



**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:**

A. Patzer, M. Schütz, T. Möller, O. Dopfer\*

**Infrared Spectrum and Structure of the Adamantane Cation:  
Direct Evidence for Jahn–Teller Distortion**

C. Lux, M. Wollenhaupt, T. Bolze, Q. Liang, J. Köhler, C. Sarpe,  
T. Baumert\*

**Circular Dichroism in the Photoelectron Angular Distributions of  
Camphor and Fenchone from Multiphoton Ionization with  
Femtosecond Laser Pulses**

J. Lu, C. Aydin, N. D. Browning, B. C. Gates\*

**Imaging Isolated Gold Atom Catalytic Sites in Zeolite NaY**

F. Liao, Z. Zeng, C. Eley, Q. Lu, X. Hong,\* S. C. E. Tsang\*

**Electronic Modulation of a Copper/Zinc Oxide Catalyst by  
a Heterojunction for Selective Hydrogenation of Carbon Dioxide  
to Methanol**

H. T. Baytekin, B. Baytekin, J. T. Incorvati, B. A. Grzybowski\*

**Material Transfer and Polarity Reversal in Contact Charging**

N. Metanis, D. Hilvert\*

**Strategic Use of Non-native Diselenide Bridges to Steer  
Oxidative Protein Folding**

M. Mastalerz,\* I. M. Oppel

**Rational Construction of an Extrinsic Porous Molecular Crystal  
with an Extraordinary High Specific Surface Area**

S. C. S. Lai, A. N. Patel, K. M'Kelvey, P. R. Unwin\*

**Definitive Evidence for Fast Electron Transfer at Pristine Basal  
Plane Graphite from High-Resolution Electrochemical Imaging**



„Was ich an meinen Freunden am meisten schätze, ist  
Loyalität und Offenheit.  
Der größte wissenschaftliche Fortschritt des letzten  
Jahrzehnts wurde ganz zu Beginn des 21. Jahrhunderts  
beschrieben: die erste vorläufige Sequenz und Analyse des  
menschlichen Genoms ...“  
Dies und mehr von und über Max Malacria finden Sie  
auf Seite 4596.

## Autoren-Profile

Max Malacria — 4596–4597



A. Simon



S. Herres-Pawlis



M. Grätzel

## Nachrichten

Terrae-Rarae-Preis: A. Simon  
NRW-Innovationspreis: S Herres-Pawlis  
Albert Einstein World Award of Science:  
Michael Grätzel — 4598

## Nachrufe

Richard Bader (1931–2012)

P. W. Ayers, G. Frenking\* — 4599–4600

## Bücher

Moleküle aus dem All?

Katharina Al-Shamery

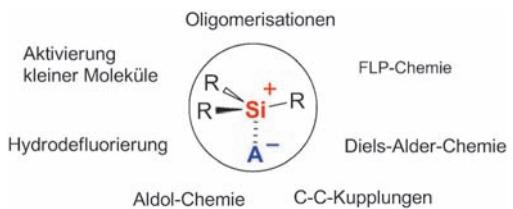
rezensiert von A. Geyer — 4601

## Highlights

### Silyliumionen

A. Schulz,\* A. Villinger — 4602–4604

„Gezähmte“ Silyliumionen: vielseitig einsetzbar in der Katalyse



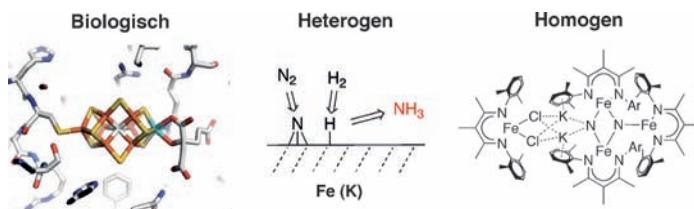
**Kationen für viele Fälle:** Silyliumkationen eignen sich aufgrund der hohen Lewis-Acidität wie kaum eine andere Klasse reaktiver Kationen für die Katalyse. Ausgehend von einem neuen, eleganten Syn-

theseweg zu Triarylsilyliumionen und deren Anwendung in der Wasserstoffaktivierung wird das allgemeine Potenzial von Silyliumionen in der Synthese diskutiert.

### Stickstofffixierung

M. G. Scheibel,  
S. Schneider\* — 4605–4607

Neues von der biologischen und synthetischen Stickstofffixierung



**Fixiert auf Fixierung:** Mikroorganismen fixieren seit Millionen von Jahren Distickstoff bei Umgebungstemperatur, wohingegen der Haber-Bosch-Prozess hohe Drücke und Temperaturen benötigt, sodass die Reduktion von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> bei

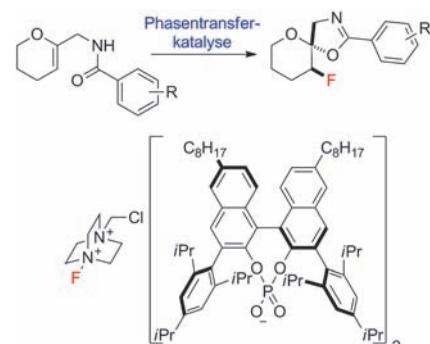
milden Bedingungen noch immer eine der größten Herausforderungen für die Katalyse ist. Mehrere neuere Arbeiten zur biologischen und synthetischen Ammoniaksynthese könnten dazu beitragen, den Mechanismus besser zu verstehen.

### Asymmetrische Fluorierung

U. Hennecke\* — 4608–4610

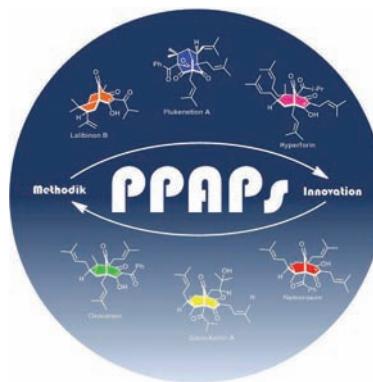
Eine neue Strategie für asymmetrische Fluorierungen von Alkenen auf Basis anionischer Phasentransferkatalysatoren

**Chirale Anionen tun es auch:** Die asymmetrische Phasentransferkatalyse ist nicht länger auf kationische Katalysatoren beschränkt. Lipophile BINOL-Phosphatanionen sind hervorragende Katalysatoren für asymmetrische elektrophile Fluorierungen von Alkenen unter Phasentransferbedingungen (siehe Beispiel). Dies ermöglicht die selektive Synthese komplexer Fluorverbindungen aus einfachen Alkenen.



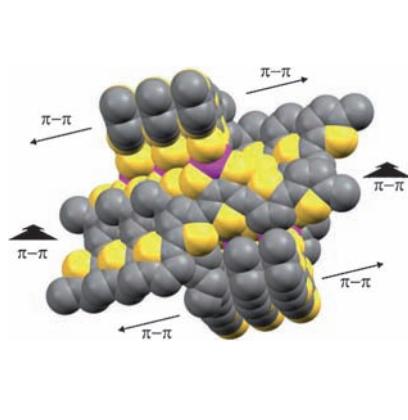
**Aufsätze**

Kürzlich vollendete Totalsynthesen und raffinierte Synthesemethoden für die Herstellung von biologisch relevanten polycyclischen polyprenylierten Acylphloroglucinen (PPAPs) werden in diesem Aufsatz vorgestellt. Dabei werden die neuesten Synthesetechniken und -strategien, aktuelle Einschränkungen und die Zukunftsaussichten besprochen.

**Naturstoffsynthese**

J.-A. Richard, R. H. Pouwer,  
D. Y.-K. Chen\* **4612–4638**

Die Chemie der polycyclischen polyprenylierten Acylphloroglucine

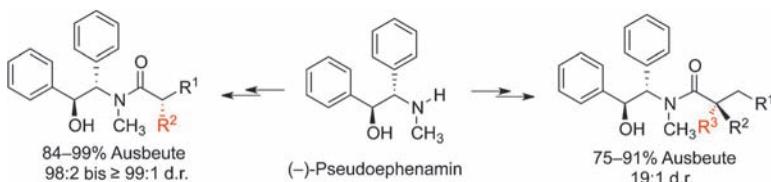


**Ein faszinierendes Packungsmotiv** wird für ein neuartiges kreuzförmiges Oligothiophen mit einem Germaniumzentrum (violett; siehe Bild) beobachtet. Langreichweitige Wechselwirkungen zwischen Molekülen in verschiedenen Ketten und starke elektronische Kohärenz zwischen den orthogonalen Molekülteilen treten auf. Dass diese Ordnung den Ladungstransport fördert, wird durch die hohen Kurzschlussströme in organischen Heterokontakt-Solarzellen bestätigt.

**Zuschriften****Stapelwechselwirkungen**

I. A. Wright, A. L. Kanibolotsky,  
J. Cameron, T. Tuttle, P. J. Skabara,\*  
S. J. Coles, C. T. Howells,  
S. A. J. Thomson, S. Gambino,  
I. D. W. Samuel\* **4640–4645**

Oligothiophene Cruciform with a Germanium Spiro Center: A Promising Material for Organic Photovoltaics

**Frontispiz**

**Uneingeschränkt:** Pseudoephedrin wird als vielseitiges chirales Auxiliar und als eine Alternative zu Pseudoephedrin in der asymmetrischen Synthese vorgestellt. Es hat keine regulatorischen Einschränkungen und führt zu bemerkenswerter Ste-

reokontrolle in Alkylierungen, vor allem in solchen, die ein quartäres Kohlenstoffzentrum aufbauen. Aus Pseudoephedrin erhaltene Amide sind meist kristalline Substanzen und ergeben scharfe, gut definierte Signale in ihren NMR-Spektren.

**Synthesemethoden**

M. R. Morales, K. T. Mellem,  
A. G. Myers\* **4646–4649**

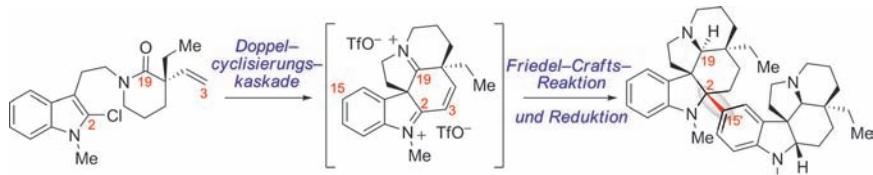
Pseudoephedrine: A Practical Chiral Auxiliary for Asymmetric Synthesis



## Alkaloidsynthese

J. W. Medley,  
M. Movassaghi\* **4650–4654**

A Concise and Versatile Double-Cyclization Strategy for the Highly Stereoselective Synthesis and Arylative Dimerization of Aspidosperma Alkaloids



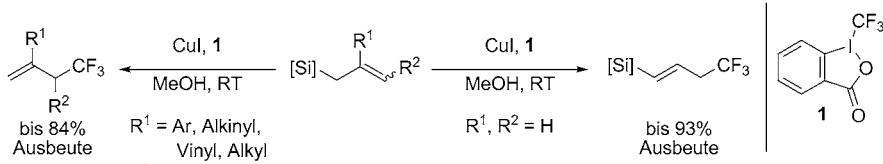
**Cyclenaufbau:** Eine Strategie für die stereoselektive Synthese von Aspidosperma-Alkaloiden und verwandten Strukturen über ein vermutlich gemeinsames Diiminiumion-Intermediat wird hier vorgestellt. Der Ansatz ermöglicht die Dimerisierung von Aspidosperma-artigen Strukturen an

der sterisch gehinderten C2-Position. Das Intermediat wird in einem Schritt durch eine elektrophile Doppelcyclisierungskaskade aus dem gezeigten Lactam erhalten (siehe Schema; Tf = Trifluormethansulfonyl).

## C-CF<sub>3</sub>-Kupplung

R. Shimizu, H. Egami, Y. Hamashima,  
M. Sodeoka\* **4655–4658**

Copper-Catalyzed Trifluoromethylation of Allylsilanes



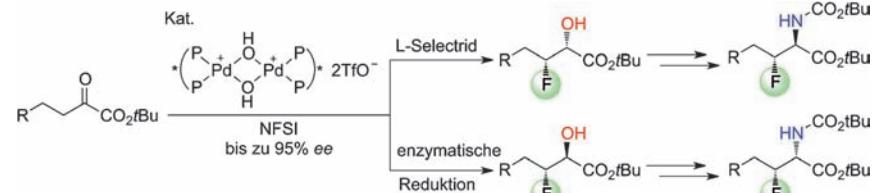
**CF<sub>3</sub> an C<sub>sp</sub><sup>3</sup>:** Die Trifluormethylierung von Allylsilanen gelingt mit Cul und dem Togni-Reagens **1** unter milden Bedingungen. Nicht in 2-Stellung substituierte Allylsilane ergaben Vinylsilane, während in

2-Stellung substituierte Allylsilane desilylierte Produkte lieferten. Die Produkte dieser Umsetzungen konnten anschließend für weitere Reaktionen verwendet werden.

## Organofluorchemie

S. Suzuki, Y. Kitamura, S. Lectard,  
Y. Hamashima,  
M. Sodeoka\* **4659–4663**

Catalytic Asymmetric Mono-Fluorination of  $\alpha$ -Keto Esters: Synthesis of Optically Active  $\beta$ -Fluoro- $\alpha$ -Hydroxy and  $\beta$ -Fluoro- $\alpha$ -Amino Acid Derivatives



**Die enantioselektive Monofluorierung** von  $\alpha$ -Ketoestern gelang mithilfe eines mild basischen  $\mu$ -Hydroxo-Palladiumkomplexes als Katalysator. Die anschließende

Reduktion lieferte optisch aktive  $\beta$ -Fluor- $\alpha$ -hydroxyester, die in medizinisch relevante  $\beta$ -Fluor- $\alpha$ -aminoester überführt wurden.

## Kohlenhydrat-Erkennung

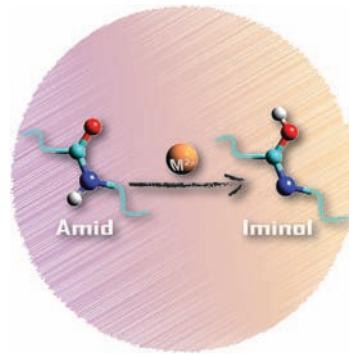
B. Sookcharoenpinyo, E. Klein, Y. Ferrand,  
D. B. Walker, P. R. Brotherhood, C. Ke,  
M. P. Crump, A. P. Davis\* **4664–4668**

High-Affinity Disaccharide Binding by Tricyclic Synthetic Lectins

**Flexibel bleiben:** Eine starre Präorganisation ist nicht immer der beste Ansatz für die molekulare Erkennung. In Konkurrenz zu den etablierten Lectinen wurden Rezeptoren synthetisiert, deren konformative Freiheit ein hydrophob getriebenes Zusammenziehen des Hohlraums ermöglicht. Diese neuen makrocyclischen Wirte binden ihre Kohlenhydrat-Gäste in Wasser mit überragenden Affinitäten (bis zu  $4500\text{ M}^{-1}$  für Methylcellobiosid, R = Me) und Selektivitäten.



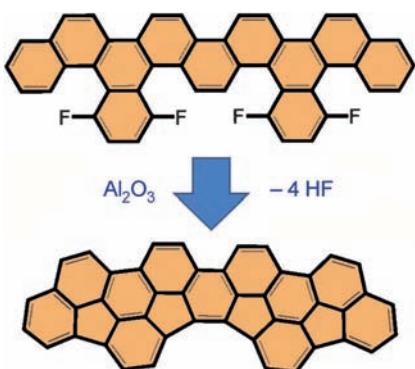
**Umarrangiert:** Die Koordination von zweiwertigen Metallionen, die so stark binden wie  $Mg^{2+}$  und Übergangsmetallionen, in der Gasphase an das Dipeptid PhePhe führt zur Verschiebung des Amidprotons bei der hier charakterisierten Iminol-Tautomerisierung. Schwächer koordinierende Ionen binden im bekannten Ladungssolvatisierungs-Modus. IR-Mehrphotonendissoziationsspektroskopie bei Verwendung des Freie-Elektronen-Lasers zeigt deutlich den tautomeren Übergang.



## Peptidkonformationen

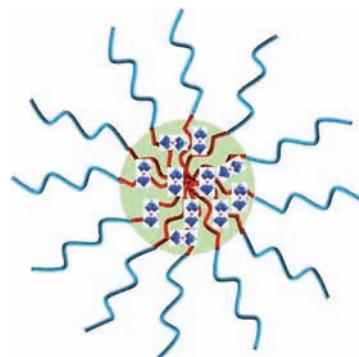
R. C. Dunbar,\* J. D. Steill, N. C. Polfer,  
G. Berden, J. Oomens — 4669–4671

Peptide Bond Tautomerization Induced by Divalent Metal Ions: Characterization of the Iminol Configuration



**Buckybowls mit Plan:** Eine effektive intramolekulare Aryl-Aryl-Kupplung ist der Schlüsselschritt in einer rationalen Fullensynthese und in der Synthese von ausgedehnten Buckybowl-Strukturen. Der Prozess verläuft sehr effizient unter quantitativer HF-Eliminierung auf aktivem  $Al_2O_3$  und ist durch eine ungewöhnlich hohe Chemoselektivität und Regiospezifität gekennzeichnet.

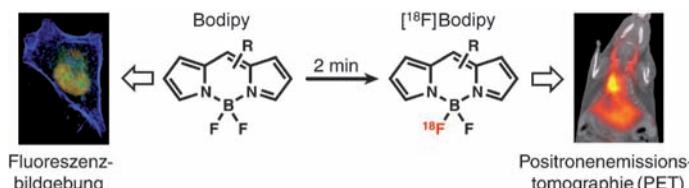
**Kern-Schale-Nanostrukturen** eines photolumineszierenden Eu-Polyoxometallats (Eu-POM) mit dem doppelt-hydrophilen neutral-kationischen Blockcopolymer  $PEO_{114}-b-PDMAEMA_{16}$  wurden durch elektrostatisch getriebene Selbstorganisation in wässriger Lösung hergestellt (siehe Schema; neutraler Block blau, kationischer Block rot). Die Emission von Eu-POM, die vom Ladungsverhältnis des Eu-POM/Copolymer-System abhängt, wird bei Komplexierung mit dem kationischen PDMAEMA-Block um bis zu 20-fach verstärkt.



## Polyoxometallate

J. Zhang,\* Y. Liu, Y. Li, H. X. Zhao,  
X. H. Wan\* — 4676–4680

Hybrid Assemblies of Eu-Containing Polyoxometalates and Hydrophilic Block Copolymers with Enhanced Emission in Aqueous Solution



**Das Beste aus zwei Welten:** Bodipy-basierte Bildgebungssonden können durch direkten  $^{19}F/^{18}F$ -Austausch spurlos in hybride PET/Fluoreszenzbildgebungs-Reagentien überführt werden, ohne dass ein aufwändiges Neudesign notwendig

ist. Dieser Ansatz hat das Potenzial, die Entwicklung von Bildgebungsreagentien zu beschleunigen, und er könnte auch die Suche nach therapeutischen Molekülen erleichtern.

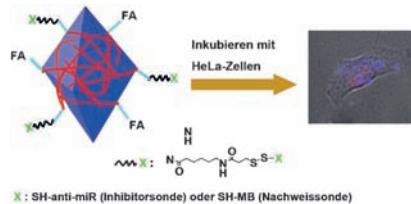
## Radiopharmazeutika

J. A. Hendricks, E. J. Keliher, D. Wan,  
S. A. Hilderbrand, R. Weissleder,\*  
R. Mazitschek\* — 4681–4684

Synthesis of  $[^{18}F]BODIPY$ : Bifunctional Reporter for Hybrid Optical/Positron Emission Tomography Imaging

**MikroRNA-Nachweis**

H. Dong, J. Lei, H. Ju,\* F. Zhi, H. Wang,  
W. Guo, Z. Zhu, F. Yan\* — **4685–4690**



- Target-Cell-Specific Delivery, Imaging, and Detection of Intracellular MicroRNA with a Multifunctional  $\text{SnO}_2$  Nanoprobe

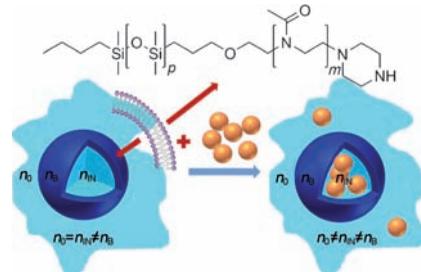
**Das Ziel im Visier:** Eine multifunktionelle Nanosonde wurde entworfen, die die zellspezifische Bildgebung und den In-situ-Nachweis von intrazellulärer miRNA ermöglicht. Die Nanosonde wurde durch Funktionalisierung von  $\text{SnO}_2$ -Nanopartikeln mit Folsäure (FA), einer zellspezifischen Einheit zur Erkennung von auf Krebszellen überexprimierten Folat-rezeptoren und einer Gensonde zur Inhibition oder Erkennung intrazellulärer miRNA-Spiegel konstruiert (siehe Schema).

**Nanopartikel**

K. Jaskiewicz, A. Larsen, I. Lieberwirth,  
K. Koynov, W. Meier, G. Fytas, A. Kroeger,\*  
K. Landfester — **4691–4695**

- Probing Bioinspired Transport of Nanoparticles into Polymericosomes

**Transmembraner Transport:** Photonen- und Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie wurden verwendet, um die Internalisierung von Nanopartikeln in ein Modellsystem basierend auf Poly-(dimethylsiloxan)-block-(2-methyloxazolin)-Vesikeln zu untersuchen (siehe Bild). Die Messungen liefern Informationen über die Kinetik und Dynamik dieses Transportprozesses in Echtzeit.

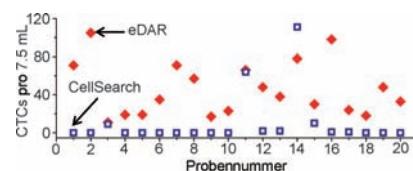


**VIP Tumorzellen**

P. G. Schiro, M. Zhao, J. S. Kuo,  
K. M. Koehler, D. E. Sabath,  
D. T. Chiu\* — **4696–4700**

- Sensitive and High-Throughput Isolation of Rare Cells from Peripheral Blood with Ensemble-Decision Aliquot Ranking

**Zellanreicherung:** Ein Prozess, bei dem die Teile einer Probe nach An- und Abwesenheit von Zellen geordnet werden (eDAR), wird zur Isolierung seltener Zellen aus peripherem Blut vorgestellt. Mit diesem Prozess wird eine Ausbeute von mehr als 93 % (für  $n=9$  Durchläufe) bei einer Fehlerquote von null ( $n=8$ ) erreicht, und es werden einzelne lebende Zellen erhalten, die bearbeitet und untersucht werden können (CTCs = zirkulierende Tumorzellen).



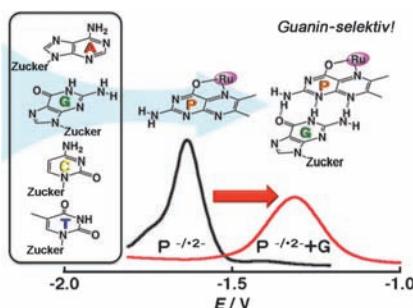
**Rücktitelbild**

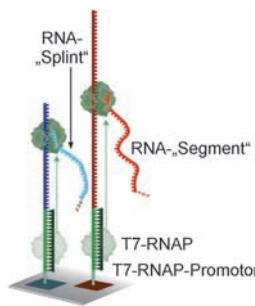
**Cofaktoren**

Y. Inui, S. Miyazaki, K. Ohkubo,  
S. Fukuzumi,\* T. Kojima\* — **4701–4705**

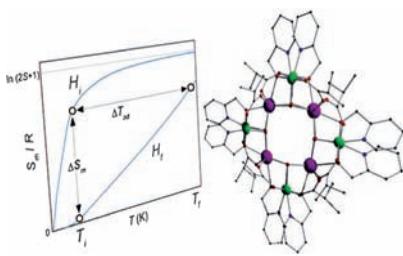
- Regulation of Redox Potential of a Pterin Derivative Bound to a Ruthenium(II) Complex by Intermolecular Hydrogen Bonding with Nucleobases

**Potentialkontrolle:** Ein  $\text{Ru}^{II}$ -gebundenes Pterin bildet durch Drei-Punkt-Erkennung ein stabiles Wasserstoffbrückenaddukt mit einem Guaninderivat. Eine große positive Verschiebung des Reduktionspotentials des Pterinliganden von bis zu +320 mV wird beobachtet (siehe Bild). Beim Thyminderivat tritt ein anderer Wasserstoffbrückenmodus auf. Die Regulation von Redoxpotentialen eines Pterin-Coenzms durch nichtkovalente Wechselwirkungen wird demonstriert.

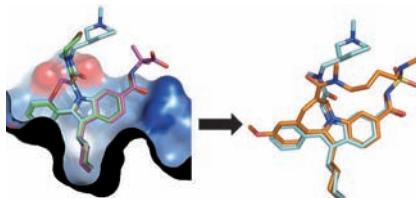




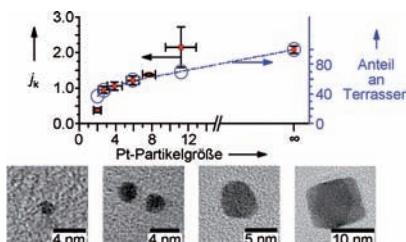
**Gen-Genie:** Der RNA-vermittelte Genaufbau gelingt ausgehend von Oligonukleotidsequenzen in einem DNA-Muster innerhalb eines Tages. An jedes oberflächengebundene Oligonukleotid wird ein T7-Promotor angehängt, und mithilfe von T7-RNA-Polymerase werden jeweils viele RNA-Kopien erzeugt (siehe Bild). Die RNA-Moleküle lagern sich über Hybridisierung und Ligation zum Volllängen-Transkript zusammen, das dann in einer Reverse-Transkriptase-Polymerasekettenreaktion in Doppelstrang-DNA übertragen wird.



**Suchen und ersetzen:** Fast alle Bestandteile des Komplexes  $[Ln^{III}]_4M^{II}_8(OH)_8(L)_8(O_2CR)_8X_4$  – nämlich das Lantanoidion  $Ln^{3+}$ , das Übergangsmetallion  $M^{2+}$ , der Brückenligand L, die Carboxylate und das Gegenion X – können ausgetauscht werden (siehe Beispielstruktur: Gd purpur, Cu grün, O rot, N blau). Dadurch gelingt es, die einzelnen Beiträge zum magnetokalorischen Effekt klar aufzutrennen.



**Das Konzept der Wirkstoffähnlichkeit** fasst die physikochemischen Eigenchaften niedermolekularer Wirkstoffe zu einem Satz von Regeln zusammen. Von makrocyclischen Wirkstoffen ist bekannt, dass sie diese Regeln brechen. Eine strukturbasierte Makrocyclisierungsstrategie wurde angewendet, um HCV-NS5B-Inhibitoren (HCV = Hepatitis-C-Virus) mit verbesserten pharmakokinetischen Eigenschaften zu entwerfen, die ein Beispiel einer rationalen Strategie darstellt, um die Grenzen des standardmäßigen „wirkstoffähnlichen chemischen Raums“ zu überwinden.



**Eine Frage der Größe:** Der Einfluss der Partikelgröße auf die Aktivität grösenselektierter Platin-Cluster in der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) wurde untersucht. Die Aktivität der Pt-Nanopartikel sank mit kleiner werdender Größe der Nanopartikel, entsprechend einer Abnahme des Anteils an Terrassen auf der Oberfläche der Pt-Nanopartikel ( $j_k$  = kinetische Stromdichte, siehe Bild).

## Gensynthese

C.-H. Wu, M. R. Lockett,  
L. M. Smith\* **4706–4710**

RNA-Mediated Gene Assembly from DNA Arrays



## Clusterverbindungen

T. N. Hooper, J. Schnack, S. Piligkos,\*  
M. Evangelisti,\*  
E. K. Brechin\* **4711–4714**

The Importance of Being Exchanged:  
[Gd<sup>III</sup>]<sub>4</sub>M<sup>II</sup><sub>8</sub>(OH)<sub>8</sub>(L)<sub>8</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>8</sub><sup>4+</sup> Clusters for Magnetic Refrigeration



## Niedermolekulare Inhibitoren

M. D. Cummings,\* T. Lin, L. Hu, A. Tahri,  
D. McGowan, K. Amssoms, S. Last,  
B. Devogelaere, M.-C. Rouan, L. Vijgen,  
J. M. Berke, P. Dehertog, E. Fransen,  
E. Cleiren, L. van der Helm, G. Fanning,  
K. Van Emelen, O. Nyanguile, K. Simmen,  
P. Raboisson, S. Vendeville\* **4715–4718**

Structure-Based Macrocyclization Yields Hepatitis C Virus NS5B Inhibitors with Improved Binding Affinities and Pharmacokinetic Properties



## Reduktion von Sauerstoff

F. J. Perez-Alonso, D. N. McCarthy,  
A. Nierhoff, P. Hernandez-Fernandez,  
C. Strelbel, I. E. L. Stephens, J. H. Nielsen,  
I. Chorkendorff\* **4719–4721**

The Effect of Size on the Oxygen Electroreduction Activity of Mass-Selected Platinum Nanoparticles

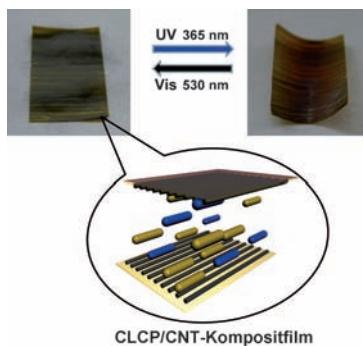


## Flüssigkristalline Polymere

W. Wang, X. Sun, W. Wu, H. Peng,\*  
Y. Yu\* **4722–4725**

Photoinduced Deformation of Crosslinked Liquid-Crystalline Polymer Film Oriented by a Highly Aligned Carbon Nanotube Sheet

**Biegsame Filme:** Eine ausgerichtete Schicht von Kohlenstoffnanoröhren orientiert vernetzte flüssigkristalline Polymere durch einen einfachen Schmelzprozess (siehe Bild). Der entstehende Kompositfilm kann durch abwechselnde Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht gebogen und begradigt werden. Der Film zeigt außerdem exzellente mechanische und elektrische Eigenschaften.

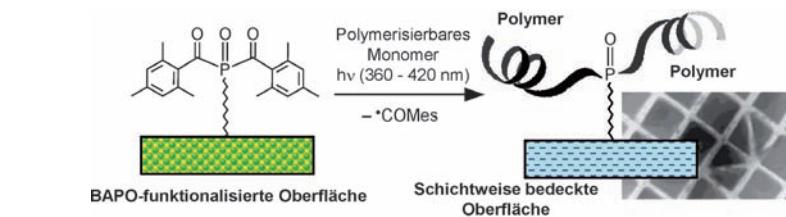


**VIP**

## Photoinitiatoren

A. Huber, A. Kuschel, T. Ott,  
G. Santiso-Quinones, D. Stein, J. Bräuer,  
R. Kissner, F. Krumeich, H. Schönberg,  
J. Levalois-Grützmacher,  
H. Grützmacher\* **4726–4730**

Phosphorous-Functionalized Bis(acyl)phosphane Oxides for Surface Modification



**Licht an!** Eine effiziente Methode zur Synthese von Phosphor-funktionalisierten Bis(acyl)phosphinoxiden (BAPOs) wurde entwickelt, die die Herstellung von photoaktiven Polymeren oder die Anbindung

dieser Photoinitiatoren an verschiedene Oberflächen ermöglicht. Bestrahlung in der Gegenwart polymerisierbarer Monomere führt zu einer schichtweise bedeckten Oberfläche.

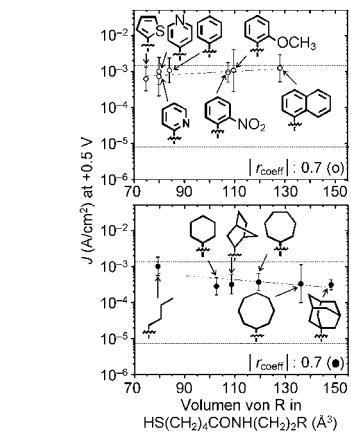
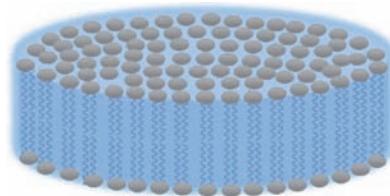
**VIP**

## Selbstorganisierte Monoschichten

H. J. Yoon, N. D. Shapiro, K. M. Park,  
M. M. Thuo, S. Soh,  
G. M. Whitesides\* **4736–4739**

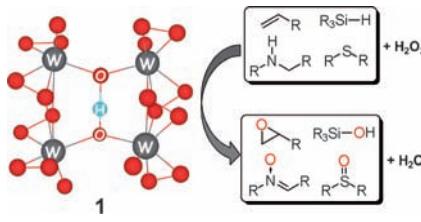
The Rate of Charge Tunneling through Self-Assembled Monolayers Is Insensitive to Many Functional Group Substitutions

**Lipodisq-Partikel** – Polymer-Lipid-Komplexe – wurden mit einer detergentienfreien Methode hergestellt. Dimyristoylphosphatidylcholin(DMPC)-haltige Lipodisq-Partikel zeichnen sich im Vergleich mit einer DMPC-Dispersion durch stärker geordnete Lipide aus. Die Styrol- und Maleinsäuregruppen des Polymers wechselwirken mit den lipiden DMPC-Ketten in der Doppelschicht und mit den lipiden Kopfgruppen in der Liposdisc-Peripherie (siehe Bild).



**Unempfindlich:** Eine Serie von Molekülen mit gleicher Kopfgruppe und Kohlenstoffkette, aber unterschiedlichen Endgruppen R wurde in Kontakt mit Typ Ag/S-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>R//Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EGaIn eingesetzt (siehe Bild), um die Geschwindigkeit des Ladungstransports durch Tunneln zu studieren. Ein Variieren zwischen aliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen R hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Tunnelgeschwindigkeit.

**Peroxo und Peroxid:** Die Reaktion von  $\{[\text{WO}(\text{O}_2)_2](\mu\text{-O})\}^{2-}$  mit 0.5 Äquivalenten  $\text{HNO}_3$  ergibt ein vierkerniges Peroxo-wolframat (**1**; siehe Bild), das eine drastisch erhöhte Aktivität in der Epoxidierung von Cyclooctenen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zeigt. Das Katalysesystem wurde auf die selektive Oxidation verschiedener Arten von Substraten mit 1.0–1.5 Äquivalenten  $\text{H}_2\text{O}_2$  angewendet.



## Homogene Katalyse

R. Ishimoto, K. Kamata,  
N. Mizuno\* **4740–4743**

A Highly Active Protonated Tetranuclear Peroxotungstate for Oxidation with Hydrogen Peroxide

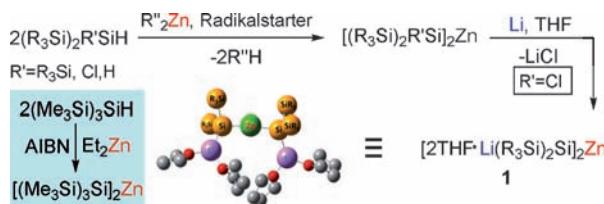


**Kein Druck:** Die Oxidation aromatischer C-H-Bindungen bei Raumtemperatur gelingt durch eine kupferkatalysierte „Oxygenase-artige“ Oxidation von Arenen und Heteroarenen in Gegenwart von Luft (siehe Schema). Die Reaktion umfasst einen Sauerstoffatomtransfer vom  $\text{O}_2$  der Luft auf das Substrat.

## Aerobe Oxidationen

Q. Liu, P. Wu, Y. Yang, Z. Zeng, J. Liu,  
H. Yi, A. Lei\* **4744–4748**

Room-Temperature Copper-Catalyzed Oxidation of Electron-Deficient Arenes and Heteroarenes Using Air



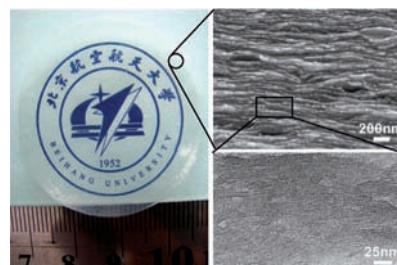
**Si-H-Bindungen** können durch Organozink- und Silylzinkverbindungen in Gegenwart von Spuren von Radikalstartern wie  $t\text{Bu}_2\text{Hg}$  oder AIBN aktiviert werden. Dabei entstehen in guten Ausbeuten Zinkiosilane (siehe Schema).

Werden Dihydridosilane eingesetzt, erhält man geminale Dizinkosilane. Auch Zinkio-verbrückte Disilyllithiumverbindungen mit drei (**1**) und vier Metall-Silicium-Bindungen wurden synthetisiert.

## Si-H-Aktivierung

R. Dobrovetsky, Y. Kratish, B. Tumanskii,  
M. Botoshansky, D. Bravo-Zhivotovskii,\*  
Y. Apelogg\* **4749–4753**

Radical Activation of Si–H Bonds by Organozinc and Silylzinc Reagents:  
Synthesis of Geminal Dizincosilanes and Zinciolithiosilanes



## Bioinspirierte Hydrogele

J. F. Wang, L. Lin, Q. F. Cheng,\*  
L. Jiang **4754–4758**

A Strong Bio-Inspired Layered PNIPAM–Clay Nanocomposite Hydrogel

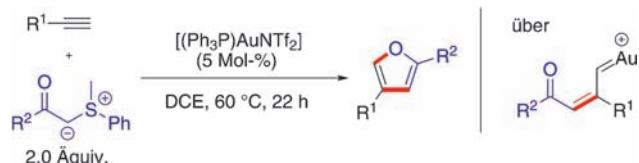
Ein schichtförmiges Nanokomposit-hydrogel, das an Perlmutt erinnert, wurde aus Poly(*N*-isopropylacrylamid) und Ton durch eine Kombination aus Selbstorganisation und photoinitiierter In-situ-Polymerisation hergestellt. Das schichtförmige Hydrogel zeigt exzellente mechanische Eigenschaften, die den Merkmalen biologischer weicher Gewebe gleichkommen (siehe Bild).

## Innentitelbild

## Gold-Katalyse

S. Kramer, T. Skrydstrup\* — 4759–4762

Gold-Catalyzed Carbene Transfer to Alkynes: Access to 2,4-Disubstituted Furans



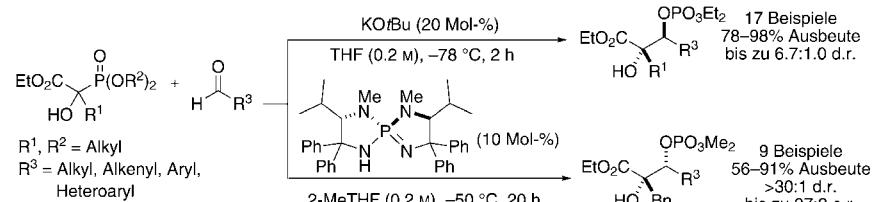
**Ringschluss mit Gold:** Die erste Gold-katalysierte intermolekulare Addition von Kohlenstoff-Yliden an terminale Alkine wird beschrieben (siehe Schema; DCE = Dichlorethan, Tf = Trifluormethansulfo-

nyl). Anschließendes intramolekulares Abfangen des erzeugten Goldcarbens vervollständigt eine formale [3+2]-Cycloaddition in einer neuartigen Synthese von 2,4-disubstituierten Furanen.

## Direkte Aldolreaktion

M. T. Corbett, D. Uraguchi, T. Ooi,\*  
J. S. Johnson\* — 4763–4767

Base-Catalyzed Direct Aldolization of  $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -Hydroxy Trialkyl Phosphonoacetates



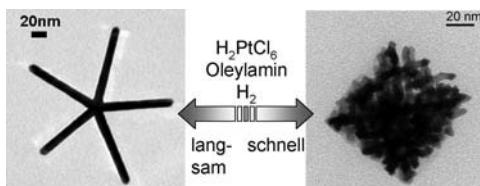
**Phosphor auf Wanderschaft:** Die katalytische direkte Aldoladdition von  $\alpha$ -Hydroxytrialkylphosphonacetaten an Aldehyde liefert  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -phosphonyloxyester (siehe Schema). Das vollständig substituierte Glycolatenolat-Intermediat wird

in situ unter milden Bedingungen durch eine [1,2]-Phosphonat-Phosphat-Umlagerung erzeugt. Chirale Iminophosphoran-Katalysatoren sorgen für hohe Enantio- und Diastereoselektivitäten.

## Nanostrukturen

L.-M. Lacroix,\* C. Gatel, R. Arenal,  
C. Garcia, S. Lachaize, T. Blon,  
B. Warot-Fonrose, E. Snoeck, B. Chaudret,  
G. Viau — 4768–4772

Tuning Complex Shapes in Platinum Nanoparticles: From Cubic Dendrites to Fivefold Stars



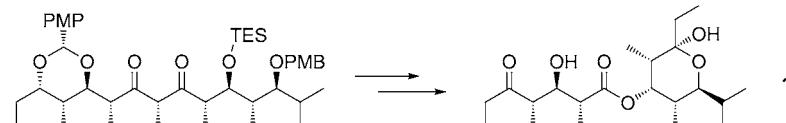
**Formen à la carte:** Quasi-einkristalline Pt-Nanopartikel mit charakteristischen Morphologien – kubische Dendrite, planare Tripoden, fünfstrahlige Sterne – wurden in hohen Ausbeuten synthetisiert. Die selek-

tive Bildung der Strukturen wurde durch Feinabstimmung der Wachstumskinetiken unter einer Diwasserstoff-atmosphäre erreicht.

## Biomimetische Synthese

R. H. Currie,  
J. M. Goodman\* — 4773–4775

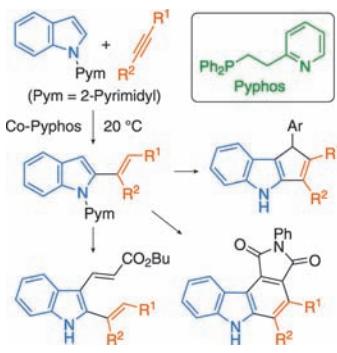
In Silico Inspired Total Synthesis of (−)-Dolabriferol



**Retro ist angesagt:** Die durch Diaza-bicyclo[4.1.0]hept-5-en-2-yl-induzierte Retro-Claisen-Umlagerung einer linearen Vorstufe dient als Schlüsselschritt in der Bildung des

gehinderten Esters des Polypropionats Dolabriferol (**1**). Von der Umlagerung wird vermutet, dass sie die biosynthetischen Bildung von **1** nachahmt.

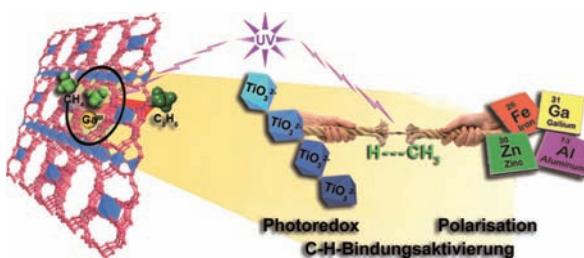
**Die direkte Alkenylierung** der C2-Position von Indolen, die eine leicht zu entfernende N-Pyrimidylgruppe tragen, mit Alkinen gelang mithilfe eines Cobalt-Katalysators mit zweizähnigem Phosphin-Pyridin-Liganden. Die Reaktion hat einen breiten Substratbereich und ist effizient und stereoselektiv bei Raumtemperatur. Die alkenyierte Indole sind gute Ausgangsverbindungen für weitere Transformationen (einige Produkte sind im Schema gezeigt).



## C-H-Funktionalisierung

Z. Ding, N. Yoshikai\* — 4776–4779

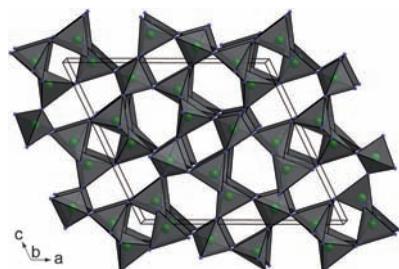
Mild and Efficient C2-Alkenylation of Indoles with Alkynes Catalyzed by a Cobalt Complex



**Methanspaltung:** Ein  $\text{Ga}^{3+}$ -modifiziertes mikroporöses Titanosilikat (ETS-10) zeigt eine exzellente Photoaktivität in der Spaltung der C-H-Bindung von Methan bei Raumtemperatur. Die Aktivität wird dem

Zusammenspiel aus Gallium-induzierter Polarisation der C-H-Bindung und einem Titanoxid-basierten Photoredoxprozess zugeschrieben.

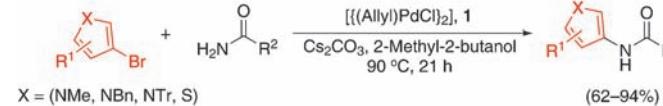
**Neustrukturierung:** Eine ungewöhnliche Tetraeder-Gerüststruktur wurde in einem neuartigen Hochdruckpolymorphen des Phosphoroxonitrids PON durch Umsetzung eines Einkomponenten-Vorläufers bei 12 GPa und 1250 °C entdeckt. Es ist das erste PON-Polymer, das nicht in einem von  $\text{SiO}_2$  bekannten Strukturtyp kristallisiert.



## C-H-Bindungsaktivierung

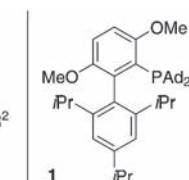
L. Li, Y. Y. Cai, G. D. Li, X. Y. Mu, K. X. Wang, J.-S. Chen\* — 4780–4784

Synergistic Effect on the Photoactivation of the Methane C–H Bond over  $\text{Ga}^{3+}$ -Modified ETS-10



**Reich und anspruchsvoll:** Die erste Palladium-katalysierte Amidierung von fünfgliedrigen heterocyclischen Bromiden mit mehreren Heteroatomen wurde mit dem Katalysatorsystem  $\text{Pd}/\mathbf{1}$  erzielt (siehe Schema). N-arylierte Imidazole, Pyrazole, Thiazole, Pyrrole und Thiophene wurden

in mittleren bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert. Experimentelle Ergebnisse und DFT-Rechnungen besagen, dass ein elektronenreicher und sterisch anspruchsvoller Biarylphosphinanligand nötig ist, um diese schwierigen Reaktionen ablaufen zu lassen.



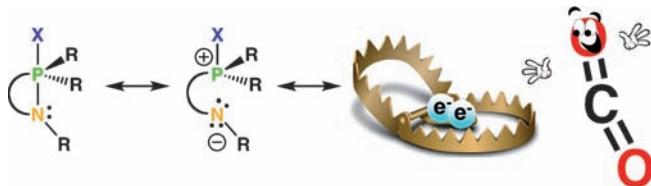
## Kreuzkupplungen

M. Su, S. L. Buchwald\* — 4788–4791

A Bulky Biaryl Phosphine Ligand Allows for Palladium-Catalyzed Amidation of Five-Membered Heterocycles as Electrophiles

## CO<sub>2</sub>-Einfang

L. J. Hounjet, C. B. Caputo,  
D. W. Stephan\* 4792–4795



- Phosphorus as a Lewis Acid: CO<sub>2</sub> Sequestration with Amidophosphoranes

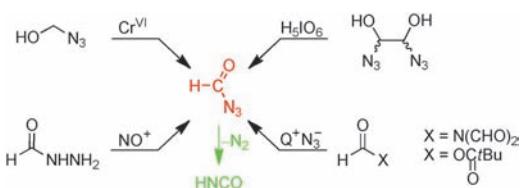
**In der Falle:** Verbindungen wurden hergestellt, die sowohl saure als auch basische P,N-Funktionalitäten enthalten. Darunter sind zwei Amidophosphorane mit hoch reaktiven P-N-Bindungen in einem viergliedrigen Ring, die unter Freisetzung

der Ringspannung schnell mit CO<sub>2</sub> reagieren. Die Verbindungen verdeutlichen den Nutzen von Phosphorzentren als Lewis-Säuren zur Aktivierung kleiner Moleküle.

## Acylazide

K. Banert,\* C. Berndt, M. Hagedorn,  
H. Liu, T. Anacker, J. Friedrich,\*  
G. Rauhut\* 4796–4800

- Experimentelle und theoretische Untersuchungen der Synthesen, spektroskopischen Daten und Reaktionen des Formylazids



**Klein, aber oho!** Bisher haben spektroskopische Belege und jegliche andere Hinweise für die Existenz von Formylazid (HC(O)N<sub>3</sub>) gefehlt. Obwohl dieses bei weitem schneller als homologe Acylazide

molekularen Stickstoff abspaltet, kann Formylazid nun über vier verschiedene Methoden erstmals hergestellt werden (siehe Schema).

DOI: 10.1002/ange.201202207

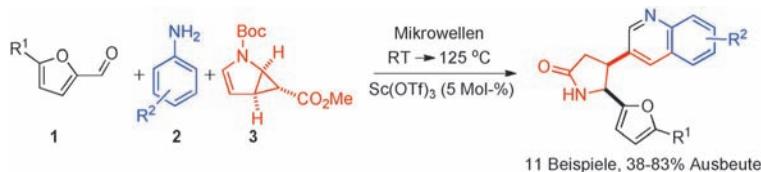
## Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

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 Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Quecksilberhaltige Diuretika waren vor 50 Jahren noch „Mittel der Wahl“, wie der Aufsatz „Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der quecksilberfreien Diuretica“ verrät. Darin beschreiben Forscher der Firma CIBA (die Fusion mit Geigy fand erst 1970 statt, und Ciba-Geigy ging 1996 in Novartis auf) Alternativen wie Chlorthiazid, die die quecksilberhaltigen Wirkstoffe längst ver-

drängt haben und heute noch verwendet werden. Ferrocen ist der Schwerpunkt des Aufsatzes von Klaus Plesske mit dem Titel „Ringsubstitutionen und Folgereaktionen an Aromaten- $\pi$ -Komplexen“. Passend zu diesem Thema wird in der *Angewandten Chemie* demnächst der Essay „60 Jahre (und mehr) Ferrocen: Die Entdeckung und Wiederentdeckung der Sandwichkomplexe“ erscheinen,

verfasst von Helmut Werner – wie Plesske ein Schüler E. O. Fischers. Hans Bock, der über einen Zeitraum von mehr als 40 Jahren als Autor in der *Angewandten Chemie* vertreten war, veröffentlichte vor 50 Jahren seine beiden ersten (von mehr als 100) Zuschriften in der Zeitschrift: „Über Dimethylaminazid, und „Über ein Phosphazin-azid“.



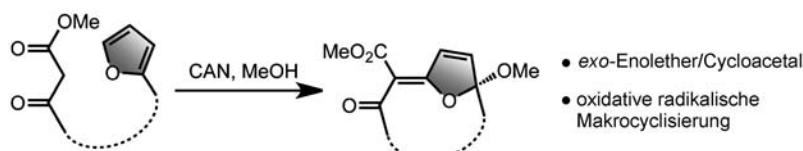
**Ménage à trois:** In einer Dreikomponentenreaktion lassen sich Furancarbaldehyde **1**, Aniline **2** und das monocyclopropanierte Pyrrol **3** hoch stereoselektiv zu *cis*-4,5-disubstituierten Pyrrolidinonen umsetzen (siehe Schema; Boc = *tert*-Butoxycarbonyl), die Leitstrukturen für pharmazeutisch wichtige Verbindungen sind. Sie sind von großer Bedeutung z.B. als Inhibitoren einer Dehydrogenase im Zusammenhang mit der Behandlung von Osteoporose sowie des Transkriptionsfaktors HOXA13.

zeutisch wichtige Verbindungen sind. Sie sind von großer Bedeutung z.B. als Inhibitoren einer Dehydrogenase im Zusammenhang mit der Behandlung von Osteoporose sowie des Transkriptionsfaktors HOXA13.

## Dreikomponentenreaktionen

S. Roy, O. Reiser\* ————— 4801–4804

Katalytische Mehrkomponentenreaktionen zur stereoselektiven Synthese von *cis*-4,5-disubstituierten Pyrrolidinonen und Tetrahydro-3*H*-pyrrolo[3,2-*c*]chinolinen



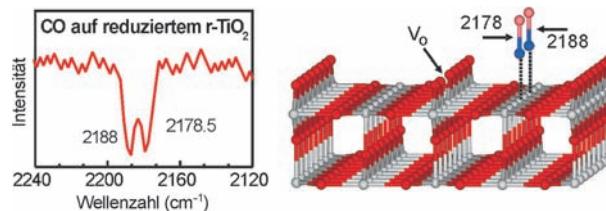
**Cer ammoniumnitrat** (CAN) ermöglicht die oxidative radikalische Cyclisierung von furanoiden  $\beta$ -Ketoestern zu Makrocyclen verschiedener Ringgrößen. Die Reaktion

toleriert Olefine und Alkine, Oxygenierung sowie Stickstoff- und Sauerstoffheterocyclen.

## Synthesemethoden

K. C. Nicolaou,\* C. R. H. Hale, C. Ebner, C. Nilewski, C. F. Ahles, D. Rhoades ————— 4805–4809

Synthese von Makroheterocyclen durch intramolekulare oxidative Kupplung von furanoiden  $\beta$ -Ketoestern



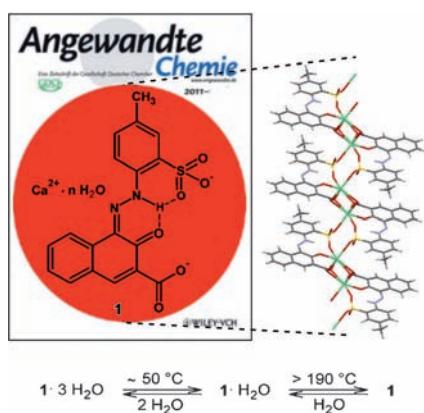
**Chemie der Fehlstellen:** Die Fehlstellenkonzentration der Rutil(r)-TiO<sub>2</sub>-Oberflächen von sowohl Einkristallen als auch Pulverpartikeln wurden mit UHV-FTIR-Spektroskopie unter Verwendung von CO

als Sondenmolekül bestimmt (siehe Bild). Mithilfe dieses neuartigen Ansatzes konnte der Reaktionsmechanismus der reduktiven Kupplung von Formaldehyd zu Ethylen aufgeklärt werden.

## Oberflächenchemie

M. Xu, H. Noei, K. Fink, M. Muhler, Y. Wang,\* C. Wöll\* ————— 4810–4813

Anwendung des oberflächenwissenschaftlichen Ansatzes auf Reaktionen an Oxidpulvern: die Bedeutung der IR-Spektroskopie



**Ein Rot trägt die Nachrichten um die Welt:** Weltweit werden die meisten Zeitungen und Zeitschriften (auch die *Angewandte Chemie*) mit Pigment Red 57:1 gedruckt. Die Kristallstrukturen der unterschiedlichen Hydratstufen dieses Pigments konnten jetzt durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt werden.

## Organische Pigmente

S. L. Bekö, S. M. Hammer, M. U. Schmidt\* ————— 4814–4818

Kristallstrukturen der Hydratstufen von Pigment Red 57:1



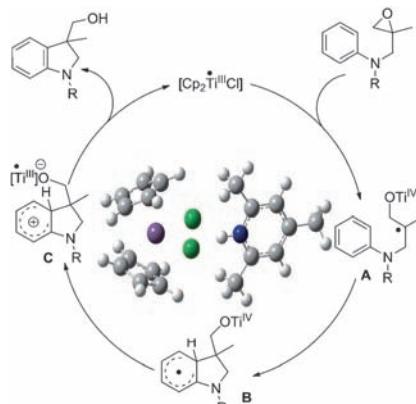
## Innen-Rücktitelbild

## Radikalchemie

A. Gansäuer,\* M. Behlendorf,  
D. von Laufenberg, A. Fleckhaus, C. Kube,  
D. V. Sadasivam,  
R. A. Flowers, II\* ————— 4819–4823

█ Katalytische, atomökonomische  
radikalische Arylierung von Epoxiden

**Katalyse in Ein-Elektronen-Schritten** mit intermediär gebildeten Radikalen ist essenziell für eine atomökonomische Arylierung von Epoxiden, wobei ein Protonen gekoppelter Elektronentransfer als Schlüsselschritt wirkt. Eine Stabilisierung des Katalysators ist notwendig bei geringer Katalysatorbeladung, wie mithilfe von kinetischen Reaktionsfortschrittsanalysen, Cyclovoltammetrie und Rechnungen belegt wurde.



## Stromlose Abscheideverfahren

N. Kränzlin, S. Ellenbroek,  
D. Durán-Martín,  
M. Niederberger\* ————— 4824–4827



█ Flüssigphasenabscheidung freistehender Kupferfolien und Kupferdünnfilme auf ein Substrat und deren Strukturierung zu Leiterbahnmustern

## Titelbild

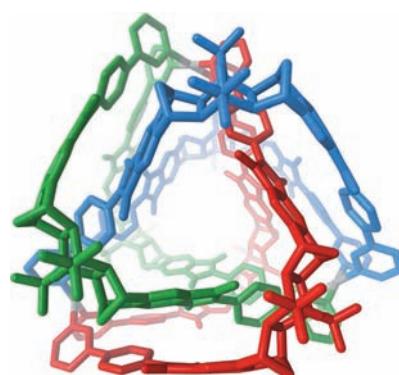
**Metallfolien:** Eine einfache stromlose Flüssigphasenabscheidung ermöglicht die Herstellung von freistehenden Kupferfolien und Kupferdünnfilmen auf Polymersubstraten. Letztere können in wenigen Schritten in Leiterbahnmustern für elektronische Anwendungen strukturiert werden (siehe Bild).

## Knotenstrukturen

D. M. Engelhard, S. Freye, K. Grohe,  
M. John, G. H. Clever\* ————— 4828–4832

█ NMR-spektroskopische Strukturaufklärung eines verflochtenen Koordinationskäfigs mit der Form eines doppelten Kleeblattknotens

**Ein selbstbindender Knoten!** Die Verschlingung von sechs Liganden koordiniert an drei Pd<sup>II</sup>-Ionen resultiert in der quantitativen Bildung eines Walnuss-förmigen supramolekularen Käfigs. Jede der zwei Hemisphären ähnelt einem Kleeblattknoten. Die Struktur in Lösung wurde mithilfe von <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-Experimenten aufgeklärt und unter mehreren möglichen berechneten Modellen auf der Grundlage von topologischen Analysen und der Verkapselung von chiralen Camphersulfonat-Ionen identifiziert.



█ 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).

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

# 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 Schwesternzeitschriften der Angewandten** — 4592–4594

**Vorschau** —————— 4834

## Angewandte Berichtigung

In dieser Zuschrift wurde eine irreführende Interpretation der mit niedriger Auflösung erhaltenen ESI-MS-Daten geliefert. Die Textpassage auf Seite 11650 um Abbildung 1 herum sollte daher ersetzt werden durch:

„An ESI-MS analysis at low resolution (in the positive mode) for a 1:1 mixture of benzamide **1** and  $\text{AuCl}_3$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  at room temperature (immediately after mixing) showed intensive peaks at  $m/z$  548 and 550 (Figure 1), which may be attributed to the divinylgold species **9** and its  $^{37}\text{Cl}$  derivative, respectively.

**Figure 1.** Divinylgold species **9** suggested but not confirmed by low resolution ESI-MS. In the negative ESI-MS mode at low resolution, the cluster peaks observed at  $m/z$  460 and 462 were attributed to **A** ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{AuCl}_3\text{NO}$ , exact mass 459.93) and its  $^{37}\text{Cl}$  derivative. Both data sets also suggested the formation of the mono- and divinylgold species.“

In den Hintergrundinformationen, Seite 17, müssen in den Strukturvorschlägen für die Signale bei  $m/z$  461 und 463 (unteres Spektrum) Wasserstoffatome statt der Deuteriumatome erscheinen. Aufgrund der Tatsache, dass der Bezugspeak für  $\text{AuCl}_4^-$  ( $m/z$  336.8) bei  $m/z$  337.9 beobachtet wurde, sind ferner die  $m/z$ -Werte 461 und 463 durch 460 bzw. 462 zu ersetzen; analog ist der Peak bei  $m/z$  502.0 für **A**( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) als  $m/z$  501.0 zu werten. Außerdem sollte die Zuordnung von **Au-1** zu dem Signal bei  $m/z$  520 gegen „unknown structure“ ausgetauscht werden.

Die ESI-MS-Daten wurden von Proben in  $\text{CD}_3\text{CN}$  aufgenommen, wie sie auch für die NMR-Analyse verwendet wurden. Die ESI-MS-Analysen erfolgten binnen 10 min nach der Probenbereitung. Vor der Injektion wurde der Sprühkopf allerdings gründlich mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  gespült, sodass ein Vermischen der Proben mit  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Rückständen nicht ausgeschlossen werden kann. Fehler der Zahlenwerte in den ESI-MS-Analysen (wie für den Bezugspeak für  $\text{AuCl}_4^-$  vermerkt) sind auf die niedrige Auflösung und eine fehlerhafte Kalibrierung zurückzuführen.

Characterization of Vinylgold  
Intermediates: Gold-Mediated  
Cyclization of Acetylenic Amides

O. A. Egorova, H. Seo, Y. Kim, D. Moon,  
Y. M. Rhee, K. H. Ahn\* — 11648–11652

*Angew. Chem.* 2011, 123

DOI: 10.1002/ange.201106132