



Die folgenden Zuschriften wurden von mindestens zwei Gutachtern als sehr wichtig (very important papers) eingestuft und sind in Kürze unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) verfügbar:

X. Zhang, T. J. Emge, K. C. Hultsch\*

Ein chiraler Phenoxyamin-Magnesium-Katalysator für die enantioselektive Hydroaminierung/Cyclisierung von Aminoalkenen und die intermolekulare Hydroaminierung von Vinylarenen

M. A. Newton, M. Di Michiel, A. Kubacka, A. Iglesias-Juez, M. Fernández-García

Observing Oxygen Storage and Release at Work under Cycling Redox Conditions: Synergies between Noble Metal and Oxide Promoter



„Gut Ding spricht für sich selbst...“

## Editorial

Peter Göllitz \_\_\_\_\_ 4–9



„Der größte wissenschaftliche Fortschritt des letzten Jahrzehnts lässt sich erst in 50 Jahren erkennen. Die aktuell größte Herausforderung für Wissenschaftler ist Energiespeicherung ...“  
Dies und mehr von und über Herbert Mayr finden Sie auf Seite 34.

## Autoren-Profile

Herbert Mayr \_\_\_\_\_ 34–35

## Nachrichten

Neue Mitglieder im Kuratorium  
und im Internationalen Beirat — 36–37



H.-J. Böhm



T. Geelhaar



P. Schwill



C. Moberg



L. F. Nazar



R. Sessoli

## Bücher

Much Ado About (Practically) Nothing

David E. Fisher

rezensiert von G. Frenking \_\_\_\_\_ 38

## Highlights

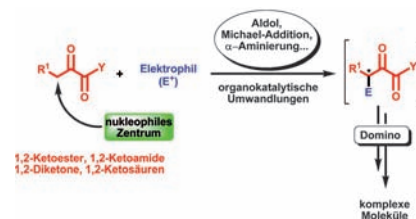
### Organokatalyse

W. Raimondi, D. Bonne,\*

J. Rodriguez\* 40–42

1,2-Dicarbonylverbindungen als  
Prä nukleophile in organokatalytischen  
asymmetrischen Umwandlungen

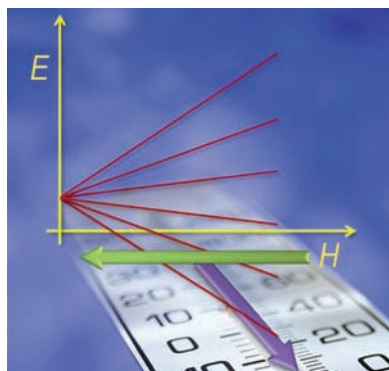
**Auch die Organokatalyse mag sie!** 1,2-Dicarbonylverbindungen verfügen mit ihren benachbarten reaktiven Zentren über ein hohes Synthesepotenzial. Jüngste Beiträge zeigen, dass diese reaktiven Spezies bei geeigneter Aktivierung auch als effiziente Prä nukleophile in asymmetrischen organokatalytischen sequenziellen oder Dominoumwandlungen mit C-C- und C-N-Bindungsbildung agieren können (siehe Schema).



### Molekularer Magnetismus

R. Sessoli\* 43–45

Kühlen mit magnetischen Molekülen



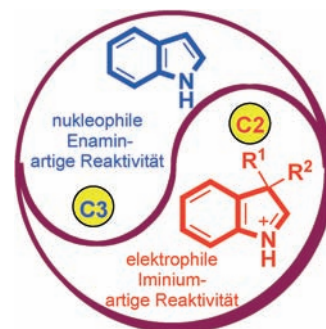
**Nieder mit der Temperatur!** Der molekulare Magnetismus scheint eine alternative Route für die Tieftemperaturkühlung zu bieten, indem Moleküle mit großem Spin und schwacher magnetischer Anisotropie, die einen großen magnetokalorischen Effekt aufweisen, bereit gestellt werden.

### Indol-Chemie

C. C. J. Loh, D. Enders\* 46–49

Ausnutzung der elektrophilen  
Eigenschaften von Indol-Intermediaten:  
neue Optionen in der Planung  
asymmetrischer Reaktionen

**Denke elektrophil:** Während das klassische  $\pi$ -elektronenreiche Indol für seine elektrophilen Substitutionen in Position C3 wohl bekannt ist, führten nun jüngste Fortschritte in der asymmetrischen Katalyse auch zu Anwendungen der wenig diskutierten elektrophilen Eigenschaften von Iminium-Intermediaten in komplexen Indol-Anellierungen. Fortschritte in der Au<sup>I</sup>-Katalyse ermöglichen darüber hinaus eine Umpolung der klassischen C3-Reaktivität von Indolen.



## Essays

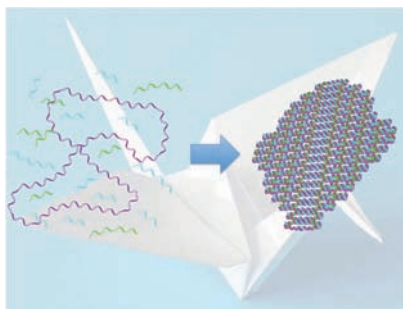
### Wissenschaftsgeschichte

F. Stern\* 50–58

Fritz Haber: Größe und Tragik seines  
Lebens und seines Landes



**Onkel Fritz:** In seiner Rede zur Hundertjahrfeier des Fritz-Haber-Instituts reflektiert Fritz Stern die Stärken und Verfehlungen des Begründers des Instituts. Können wir uns Urteile erlauben, ohne den historischen Kontext einzubeziehen? Waren nicht Habers Triumph und Tragödien ein Spiegelbild der Geschichte seines Landes?



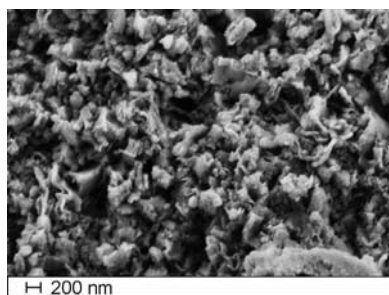
**Blattfaltstrukturen:** Wie bei der historischen Kunst des Papierfaltens, bei der ein einzelnes Blatt Papier zu wunderschönen Formen gefaltet wird, ermöglicht die DNA-Origami-Technik die Herstellung von adressierbaren Objekten im Nanometermaßstab aus einer einzelsträngigen DNA (siehe Bild).

## Kurzaufsätze

### DNA-Origami

B. Saccà,\* C. M. Niemeyer\* — 60–69

DNA-Origami: die Kunst, DNA zu falten



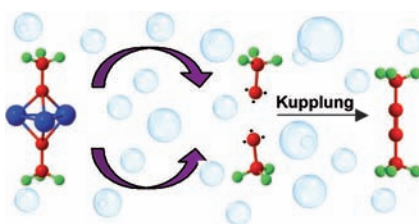
**Vielweckkatalysator:** Graphitisches Kohlenstoffnitrid ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ; siehe SEM-Bild) ist ein effektiver (Photo)-Katalysator für eine ganze Reihe von Reaktionen. Dieser Aufsatz beschreibt die Synthese von  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , wie die Bandlagen und die Bandlücke durch Copolymerisation und Dotierung verändert werden können und wie durch Änderungen der Festkörpertextur die Effektivität als heterogener Organokatalysator verbessert wird.

## Aufsätze

### Kohlenstoffnitrid

Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti\* 70–92

Polymeres graphitisches Kohlenstoffnitrid als heterogener Organokatalysator: von der Photochemie über die Vielweckkatalyse hin zur nachhaltigen Chemie



**Es gibt sie doch:** Freie Carbinradikale sind bei Raumtemperatur in wässriger Lösung durch die Zersetzung von ein- oder dreikernigen Metall(M)-Komplexen mit Alkylidinliganden zugänglich (siehe Schema; C rot, M blau, H grün). Die Radikale bilden in Lösung durch Kettenverlängerungsreaktionen vielfältige organische Verbindungen. Außerdem können sie Wasserstoff, Sauerstoff oder Kohlenstoff aus dem Lösungsmittel, dem Reaktanten oder dem Produkt abspalten.

## Zuschriften

### C-C-Kupplung

B. Bogoslavsky, O. Levy, A. Kotlyar, M. Salem, F. Gelman, A. Bino\* — 94–98

Do Carbyne Radicals Really Exist in Aqueous Solution?

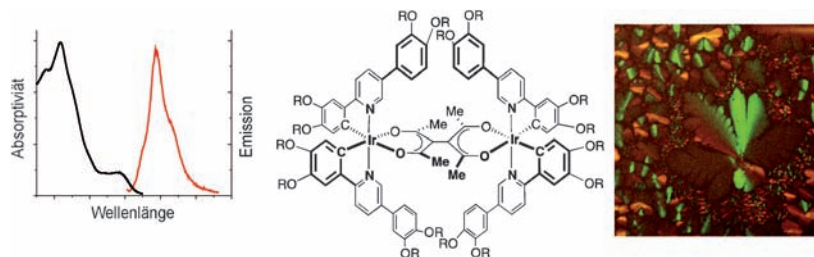


### Lumineszierende Metallomesogene

A. M. Prokhorov, A. Santoro,  
J. A. G. Williams, D. W. Bruce\* **99–102**



Phosphorescent Mesomorphic Dyads  
Based on Tetraacetylene Complexes of  
Iridium(III)



**Gut kombiniert:** Aus dimeren Iridium(III)-Lumiphoren mit Tetraacetylen-Brücken wurden flüssigkristalline Materialien erhalten, die hohe Photolumineszenz-quantenausbeuten zeigten (siehe Bild).

Nach dem gleichen Prinzip konnten auch heteronukleare lumineszierende Iridium(III)-Platinum(II)-Dyaden erhalten werden.

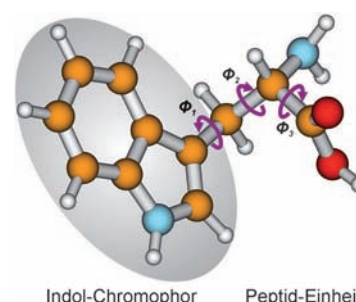
### Aminosäurekonformere

I.-R. Lee, A. Gahlmann,  
A. H. Zewail\* **103–106**



Structural Dynamics of Free Amino Acids  
in Diffraction

**Die Aminosäure Tryptophan** zeigt komplexe Strukturwechsel im Grundzustand (aufgrund multipler Konformationen) und bei Anregung (wegen der Beteiligung strahlungsloser Pfade). Die strukturelle Dynamik wurde hier erstmals mithilfe ultraschneller Elektronenbeugung in Kombination mit Laserdesorptionsmethoden untersucht.

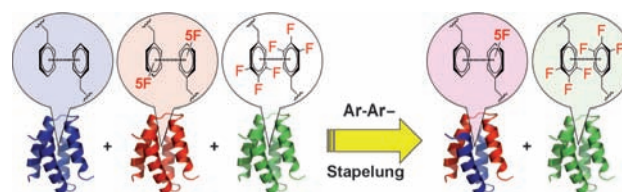


### Aromatische Stapelung

C. J. Pace, H. Zheng, R. Mylvaganam,  
D. Kim, J. Gao\* **107–111**



Stacked Fluoroaromatics as  
Supramolecular Synthons for  
Programming Protein Dimerization  
Specificity



**Aromatisches Binden:** Zwar sind aromatische Stapelwechselwirkungen in Proteinen bekannt, allerdings sind die energetischen Faktoren nicht gut verstanden. Die Bedeutung von Dipol-Dipol-Kupplungen und Kupplungen zwischen Dipolen und

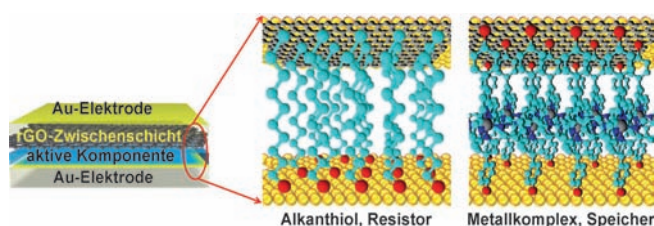
induzierten Dipolen für die Stabilität und Selbstorganisation aromatischer Stapelpaare wurde mit einer systematischen Untersuchung unter Verwendung fluorierter Phenylalanin-Analoga in einem Proteinmodellsystem gezeigt.

### Molekulare Elektronik

S. Seo, M. Min, J. Lee, T. Lee, S.-Y. Choi,  
H. Lee\* **112–116**



Solution-Processed Reduced Graphene  
Oxide Films as Electronic Contacts for  
Molecular Monolayer Junctions

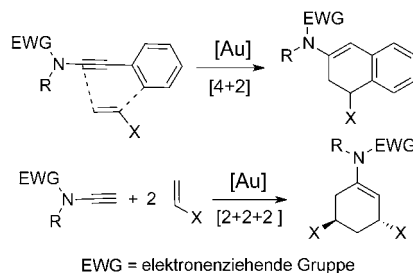


**Reduktion aufs Wesentliche:** Eine hochleitfähige und weiche Kohlenstoff-Zwischenschicht aus reduziertem Graphenoxid (rGO) verhindert die Bildung eines filamentären Strompfads und führt zu sowohl hohen Ausbeuten als auch echten molekularen Effekten in Monolagen-

basierten molekularen Bausteinen. Übergänge zwischen den rGO-Zwischenschichtkontakten und molekularen Monolagen erklären die molekular aufgelösten elektronischen Eigenschaften von molekularen Transistoren und Perma-nentspeichern.



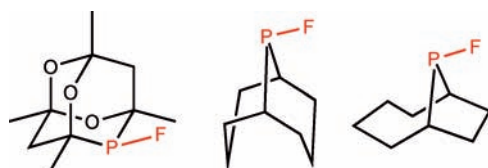
**Gold wert:** Gold-katalysierte intermolekulare [4+2]-Cycloadditionen von 2-Arylinamiden mit Alkenen sowie Gold-katalysierte [2+2+2]-Cycloadditionen von endständigen Inamiden mit Enolethern wurden entwickelt (siehe Schema). Die [4+2]-Cycloaddition ist mit einer Bandbreite von Alkenen und Arylinamiden kompatibel, und auch die [2+2+2]-Cycloaddition kann auf eine Vielfalt von Arylinamid- und Enolether-Substraten angewendet werden.



### Synthesemethoden

R. B. Dateer, B. S. Shaibu,  
R.-S. Liu\* 117–121

Gold-Catalyzed Intermolecular [4+2] and [2+2+2] Cycloadditions of Ynamides with Alkenes



### Fluorophosphane

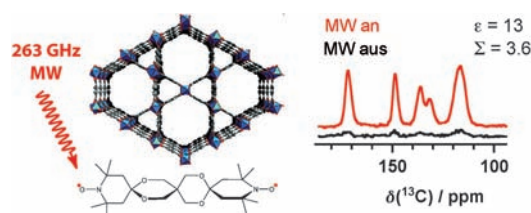
N. Fey,\* M. Garland, J. P. Hopewell,  
C. L. McMullin, S. Mastroianni,  
A. G. Orpen, P. G. Pringle\* 122–126

Stable Fluorophosphines: Predicted and Realized Ligands for Catalysis



**Ligandenkarte führt zum Schatz!** Mithilfe einer Ligandenkarte lässt sich die Aktivität von Komplexen mit Fluorophosphanen ( $R_2PF$ ) in der katalytischen Hydroformylierung und Hydrocyanierung vorhersagen.

gen. Beispiele von  $R_2PF$ -Liganden (siehe Schema) werden beschrieben, die gegen Disproportionierung stabilisiert sind, sodass sie in sehr effizienten Katalysen eingesetzt werden können.



### NMR-Spektroskopie von MOFs

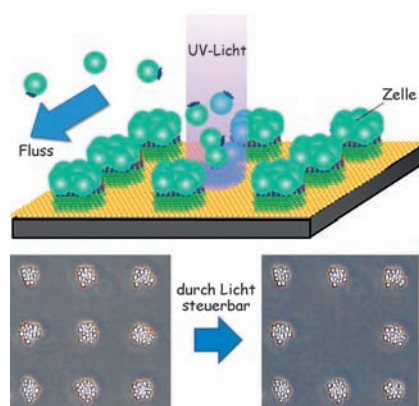
A. J. Rossini, A. Zagdoun, M. Lelli,  
J. Canivet, S. Aguado, O. Ouari, P. Tordo,  
M. Rosay, W. E. Maas, C. Copéret,  
D. Farrusseng, L. Emsley,\*  
A. Lesage\* 127–131

Dynamic Nuclear Polarization Enhanced Solid-State NMR Spectroscopy of Functionalized Metal–Organic Frameworks



**Eine Sache von Minuten:** Dynamische Kernpolarisation wird zur Signalverstärkung in der Festkörper-NMR-Spektroskopie Metall-organischer Gerüste genutzt. Die Methode liefert bei natürlicher Isoto-

penhäufigkeit innerhalb von Minuten hochauflöste 1D- $^{13}C$ -Festkörper-NMR-, 2D- $^1H$ - $^{13}C$ -HETCOR- und 1D- $^{15}N$ -Festkörper-NMR-Spektren. MW = Mikrowellen



**Zellen im Scheinwerferlicht:** Ein Substrat wurde mit einem Polyethylenglycol(PEG)-Segment bedeckt, das über einen Linker an ein Lipid gebunden war. Durch UV-Bestrahlung in beliebigen Mustern wurde der Linker gespalten, und eine PEG-bedeckte Fläche blieb zurück, sodass kontrastreiche Muster von Zellen einfach erhalten wurden, von denen selektiv die angestrahlten Zellen unbeschädigt in einem Mikrofluidikaufbau abgelöst werden können (siehe Bild).

### Muster aus Zellen

S. Yamaguchi,\* S. Yamahira, K. Kikuchi,  
K. Sumaru, T. Kanamori,  
T. Nagamune\* 132–135

Photocontrollable Dynamic Micropatterning of Non-adherent Mammalian Cells Using a Photocleavable Poly(ethylene glycol) Lipid

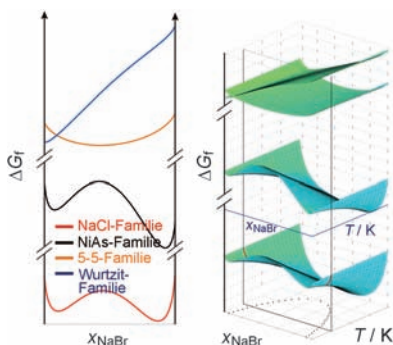


## Metastabile Phasendiagramme

M. Jansen,\* I. V. Pentin,  
J. C. Schön 136–139



A Universal Representation of the States of Chemical Matter Including Metastable Configurations in Phase Diagrams

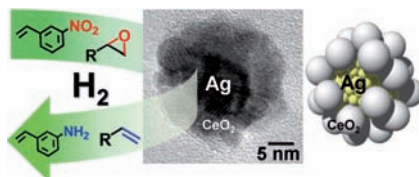


**Metastabile Materie:** Herkömmliche Phasendiagramme erfassen die thermodynamischen Gleichgewichtszustände und nicht die reale Welt, die zum Großteil aus metastabilen Verbindungen besteht. Metastabile Verbindungen können in erweiterten Phasendiagrammen berücksichtigt werden, indem alle Modifikationen, die auf der relevanten Zeit- und Temperaturskala lokal ergodisch sind, bestimmt und ihre Gibbs-Enthalpien berechnet werden (siehe Bild).



## Heterogene Katalyse

T. Mitsudome, Y. Mikami, M. Matoba,  
T. Mizugaki, K. Jitsukawa,  
K. Kaneda\* 140–143



Design of a Silver–Cerium Dioxide Core–Shell Nanocomposite Catalyst for Chemoselective Reduction Reactions

**Silber in Schale geworfen:** Ein Kern-Schale-Nanokomposit aus einem Ag-Nanopartikelkern und einer CeO<sub>2</sub>-Nanopartikelschale katalysiert die chemoselektive Reduktion von Nitrostyrolen und Epoxiden unter Beibehaltung der C=C-Bindungen. Reaktionen mit den Kern-Schale-Nanopartikeln sind chemoselektiver als solche mit gängigen oxidfixierten Metallnanopartikeln.

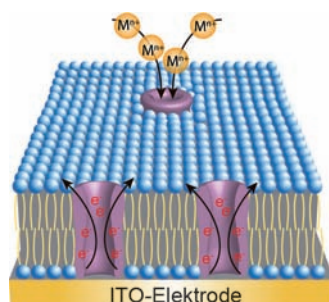
**Rücktitelbild**

## Biologische Membranen

L.-X. Qin, Y. Li, D.-W. Li, C. Jing,  
B.-Q. Chen, W. Ma, A. Heyman,  
O. Shoseyov, I. Willner, H. Tian,  
Y.-T. Long\* 144–148



Electrodeposition of Single-Metal Nanoparticles on Stable Protein 1 Membranes: Application of Plasmonic Sensing by Single Nanoparticles



**Licht im Dunkeln:** Metallnanopartikel (M = Ag<sup>0</sup>, Au<sup>0</sup> und Cu<sup>0</sup>) wurden elektrochemisch auf den Poren von Ionenkanälen einer stabilen Protein-1-Membran abgeschieden (siehe Bild). Die Metallnanopartikel wurden benötigt, um die Bindung von Antigenen an Antikörper auf Einzelmolekülebene mittels Dunkelfeld-mikroskopie und Plasmonenresonanz-Rayleigh-Streuung zu untersuchen.

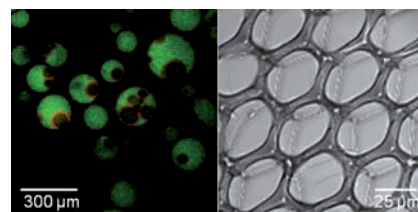
**Innen-Rücktitelbild**

## Aggregation an Grenzflächen

C. Miesch, I. Kosif, E. Lee, J.-K. Kim,  
T. P. Russell,\* R. C. Hayward,\*  
T. Emrick\* 149–153

Nanoparticle-Stabilized Double Emulsions and Compressed Droplets

**Stabile Doppelemulsionen** (Öl-in-Wasser-in-Öl sowie Wasser-in-Öl-in-Wasser), die durch an den o/w-Grenzflächen befindliche Nanopartikel stabilisiert sind (siehe Bild; rot: CdSe-Quantenpunkte), wurden auf einfache Weise durch Schütteln hergestellt und durch Strömungsfokussierung mittels einer Kapillare in engen Größenverteilungen erhalten. Die Doppelemulsionströpfchen waren beim Verdampfen des Lösungsmittels stabil gegen Koaleszenz, was die Bildung von Nanopartikelschäumen und hexagonal angeordneten Strukturen ermöglichte.





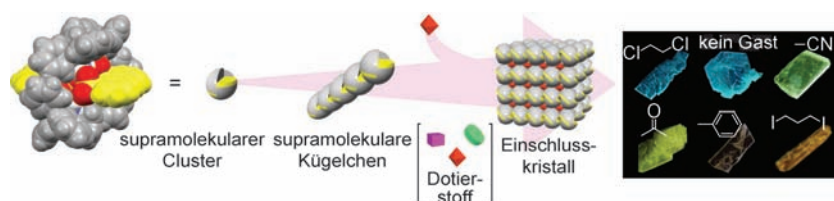
**Die direkte Aminierung** von nichtaktivierten Allylalkoholen mit wässrigem Ammoniak gelang mit einem Pt/Phosphan-Komplex unter Bildung der entsprechenden Allylamine neben Wasser als einzi-

gem Begleitprodukt. Unter optimierten Reaktionsbedingungen wurden primäre Allylamine mit ausgezeichneter Monoallylierungsselektivität erhalten. cod = 1,5-Cyclooctadien.

### Synthesemethoden

K. Das, R. Shibuya, Y. Nakahara,  
N. Germain, T. Ohshima,\*  
K. Mashima\* 154–158

Platinum-Catalyzed Direct Amination of Allylic Alcohols with Aqueous Ammonia: Selective Synthesis of Primary Allylamines



**Leuchtende Edelsteine:** Ungewöhnlich geformte fluoreszierende supramolekulare Cluster organisieren sich zu eindimensionalen  $\pi$ -gestapelten supramolekularen Kugeln, um schließlich mit einer großen Bandbreite an Lösungsmittelmolekülen zu kristallisieren (siehe Bild). Die eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle modulieren die Fluoreszenzfarben der Einschlusskristalle von Blau zu Orange-gelb, ein Verhalten, das auch bei Edelsteinen zu beobachten ist.

lekülen zu kristallisieren (siehe Bild). Die eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle modulieren die Fluoreszenzfarben der Einschlusskristalle von Blau zu Orange-gelb, ein Verhalten, das auch bei Edelsteinen zu beobachten ist.

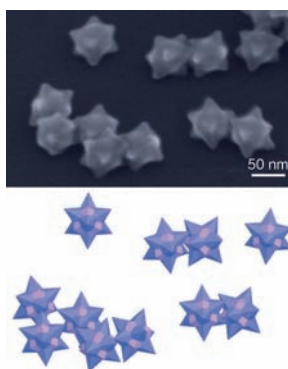
### Lumineszierende Einschlusskristalle

T. Hinoue, M. Miyata, I. Hisaki,  
N. Tohnai\* 159–162

Guest-Responsive Fluorescence of Inclusion Crystals with  $\pi$ -Stacked Supramolecular Beads



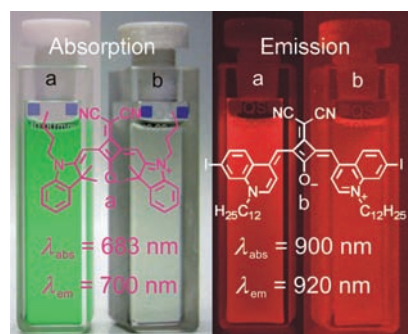
**Facettenreiche Edelmetalle:** Die gleichzeitige Reduktion von Au- und Pd-Ionen in Gegenwart oktaedrischer Au-Kristallkeime lieferte unter wässrigen Bedingungen bei Raumtemperatur hexaoktaedrische konvexe Au@Pd-Kern-Schale-Kristalle, die durch hochinduzierte Flächen wie die {12 5 3}-Ebene begrenzt sind (siehe Bild). Die konvexen Au@Pd-Kristalle zeigten bessere katalytische Eigenschaften bei der Oxidation von Ethanol als andere Arten von Au@Pd-Kristallen.



### Dimetallische Nanokristalle

D. Kim, Y. W. Lee, S. B. Lee,\*  
S. W. Han\* 163–167

Convex Polyhedral Au@Pd Core-Shell Nanocrystals with High-Index Facets



**Unverhofft kommt oft:** Ein zufällig entdeckter Halogeneffekt in Squarainfarbstoffen führte zur Entwicklung neuer Nahinfrarotfluorophore, die im sichtbaren Bereich nahezu vollständig transparent sind und im Nahinfrarot jenseits von 900 nm Licht emittieren (siehe Bild).

### Nahinfrarotfluorophore

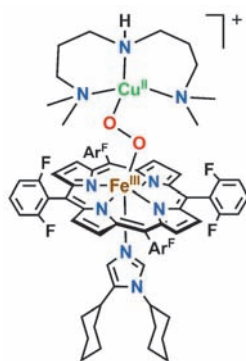
U. Mayerhöffer, B. Fimmel,  
F. Würthner\* 168–171

Bright Near-Infrared Fluorophores Based on Squaraines by Unexpected Halogen Effects



### Häm-Peroxokupfer-Addukte

M. T. Kieber-Emmons, M. F. Qayyum,  
Y. Li, Z. Halime, K. O. Hodgson,  
B. Hedman, K. D. Karlin,\*  
E. I. Solomon\* 172–176



**Die geometrische und elektronische Struktur** des ersten Häm-Peroxokupfer-„end-on“-Addukts (siehe Bild) wurde mithilfe von UV/Vis-, Resonanz-Raman- und Röntgenabsorptionsspektroskopie ermittelt und durch DFT-Rechnungen bestätigt. Die Koordination der Base in axialer Stellung korreliert mit einem Spin-übergang, der die biomimetische Reaktivität erhöht. So werden Einblicke in die O-O-Bindungsspaltung durch Cytochrom-c-Oxidase erhalten.

### Arine

J. M. Alonso, A. E. Díaz-Álvarez, A. Criado,  
D. Pérez, D. Peña,\* E. Guitián 177–181

[16]Cloverphene: a Clover-Shaped *cata*-Condensed Nanographene with Sixteen Fused Benzene Rings



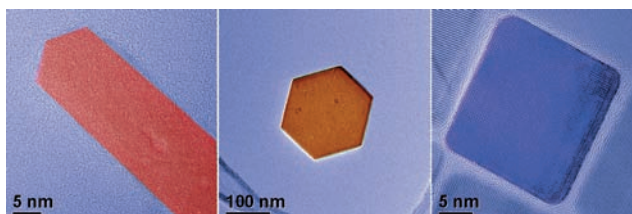
**Über den grünen Klee:** Sequenzielle [4+2]- und [2+2+2]-Aren-Cycloadditionen ermöglichen die Bildung von kleeblatt- und bogenförmigen Nanographenen (siehe Bild). Der Ansatz führte zur Synthese des größten *cata*-kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffs, einem aus 16 kondensierten Benzolringen (22 Benzolringe insgesamt) und 102 sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehenden Molekül.

### Innentitelbild

### Struktureffekte

X. M. Zhou, J. Y. Lan, G. Liu,\* K. Deng,  
Y. L. Yang, G. J. Nie, J. G. Yu,\*  
L. J. Zhi\* 182–186

Facet-Mediated Photodegradation of Organic Dye over Hematite Architectures by Visible Light



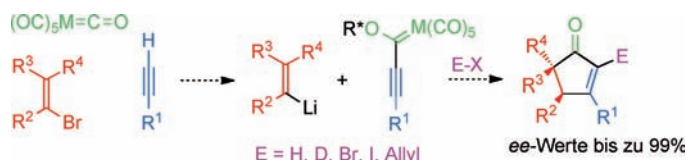
**Flächenwirkung:** Der Photoabbau von Rhodamin B an α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Gegenwart von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch sichtbares Licht wurde untersucht (siehe Bild; von links nach rechts: 1D-Nanostäbe, 2D-Nanoplättchen, 3D-

Nanowürfel). Eine Beziehung zwischen den exponierten Flächen von α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Strukturen und ihrer Photoreaktivität gemäß {110} > {012} > {001} wurde gefunden.

### Synthesemethoden

J. Barluenga,\* A. Álvarez-Fernández,  
Á. L. Suárez-Sobrinho,  
M. Tomás 187–190

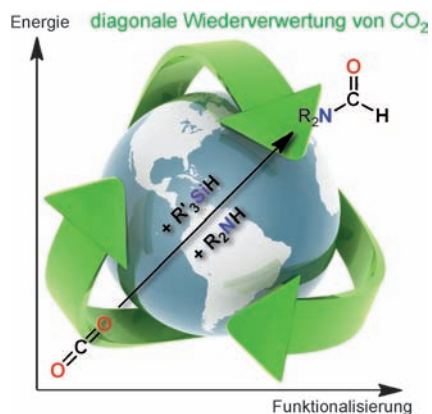
Regio- and Stereoselective Synthesis of Cyclopentenones: Intermolecular Pseudo-Pauson–Khand Cyclization



**Zwei Schritte genügen:** Ein sehr einfacher zweistufiger Zugang zu polysubstituierten Cyclopentenonen aus endständigen Alkinen, [M(CO)<sub>5</sub>] und Bromalkenen wird beschrieben. Das Protokoll ist eine Alternative zur Pauson-Khand-Reaktion und

lässt sich auf verschiedenste Bromalkene anwenden. Die enantiomerenreinen Cyclopentenon-Produkte können mit einem vollständig C-substituierten quartären Stereozentrum erhalten werden.





**Quergedacht:** Mit einem diagonalen Ansatz zur Wiederverwertung von CO<sub>2</sub> können funktionalisierte Chemikalien erhalten werden. Der Einsatz eines funktionalisierenden Reagens sowie eines Reduktionsmittels, die beide unabhängig voneinander modifiziert werden können, liefert ausgehend von CO<sub>2</sub> eine Vielzahl von Chemikalien. Die organokatalytische Umsetzung von CO<sub>2</sub> zu Formamid (siehe Bild) dient als ein Beispiel.

## Wiederverwertung von CO<sub>2</sub>

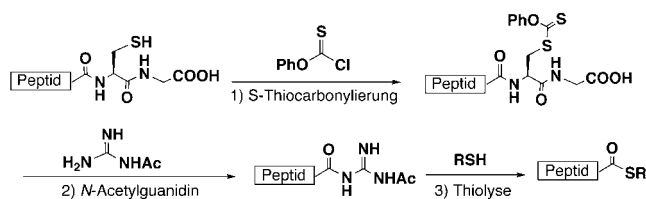


C. Das Neves Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, T. Cantat\* \_\_\_\_\_ **191 – 194**

A Diagonal Approach to Chemical Recycling of Carbon Dioxide: Organocatalytic Transformation for the Reductive Functionalization of CO<sub>2</sub>



Titelbild



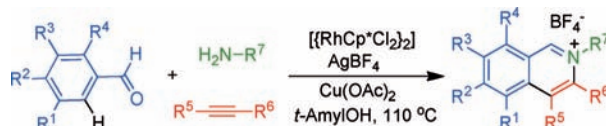
**Ein anderer Weg** zu Peptid- $\alpha$ -thioestern führt über die Peptidbindungsspaltung an einem Cysteinrest durch S-Thiocarbonylierung und die anschließende Behandlung mit N-Acetylguanidin. Das erhaltende Peptidyl-N-acetylguanidin kann in

den entsprechenden  $\alpha$ -Thioester überführt oder als Alternative zu einem Peptid- $\alpha$ -Thioester verwendet werden. Diese Methode ermöglicht eine effiziente kinetisch kontrollierte Ligation in Gegenwart von Thiolen.

## Peptidsynthese

R. Okamoto,\* K. Morooka, Y. Kajihara\* \_\_\_\_\_ **195 – 200**

A Synthetic Approach to a Peptide  $\alpha$ -Thioester from an Unprotected Peptide through Cleavage and Activation of a Specific Peptide Bond by N-Acetylguanidine



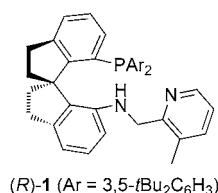
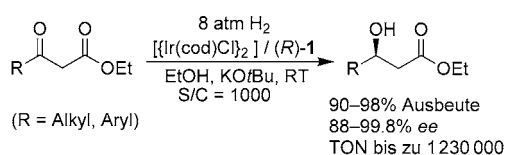
**Salz in der Suppe:** Die Titelreaktion liefert hoch substituierte Isochinoliniumsalze (siehe Schema;  $\text{Cp}^* = \text{Me}_5\text{C}_5$ ), und zwar über eine C-H-Aktivierung mit anschließender Anellierung in Gegenwart eines

Rhodiumkatalysators. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert, ebenso wie eine Anwendung zur Synthese des Naturstoffs Oxchelerythrin.

## C-H-Aktivierung

J. Jayakumar, K. Parthasarathy, C.-H. Cheng\* \_\_\_\_\_ **201 – 204**

One-Pot Synthesis of Isoquinolinium Salts by Rhodium-Catalyzed C–H Bond Activation: Application to the Total Synthesis of Oxchelerythrine



**Unverwüstliche Katalyse:** Chirale Iridiumkomplexe mit dem Liganden **1** katalysieren die asymmetrische Hydrierung von  $\beta$ -substituierten  $\beta$ -Ketoestern hoch effizient.

Die  $\beta$ -Hydroxyester entstehen in hohen Ausbeuten mit ausgezeichneten Enantioselektivitäten und hohen Wechselzahlen (TONs). cod = 1,5-Cyclooctadien.

## Synthesemethoden

J.-H. Xie,\* X.-Y. Liu, X.-H. Yang, J.-B. Xie, L.-X. Wang, Q.-L. Zhou\* \_\_\_\_\_ **205 – 207**

Chiral Iridium Catalysts Bearing Spiro Pyridine-Aminophosphine Ligands Enable Highly Efficient Asymmetric Hydrogenation of  $\beta$ -Aryl  $\beta$ -Ketoesters

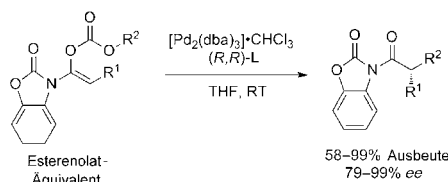


## Alkylierung von Esterenolaten

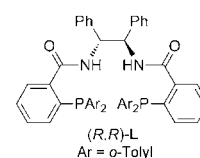
B. M. Trost,\* D. J. Michaelis,  
J. Charpentier, J. Xu — 208–212



Palladium-Catalyzed Allylic Alkylation  
of Carboxylic Acid Derivatives:  
N-Acyloxazolinones as Ester Enolate  
Equivalents



1 Stufe  
Säure, Ester, Thioester,  
Alkohol, Amid



**Auf den Liganden kommt es an:** Von N-Acylbenzoxazolinon abgeleitete Enolcarbonate wurden synthetisiert und in der Palladium-katalysierten asymmetrischen allylischen Alkylierung von Esterenolat-

Äquivalenten auf der Carbonsäure-Oxidationsstufe eingesetzt. Die Imid-Produkte konnten ohne Verlust an Enantiomerenreinheit in eine Serie von Carbonsäurederivaten umgewandelt werden.

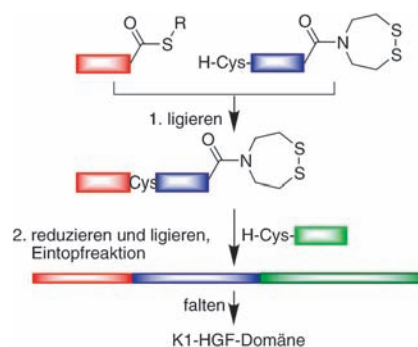
## Chemische Proteinsynthese

N. Ollivier, J. Vicogne, A. Vallin,  
H. Drobecq, R. Desmet, O. El Mahdi,  
B. Leclercq, G. Goormachtigh, V. Fafeur,  
O. Melnyk\* — 213–217



A One-Pot Three-Segment Ligation  
Strategy for Protein Chemical Synthesis

**Drei in einem:** Native chemische Ligation (NCL) und Bis(2-sulfanylethyl)amido-(SEA)-Ligation ermöglichen die Kupplung von drei Peptidsegmenten in einem Gefäß in N-nach-C-Richtung. Die SEA-Gruppe (siehe Bild, blau) liegt während der NCL als intramolekulares Disulfid vor. Für den zweiten SEA-Ligationsschritt wird sie in situ mit einem Phosphin angeschaltet. Die K1-Domäne des Hepatozyten-Wachstumsfaktors wurde so synthetisiert und erwies sich als biologisch aktiv.



## Phosphorheterocyklen

H. Chen, W. Delaunay, L. J. Yu, D. Joly,  
Z. Y. Wang, J. Li, Z. S. Wang, C. Lescop,  
D. Tondelier, B. Geffroy, Z. Duan,\*  
M. Hissler,\* F. Mathey,\*  
R. Réau\* — 218–221



2,2'-Biphospholes: Building Blocks for  
Tuning the HOMO–LUMO Gap of  $\pi$ -  
Systems Using Covalent Bonding and  
Metal Coordination



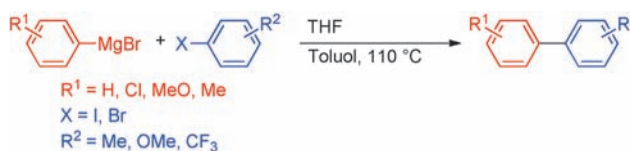
**Ein neuer (Blick)winkel:** Die Einführung einer 2,2'-Biphospholeinheit in  $\pi$ -konjugierte Systeme bietet eine neue Möglichkeit, die HOMO–LUMO-Lücke zu beeinflussen, und zwar über den Diederwinkel  $\theta$  zwischen den beiden Phosphorheterocyklen, der durch Metallkoordination oder durch kovalente Bindungen der P-Substituenten gezielt eingestellt werden kann. Diese neuen  $\pi$ -konjugierten Systeme können als Emitter in organischen Weißlichtdioden (WOLEDs) genutzt werden.

## Radikalreaktionen

E. Shirakawa,\* Y. Hayashi, K. Itoh,  
R. Watabe, N. Uchiyama, W. Konagaya,  
S. Masui, T. Hayashi\* — 222–225

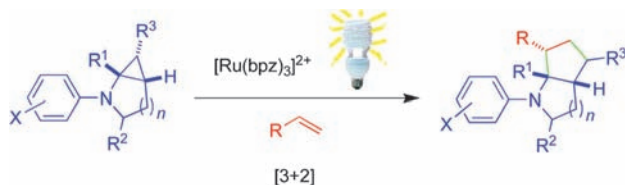


Cross-Coupling of Aryl Grignard Reagents  
with Aryl Iodides and Bromides through  
 $S_{RN}1$  Pathway



**Übergangslos:** Mit Toluol als Lösungsmittel und einer kleinen Menge an Tetrahydrofuran gehen Aryl-Grignard-Reagenzien eine Kupplung mit Arylhalogeniden

ein (siehe Schema). Die Reaktion folgt einem  $S_{RN}1$ -Mechanismus unter Elektronen-Übertragung (SET), der keinerlei Übergangsmetallkatalysatoren erfordert.



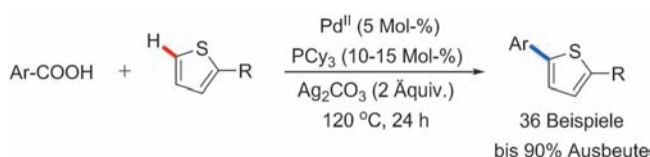
**Die Kraft des Lichts:** Die in Gegenwart von  $[\text{Ru}(\text{bpz})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  als Katalysator durchgeführte Titelreaktion liefert Aminocyclopentanderivate in guten Ausbeuten (siehe Schema,  $\text{bpz} = 2,2'$ -Bipyrazin).

Gesättigte 5,5- und 6,5-anellierte Heterocyclen werden in präparativ nützlichen Ausbeuten und Diastereoselektivitäten erhalten.

### Photokatalyse mit sichtbarem Licht

S. Maity, M. Zhu, R. S. Shinabery, N. Zheng\* 226–230

Intermolecular [3+2] Cycloaddition of Cyclopropylamines with Olefins by Visible-Light Photocatalysis



**2-Arylthiophene** sind die Produkte der effizienten Titelreaktion mit  $\text{Pd}/\text{PCy}_3$  als Katalysator und einer stöchiometrischen Menge an  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (siehe Schema;  $\text{Cy} = \text{Cyclohexyl}$ ). Elektronenreiche und -arme

Benzoessäuren sowie Heteroarencarbonsäuren können als Arylierungsmittel dienen, und die Thiophene können ein breites Spektrum an Substituenten tragen.

### Homogene Katalyse

P. Hu, M. Zhang, X. Jie, W. Su\* 231–235

Palladium-Catalyzed Decarboxylative C–H Bond Arylation of Thiophenes



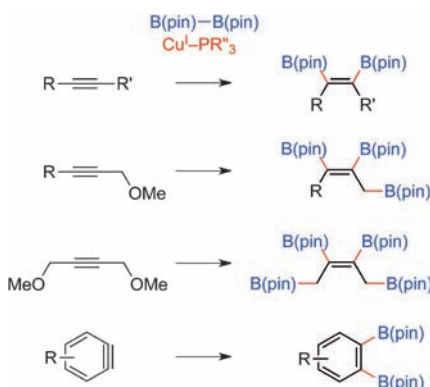
**Ein guter Fang:** N-heterocyclische Carbene (NHCs) bilden unter milden Reaktionsbedingungen stabile Addukte mit Distickstoffoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Die Addukte zeigen eine ungewöhnliche Reaktivität, wie am Beispiel einer Alkylierungsreaktion unter Spaltung der N–N-Bindung zu sehen ist.



### Stickstoffoxide

A. G. Tskhovrebov, E. Solari, M. D. Wodrich, R. Scopelliti, K. Severin\* 236–238

Covalent Capture of Nitrous Oxide by N-Heterocyclic Carbenes



**Eins, zwei, drei, vier:** Ein Kupfer(I)-Phosphinkomplex katalysiert die Diborylierung von Alkinen und Arinen sowie die Tri- oder Tetraborylierung von Propargylethern (siehe Schema;  $\text{pin} = \text{Pinakolato}$ ). In den letzteren Fällen werden die C–O-Einfach- und die C–C-Dreifachbindung in einem Schritt boryliert. Ein Diborylierungsprodukt diente außerdem als Intermediat in der effizienten Synthese von pharmakologisch aktiven *ortho*-Terphenylen.

### Borylierung

H. Yoshida,\* S. Kawashima, Y. Takemoto, K. Okada, J. Ohshita, K. Takaki 239–242

Copper-Catalyzed Borylation Reactions of Alkynes and Arynes

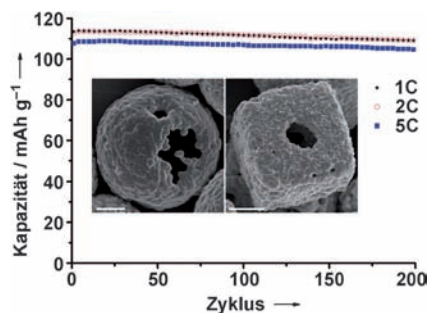


## Nanotechnologie

L. Zhou, D. Y. Zhao,  
X. W. Lou\* — 243–245



$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Hollow Structures as High-Performance Cathodes for Lithium-Ion Batteries



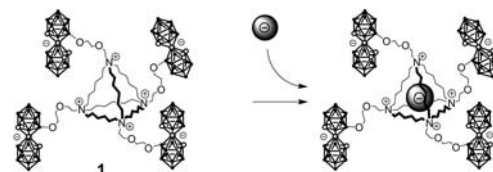
**Auf Dauer angelegt:** Einheitliche, hohle Mikrokugeln und -würfel aus  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (siehe Bild; Skalierung:  $1\ \mu\text{m}$ ) aus nanoskaligen Bausteinen wurden durch eine einfache Imprägnierungsmethode, gefolgt von einer simplen Festkörperreaktion synthetisiert. Die Hohlstrukturen weisen eine Entladungskapazität von  $120\ \text{mAh g}^{-1}$  über viele Zyklen auf und zeigen exzellente Entladungsraten.

## Supramolekulare Wechselwirkungen

A. Ursu, F. P. Schmidtchen\* — 246–250



Selektive Wirt-Gast-Bindung von Anionen ohne Hilfe von Wasserstoffbrücken: die Entropie als Designwerkzeug



**Entropie macht den Unterschied!** Anders als im klassischen Wirt-Gast-Design, das in erster Linie enthalpische Wechselwirkungen nutzt, bindet der neue elektro-neutrale Wirt **1** seine anionischen Gäste auf der Basis einer überragenden positiven Assoziationsentropie. Die wesentliche Ursache dafür liegt in der Desolvatisie-

rung vornehmlich des Gastes, wobei die Einzigartigkeit der Komplexstruktur unangetastet bleibt. Obwohl Wasserstoffbrücken nicht beteiligt sind, qualifiziert sich der Wirt **1** als einer der besten ungeladenen Rezeptoren für Anionen in polarer Lösung.

DOI: 10.1002/ange.201108475

# Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

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

Vor 50 Jahren war es so weit: Das erste Heft der *International Edition* der *Angewandten Chemie* erschien! Der allererste Beitrag war ein Aufsatz über selbstreplizierende Systeme von Gerhard Schramm und Mitarbeitern. Schramm, bekannt u.a. für seine Arbeiten zum Tabakmosaikvirus, war damals Direktor des Max-Planck-Instituts für Virusforschung (heute MPI für Entwicklungsbiologie) in Tübingen. Sein Aufsatz erschien erst in Heft 2 der deutschen Ausgabe – überhaupt gab es anfangs bei den Inhalten der deutschen und der internationalen Ausgabe erheb-

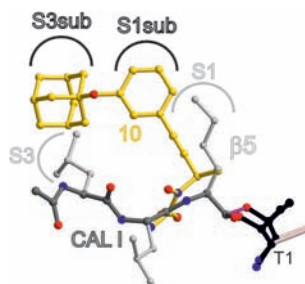
liche Diskrepanzen, und sie unterschieden sich auch im Umfang; die internationale Ausgabe umfasste im ersten Jahrgang nur 12 statt 24 Hefte.

Ebenfalls heute noch hochaktuelle Themen werden in den nächsten beiden Aufsätzen in Heft 1 (und zwar in beiden Ausgaben) diskutiert: Ugi berichtet über Mehrkomponentenreaktionen, Harteck und Reeves über chemische Reaktionen in der Atmosphäre – diese „lassen sich mit Hilfe von Raketen direkt untersuchen oder im Laboratorium simulieren.“

Im Zuschriftenteil treten einige Autoren hervor, die noch viele weitere Beiträge in der *Angewandten Chemie* publizieren sollten, z.B. Huisgen (hier mit mehreren Arbeiten über Sydnone vertreten), Hünig und Quast (Cyaninfarbstoffe) sowie Bernt Krebs, der, damals noch cand. chem. bei Gattow, Synthese und Eigenschaften von Trithiokohlensäure beschreibt.

**Lesen Sie mehr in Heft 1/1962**



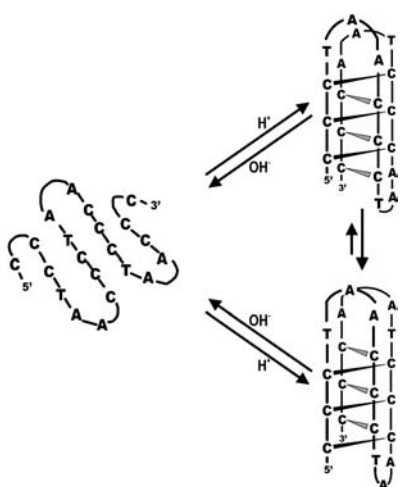


**Das breite therapeutische Potenzial** der Inhibition des 20S-Proteasoms (CP) und die Unwirksamkeit von derzeit vermarkteten Medikamenten gegen einige solide Tumoren unterstreichen den Bedarf an Inhibitoren mit neuartigen Wirkmechanismen. Hier wird eine neue Klasse hoch wirksamer nichtpeptidischer CP-Inhibitoren mit reversiblen, nichtkovalentem Bindungsmodus vorgestellt. Das strukturbasierte Wirkstoffdesign dieser Unter-einheit-spezifischen Inhibitoren offenbarte bisher unentdeckte *sub*-Bindetaschen.

### 20S-Proteasom-Inhibitoren

N. Gallastegui, P. Beck, M. Arciniega, R. Huber, S. Hillebrand, M. Groll\* \_\_\_\_\_ 251–254

Hydroxyharnstoffe als nichtkovalente Proteasom-Inhibitoren



**Auf die Stapelung kommt es an:** Zeitaufgelöste NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen einen parallelen Faltungsmechanismus der pH-induzierten Bildung des DNA-i-Motivs (siehe Schema). Die Ergebnisse charakterisieren den Faltungsweg des i-Motivs und liefern eine biophysikalisch fundierte Beschreibung des pH-abhängigen Faltungsprozesses, wie er bei der pH-Bestimmung in lebenden Zellen verwendet wird.

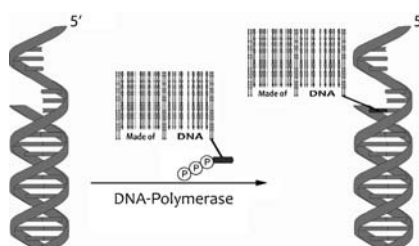
### DNA-Faltung

A. L. Lieblein, J. Buck, K. Schlepckow, B. Fürtig, H. Schwalbe\* \_\_\_\_\_ 255–259

Zeitaufgelöste NMR-Untersuchungen zeigen einen kinetischen Partitionierungsmechanismus während der Faltung des DNA-i-Motivs



**Etiketten für DNA:** Erstaunlicherweise sind DNA-Polymerasen in der Lage, Oligodesoxynukleotid(ODN)-modifizierte Nukleotide, die bis zu 40fach größer als ihre natürlichen Substrate sind, zu prozessieren, was zu Barcode-markierter DNA führt (siehe Schema). Der Einbau der ODN-modifizierten Nukleotide wurde in Lösung und an der festen Phase durch Hybridisierung mit einem fluoreszenzmarkierten DNA-Strang komplementär zum ODN-Strang nachgewiesen.



### DNA-Modifikation

A. Baccaro, A.-L. Steck, A. Marx\* \_\_\_\_\_ 260–263

Barcode-modifizierte Nukleotide



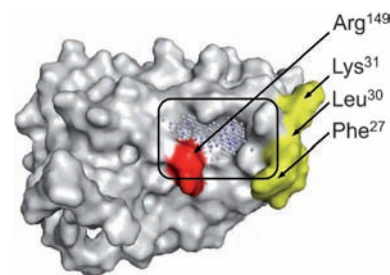
### Rechnergestützte Wirkstoff-Findung

T. Geppert, S. Bauer, J. A. Hiss, E. Conrad, M. Reutlinger, P. Schneider, M. Weisel, B. Pfeiffer, K.-H. Altmann, Z. Waibler, G. Schneider\* **264–268**



Identifizierung eines immunsuppressiven Wirkstoffmoleküls durch strukturbasiertes virtuelles Screening nach Inhibitoren von Protein-Protein-Wechselwirkungen

Ein bioinformatischer Ansatz wurde zur Entdeckung einer niedermolekularen Substanz genutzt, die die Wechselwirkung zwischen Interferon- $\alpha$  (IFN- $\alpha$ ) und dessen Rezeptor blockiert (siehe Wechselwirkungsfläche). Die gefundene Leitstruktur reduziert die Produktion von IFN- $\alpha$  in vitro signifikant, und NMR- und SPR-Experimente bestätigen die direkte Wechselwirkung mit IFN- $\alpha$ .



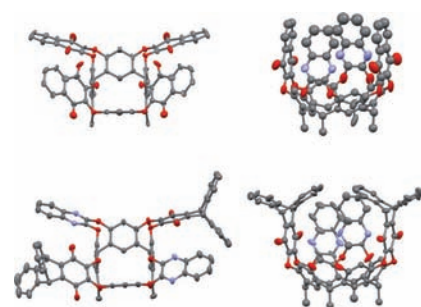
### Redoxaktive Cavitanden

I. Pochorovski, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M.-O. Ebert, W. B. Schweizer, F. Diederich\* **269–273**



Chinon-basierte redoxaktive Resorcin[4]aren-Cavitanden

**Schnapp es dir!** Redoxaktive Resorcin[4]aren-Cavitanden mit Chinon-Wänden können reversibel zur entsprechenden Hydrochinon-Form reduziert werden. Damit kann ihr Komplexierungsvermögen gegenüber Gastmolekülen moduliert werden. Ein nach oben abgedeckter Triptycen-Chinon-Cavitand bildet kinetisch stabile Einschlusskomplexe mit Cycloalkanen. Diese Komplexierung ist schwächer in der entsprechenden reduzierten Hydrochinon-Form.



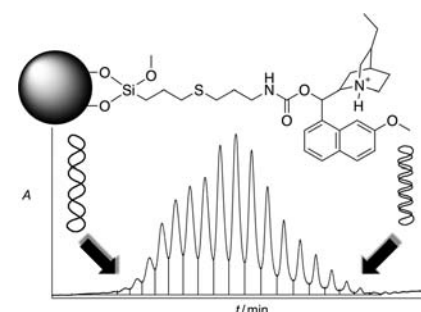
### Plasmid-DNA-Topoisomer

M. Mahut, E. Haller, P. Ghazidezfuli, M. Leitner, A. Ebner, P. Hinterdorfer, W. Lindner, M. Lämmerhofer\* **274–277**



Topologisch-selektive Chromatographie zur Studie der Superspiralisierung von Plasmiden während einer Fermentation und Isolierung einzelner Topoisomere

**Erkennung von superspiralisierter pDNA:** Unterschiedlich superspiralisierte Formen der gleichen Plasmid-DNA können durch topologisch-selektive Chromatographie getrennt werden. Eine zweidimensionale HPLC-Analyse zeigte, dass sich die Superspiralisierung während der Fermentation ändert. Mithilfe dieses Verfahrens kann die Effektivität zukünftiger genetischer Wirk- und Impfstoffe optimiert werden.



**Eine reiche Quelle:** Berechnete Reaktions- und Aktivierungsenergien für elementare Kupplungsreaktionen auf Metalloberflächen lassen sich mithilfe einer Web-Anwendung finden, die für Reaktionen von Molekülen mit bis zu drei C-, N- oder O-Atomen auf einer Reihe von Übergangsmetalloberflächen Daten bietet, die aus einem konsistenten Satz von DFT-Rechnungen und Extrapolationen auf Basis linearer Skalierungsbeziehungen stammen.



## Letzten Endes

### Web-Anwendungen

J. S. Hummelshøj, F. Abild-Pedersen,  
F. Studt, T. Bligaard,  
J. K. Nørskov\* \_\_\_\_\_ 278–280

CatApp: A Web Application for Surface  
Chemistry and Heterogeneous Catalysis



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



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



Dieser Artikel ist online  
frei verfügbar  
(Open Access)

## Wer? Was? Wo?

### Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift  
*Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: [MSchulz@wiley-vch.de](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

## Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften  
der Angewandten \_\_\_\_\_ 30–32

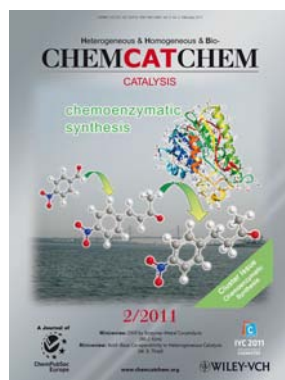
Vorschau \_\_\_\_\_ 282

Die Hinweise für Autoren sind auf der  
Homepage der Zeitschrift zu finden.

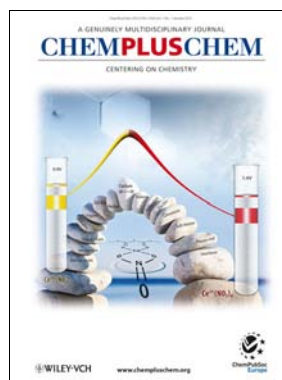
### Weitere Informationen zu:



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



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



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



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