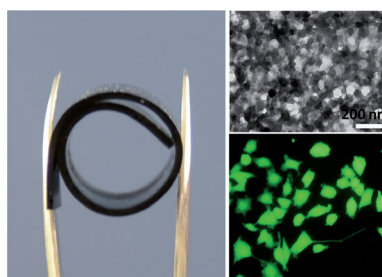
### Knäuel-Helix-Übergang

L. Schefer, J. Adamcik, R. Mezzenga\* 5480 – 5483

Unravelling Secondary Structure Changes on Individual Anionic Polysaccharide Chains by Atomic Force Microscopy



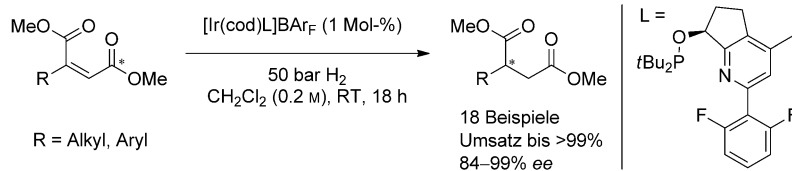
**Kompositgele** aus nanoporösem Zellulosegel und in situ gebildeten Polypyrrol-Nanopartikeln haben eine geringe Dichte, große Oberfläche, hohe mechanische Festigkeit und ausreichende elektrische Leitfähigkeit. Sie sind nicht zytotoxisch und besitzen die Fähigkeit zur neuronalen Differenzierung. Diese robusten leitfähigen Gele/Aerogele sollten für die Entwicklung von Materialien für Nervenregeneration, Kohlenstoffbindung, Katalysatorträger und andere nützlich sein.



### Nanokomposite

Z. Shi, H. Gao, J. Feng, B. Ding, X. Cao,\*  
S. Kuga, Y. Wang, L. Zhang, J. Cai\* 5484 – 5488

In Situ Synthesis of Robust Conductive Cellulose/Polypyrrole Composite Aerogels and Their Potential Application in Nerve Regeneration



**Eine attraktive Route** zu 2-Alkyl- und 2-Arylsuccinsäure-Derivaten führt über die asymmetrische Hydrierung von Malein- und Fumarsäurederivaten in Gegenwart des neuen Katalysators [Ir(cod)L]BARF mit einem 2,6-Difluorphenyl-

substituierten Pyridin-Phosphinit-Ligand. Die Produkte sind wichtige chirale Bausteine für ein häufiges Strukturmotiv in biologisch aktiven Verbindungen. cod = 1,5-Cyclooctadien.

### Asymmetrische Katalyse

M. Bernasconi, M.-A. Müller, A. Pfaltz\* 5489 – 5492

Asymmetric Hydrogenation of Maleic Acid Diesters and Anhydrides



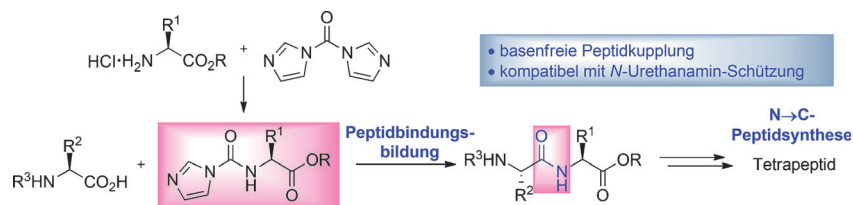


## Peptidsynthese

J.-S. Suppo, G. Subra, M. Bergès,  
R. Marcia de Figueiredo,\*  
J.-M. Campagne\* — 5493 – 5497



Inverse Peptide Synthesis via Activated  
 $\alpha$ -Aminoesters



Statt die Carboxylatgruppe zu aktivieren, wurde in einer milden Methode zur Bildung von Peptidbindungen der freie  $\alpha$ -Aminoester durch Behandlung mit  $N,N'$ -Carbonyldiimidazol aktiviert (siehe

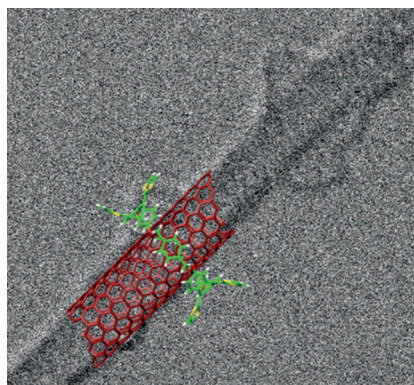
Schema). Die Anwendung der Methode in der iterativen Peptidsynthese wurde durch die Synthese eines Tetrapeptids in der schwierigen reversen  $N \rightarrow C$ -Richtung demonstriert.

## Kohlenstoffnanoröhren

A. de Juan, Y. Pouillon, L. Ruiz-González,  
A. Torres-Pardo, S. Casado, N. Martín,  
Á. Rubio, E. M. Pérez\* — 5498 – 5504



Mechanically Interlocked Single-Wall  
Carbon Nanotubes



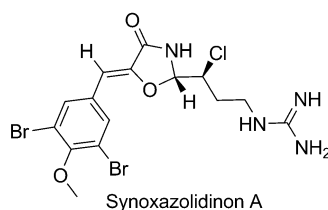
**Wie Nadel und Faden:** Um einwandige Nanoröhren herum wurden Makrocyclen durch Ringschlussmetathese aufgebaut, um Rotaxan-artige Spezies in Form von mechanisch verzahnten Derivaten von Kohlenstoffnanoröhren (MINTs) zu erhalten. Die Struktur der Produkte wurde ausführlich charakterisiert, unter anderem durch hochauflösende STEM.

## Naturstoffsynthese

N. V. Shymanska, I. H. An,  
J. G. Pierce\* — 5505 – 5508



A Rapid Synthesis of 4-Oxazolidinones:  
Total Synthesis of Synoxazolidinones A  
and B



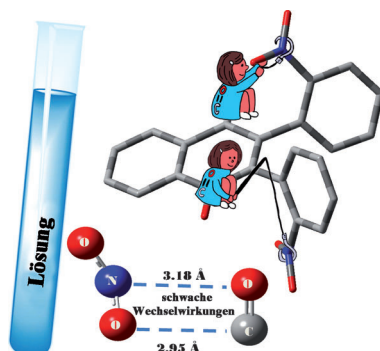
**Synthetische Synoxazolidinone:** Eine fünfstufige Totalsynthese des marinen Naturstoffs Synoxazolidinon A gelang mithilfe einer diastereoselektiven Iminacylierungs-Cyclisierungs-Kaskade. Synoxazolidinon B und eine Reihe von Analoga wurden ebenfalls hergestellt, um das Potenzial dieser 4-Oxazolidinone als antimikrobielle Wirkstoffe auszuloten. Dabei wurden vereinfachte Dichlorderivate entdeckt, die genauso stark gegen einige Bakterienstämme wirken.

## Schwache Wechselwirkungen

M. Chiarucci, A. Ciogli, M. Mancinelli,  
S. Ranieri, A. Mazzanti\* — 5509 – 5513



The Experimental Observation of the  
Intramolecular  $\text{NO}_2/\text{CO}$  Interaction in  
Solution



**Die schwache elektrostatische Wechselwirkung** zwischen Nitro- und Carbonylgruppen in Lösung wurde durch temperaturabhängige NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Ihr energetischer Beitrag wurde in DFT-Rechnungen zu ungefähr  $3 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt und durch die Messung von inneren Energiebarrieren für die Rotation von Nitroarylringen bestätigt (siehe Bild).



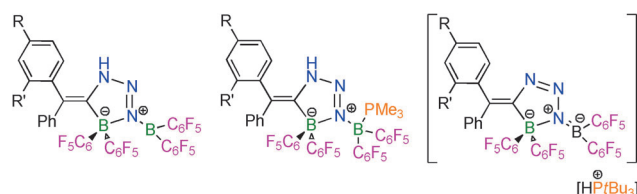
## C-H-Aktivierung

T. Shibata,\* T. Shizuno — 5514–5517

Iridium-Catalyzed Enantioselective C–H Alkylation of Ferrocenes with Alkenes Using Chiral Diene Ligands

**Director's cut:** Eine katalytische enantio- selektive C–H-Alkylierung von Ferrocen- derivaten mit verschiedenen Alkenen gelingt durch den Einsatz eines kationi- schen Iridiumkomplexes mit chira- lem Dienligand. Eine Isochinoyl-Einheit am

Substrat wirkt als dirigierende Gruppe für die regio- und enantio- selektive C–H-Bin- dungsaktivierung. cod = Cycloocten, NaBARF = Natriumtetrakis[3,5-bis(tri- fluormethyl)phenyl]borat.



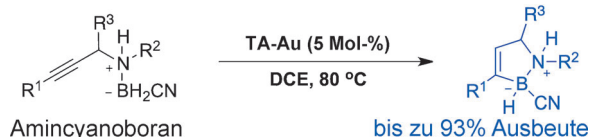
**Klick auf B:** Die Reaktion von Bis(penta- fluorphenyl)boralkinen und -aziden führt über die aromatische C–H-Aktivierung von Benzol und Toluol zu außergewöhnlichen N<sub>3</sub>BC-Heterocyclen (siehe Schema). Die anschließende Umsetzung des Hetero-

cyclus mit PMe<sub>3</sub> führte zum P–B-Addukt, während die Reaktion mit PtBu<sub>3</sub> eine Deprotonierung unter Bildung des entsprechenden Phosphoniumsalzes bewirkte.

## Cyclisierungen

D. Winkelhaus,  
D. W. Stephan\* — 5518–5521

Boron Perturbed Click Reactions Prompt Aromatic C–H Activations



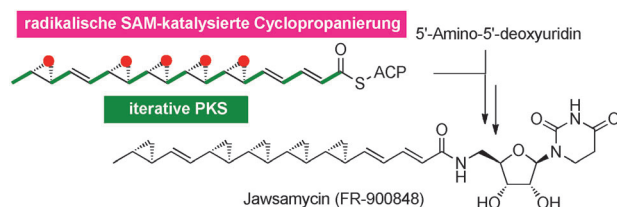
**Stabil und aktiv:** Die erste katalytische Alkinhydroborierung von Propargylamin- borancarbonitril wurde erzielt. Während sich die typische [L–Au]<sup>+</sup>-Spezies bei Zugabe von Aminborancarbonitrilen

innerhalb von Minuten zersetzte, blieben die Triazol-modifizierten Goldkatalysato- ren (TA–Au) aktiv und ermöglichten die Bildung von 1,2–BN–Cyclopenten in exzellenten Ausbeuten.

## Homogene Katalyse

Q. Wang, S. E. Motika, N. G. Akhmedov,  
J. L. Petersen, X. Shi\* — 5522–5526

Synthesis of Cyclic Amine Boranes through Triazole–Gold(I)–Catalyzed Alkyne Hydroboration



**Der Biosynthese-Gencluster** des Antimy- kotikums Jawsamycin (FR-900848) wurde mithilfe von heterologer Expression iden- tifiziert. Eine Reihe von Gen-Inaktivierun- gen sowie In-vitro- und In-vivo-Analysen offenbarten die Funktionen der Schlüssel-

enzyme. Eine neuartige iterative Polyke- tidsynthase wird vorgeschlagen, die mit der transgierenden Ketoreduktase und einer radikalischen SAM-Cyclopropanase beim Aufbau des polycyclopropanierten Molekülgerüsts zusammenarbeiten soll.

## Polyketid-Biosynthese

T. Hiratsuka, H. Suzuki, R. Kariya, T. Seo,  
A. Minami, H. Oikawa\* — 5527–5530

Biosynthesis of the Structurally Unique Polycyclopropanated Polyketide–Nucleoside Hybrid Jawsamycin (FR-900848)

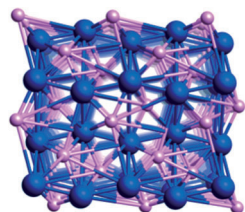


## Wasserstoffentwicklung

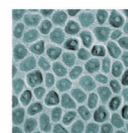
E. J. Popczun, C. G. Read, C. W. Roske,  
N. S. Lewis,\* R. E. Schaak\* - 5531 – 5534



Highly Active Electrocatalysis of the  
Hydrogen Evolution Reaction by Cobalt  
Phosphide Nanoparticles



CoP



**Ein Schritt näher am Pt:** Cobaltphosphid-  
(CoP)-Nanopartikel katalysieren die Was-  
serstoffentwicklung mit hoher Aktivität  
und Stabilität unter stark sauren Bedin-

gungen. Seine elektrokatalytische Aktivität  
macht CoP zu einem der besten Ersatz-  
katalysatoren für Platin.

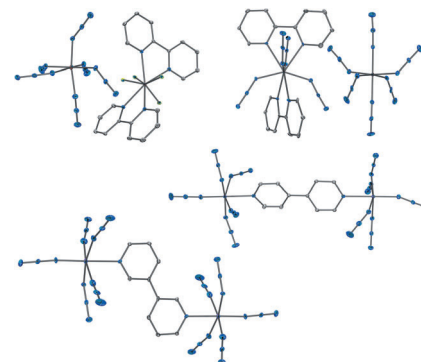
## Polyazide

R. Haiges,\* P. Deokar,  
K. O. Christe - 5535 – 5538



Coordination Adducts of Niobium(V) and  
Tantalum(V) Azide  $\text{M}(\text{N}_3)_5$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ )  
with Nitrogen Donor Ligands and their  
Self-Ionization

**Mehrere Donor-Akzeptor-Addukte** von  
Niob- und Tantalpentaazid mit N-Donor-  
liganden wurden durch Fluorid-Azid-Aus-  
tausch aus den Pentafluoriden mit  
 $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in Gegenwart des entsprechen-  
den Donorliganden hergestellt. Mit 2,2'-  
Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin wurden  
Selbstionisationsprodukte gebildet, wäh-  
rend 3,3'- und 4,4'-Bipyridin neutrale  
Pentaazidaddukte  $(\text{M}(\text{N}_3)_5)_2 \cdot \text{L}$  ergaben  
(siehe Bild).

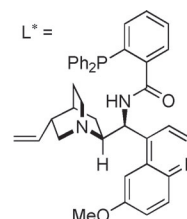
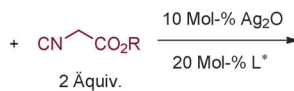
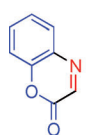


## Asymmetrische Katalyse

P.-L. Shao, J.-Y. Liao, Y. A. Ho,  
Y. Zhao\* - 5539 – 5543



Highly Diastereo- and Enantioselective  
Silver-Catalyzed Double [3+2] Cyclization  
of  $\alpha$ -Imino Esters with Isocynoacetate



**Heterocyclen-Parade:** Die Titelreaktion  
führt direkt zu Oxazol-Imidazolin, die  
durch den Einsatz des chiralen Liganden  
 $\text{L}^*$  hoch diastereo- und enantioselektiv  
erhalten werden können. Ausgehend von

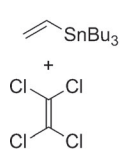
den Produkten sind hoch funktionalisierte  
chirale  $\alpha,\beta$ -Diaminoester oder Imidazoli-  
niumsalze leicht zugänglich, die nützliche  
Motive in der asymmetrischen Synthese  
und der Katalyse darstellen.

## Kohlenwasserstoffe

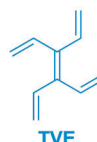
E. J. Lindeboom, A. C. Willis,\*  
M. N. Paddon-Row,\*  
M. S. Sherburn\* - 5544 – 5547



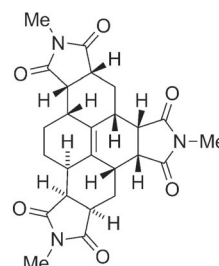
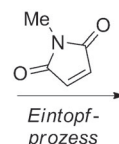
Tetravinylethylene



einstufige  
Synthese

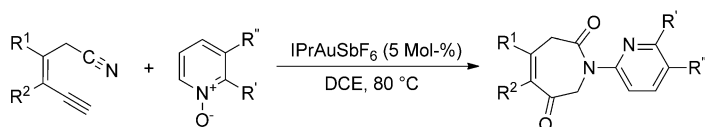


lagerfähige Flüssigkeit



**Der „vergessene“ Kohlenwasserstoff**  
Tetravinylethylen (TVE, Schema) ist eine  
lagerfähige Verbindung, die in einem  
Schritt aus kommerziell erhältlichen Aus-  
gangsverbindungen synthetisiert werden

kann. TVE diente als Startpunkt für die  
schnelle Eintopfsynthese komplexer  
Moleküle, einschließlich dem stereo-  
selektiven Aufbau von bis zu sieben  
C-C-Bindungen.



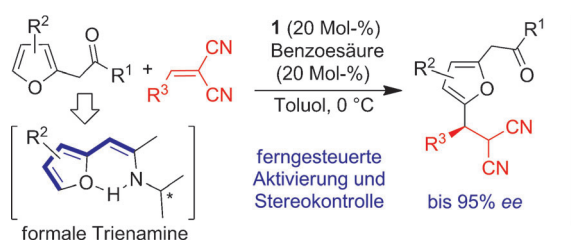
**CN trifft auf NO:** Ein Protokoll für goldkatalysierte Oxoarylierungen von Nitrilen mit Pyridin-N-oxiden in Gegenwart von Goldcarbenen wird beschrieben (siehe Schema; DCE = 1,2-Dichlorethan, IPr = 1,3-Bis(diisopropylphenyl)imidazol-2-

yliden). Solche Oxoarylierungen gelangen auch durch intermolekulare Dreikomponentenoxidationen mit vielfältigen Alkenyldiazoestern, Nitrilen und Pyridin-N-oxiden.

## Homogene Katalyse

S. N. Karad, R.-S. Liu\* — 5548 – 5552

Gold-Catalyzed 1,2-Oxoarylations of Nitriles with Pyridine-Derived Oxides



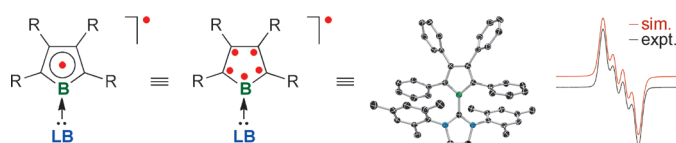
**Die regioselektive asymmetrische** Friedel-Crafts-Alkylierung von 2-Furfurylketonen und Alkyldenmalononitrilen liefert in situ ein formales Trienamin mit angehobenem HOMO. Diverse Alkylierungsprodukte

sind mit moderaten bis ausgezeichneten Enantioselektivitäten durch Einsatz des difunktionellen chiralen Katalysators **1** zugänglich, der eine primäre Amin- und eine Thioharnstoff-Einheit enthält.

## Organokatalyse

J.-L. Li, C.-Z. Yue, P.-Q. Chen, Y.-C. Xiao, Y.-C. Chen\* — 5553 – 5556

Remote Enantioselective Friedel-Crafts Alkylations of Furans through HOMO Activation



Neutrales Borolylradikal: Ladung: 0,  $\pi$ -Elektronen: 5, ungepaarte Elektronen: 1

**Nukleophilie erSETzt:** Ein Borolyanion zeigt Ein-Elektronen-Transferprozesse (SETs) bei der Umsetzung mit Triorganyltetrelhalogeniden, was durch die Isolierung des ersten neutralen Borolylradikals belegt werden konnte. Die Radikalre-

aktion wurde genutzt, um seltene Verbindungen mit B-Sn- und B-Pb-Bindungen herzustellen, wobei letztere die erste strukturell gesicherte Spezies mit einer „Nicht-Cluster“-B-Pb-Bindung ist.

## Borradikale

R. Bertermann, H. Braunschweig,\*  
R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer,  
I. Krummenacher — 5557 – 5561

Deutliche Belege für Ein-Elektronen-Übertragungen in der Boryl-Anionenchemie: Isolierung und Reaktivität eines neutralen Borolradikals



**Innen-Rücktitelbild**





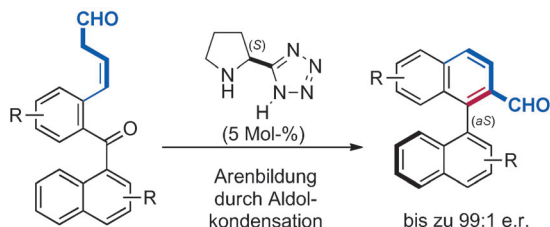


## Synthesemethoden

A. Link, C. Sparr\* — 5562 – 5565



Organokatalytische atropselektive Aldolkondensation: Synthese axial-chiraler Biaryle durch Arenbildung



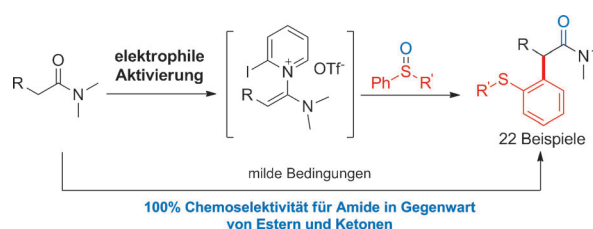
**Den Kopf verdreht!** Eine atropselektive organokatalytische Aldolkondensation zu tri-*ortho*-substituierten Biarylen wird beschrieben. Dabei gelingt ein effizienter Transfer der stereochemischen Information eines sekundären Amin-Katalysators in die axiale Chiralität der Binaphthyl-Pro-

dukte. Die Reaktion verläuft analog zur aromatischen Polyketid-Biosynthese, wird jedoch durch eine Dienaminbildung ausgelöst. Diese Methode ermöglicht die Synthese von axial-chiralen Biarylen mit bemerkenswerter Atropselektivität.



## Amidaktivierung

B. Peng, D. Geerdink, C. Farès, N. Maulide\* — 5566 – 5570



Chemoselektive intermolekulare  $\alpha$ -Arylierung von Amiden

**Sanft aryliert:** Ein neuer Ansatz für die chemoselektive  $\alpha$ -Arylierung von Amiden wird vorgestellt. Elektrophile Amidaktivierung ermöglicht die regioselektive Einführung von Arylgruppen  $\alpha$ -ständig zu

Amiden – sogar in Gegenwart von Estern und Alkylketonen. Mechanistische Studien unterstreichen einen bemerkenswert subtilen Effekt der gewählten Base auf diese Transformation.

DOI: 10.1002/ange.201404295

# Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Das Corrin ist die zentrale Komponente des Vitamins B12 und unterscheidet sich vom Porphyrin durch das Fehlen einer Methingruppe. Dunitz, Eschenmoser et al. berichten von der Synthese eines Nickelkomplexes eines Corrinderivats mit dem Fernziel der „synthetische[n] Erschließung des Strukturtyps der Corrinverbindungen“. Die Arbeit ist Hans Meerwein zum 85. Geburtstag gewidmet und nutzt mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat eines der von ihm entdeckten Trialkyloxoniumsalze zur Umwandlung von Amid- oder Lactamgruppen in Iminoesterderivate. Diese Arbeiten sollten 1973 in der Totalsynthese von

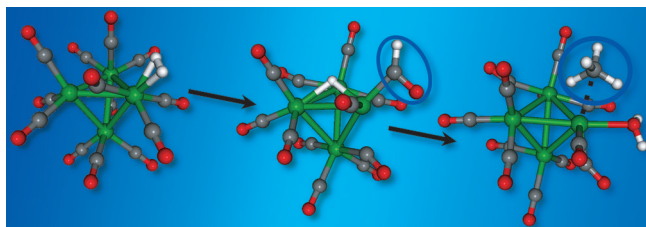
Vitamin B12 durch die Gruppen um Eschenmoser und Woodward gipfeln.

Eine gründliche Analyse der Reaktivität ambidenter Kationen liefert Siegfried Hünig. Er bezieht sich dabei hauptsächlich auf mesomere Kationen, die von Carbonsäureamiden und -estern abgeleitet sind (auch hier bilden Arbeiten Meerweins die Basis) und die mit Nucleophilen an zwei verschiedenen Positionen reagieren können. Er untersucht die Einflüsse unterschiedlicher Parameter, wie Temperatur und Solvens, auf das Reaktionsergebnis und kann so letztlich eine Reihe von Regeln aufstellen, die

eine Rationalisierung nachfolgender Synthesen auf diesem Gebiet ermöglichen.

Richard Neidlein gelingt mit der Herstellung des instabilen 1,1-Diisonitrilomethans die Synthese der ersten Verbindung mit mehreren Isonitrilgruppen an einem Kohlenstoffatom, und Emanuel Vogel berichtet als Beitrag zur Diskussion um die Valenztautomerie zwischen Cyclooctatetraen und Bicyclo-[4.2.0]octa-2.4.7-trien über die direkte Herstellung des Bicyclus und dessen Isomerisierung zum Achtring.

*Lesen Sie mehr in Heft 10/1964*



**Sei selektiv!** Effiziente CO-Methanisierungskatalysatoren für die Brennstoffzellen-Prozessgasreinigung müssen selektiv CO umsetzen und dabei CO<sub>2</sub> unangetastet lassen. Unter Verwendung freier Cluster als Modelle werden mechanistische

Einblicke erhalten, die helfen, die Wirkungsweise trägerfixierter Ru-Katalysatoren bei dieser Reaktion zu verstehen und zu verbessern (siehe Bild; grün Ru, grau C, weiß H, rot O).

## CO-Methanisierung

S. M. Lang, T. M. Bernhardt,\* M. Krstić, V. Bonačić-Koutecký\* — 5571–5575

Ursprung der Selektivität und Aktivität von Ru-Clusterkatalysatoren für die Brennstoffzellen-Prozessgasreinigung: ein Gasphasenansatz

Innentitelbild



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).

## Angewandte Berichtigung

In dieser Zuschrift ist die Gerüsttopologie auf S. 427 und 428 falsch angegeben: **jjv1** muss durch **jjv1** ersetzt werden. Außerdem wurde eine wichtige Literaturstelle für die topologische Analyse nicht zitiert. Der dritte Satz im zweiten Absatz auf S. 427 muss daher lauten:

„It is this infinite extension of the ligand which results in a new (4,4)-connected net, which was analyzed using TOPOS<sup>[13b–d]</sup> and was named as **jjv1** (Figure 5), with point symbol {6.8<sup>5</sup>}{6<sup>4</sup>.8<sup>2</sup>} and vertex symbol [6<sub>2</sub>.8<sub>2</sub>.8<sub>5</sub>.8<sub>5</sub>.8<sub>5</sub>] [6.6.6.6.8<sub>2</sub>.10<sub>12</sub>].“

Zusätzlich muss Lit. [13] geändert werden (siehe unten).

Die Autoren danken Prof. Davide M. Proserpio für Vorschläge bezüglich der neuen Topologiebeschreibung und für die Korrektur der fehlerhaften Darstellung.

Metal–Organic Organopolymeric Hybrid Framework by Reversible [2+2] Cycloaddition Reaction

I.-H. Park, A. Chanthapally, Z. Zhang, S. S. Lee,\* M. J. Zaworotko,\* J. J. Vittal\* — 424–429

Angew. Chem. 2014, 126

DOI: 10.1002/ange.201308606

[13] a) A. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7; b) V. A. Blatov, *TOPOS 4.0 Professional*, Commission on Crystallographic Computing, IUCr, **2006**; c) E. V. Alexandrov, V. A. Blatov, A. V. Kochetkov, D. M. Proserpio, *CrystEngComm* **2011**, 13, 3947; d) V. A. Blatov, *Struct. Chem.* **2012**, 23, 955.

## Angewandte Addendum

Iod-Iod-Bindungen machen  
Tetra(diiod)chlorid,  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$ , planar

C. Walbaum, M. Richter, U. Sachs,  
I. Pantenburg, S. Riedel,\* A.-V. Mudring,\*  
G. Meyer\* ————— **12965–12968**

*Angew. Chem.* **2013**, 125

DOI: 10.1002/ange.201305412

Die Korrespondenz-Autoren dieser Zuschrift sind darauf aufmerksam gemacht worden, dass der Satz „Addukte aus einem elektronegativen Zentralteilchen wie  $\text{Cl}^-$  und Halogen-Molekülen wie  $\text{I}_2$  sind unbekannt.“ so nicht stehen bleiben kann. In der Tat ist das in  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$  „enthaltene“ lineare Anion  $[\text{Cl}(\text{I}_2)]^-$  wohl erstmals in der Kristallstruktur von  $(\text{Phen})_2[\text{Cl}_2\text{I}][\text{ClI}_2]$  beobachtet worden.<sup>[1]</sup> Das isolierte, nur über Iod-Iod-Bindungen verknüpfte Anion  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$  kann man auch aus dem anionischen Netzwerk der Kristallstruktur von  $[(\text{Ph})_3\text{PCl}]_2[\text{Cl}_2\text{I}_{14}]^{[2]}$  herauschneiden. Dessen „Anion“  $[\text{Cl}_2\text{I}_{14}]^{2-} \rightarrow [\text{ClI}_7]^-$ , besser formuliert gemäß  $[\{\text{Cl}(\text{I}_2)_{4/2}(\text{I}_2)\}(\text{I}_2)_{1/2}]^-$ , enthält allerdings eine tetragonale Pyramide  $\{\text{Cl}(\text{I}_2)_{4/2}(\text{I}_2)\}$ , deren nicht exakt planare Basis  $\text{Cl}(\text{I}_2)_4$  mit weiteren  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]$ -Einheiten verknüpft ist. Synthese und Kristallstruktur von  $[(\text{H}_5\text{O}_2)\text{I}_2\text{b}15\text{c}5]_2[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]$  sind im Übrigen Lit. [3] entnommen.

[1] Y.-Q. Wang, Z.-M. Wang, C.-S. Liao, C.-H. Yan, *Acta Cryst.* **1999**, C55, 1503–1506.

[2] M. Wolff, A. Okrut, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11683–11694.

[3] C. Walbaum, *Neue Poly(inter)halogenide mit Kronenether-stabilisierten Kationen*, Dissertation, Universität zu Köln, **2009**; zugänglich unter <http://kups.ub.uni-koeln.de/id/eprint/2952>.

## Angewandte Berichtigung

Graphene Oxide Nanoribbons from the  
Oxidative Opening of Carbon Nanotubes  
Retain Electrochemically Active Metallic  
Impurities

C. H. A. Wong, C. K. Chua, B. Khezri,  
R. D. Webster, M. Pumera\* **8847–8850**

*Angew. Chem.* **2013**, 125

DOI: 10.1002/ange.201303837

Die Autoren möchten die Konzentrationsangaben für Metalle in MWCNTs und GONRs in dieser Studie korrigieren. Als Metallkonzentrationen aus ICP-MS-Daten wurden in der Zuschrift die direkt vom Messgerät gelieferten Werte angegeben, ohne eine Verdünnung bei der Mikrowellenbehandlung zu berücksichtigen. Dieser Fehler beeinträchtigt jedoch keineswegs die Schlussfolgerungen des Beitrags. Um die Metallkonzentrationen in den Kohlenstoffmaterialien richtig wiederzugeben, muss der Text wie folgt geändert werden:

S. 8847, Spalte 1:  
„parts-per-billion“ wird zu „parts-per-million“

S. 8848, Spalte 2:  
„1130.9 ppb to 28.6 ppb“ wird zu „5463.3 ppm to 193.2 ppm“  
„20.7 ppb to 1.9 ppb“ wird zu „100.2 ppm to 13.0 ppm“  
„78.6 ppb to 46.5 ppb“ wird zu „379.5 ppm to 314.0 ppm“

S. 8849, Spalte 1:  
„ppb“ wird zu „ppm“  
„less than 2 ppb“ wird zu „13 ppm“

S. 8849, Spalte 2:  
„ppb“ wird zu „ppm“