



„... Die große Herausforderung ist sicherzustellen, dass das Land in Naturwissenschaft und Technologie für die Zukunft investiert, um für die Zeit nach dem Bergbau-Boom gerüstet zu sein ...“

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Colin L. Raston.

Editorial

C. L. Raston* ————— 10832 – 10833

Die australische Chemie im Blick

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

10852 – 10854

Service



„Sollte ich im Lotto gewinnen, würde ich weiter Chemie machen.

Mein Lieblingsort auf der Welt ist das sechste Pariser Arrondissement ...“

Dies und mehr von und über Julius Rebek, Jr. finden Sie auf Seite 10856.

Autoren-Profile

Julius Rebek, Jr. ————— 10856 – 10857



C. Barner-Kowollik



H.-U. Reißig



G. Bringmann

Nachrichten

Belgischer Polymerforscher-Preis:
C. Barner-Kowollik ————— 10858

Wahl in die Bayerische Akademie der Wissenschaften: H.-U. Reißig — 10858

Bürgermedaille erster Klasse und Ehrendoktorwürde: G. Bringmann — 10858

Bücher

Organic Chemistry

David R. Klein

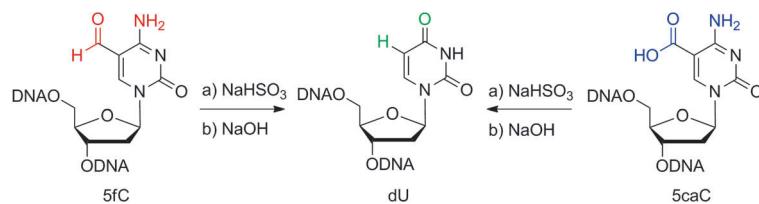
rezensiert von A. K. Franz ————— 10859

Highlights

5-Hydroxymethylcytosin

P. Schüler, A. K. Miller* — **10862–10865**

Die Sequenzierung der sechsten Base (5-Hydroxymethylcytosin): basenaufgelöste Bestimmung durch selektive DNA-Oxidation



Zwei neue Sequenzierungsmethoden

nutzen die Tatsache, dass Natriumbisulfit sowohl die deformylierende Desaminierung von 5-Formylcytosin (5fC) als auch die decarboxylierende Desaminierung von 5-Carboxycytosin (5caC) bewirkt (siehe

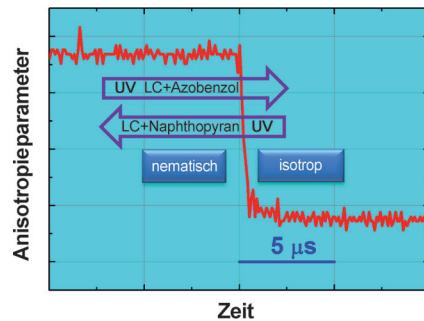
Bild). Durch Verbindung dieses Reaktionsverhaltens mit der selektiven Oxidation von DNA ermöglichen diese Methoden zum ersten Mal eine basenaufgelöste DNA-Sequenzierung von 5-Hydroxymethylcytosin (5hmC).

Materialwissenschaften

S. K. Prasad* — **10866–10868**

Photoinduzierte Stimulierung und Unterdrückung von Phasenübergängen in Flüssigkristallen

Alles Formsache: Durch Licht geschaltete Änderungen von Eigenschaften eines Mediums sind nicht nur für die Grundlagenforschung hochinteressant, sondern lassen sich auch für die Datenspeicherung und die Entwicklung von molekularen Bauelementen nutzen. Ausgehend von einer neuen Veröffentlichung über lichtinduzierte Flüssigphase-Flüssigkristall-Umwandlungen (siehe Bild) wird ein Überblick über diese Phasenübergänge gegeben.



Kurzaufsätze

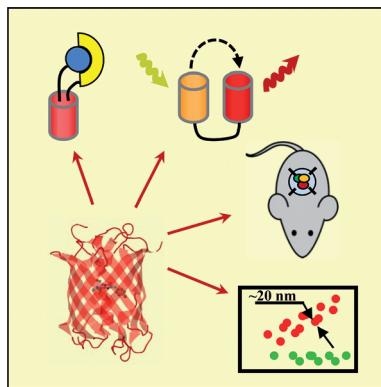
C-H-Bindungsaktivierung

M. Bordeaux, A. Galarneau,
J. Drone* — **10870–10881**

Katalytische, milde und selektive Oxyfunktionalisierung von linearen Alkanen: aktuelle Herausforderungen



Die Suche nach dem idealen Zustand: Es wurden bereits intensive Anstrengungen auf die Entwicklung von Katalysatoren für die C-H-Aktivierung von linearen Alkanen verwandt, die idealerweise die im Bild dargestellten Kriterien erfüllen sollen. Der Vergleich zwischen chemischen und enzymatischen Katalysatoren für die Oxyfunktionalisierung von Alkanen ist eine hilfreiche Strategie, um einen Einblick in die grundlegenden Mechanismen dieser Reaktionen zu gewinnen.

Aufsätze

Auf verschiedenen Ebenen – vom einzelnen Molekül bis hin zu ganzen Organismen – können biologische Prozesse mit Hilfe moderner rot fluoreszierender Proteine (RFPs) untersucht werden. Herkömmliche und im langwelligeren Rot fluoreszierende Proteine, RFPs mit einer großen Stokes-Verschiebung, fluoreszierende Schaltuhren, irreversibel mit Licht aktivierbare und reversibel mit Licht schaltbare RFPs werden gemeinsam mit spezifischen Bildgebungsansätzen diskutiert.

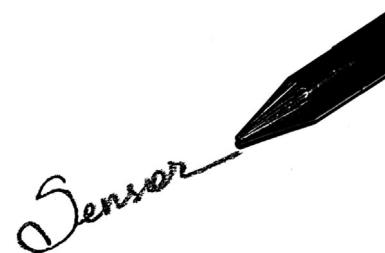
Bildgebungsagentien

D. M. Shcherbakova, O. M. Subach,
V. V. Verkhusha* — **10882–10897**

Rot fluoreszierende Proteine: spezielle Anwendungen in der Bildgebung und Perspektiven

Zuschriften

Schreib's auf: Das mechanische Abreiben komprimierter einwandiger Kohlenstoff-nanoröhren (SWCNTs) auf Papier führt zu Sensoren, die Sub-ppm-Konzentrationen von NH₃-Gas detektieren können. Diese Herstellungsmethode ist einfach und preisgünstig. Sie ist vollständig lösungsmittelfrei und umgeht damit die Schwierigkeiten, die sich aus der inhärenten Instabilität vieler SWCNT-Dispersionen ergeben.

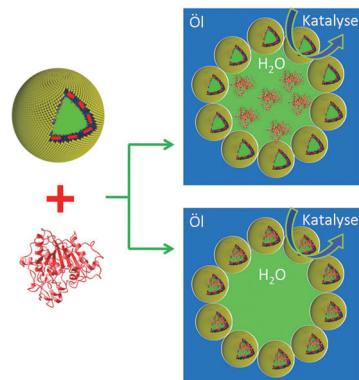
**Gassensoren**

K. A. Mirica, J. G. Weis, J. M. Schnorr,
B. Esser, T. M. Swager* — **10898–10903**

Mechanical Drawing of Gas Sensors on Paper

**Frontispiz**

Eine Polymersom-stabilisierte Pickering-Emulsion wurde hergestellt und in einer enzymatischen Zweiphasenreaktion eingesetzt. Zur Stabilisierung dienten vollständig gepackte vernetzte Polymersome an der Wasser-Öl-Grenzfläche. CalB als Modellenzym (rote Bandstruktur) wurde entweder in die Wasserphase oder in das Lumen der Polymersome der Pickering-Emulsion eingebracht (siehe Bild), was seine katalytische Leistung und Wiederverwendbarkeit erhöhte.

**Biokatalytische Nanoreaktoren**

Z. Wang, M. C. M. van Oers,
F. P. J. T. Rutjes,
J. C. M. van Hest* — **10904–10908**

Polymersome Colloidosomes for Enzyme Catalysis in a Biphasic System

**Innen-Rücktitelbild**

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

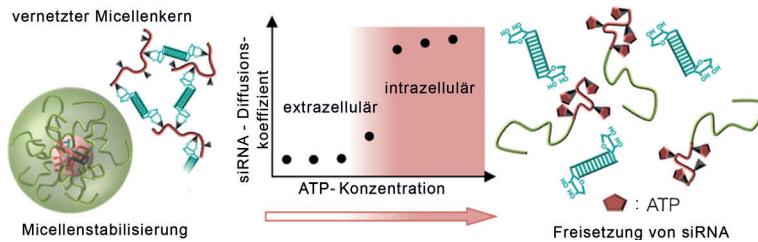


* Die Chemiedozententagung 2013
findet am 11. und 13. März 2013 an
gleicher Stelle statt.



WILEY-VCH

GDCh
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



Die Bindung zwischen Phenylboronat und der 3'-Ribose einer siRNA, die in einer Phenylboronat-funktionalisierten Polyionenkomplexmicelle eingeschlossen ist (siehe Schema), stabilisiert diesen

Komplex unter Bedingungen, die der extrazellulären Umgebung entsprechen. Die Zugabe von ATP zerstört den Komplex bei einer Konzentration, die der in Zellen ähnelt.

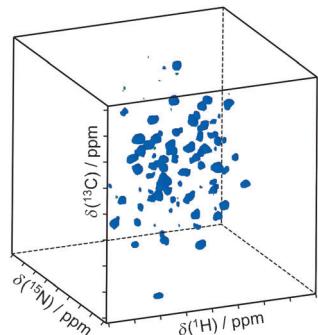
siRNA-Freisetzung

M. Naito, T. Ishii, A. Matsumoto,
K. Miyata, Y. Miyahara,
K. Kataoka* ————— 10909 – 10913

A Phenylboronate-Functionalized Polyion Complex Micelle for ATP-Triggered Release of siRNA



Rücktitelbild

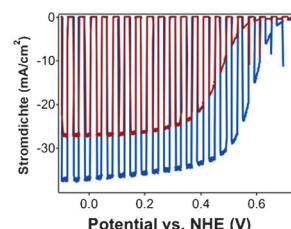
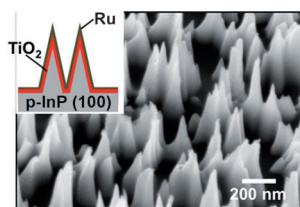


Schmale ^1H -NMR-Linien werden mithilfe von schneller Drehung im magischen Winkel (60 kHz) für vollständig protonierte Proteinproben im festen Zustand erhalten. Die Analyse mittelgroßer mikrokristalliner und nichtkristalliner Proteine gelingt ohne Deuterierung der Probe. Dieser Ansatz ermöglicht die Zuordnung der ^1H -, ^{15}N -, $^{13}\text{C}^\alpha$ - und ^{13}CO -Resonanzen des Rückgrats und liefert Informationen über das Vorliegen kleiner ^1H - ^1H -Abstände.

Protein-Festkörper-NMR-Spektroskopie

A. Marchetti, S. Jehle, M. Felletti,
M. J. Knight, Y. Wang, Z.-Q. Xu, A. Y. Park,
G. Otting, A. Lesage, L. Emsley,
N. E. Dixon,
G. Pintacuda* ————— 10914 – 10917

Backbone Assignment of Fully Protonated Solid Proteins by ^1H Detection and Ultrafast Magic-Angle-Spinning NMR Spectroscopy



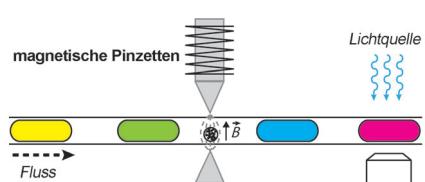
Perfekte Textur: Der Einfluss der Oberflächen-Nanotexturierung, der TiO_2 -Passivierung und des Ru-Cokatalysators auf die photoelektrochemische Wasserstoffentwicklung durch p-InP-Photokathoden

wurde untersucht. Höhere Stromdichten und günstigere Onset-Potentiale werden nach Oberflächen-Nanotexturierung beobachtet. NHE = Normalwasserstoffelektrode.

Wasserspaltung

M. H. Lee, K. Takei, J. Zhang, R. Kapadia,
M. Zheng, Y.-Z. Chen, J. Nah,
T. S. Matthews, Y.-L. Chueh, J. W. Ager,*
A. Javey* ————— 10918 – 10922

p-Type InP Nanopillar Photocathodes for Efficient Solar-Driven Hydrogen Production



Ein Mikrofluidiksystem, das Tröpfchen (weniger als 100 nL) und magnetische Partikel zusammen prozessiert, wurde für die schnelle heterogene Parallelanalyse entwickelt. Magnetische Pinzetten ermöglichen alle Manipulationen, die ein Immunassay braucht (Einfang, Extraktion, Mischen und Spülen). Erblich bedingte Schilddrüsenunterfunktion kann so mit einer Empfindlichkeit von 14 pm untersucht werden.

Mikrofluidische Bioanalytik

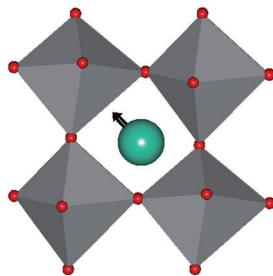
A. Ali-Cherif, S. Begolo, S. Descroix,
J.-L. Viovy, L. Malaquin* ————— 10923 – 10927

Programmable Magnetic Tweezers and Droplet Microfluidic Device for High-Throughput Nanoliter Multi-Step Assays



Funktionelle Materialien

M. R. Dolgos, U. Adem, A. Manjon-Sanz,
X. Wan, T. P. Comyn, T. Stevenson,
J. Bennett, A. J. Bell, T. T. Tran,
P. S. Halasyamani, J. B. Claridge,*
M. J. Rosseinsky* **10928 – 10933**



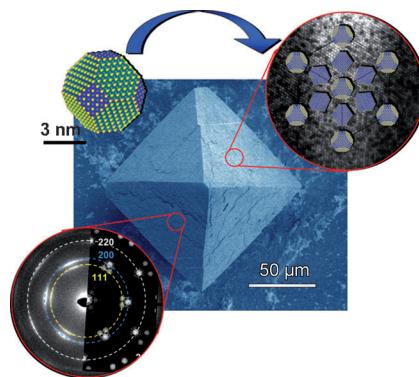
- Perovskite B-Site Compositional Control of $[110]_p$ Polar Displacement Coupling in an Ambient-Pressure-Stable Bismuth-based Ferroelectric

Ausgelenkt: Eine neuer Blei-freier Bismutperowskit wurde bei Umgebungsdruck in der polaren $Pmc2_1$ -Struktur gebildet. Messungen liefern Beweise für Ferroelektrizität und Piezoelektrizität. Das Material zeichnet sich durch eine Rotation der Polarisationsrichtung abseits der $[111]_p$ -Achse aus und ist somit für das Design von Materialien mit morphotroper Phasengrenze interessant.

Nanopartikel-Selbstorganisation

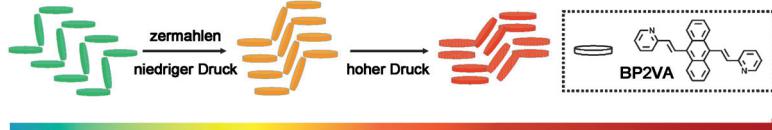
P. Simon,* E. Rosseeva, I. A. Baburin,
L. Liebscher, S. G. Hickey, R. Cardoso-Gil,
A. Eychmüller, R. Kniep,
W. Carrillo-Cabrera **10934 – 10939**

Der Ordnung halber: Mikrometergroße PbS-organische Mesokristalle zeigen eine langreichweitige Nanopartikel-Ordnung innerhalb einer fcc-Überstruktur, verbunden mit einer bevorzugten Ausrichtung von abgestumpften PbS-Oktaedern (siehe Bild). Das Konzept der Bildung und Strukturierung mesokristalliner Materialien wird an diesem System perfekt veranschaulicht.



Photolumineszenz

Y. J. Dong, B. Xu, J. B. Zhang, X. Tan,
L. J. Wang, J. L. Chen, H. G. Lv, S. P. Wen,
B. Li, L. Ye, B. Zou,*
W. J. Tian* **10940 – 10943**

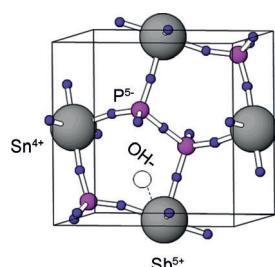


Ein Chamäleon unter Druck: Das beobachtete piezochromic Verhalten der Titelverbindung (BP2VA) hängt von ihrem molekularen Aggregationszustand ab, insbesondere von der Stärke der π - π -Wechselwirkung zwischen den Anthracenringen benachbarter Moleküle. Beim

Zermahlen von BP2VA oder bei der Einwirkung von Druck ändert die Verbindung ihren Aggregationszustand, begleitet von einer Rotverschiebung der Fluoreszenzemission von Grün über Orange nach Rot (siehe Bild).

Elektrokatalyse

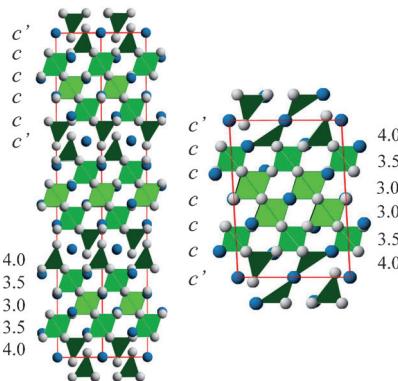
T. Hibino,* Y. Shen, M. Nishida,
M. Nagao **10944 – 10948**



- Hydroxide Ion-Conducting Antimony(V)-Doped Tin Pyrophosphate Electrolyte for Intermediate-Temperature Alkaline Fuel Cells

Ionenleiter: In der Reihe von synthetisierten $Sn_{1-x}A_xP_2O_7$ -Verbindungen ($A^V = V, Nb, Ta$ und Sb) zeigte $Sn_{0.92}Sb_{0.08}P_2O_7$ (siehe Bild) die beste Hydroxidionenleitfähigkeit bei Temperaturen von 50 bis 200 °C (0.08 Scm^{-1} bei 100 °C und 0.05 Scm^{-1} bei 200 °C). Diese hohe Leitfähigkeit wurde auch unter den Betriebsbedingungen von Brennstoffzellen beobachtet.

Dichte metastabile Phasen, die unter „harten“ Hochdruck-Bedingungen erhalten wurden, können Instabilitäten wie ungewöhnliche Oxidationsstufen oder Koordinationsumgebungen enthalten, die durch „weiche“ Niedrigtemperatur-Chemie teilweise abgebaut werden können. Die Synthese von $\text{SrCrO}_{2.8}$ (siehe Bild, links) und $\text{SrCrO}_{2.75}$ -Phasen (rechts) aus dem Hochdruck-Perowskit SrCrO_3 führt zum Wechsel der Cr^{4+} -Koordination von oktaedrisch zu tetraedrisch.



Materialsynthese

A. M. Arévalo-López, J. A. Rodgers,
M. S. Senn, F. Sher, J. Farnham, W. Gibbs,
J. P. Attfield* **10949–10952**

„Hard–Soft“ Synthesis of $\text{SrCrO}_{3-\delta}$ Superstructure Phases



Anschalten! β -MAP ist eine empfindliche FRET-Sonde, die für das mit der Alzheimer-Krankheit assoziierte Enzym β -Sekretase (BACE) spezifisch ist. Nach Hydrolyse durch BACE fluoresziert die Sonde und ermöglicht die räumliche und zeitliche Echtzeit-Analyse der enzymatischen Aktivität in lebenden Zellen. Ohne mutierte Zelllinien oder Antikörper zu benötigen, wurde mit β -MAP die zelluläre Wirksamkeit eines beschriebenen Inhibitors bestätigt.

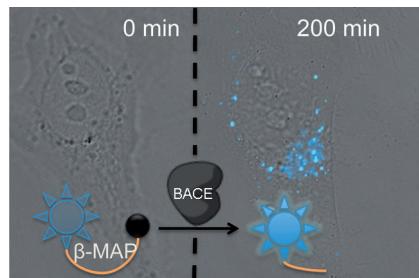
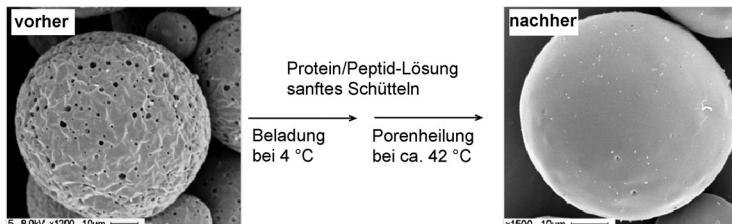


Abbildung lebender Zellen

D. S. Folk, J. C. Torosian, S. Hwang,
D. G. McCafferty,
K. J. Franz* **10953–10957**

Monitoring β -Secretase Activity in Living Cells with a Membrane-Anchored FRET Probe



Proteininstabilisierung

S. E. Reinhold, K.-G. H. Desai, L. Zhang,
K. F. Olsen,
S. P. Schwendeman* **10958–10961**

Self-Healing Microencapsulation of Biomacromolecules without Organic Solvents



Alle Ausgänge verschließen! Die konventionelle Verkapselung von Biomakromolekülen in Poly(milchsäure-co-glycolsäure) (PLGA) erfordert mehrere Verfahrensschritte, die das Molekül schädigen

können. Dagegen verläuft eine selbstheilungsbasierte Verkapselung in PLGA ohne Beschädigung des Proteins, was dessen Stabilisierung und langsame Freisetzung ermöglicht.



Synthesemethoden

J. C. T. Leung, C. Chatalova-Sazepin,
J. G. West, M. Rueda-Becerril, J.-F. Paquin,
G. M. Sammis* **10962–10965**

Photo-fluorodecarboxylation of 2-Aryloxy and 2-Aryl Carboxylic Acids

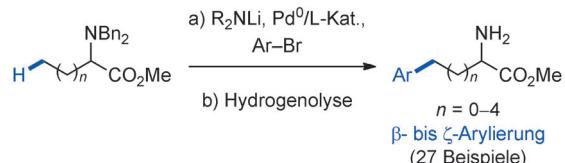


Die Fluorierung bringt es ans Licht: Die Titelreaktion erfordert lediglich eine wässrige alkalische Lösung von Selectfluor und die Bestrahlung mit Licht. Die Methode kann eine Vielzahl neutraler und elektronenärmerer 2-Aryloxy- und 2-Aryl-

essigsäuren in Fluormethylether (siehe Schema) bzw. Benzylfluoride überführen. Der Mechanismus beginnt vermutlich mit der Photoanregung des Arylrests, an die sich ein Einelektronentransfer anschließt.

C-C-Kupplung

S. Aspin, A.-S. Goutierre, P. Larini,
R. Jazza, O. Baudoin* — **10966–10969**



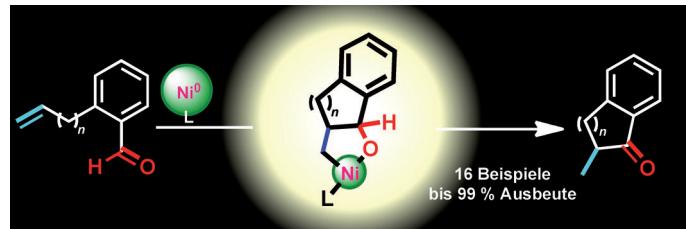
Synthesis of Aromatic α -Aminoesters:
Palladium-Catalyzed Long-Range
Arylation of Primary C_{sp^3} -H Bonds

Fernsteuerung: Die Titelreaktion ermöglicht die β - bis ζ -Arylierung von α -Aminosäureestern mit Arylbromiden. Die Reaktion findet selektiv an der endständigen

Position der linearen Alkylkette statt und liefert nach Debenzylierung präparativ nützliche (Hetero)arylalanine (siehe Schema).

Organometallkatalyse

Y. Hoshimoto, Y. Hayashi, H. Suzuki,
M. Ohashi, S. Ogoshi* — **10970–10973**



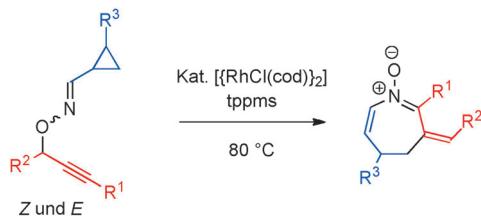
Synthesis of Five- and Six-Membered
Benzocyclic Ketones through
Intramolecular Alkene Hydroacylation
Catalyzed by Nickel(0)/N-Heterocyclic
Carbenes

Ringschluss mit Hilfestellung: Bei der Titelreaktion kommt es selbst ohne die Hilfe chelatisierender Heteroatomsubstituenten nicht zur Decarbonylierung.

Mechanistische Studien sprechen für die Beteiligung eines Oxanickelacyclus an der Hydroacylierung. cod = C

VIP Heterocyclen

I. Nakamura,* M. Okamoto, Y. Sato,
M. Terada — **10974–10977**



Synthesis of Azepine Derivatives by
Rhodium-Catalyzed Tandem 2,3-
Rearrangement/Heterocyclization

Ein einfacher Weg zu N-Heterocyclen: Die effiziente Synthese von Azepinderivaten gelingt durch eine Rh-katalysierte Tandem-2,3-Umlagerung, die mit einer

Heterocyclisierung von *N*-Allenynitron-Intermediaten einhergeht. cod = Cyclooctadien. tppms = Natriumdiphenylphosphanylbenzol-3-sulfonat.

Titelbild

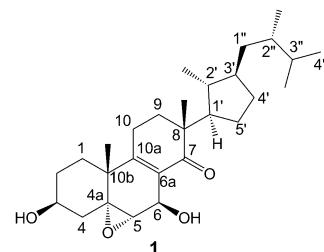


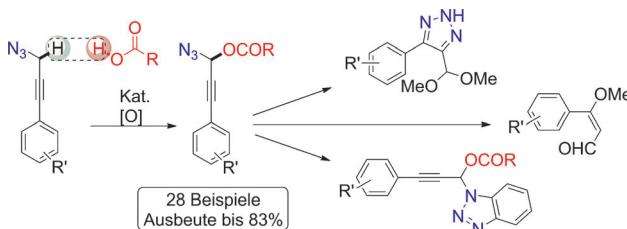
Naturstoffe

J. Wu, S. Tokuyama, K. Nagai, N. Yasuda,
K. Noguchi, T. Matsumoto, H. Hirai,
H. Kawagishi* — **10978–10980**

Strophasterols A to D with an Unprecedented Steroid Skeleton: From the Mushroom *Stropharia rugosoannulata*

Wirkstoff aus dem Riesenträuschling: Vier neue Verbindungen wurden aus dem im Titel genannten Pilz isoliert. Sie enthalten ein Gerüst (siehe z. B. **1**), das bei Steroiden bisher nicht beobachtet wurde. Nach ersten Bioaktivitätsstudien kann **1** Nervenzellen durch Abdämpfen von ER-Stress (ER: endoplasmatisches Retikulum) schützen und weist schwache Aktivität gegen methicillinresistente Bakterien (*Staphylococcus aureus*) auf.





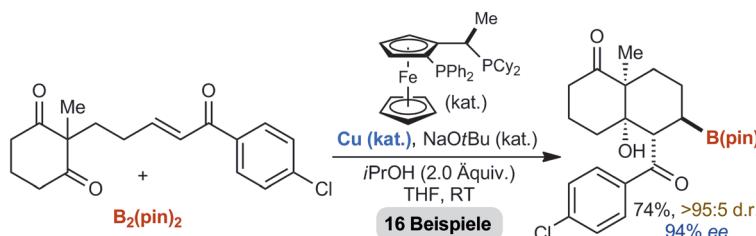
Heißes Paar: Propargylazide und Carbonsäuren wurden mithilfe einer eisenkatalysierten dehydratisierenden C-O-Bindungsbildung verknüpft (siehe Schema). Auf diese Art ist die Funktionalisierung propargyli-

scher C_{sp^3} -H-Bindungen unter milden Bedingungen möglich, wobei die Azido-Einheit auch als Hilfsgruppe bei der C-H-Aktivierung dienen könnte.

Dehydrierende Kupplung

T. Wang, W. Zhou, H. Yin, J.-A. Ma,
N. Jiao* ————— 10981–10984

Iron-Facilitated Oxidative
Dehydrogenative C–O Bond Formation by
Propargylic C_{sp^3} -H Functionalization



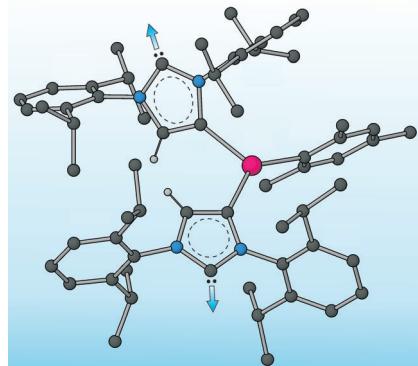
Hoch funktionalisierte Bicyclen entstehen, wenn Enondione in Gegenwart eines chiralen Kupfer(I)-Bisphosphoran-Komplexes und $B_2(pin)_2$ eine diastereo- und

enantioselektive Desymmetrisierung eingehen. Die Produkte sind wertvolle Substrate für weitere Umwandlungen. pin = Pinakolat, Cy = Cyclohexyl.

Dominoreaktionen

A. R. Burns, J. Solana González,
H. W. Lam* ————— 10985–10989

Enantioselective Copper(I)-Catalyzed
Borylative Aldol Cyclizations of Enone
Diones

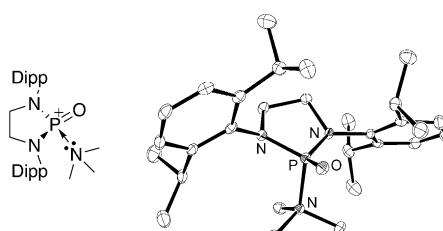


Verbrückt über zwei Carbene: Die Reaktion von $:C[N(2,6-iPr_2C_6H_3)CH]_2$ (IPr) mit $Mn_3(mes)_6$ ($mes=2,4,6$ -Trimethylphenyl) führt zu dem trigonal-planar koordinierten Komplex $[Mn(IPr)(mes)_2]$, der mit Kaliumgraphit in THF zu der polymeren Dicarbenspezies $K\{[C[N(2,6-iPr_2C_6H_3)]_2(CH)C]_2Mn(mes)(thf)\}\cdot THF$ reduziert wird. Dies ist der erste beschriebene Übergangsmetallkomplex mit N-heterocyclischen Dicarbenliganden. C dunkelgrau, H hellgrau, Mn rot, N blau.

NHC-Komplexe

R. A. Musgrave, R. S. P. Turbervill,
M. Irwin,
J. M. Goicoechea* ————— 10990–10993

Transition Metal Complexes of Anionic
N-Heterocyclic Dicarbene Ligands



Oxo allenthalben: Monomere Oxophosphoniumionen wurden aus N-heterocyclischen Phospheniumionen und Triethylamin oder Pyridin-N-oxiden hergestellt

(siehe Bild; Dipp=2,6-Diisopropylphenyl). Ihre Strukturen wurden durch Ein-kristall-Röntgenkristallographie bestätigt.

Phosphorkationen

A. D. Hendsbee, N. A. Giffin, Y. Zhang,
C. C. Pye, J. D. Masuda* ————— 10994–10998

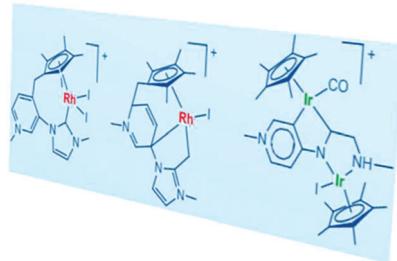
Lewis Base Stabilized Oxophosphonium
Ions

Strukturaufklärung

C. Segarra, E. Mas-Marzá, M. Benítez,
J. A. Mata, E. Peris* — **10999–11003**

Unconventional Reactivity of
Imidazolylidene Pyridylidene Ligands in
Iridium(III) and Rhodium(III) Complexes

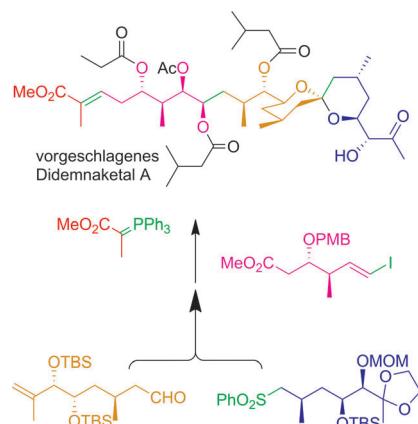
Erwarte das Unerwartete: Die Reaktion von Imidazoliumpyridinium-Salzen mit $\left[\{\text{IrCp}^*\text{Cl}_2\}_2\right]$ und $\left[\{\text{RhCp}^*\text{Cl}_2\}_2\right]$ lieferte eine Serie von Komplexen. Neben den erwarteten Bis(NHC)-Komplexen wurden auch Spezies beobachtet, die aus der C-C-Kupplung zwischen den Pyridyliden- und den Cp*-Liganden hervorgehen (siehe Schema; Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl).



Naturstoffe

F.-M. Zhang, L. Peng, H. Li, A.-J. Ma,
J.-B. Peng, J.-J. Guo, D. Yang, S.-H. Hou,
Y.-Q. Tu,* W. Kitching — **11004–11008**

Total Synthesis of the Nominal
Didemnaketal A

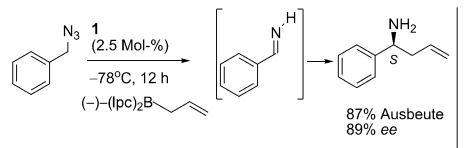


Falsche Identität: Die Synthese eines Naturstoffs, den Faulkner und Mitarbeiter vor zwei Jahrzehnten beschrieben, machte die Revision einiger stereochemischer Zuweisungen erforderlich. Die Schlüsselschritte der flexiblen Synthese, die Zugang zu stereodefinierten Analoga für die biologische Evaluierung bietet, sind eine Julia-Kupplung, eine Suzuki-Miyaura-Reaktion und eine Wittig-Olefinition (siehe Schema; MOM, PMB und TBS sind Schutzgruppen).

Synthesemethoden

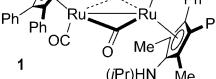
J. H. Lee, S. Gupta, W. Jeong, Y. H. Rhee,*
J. Park* — **11009–11013**

Characterization and Utility of
N-Unsubstituted Imines Synthesized
from Alkyl Azides by Ruthenium Catalysts



Fluoreszenzlicht wird genutzt, um einen chemoselektiven Zugang zu den *cis/trans*-Isomeren N-unsubstituierter Iminen zu erhalten. Die Synthese wird als Ein-Topf-

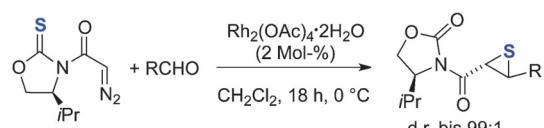
Sequenz aus Imin-Bildung und asymmetrischer Allylierung von Benzylazid mit **1** als Katalysator geführt. Ipc = Isopinocampheyl.



Asymmetrische Synthesen

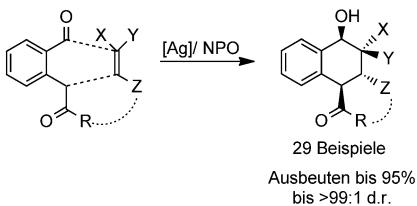
I. Cano, E. Gómez-Bengoa, A. Landa,
M. Maestro, A. Mielgo, I. Olaizola,
M. Oiarbide, C. Palomo* — **11014–11018**

N-(Diazoacetyl)oxazolidin-2-thiones as
Sulfur-Donor Reagents: Asymmetric
Synthesis of Thiiranes from Aldehydes



Nicht Oxirane, sondern Thiirane können hoch stereoselektiv über Rh^{II} -katalysierte Cycloadditionen zwischen Aldehyden und *N*-Acyloxazolidinethionen mit einer Diazo-gruppe in der Seitengruppe erhalten

werden. Die Produkte sind vielseitige, in α - und β -Stellung S-funktionalisierte Bau-steine mit zwei benachbarten Stereozen-tren.



Silberkugel: Eine stereoselektive Synthesemethode für polysubstituierte Tetrahydronaphthole unter $[Ag^+]/NPO$ -Katalyse wurde entwickelt. Die Reaktionen verlaufen über eine beispiellose [4+2]-Cyclisierung von 2-(2-Formylphenyl)ethanon mit einem Alken und gelingen in sowohl interals auch intramolekularer Weise. NPO = Pyridin-N-oxid.

Synthesemethoden

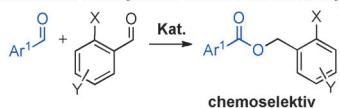
S. F. Zhu,* R. X. Liang, H. F. Jiang,
W. Q. Wu _____ 11019–11023

An Efficient Route to Polysubstituted Tetrahydronaphthols: Silver-Catalyzed [4+2] Cyclization of 2-Alkylbenzaldehydes and Alkenes

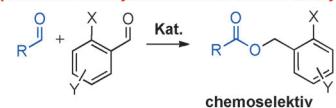


gekreuzte Tischtschenko-Reaktionen: zwei aktuelle Herausforderungen

aromatische Aldehyde mit aromatischen Aldehyden



aliphatische Aldehyde mit aromatischen Aldehyden



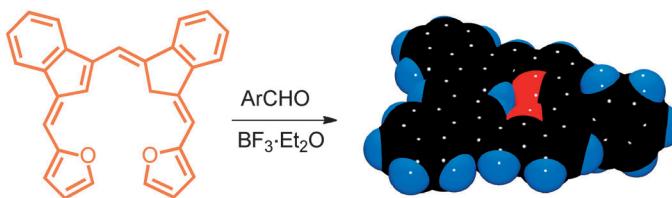
Gekreuzte Produkte: Ortho-substituierte Benzaldehyde reagieren mit anderen aromatischen Aldehyden in einer hochselektiven, atomökonomischen Tischtschenko-Disproportionierung (siehe Schema) in

Gegenwart eines einfach zugänglichen, günstigen Thiolat-basierten Katalysators. Die Methode weist eine auffallend hohe Substratbreite und hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf.

Homogene Katalyse

S. P. Curran,
S. J. Connon* _____ 11024–11028

The Thiolate-Catalyzed Intermolecular Crossed Tishchenko Reaction: Highly Chemosselective Coupling of Two Different Aromatic Aldehydes



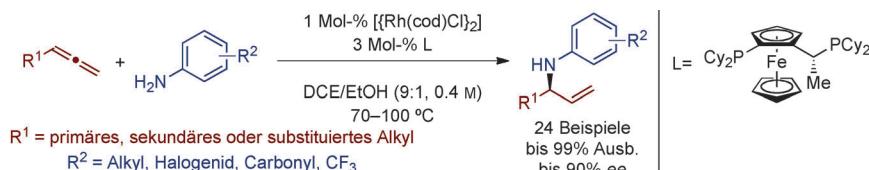
Porphyrin ohne N: Bilin-Analoga und verwandte aromatische Dicarba-porphyrinoide wurden ausgehend von Bis(3-indenyl)methan hergestellt. Obwohl alle vier Pyrrolringe des Porphyrin-

makrocyclus ersetzt wurden (durch je zwei Furan- und Inden-Einheiten), präsentiert das System Porphyrin-ähnliche UV/Vis-Spektren und hoch diatrop Charakteristika.

Dicarba-porphyrinoide

T. D. Lash,* A. D. Lammer,
G. M. Ferrence _____ 11029–11033

Two-Step Synthesis of Stable Dioxadicarbaporphyrins from Bis(3-indenyl)methane



Die atomökonomische Synthese von verzweigten allylischen Aminen gelingt durch die Rhodium-katalysierte enantioselektive Hydroaminierung von monosubstituierten Allenen mit Anilinen (siehe Schema). Anders als bei früheren Hydroaminierun-

gen linearer Allene liefert das eingesetzte Rh-Josiphos-Katalysatorsystem die Produkte mit nahezu perfekter Regioselektivität, hohen Ausbeuten und guter Enantioselektivität. cod = 1,5-Cyclooctadien, Cy = Cyclohexyl, DCE = 1,2-Dichlorethan.

Asymmetrische Katalyse

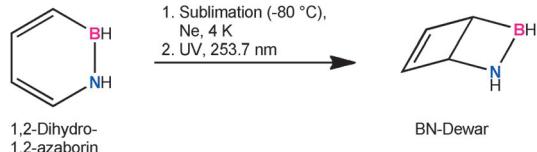
M. L. Cooke, K. Xu,
B. Breit* _____ 11034–11037

Enantioselective Rhodium-Catalyzed Synthesis of Branched Allylic Amines by Intermolecular Hydroamination of Terminal Allenes



B,N-Heterocyclen

S. A. Brough, A. N. Lamm, S.-Y. Liu,
H. F. Bettinger* ————— 11038–11041



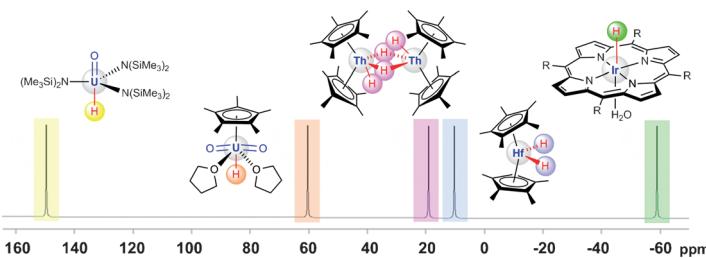
Photoisomerisierung von 1,2-Dihydro-1,2-azaborin – eine Matrixisolationsstudie

Isoliertes Produkt: Die Photoisomerisierung von 1,2-Dihydro-1,2-azaborin in Neon-, Argon- oder Xenonmatrices bei 4 K mit UV-Licht (253.7 nm) im Rahmen einer Matrixisolationsstudie liefert die Dewar-

Form als einziges Photoprodukt, im Einklang mit den berechneten Schwingungsspektren möglicher Isomere des 1,2-Dihydro-1,2-azaborins.

Actinoid-Komplexe

P. Hrobárik,* V. Hrobáriková, A. H. Greif,
M. Kaupp* ————— 11042–11046



Ein Blick in die richtige (NMR-)Richtung: ¹³C- und ¹H-Verschiebungen in Uran(VI)-Komplexen werden in noch nie dagewesenen Hochfrequenzbereichen vorhergesagt, bedingt durch unerwartet starke

Spin-Bahn-Effekte. Basierend auf relativistischen quantenchemischen Rechnungen wird die Untersuchung neuer Spektralbereiche zur Identifizierung solcher neuartiger Verbindungen angeregt.

Innentitelbild



DOI: 10.1002/ange.201207557

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.

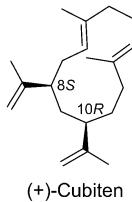
Die Isomerisierung von Aziridin-Derivaten erfolgt unter Einfluss von Säuren oder nukleophilen Verbindungen oder durch thermische Umlagerung, wie H. W. Heine in Heft 20/1962 in seinem Aufsatz zusammenfasst. Aziridin lässt sich z. B. zu Polyethylenimin polymerisieren, das in einem anderen Beitrag im selben Heft eine wichtige Rolle spielt. Heute interessieren sich Forscher vor allem für enantioselektive Synthesen und stereoselektive Reaktionen von Aziridin-Derivaten, wie z. B. J. B. Morgan und Mitarbeiter in Heft 39/2012.

K. Randerath berichtet über ein einfaches Herstellungsverfahren für Cellulose-Anionenaustauscher und Anionenaustauscherpapiere, das auf der Imprägnierung von Cellulosepulver oder Chromatographiepapier mit Polyethylenimin (PEI) beruht. Die hervorragende Trennwirkung, die besser ist als die der damals üblicherweise verwendeten, basisch substituierten Cellulosen, beruhte vermutlich auf dem wesentlich höheren Stickstoffgehalt, der durch Imprägnierung (im Gegensatz zu Substitution) der Cellulose erreicht wurde.

Heute wird PEI-Cellulose als Anionenaustausch-Matrix in der Proteintrennung verwendet.

Die Beschwerden von Arbeitern in einer Furnierfabrik, die über Hauterkrankungen klagten, führten W. Sandermann und M. H. Simatupang dazu, Untersuchungen an Teakholz durchzuführen. Die Isolierung und Konstitutionsaufklärung der goldgelben Kristalle, die sich auf dem Holz abgesetzt hatten, ergab, dass es sich um das giftige γ,γ -Dimethylallyl-1,4-naphthochinon handelte.

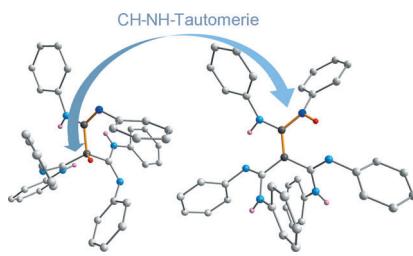
Überzüchtetes Skelett: Die enantioselektive Totalsynthese des Diterpens (+)-Cubiten aus der Termiten *Cubitermes* sp. verläuft über einen [8.2.2]-Bicyclus, gefolgt von dessen Fragmentierung zum zwölfgliedrigen Monocyclus. Es wird perfekte Stereokontrolle der Isopropenyl-substituierten Positionen erreicht.



Naturstoffsynthese

K. Simon, J. Wefer, E. Schöttner,
T. Lindel* **11047–11050**

Enantioselektive Totalsynthese des Diterpens (+)-Cubiten

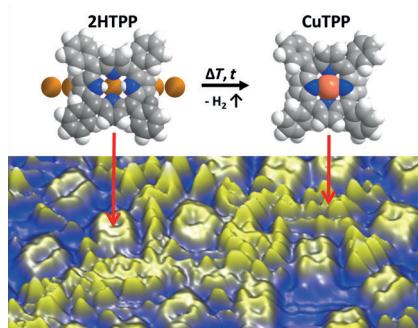


Beide tautomeren Formen eines Methantrisamidins wurden erstmals röntgenkristallographisch und durch Ab-initio-Rechnungen strukturell charakterisiert (siehe Strukturen; grau C, rot H, blau N). Ihre vielfältige Reaktivität als Protonenakzeptoren und als multianionische Liganden wurde demonstriert.

Methantrisamidine

B. Gutschank, S. Schulz,*
M. Marcinkowski, G. Jansen,
H. Bandmann, D. Bläser,
C. Wölper **11051–11055**

Synthese, Struktur, Tautomerie und Reaktivität von Methantrisamidinen



Das einfache Auszählen individueller Moleküle in Rastertunnelmikroskopiebildern nach definierten Heizschritten ermöglicht die Bestimmung der kinetischen Parameter und der Aktivierungsenergie komplexer Oberflächenreaktionen. Das Verfahren wird an der Metallierungsreaktion von 2H-Tetraphenylporphyrin (2HTPP) mit Substratatomen auf Cu(111) demonstriert.

Porphyrinmetallierung

S. Ditze, M. Stark, M. Drost, F. Buchner,
H.-P. Steinrück,
H. Marbach* **11056–11059**

Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Selbstmetallierungsreaktion von 2H-Tetraphenylporphyrin auf Cu(111)



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).

Angewandte Ergänzung

A Sinter-Resistant Catalytic System Based on Platinum Nanoparticles Supported on TiO₂ Nanofibers and Covered by Porous Silica

Y. Dai, B. Lim, Y. Yang, C. M. Cobley, W. Li,
E. C. Cho, B. Grayson, P. T. Fanson,
C. T. Campbell, Y. Sun,
Y. Xia* **8341–8344**

Angew. Chem. **2010**, *122*

DOI: 10.1002/ange.201001839

Die Autoren dieser Zuschrift möchten ihre Danksagung um die folgende Passage ergänzen:

„A portion of the research was performed using EMSL, a national scientific user facility sponsored by the Department of Energy's Office of Biological and Environmental Research and located at Pacific Northwest National Laboratory.“

Angewandte Berichtigung/Entschuldigung

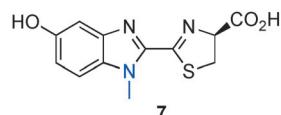
D-Luciferinanaloga: eine vielfarbige Palette für die Biolumineszenzbildgebung

Y.-Q. Sun, J. Liu, P. Wang, J. Zhang,
W. Guo* **8554–8556**

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

DOI: 10.1002/ange.201203565

Die Struktur für Verbindung **7** in Schema 3 und im Inhaltsverzeichnis zu diesem Highlight ist falsch. Die korrekte Struktur ist hier wiedergegeben.



Die Formulierung im Kopf der rechten Spalte in Tabelle 1 muss außerdem präzisiert werden (siehe unten, Änderungen kursiv).

Tabelle 1: Emissionsmaxima der Luciferinsubstrate mit Wildtyp-Luciferase und Ultra-Glo sowie ihre Anwendung in der Biolumineszenzbildgebung.

Substrat	λ_{max} [nm] Wildtyp	λ_{max} [nm] Ultra-Glo	Detektion <i>in vivo</i> oder <i>in Zellen</i>
...

Überdies möchten die Autoren an mehreren Stellen zusätzliche Literaturverweise einfügen:

„Das Leuchten der Glühwürmchen ...“^[6]

„Da Zellen und Gewebe normalerweise keine signifikanten Mengen sichtbarer Photonen emittieren ...“^[7]

„Die nichtinvasive Biolumineszenzbildgebung in lebenden Organismen ...“^[6]

„Obwohl die Biolumineszenz eine bemerkenswerte Vielseitigkeit aufweist, ...“^[7]

[6] N. R. Conley, A. Dragulescu-Andrasi, J. Rao, W. E. Moerner, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3350.

[7] D. C. McCutcheon, M. A. Paley, R. C. Steinhardt, J. A. Prescher, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7604.

[16] B. R. Branchini, M. H. Murtiashaw, R. A. Magyar, N. C. Portier, M. C. Ruggiero, J. G. Stroh, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2112.