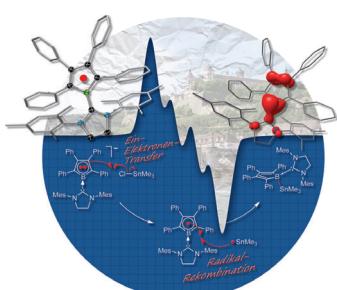




... beschreiben X. Bi et al. in ihrer Zuschrift auf S. 5409 ff. Ethinylcarbinole wurden durch Silberkatalyse chemo- und regioselektiv zu Vinylaziden umgesetzt, und eine Vielzahl von 2-Azidoallylalkoholen konnte in guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten werden. Der präparative Nutzen dieser Verbindungen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

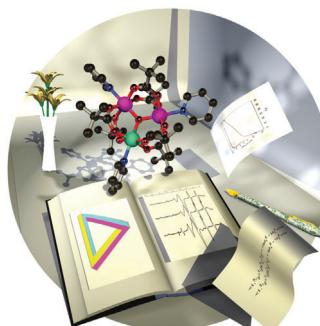
Heterolytische H_2 -Spaltung

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 Triorganyl-tetrelhalogeniden 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

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

jspiess@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-550

Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinental-europa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter www.gdch.de 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**

5336 – 5339

Autoren-Profile



„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. Skabar



R. V. Ulijn



J. S. Dickschat

Royal Society Wolfson Research Merit Awards: S. Perrier, K. Prassides, P. J. Skabar, 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. Gaberšček 5342

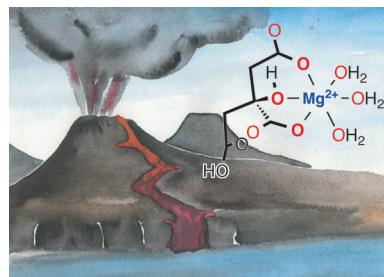
Highlights

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.

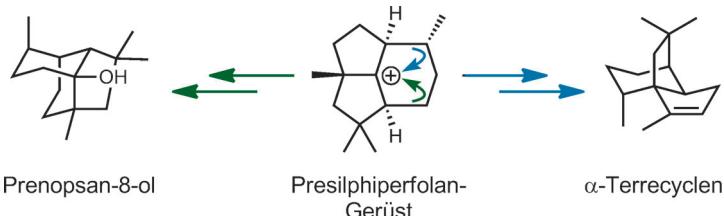


Kurzaufsätze

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.

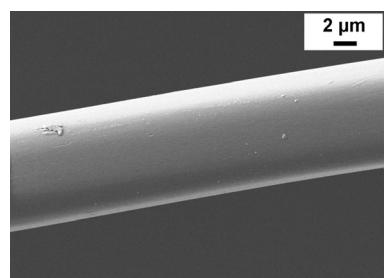
Aufsätze

Materialwissenschaften

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

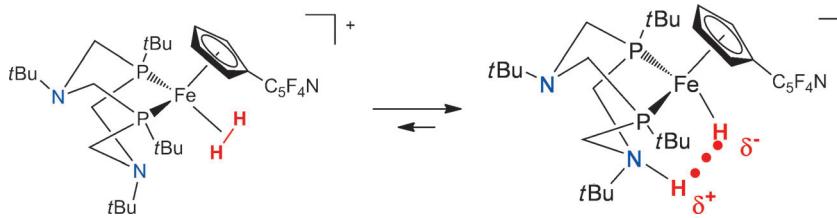
Carbonfasern: Präkursor-Systeme,
Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften

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



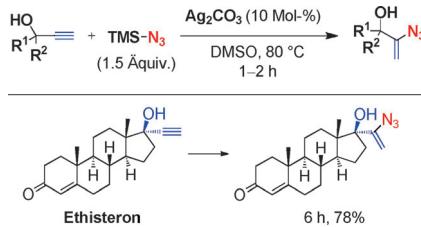
Auf frischer Tat ertappt: Die Zugabe von H_2 zu einem synthetischen Eisenkomplex mit einem anhängenden Amin (ein Modellkomplex für eine [FeFe]-Hydrogenase) führt zur einfachen heterolytischen Spaltung von H_2 . Neutronenbeu-

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

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

Heterolytic Cleavage of Hydrogen by an Iron Hydrogenase Model: An $Fe\cdots H\cdots H\cdots N$ Dihydrogen Bond Characterized by Neutron Diffraction

Frontispiz



Azide und Aziridine: Die Hydroazidierung von nicht-aktivierten Alkinen gelingt durch Silberkatalyse. Eine Vielzahl von Ethinylcarbinolen 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

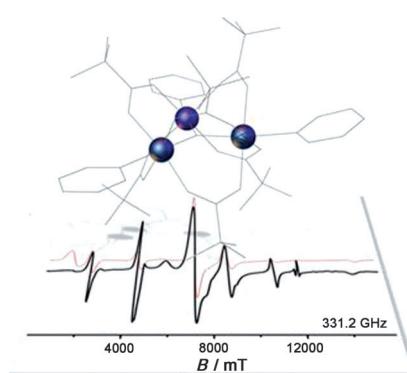
Z. Liu, J. Liu, L. Zhang, P. Liao, J. Song,
X. Bi* **5409–5413**

Silver(I)-Catalyzed Hydroazidation of Ethinyl 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 $D=3$ cm $^{-1}$ um eine Größenordnung über derjenigen des $\{Fe_2Mn\}$ -Analogs.



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 Enoesters ergibt ein Halbacetalazolium-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**



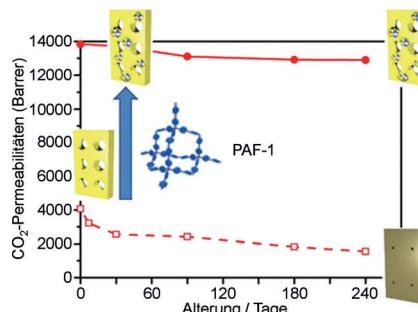
A Bio-Inspired Switch Based on Cobalt(II) Disulfide/Cobalt(III) Thiolate Interconversion

Schaltbar und luftstabil ist ein Co^{II}_2 -Disulfid/ Co^{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**

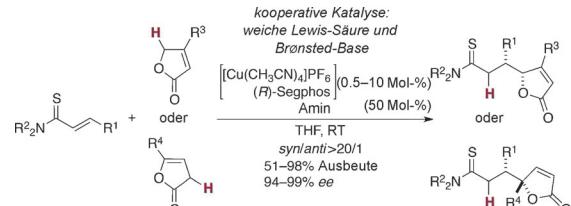


Ending Aging in Super Glassy Polymer Membranes

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**

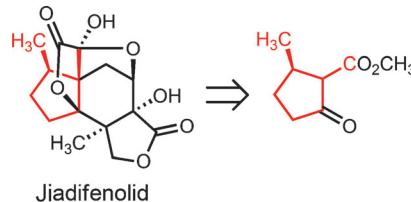


Direct Catalytic Asymmetric Vinylogous Conjugate Addition of Unsaturated Butyrolactones to α,β -Unsaturated Thioamides

Eine kooperative Katalyse mit weicher Lewis-Säure und Brønsted-Base ermöglicht die atomökonomische Titelreaktion von α,β - und β,γ -ungesättigten Butyrolactonen. In Reaktionen mit α -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 ermöglichen die enantioselektive Synthese des neurotrophen Naturstoffs Jiadifenolid. Aus einem von Pulegon abgeleiteten Baustein wurde mithilfe einfacher Reagentien in hoch diastereoselektiver Weise ein Propellan-Schlüsselintermediat aufgebaut. Eine kurze Serie von Oxidationen dieses tricyclischen Grundgerüsts führte zum Naturstoff.



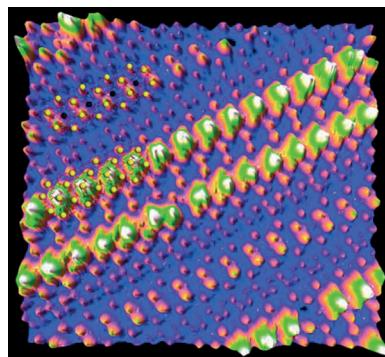
Naturstoffe

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

An Enantiospecific Synthesis of
Jiadifenolide



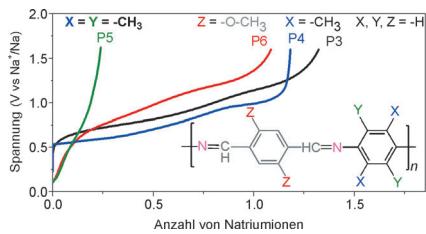
Positiv beeinflusst: Kupferoxide waren die ersten Katalysatoren für die CO-Oxidation bei Raumtemperatur, sie werden aber leicht deaktiviert, da die erforderlichen Cu⁺-Spezies unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil sind. Die Hinzugabe der richtigen Menge an Titan führt zu gemischten CuTiO_x-Filmen, 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. Mudiyanselage, 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 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 π -Elektronen enthaltenden Einheit $-\text{N}=\text{CH}-\text{Ar}-\text{HC}=\text{N}-$ können dabei mehr als ein Natriumion pro C=N-Bindung reversibel aufnehmen.

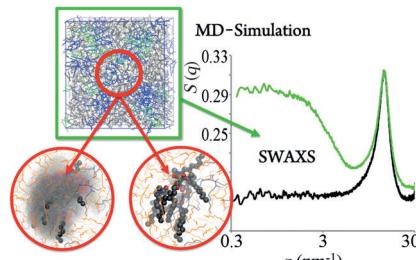
Natriumionenbatterien

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 Metallionenextraktoren 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. Guilbaud* **5450–5454**

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

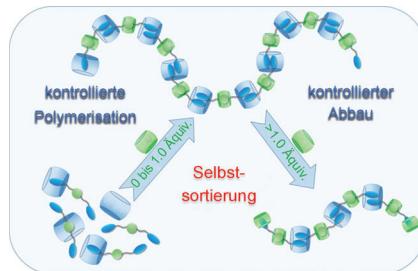


Supramolekulare Polymere

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*-Phenyl- (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.

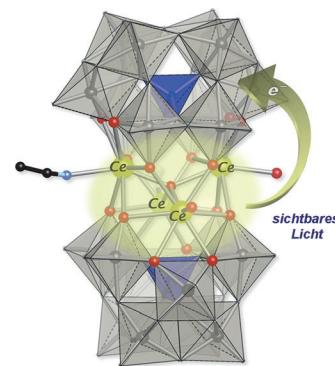


Photoredox-Katalyse

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 Ce^{III}-POM(W^{VI})-Ladungstransfer wird bei der Bestrahlung des vierkernigen Cer(III)-haltigen Silicowolframat CePOM mit sichtbarem Licht ($\lambda > 400$ nm) beobachtet (POM = Polyoxometallat). In Gegenwart von O₂ (1 atm) als einzigem Oxidationsmittel ermöglicht dies die photokatalytische oxidative Dehydrierung von primären und sekundären Aminen sowie die α -Cyanierung von tertiären Aminen.

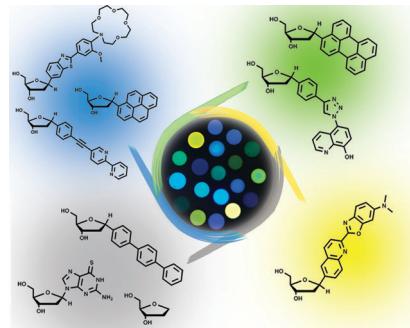


Fluoreszenzanalyse

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 Trägerkugelchen werden beschrieben, ebenso wie deren Verwendung zum Nachweis und zur Differenzierung von Umweltverunreinigungen in Wasser.



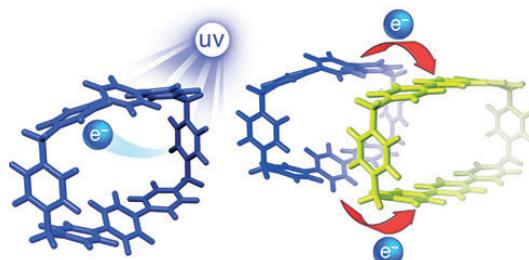
Mesoporöse Nanokugeln

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 Dualen-Poren-Mesokanälen sowie der Amphiphilie der hydrophoben Kohlenstoffkerne und hydrophilen Siliciumoxid-schalen. Diese Kompositnanokugeln können mit Cisplatin und Paclitaxel für die Kombinationstherapie beim menschlichen Eierstockkrebs beladen werden.



Elektronentransfer

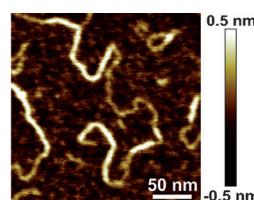
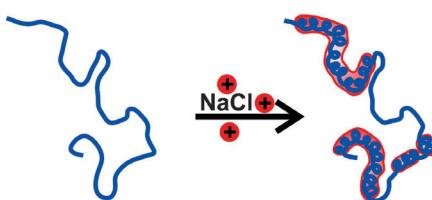
S. M. Dyar, J. C. Barnes, M. Juríček, J. F. Stoddart, D. T. Co, R. M. Young,* M. R. Wasielewski* **5475–5479**

Electron Transfer and Multi-Electron Accumulation in ExBox⁴⁺



Neuer Übertragungsweg: Bei Lichtenregung des Viologen-basierten Cyclophans ExBox⁴⁺ wurde ein neuer Weg des Elektronentransfers zu ExBox⁴⁺ über Bindungen beobachtet. Aus der Festkörperstruktur, in der beide Redoxzustände

ExBox⁴⁺ und ExBox²⁺ auftreten, ist ersichtlich, dass übertragene Elektronen dazu führen, dass ExBox²⁺ flach wird und semichinoidale Strukturen bildet, die unpaarerte Elektronen stabilisieren können.



Knäuel-Helix-Übergang

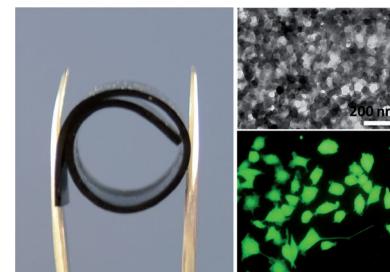
L. Schefer, J. Adamcik, R. Mezzenga* **5480–5483**



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.

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 neuralen Differenzierung. Diese robusten leitfähigen Gele/Aerogele sollten für die Entwicklung von Materialien für Nervenregeneration, Kohlenstoffbindung, Katalysatorträger und andere nützlich sein.

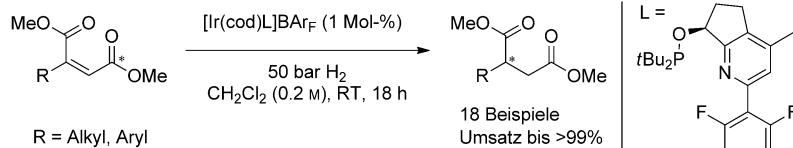


Nanokomposite

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-Arylbersteinsäure-Derivaten führt über die asymmetrische Hydrierung von Malein- und Fumarsäurederivaten in Gegenwart des neuen Katalysators $[\text{Ir}(\text{cod})\text{L}]\text{BAr}_\text{F}$ 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**

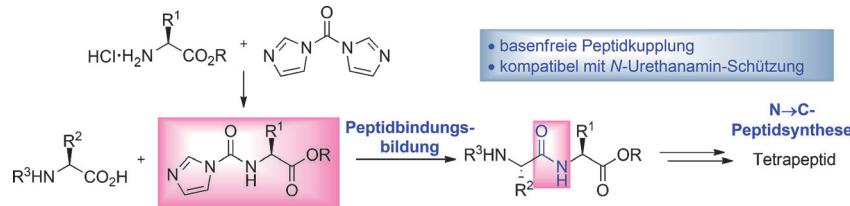


Asymmetric Hydrogenation of Maleic Acid Diesters and Anhydrides

Peptidsynthese

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

 Inverse Peptide Synthesis via Activated α -Aminoesters



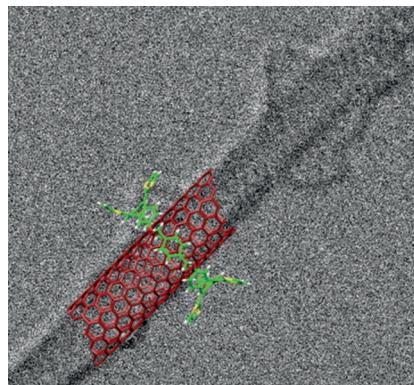
Statt die Carboxylatgruppe zu aktivieren, wurde in einer milden Methode zur Bildung von Peptidbindungen der freie α -Aminoester durch Behandlung mit *N,N'*-Carbonyldiimidazol aktiviert (siehe

Schema). Die Anwendung der Methode in der iterativen Peptidsynthese wurde durch die Synthese eines Tetrapeptids in der schwierigen reversen N→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

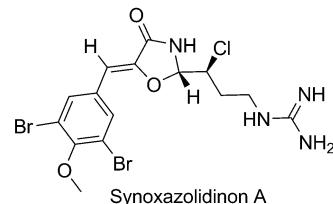


Wie Nadel und Faden: Um einwändige Nanoröhren herum wurden Makrocyclen durch Ringschlussmetathese aufgebaut, um Rotaxan-artige Spezies in Form von mechanisch verzahnten Derivaten von Kohlenstoffnanoröhren (MINTs) zu erhalten. Die Struktur der Produkte wurde ausführlich charakterisiert, unter anderem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

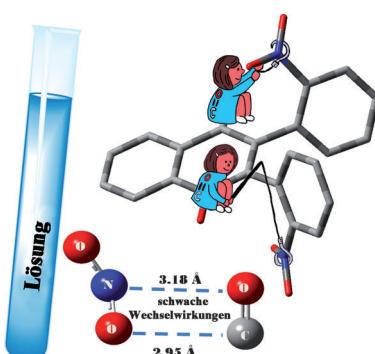


Synthetische Synoxazolidinone: Eine fünfstufige Totalsynthese des marinen Naturstoffs Synoxazolidinon A gelang mithilfe einer diastereoselektiven Iminacylierungs-Cyclisierungs-Kaskade. Synoxazolidinon B und eine Reihe von Analoga wurden ebenfalls hergestellt, um das Potenzial dieser 4-Oxazolidinone als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

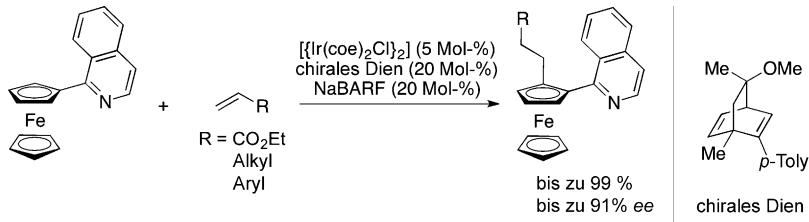
Schwache Wechselwirkungen

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

 The Experimental Observation of the Intramolecular NO2/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 kcal mol⁻¹ bestimmt und durch die Messung von inneren Energiebarrieren für die Rotation von Nitroarylringen bestätigt (siehe Bild).



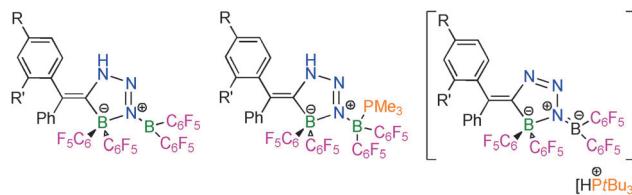
C-H-Aktivierung

T. Shibata,* T. Shizuno — 5514–5517

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

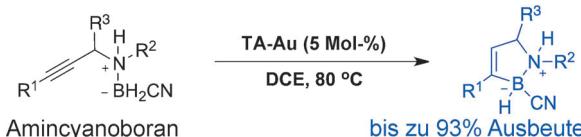
Director's cut: Eine katalytische enantioselektive C–H-Alkylierung von Ferrocenderivaten mit verschiedenen Alkenen gelingt durch den Einsatz eines kationischen Iridiumkomplexes mit chiralem Dienligand. Eine Isochinolyl-Einheit am

Substrat wirkt als dirigierende Gruppe für die regio- und enantioselektive C–H-Bindungsaktivierung. *coe* = Cycloocten, NaBARF = Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat.



Klick auf B: Die Reaktion von Bis(pentafluorophenyl)boralkinen und -aziden führt über die aromatische C–H-Aktivierung von Benzol und Toluol zu außergewöhnlichen N₃BC-Heterocyclen (siehe Schema). Die anschließende Umsetzung des Hetero-

cyclus mit PMe₃ führte zum P–B–Addukt, während die Reaktion mit PtBu₃ eine Deprotonierung unter Bildung des entsprechenden Phosphoniumsalzes bewirkte.



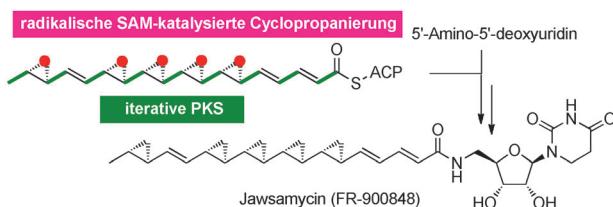
Stabil und aktiv: Die erste katalytische Alkinhydroborierung von Propargylaminoborancarbonitril wurde erzielt. Während sich die typische [L–Au]⁺–Spezies bei Zugabe von Aminborancarbonitrilen

innerhalb von Minuten zersetzt, blieben die Triazol-modifizierten Goldkatalysatoren (TA–Au) aktiv und ermöglichen die Bildung von 1,2-BN–Cyclopentenen in exzellenten Ausbeuten.

Cyclisierungen

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

Boron Perturbed Click Reactions Prompt Aromatic C–H Activations



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

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)

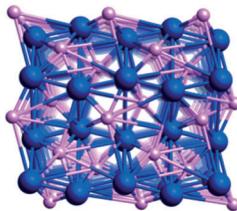
Der Biosynthese-Gencluster des Antimykotikums Jawsamycin (FR-900848) wurde mithilfe von heterologer Expression identifiziert. Eine Reihe von Gen-Inaktivierungen sowie In-vitro- und In-vivo-Analysen offenbarten die Funktionen der Schlüssel-

enzyme. Eine neuartige iterative Polyketidsynthase wird vorgeschlagen, die mit der transagierenden Ketoreduktase und einer radikalischen SAM–Cyclopropanase beim Aufbau des polycyclopropanierten Molekülgerüsts zusammenarbeiten soll.

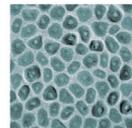


Wasserstoffentwicklung

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



CoP



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

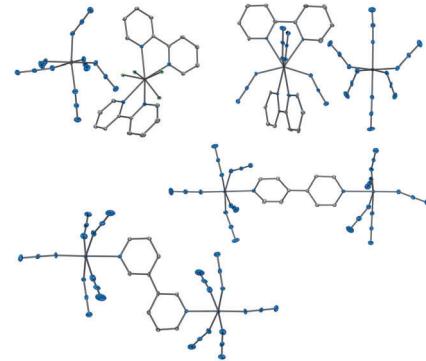
gungen. Seine elektrokatalytische Aktivität macht CoP zu einem der besten Ersatzkatalysatoren für Platin.

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

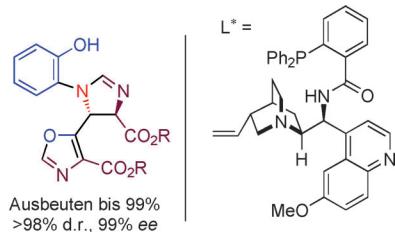
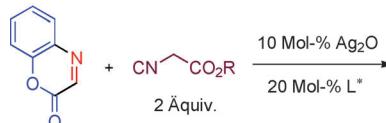
Mehrere Donor-Akzeptor-Addukte von Niob- und Tantalpentaazid mit N-Donorliganden wurden durch Fluorid-Azid-Austausch aus den Pentafluoriden mit Me_3SiN_3 in Gegenwart des entsprechenden Donorliganden hergestellt. Mit 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin wurden Selbstionisationsprodukte gebildet, während 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 α -Imino Esters with Isocyanoacetate



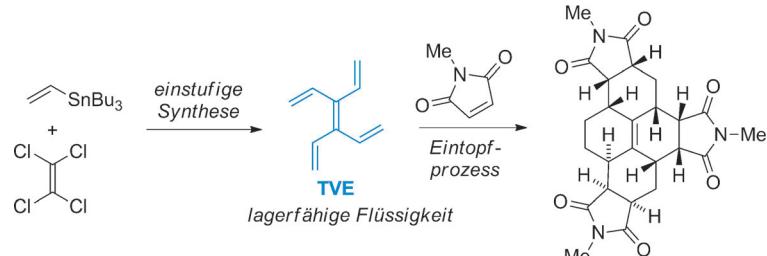
Heterocyclen-Parade: Die Titelreaktion führt direkt zu Oxazol-Imidazolinen, die durch den Einsatz des chiralen Liganden L^* hoch diastereo- und enantioselektiv erhalten werden können. Ausgehend von

den Produkten sind hoch funktionalisierte chirale α,β -Diaminoester oder Imidazoliumsalze leicht zugänglich, die nützliche Motive in der asymmetrischen Synthese und der Katalyse darstellen.

Kohlenwasserstoffe

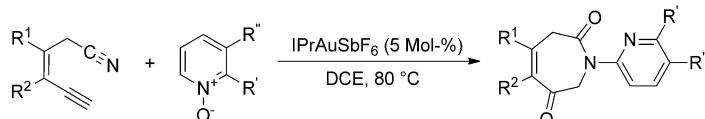
E. J. Lindeboom, A. C. Willis,*
M. N. Paddon-Row,*
M. S. Sherburn* – 5544–5547

Tetravinylethylene



Der „vergessene“ Kohlenwasserstoff Tetravinylethylene (TVE, Schema) ist eine lagerfähige Verbindung, die in einem Schritt aus kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen synthetisiert werden

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



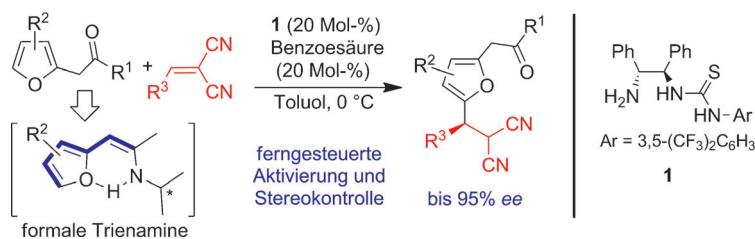
CN trifft auf NO: Ein Protokoll für gold-katalysierte Oxoarylierungen von Nitrilen mit Pyridin-N-oxiden in Gegenwart von Goldcarbenen wird beschrieben (siehe Schema; DCE = 1,2-Dichlorethan, IPr = 1,3-Bis(diisopropylphenyl)imidazol-2-

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



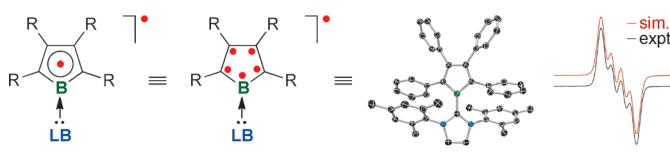
Die regioselektive asymmetrische Friedel-Crafts-Alkylierung von 2-Furfurylketonen und Alkylenmalononitrilen liefert *in situ* ein formales Trienamin mit angehobenem HOMO. Diverse Alkylierungsprodukte

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 Borolyradikal: Ladung: 0, π -Elektronen: 5, ungepaarte Elektronen: 1

Nukleophilie erSETzt: Ein Borolyanion zeigt Ein-Elektronen-Transferprozesse (SETs) bei der Umsetzung mit Triorganyl-tetrelhalogeniden, was durch die Isolierung des ersten neutralen Borolyradikals 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



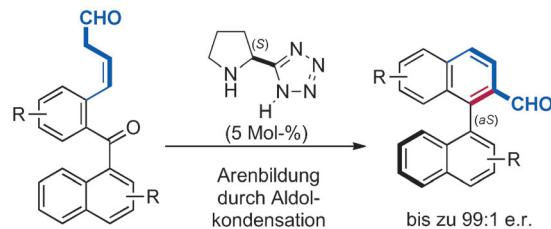


Synthesemethoden

A. Link, C. Sparr* ————— 5562–5565



Organokatalytische atropselektive Aldolkondensation: Synthese axial-chiraler Biaryle durch Arenbildung



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.

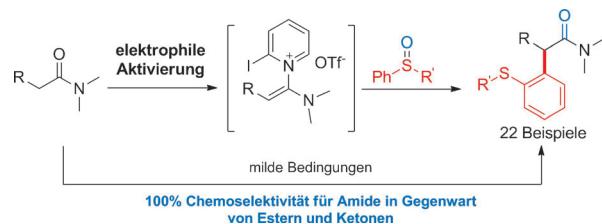


Amidaktivierung

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



Chemoselktive intermolekulare α -Arylierung von Amiden



Sanft aryliert: Ein neuer Ansatz für die chemoselektive α -Arylierung von Amiden wird vorgestellt. Elektrophile Amidaktivierung ermöglicht die regioselektive Einführung von Arylgruppen α -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

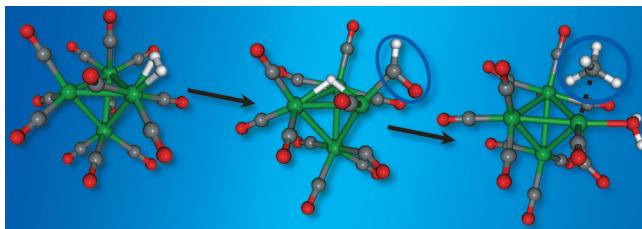
Vitamin B12 durch die Gruppen um Eschenmoser und Woodward gipfeln.

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-Diisonitrilo-methans die Synthese der ersten Verbindung mit mehreren Isonitrilgruppen an einem Kohlenstoffatom, und Emmanuel 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 CO₂ 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 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 oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



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

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^[13b–d] and was named as **jjv1** (Figure 5), with point symbol {6.8³}{6⁴.8²} and vertex symbol [6₂.8₂.8₅.8₅.8₅][6.6.6.8₂.10₁].“

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. Panthenburg, 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 Cl^- und Halogen-Molekülen wie 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 $(\text{Phen})_2[\text{Cl}_2][\text{ClI}_2]$ beobachtet worden.^[1] 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] herausschneiden. 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“