

ServiceTop-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

12096 – 12099

Autoren-Profile

„Ich begutachte wissenschaftliche Arbeiten gerne, weil das der einzige Weg ist, wie das wissenschaftliche Publizieren weiter funktioniert.

Das größte Problem, dem Wissenschaftler gegenüberstehen, sind Ablenkungen von außerhalb der Wissenschaft.“

Dies und mehr von und über Shu-Li You finden Sie auf Seite 12100.

Shu-Li You _____ 12100

Nachrichten

F. Kraus



H. W. Roesky



P. Couvreur



J. S. Figueroa

Wöhler-Nachwuchspreis:

F. Kraus _____ 12101

Heinrich-Roessler-Preis:

H. W. Roesky _____ 12101

Médaille de l'innovation du CNRS:

P. Couvreur _____ 12101

Presidential Early Career Award:

J. S. Figueroa _____ 12101

Nachrufe

Horst Prinzbach, Emeritus am Institut für Organische Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, verstarb am 18. September 2012 überraschend nach kurzer, schwerer Krankheit im Alter von 81 Jahren. Die Chemikergemeinschaft verliert mit ihm einen die zweite Hälfte des 20. Jahrhunderts prägenden Organiker.

Horst Prinzbach (1931–2012)

W.-D. Fessner* _____ 12102 – 12103

Bücher

Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts

Michel Che, Jacques C. Védrine

rezensiert von R. A. Schoonheydt _____ 12104

Diffusion in Nanoporous Materials

Jörg Kärger, Douglas M. Ruthven,
Doros N. Theodorou

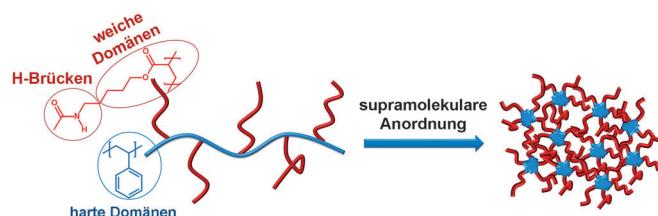
rezensiert von H. Koller _____ 12105

Highlights

Supramolekulare Materialien

R. Hoogenboom* 12108–12110

Harte, autonom selbstheilende, supramolekulare Materialien – ein Widerspruch in sich?



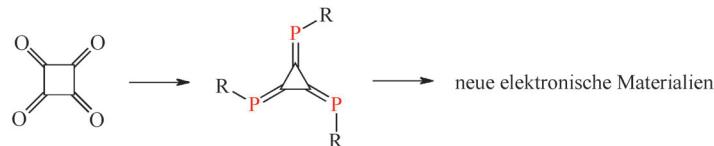
Das Unerreichbare erreichen: Harte supramolekulare Materialien mit autonomer Selbstheilung galten wegen der Mobilität, die zur Wiederherstellung der supramolekularen Wechselwirkungen nach einer Ruptur notwendig ist, lange als unerreichbar. Inzwischen wurden jedoch harte

thermoplastische Elastomere beschrieben, die diese Bedingungen erfüllen. Das Bild zeigt ein Triblock-Copolymer mit weichen supramolekularen „selbstheilenden“ und harten strukturgebenden Domänen.

Heteroradialene

H. Hopf* 12111–12113

Heteroradialene – attraktive neue Mitspieler



Strahlende Zukunft: Die Erkenntnis, dass eine Mischung von Squarainderivaten die Quanteneffizienz von organischen Solarzellen im sichtbaren und Nah-IR-Bereich deutlich verbessert, und die Synthese des

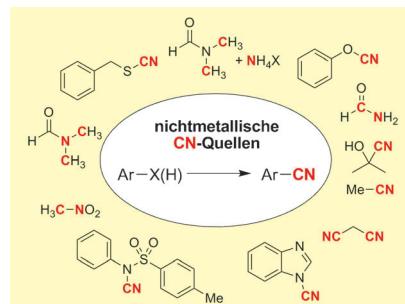
ersten Phosphoradialens dienen hier als Aufhänger für einen kurzen Überblick über Oxokohlenstoffe und damit verwandte heteroorganische Verbindungen.

Kurzaufsätze

CN-Quellen

J. Kim, H. J. Kim,
S. Chang* 12114–12125

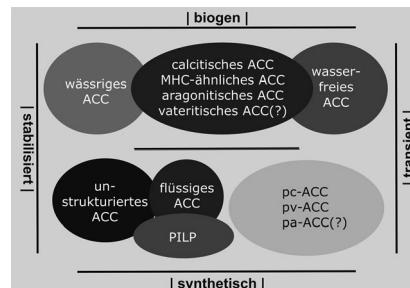
Synthese aromatischer Nitrile mithilfe nichtmetallischer CN-Quellen



Einführung von CN: Als Alternative für Metallcyanide wurde in letzter Zeit eine Reihe nichtmetallischer CN-Vorstufen entwickelt, die bei der katalytischen Cyanierung von Arylhalogeniden eingesetzt werden. Dieser Kurzaufsatz befasst sich mit der Entwicklung solcher organischen CN-Vorstufen und deren Anwendung für die Cyanierung von Arylhalogeniden, Boronaten, Boronsäuren, Arenkarbonsäuren und (Hetero)arenen.

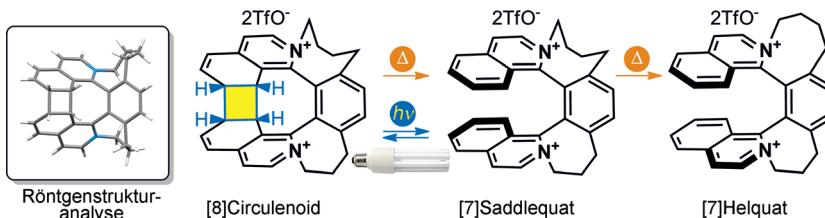
Aufsätze

Formlose Vielfalt: Dieser Aufsatz fasst den Kenntnisstand über die Polyamorphie von Calciumcarbonat sowie über die Rolle von amorphem Calciumcarbonat bei der Biomineralisation zusammen. Die Be- trachtung von amorphem Calciumcarbonat unter Berücksichtigung der physikalischen Aspekte der Polyamorphie hilft zu verstehen, wie unterschiedliche Polymorphe aus ihren Vorstufen entstehen. Dies ist von großer Bedeutung für das Ver- ständnis der Biomineralisation.

**Polyamorphie in Biomineralien**

J. H. E. Cartwright,* A. G. Checa,
J. D. Gale, D. Gebauer,*
C. I. Sainz-Díaz **12126–12137**

Die Polyamorphie von Calciumcarbonat und ihre Bedeutung für die Biomineralisation: Wie viele amorphe Calciumcarbonat-Phasen gibt es?



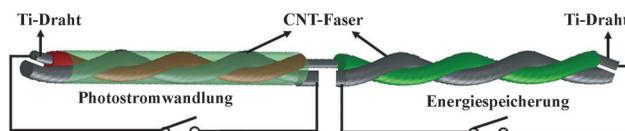
Zwei Pluspunkte: Durch bloßes Erhitzen wird eine Circulen-artige Spezies in ihr helikales Gegenstück überführt (siehe Schema). Die Synthese des chiralen [8]Circulenoid-Dikations mit einer [6+6]-

Photocycloaddition als Schlüsselschritt ist nach nur fünf Stufen abgeschlossen und erfordert keine chromatographische Aufreinigung.

Zuschriften**Chirale Circulenoide**

L. Severa, M. Ončák, D. Koval, R. Pohl,
D. Šaman, I. Císařová,
P. E. Reyes-Gutiérrez, P. Sázelová,
V. Kašička, F. Teplý,*
P. Slavíček* **12138–12142**

A Chiral Dicationic [8]Circulenoid:
Photochemical Origin and Facile Thermal
Conversion into a Helicene Congener



Fasern aus Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) wurden um einen mehrere Zentimeter langen TiO_2 -Nanodraht gewunden. Durch Behandeln der Draht-Enden mit einem lichtempfindlichen Farbstoff bzw. einem Elektrolyten lassen sich

Bereiche für die Photostromwandlung und Energiespeicherung in ein und derselben Funktionseinheit erzeugen (siehe Schema). Der Draht zeigt eine hohe Photostromwandlung und Speicher-effizienz von 1.5 %.

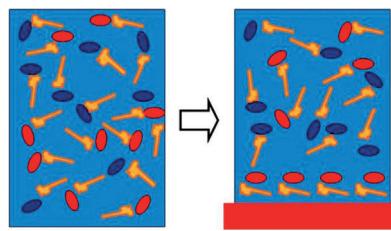
Nanodrähte

T. Chen, L. Qiu, Z. Yang, Z. Cai, J. Ren,
H. Li, H. Lin, X. Sun,
H. Peng* **12143–12146**

An Integrated „Energy Wire“ for both
Photoelectric Conversion and Energy
Storage



Gründlich sortiert: Ein Racemat wird *in situ* über diastereo-selektive Adsorption auf einer achiralen Oberfläche getrennt. Der Prozess beruht auf einer oberflächenvermittelten Komplexbildung in Lösung (siehe Bild; gelb: enantiomerenreine Spaltungsagentien, Ellipsen: Enantiomere des zu spaltenden Racemats).

**Racematspaltung**

H. Xu, W. J. Saletra, P. Iavicoli,
B. Van Averbeke, E. Ghysens, K. S. Mali,
A. P. H. J. Schenning, D. Beljonne,
R. Lazzaroni,* D. B. Amabilino,*
S. De Feyter* **12147–12151**

Pasteurian Segregation on a Surface
In Situ at the Molecular Level



Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte Fest-Symposium

Dienstag, den 12. März 2013

Henry-Ford-Bau / FU Berlin*

Redner



Carolyn R.
Bertozzi



François
Diederich



Alois
Fürstner



Roald Hoffmann
(Nobelpreis 1981)



Susumu
Kitagawa



Jean-Marie Lehn
(Nobelpreis 1987)



E.W. „Bert“
Meijer



Frank
Schirrmacher
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert
Schlögl



George M.
Whitesides



Ahmed Zewail
(Nobelpreis 1999)

Weitere Informationen:



angewandte.org/symposium

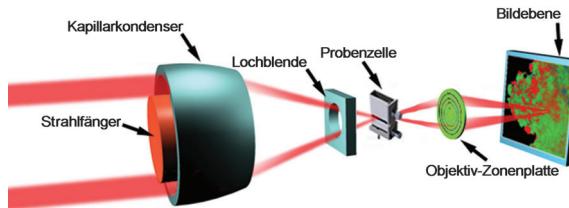


* Die Chemiedozententagung 2013
findet am 11. und 13. März 2013 an
gleicher Stelle statt.



WILEY-VCH

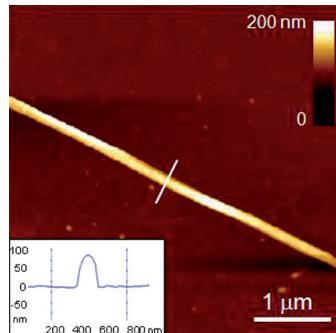
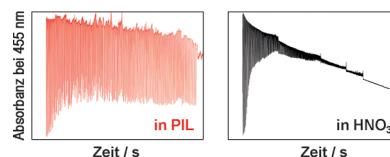
GDCh
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



Genau hingeschaut: In-situ-Tomographie unter Verwendung harter Röntgenstrahlen wurde als Methode entwickelt (siehe Bild), um bei erhöhten Temperaturen und Drücken einzelne Eisen-basierte Fischer-Tropsch-Katalysatorpartikel für die Olefin-

produktion zu untersuchen. Die 3D- und 2D-Tomogramme mit einer Auflösung von 30 nm zeigen Heterogenitäten in der Porenstruktur und der chemischen Zusammensetzung des Katalysatorpartikels von ungefähr 20 µm.

Über die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ) in einer hydratisierten protischen ionischen Flüssigkeit (PIL) wird berichtet. Die oszillierende BZ-Reaktion findet in bestimmten hydratisierten PILs ohne Zugabe einer starken Säure wie HNO_3 statt (siehe rotes Oszillationsprofil). Des Weiteren kann eine lang anhaltende Oszillation realisiert werden, wenn die Konzentrationen der einzelnen Komponenten des BZ-Mediums optimiert werden.

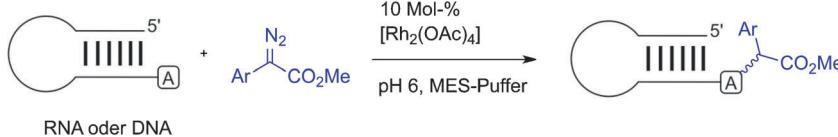


Schwer auf Draht: Eine Templa-synthese in Al_2O_3 liefert Nanodrähte eines alkylierten einkernigen Fe^{III} -Spincrossover-Komplexes. Die Drähte (80–100 nm Durchmesser) können durch Auflösen des Templa-ts mit Säure isoliert werden, ohne dass sich das Produkt zersetzt. Die elektronische Charakterisierung einzelner Drähte gelingt durch gekoppelte Raman-Spektroskopie/AFM (siehe Bild).

Heterogene Katalyse

I. D. Gonzalez-Jimenez, K. Cats,
T. Davidian, M. Ruitenbeek, F. Meirer,
Y. Liu, J. Nelson, J. C. Andrews, P. Pianetta,
F. M. F. de Groot,
B. M. Weckhuysen* — 12152–12156

Hard X-ray Nanotomography of Catalytic Solids at Work



Rhodiumcarbenoide, die aus Diazoverbindungen erzeugt wurden, können eine Vielfalt von Nucleinsäuren in wässrigem Puffer durch N-H-Insertion katalytisch alkylieren (siehe Schema; MES = 2-(*N*-

Morpholino)ethansulfonsäure). Die Reaktion läuft spezifisch an ungepaarten Basen ab, wie sie in Einzelsträngen, Turn-Regionen und Überhängen vorliegen; Doppelstränge werden nicht angegriffen.

Nicht-Gleichgewichtsprozesse

T. Ueki, M. Watanabe,
R. Yoshida* — 12157–12160

Belousov–Zhabotinsky Reaction in Protic Ionic Liquids



Nanostrukturen

P. N. Martinho, T. Lemma, B. Gildea,
G. Picardi, H. Müller-Bunz, R. J. Forster,
T. E. Keyes,* G. Redmond,*
G. G. Morgan* — 12161–12165

Template Assembly of Spin Crossover One-Dimensional Nanowires



Synthesemethoden

K. Tishinov, K. Schmidt, D. Häussinger,
D. G. Gillingham* — 12166–12170

Structure-Selective Catalytic Alkylation of DNA and RNA



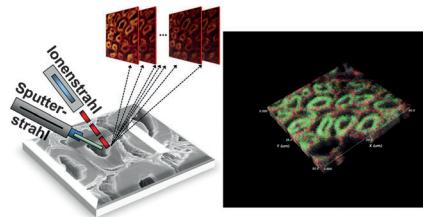
Chemische 3D-Bildgebung

S. Jung, M. Foston, U. C. Kalluri,
G. A. Tuskan,
A. J. Ragauskas* — **12171–12174**



3D Chemical Image using TOF-SIMS
Revealing the Biopolymer Component
Spatial and Lateral Distributions in
Biomass

Ein Blick in das Innere: 3D-Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS) im Doppelstrahlmodus ermöglicht die Detektion der charakteristischen Biopolymere an der Oberfläche von Pflanzenzellwänden und in darunterliegenden Schichten. Die laterale und vertikale Verteilung der Hauptbestandteile kann kartiert werden, und die Architektur der Pflanzenzellwand lässt sich so auf der Submikrometerskala visualisieren (siehe Bild: grün Cellulose, rot Lignin).

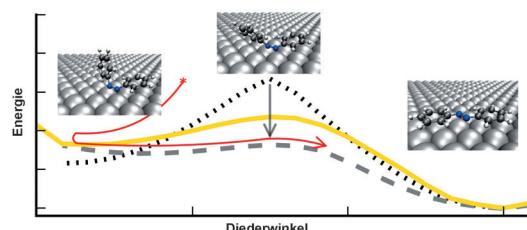


Molekulare Schalter

R. J. Maurer, K. Reuter* — **12175–12177**



Bistability Loss as a Key Feature in
Azobenzene (Non-)Switching on Metal
Surfaces



Als prototypischer molekularer Schalter wurde auf Münzmetallen adsorbiertes Azobenzol untersucht. Zu einem Verlust an Schaltfähigkeit kommt es nicht nur durch Löschung angeregter Zustände, sondern auch infolge geänderter energie-

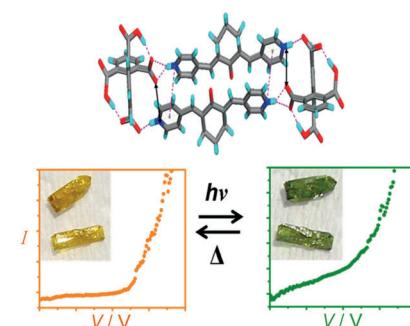
tischer Verhältnisse im Grundzustand (siehe Diagramm; schwarz: Gasphase, grau: Ag(111), gelb: Au(111)). Elektronenziehende Coadsorbate könnten die Schaltfunktion wiederherstellen.

Ladungstransfer-Wechselwirkungen

S. Roy, S. P. Mondal, S. K. Ray,
K. Biradha* — **12178–12181**



A Photoswitchable and Photoluminescent Organic Semiconductor Based On Cation- π and Carboxylate-Pyridinium Interactions: A Supramolecular Approach



Mehr als die Summe der Teile: Ein supramolekulares Material kann sich in seinen Eigenschaften deutlich von den Konstituenten unterscheiden. Zwei weder leitfähige noch photochrome oder lumineszierende organische Komponenten bilden durch Selbstorganisation über Kation- π -, π - π - und Carboxylat-Pyridinium-Wechselwirkungen einen organischen Halbleiter mit beachtlicher Ladungsträgerbeweglichkeit, Photochromie und Photolumineszenz.

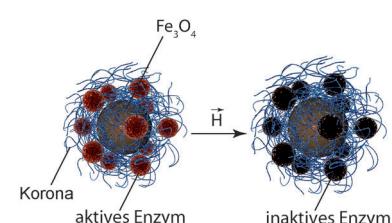
Magnetische Nanopartikel

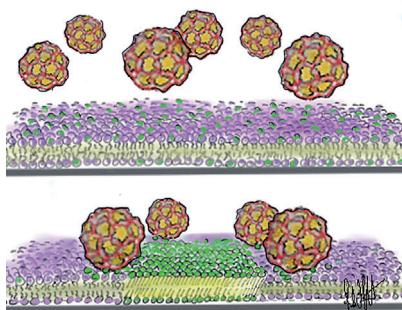
N. L. Klyachko, M. Sokolsky-Papkov,
N. Pothayee, M. V. Efremova, D. A. Gulin,
N. Pothayee, A. A. Kuznetsov,
A. G. Majouga, J. S. Riffle, Y. I. Golovin,
A. V. Kabanov* — **12182–12185**



Changing the Enzyme Reaction Rate in Magnetic Nanosuspensions by a Non-Heating Magnetic Field

Desaktiviert und deformiert werden Enzyme, die auf magnetischen Nanopartikeln (MNPs) immobilisiert sind, beim Anlegen von magnetischen Feldern. Diese Veränderungen resultieren aus der erneuten Ausrichtung der MNPs im AC-Magnetfeld, die mit den MNPs verknüpfte Polymerketten unter Belastung setzt. Für immobilisierte Enzymmoleküle auf einem MNP-Aggregat ergeben sich dadurch Deformationen und irreversible (oder lange anhaltende) Konformationsänderungen.





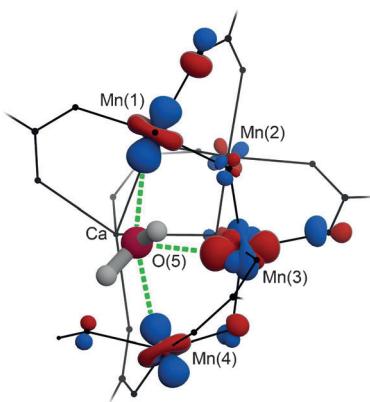
Ziemlich klebrig: Die domänenabhängige Erkennung des Glycosphingolipids Galactosylceramid (GalCer) durch Noroviren ähnelnde Partikel (siehe Bild; rot/gelb) wird mithilfe von Lipiddoppel-schichten (violett) auf einem Träger als Modellmembranen gezeigt. Bei optimaler Ligandenpräsentation ist die Bindung an GalCer deutlich stärker. Dies trifft auf die Kanten der Glycosphingolipid-angereicherten Domänen (grün) zu; fehlen diese Domänen, wird das Binden unterdrückt.

Virusbindung

M. Bally,* G. E. Rydell, R. Zahn, W. Nasir, C. Eggeling, M. E. Breimer, L. Svensson, F. Höök, G. Larson* — **12186–12190**



Norovirus GII.4 Virus-like Particles Recognize Galactosylceramides in Domains of Planar Supported Lipid Bilayers



Ausbalanciert: Nach DFT-Rechnungen sind die Strukturen des wasseroxidierenden Komplexes in zwei aktuellen Einkristalluntersuchungen am Photosystem II bei Auflösungen von 2.9 bzw. 1.9 Å durch einen Einprotonentransfer verknüpfte Tautomere. Das anomale Sauerstoffatom, O(5), das in der 1.9-Å-Struktur schwach an vier Metallzentren gebunden ist (siehe Bild), wurde als zwischen den Jahn-Teller-Achsen von Mn(1), Mn(3) und Mn(4) ausbalanciertes Substratwasser identifiziert.

Struktur von Photosystem II

P. Gatt, S. Petrie, R. Stranger,* R. J. Pace* — **12191–12194**



Rationalizing the 1.9 Å Crystal Structure of Photosystem II—A Remarkable Jahn–Teller Balancing Act Induced by a Single Proton Transfer



Unter Verschluss: Die Photosubstitution eines CO-Liganden durch ein Alkin auf einem zweikernigen Ru-Carbonyl-Komplex in einem selbstorganisierten Käfig verläuft ohne Spaltung der photolabilen Ru-Ru-Bindung. Der resultierende Ru-Alkin-π-

Komplex ist ein Reaktionsintermediat, das im Käfig stabilisiert wird. Außerhalb des Käfigs kann der π-Komplex durch intramolekulare CO-Insertion weiter zu einem Diruthenacyclopentenon reagieren (siehe Schema).

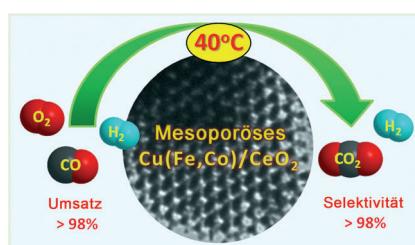
Wirt-Gast-Systeme

S. Horiuchi, T. Murase, M. Fujita* — **12195–12197**



A Remarkable Organometallic Transformation on a Cage-Incarcerated Dinuclear Ruthenium Complex

Porositätskontrolle: Gemischte Metalloxide (CuM/CeO_2 , $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) mit maßgeschneidelter Porosität wurden mithilfe verbesserter harter Template hergestellt. Diese Materialien sind hochaktive und selektive Katalysatoren für die Oxidation von CO in Gegenwart von überschüssigem H_2 bei niedrigen Temperaturen (siehe Bild), ein Prozess, der bei der praktischen Nutzung von H_2 in Protonenaustausch-Membranbrennstoffzellen eine zentrale Bedeutung hat.



Heterogene Katalyse

H. Yen, Y. Seo, S. Kaliaguine,* F. Kleitz* — **12198–12201**



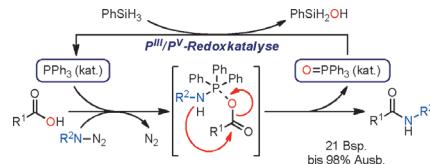
Tailored Mesostructured Copper/Ceria Catalysts with Enhanced Performance for Preferential Oxidation of CO at Low Temperature

Staudinger-Ligation

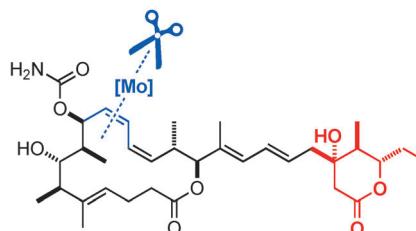
A. D. Kosal, E. E. Wilson,
B. L. Ashfeld* **12202–12206**

Phosphine-Based Redox Catalysis in the Direct Traceless Staudinger Ligation of Carboxylic Acids and Azides

Redox-Katalyse: Arylamide, Imide, Lactame und Dipeptide werden durch eine direkte Staudinger-Ligation, die über eine Phosphin-basierte Redoxkatalyse verläuft, hergestellt (siehe Schema). Mechanistische Studien deuten auf ein Phosphoniumcarboxylat-Intermediat hin, das zu einer 1,3-Acylmigration und somit zur Bildung der C-N-Bindung führt.



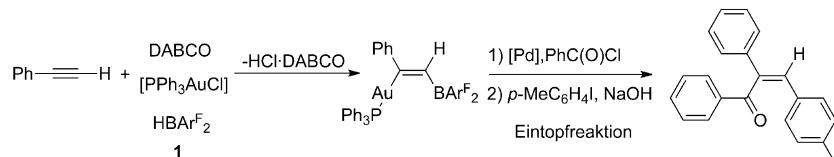
Klein, aber bedeutsam: Die Stereostruktur von Leiodermatolid, einem vielversprechenden antimitotischen Agens, war bisher unsicher. Die Aufklärung gelang nun mithilfe einer kurzen, effizienten und flexiblen Totalsynthese auf Basis einer Ringschluss-Alkinmetathese im Schlüsseleinschritt. Kleine Unterschiede in den ¹H-NMR-Spektren der gezeigten Struktur und der denkbaren isomeren Alternativstruktur erwiesen sich als hinreichend für die Zuordnung.



Borometallierung

H. Ye, Z. Lu, D. You, Z. Chen, Z. H. Li,*
H. Wang* **12213–12216**

Frustrated Lewis Pair Induced Boroauration of Terminal Alkynes



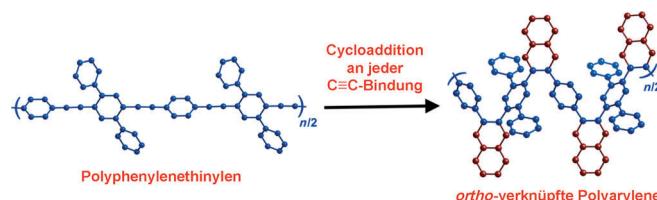
Goldene Frustration: Die einfache Aktivierung endständiger Alkine mit einem frustrierten Lewis-Paar (**1** und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO)) ist Voraussetzung für eine effiziente Boro-

aurierung. Die Reaktion gelingt direkt ausgehend von Alkinen, einem Hydroboran, $[PPh_3AuCl]$ und einer organischen Base. $Ar^F = 2,4,6$ -Tris(trifluormethyl)phenyl.

Konjugierte Polymere

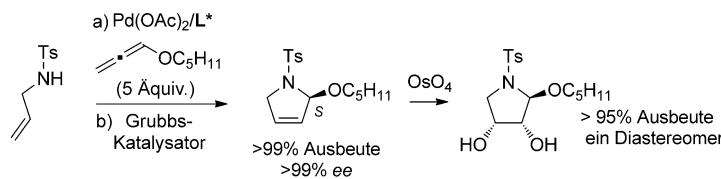
H. Arslan, J. D. Saathoff, D. N. Bunck,
P. Clancy,* W. R. Dichtel* **12217–12220**

Highly Efficient Benzannulation of Poly(phenylene ethynylene)s



Setz einen Ring drauf: Die Synthese sterisch gehinderter Polarylene gelingt durch Benzanellierungsreaktionen an jeder $C=C$ -Bindung von Polyphenylenethinylen (siehe Bild), einem der am einfachsten zu synthetisierenden und

vielseitigsten konjugierten Polymere. Eine Isotopenmarkierungsstudie und mehrere komplementäre spektroskopische Methoden ergaben, dass die Benzanellierungen hochspezifisch und effizient sind.



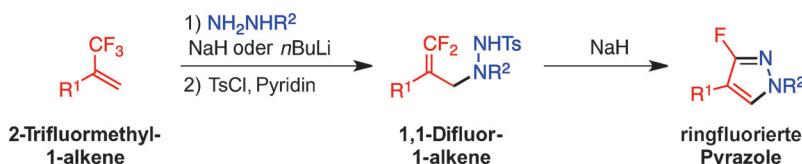
Ringbildung: Eine neue Strategie zur Synthese cyclischer Amine nutzt ein stereochemisch definiertes cyclisches N,O-Acetal als wichtigstes stereokontrollierendes und Diversität erzeugendes Element. Das Acetal, das seine stereochemi-

sche Integrität über alle katalytischen Umwandlungen bewahrt, wurde durch asymmetrische Hydroaminierung eines Alkoxyallens mit dem chiralen Liganden L* und anschließende Ringschluss-metathese erhalten.

Heterocyclen

H. Kim, W. Lim, D. Im, D.-g. Kim,
Y. H. Rhee* 12221–12224

Synthetic Strategy for Cyclic Amines: A Stereodefined Cyclic N,O-Acetal as a Stereocontrol and Diversity-Generating Element



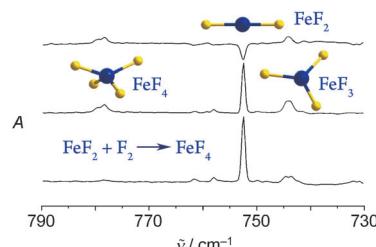
Zwei müssen raus: 3-Fluorierte Pyrazole wurden regioselektiv durch sequentielle Substitutionen von 2-Trifluormethyl-1-alkenen synthetisiert (siehe Schema). S_N2'-Reaktionen von 2-Trifluormethyl-1-alkenen mit deprotonierten *tert*-Butoxy-

carbonyl- oder Arylhydrazinen ergaben 1,1-Difluor-1-alkene, die tosyliert und anschließend mit NaH zu den gewünschten 3-Fluorpyrazolen umgesetzt wurden.

Heterocyclenbildung

K. Fuchibe, M. Takahashi,
J. Ichikawa* 12225–12228

Substitution of Two Fluorine Atoms in a Trifluoromethyl Group: Regioselective Synthesis of 3-Fluoropyrazoles

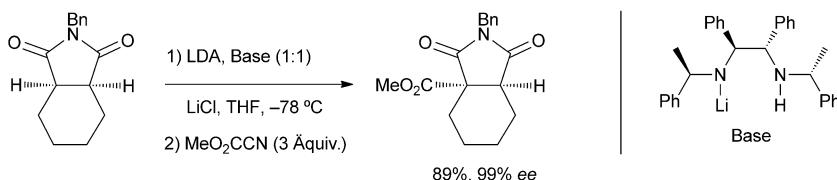


Jenseits von Eisentrifluorid: Matrixisolations-IR-Spektroskopie und hochgenaue quantenchemische Rechnungen ermöglichen die Charakterisierung von Eisen-tetrafluorid, einer bislang unbekannten Spezies. FeF₄ wurde bei kryogenen Temperaturen durch Coabscheidung von Fluor und mithilfe von Laserstrahlung verdampften Eisenatomen in Gegenwart von Edelgasen (Neon und Argon) im Über-schuss erhalten.

Eisenfluoride

T. Schlöder, T. Vent-Schmidt,
S. Riedel* 12229–12233

A Matrix-Isolation and Quantum-Chemical Investigation of FeF₄



Konkurrenzexperimente zwischen chiralen und achiralen Lithiumamiden liefern einen qualitativen Eindruck von der Kinetik verschiedener Amidstrukturen in Enolisierungen: Lithiumdiisopropylamid

(LDA) setzte die Enantioselektivität asymmetrischer Enolisierungen, die von einer chiralen, aus einem 1,2-Diamin hergestellten Lithiumamid-Base vermittelt wurden, nicht herab.

Kinetische Sonden

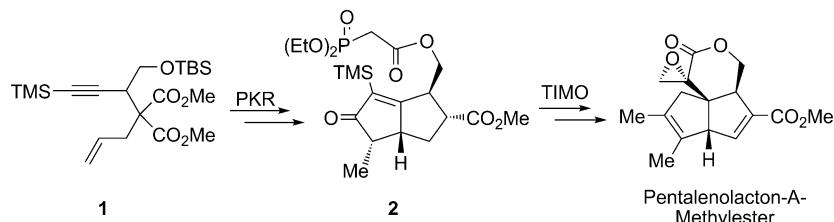
M. R. Prestly,
N. S. Simpkins* 12234–12237

Chiral Bases as Useful Probes of Lithium Amide Reactivity



Naturstoffsynthese

Q. Liu, G. Yue, N. Wu, G. Lin, Y. Li,
J. Quan, C.-c. Li,* G. Wang,*
Z. Yang* 12238–12242



Total Synthesis of (\pm)-Pentalenolactone A Methyl Ester

Cyclisierungsfestival: Der Methylester von Pentalenolacton A wurde erhalten durch den stereoselektiven Aufbau des Cyclopentenonrings über eine Cobalt-vermittelte Pauson-Khand-Reaktion (PKR) des Enins **1** und die Einführung des hoch

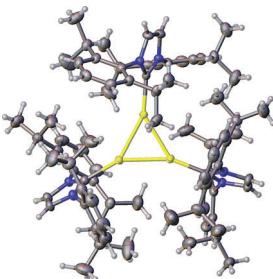
gespannten α -Methylen- δ -pentyrolacton-Kerns mit quartärem Kohlenstoff-Ste-
reozentrum über eine TMS-vermittelte
intramolekulare Michael-Olefinierung
(TIMO) des Ketophosphonats **2**.

Goldcluster

T. J. Robilotto, J. Bacsa, T. G. Gray,*
J. P. Sadighi* **12243–12246**

Synthesis of a Trigold Monocation: An Isolobal Analogue of $[H_3]^+$

Innen-Rücktitelbild



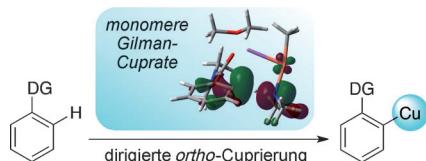
Isolobal und isolierbar: Ein dreieckiges $[L_3Au_3]^{+}$ -Ion mit N-heterocyclischen Carbenliganden L wurde kristallographisch charakterisiert (siehe Struktur; Au gelb, C grau, N blau). Dichtefunktionalrechnungen deuten auf eine vollständige Valenzdelokalisierung über die Goldatome hin, wobei sich das HOMO vor allem aus Gold-6s-Orbitalen zusammensetzt und das LUMO als entartetes Paar vorliegt. Diese Orbitalstruktur ist derjenigen von $[H_3]^{+}$ analog.

Mechanistische Studien

S. Komagawa,* S. Usui, J. Haywood,
P. J. Harford, A. E. H. Wheatley,*
Y. Matsumoto, K. Hirano, R. Takita,
M. Uchiyama* **12247–12251**

Amidocuprates for Directed *ortho*-Cupration: Structural Study, Mechanistic Investigation, and Chemical Requirements

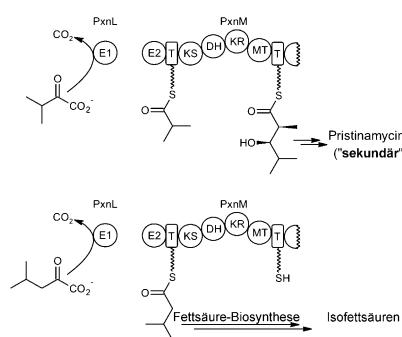
Gilman- und Lipshutz-Amidocuprate wurden einer röntgenkristallographischen Analyse unterzogen, die darauf hindeutet, dass die Gegenwart von LiX ($X = CN, I$) und THF das Gleichgewicht zugunsten der Lipshutz-Cuprate verschiebt und wichtig für die Erzeugung der aktiven Spezies in dirigierten *ortho*-Cuprierungen ist. Dichtefunktionalrechnungen bescheinigen monomeren Gilman-Cupraten eine beispiellos hohe Reaktivität (siehe Schema, DG = dirigierende Gruppe).



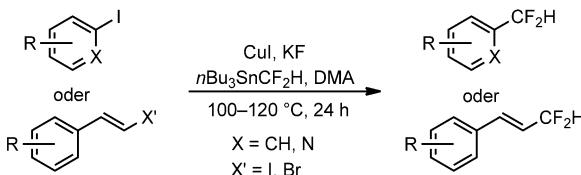
Biosynthesemechanismen

A. O. Brachmann, D. Reimer, W. Lorenzen,
E. Augusto Alonso, Y. Kopp, J. Piel,
H. B. Bode* **12252–12255**

Reciprocal Cross Talk between Fatty Acid and Antibiotic Biosynthesis in a Nematode Symbiont



Verschiedene Anordnungen verzweigter Ketosäure-Dehydrogenasen, die an der Biosynthese zellulärer Bausteine beteiligt sind, wurden identifiziert (siehe Schema). Der direkte Crosstalk zwischen Ketosynthasen (KS) des Sekundärmetabolismus und der Fettsäure-Biosynthese wird demonstriert; dabei zeigt sich, dass die Biosynthese ungeradzahliger Isofettsäuren mit der Produktion von Pristinamycin II_a verknüpft ist.



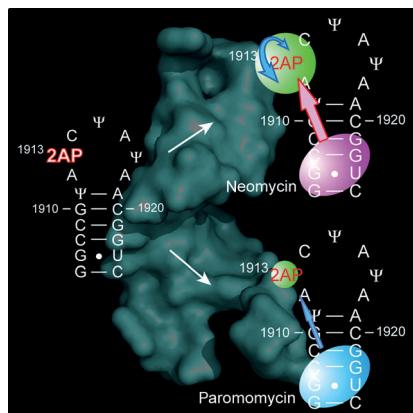
Die Difluormethylgruppe (CF_2H) verleiht Molekülen einzigartige Eigenschaften. Tributyl(difluormethyl)stannan wurde für die selektive und effiziente direkte *ipso*-Difluormethylierung von Aryliodiden,

heterocyclischen Iodiden und β -Styrylhalogeniden genutzt (siehe Schema). Die einfache Herstellung des Difluormethylierungsreagens macht diese Methode besonders wertvoll.

Organofluorverbindungen

G. K. S. Prakash,* S. K. Ganesh,
J.-P. Jones, A. Kulkarni, K. Masood,
J. K. Swabeck, G. A. Olah **12256–12260**

Copper-Mediated Difluoromethylation of (Hetero)aryl Iodides and β -Styryl Halides with Tributyl(difluoromethyl)stannane



Schleifenkonformation: Die Schleife der RNA-Domäne Helix-69 (H69) wurde mit dem fluoreszierenden Adenin-Analogon 2-Aminopurin (2AP) modifiziert, was die je nach den Bedingungen unterschiedlichen Konformationszustände sichtbar macht. Die Verwendung dieser Modell-RNA zeigt den besonderen Einfluss des Aminoglycosids Neomycin auf die Schleifenkonformation von H69, der sich von dem der strukturell ähnlichen Verbindungen Paromomycin und Gentamicin unterscheidet (siehe Bild).

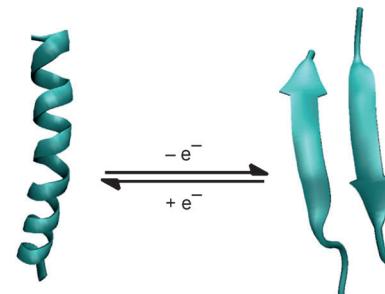
Ribosome

Y. Sakakibara, S. C. Abeyasingheawardena,
A.-C. E. Duc, D. N. Dremann,
C. S. Chow* **12261–12264**

Ligand- and pH-Induced Conformational Changes of RNA Domain Helix 69 Revealed by 2-Aminopurine Fluorescence



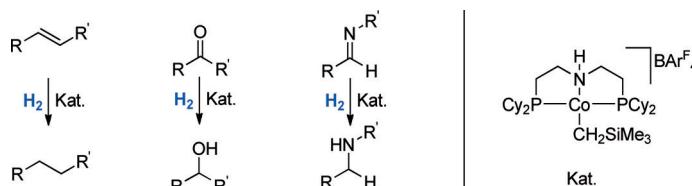
Durch Einelektronenoxidation und -reduktion in Gegenwart von $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ lässt sich die Konfiguration eines Peptids reversibel zwischen α -helikalem Monomer und β -Faltblatt schalten. Es ist damit ein attraktives Modellsystem für das Studium der Proteinfaltung und -fehlfaltung, denn die Sekundärstrukturen sind als Regulatoren von Proteinstrukturen und -funktionen essenziell.



Peptidschalter

X. Wang, I. Bergenfeld, P. S. Arora,*
J. W. Canary* **12265–12267**

Reversible Redox Reconfiguration of Secondary Structures in a Designed Peptide



Ein kationischer Cobalt(II)-Alkyl-Komplex ist ein effektiver Präkatalysator für die Hydrierung von Alkenen, Aldehyden, Ketonen und Iminen unter milden Bedingungen (1–4 atm H_2). Der Katalysator weist eine hohe Toleranz gegenüber

funktionalen Gruppen in einer Vielzahl von Substraten auf. Experimentelle Ergebnisse deuten auf einen Cobalt(II)-Hydrid-Komplex als katalytisch aktive Spezies hin.

Cobaltkatalysatoren

G. Zhang, B. L. Scott,
S. K. Hanson* **12268–12272**

Mild and Homogeneous Cobalt-Catalyzed Hydrogenation of $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, and $\text{C}=\text{N}$ Bonds



Titelbild

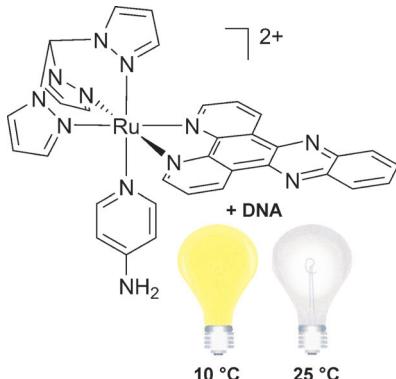


DNA-Bindung

M. G. Walker, V. Gonzalez,
E. Chekmeneva,
J. A. Thomas* **12273 – 12276**



Temperature-Switched Binding of
a Ru^{II}(dppz)/DNA Light-Switch Complex



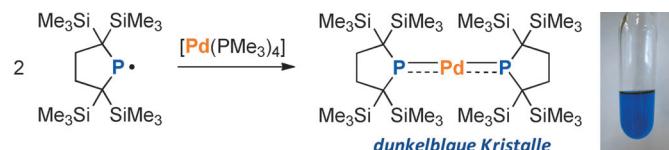
Bei Kälte Licht an: Während ein {Ru(dppz)}-basierter Komplex bei Raumtemperatur und darüber an die Furchen von Duplex-DNA bindet, interkaliert er bei 10 °C in Duplex-DNA und zeigt somit einen Lichtschalter-Effekt (siehe Bild; dppz = Dipyridylphenazin). Ist der Komplex einmal bei niedrigen Temperaturen interkaliert, verschwindet die Emission auch nicht, selbst wenn der gebundene Komplex auf 35 °C erwärmt wird.

Palladiumkomplexe

T. Iwamoto,* F. Hirakawa,
S. Ishida* **12277 – 12280**



A Two-Coordinate Palladium Complex
with Two Dialkylphosphinyl Ligands



Dunkelblaue Kristalle eines homoleptischen Palladiumkomplexes mit zwei Phosphanylradikal-Liganden wurden nach einer einfachen Ligandenaustauschreaktion erhalten. π -Wechselwirkungen zwischen Pd-Orbitalen und den SOMOs der

Phosphanylradikale erklären den diamagnetischen Charakter, die intensiv blaue Farbe und die kleinen P-Pd-Abstände. Eine Hydrierung ergab den entsprechenden Bis(dialkylhydrophosphan)palladium-Komplex.

DOI: 10.1002/ange.201208526

Vor 100 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.

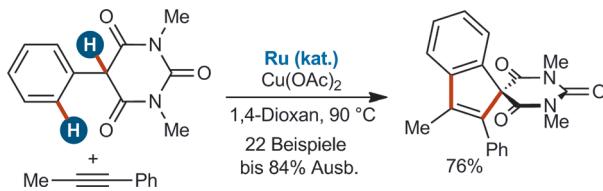
Anlässlich des 70. Geburtstags hebt der Verein deutscher Chemiker die Verdienste seines Mitglieds August Horstmann hervor. Der gebürtige Kurpfälzer hatte sich in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts mit der Anwendung thermodynamischer Prinzipien auf chemische Reaktionen beschäftigt und damit die Grundlage für „technische Prozesse, insbesondere der Gasreaktionen und elektrochemischen Prozesse“ geschaffen, welche in der chemischen Industrie nach der Jahrhundertwende eine prominente Rolle zu spielen begannen. Die Thermodynamik ist nach wie vor das A und O der chemischen Prozesstechnik.

[Lesen Sie mehr in Heft 47/1912](#)

Seine These mutet heute moderner an denn je: Der modernen Zivilisation werden über kurz oder lang die fossilen Brennstoffe ausgehen, man sollte also bereit sein, sich mithilfe photochemischer Prozesse direkt die Sonnenenergie zunutze zu machen. Ciamician dachte damals an Kohle, heute gilt das gleiche für Erdöl – und die künstliche Photosynthese und die photo(elektro)chemische Wasserspaltung sind florierende Forschungsfelder.

Eines der Großereignisse des Jahres 1912 war aus Sicht des Vereins deutscher Chemiker der VIII. Internationale Kongress für angewandte Chemie in Washington und New York – eine vielseitige Veranstaltung. Besonders ausführlich wird über die Sitzung der Abteilung für Photochemie informiert, und hier an erster Stelle über einen öffentlichen Vortrag von Giacomo Ciamician, dem italienischen Vorreiter dieser Disziplin.

[Lesen Sie mehr in Heft 48/1912](#)



Die Synthese von Carbonylen durch die Ruthenium-katalysierte oxidative Anellierung von Alkinen mit cyclischen 2-Aryl-1,3-dicarbonyl-Substraten wird beschrieben. Die Reaktion verläuft unter $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ - und

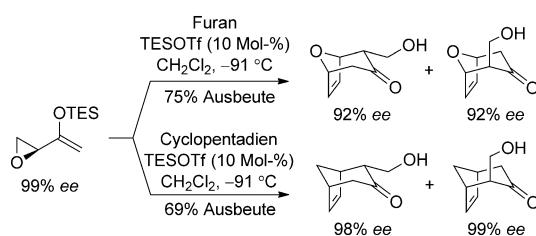
$\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ -Bindungsfunktionalisierung sowie der Bildung eines quartären C-substituierten Kohlenstoffzentrums und liefert mit hohen Ausbeuten und Regioselektivitäten eine Bandbreite von Spiroinden.

C-H-Funktionalisierung

S. Reddy Chidipudi, I. Khan,
H. W. Lam* **12281 – 12285**



Functionalization of $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ and $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ Bonds: Synthesis of Spiroinden by Enolate-Directed Ruthenium-Catalyzed Oxidative Annulation of Alkynes with 2-Aryl-1,3-dicarbonyl Compounds



Chiral bleibt chiral: Die intermolekulare (4+3)-Cycloaddition enantiomerenreicherer Epoxyenolsilane führt zu Cycloaddukten mit bis zu 99 % ee; demnach sollte die Reaktion nicht über ein achirales Oxyallylkation als Intermediat

verlaufen, sondern über ein transient chirales Elektrophil, das die stereochemische Information des Epoxids bewahrt (siehe Schema; TES = Triethylsilyl, Tf = Trifluormethansulfonyl).

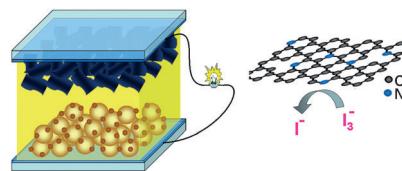
Synthesemethoden

B. Lo, S. Lam, W.-T. Wong,
P. Chiu* **12286 – 12289**



Asymmetric (4+3) Cycloadditions of Enantiomerically Enriched Epoxy Enolsilanes

Wirksam ohne Metall: Stickstoffdotierte Graphenschäume mit Stickstoffgehalten bis 7.6 % wurden hergestellt und als Gegenelektroden in Farbstoffsolarzellen verwendet (siehe Bild). Die Dotierung führt zu einer Energieumwandlungseffizienz von 7.07 %. Dies ist einer der höchsten Werte, die für Farbstoffsolarzellen mit metallfreien kohlenstoffbasierten Gegenelektroden berichtet wurden.



Energieumwandlung

Y. Xue, J. Liu, H. Chen, R. Wang, D. Li,
J. Qu,* L. Dai* **12290 – 12293**



Nitrogen-Doped Graphene Foams as Metal-Free Counter Electrodes in High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells

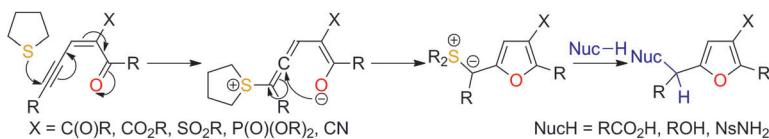
Rücktitelbild



Organokatalyse

J. S. Clark,* A. Boyer, A. Aimón,
P. Engel García, D. M. Lindsay,
A. D. F. Symington,
Y. Danoy _____ **12294–12297**

Organocatalytic Synthesis of Highly Substituted Furfuryl Alcohols and Amines



Tetrahydrothiophen ist ein effizienter Organokatalysator für die Synthese hoch substituierter Furfurylprodukte aus leicht erhältlichen elektronenarmen Eninen unter neutralen Bedingungen. Der Pro-

zess eignet sich für ein breites Spektrum von Nukleophilen und Eninen und kann in einer organokatalytischen Dominosequenz genutzt werden.

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

Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

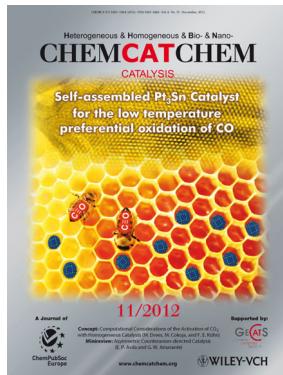
Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org

Angewandte Berichtigung

Oxidation von Aldehyden mit Alkoholdehydrogenasen

P. Könst, H. Merkens, S. Kara,
S. Kochius, A. Vogel,* R. Zuhse,
D. Holtmann, I. W. C. E. Arends,
F. Hollmann* _____ **10052–10055**

In dieser Zuschrift wurde eine falsche Adresse für Dr. Andreas Vogel angegeben. Seine Adresse ist hier korrigiert. Dr. Vogel ist zudem Korrespondenzautor der Zuschrift.

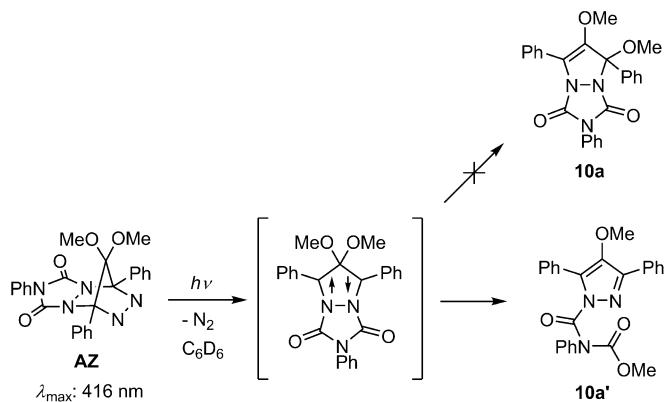
c-Lecta GmbH
Deutscher Platz 5, 04103 Leipzig (Deutschland)
E-mail: andreas.vogel@c-lecta.de

Angew. Chem. **2012**, *124*

DOI: 10.1002/ange.201203219

Angewandte Berichtigung

In Schema 1 dieser Zuschrift wurde beschrieben, dass die photochemische N₂-Abspaltung des Azoalkans **AZ** in Benzol unter MeO-Verschiebung zu **10a** führt. 2D-NMR-spektroskopische Analysen (HMBC, HMQC) zu dieser Reaktion haben nun ergeben, dass nicht **10a** als Produkt entsteht, sondern **10a'**.



Das HMBC-Spektrum (siehe die Hintergrundinformationen) zeigt deutliche Korrelationen zwischen den Protonen einer MeO-Gruppe ($\delta = 3.31 \text{ ppm}$) und einem Carbonyl-Kohlenstoffatom ($\delta = 154.74 \text{ ppm}$) sowie den Protonen einer anderen MeO-Gruppe ($\delta = 3.14 \text{ ppm}$) und einem enolischen Kohlenstoffatom ($\delta = 144.37 \text{ ppm}$). Diese Korrelationen sind nicht mit Struktur **10a** vereinbar, wohl aber mit Struktur **10a'**.

An Extremely Long-Lived Singlet 4,4-Dimethoxy-3,5-diphenylpyrazolidine-3,5-diyli Derivative: A Notable Nitrogen-Atom Effect on Intra- and Intermolecular Reactivity

M. Abe,* E. Kubo, K. Nozaki, T. Matsuo,
T. Hayashi ————— 7992–7995

Angew. Chem. 2006, 118

DOI: 10.1002/ange.200603287