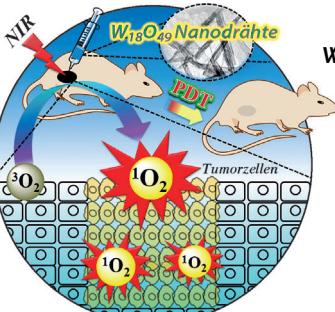
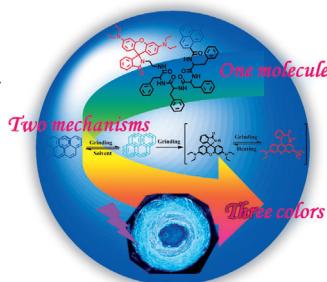


... für die direkte Synthese von Wasserstoffperoxid stellen S. Fukuzumi et al. in der Zuschrift auf S. 12553 ff. vor. In Gegenwart eines Organoiridiumkomplexes und von Flavinmononukleotid (FMN) reagieren die nichtgiftigen Gase Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser bei Normaldruck und Raumtemperatur selektiv zu Wasserstoffperoxid, einem möglichen chemischen Treibstoff für künftige Brennstoffzellen.

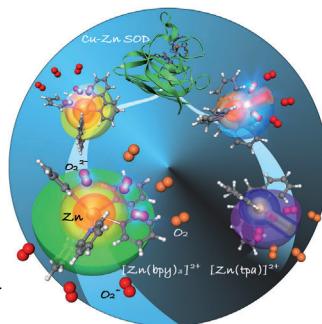
### Mechanochrome Fluoreszenz

X. R. Jia et al. beschreiben in der Zuschrift auf S. 12494 ff. eine organische Verbindung mit über einen Mahlprozess einstellbarer verschiedenfarbiger Emission. Die Molekülstruktur besteht aus einem Pyren- und einem Rhodamin-B-Chromophor, die über eine Peptidbrücke verbunden sind.



### $W_{18}O_{49}$ -Nanodrähte

In der Zuschrift auf S. 12558 ff. berichten K. C. Hwang et al. von durch  $W_{18}O_{49}$ -Nanodrähte vermittelten photodynamischen Therapie, die zur kompletten Zerstörung von soliden Tumoren in Mäusen führt.



### Enzymmodelle

Synthetische Zn<sup>II</sup>-Komplexe wurden von H. Masuda et al. in der Zuschrift auf S. 12519 ff. als Modelle der Kupfer-Zink-Superoxiddismutase untersucht. Im elektrostatischen Bereich der Komplexe ging Superoxid eine einzigartige Dispositionierung ein.

### So erreichen Sie uns:

#### Redaktion:

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

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

#### Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

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

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-327

#### Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: [rights-and-licences@wiley-vch.de](mailto:rights-and-licences@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

#### Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

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

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

#### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://www.wileycustomerhelp.com)

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

#### Anzeigen:

Marion Schulz

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

[jpiess@wiley-vch.de](mailto:jpiess@wiley-vch.de)

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

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

#### Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

#### Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinental-europa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter [www.gdch.de](http://www.gdch.de) oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.



GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

**Laden Sie die Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im  
**App Store****Stöbern und lesen Sie in der Angewandten mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad**

- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.

**Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der Angewandten****12438 – 12441****Autoren-Profile**

„Meine größte Inspiration ist meine Leidenschaft für die Wissenschaft.

Mein Lieblingsspruch ist: „Ein Experiment durchzuführen ist Magie, man weiß nie, auf was man als Nächstes stoßen wird, man muss es einfach machen“. ...“

Dies und mehr von und über Zhong Lin Wang finden Sie auf Seite 12442.

Zhong Lin Wang \_\_\_\_\_ **12442**

B. Cornils



L. Brunsved



P. Gregory



E.-E. Wille

**Nachrichten**

Otto-Roelen-Medaille:

B. Cornils \_\_\_\_\_ **12443**

Liebig-Vorlesung:

L. Brunsved \_\_\_\_\_ **12443**

Ehrenprofessuren:

P. Gregory \_\_\_\_\_ **12443**

ChemPubSoc-Europe-Medaille:

E.-E. Wille \_\_\_\_\_ **12443****Bücher**

Asymmetric Domino Reactions

Hélène Pellissier

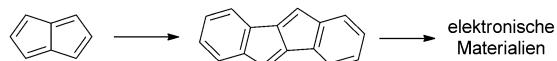
rezensiert von J. Franzén \_\_\_\_\_ **12444**

## Highlights

### Kohlenwasserstoffchemie

H. Hopf\* 12446–12449

Pentalene – von hochreaktiven Antiaromaten zu Ausgangsmaterialien für die Materialwissenschaften



„Anti“-Material: Einst in erster Linie im Hinblick auf ihre antiaromatischen Eigenschaften untersucht, werden Pentalene

heute schnell zu immer wichtigeren  $\pi$ -Systemen für neuartige elektronische Materialien (siehe Schema).

## Essays

### Wissenschaftsgeschichte

W. H. E. Schwarz\* 12450–12460

100 Jahre Bohrsches Atommodell



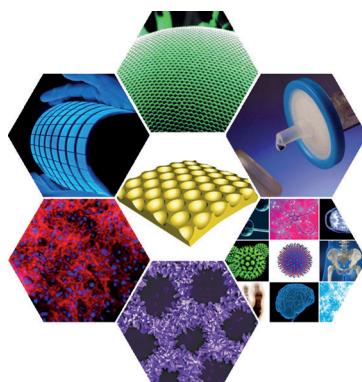
In diesem Herbst vor 100 Jahren publizierte Niels Bohr im Alter von 27 Jahren seine Atommodelle. Dieser Essay referiert Bohrs wesentliche Gedanken aus dem Jahr 1912–1913 zu Struktur und Spektren der Atome, zur periodischen Anordnung der Elemente und zur chemischen Bindung und stellt seine für die Chemie bleibenden Erkenntnisse wie auch seine überholten Vermutungen dar.

## Kurzaufsätze

### Poröse Filme

H. Bai, C. Du, A. Zhang,  
L. Li\* 12462–12478

Kondensationsmuster: Erzeugung, Funktionalisierung und Anwendungen



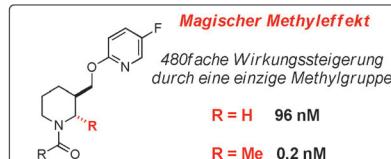
Mit jedem Atemzug: Kondensationsmuster (breath figures; BFs) sind Anordnungen von Wassertröpfchen, die beim Kontakt von Feuchtigkeit mit einem kalten Substrat entstehen. Mehrere unkonventionelle Verfahren wurden entwickelt, um BF-Arrays mit speziellen Morphologien und aus verschiedenen Materialien herzustellen, die zu einigen wichtigen Anwendungen geführt haben.

## Aufsätze

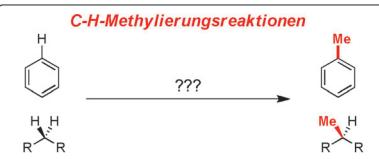
### Methylierung

H. Schönherr, T. Cernak \* 12480–12492

Ausgeprägte Methyleffekte in der Wirkstoff-Forschung und der Bedarf an neuen C-H-Methylierungsreaktionen

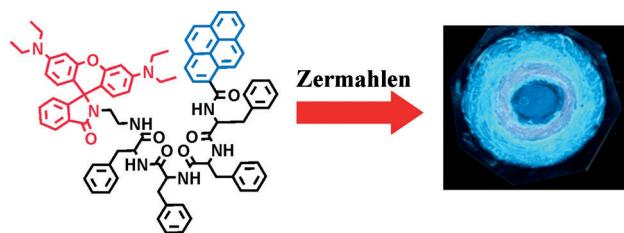


**Magisch:** Die Methylgruppe gehört zu den wichtigsten funktionellen Gruppen in biologisch wirksamen niedermolekularen Verbindungen und findet sich in mehr als 67% der meistverkauften Wirkstoffe. Ein interessantes Phänomen ist der magische Methyleffekt, der durch Einführung einer



einzigen Methylgruppe eine Wirkungssteigerung um mehr als zwei Größenordnungen bewirkt. Gesucht sind neue C-H-Aktivierungsreaktionen, die die direkte Einführung von Methylgruppen erleichtern.

## Zuschriften



**Lichtspiele:** Ein organisches Moleköl mit Pyren- und Rhodamin-B-Chromophoren, die über eine Peptidbrücke verbunden sind (siehe Struktur), bildet ein mechanochromes Material, dessen Fluoreszenzfarbe durch mechanisches Zermah-

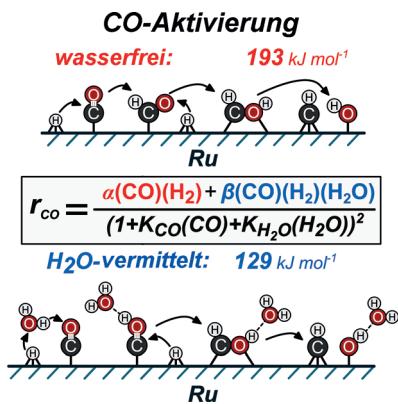
len von Blau über Blaugrün zu Röthlich geschaltet werden kann. Die beobachtete Dreifarben-Schaltung resultiert aus der Modulation des Packungsmusters des Pyren-Excimers.

### Mechanochrome Fluoreszenz

Z. Y. Ma, M. J. Teng, Z. J. Wang, S. Yang,  
X. R. Jia\* **12494 – 12498**

Mechanically Induced Multicolor Switching Based on a Single Organic Molecule

Frontispiz

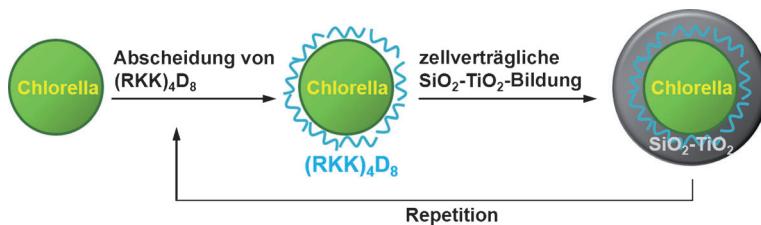


**Wasser** beschleunigt die Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) an Ru durch H-Shuttle-Prozesse. Chemisorbierter Wasserstoff ( $\text{H}^*$ ) überträgt sein Elektron auf das Metall und protoniert das O-Atom von  $\text{CO}^*$  unter Bildung von  $\text{COH}^*$ , das dann im kinetisch relevanten Schritt zu  $^*\text{HCOH}^*$  hydriert wird.  $\text{H}_2\text{O}$  erhöht auch die Kettenlänge der FTS-Produkte, indem es die H-Übertragung bei den Reaktionen von Alkylspezies mit  $\text{CO}^*$  unter Bildung langkettiger Alkylidine und  $\text{OH}^*$  vermittelt.

### Heterogene Katalyse

D. D. Hibbitts, B. T. Loveless,  
M. Neurock,\* E. Iglesia \* **12499 – 12504**

Mechanistic Role of Water on the Rate and Selectivity of Fischer–Tropsch Synthesis on Ruthenium Catalysts



**Harte Schale:** Das  $(\text{RKK})_4\text{D}_8$ -Peptid ermöglicht eine zellverträgliche Mineralisation, bei der einzelne Chlorella-Zellen mit einer hohen Überlebensrate von 87% durch eine  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Nanoschale umge-

ben werden. Die verkapselten Chlorella-Zellen zeigen eine fast dreifach erhöhte Temperaturtoleranz beim Erwärmen auf 45 °C für 2 h.

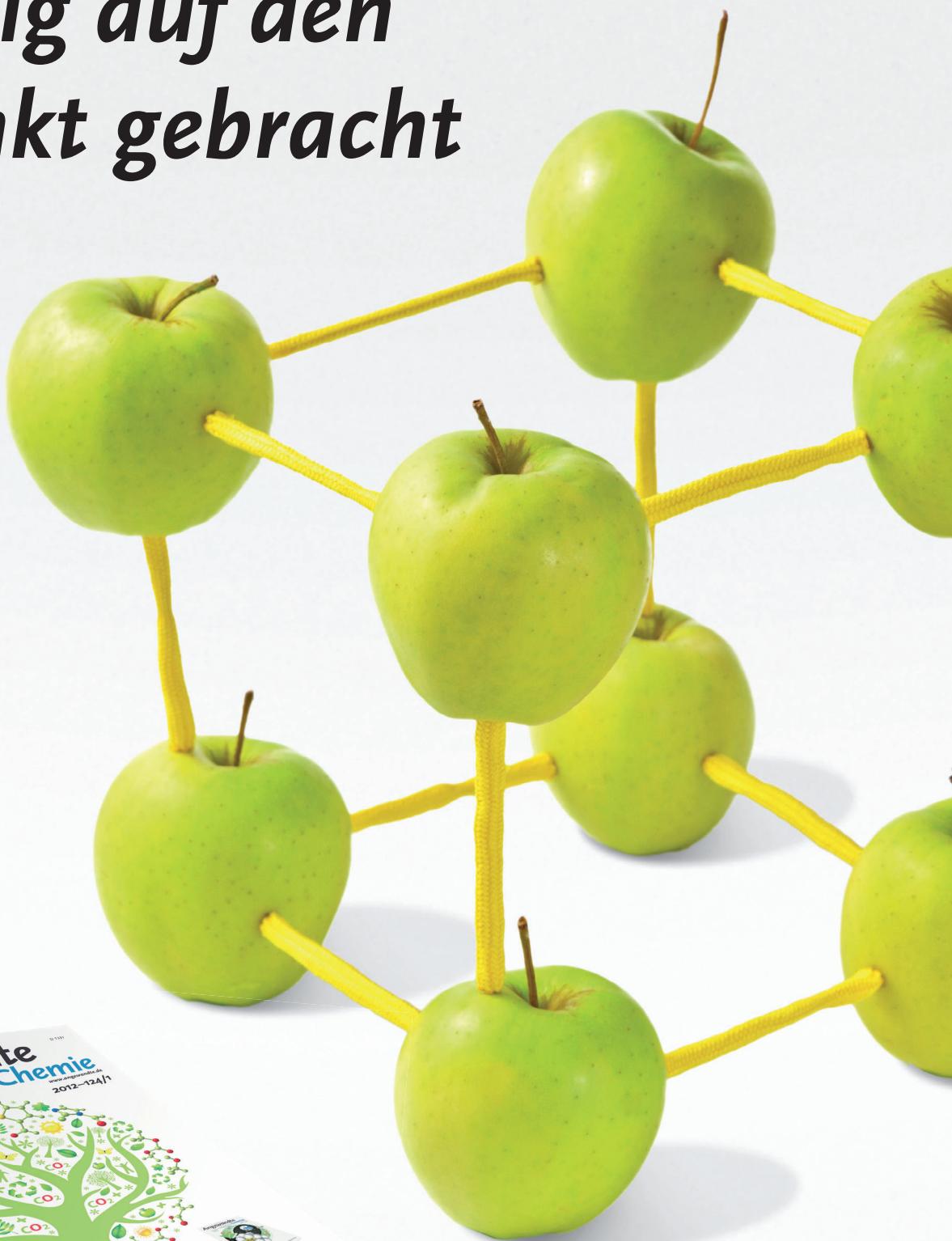
### Bioinspirierte Mineralisation

E. H. Ko, Y. Yoon, J. H. Park, S. H. Yang,  
D. Hong, K.-B. Lee, H. K. Shon, T. G. Lee,  
I. S. Choi\* **12505 – 12508**

Bioinspired, Cytocompatible Mineralization of Silica–Titania Composites: Thermoprotective Nanoshell Formation for Individual Chlorella Cells



# *Knackig auf den Punkt gebracht*

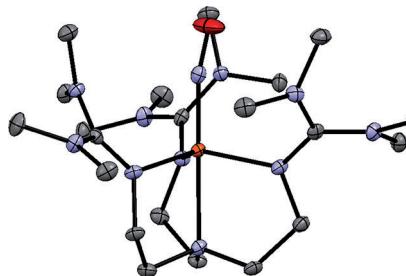


[www.angewandte.de](http://www.angewandte.de)

**Angewandte**  
**125**  
**JAHRE** Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker **Chemie**



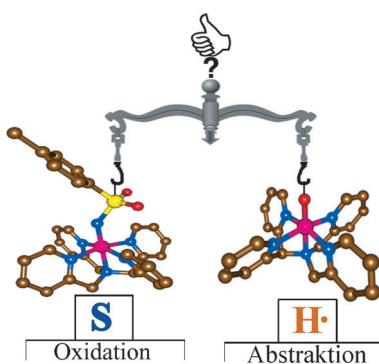
**Die chemische und elektrochemische Reduktion** eines fünffach koordinierten High-Spin-Nichthäm- $\{FeNO\}^7$ -Komplexes (siehe Struktur: N blau, Fe orange, und O rot) führte zum ersten stabilen High-Spin ( $S=1$ )-Nichthäm- $\{FeNO\}^8$ -Modellkomplex. Der Befund, dass die Reduktion metallzentriert abläuft und eine Verringerung der Fe-NO-Kovalenz bewirkt, kann als ein Indiz gelten, dass Nichthäm-Fe-NO-Einheiten in biologischen Systemen durch eine Reduktion für Folgereaktionen aktiviert werden können.



## Nitroxyl-Komplexe

A. L. Speelman,  
N. Lehnert\* **12509 – 12513**

Characterization of a High-Spin Non-Heme  $\{FeNO\}^8$  Complex: Implications for the Reactivity of Iron Nitroxyl Species in Biology



**Direkter Vergleich:** Der erste detaillierte Reaktivitätsvergleich von Nicht-Häm-Eisen(IV)-Imido- und Nicht-Häm-Eisen(IV)-Oxo-Intermediaten mit Substraten ergab, dass die Eisen(IV)-Imido-Variante mit Sulfiden fünfmal schneller reagiert als ihr Eisen(IV)-Oxo-Pendant, während man bei der Wasserstoffatom-abstraktion umgekehrte Verhältnisse beobachtet. Die Ergebnisse werden analysiert und erklärt.

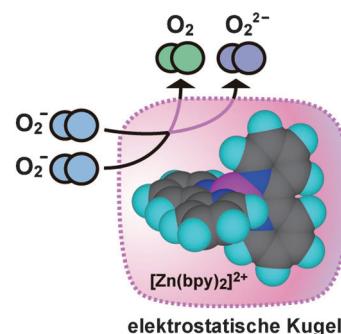
## Eisen(IV)-Imidokomplexe

A. K. Vardhaman, P. Barman, S. Kumar,  
C. V. Sastri,\* D. Kumar,\*  
S. P. de Visser\* **12514 – 12518**

Comparison of the Reactivity of Nonheme Iron(IV)-Oxo versus Iron(IV)-Imido Complexes: Which is the Better Oxidant?



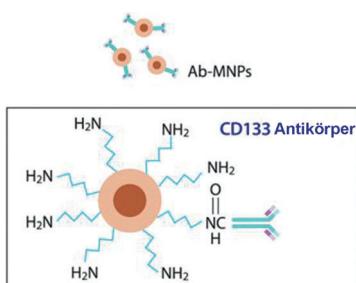
**Attraktive Modelle:** Synthetische Zn<sup>II</sup>-Komplexe wurden als Modelle der Kupfer-Zink-Superoxid-Dismutase erforscht. Superoxid geht eine spezielle Disproportionierungsreaktion innerhalb der elektrostatischen Kugel der Komplexe ein (siehe Bild; bpy = 2,2'-Bipyridyl). Die Aktivität der Zn<sup>II</sup>-Komplexe für die Induktion der Superoxid-Disproportionierung hängt von der Lewis-Acidität und der Koordinationsgeometrie des Zn-Zentrums ab.



## Enzym-Modelle

A. Wada, K. Jitsukawa,  
H. Masuda\* **12519 – 12523**

Superoxide Disproportionation Driven by Zinc Complexes with Various Steric and Electrostatic Properties



**Aus dem Gehirn lebender Tiere** können Stamm-/Vorläuferzellen mithilfe von Antikörperkonjugaten magnetischer Nanopartikel (Ab-MNPs) extrahiert werden. Wenn Ab-MNPs in Rattengehirn injiziert werden, lagern sich die Stammzellen an diese an und können auf magnetischem Weg isoliert werden. Außerhalb des Körpers können sie sich zu Neurosphären entwickeln und zu verschiedenen Zellarten differenzieren, während die Ratten gesund weiterleben.

## Magnetisch markierte Stammzellen

C. N. P. Lui, Y. P. Tsui, A. S. L. Ho,  
D. K. Y. Shum,\* Y. S. Chan,\* C. T. Wu,  
H. W. Li,\* S. C. E. Tsang,\*  
K. K. L. Yung\* **12524 – 12528**

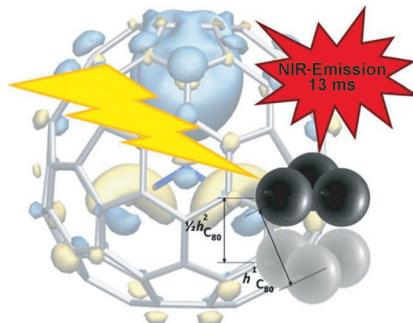
Neural Stem Cells Harvested from Live Brains by Antibody-Conjugated Magnetic Nanoparticles



**Photophysik**

K. Toth, J. K. Molloy, M. Matta,  
B. Heinrich, D. Guillou, G. Bergamini,  
F. Zerbetto,\* B. Donnio,\* P. Ceroni,\*  
D. Felder-Flesch\* **12529–12533**

 A Strongly Emitting Liquid-Crystalline Derivative of  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ : Bright and Long-Lived Near-IR Luminescence from a Charge Transfer State

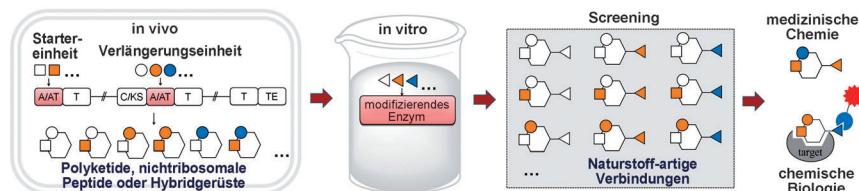


**Leuchtkugeln:**  $\text{C}_{60}$  und  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  wurden mit der gleichen Oligo(phenylenethinyl)-Einheit verknüpft, um ihre strukturellen und photophysikalischen Eigenchaften zu vergleichen. NMR-Untersuchungen wiesen für das  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ -Derivat eine Fulleroid-Struktur aus, und beide Dyaden bildeten kolumnare Phasen mit Kern-Schale-Zylindern. Schwarze und graue Kugeln im Bild zeigen die Fullerenkerne des  $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ -Derivats, ein idealer Kandidat für Energie- und Elektronentransferprozesse.

**Kombinatorische Biochemie**

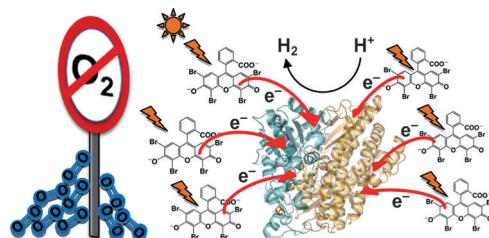
Y. Yan, J. Chen, L. Zhang, Q. Zheng,  
Y. Han, H. Zhang, D. Zhang, T. Awakawa,  
I. Abe, W. Liu\* **12534–12538**

 Multiplexing of Combinatorial Chemistry in Antimycin Biosynthesis: Expansion of Molecular Diversity and Utility



**Die diversitätsorientierte Biosynthese** einer Bibliothek von insgesamt 380 Antimycin-artigen Verbindungen gelang mit Hilfe kombinatorischer Biochemie. Die Kernstrategie basiert auf der Verwendung von kombinatorischer Chemie in mehre-

ren Abschnitten der Biosynthese. Der Ansatz kann für die Diversifizierung von Polyketiden, nichtribosomalen Peptiden und Hybriden, deren Biosynthese über den gleichen Mechanismus verläuft, genutzt werden.



**Etwas Luft schadet nicht:** Eine sauerstofftolerante Hydrogenase kann in Kombination mit einem Farbstoff zur photokatalytischen  $\text{H}_2$ -Erzeugung eingesetzt

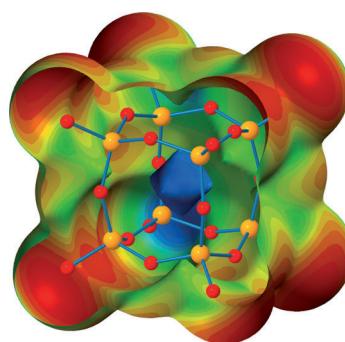
werden. Das homogene System bedarf keines Redoxvermittlers und liefert unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht auch in Gegenwart von Luft große Mengen an  $\text{H}_2$ .

**Supramolekulare Chemie**

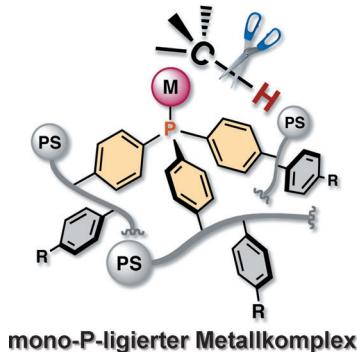
A. Bauzá, T. J. Mooibroek,  
A. Frontera\* **12543–12547**

 Tetrel-Bonding Interaction: Rediscovered Supramolecular Force?

**Im Loch:** Eine Tetrelbindung ist eine gerichtete nichtkovalente Wechselwirkung zwischen einem kovalent gebundenen Gruppe-IV-Atom und einem negativ geladenen Zentrum, etwa einem freien Elektronenpaar einer Lewis-Base oder einem Anion. Tetrelbindungen umfassen einen Bereich positiven elektrostatischen Potentials ( $\sigma$ -Loch) und sind aus energetischer Sicht mit Wasserstoffbrücken und anderen auf  $\sigma$ -Löchern basierenden Wechselwirkungen vergleichbar.



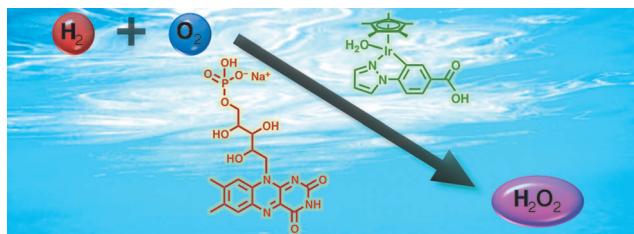
**Kovalent gebundene Polystyrol-Phosphan-Hybride** wurden durch radikalische Emulsionspolymerisation von Styrolen in Gegenwart eines Tris(*p*-vinylphenyl)phosphans als Vernetzer gebildet. Die Hybride bevorzugen eine Mono-P-Ligation an Übergangsmetallkomplexe und sind nützlich für „schwierige“ Katalysen wie Pd-katalysierte C-C/C-N-Kupplungen mit unaktivierten Chlorarenalen und Ir- oder Rh-katalysierte C(sp<sup>3</sup>)-H-Borylierungen.



## Heterogene Katalyse

T. Iwai, T. Harada, K. Hara,  
M. Sawamura\* ————— 12548 – 12552

Threefold Cross-Linked Polystyrene-Triphenylphosphane Hybrids: Mono-P-Ligating Behavior and Catalytic Applications for Aryl Chloride Cross-Coupling and C(sp<sup>3</sup>)-H Borylation



**H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> werden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:** Die direkte Synthese von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser gelingt mit dem Ir<sup>III</sup>-Komplex [Ir<sup>III</sup>(Cp\*)]<sup>4-</sup> (1*H*-Pyrazol-1-yl-κ*N*<sup>2</sup>)benzoësäure-κ*C*<sup>3</sup>-).

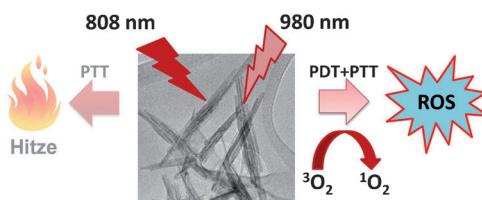
(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Flavinmononukleotid. Die Methode liefert Wasserstoffperoxid mit hoher Umsatzzahl (847) und Ausbeute (19.2%) bei Umgebungsdruck und -temperatur.

## Homogene Katalyse

S. Shibata, T. Suenobu,  
S. Fukuzumi\* ————— 12553 – 12557

Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen by Using a Water-Soluble Iridium Complex and Flavin Mononucleotide

## Titelbild



**Durch Anregung** mit nahinfrarotem Licht (980 nm) können PEGyierte W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>-Nanodrähte die Bildung von Singulett-sauerstoff und damit reaktiven Sauerstoffspezies (ROS) sensibilisieren. Der daraus resultierende PDT-Effekt kann zur

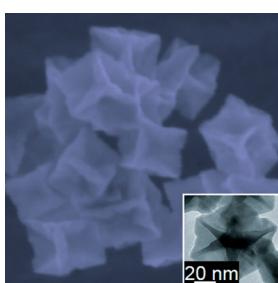
Zerstörung von Tumoren in Abwesenheit organischer Photosensibilisatoren führen. PEG = Polyethylenglycol, PDT = photodynamische Therapie, PTT = photothermale Therapie.

## Photodynamische Therapie

P. Kalluru, R. Vankayala, C.-S. Chiang,  
K. C. Hwang\* ————— 12558 – 12562

Photosensitization of Singlet Oxygen and In Vivo Photodynamic Therapeutic Effects Mediated by PEGylated W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> Nanowires

## Innen-Rücktitelbild



**Tiefschürfend:** Platin-Nanorahmen mit stark konkaven {740}-Oberflächen (siehe Bild) wurden durch eine einfache, direkte Oleylamin-unterstützte Solvothermalmethode hergestellt. Die exponierten, hoch-indizierten Oberflächen bewirken eine sehr hohe elektrokatalytische Aktivität und bemerkenswerte Stabilität der Pt-Nanorahmen für die Sauerstoffreduktionsreaktion und die Oxidation von Methanol und Ameisensäure.

## Konkave Nanokristalle

B. Y. Xia, H. B. Wu, X. Wang,\*  
X. W. Lou\* ————— 12563 – 12566

Highly Concave Platinum Nanoframes with High-Index Facets and Enhanced Electrocatalytic Properties



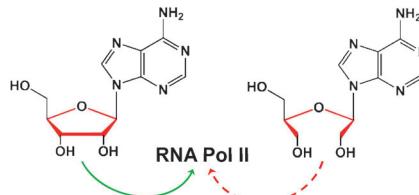
## Nucleinsäureanaloga

L. Xu, S. W. Plouffe, J. Chong, J. Wengel,  
D. Wang\* **12567–12571**



A Chemical Perspective on Transcriptional Fidelity: Dominant Contributions of Sugar Integrity Revealed by Unlocked Nucleic Acids

**Unerlässlich für die Transkription:** Ein biologischer Ansatz unter Anwendung von chemischer Synthese und geöffneten Nucleinsäuren unterstreicht die unerwartet große Bedeutung eines intakten Zuckerrückgrats für die Transkription durch RNA-Polymerase II (Pol II), was sowohl Effizienz als auch Genauigkeit betrifft.



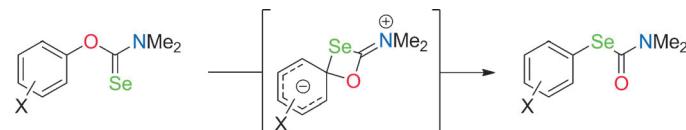
## Innentitelbild

## Synthesemethoden

A. Sørensen, B. Rasmussen, S. Agarwal,  
M. Schau-Magnussen, T. I. Sølling,  
M. Pittelkow\* **12572–12575**



Conversion of Phenols into Selenophenols: Seleno Newman–Kwart Rearrangement



**‘Se’nsationell:** Die erste thermisch induzierte  $O_Ar \rightarrow Se_Ar$ -Verschiebung liefert Aryl-selenole in drei Stufen ausgehend von den entsprechenden Phenolen. O-Aryl-Seleno-carbamate lagern sich über einen vier-

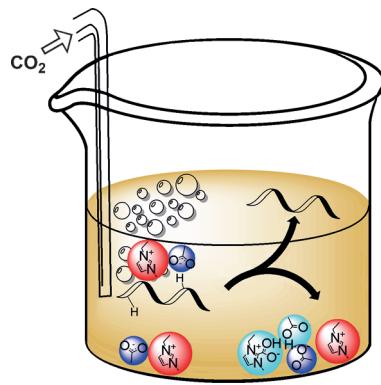
gliedigen Übergangszustand in Se-Aryl-Carbamate um (siehe Schema). Die Aryl-selenole (isoliert als Diselenide) sind durch Hydrolyse der Se-Aryl-Seleno-carbamate zugänglich.

## Ionische Flüssigkeiten

P. S. Barber, C. S. Griggs, G. Gurau, Z. Liu,  
S. Li, Z. Li, X. Lu, S. Zhang,\*  
R. D. Rogers\* **12576–12579**



Coagulation of Chitin and Cellulose from 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate Ionic-Liquid Solutions Using Carbon Dioxide



## Die Chemisorption von Kohlendioxid

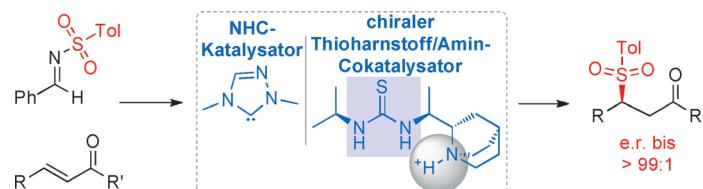
durch 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat ( $[C_2mim][OAc]$ ) ist der Ausgangspunkt für die Koagulation von Chitin und Zellulose aus  $[C_2mim][OAc]$ -Lösungen ohne Verwendung hochsiedender Fällungsmittel (wie Wasser oder Ethanol). Die Chemisorption von Kohlendioxid als alternativer Koagulationsprozess macht eine ökonomische und energieeffiziente Rückgewinnung der ionischen Flüssigkeit möglich.

## Asymmetrische Synthese

Z. Jin, J. Xu, S. Yang,\* B.-A. Song,  
Y. R. Chi\* **12580–12584**



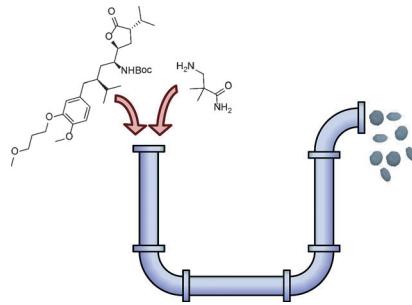
Enantioselective Sulfonation of Enones with Sulfonyl Imines by Cooperative N-Heterocyclic-Carbene/Thiourea/Tertiary-Amine Multicatalysis



**Gemeinsame Sache:** In einer organokatalytischen asymmetrischen Sulfonierung von Enonen führt die Aktivierung eines Sulfonylimins durch einen NHC-Katalysator (N-heterocyclisches Carben) zur Bildung eines Sulfonat-Anions, das eine

nucleophile Addition an das Enon eingreift. Für die Enantioselektivität der Reaktion sorgt ein chiraler Thioharnstoff/Amin-Cokatalysator mittels Anionenerkennung und Wasserstoffbrückenbildung.

**Eine Serie von Röhren:** Ein kontinuierlicher Prozess für die Herstellung eines Medikaments aus chemischen Intermediaten wird beschrieben. Die Anlage im Pilotmaßstab nutzt viele Vorteile von Flussverfahren, um die aktiven pharmazeutischen Inhaltsstoffe und das Medikament in einem integrierten System herzustellen.

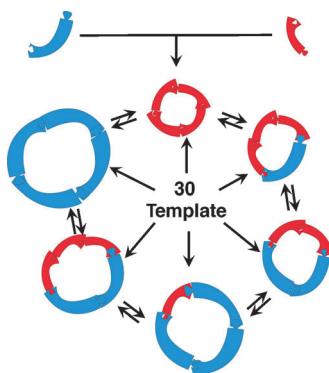
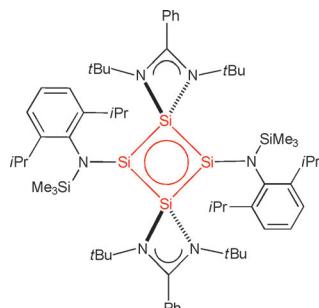


## Kontinuierliche Herstellungsprozesse

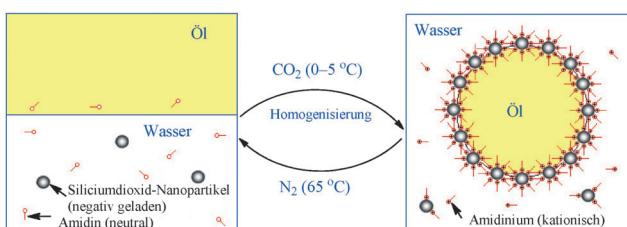
S. Mascia, P. L. Heider, H. Zhang,  
R. Lakerveld, B. Benyahia, P. I. Barton,  
R. D. Braatz, C. L. Cooney, J. M. B. Evans,  
T. F. Jamison, K. F. Jensen, A. S. Myerson,  
B. L. Trout\* **12585 – 12589**

End-to-End Continuous Manufacturing of Pharmaceuticals: Integrated Synthesis, Purification, and Final Dosage Formation

**Das Tetrasilacyclobutadien  $[LSi(\mu-SiL')_2-SiL]$  ( $L = PhC(NtBu)_2$ ,  $L' = 2,6-iPr_2C_6H_3NSiMe_3$ )** besteht aus einem aromatischen Siliciumvierring, in dem, wie theoretische Studien belegen, zwei  $\pi$ - und zwei  $\sigma$ -Elektronen sowie zwei freie Elektronen delokalisiert sind. Die Reaktion mit elementarem Schwefel führt zur Bildung eines delokalisierten  $2\pi$ -Elektronen- $Si_4$ -Systems.



**Rezeptor nach Maß:** Eine kleine dynamische kombinatorische Bibliothek (DCL), aufgebaut aus zwei Dithiolen in Wasser, liefert eine kontinuierliche Reihe von sechs Rezeptoren verschiedener Größe. Die meisten der 30 getesteten Amine und Ammoniumionen induzieren die Bildung bestimmter Rezeptoren über das gesamte Größenspektrum. Somit bietet sich diese DCL als allgemeine Plattform für die Entwicklung von Rezeptoren für diese wichtige Verbindungsklasse an.



**Hin und her:** Der  $CO_2/N_2$ -Trigger eines schaltbaren Tensids (neutrales Amidin/kationisches Amidinium) wurde durch In-situ-Hydrophobisierung in Wasser auf mineralische Nanopartikel übertragen.

Schaltbare Öl-in-Wasser-Pickering-Emulsionen wurde durch die Verwendung negativ geladener Siliciumdioxid-Nanopartikel und einer geringen Menge des schaltbaren Tensids erhalten.

## Siliciumverbindungen

S.-H. Zhang, H.-W. Xi, K. H. Lim,  
C.-W. So\* **12590 – 12593**

An Extensive  $n$ ,  $\pi$ ,  $\sigma$ -Electron Delocalized  $Si_4$  Ring

## Molekulare Erkennung

S. Hamieh, V. Saggiomo, P. Nowak,  
E. Mattia, R. F. Ludlow,  
S. Otto\* **12594 – 12598**

A „Dial-A-Receptor“ Dynamic Combinatorial Library

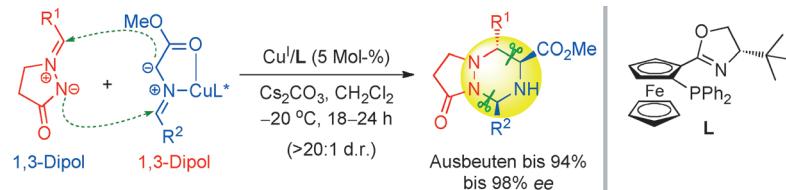
## Schaltbare Emulsionen

J. Jiang, Y. Zhu, Z. Cui,\*  
B. P. Binks\* **12599 – 12602**

Switchable Pickering Emulsions Stabilized by Silica Nanoparticles Hydrophobized In Situ with a Switchable Surfactant

## Asymmetrische Katalyse

M.-C. Tong, X. Chen, H.-Y. Tao,  
C.-J. Wang\* **12603 – 12606**



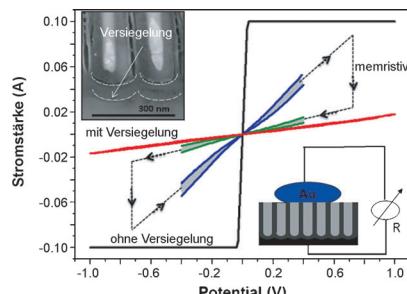
Catalytic Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition of Two Different Ylides: Facile Access to Chiral 1,2,4-Triazinane Frameworks

**Die gekreuzte 1,3-dipolare Cycloaddition** zwischen zwei unterschiedlichen Yliden (siehe Schema) mit dem chiralen Cu<sup>I</sup>/tBu-Phosferrox-Komplex als Katalysator eröffnet einen Zugang zu hoch funktionalisierten 1,2,4-Triazinan-Derivaten.

Unter milden Bedingungen werden die Produkte in guten Ausbeuten mit ausgezeichneten Diastereo- und Enantioselektivitäten erhalten.

## Elektroabscheidung

N. Liu, K. Lee,  
P. Schmuki\* **12607 – 12610**

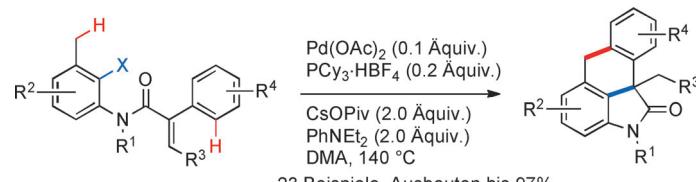


Reliable Metal Deposition into TiO<sub>2</sub> Nanotubes for Leakage-Free Interdigitated Electrode Structures and Use as a Memristive Electrode

Eine nahezu 100%ige Befüllung von TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren mit Metallen wie Ag, Cu, Au und Pt gelang durch die Defekt-versiegelnde Behandlung der Nanoröhrenböden und anschließende Metallabscheidung durch Keimbildung und Verschmelzung. Die so erhaltenen kurzschlussfreien ineinander greifenden Elektrodenkonfigurationen können z. B. für die Herstellung memristiver Elektroden verwendet werden.

## Synthesemethoden

T. Piou, A. Bunescu, Q. Wang, L. Neuville,  
J. Zhu\* **12611 – 12615**



**Palladium tanzt:** Lineare Anilide werden in einer palladiumkatalysierten Dominosequenz aus Carbopalladierung und 1,4-Palladium-Verschiebung in guten bis hervorragenden Ausbeuten in die Titelverbindungen umgewandelt. Die chemoselek-

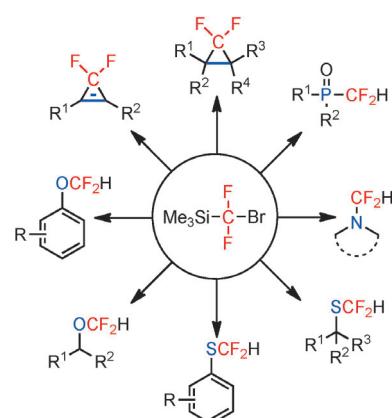
ktive C(sp<sup>3</sup>)-H-Aktivierung in Gegenwart konkurrierender C(sp<sup>2</sup>)-H-Bindungen erfolgt über einen siebengliedrigen Pallacyclus. DMA = N,N-Dimethylacetamid, OPiv = Pivalat.

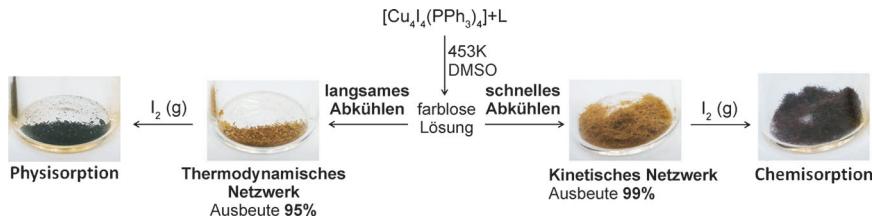
## Synthesemethoden

L. Li, F. Wang, C. Ni,  
J. Hu\* **12616 – 12620**

Synthesis of *gem*-Difluorocyclopropanes and O-, S-, N-, and P-Difluoromethylated Compounds with TMSCF<sub>2</sub>Br

**Zwei Reaktionswege:** Me<sub>3</sub>SiCF<sub>2</sub>Br, eine effiziente Quelle für Difluorcarben, ist kompatibel mit neutralem und basischem wässrigem Milieu. Die durch Bromidionen ausgelöste [2+1]-Cycloaddition mit Alkenen/Alkinen und die durch Hydroxidionen vermittelte  $\alpha$ -Addition an (Thio)-Phenole, (Thio)Alkohole, Sulfinate, heterocyclische Amine und H-Phosphinoxide ergeben *gem*-difluorierte Produkte mit Toleranz für viele funktionelle Gruppen.





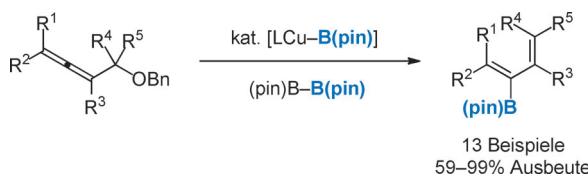
**Im Netz gefangen:** Ein kinetisch angeordnetes, aber thermisch stabiles Netzwerk wird unter Verwendung der labilen Metallspezies [Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] erhalten. In einzigartiger Weise adsorbiert es I<sub>2</sub> durch Chemisorption über I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Bildung. Das

chemisorbierte I<sub>2</sub> desorbiert leicht bei > 380 K wegen der dynamischen Bewegung des Gerüstes. Ein thermodynamisch angeordnetes Netzwerk physisorbiert I<sub>2</sub>, das exakt in den Kanal passt.

## Poröse Koordinationsnetzwerke

H. Kitagawa, H. Ohtsu,  
M. Kawano\* **12621 – 12625**

Kinetic Assembly of a Thermally Stable Porous Coordination Network Based on Labile CuI Units and the Visualization of I<sub>2</sub> Sorption



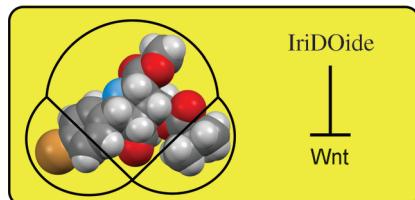
**Eine solide Grundlage:** 2-Boryl-1,3-butadiene mit verschiedenen Substitutionsmustern wurden in guten bis hohen Ausbeuten in einer Kupfer-katalysierten Borylierung von  $\alpha$ -Alkoxyallenen mit Bis(pinakolato)diboron gebildet (siehe Schema; Bn = Benzyl, pin = Pinakolat, L ist ein N-

heterocyclisches Carben). Die Produkte sind nützliche Zwischenstufen für die Synthese von cyclischen Vinylboranen,  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen und funktionalisierten mehrfach substituierten Dienen.

## Synthesemethoden

K. Semba, T. Fujihara, J. Terao,  
Y. Tsuji\* **12626 – 12629**

Copper-Catalyzed Borylation of  $\alpha$ -Alkoxy Allenes with Bis(pinacolato)diboron: Efficient Synthesis of 2-Boryl 1,3-Butadienes



**Privilegien ausnutzen:** Eine Iridoid-inspirierte Verbindungsbibliothek wurde durch Racematspaltung von cyclischen Enonen in einer asymmetrischen Cycloaddition mit Azomethin-Yliden synthetisiert. Die Bibliothek enthält neuartige potente Inhibitoren der Wnt- und Hedgehog-Signalwege.

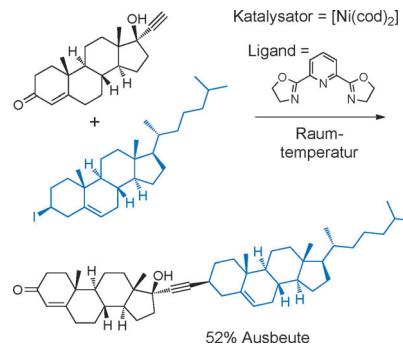
## Biologieorientierte Synthese

H. Takayama, Z.-J. Jia, L. Kremer,  
J. O. Bauer, C. Strohmann, S. Ziegler,  
A. P. Antonchick,\*  
H. Waldmann\* **12630 – 12634**

Discovery of Inhibitors of the Wnt and Hedgehog Signaling Pathways through the Catalytic Enantioselective Synthesis of an Iridoid-Inspired Compound Collection



**Aktiviert durch Nickel:** Die Titelreaktion ist ein neuer und praktischer Ansatz, um terminale Alkine durch Umsetzung mit nichtaktivierten sekundären Alkyliodiden und -bromiden in substituierte Alkine zu überführen (siehe Schema; cod = Cyclo-1,5-octadien).



## Kreuzkupplungen

J. Yi, X. Lu, Y.-Y. Sun, B. Xiao,  
L. Liu\* **12635 – 12639**

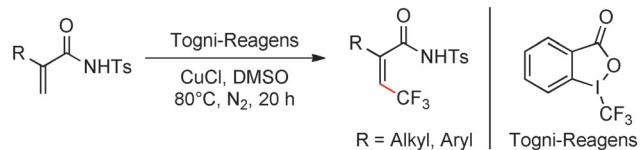
Nickel-Catalyzed Sonogashira Reactions of Non-activated Secondary Alkyl Bromides and Iodides





## Trifluormethylierung

C. Feng, T.-P. Loh\* — 12640–12643



R = Alkyl, Aryl | Togni-Reagens



Directing-Group-Assisted Copper-Catalyzed Olefinic Trifluoromethylation of Electron-Deficient Alkenes

**Hilfestellung:** Die dirigierende Gruppe in der Titelreaktion aktiviert nicht nur die Substrate, sondern ermöglicht auch die stereospezifische Bildung *cis*-trifluormethylierter Produkte. Die Reaktion ist prä-

parativ einfach und toleriert eine Vielzahl funktioneller Gruppen, woraus sich eine effiziente Methode für die stereoselektive Synthese  $\beta$ -CF<sub>3</sub>-funktionalisierter Acrylamidderivate ergibt.

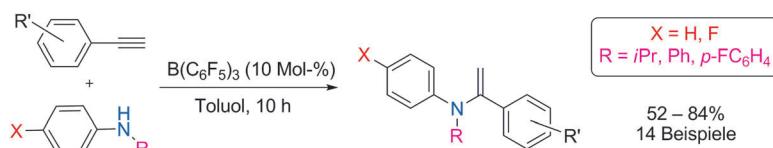


## Hydroaminierung

T. Mahdi, D. W. Stephan\* — 12644–12647



Frustrated Lewis Pair Catalyzed Hydroamination of Terminal Alkynes



**Katalytische Mengen** der Lewis-Säure B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> ermöglichen die Hydroaminierung endständiger Alkine mit Arylaminen zu Enaminen. Nach den Ergebnissen der stöchiometrischen Reaktionen ist ein frustriertes Lewis-Paar (FLP) am Mechanis-

mus dieser Reaktion beteiligt. Der Hydroaminierung kann eine FLP-katalysierte Hydrierung folgen, entsprechend einer schrittweisen Synthese von Aminderivaten in einem Gefäß.

DOI: 10.1002/ange.201309261

## Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

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

Ein Viertel der deutschen Steinkohlenproduktion von 1912, so betont Bergrat Knochenhauer aus Kattowitz auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker 1913 in Breslau, stammt aus Schlesien, v. a. Oberschlesien. Die Gesamtproduktion lag damals bei 177 Millionen Tonnen, das Deutsche Reich damit an dritter Stelle in der Welt. 1970 produzierte die Bundesrepublik rund 110 Mt (also fast so viel wie 1912 ohne den schlesischen Anteil), 2009 waren es nur noch 15 Mt.

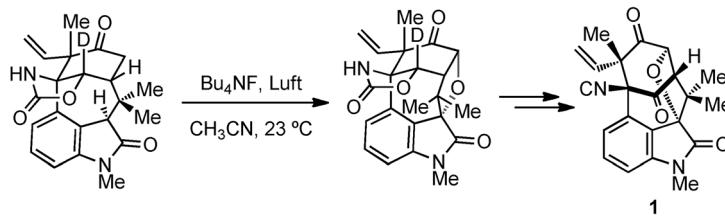
**A**m 31. Oktober 1913 wurde das Liebig-Denkmal auf dem Luisenplatz in Darmstadt enthüllt. Die Ansprache hielt Medizinalrat Dr. Merck in Anwesenheit des Großherzogs und von Nachkommen Liebigs. „Das Denkmal zerfällt in seinem Aufbau in eine Standplatte, in einen unteren Sockel, in ein Mittel- und Hauptstück und in die Bekrönungsfigur.“ Es steht noch heute.

[Lesen Sie mehr in Heft 90/1913](#)

[Lesen Sie mehr in Heft 89/1913](#)

**S**chon 1913 bot die *Angewandte Chemie* einem breiten Spektrum von Lesern etwas: über Fettsäureester der Hydrocellulose und ihre Verseifung, über den Säuregehalt von Mehl, Grieß und Brot, über Kaliabwässer und über die Nichtigkeit von Patenten (von einem Rechtsanwalt!). Zuletzt wird eine Vorlage insbesondere für die Ammoniakdestillation bei Stickstoffbestimmungen vorgestellt.

[Lesen Sie mehr in Heft 91/1913](#)



**Die Totalsynthese** von *N*-Methylwelwitindolinon-D-isocyanide (**1**) gelang in 17 Schritten ausgehend von einem leicht zugänglichen Carvonderivat. Die Synthe-

seroute enthält eine doppelte C-H-Funktionalisierung eines Ketooxindol-Substrats zur Einführung des Tetrahydrofuranrings.

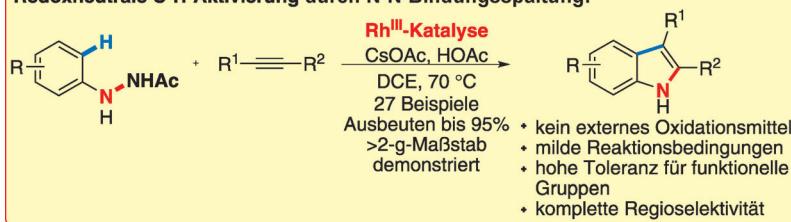
## Naturstoffsynthese

E. D. Styduhar, A. D. Huters, N. A. Weires,  
N. K. Garg\* ————— **12648–12651**

Enantiospecific Total Synthesis of  
*N*-Methylwelwitindolinone D Isonitrile



### Redoxneutrale C-H-Aktivierung durch N-N-Bindungsspaltung:



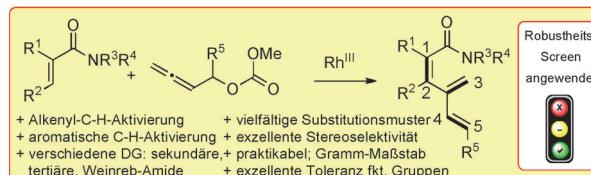
**Fischen nach Komplementen!** Eine Alternative zu der nützlichen Fischer-Indolsynthese wird vorgestellt. Während die neue Methode die gleichen retrosyntheti-

schen Schnitte nutzt, basiert sie auf einem Rh<sup>III</sup>-katalysierten dirigierten C-H-Aktivierungsschritt und einer sukzessiven Kupplung mit Alkinen.

## Heteroarene

D. Zhao, Z. Shi,  
F. Glorius\* ————— **12652–12656**

Indolsynthese durch Rhodium(III)-katalysierte Hydrazin-dirigierte C-H-Aktivierung: redoxneutral und spurlos durch N-N-Bindungsspaltung



**[3]Dendralen(I)en!** Eine neue [3]Dendralensynthese beruht auf einer Rh<sup>III</sup>-katalysierten Alkenyl-C-H-Aktivierung und Kupplung mit Allenylcarbinolcarbonaten (siehe Schema; DG = dirigierende Gruppe). Mit dieser Methode können zahlreiche

[3]Dendralene mit verschiedenen Substitutionsmustern und hoher Stereoselektivität hergestellt werden, wobei zahlreiche dirigierende und funktionelle Gruppen toleriert werden.

## C-H-Aktivierung

H. Wang, B. Beiring, D.-G. Yu,  
K. D. Collins, F. Glorius\* ————— **12657–12661**

[3]Dendralensynthese: Rhodium(III)-katalysierte Alkenyl-C-H-Aktivierung und Kupplungsreaktion mit Allenylcarbinolcarbonat



Eine photospaltbare Energieübertragungsdyade wurde hergestellt, charakterisiert und für Einzelmolekülfloreszenzmikroskopie eingesetzt. Nach Photospaltung kann eine Kombination aus unabhängiger Zwei-Farben-Einzelmolekülfollowing und Analyse der Einzel-

molekül-Energieübertragungseffizienzen zur Bestimmung der zeitlichen Entwicklung der relativen Abstände beider Fragmente von der nm- bis zur μm-Skala herangezogen werden. Damit wird ein breiter Bereich an Diffusionskoeffizienten abgedeckt.

## Fluoreszenzmikroskopie

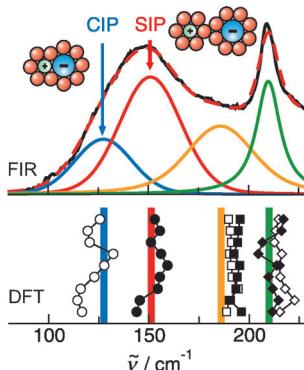
M. Dill, M. C. Baier, S. Mecking,  
D. Wöll\* ————— **12662–12666**

Einzelmolekül-Diffusionsmessungen mit erhöhter Genauigkeit unter Verwendung einer photospaltbaren Energieübertragungsdyade



## Ionenpaare

K. Fumino, P. Stange, V. Fossog,  
R. Hempelmann,  
R. Ludwig\* **12667 – 12670**



Gleichgewicht zwischen Kontakt- und solvensseparierten Ionenpaaren in Mischungen von protischen ionischen Flüssigkeiten und molekularen Lösungsmitteln durch Polarität kontrolliert

Polarität kontrolliert die Gleichgewichtskonstanten und Freien Enthalpien von Kontaktionenpaaren (CIP) und solvensseparierten Ionenpaaren (SIP) in Mischungen von protischen ionischen Flüssigkeiten und molekularen Lösungsmitteln. Durch Ferninfrarotspektren und zugehörige DFT-berechnete Eigenschaften wird das subtile Gleichgewicht zwischen den Ionenspezies in Lösungsmitteln niedriger und hoher Polarität und unterschiedlicher Konzentration untersucht.

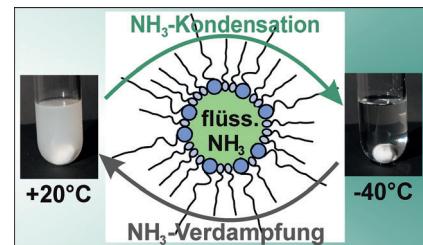
## Nanopartikel synthese

F. Gyger, P. Bockstaller, D. Gerthsen,  
C. Feldmann\* **12671 – 12675**

Ammoniak-in-Öl-Mikroemulsionen und deren Verwendung

### Flüssiger Ammoniak auf der Nanoskala:

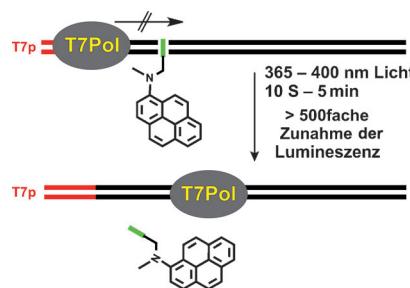
Erstmals wird eine Ammoniak-in-Öl-Mikroemulsion vorgestellt, die reproduzierbar und ebenso einfach wie eine konventionelle Wasser-in-Öl-Mikroemulsion verwendet werden kann – mit Ausnahme der für flüssigen Ammoniak notwendigen geringen Temperatur von –40°C. Als Konzeptstudie wurde die Synthese von Bi<sup>0</sup>-, Re<sup>0</sup>-, Con- und GaN-Nanopartikeln untersucht, und überraschenderweise sind unmittelbar kristalline Nanopartikel ohne weitere thermische Behandlung zugänglich.



## Vernetzte Gene

T. Stafforst,\* J. M. Stadler **12676 – 12680**

Photoaktivierung eines Psoralen-vernetzten Luciferasegens mit blauem Licht



Ein kleiner Störenfried: Eine einzelne Psoralen-Vernetzung blockiert die Genexpression vollständig. Das hier beschriebene Aminopyrenderivat erreicht die effiziente Photoaktivierung vernetzter Gene mit UV- oder blauem Licht. Damit ist der Weg für die Anwendung von Psoralen-Vernetzungen zur Freisetzung aktiver Verbindungen aus lichtempfindlichen Vorstufen gebahnt.

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

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

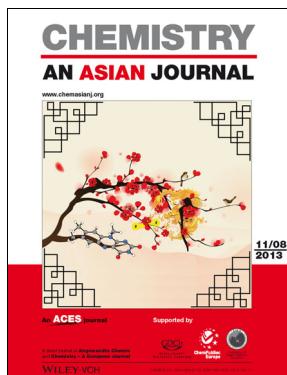
Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

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

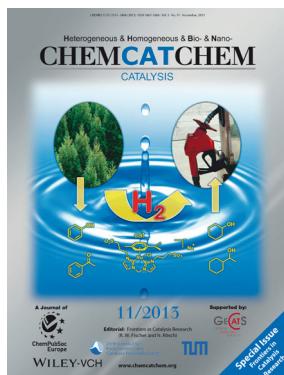
Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

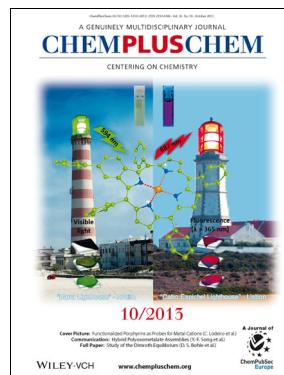
Weitere Informationen zu:



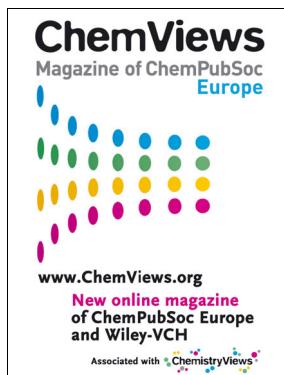
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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

New online magazine  
of ChemPubSoc Europe  
and Wiley-VCH

Associated with ChemistryViews

**Anzeigenschluss  
für Stellenanzeigen**  
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

52/13 26. November Erscheinungstermin: 23. Dezember  
1/14 3. Dezember Erscheinungstermin: 3. Januar

**Angewandte Chemie**  
Anzeigenabteilung:  
Marion Schulz  
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)

Stellenangebote werden  
zusätzlich 4 Wochen kostenlos  
ins Internet gestellt!

**Angewandte  
Chemie**  
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

**2014 HEINRICH WIELAND PRIZE**  
50<sup>TH</sup> ANNIVERSARY (1964–2014)

The Boehringer Ingelheim Foundation invites nominations for the

**50<sup>TH</sup> ANNIVERSARY  
HEINRICH WIELAND PRIZE 2014**  
endowed with  
**100,000 EUROS.**

This international prize honours outstanding research on biologically active molecules and systems in the areas of chemistry, biochemistry, and physiology as well as their clinical importance. Laureates are selected annually by a scientific board of trustees. Former awardees include the Nobel laureate in Medicine 2013 James Rothman as well as three other Nobel laureates. ([www.heinrich-wieland-prize.de](http://www.heinrich-wieland-prize.de))

**NOMINATIONS MAY BE SUBMITTED UNTIL FEBRUARY 28, 2014.**

They must include the following documents (in English): laudation summarizing the achievements of the candidate (maximum two pages), list of the five most relevant publications of the past ten years, CV, and bibliography.

Please send a PDF file (via e-mail or on CD) including all documents to Dr. Anja Hoffmann, [hwp@boehringer-ingelheim-stiftung.de](mailto:hwp@boehringer-ingelheim-stiftung.de), Boehringer Ingelheim Foundation, Schusterstr. 46-48, 55116 Mainz, Germany.

The Boehringer Ingelheim Foundation is an independent, non-profit organization committed to the promotion of the medical, biological, chemical, and pharmaceutical sciences. ([www.boehringer-ingelheim-stiftung.de](http://www.boehringer-ingelheim-stiftung.de))

 Boehringer Ingelheim  
Stiftung