



... der letzten 100 Jahre wurden am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (MPI) in Mülheim an der Ruhr gemacht, das 1914 – vor 100 Jahren – als Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung gegründet wurde. Ein Blick in die Historie illustriert das wirtschaftliche Potenzial der Mülheimer Grundlagenforschung: 1925 melden F. Fischer und H. Tropsch die Fischer-Tropsch-Synthese – Benzin aus Kohle – zum Patent an. Das Niederdruckpolyethylen-Verfahren wird 1953 von K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp und H. Martin patentiert. 1963 erhält Ziegler den Nobelpreis für diese Arbeiten. 1970 wird die Entkoffeinierung von Kaffee mit überkritischem Kohlendioxid durch K. Zosel ebenfalls patentrechtlich geschützt. In diesem Heft, eingeleitet von einem Editorial von B. List auf S. 8668 ff., finden Sie Beiträge von Forschern, die im Laufe ihrer wissenschaftlichen Karriere auf die eine oder andere Weise mit dieser besonderen Institution in enger Verbindung gestanden haben oder noch stehen. Einen Abriss der Geschichte des „KoFo-MPI“ liefert M. Reetz in seinem Essay auf S. 8702 ff.

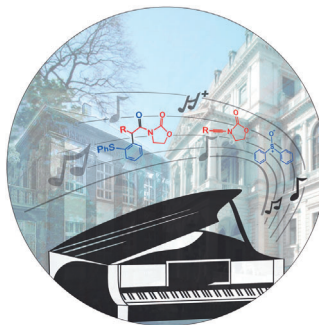


Heterogene Katalyse

N. López, J. Pérez-Ramírez und Mitarbeiter zeigen auf S. 8772 ff., wie HBr-Dotierungen auf der Oberfläche von Rutil-TiO₂ Verunreinigungsniveaus erzeugen, die mit Reaktanten passender Energie Elektronen austauschen. Der katalytisch inerte Halbleiter wird dadurch zum aktiven Katalysator.

Redox-Katalyse

In der Zuschrift auf S. 8862 ff. beschreiben N. Maulide et al. die katalytische redoxneutrale Arylierung von Inamiden mit Arylsulfoxiden, die im Bild durch die harmonische Katalyse mit einem Proton veranschaulicht wird.



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 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 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.



Editorial



„... In dieser für uns ganz besonderen Ausgabe der Angewandten Chemie sollen Sie als Leserinnen und Leser einen Eindruck davon bekommen, was aus unserer Sicht die Forschung rund um das Max-Planck-Institut für Kohlenforschung ausmacht. Sie werden feststellen, wie vielseitig die Themengebiete sind, die von all den Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern bearbeitet werden, die mit unserem Haus verbunden sind ...“ Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Benjamin List.

B. List* _____ **8668 – 8670**

Katalyse, die die Welt verändert: 100-jähriges Bestehen des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung

Titelbild



Rücktitelbild



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

8686 – 8689

Autoren-Profil



„Mein Motto ist: Gib niemals auf!
In einer freien Stunde lese ich Zeitung ...“
Dies und mehr von und über Graham J. Hutchings finden Sie auf Seite 8690.

Graham J. Hutchings _____ **8690 – 8691**

Nachrichten



F. Schüth



W. Thiel



G. Wilke



M. T. Reetz



A. Corma

Vizepräsident der Max-Planck-Gesellschaft: F. Schüth _____ **8692**

Robert-Bunsen-Vorlesung:
W. Thiel _____ **8692**

Ehrenmitglied der Gesellschaft
Deutscher Chemiker: G. Wilke _____ **8692**

Chiralitätspreis: M. T. Reetz _____ **8692**

Prinz-von-Asturien-Preis: A. Corma,
M. E. Davis und G. D. Stucky _____ **8692**

Pauling-Medaille: S. L. Buchwald _____ **8692**

August-Wilhelm-von-Hofmann-
Denkmünze: B. M. Trost _____ **8692**

Emil-Fischer-Medaille: M. Beller _____ **8692**



M. E. Davis



G. D. Stucky



S. L. Buchwald



B. M. Trost



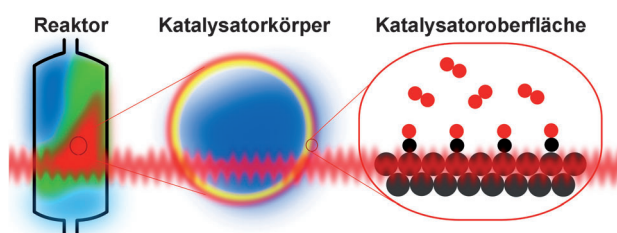
M. Beller

Highlights

Heterogene Katalyse

Z. Ristanović,
B. M. Weckhuysen* _____ **8696 – 8698**

Durchbrüche bei der hochenergetischen
Röntgenbeugung: Multiskalenstrategien
in der heterogenen Katalyse



Ein harter Job für harte Strahlen: Die moderne heterogene Katalyse würde von einem Multiskalenansatz profitieren, der die molekulare mit der makroskopischen Welt verbrückt. Jüngste Entwicklungen bei der Röntgenbeugung an Oberflächen, der

Röntgenbeugungstomographie von Katalysatorkörpern und der Messung von Reaktorprofilen haben solche Strategien zur Untersuchung heterogen-katalytischer Prozesse in Reichweite gerückt.



Katalytische Raffinierung von Biomasse: Über den herkömmlichen Abbau von pflanzlicher Biomasse hinaus zielen aktuelle Prozesse zum katalytischen Aufschluss von Biomasse darauf ab, die Eigenschaften isolierter Biomassebestandteile durch und für die Katalyse rational maßzuschneidern. So kann das Potenzial der Katalyse bei der Umwandlung isolierter Biomassefraktionen in Chemikalien und Brennstoffe vollständig genutzt werden.

Nachwachsende Rohstoffe

R. Rinaldi* _____ **8699 – 8701**

Aufschluss pflanzlicher Biomasse trifft auf Katalyse

Essays

Hundert Jahre Katalyse

M. T. Reetz* ————— 8702 – 8727

100 Jahre Max-Planck-Institut für
Kohlenforschung

Katalyse pur: Der Essay beschreibt die Geschichte des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim (das Bild zeigt das neue Hörsaalgebäude), des Nachfolge-Instituts des 1914 gegründeten Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung. Die wichtigsten historischen Entwicklungen, organisatorischen Veränderungen und Highlights der Forschung werden dargelegt.



Katalyse in Mülheim

A. Fürstner* ————— 8728 – 8740

Katalyse und Totalsynthese: eine
persönliche Zwischenbilanz

Wünschelrute: Die Naturstoffchemie dient bei der Suche nach neuen und nützlichen katalytischen Umsetzungen häufig als chemische Wünschelrute. In diesem persönlich gehaltenen Essay werden einige Hauptarbeitsrichtungen der Gruppe des Autors am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung zusammengefasst, die belegen sollen, wie sich Totalsynthese und metallorganische Katalyseforschung gegenseitig befruchten.

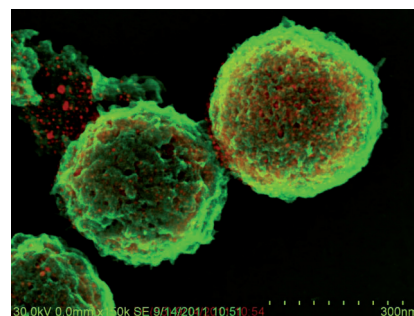


Heterogene Katalyse

F. Schüth* ————— 8741 – 8747

Strukturierung fester Katalysatoren bis
hinab zur atomaren Skala: Wo liegen die
Grenzen?

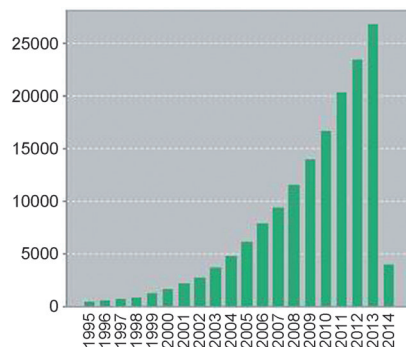
Kontrolle bis ins kleinste Detail: Feste Katalysatoren mit Nanostruktur waren bereits im frühen 20. Jahrhundert bekannt, ihre genaue Struktur war allerdings noch unklar. Heute hat man gelernt, die Anordnung der Atome in Feststoffen bis hinab zur atomaren Ebene zu manipulieren und zu analysieren. Mit entsprechenden hochaktiven Katalysatoren könnten industriell relevante Reaktionen mit hohen Geschwindigkeiten bei Raumtemperatur möglich sein.



Computerchemie

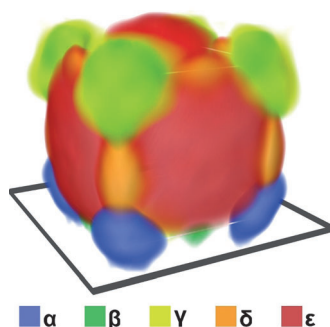
W. Thiel* ————— 8748 – 8757

Katalysatorforschung auf dem Computer



Die exponentiell zunehmende Zahl an Zitationen verdeutlicht das explosive Wachstum der „Computational Catalysis“ in den beiden letzten Jahrzehnten. Der Essay skizziert die historische Entwicklung, den jetzigen Stand der Forschung und die zukünftigen Perspektiven auf diesem Gebiet.

Die moderne Elektronenmikroskopie ermöglicht das Sammeln von mehrdimensionalen Datensätzen, welche die dreidimensionale Realraummorphologie mit chemischen, zeitlichen und kristallographischen Informationen kombinieren. Methoden dieser Art bieten Einblicke in das physikochemische Verhalten von Materialien auf der Nanoskala.



Elektronenmikroskopie

P. A. Midgley,*
J. M. Thomas* _____ 8758–8761

Mehrdimensionale
Elektronenmikroskopie

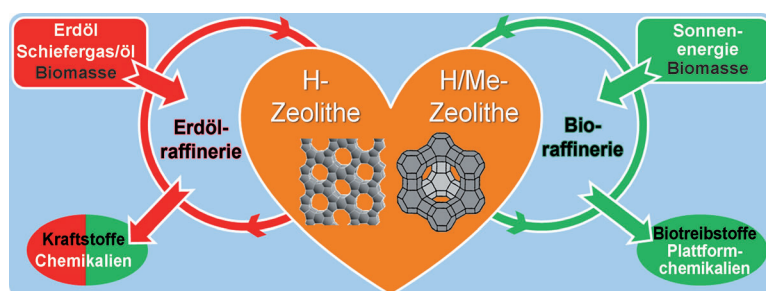
Der perfekte Katalysator: Es wird untersucht, welche Vorzüge der gezielte Entwurf von Katalysatoren aus theoretischen Grundprinzipien bietet. Aspekte der

Computerchemie sowie der Kinetik und des physikalischen Zustands des reaktiven Katalysators werden diskutiert.

Heterogene Katalyse

R. A. van Santen* _____ 8762–8764

Grundprinzipien in der Katalyse: Wie entwickelt man einen Katalysator theoretisch?



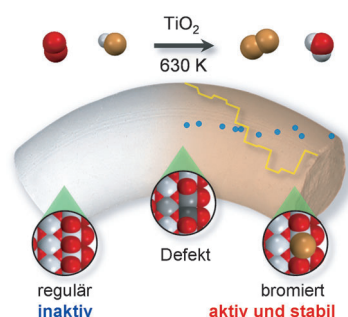
Bewährte Katalysatoren für Kraftstoffe der Zukunft: Der Übergang von der Erdöl- zu einer Biomasse-basierten Kraftstoffökonomie wird neue Strategien zur Umwandlung von Rohstoffen erfordern.

Dieser Essay schildert, wie die konventionellen Zeolithkatalysatoren der Petrochemie an selektive Verarbeitungsprozesse von Biomassefraktionen angepasst werden können.

Zeolithe in der Bioraffinerie

P. A. Jacobs, M. Dusselier,
B. F. Sels* _____ 8765–8770

Spielt die Zeolithkatalyse in Bioraffinerien der Zukunft eine ähnlich große Rolle wie in der Erdölraffination?



Perfektion ist überschätzt: Rutil-TiO₂ wird wegen seiner Inertheit und vergleichsweise geringen Oberfläche kaum in der heterogenen Katalyse eingesetzt. In situ erzeugte Defektstellen an der Rutiloberfläche erleichtern die O₂-Dissoziation. So wird aus dem Halbleiter ein hoch aktiver, stabiler und preisgünstiger Katalysator, unter anderem für die Oxidation von HBr zu Br₂ – eine wichtige Reaktion im Hinblick auf halogenvermittelte Alkanfunktionalisierungsprozesse.

Zuschriften

Defektstellen in der Katalyse

M. Moser, I. Czekaj, N. López,*
J. Pérez-Ramírez* _____ 8772–8777

The Virtue of Defects: Stable Bromine Production by Catalytic Oxidation of Hydrogen Bromide on Titanium Oxide

Frontispiz

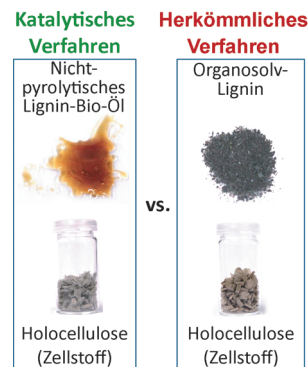
Heterogene Katalyse

P. Ferrini, R. Rinaldi* — 8778–8783



Catalytic Biorefining of Plant Biomass to Non-Pyrolytic Lignin Bio-Oil and Carbohydrates through Hydrogen Transfer Reactions

Lignin-Verwertung: Eine katalytische Bio-raffinerie-Methode ermöglicht die Isolierung von depolymerisiertem Lignin, nämlich als nichtpyrolytisches Lignin-Bioöl, und von Zellstoffen, die für die enzymatische Hydrolyse geeignet sind. Das Lignin-Bioöl kann unter milden Bedingungen hydriert werden. Somit wurde ein Verfahren für die Verwertung von Lignin mittels heterogener Katalyse entwickelt.



Innentitelbild

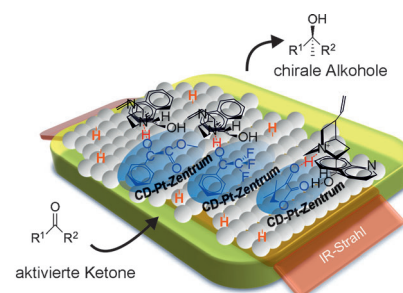
Asymmetrische Katalyse

F. Meemken, K. Hungerbühler, A. Baiker* — 8784–8788



Monitoring Surface Processes During Heterogeneous Asymmetric Hydrogenation of Ketones on a Chirally Modified Platinum Catalyst by Operando Spectroscopy

Oberflächenprozesse, die bei der asymmetrischen Hydrierung aktivierter Ketone an der katalytischen chiralen Oberfläche eines Cinchona-modifizierten Pt-Katalysators stattfinden, wurden mittels IR-Spektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion untersucht (siehe Bild). Damit konnten grundlegende Informationen über dieses katalytische System gewonnen werden.

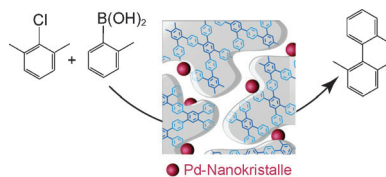


Polymere Katalysatoren

F. Wang, J. Mielby, F. H. Richter, G. H. Wang, G. Prieto, T. Kasama, C. Weidenthaler, H.-J. Bongard, S. Kegnæs, A. Fürstner, F. Schüth* — 8789–8792



A Polyphenylene Support for Pd Catalysts with Exceptional Catalytic Activity



Tragende Rolle: Ein Kompositkatalysator wurde durch Pd-katalysierte Suzuki-Kupplung hergestellt, wobei direkt Pd-Nanopartikel entstehen, die in einem porösen Polyphenylnetzwerk eingeschlossen sind. Ein Polyphenylenträger bietet eine exzellente Plattform für metallkatalysierte Reaktionen, die typischerweise unter homogenen Bedingungen ausgeführt werden.

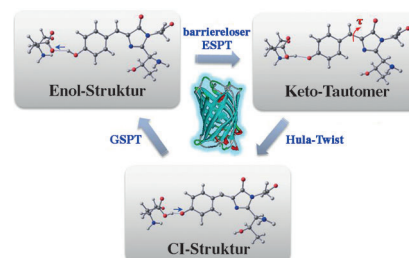
Photochemie von GFP

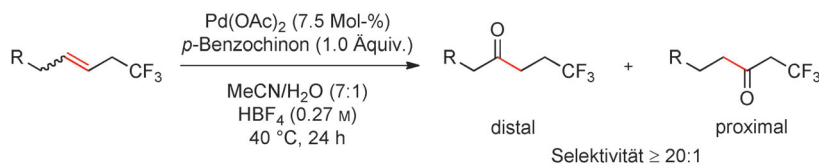
Q. Zhang, X. Chen,* G. Cui, W. Fang, W. Thiel* — 8793–8797



Concerted Asynchronous Hula-Twist Photoisomerization in the S65T/H148D Mutant of Green Fluorescent Protein

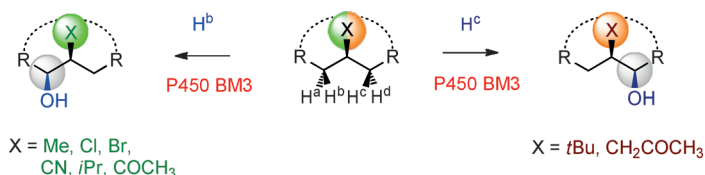
GFP-Mutante mag den Hula-Twist: QM/MM-Rechnungen zeigen, dass die Proteinumgebung die Doppelmutterante S65T/H148D des Grün fluoreszierenden Proteins (GFP) dazu bringt, über einen konzentrierten asynchronen Hula-Twist zu isomerisieren (siehe Bild), anstatt über das ohne Proteinumgebung bevorzugte Umklappen einer Bindung. Dabei spielt die Bewegung eines Wasserstoffs aus der Ebene eine wichtige Rolle für die GFP-Deaktivierung.





Synthetisch sehr reizvolle β -Trifluormethyl-substituierte Ketone sind ausgehend von Alkenen mit einer allylischen Trifluormethylgruppe durch Trifluormethylgesteuerte Wacker-Oxidation einfach zugänglich (siehe Schema). Dieser Effekt

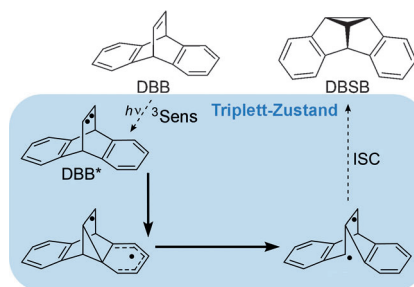
scheint vorrangig induktiv zu sein und kann koordinative Effekte außer Kraft setzen. Die Reaktion eignet sich für viele Substrate und liefert die Produkte mit hohen Ausbeuten und sehr hoher Regio-selektivität.



Zwei Fliegen mit einer Klappe: Zwei neue Chiralitätszentren werden bei der Cytochrom-P450-katalysierten regio-, diastereo- und enantioselektiven oxidativen Hydroxylierung geeigneter achiraler Substrate eingeführt. Wildtyp-Cytochrom

P450 BM3 und dessen durch gerichtete Evolution erzeugte Mutanten bevorzugen deutlich und in Abhängigkeit von der chemischen Natur der Gruppe X eines der vier stereotopen H-Atome.

Das Leben ist kurz: Die Moleküldynamik des Zimmerman-Di- π -Methan-Umlagerung von Dibenzobarrelen (DBB) im Triplettzustand wurde berechnet. Alle produktiven quasiklassischen Trajektorien verlaufen über eine sequenzielle Bildung und Spaltung von C-C-Bindungen und über Intermediate mit kurzen Lebensdauern zwischen 13 und 1160 fs, die für einen nichtstatistischen Reaktionsmechanismus sprechen. DBSB = Dibenzosemibullvalen, ISC = Intersystem Crossing.



Synthesemethoden

M. M. Lerch, B. Morandi, Z. K. Wickens, R. H. Grubbs* — 8798 – 8802

Rapid Access to β -Trifluoromethyl-Substituted Ketones: Harnessing Inductive Effects in Wacker-Type Oxidations of Internal Alkenes

Biokatalyse

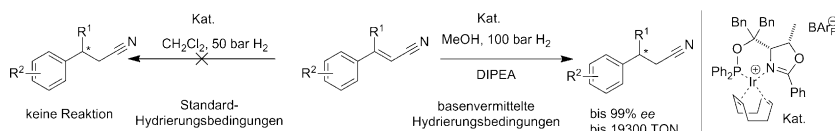
G.-D. Roiban, R. Agudo, M. T. Reetz* — 8803 – 8807

Cytochrome P450 Catalyzed Oxidative Hydroxylation of Achiral Organic Compounds with Simultaneous Creation of Two Chirality Centers in a Single C–H Activation Step

Moleküldynamik

G. Jiménez-Osés, P. Liu, R. A. Matute, K. N. Houk* — 8808 – 8811

Competition Between Concerted and Stepwise Dynamics in the Triplet Di- π -Methane Rearrangement



Die Base macht den Unterschied: Der Zusatz von *N,N*-Diisopropylethylamin (DIPEA) oder die Gegenwart eines basischen Gegenions bewirken eine enorme Aktivitätssteigerung von Iridiumkatalysatoren in der asymmetrischen Hydrierung von α,β -ungesättigten Nitrilen, einer

Substratklasse, für die bisher keine geeigneten Katalysatoren verfügbar waren. Unter diesen Reaktionsbedingungen kann eine cyansubstituierte C=C-Bindung selektiv reduziert werden, wobei weniger elektrophile C=C-Bindungen intakt bleiben.

Asymmetrische Hydrierung

M.-A. Müller, A. Pfaltz* — 8812 – 8815

Asymmetric Hydrogenation of α,β -Unsaturated Nitriles with Base-Activated Iridium N,P Ligand Complexes

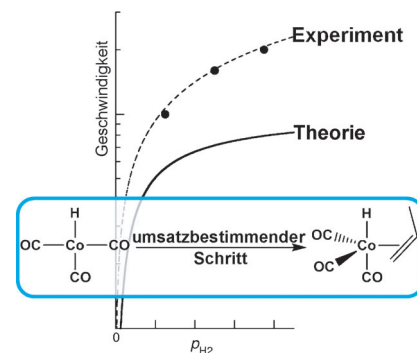
Katalysetheorie

L. E. Rush, P. G. Pringle,
J. N. Harvey* — 8816–8820



Computational Kinetics of Cobalt-Catalyzed Alkene Hydroformylation

Wo klemmt's bei Cobalt: Dichtefunktional-, „Coupled-Cluster“- und Übergangszustandstheorie erzeugen ein kinetisches Modell der phosphanfreien cobaltkatalysierten Hydroformylierung und Hydrierung von Alkenen. Dieses Modell, das in sehr guter Übereinstimmung mit Experimenten ist (siehe Bild), hilft dabei, die selektivitäts- und geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren der Katalyse zu identifizieren. Die Umsatzrate wird vorrangig durch den Alkenkoordinationsschritt bestimmt.

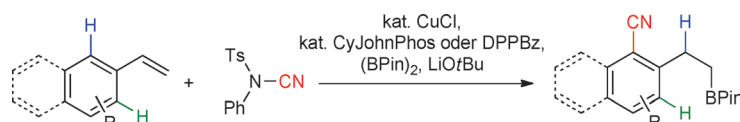


C-H-Aktivierung

Y. Yang, S. L. Buchwald* — 8821–8825



Copper-Catalyzed Regioselective *ortho* C–H Cyanation of Vinylarenes



Mal hier, mal da: Eine kombinierte kupferkatalysierte Hydroborylierung und Cyanierung ermöglicht die Funktionalisierung von Vinylarenen mit einzigartiger Regioselektivität über *ortho*-selektive C–H-Funk-

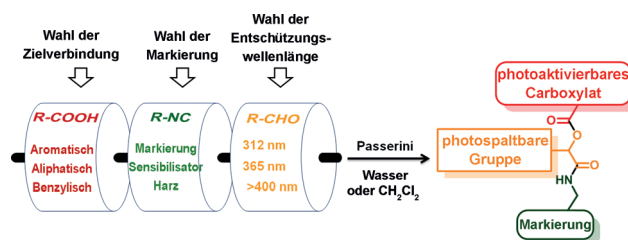
tionalisierung des Arenrings und Anti-Markownikow-Hydrofunktionalisierung der anhängenden Doppelbindung (siehe Schema; Pin = Pinakolato, Ts = 4-Toluolsulfonyl).

Photochemie

W. Szymański, W. A. Velema,
B. L. Feringa* — 8826–8830



Photocaging of Carboxylic Acids: A Modular Approach



Die Passerini-Mehrkomponentenreaktion wurde zur Synthese von photospaltbaren Carbonsäuren genutzt. Durch die sorgfältige Wahl des Aldehyds lassen sich die Entschützungs-wellenlänge exakt einstellen sowie orthogonal geschützte Produkte

erzeugen. Die Isocyanid-Komponente kann zur Immobilisierung auf einem festen Träger oder zur Einführung einer reaktiven Markierung oder eines Photosensibilisators genutzt werden.

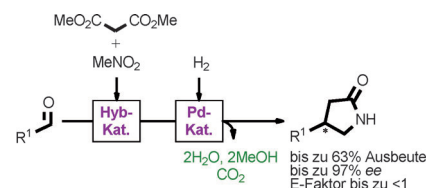
Heterogene Dominokatalyse

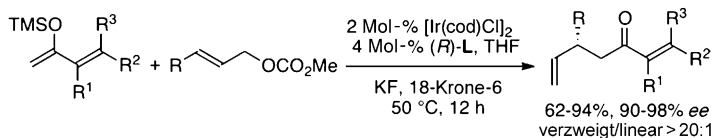
A. Leyva-Pérez, P. García-García,*
A. Corma* — 8831–8834



Multisite Organic–Inorganic Hybrid Catalysts for the Direct Sustainable Synthesis of GABAergic Drugs

Sieben Schritte in zwei Töpfen: Organisch-anorganische Hybridkatalysatoren wurden erzeugt und für die Herstellung industriell relevanter GABA-Derivate verwendet. Die Synthese erfolgt in einer Sequenz aus sieben chemischen Umwandlungen, die in nur zwei Eintopfreaktionen durchgeführt werden. Die Produkte können sowohl in jeder ihrer enantiomeren Formen mit hoher Enantiomerenreinheit als auch als Racemate in guter Ausbeute erhalten werden.





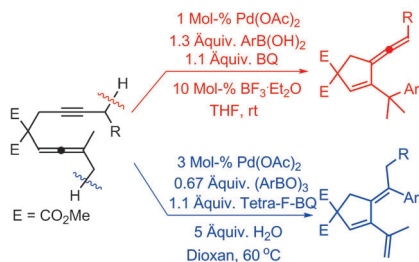
Hoch selektiv: Die Titelreaktion von nichtstabilisierten Silylenolaten mit verschiedenen Allylcarbonaten liefert die allylierten Produkte in guten Ausbeuten, mit hoher Enantioselektivität und mit sehr

guter Selektivität für die Verzweigungsprodukte. Die Methode wurde für die Synthese des Krebswirkstoffs TEI-9826 eingesetzt.

Asymmetrische Katalyse

M. Chen, J. F. Hartwig* — 8835–8839

Iridium-Catalyzed Enantioselective Allylic Substitution of Unstabilized Enolates Derived from α,β -Unsaturated Ketones



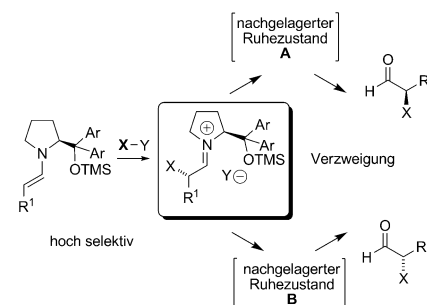
Selektive Methoden für die Carbocyclisierung/Arylierung von Allenen mittels Arylboronsäuren wurden entwickelt, die die Bildung von entweder arylierten Vinylallen oder arylierten Trienen ermöglichen. Allene werden mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ erhalten, Triene entstehen selektiv, wenn Wasser als Additiv eingesetzt wird. Wasser spielt eine entscheidende Rolle für die Produktverteilung.

Homogene Katalyse

T. Bartholomey, J. Mazuela, R. Pendrill, Y. Deng,* J.-E. Bäckvall* — 8840–8843

Palladium-Catalyzed Oxidative Arylating Carbocyclization of Allenynes: Control of Selectivity and Role of H_2O

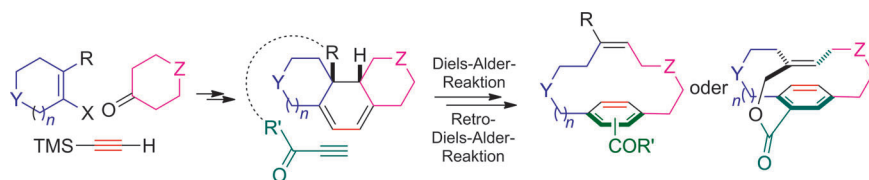
Abseits ausgetretener Pfade: Studien einer ungewöhnlichen Enantioselektivitätsumkehr bei der Selenylierung von Aldehyden mithilfe eines Diphenylprolinolether-Katalysators liefern Hinweise auf ein mechanistisches Konzept jenseits des einfachen sterischen Modells, das für die Enamin-Katalyse entwickelt wurde. Eine allgemeine Rolle nachgelagerter Zwischenstufen für die Selektivität in der Organokatalyse wird diskutiert. TMS = Trimethylsilyl.



Organokatalyse

J. Burés, P. Dingwall, A. Armstrong,* D. G. Blackmond* — 8844–8848

Rationalization of an Unusual Solvent-Induced Inversion of Enantiomeric Excess in Organocatalytic Selenylation of Aldehydes



Effizient, modular und einfach präsentiert sich ein Ansatz zu neuen funktionalisierten $[n]$ Paracyclophanen mit Heteroatomen und Arylether-, Biaryl- oder Lactam-Motiven sowie Käfigarchitekturen

ausgehend von leicht zugänglichen Bausteinen. Entscheidend sind dabei sequenzielle Diels-Alder- und Retro-Diels-Alder-Reaktionen.

Molekulare Diversität

J.-P. Krieger, G. Ricci, D. Lesuisse, C. Meyer,* J. Cossy* — 8849–8852

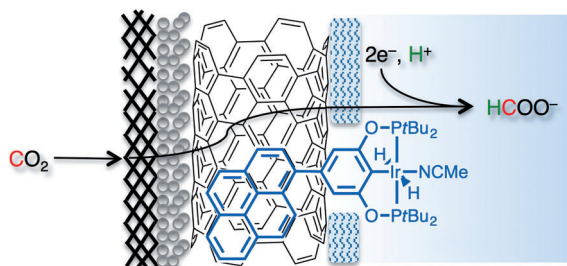
Efficient and Modular Synthesis of New Structurally Diverse Functionalized $[n]$ Paracyclophanes by a Ring-Distortion Strategy

CO₂-Reduktion

P. Kang, S. Zhang, T. J. Meyer,*
M. Brookhart* — 8853 – 8857



Rapid Selective Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Formate by an Iridium Pincer Catalyst Immobilized on Carbon Nanotube Electrodes



CO₂ wird einer Lösung zugeführt: Ein Iridium-Dihydrid-Katalysator (in 0.1 M NaHCO₃) wurde auf einer Gasdiffusions-elektrode immobilisiert. Das System ist

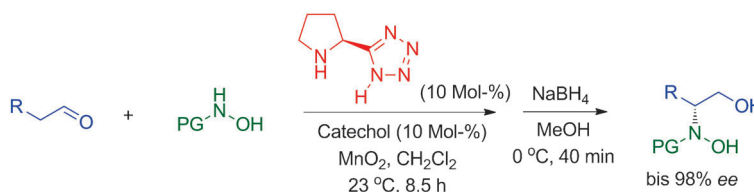
ein effizienter, selektiver und beständiger Katalysator der elektrochemischen Reduktion von CO₂ zu Formiat in Wasser.

Organokatalyse

B. Maji,* H. Yamamoto* — 8858 – 8861



Proline-Tetrazole-Catalyzed Enantioselective N-Nitroso Aldol Reaction of Aldehydes with In Situ Generated Nitrosocarbonyl Compounds



Strapazierfähige Synthese: Die Titelreaktion führte zu einer enantioselektiven, robusten und skalierbaren Methode für die Synthese von β -Hydroxyaminoalkoholen.

MnO₂ wird als Oxidationsmittel genutzt, Catechol als Brønsted-saures Additiv. PG = Schutzgruppe.

DOI: 10.1002/ange.201407299

Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

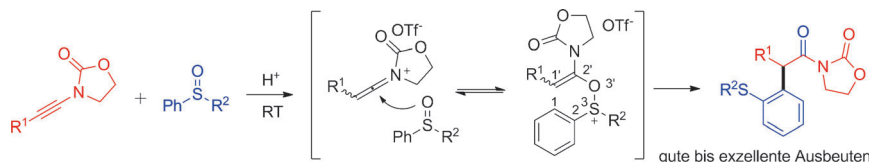
Während Versammlungsberichte heute nur noch selten in der *Angewandten Chemie* zu finden sind, waren sie vor 50 Jahren ein fester Bestandteil der Zeitschrift. In Heft 16/1964 wird beispielsweise von einer Tagung über „Chemische Möglichkeiten der Informationsspeicherung und -verarbeitung in biologischen Systemen“ berichtet. Neben einer fundierten Zusammenfassung der Tagungsthemen kommentiert der Autor des Berichts auch das Rahmenpro-

gramm der Konferenz: „Unterbrochen wurden die sehr intensiven Gespräche durch eine von den Tagungsteilnehmern selbst improvisierte abendliche Kammermusik mit Werken barocker Komponisten“.

Vor der Nacharbeitung einer Reaktionsvorschrift von W. Treibs et al. aus dem Jahr 1953 für die Umsetzung von Tetralin zu α -Tetralon mit 30-prozentiger H₂O₂-Lösung in Aceton warnt H.

Seidl in Heft 16/1964. Nachdem durch Einengen des Reaktionsgemisches die letzten Reste des Lösungsmittels entfernt waren, explodierte der Destillationsrückstand äußerst heftig, wobei Personen- und Sachschaden entstand. Als Ursache der Explosion wurde die Bildung von Acetonperoxiden vermutet, da die Iodidprobe auf freies H₂O₂ negativ ausgefallen war.

Lesen Sie mehr in Heft 16/1964



Wir spielen ein neutrales Spiel: Eine Brønsted-Säure-katalysierte redoxneutrale Arylierung von Inamiden mit Arylsulfoxiden wird beschrieben. Eine Vielzahl von Inamiden konnte auf atomökonomischem

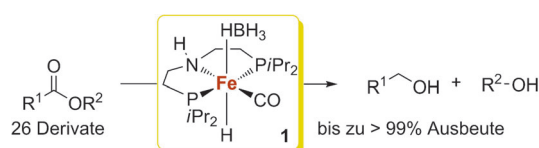
Wege unter milden Bedingungen und in guten bis hervorragenden Ausbeuten in die entsprechenden α -arylierten Oxazolidinone überführt werden.

Redox-Katalyse

B. Peng, X. Huang, L.-G. Xie, N. Maulide* 8862 – 8866

Eine Brønsted-Säure-katalysierte Redox-Arylierung

Innen-Rücktitelbild



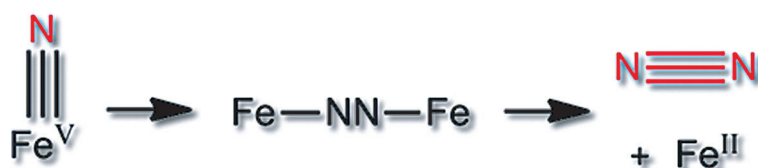
Fe-nomenal: Ein neues und effizientes Katalysatorsystem für die Hydrierung von verschiedenen aromatischen und aliphatischen Carbonsäureestern sowie Lactonen zu den jeweiligen Alkoholen unter

Verwendung des Eisenkomplexes **1** wurde entwickelt. Es wird postuliert, dass die Reaktion über einen Außensphärenmechanismus verläuft.

Eisen-Katalyse

S. Werkmeister, K. Junge, B. Wendt, E. Alberico, H. Jiao, W. Baumann, H. Junge, F. Gallou, M. Beller* 8867 – 8871

Hydrierung von Estern zu Alkoholen mit einem definierten Eisenkomplex



Einblick in die Zerfallswege: Der Abbau von Nitridoisen(V)-Komplexen und insbesondere die qualitative Bildung von Distickstoff wurden durch Spektroskopie und theoretische Studien untersucht. Die

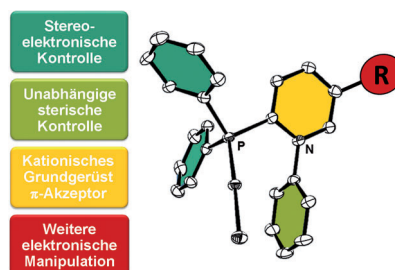
Ergebnisse liefern Einblicke in die Photolyse von Azidoisen-Komplexen, die wichtig für die Erzeugung von Nitridoisen-Komplexen ist.

Bioanorganische Chemie

O. Krahe, E. Bill, F. Neese* 8872 – 8876

Abbau von Nitridoisen(V)-Komplexen durch N-N-Kupplung in Lösung: spektroskopische und theoretische Analyse

Sei positiv! Pyridiniumphosphane tragen eine positive Ladung direkt benachbart zum Phosphoratom. Dies macht sie zu schwachen σ -Donoren und exzellenten π -Akzeptoren. Ihre Synthese und ihr bemerkenswerter Einfluss in der Platin- und Gold-Katalyse werden beschrieben.



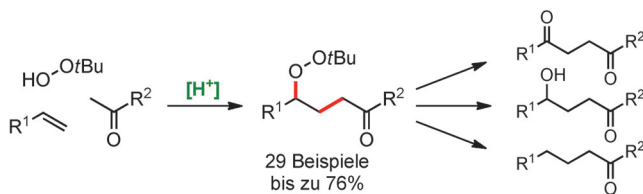
Kationische Phosphane

H. Tinnermann, C. Wille, M. Alcarazo* 8877 – 8881

Synthese, Struktur und Anwendungen von Pyridiniumphosphanen

Synthesemethoden

B. Schweitzer-Chaput, J. Demaerel,
H. Engler, M. Klusmann* – 8882 – 8885



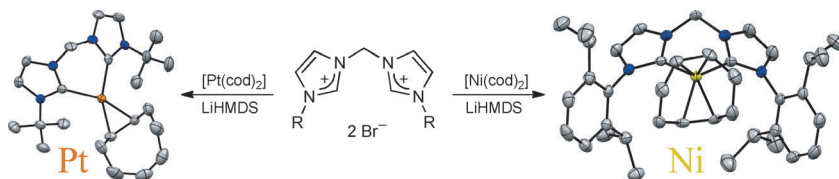
Säurekatalysierte oxidative
Radikaladdition von Ketonen an Olefine

Eine radikale Mischung: Die Mehrkomponenten-Radikaladdition von nichtaktivierten Ketonen und Hydroperoxid an Styrole unter Brønsted-Säure-Katalyse ermöglicht den Zugang zu γ -Peroxyketonen. Die Produkte können weiter zu 1,4-Dike-

tonen, Homoaldolprodukten oder Alkylketonen umgesetzt werden. Die Radikalbildung verläuft vermutlich über in situ gebildete thermolabile Alkenylperoxide.

NHC-Komplexe

M. Brendel, C. Braun, F. Rominger,
P. Hofmann* – 8886 – 8890



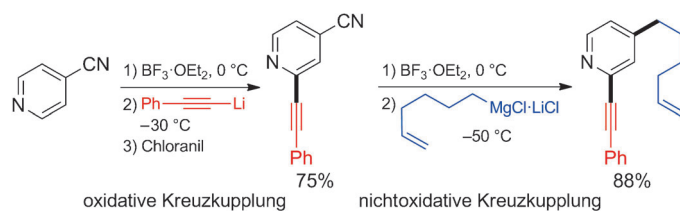
Nickel(0)- und Platin(0)-Bis-NHC-
Chelatkomplexe

Der Bisswinkel macht's: d^{10} -ML₂-Fragmente können unreaktive Bindungen durch oxidative Addition aktivieren. Aus Lithium-Carbenaddukten wurden nun Nickel- und Platin-Olefinkomplexe solcher Fragmente mit Bis-NHC-Chelatliganden

hergestellt. Die Kombination dieser starken Elektronendonoren mit der durch die Chelatisierung erzwungenen, gewinkelten Koordinationsgeometrie eröffnet interessante Perspektiven für Bindungsaktivierungen und Katalyse.

BF₃-vermittelte Kupplungen

Q. Chen, T. León,
P. Knochel* – 8891 – 8895



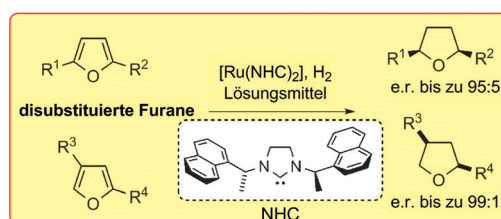
Übergangsmetallfreie BF₃-vermittelte
oxidative und nichtoxidative
Kreuzkupplung von Pyridinen

Oxidativ oder nichtoxidativ – das ist hier die Frage! Pyridine mit Substituenten in Position 4 reagieren in einer BF₃-vermittelten oxidativen Kupplung in Position 2 mit einer Reihe von Alkynyllithiumverbindungen. Dagegen reagieren 4-Cyan- oder

4-Chlorpyridine in einer neuartigen BF₃-vermittelten Kreuzkupplung in Position 4 mit Alkylmagnesiumreagentien. Die Kombination zweier übergangsmetallfreier Methoden ermöglicht die Synthese zahlreicher Pyridine.

Asymmetrische Hydrierung

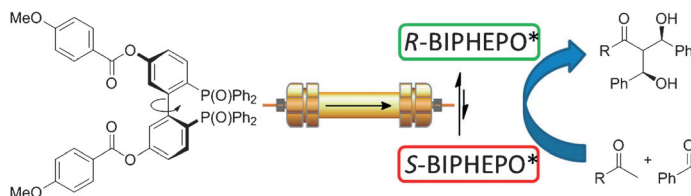
J. Wysocki, N. Ortega,
F. Glorius* – 8896 – 8900



Asymmetrische Hydrierung
disubstituierter Furane

Aufgepumpt! Eine asymmetrische Hydrierung disubstituierter Furane mit einem Ru-NHC-basierten Katalysatorsystem wurde entwickelt (NHC = N-heterocyclisches Carben). Diese Reaktion über-

führt flache Furane in enantiomerenangereicherte, für die Biologie und Materialwissenschaften relevante Tetrahydrofurane.



Die katalytische Deracemisierung von tropos-Biarylphosphinoxiden wird in einer neuen Strategie mit deren hoher Stereoinduktion in der asymmetrischen Doppelaldolreaktion kombiniert. Durch mole-

kulares Design wird die transiente diastereomere Wechselwirkung der modifizierten Biarylphosphinoxide maximiert, was zu einem ungewöhnlich hohen Grad an Deracemisierung führt.

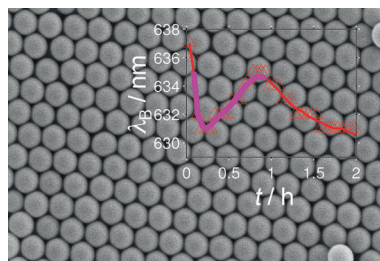
Tropos-Organokatalysator

F. Maier, O. Trapp* — 8901 – 8905

Selektorinduzierte dynamische Deracemisierung eines selektand-modifizierten tropos-BIPHEPO-Liganden: Anwendung in der organokatalysierten asymmetrischen Doppelaldolreaktion



Kurzer Atemzug: Die kontinuierliche Schrumpfung kolloidalen Kristalle während der Trocknung wird wenige Minuten nach Beginn der Trocknung plötzlich unterbrochen. Das System scheint einen Atemzug zu nehmen, bevor es kontinuierlich bis zu seinem Endzustand, der nach ungefähr einem Tag erreicht wird, schrumpft. Dieser kurze Zeitabschnitt wird durch eine kurze Rotverschiebung des Bragg-Peaks, der die Gitterkonstante charakterisiert, sichtbar.



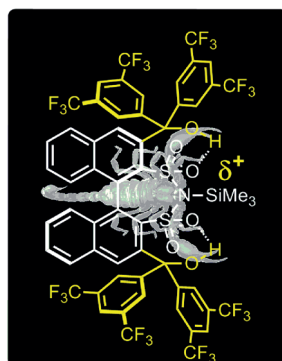
Kolloidale Kristalle

M. Muldarisnur, F. Marlow* — 8906 – 8909

Beobachtung von Nano-Entnetzung bei der Trocknung kolloidalen Kristalle



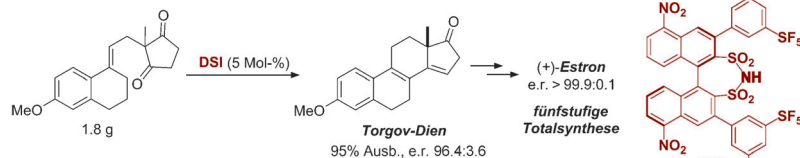
Bereit, wenn Sie es sind! Die Kombination von Lewis-Säure-Organokatalyse und interner Wasserstoffbrückenaktivierung führte zur Entwicklung neuartiger, äußerst reaktiver Disulfonimid-Katalysatoren (siehe Bild). Die erhöhte Lewis-Azidität wurde durch experimentelle Ergebnisse und theoretische Studien belegt. Ebenso konnte das Potenzial der wasserstoffbrückenaktivierten Disulfonimide anhand der Anwendung in enantioselektiven Reaktionen gezeigt werden.



Organokatalyse

L. Ratjen, M. van Gemmeren, F. Pesciaoli, B. List* — 8910 – 8914

Auf dem Weg zur Hochleistungs-Lewis-Säure-Organokatalyse



Total kurz: Es wird eine asymmetrische Torgov-Cyclisierung beschrieben, die durch ein neuartiges, stark Brønsted-acides Dinitrodisulfonimid katalysiert wird. Die Reaktion liefert das Torgov-Dien

und diverse Analoga mit ausgezeichneten Ausbeuten und Enantioselektivitäten. Die Methode wird in einer sehr kurzen Synthese von (+)-Estron eingesetzt.

Organokatalyse

S. Prévost, N. Dupré, M. Leutzsch, Q. Wang, V. Wakchaure, B. List* — 8915 – 8918

Die katalytische asymmetrische Torgov-Cyclisierung: eine kurze Totalsynthese von (+)-Estron

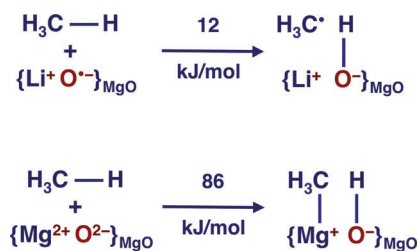


C-H-Aktivierung auf MgO

K. Kwapien, J. Paier, J. Sauer,* M. Geske,
U. Zavyalova, R. Horn,* P. Schwach,
A. Trunschke,* R. Schlögl — **8919–8923**



Zentren der Methanaktivierung auf
Oberflächen von Lithium-dotiertem MgO



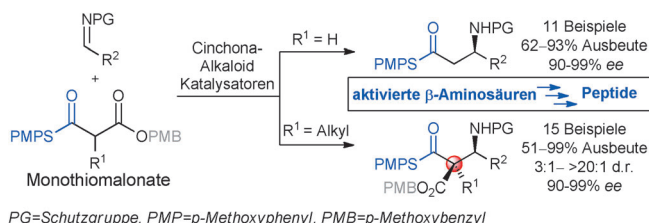
Die Energiebarrieren für die Methanaktivierung durch Wasserstoffabstraktion an Sauerstoffradikalzentren sind unrealistisch niedrig. C-H-Bindungen können auch an morphologischen Defekten wie Stufen und Ecken heterolytisch an ein reguläres MgO-Ionenpaar addieren. Die Freisetzung von Methylradikalen in die Gasphase wird nur in Gegenwart von O₂ stattfinden.

β-Aminosäuren

A. Bahlinger, S. P. Fritz,
H. Wennemers* — **8924–8928**



Stereoselektive Metall-freie Synthese von
β-Aminothioestern mit tertiären und
quartären Stereozentren



Thioester im Auftrieb: β-Aminothioester mit tertiären und quartären Stereozentren wurden mit hohen Diastereo- und Enantioselektivitäten in Gegenwart katalytischer Mengen von Cinchona-Alkaloiden bei Additionsreaktionen von Iminen mit

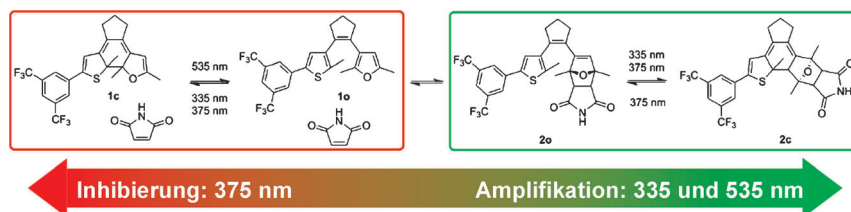
Monothiomalonaten gebildet. Der präparative Wert von β-Aminothioestern, z. B. als voraktivierte β-Aminosäuren in Kuppelungsreagens-freier Peptidsynthese, wird gezeigt.

Ferngesteuerte Reaktivität

R. Göstl, S. Hecht* — **8929–8932**



Kontrolle über Bildung und Bruch
kovalenter Verknüpfungen durch Licht



Ferngesteuertes Gleichgewicht: Das Steuern beider Seiten einer reversiblen Diels-Alder-Reaktion durch einen Photoschalter ermöglicht die Kontrolle über Bindungsbildung und -bruch zwischen zwei chemischen Einheiten und das Verschieben ihres Gleichgewichts durch

Licht. Dieses Prinzip sollte sich für das Design von dynamisch vernetzten Polymeren und die kovalente Funktionalisierung von sp²-Kohlenstoffallotropen, wie Graphen oder Kohlenstoffnanoröhren, als nützlich erweisen.



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



Diesen Artikel begleitet eines der Titel-
bilder dieses Hefts (Front- und Rück-
seite, 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.



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).