



Bruce C. Gates



Tobin J. Marks

„... Die Katalyse sollte als ein genuines Forschungsgebiet gesehen werden, dessen Zersplitterung behoben werden muss, um den Fortschritt zu maximieren und die besten junge Köpfe anzuziehen ...“
Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Bruce C. Gates und Tobin J. Marks.

Editorial

B. C. Gates,* T. J. Marks – 11812–11813

Katalyseforscher, vereinigt Euch!

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

Service

11832–11835



„Ich begutachte wissenschaftliche Arbeiten gerne, weil ich hoffe, dass unsere Arbeiten auch gerne begutachtet werden – ohne diese gegenseitige Bereitschaft ist wissenschaftliches Publizieren unmöglich.“

Der wichtigste wissenschaftliche Fortschritt der letzten 100 Jahre waren die Quanten- und die Relativitätstheorie in Bezug auf Erkenntnisgewinn sowie Computer und Internet in Bezug auf die Veränderung unseres Lebens ...“

Dies und mehr von und über Holger Braunschweig finden Sie auf Seite 11838.

Autoren-Profil

Holger Braunschweig — 11838–11839



E. Zass



P. Knochel



T. Akiyama



M. Terada



M. T. Reetz

Nachrichten

Gmelin-Beilstein-Denkmünze:

Engelbert Zass — 11840

Nagoya-Medaille für organische Chemie:

P. Knochel, T. Akiyama
und M. Terada — 11840

IKCOC-Preis:

M. T. Reetz — 11840

Cortison

Lea Haller

Bücher

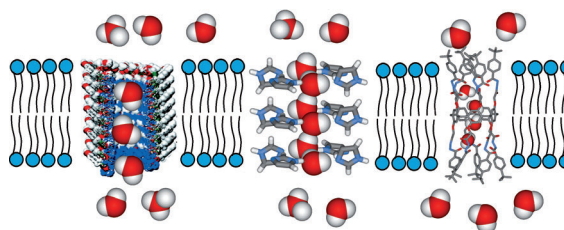
rezensiert von H. Rehwinkel — 11841

Highlights

Wasserkanäle

M. Barboiu* — 11842 – 11844

Künstliche Wasserkanäle



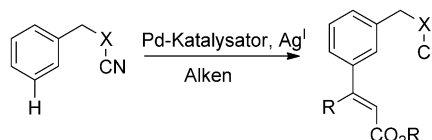
Eine Reise durch den Kanal: Künstliche Überstrukturen wurden hergestellt, die natürliche Proteinfunktionen nachahmen und den selektiven Transport von Wassermolekülen oder Protonen durch Doppelschichtmembranen vermitteln (siehe

Bild). Die Eigenschaft der Systeme, größere Ionen vom Transport auszuschließen, beruht auf hydrophoben oder sterischen Effekten, wohingegen hydrodynamische Effekte wohl nur eine geringe Rolle spielen.

meta-Dirigierende Gruppen

T. Truong, O. Daugulis* — 11845 – 11847

Gerichtete Funktionalisierung von C-H-Bindungen: jetzt auch *meta*-selektiv



Richtungsweisend: Eine rational entworfene, wiederabspaltbare *meta*-dirigierende Gruppe ermöglicht die selektive Funktionalisierung von aromatischen Substraten über weite Distanzen hinweg (siehe

Schema). Die Allgemeingültigkeit des Konzepts wurde durch die Alkenylierung von Hydrozimsäurederivaten bewiesen, die mit einer ähnlichen Selektivität wie die von Benzylderivaten ablief.

Essays

Wirkstoff-Forschung

W. L. Jorgensen* — 11848 – 11853

Herausforderungen für die akademische Wirkstoff-Forschung

Modus Operandi: An Universitäten und in anderen gemeinnützigen Organisationen sind das Interesse an und Aktivitäten in der Wirkstoff-Forschung deutlich gewachsen. Dieser Essay befasst sich mit den Herausforderungen, denen man sich bei Fortschritten in diesem Bereich gegenüberübersieht. Leitstrukturoptimierung und präklinische Tests werden als wichtige Engpässe identifiziert.

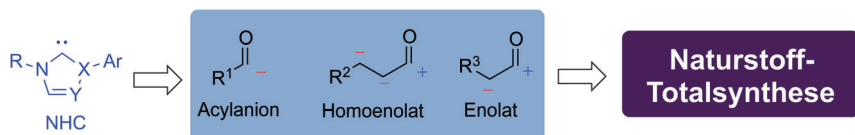


Kurzaufsätze

Naturstoffsynthese

J. Izquierdo, G. E. Hutson, D. T. Cohen,
K. A. Scheidt* — 11854–11866

Anwendungen der Katalyse mit
N-heterocyclischen Carbenen in
Totalsynthesen



Eine moderne Variante: Das Gebiet der Katalyse mit N-heterocyclischen Carbenen hat sich in den letzten zehn Jahren rasant erweitert. Diese Entwicklung zeigt sich in einer großen Vielfalt an neuen asymmetrischen Umwandlungen, die erfolgreich

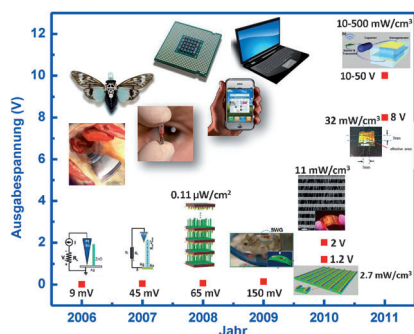
in Totalsynthesen genutzt werden: Dazu zählen Benzoin- und Stetter-Reaktionen ebenso wie Kupplungsreaktionen mit Homoenolat-Äquivalenten und Aroylierungen (siehe Schema).

Aufsätze

Autarke Nanosysteme

Z. L. Wang,* W. Wu — 11868–11891

Nanobasierte Energiegewinnung in
autarken Mikro-/Nanosystemen



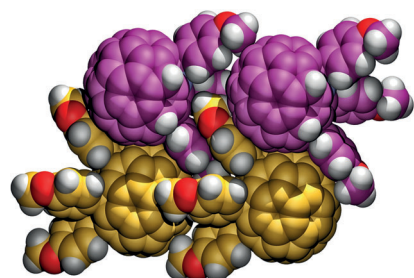
Gesundheit, Infrastruktur oder Umweltüberwachung sowie Vernetzungs- und Verteidigungstechnologien sind nur einige der potenziellen Anwendungsbereiche für Mikro-/Nanosysteme (MNS). Dabei sollten die MNS unabhängig von einer externen Stromversorgung arbeiten und ihre Energie aus der Umgebung beziehen. Dieser Aufsatz beschäftigt sich mit verschiedenen Ansätzen zur Energiegewinnung, um der zukünftigen Nachfrage nach autarken MNS gerecht zu werden.

Zuschriften

Fullerenchemie

R. Neubauer, F. W. Heinemann,
F. Hampel, Y. Rubin,*
A. Hirsch* — 11892–11896

Pentaarylazafullerene und ihre
Triaryldihydro- und Tetraarylmonohydro-
Zwischenstufen



Synthese von Heterofulleren-Pentaaddukten: Die Titelverbindungen wurden nach säurekatalysierten Reaktionen einer C₅₉N-Vorstufe mit elektronenreichen Arenen isoliert. Röntgenstrukturanalysen zweier Derivate zeigen charakteristische Packungsmotive. Das Triaryldihydro-Derivat ist das erste Multihydroheterofulleren; es weist im Kristall eine pseudo-gestapelte Anordnung auf (C violett/gelb, N blau, O rot, H weiß).

Frontispiz

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte Fest-Symposium

GDCh
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

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

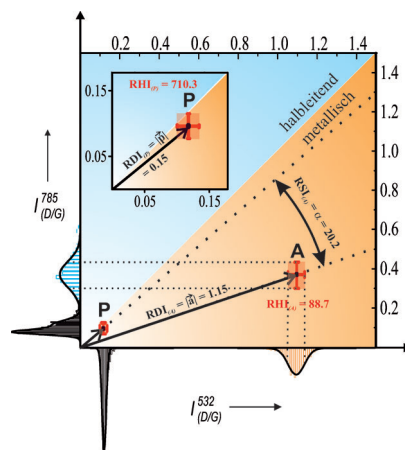
* Die Chemiedozententagung 2013
findet am 11. und 13. März 2013 an
gleicher Stelle statt.



 **WILEY-VCH**


GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

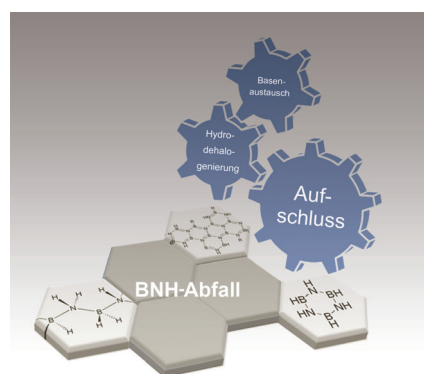
Eine leistungsstarke Methode: Auf der Basis statistischer Raman-Analysen wurde ein Verfahren entwickelt, das die Bestimmung des Funktionalisierungsgrades, der elektronischen Selektivität und der Probenhomogenität funktionalisierter Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) ermöglicht. Das Ergebnis von Additionsreaktionen an CNTs kann durch die Ermittlung dreier charakteristischer Indizes – Raman-Defekt- (RDI), Raman-Homogenitäts- und (RHI) und Raman-Selektivitäts-Index (RSI) – quantifiziert werden.



Kohlenstoffnanoröhren

F. Hof, S. Bosch, J. M. Englert, F. Hauke, A. Hirsch* 11897 – 11900

Statistische Raman-Spektroskopie – eine Methode zur Charakterisierung von kovalent funktionalisierten einwandigen Kohlenstoffnanoröhren

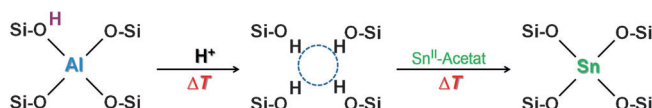


Drei wichtige Schritte bilden die Basis für das im Titel bezeichnete Verfahren: Aufschluss der Polymere, durch Hilfsbasen unterstützte katalytische Hydrodehalogenierung von Borhalogeniden und Basenaustausch im Boran-Amin-Addukt. Weiterhin bietet der Prozess eine neue Möglichkeit der effizienten Erzeugung von Borhydridspezies durch direkte Verwendung von molekularem Wasserstoff.

Wasserstoffspeicherung

C. Reller, F. O. R. L. Mertens* 11901 – 11905

Ein in sich geschlossenes Regenerierungsschema für zersetztes Ammoniakboran basierend auf der katalytischen Hydrodechlorierung von BCl_3



Sn einfach eingebaut: Ein einfaches und schnelles Verfahren für die Synthese von Lewis-sauren Sn-β-Zeolithen wurde entwickelt (siehe Schema). Die Materialien sind katalytisch hochaktiv und ergeben in der Baeyer-Villiger-Oxidation von Cyclo-

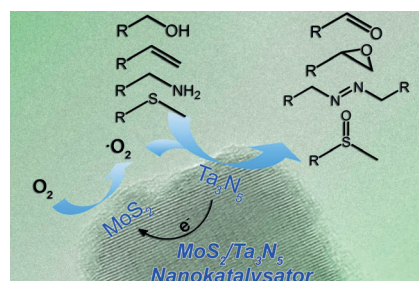
hexanon und der Synthese von Ethyllactat aus Dihydroxyaceton Raum-Zeit-Ausbeuten, die mehr als eine Größenordnung über den Werten konventioneller Katalysatoren liegen.

Zeolithe

C. Hammond, S. Conrad, I. Hermans* 11906 – 11909

Einfache und skalierbare Synthese von hochaktivem Lewis-saurem Sn-β

Rücktitelbild



Von der Natur lernen: Die Entwicklung des Titeltkatalysators war von den natürlichen Nitrogenase-Enzymen inspiriert. Das überlegene Leistungsverhalten dieses biomimetischen Katalysators, der das Potenzial für die selektive Oxidation multifunktionaler Substrate hat (siehe Bild), resultiert aus dem Zusammenschluss von Ta_3N_5 und MoS_2 auf der Nanoskala und der synergetischen Verstärkung ihrer Aktivität.

Funktionelle Nanokomposite

Q. S. Gao,* C. Giordano, M. Antonietti 11910 – 11914

Biomimetic Oxygen Activation by $\text{MoS}_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ Nanocomposites for Selective Aerobic Oxidation





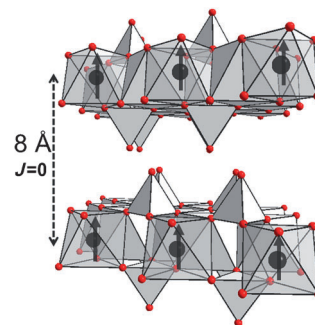
Magnetische Materialien

H. Kabbour, R. David, A. Pautrat,
H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, G. André,
O. Mentré* 11915–11919



A Genuine Two-Dimensional Ising
Ferromagnet with Magnetically Driven Re-
entrant Transition

$\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ besteht aus Schichten mit
Wabenmuster, die High-Spin- $d^6\text{Fe}^{2+}$ -
Ionen enthalten. In diesem ersten echten
zweidimensionalen oxidischen Ising-Fer-
romagnet (FM) mit uniaxialen Magne-
tismus parallel zur kristallographischen
dreizähligen Achse tritt zwischen 170 K
und der kritischen FM-Temperatur
(65.5 K) wegen der Konkurrenz zwischen
dem uniaxialen Magnetismus und der
Jahn-Teller-Instabilität ein ablaufinvarian-
ter Strukturübergang auf.

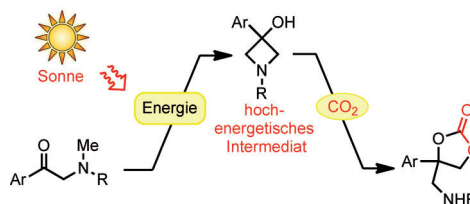


Nutzen der Sonnenenergie

N. Ishida, Y. Shimamoto,
M. Murakami* 11920–11922



Solar-Driven Incorporation of Carbon
Dioxide into α -Amino Ketones



Kraft der Sonne: Ein Prozess, der aus
einer Photocyclisierung unter Nutzung
von Sonnenenergie und anschließendem
 CO_2 -Einbau besteht, ermöglichte die
Titelreaktion. Diese Eintopfreaktion lie-

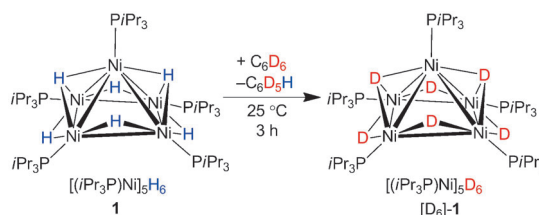
ferte aminosubstituierte cyclische Car-
bonate und ist ein einfaches Modell für
die chemische Nutzung von Sonnen-
energie für den CO_2 -Einbau. R = Sulfonyl-
gruppe.

Clusterverbindungen

R. Beck, M. Shoshani,
S. A. Johnson* 11923–11926



Catalytic Hydrogen/Deuterium Exchange
of Unactivated Carbon–Hydrogen Bonds
by a Pentanuclear Electron-Deficient
Nickel Hydride Cluster



Austauschbar: Der Cluster $[(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Ni}]_5\text{H}_6$
(1; siehe Bild) wurde durch Zugabe von
Wasserstoff zu dem zweikernigen Stick-
stoff-Komplex $[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Ni}]_2(\mu\text{-N}_2)$ erhalten.
Dieser beispiellose Cluster der ersten
Übergangsmetallreihe hat ein Elektronen-

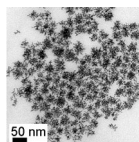
defizit und ist hochreaktiv. Komplex 1
tauscht in deuteriertem Benzol bei
Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit
von 27 Minuten Wasserstoffatome gegen
Deuterium aus.

Metallnanodendrite

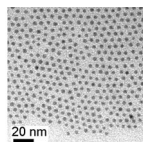
N. Ortiz, S. E. Skrabalak* 11927–11931



Manipulating Local Ligand Environments
for the Controlled Nucleation of Metal
Nanoparticles and their Assembly into
Nanodendrites

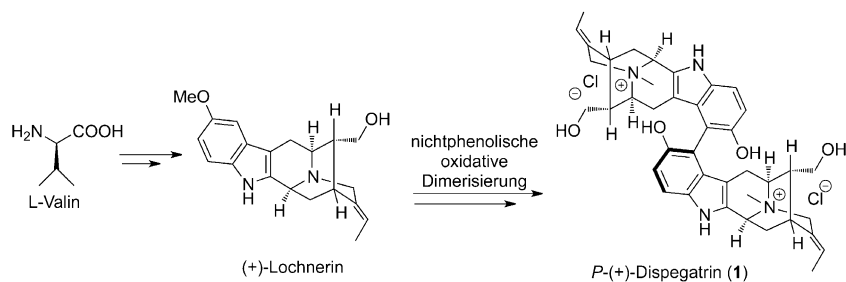


Nanodendrite



Nanopartikel

Sehen Sie Sternchen oder Punkte? In
einem simplen Zweikomponentensystem
aus einer Pd-Vorstufe und Oleylamin kann
die Geschwindigkeit sowohl der Keimbil-
dung als auch des Wachstums von
Nanopartikeln mithilfe der lokalen Ligan-
denumgebung gesteuert werden, sodass
selektiv Pd-Nanodendrite oder monodis-
perse Pd-Nanopartikel zugänglich sind.
Dieser Ansatz verbindet das Design von
Nanostrukturen mit grundlegenden Prin-
zipien der Koordinationschemie.



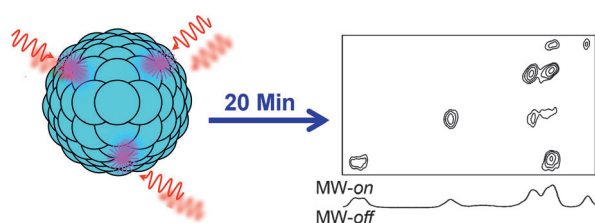
Naturstoffsynthese

C. R. Edwankar, R. V. Edwankar,
J. R. Deschamps,
J. M. Cook* 11932–11935

Nature-Inspired Stereospecific Total
Synthesis of P-(+)-Dispegatrine and Four
Other Monomeric *Sarpagine* Indole
Alkaloids

Alle Fünfe: Die erste Totalsynthese des C_2 -symmetrischen Indol-Alkaloids **1** umfasst eine späte Thallium(III)-acetat-vermittelte intermolekulare Kupplung zum Aufbau der C9-C9'-Bindung mit vollständiger Regio- und Stereokontrolle. Die Bildung

eines einzelnen Atropdiastereomers in diesem zentralen Schritt ist auf eine interne asymmetrische Induktion zurückzuführen. Die erste Totalsynthese von vier weiteren monomeren Sarpaginen wird ebenfalls beschrieben.



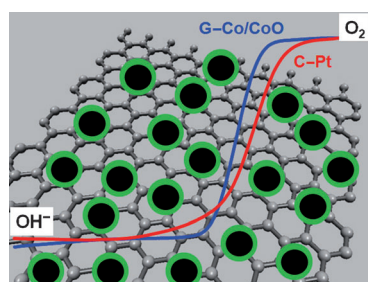
NMR-Spektroskopie

H. Takahashi, D. Lee, L. Dubois,
M. Bardet, S. Hediger,
G. De Paëpe* 11936–11939

Rapid Natural-Abundance 2D ^{13}C - ^{13}C
Correlation Spectroscopy Using Dynamic
Nuclear Polarization Enhanced Solid-
State NMR and Matrix-Free Sample
Preparation

Richtig schnell: Hohe Empfindlichkeiten in der Festkörper-NMR-Spektroskopie können durch dynamische Kernpolarisation und matrixfreie Probenvorbereitung (ohne Solvens und Gefrierschutz) erzielt werden. Die Methode vermeidet Linien-

verbreiterung, maximiert den Füllfaktor der Probe und ermöglicht minuten-schnelle 2D- ^{13}C - ^{13}C -Korrelationsexperimente an Proben mit natürlicher Häufigkeit. MW = Mikrowellen.



Guter Träger: Durch Selbstorganisation in Lösung wurden auf Graphen abgeschiedene Co/CoO-Kern/Hülle-Nanopartikel (G-Co/CoO-NPs) hergestellt. Ihre katalytische Aktivität in der Sauerstoffreduktion in O_2 -gesättigter KOH-Lösung hängt von der Dicke der CoO-Hülle (grün im Bild) ab. Die optimierten G-Co/CoO-NPs haben eine vergleichbare Aktivität und eine bessere Stabilität als die kommerziellen Pt-NP-Katalysatoren auf Kohlenstoffträger (C-Pt).

Heterogene Katalyse

S. Guo, S. Zhang, L. Wu,
S. Sun* 11940–11943

Co/CoO Nanoparticles Assembled on
Graphene for Electrochemical Reduction
of Oxygen

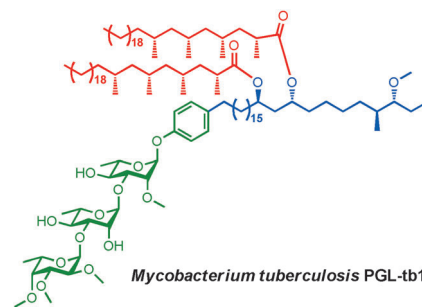
Virulenzfaktoren

S. Barroso, R. Castelli, M. P. Baggelaar, D. Geerdink, B. ter Horst, E. Casas-Arce, H. S. Overkleeft, G. A. van der Marel, J. D. C. Codée,*
A. J. Minnaard* — 11944 – 11947



Total Synthesis of the Triglycosyl Phenolic Glycolipid PGL-tb1 from *Mycobacterium tuberculosis*

Komplex: In einer hochkonvergenten Synthese, die eine Sonogashira-Kupplung zur Verbindung eines phenolischen Tri-saccharids mit dem Phthiocerol enthält, wurde das Glykolipid PGL-tb1 aus der äußeren Membran von hypervirulenten *Mycobacterium-tuberculosis*-Stämmen zum ersten Mal hergestellt. Mit asymmetrischen kupferkatalysierten 1,4-Additionen an ungesättigte Thioester und cyclische Enone wurden die Methylgruppen eingeführt.

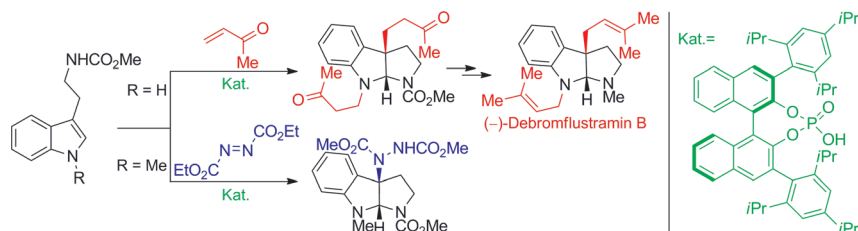


Asymmetrische Katalyse

Z. Zhang, J. C. Antilla* — 11948 – 11952



Enantioselective Construction of Pyrroloindolines Catalyzed by Chiral Phosphoric Acids: Total Synthesis of (–)-Debromoflustramine B



Eine chirale Phosphorsäure katalysiert die Bildung von Pyrroloindolinen mit benachbarten quartären und tertiären Kohlenstoffzentren. Ausgehend von leicht zugänglichem Tryptamin konnten sowohl

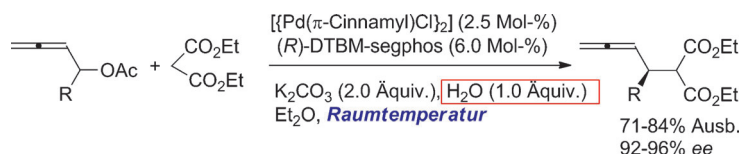
Michael- als auch Aminierungsprodukte in hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten erhalten werden. Den Nutzen dieser Studie unterstreicht eine Totalsynthese von (–)-Debromoflustramin B.

Asymmetrische Katalyse

Q. Li, C. Fu, S. Ma* — 11953 – 11956



Catalytic Asymmetric Allenylation of Malonates with the Generation of Central Chirality



Wasser spielt eine wichtige Rolle bei der Palladium-katalysierten Allenylierung von Diethylmalonat mit 2,3-Allenylacetat zur Bildung von zentral-chiralen Allenylmalonaten mit präparativ nützlichen

funktionellen Gruppen (siehe Schema). Die Produkte entstanden in Gegenwart eines sperrigen, elektronenreichen Biphenylliganden bei Raumtemperatur mit 92–96% ee.

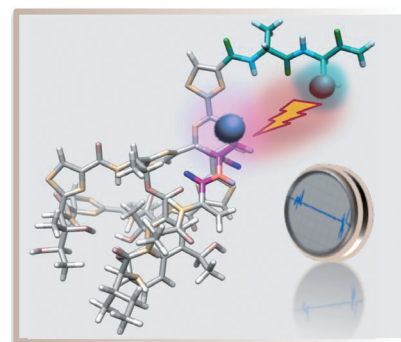
Hyperpolarisation

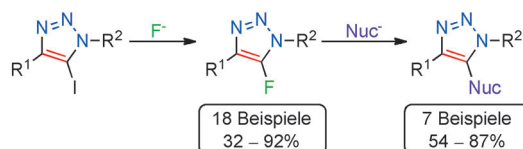
F. Gruppi, X. Xu, B. Zhang, J. A. Tang, A. Jerschow,*
J. W. Canary* — 11957 – 11960



Peptide Hydrogenation and Labeling with Parahydrogen

Die ortspezifische Spinpolarisations-markierung eines Peptids gelang durch homogene Hydrierung mit Parawasserstoff. Überraschenderweise trat ein Polarisationstransfer auf einen entfernt liegende Alaninrest auf. Die Diastereoselektivität der Hydrierung wurde bestimmt, und die Ergebnisse zeigen, dass sich Parawasserstoff zur Signalverstärkung und Aufklärung der Hydrierungsmechanismen von Dehydropeptid-Einheiten in komplexen Molekülen eignet.





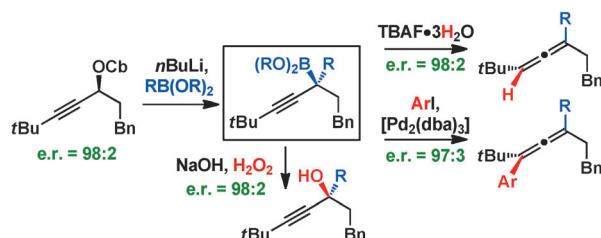
Ein guter Tausch: 5-Iodo-1,2,3-triazole gehen einfache Substitutionsreaktionen mit Fluoridsalzen unter Bildung von 5-Fluorotriazolen ein (siehe Schema). Die

Produkte können mit verschiedenen Nukleophilen weiter umgesetzt werden und bieten so Zugang zu vollständig substituierten 1,2,3-Triazolen.

Heterocyclen

B. T. Worrell, J. E. Hein,
V. V. Fokin* 11961 – 11964

Halogen Exchange (Halex) Reaction of 5-Iodo-1,2,3-triazoles: Synthesis and Applications of 5-Fluorotriazoles



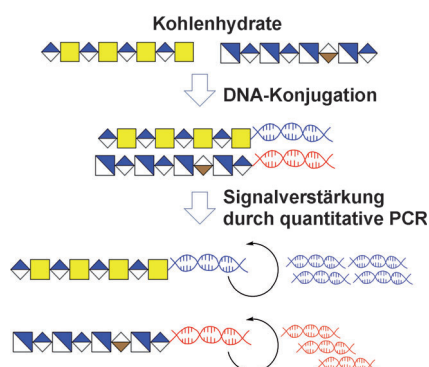
Lithiierung und Borylierung von Propargylcarbamaten ergeben tertiäre Propargylboronsäureester mit sehr hohem Enantiomerenverhältnis, wenn Ethylen-glycol-Boronsäureester verwendet werden. Die Produkte gehen eine Reihe

hoch stereoselektiver Transformationen ein, unter anderem die Protodeboronierung zu dreifach substituierten Allenen und Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen mit tertiären Borspezies.

Enantioselective Synthese

B. M. Partridge, L. Chausset-Boissarie,
M. Burns, A. P. Pulis,
V. K. Aggarwal* 11965 – 11969

Enantioselective Synthesis and Cross-Coupling of Tertiary Propargylic Boronic Esters Using Lithiation–Borylation of Propargylic Carbamates

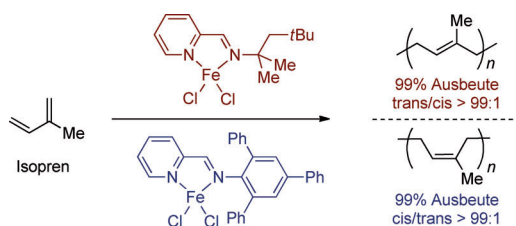


Kleinste Mengen von Kohlenhydraten (≈ 1 zmol) können durch eine Echtzeit-methode basierend auf der Konjugation der Kohlenhydrate mit DNA-Markern quantitativ nachgewiesen werden (siehe Bild). Die vorgestellte Methode (Glyco-qPCR) bietet einen ultraempfindlichen Nachweis von Kohlenhydraten, der in der Glycobiologie sowie der Kohlenhydrat-basierten Wirkstoffforschung Anwendung finden kann.

Kohlenhydrat-Detektion

S. J. Kwon, K. B. Lee, K. Solakyildirim,
S. Masuko, M. Ly, F. Zhang, L. Li,
J. S. Dordick,
R. J. Linhardt* 11970 – 11974

Signal Amplification by Glyco-qPCR for Ultrasensitive Detection of Carbohydrates: Applications in Glycobiology



Mit Eisen zum Gummi: FeCl_2 -Iminopyridin-Komplexe katalysieren die stereo-selektive Polymerisation von 1,3-Dienen zu Elastomeren wie Polyisopren, Poly-myrcen und Polyfarnesen. Die Wahl des

Liganden bestimmt die Konfiguration der Doppelbindung in der Polymer-Wieder-holungseinheit, wobei das *trans/cis*-Ver-hältnis von $> 99:1$ bis $< 1:99$ variiert werden kann (siehe Schema).

Eisenkatalyse

J. Raynaud, J. Y. Wu,
T. Ritter* 11975 – 11978

Iron-Catalyzed Polymerization of Isoprene and Other 1,3-Dienes

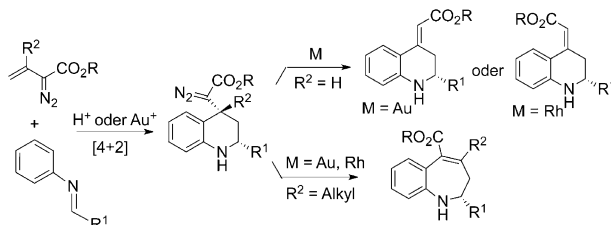


Synthesemethoden

A. M. Jadhav, V. V. Pagar,
R.-S. Liu* 11979–11983



Development of a Povarov Reaction/
Carbene Generation Sequence for
Alkenyldiazocarbonyl Compounds



Ringe en masse: Eine HOTf-katalysierte Povarov-Reaktion von Alkenyldiazospezies bietet stereoselektiven Zugang zu Diazo-Cycloaddukten (siehe Schema). Die Cycloaddukte können über die Bildung

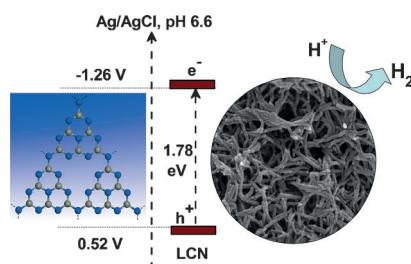
von Metallocarbenen sowie durch Funktionalisierung der Diazogruppe in sechs- und siebengliedrige Azacyclen überführt werden.

Nanostruktursynthese in Lösung

Y. Cui, Z. Ding, X. Fu,
X. Wang* 11984–11988



Construction of Conjugated Carbon
Nitride Nanoarchitectures in Solution at
Low Temperatures for Photoredox
Catalysis



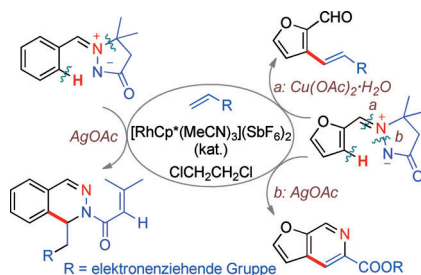
Heiß: Konjugierte Carbonitridpolymere (LCNs) werden durch Tempern in heißem Fluid synthetisiert. Die LCNs mit komplexer Nanostruktur haben kleine Bandlücken und zeigen verbesserte photochemische Leistungen. Der beschriebene Ansatz wird die rationale Herstellung polymerer Carbonitridhalbleiter bei niedrigen Temperaturen in Lösung ermöglichen, wobei strukturelle und elektronische Eigenschaften kontrolliert werden können.

C-H-Aktivierung

W. Zhen, F. Wang, M. Zhao, Z. Du,
X. Li* 11989–11993



Rhodium(III)-Catalyzed Oxidative C–H
Functionalization of Azomethine Ylides



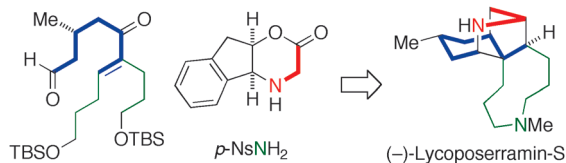
Ringe à la carte: Ein Rhodium(III)-Komplex katalysiert die oxidative Kupplung von Azomethiniminen mit Olefinen. Je nach Reaktionsbedingungen gelingt damit die Synthese von 1,2-Dihydrophthalazinen, olefinierten Aldehyden oder anellierten Pyridinen.

Naturstoffsynthese

N. Shimada, Y. Abe, S. Yokoshima,
T. Fukuyama* 11994–11996

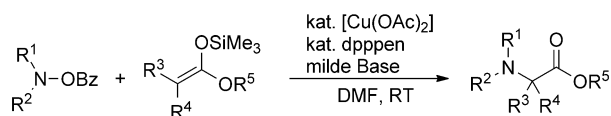


Total Synthesis of (–)-Lycoserramine-S



Komplexer Kern: Die erste Totalsynthese von (–)-Lycoserramin-S gelang in 14 Stufen. Schlüsselschritte der Synthese sind der Aufbau des tetracyclischen Ringsystems durch eine intramolekulare

1,3-dipolare Cycloaddition eines Azomethinylids mit unerwarteter Stereoselektivität, ein radikalischer 5-*exo-trig*-Ringchluss und eine Alkylierung von *p*-Nosylamid. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.



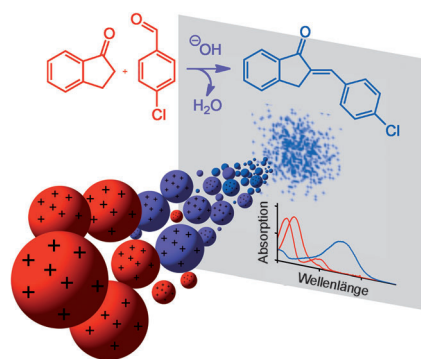
Rolle rückwärts: Die Titelreaktion bietet Zugang zu α -Aminosäuren unter sehr milden Reaktionsbedingungen (siehe Schema; dpppp = 1,5-Bis(diphenylphos-

phanyl)pentan). Die Synthese umfasst eine neue elektrophile Aminierungsstrategie zur C-N-Bindungsbildung basierend auf einer Umpolung.

Synthesemethoden

N. Matsuda, K. Hirano,* T. Satoh, M. Miura* 11997 – 12001

Copper-Catalyzed Amination of Ketene Silyl Acetals with Hydroxylamines: Electrophilic Amination Approach to α -Amino Acids



Von der Analyse zur Synthese: Geladene Mikrotröpfchen wurden als Mikroreaktoren verwendet und erweitern den Anwendungsbereich der Elektrospray-Massenspektrometrie von der chemischen Analyse zur Synthese. Diese einzigartigen Reaktionsbedingungen machen es möglich, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen im Mikromaßstab schnell und in hohen Ausbeuten durchzuführen (siehe Bild).

Synthese im Massenspektrometer

T. Müller,* A. Badu-Tawiah, R. G. Cooks* 12002 – 12005

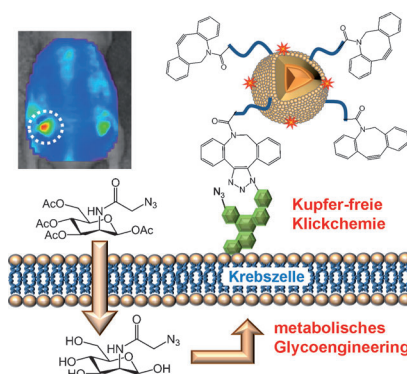
Accelerated Carbon–Carbon Bond-Forming Reactions in Preparative Electrospray



Innen-Rücktitelbild



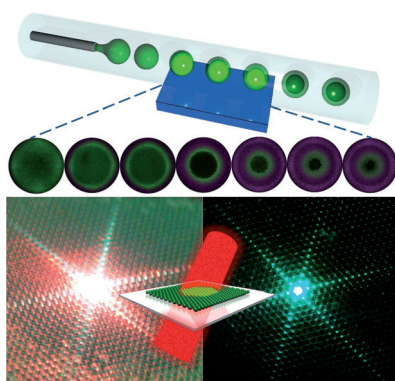
Das Ziel erfasst: Eine Strategie zur Tumoransteuerung in vivo unter Verwendung von Nanopartikeln wurde entwickelt. Durch Glycoengineering an der Tumorzelle wird eine nichtnatürliche Sialinsäure (grün im Schema) mit Azidgruppen erzeugt. Die Azidgruppen vermitteln dann die Anreicherung von Nanopartikeln am Zieltumor durch eine bioorthogonale kupferfreie Klickreaktion.



Nanopartikel

H. Koo, S. Lee, J. H. Na, S. H. Kim, S. K. Hahn, K. Choi, I. C. Kwon, S. Y. Jeong, K. Kim* 12006 – 12010

Bioorthogonal Copper-Free Click Chemistry In Vivo for Tumor-Targeted Delivery of Nanoparticles



Nichtlineare Optik: Mittels photoinduzierter Grenzflächenpolymerisation in einem mikrofluidischen Kanal können Mikrokapseln hergestellt werden, die Photonen-Aufwärtskonversion unter Triplet-Triplett-Auslöschung zeigen (siehe Bild). Bei diesem Ansatz dient eine Elastomerenschale auf der inneren Mikrokapsel-Oberfläche als „Schutzschild“, während ein flüssiger Kern den für die aufwärtskonvertierte Lumineszenz notwendigen Energietransfer vermittelt.

Photochemie

J.-H. Kang, E. Reichmanis* 12011 – 12014

Low-Threshold Photon Upconversion Capsules Obtained by Photoinduced Interfacial Polymerization

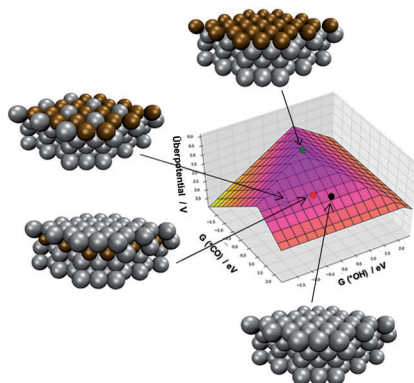


Elektrokatalyse

A. S. Bandarenka, A. S. Varela,
M. Karamad, F. Calle-Vallejo, L. Bech,
F. J. Perez-Alonso, J. Rossmeisl,
I. E. L. Stephens,
I. Chorkendorff* — 12015 – 12018



Design of an Active Site towards Optimal Electrocatalysis: Overlayers, Surface Alloys and Near-Surface Alloys of Cu/Pt(111)



Ein aktives Zentrum für die Katalyse der CO-Elektrooxidation wurde entworfen. Dies gelang durch Einführung von Cu (orangefarbene Kugeln im Schema) in Mengen von weniger als einer Monoschicht in einen Pt-Einkristall (graue Kugeln). Die elektrochemische Reaktivität der Oberfläche hing stark von der exakten Position der Cu-Atome ab.

Innentitelbild

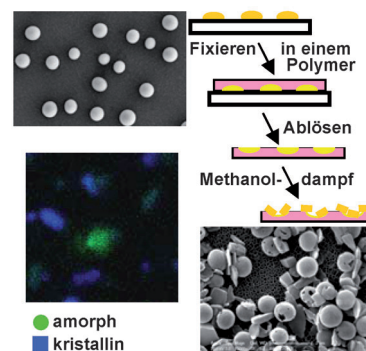
Amorphe/kristalline Materialien

Ch. G. Chandaluri,
T. P. Radhakrishnan* — 12019 – 12022



Amorphous-to-Crystalline Transformation with Fluorescence Enhancement and Switching of Molecular Nanoparticles Fixed in a Polymer Thin Film

Wachstum auf kleinem Raum: Eine Methode zur Transformation von amorphen zu kristallinen Nanopartikeln (ACT) wurde entwickelt, deren kritischer Schritt die partielle Beschränkung der Nanopartikel durch ihre Fixierung in einem dünnen Polymerfilm und das Bedampfen mit Lösungsmittel ist. Der ACT-Prozess der Diaminocyanochinodimethan-basierten Nanopartikel ist begleitet von einer erheblichen Fluoreszenzverstärkung und einem Wechsel der Emissionsfarben.



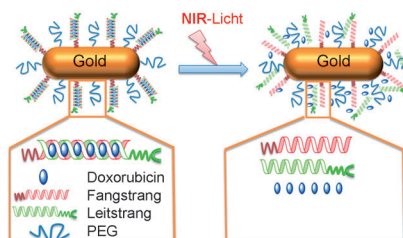
Wirkstoff-Transport



Z. Xiao, C. Ji, J. Shi, E. M. Pridgen,
J. Frieder, J. Wu,
O. C. Farokhzad* — 12023 – 12027



DNA Self-Assembly of Targeted Near-Infrared-Responsive Gold Nanoparticles for Cancer Thermo-Chemotherapy



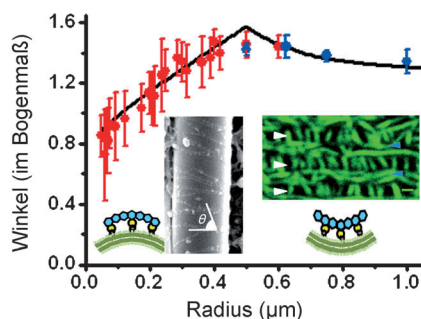
Zielgerichtete Krebstherapie: Auf der Grundlage einer einfachen DNA-Selbstorganisation wurde ein zielgerichtetes Transportsystem entwickelt (siehe Bild; PEG = Polyethylenglycol), das Wirkstoffe nach Einstrahlung von Nahinfrarot(NIR)-Licht freisetzen kann und eine zielgerichtete thermo- und chemotherapeutische In-vitro- und In-vivo-Wirksamkeit zeigt.

Synthetische Biologie

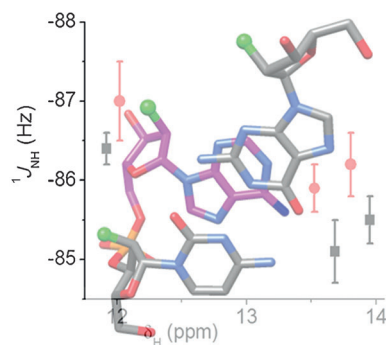
S. Arumugam, G. Chwastek,
E. Fischer-Friedrich, C. Ehrig, I. Mönch,
P. Schwiller* — 12028 – 12032



Surface Topology Engineering of Membranes for the Mechanical Investigation of the Tubulin Homologue FtsZ



Biegsam: Ungeachtet ihrer geringen Größe verfügen Bakterien über hoch organisierte Zytoskelettstrukturen. Mit Hilfe von Modellmembranen können mechanische Eigenschaften von Fasern des Tubulin-Homologen FtsZ (blaue Sechsecke), einer wichtigen Komponente bei der bakteriellen Zellteilung, analysiert werden. Die Untersuchung der Krümmung einer FtsZ-Faser in einer Einbuchtung oder an einer Kapillare (siehe Bild) hilft dabei, ihre Mechanik zu verstehen.

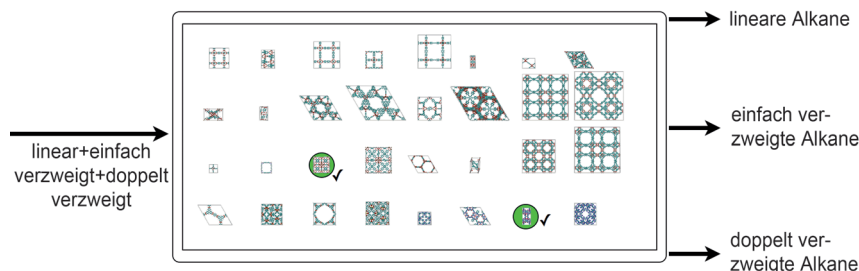


F macht stabil: Der Einbau von 2'-Desoxy-2'-fluorribonucleotiden (2'-F-RNA) in RNA-Oligomere erhöht die Stabilität der resultierenden Doppelstränge deutlich. NMR-Spektroskopie mit nativen (rote Kreise) und 2'-F-modifizierten RNA-Doppelsträngen (schwarze Quadrate) sowie UV-Schmelzexperimente zeigen, dass die höhere Stabilität für 2'-F-RNA im Vergleich zu RNA sowohl auf stärkere Wasserstoffbrücken der Watson-Crick-Paare als auch auf eine günstige Basenstapelung zurückgeht.

RNA-Thermodynamik

A. Patra, M. Paolillo, K. Charisse, M. Manoharan, E. Rozners,*
M. Egli* 12033 – 12036

2'-Fluoro RNA Shows Increased Watson-Crick H-Bonding Strength and Stacking Relative to RNA: Evidence from NMR and Thermodynamic Data



Die richtigen Ketten finden: Doppelt verzweigte Alkane von den linearen und einfach verzweigten Isomeren zu trennen, ist wichtig für die Produktion von hochoktanigem Benzin. Beim Screening einer großen Zahl an Adsorbentien, darunter

Zeolithe, MOFs, COFs und ZIFs (siehe Schema), mithilfe moderner Computertechniken wurde ZIF-77 als bestes Adsorbens identifiziert. Mit ihm lassen sich Isomerenmischungen nach dem Verzweigungsgrad trennen.

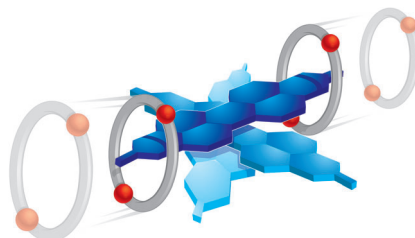
Alkantrennung

D. Dubbeldam,* R. Krishna, S. Calero, A. Ö. Yazaydin 12037 – 12041

Computer-Assisted Screening of Ordered Crystalline Nanoporous Adsorbents for Separation of Alkane Isomers



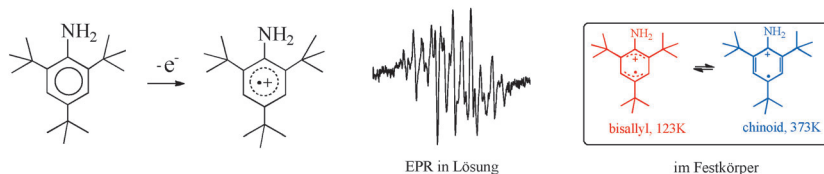
Zwei zum Preis von einem: Das Diazaperopyrenium-Dikation verhält sich sowohl homo- als auch heterophil, indem es mit seinesgleichen sowie mit vielfältigen π -elektronenreichen Donoren Komplexe bildet. In Kombination mit den elektronischen Eigenschaften führt dieses dichotome Verhalten zur Bildung selbstorganisierter Nanodrähte im Festkörper sowie zu einer Templatwirkung bei der Bildung eines [3]- und zweier [2]Rotaxane mit aromatischen Kronenethern (siehe Bild).



Nichtkovalente Wechselwirkungen

A. N. Basuray, H.-P. Jacquot de Rouville, K. J. Hartlieb, T. Kikuchi, N. L. Strutt, C. J. Bruns, M. W. Ambrogio, A.-J. Avestro, S. T. Schneebeli, A. C. Fahrenbach, J. F. Stoddart* 12042 – 12047

The Chameleonic Nature of Diazaperopyrenium Recognition Processes



Wärmend: Das Anilin-Radikalkation TBA⁺ (TBA = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂NH₂) konnte sowohl in Lösung als auch im Festkörper stabilisiert werden. Im Kristall liegt es in Form zweier Isomere vor, die in einem

temperaturabhängigen Gleichgewicht stehen, und ist durch eine theoretisch nicht erwartete extrem lange C-N-Bindung charakterisiert.

Radikalkationstrukturen

X. Chen, X. Wang, Y. Sui, Y. Li, J. Ma,*
J. Zuo, X. Wang* 12048 – 12051

Synthesis, Characterization, and Structures of a Persistent Aniline Radical Cation

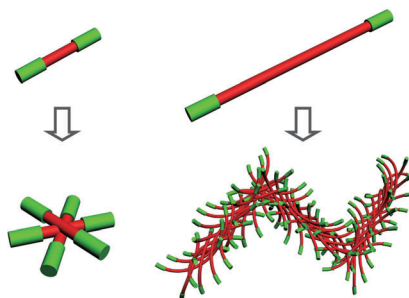


Hierarchische Strukturen

H. Qiu, G. Russo, P. A. Rugar,
L. Chabanne, M. A. Winnik,*
I. Manners* ————— 12052 – 12055



Tunable Supramicelle Architectures from the Hierarchical Self-Assembly of Amphiphilic Cylindrical B–A–B Triblock Co-Micelles



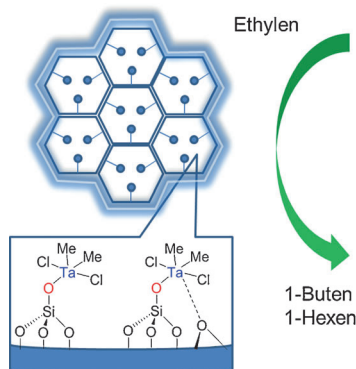
Micellenanaloge von Bolaamphiphilen sind die Titelsysteme, die durch Kristallisations-getriebene lebende Selbstorganisation von Diblockcopolymeren mit kernbildenden Polyferrocenylsilanblöcken erhalten werden können. Diese neuartigen Co-Micellen-Bausteine bilden – abhängig von den relativen Längen der A- und B-Segmente – in polaren Medien reguläre gekreuzte oder sphärische Supramicellen oder gestreckte Netzwerke (siehe Bild).

Oberflächen-Metallorganik

Y. Chen, E. Callens, E. Abou-Hamad,
N. Merle, A. J. P. White, M. Taoufik,
C. Copéret, E. Le Roux,*
J.-M. Basset* ————— 12056 – 12059



$[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}^{\text{V}}\text{Cl}_2\text{Me}_2]$: A Well-Defined Silica-Supported Tantalum(V) Surface Complex as Catalyst Precursor for the Selective Cocatalyst-Free Trimerization of Ethylene



Oben, ohne: Der wohldefinierte, auf einer Silicioxidoberfläche fixierte, metallorganische Komplex $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}^{\text{V}}\text{Cl}_2\text{Me}_2]$ katalysiert selektiv die Oligomerisierung von Ethylen, ohne dass ein Kokatalysator erforderlich ist. Der Einsatz metallorganischer Oberflächenspezies ermöglicht es, drei Reaktionspfade für die Reduktion von Ta^{V} - zu Ta^{III} -Spezies unter Ethylen-Druck zu bestimmen.

DOI: 10.1002/ange.201208083

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

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

Die erste Synthese von Xenondifluorid – ein Meilenstein in der Geschichte der Edelgasverbindungen – gelang Rudolf Hoppe (der gerade seinen 90. Geburtstag gefeiert hat) im Jahr 1962, und in diesem Heft findet der Leser Hoppes ersten Bericht über diese Entdeckung, die seine frühen Abschätzungen zur thermodynamischen Stabilität binärer Xenonfluoride eindrucksvoll bestätigt. Die lange vorherrschende Skepsis, ob Edelgase mit ihrer abgeschlossenen Valenzschale überhaupt dazu in der Lage sein könnten, Verbindungen zu bilden, wurde ausgeräumt, als 1962 gleich drei definierte Xenonverbindungen hergestellt wurden. Erst gelang Bartlett die Herstellung von XePtF_6 . Unabhängig voneinander erfolgten Hoppes Synthese

von XeF_2 aus Xenon und Fluor im Volumenverhältnis 1:2 in einem abgeschlossenen Quarzgefäß bei Raumtemperatur durch Entladungen eines Funkeninduktors als ein farbloses, kristallines Kondensat sowie H. Classens Herstellung von XeF_4 , ebenfalls aus den Elementen. Interessierte Leser finden einen Aufsatz von Pierre Laszlo und Gary J. Schrobilgen über die Entdeckung der Edelgasverbindungen in Heft 4 des Jahres 1988.

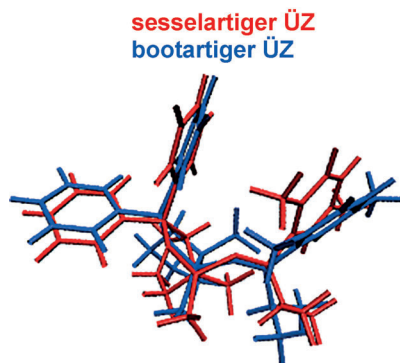
Der kürzlich verstorbene Horst Prinzbach berichtet über Quadricyclen, dessen Massenspektrum auffallende Ähnlichkeiten zu dem seines Valenztautomers Norbornadien aufweist (u. a. Acetylenabspaltung), und kommt, auch

nach Auswertung von Ionisierungs- und Bildungspotentialen, zu dem Schluss, dass beide „praktisch dieselbe Bildungswärme haben“.

Bemerkenswert beim Bericht über den International Congress of Radiation Research in Harrogate ist vor allem die Tatsache, dass offenbar sog. „rapporteur sessions“ mit Simultanübersetzung ins Englische, Deutsche, Französische und Russische angeboten wurden, in denen der aktuelle Stand diverser Teilgebiete zusammenfassend dargestellt wurde – ein Service, der heutzutage nur mehr schwer vorstellbar ist.

Lesen Sie mehr in Heft 22/1962

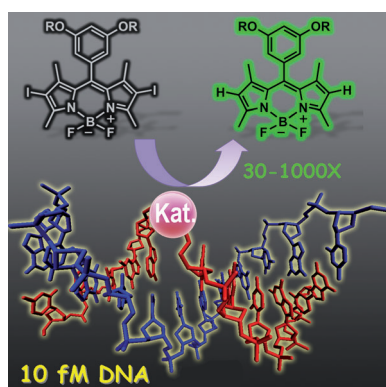
Flexibel, aber anspruchsvoll: Der sterische Anspruch bei der Oxazaborolidin-katalysierten Boranreduktion von 2',5'-Dimethylisobutyrophenon beschränkt sich weitgehend auf den kleinen Isopropylsubstituenten. Übergangszustandsmodelle (siehe Bild) belegen, dass konformativ unterschiedliche Übergangsstrukturen nahezu den gleichen sterischen Anspruch haben.



Stereoselektion

H. Zhu, D. J. O'Leary,
M. P. Meyer* 12060 – 12063

Stereoselection in the Corey–Bakshi–Shibata Reduction: Insight from Kinetic Isotope Effects and Transition-Structure Modeling

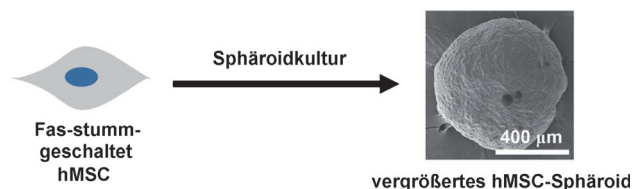


Phosphanliganden wurden kovalent an kurze Oligonucleotidstränge gebunden, sodass sich in Gegenwart einer spezifischen Ziel-Nucleinsäure aktive Palladiumkomplexe bildeten. Diese katalytischen Zentren an DNA-Doppelsträngen wandelten im Überschuss vorliegende wasserlösliche iodierter BODIPY-Farbstoffe in stark leuchtende entiodierte Reporter um (siehe Bild). Der Ansatz ermöglicht den kolorimetrischen oder fluorimetrischen Nachweis von Ziel-Nucleinsäuren in Konzentrationen bis hinab zu 10 pM.

DNA-Nachweis

D. K. Prusty, M. Kwak, J. Wildeman,
A. Herrmann* 12064 – 12068

Modular Assembly of a Pd Catalyst within a DNA Scaffold for the Amplified Colorimetric and Fluorimetric Detection of Nucleic Acids



Eine runde Sache: Fas-stummschaltende siRNA kann durch ein biologisch reduzierbares Polymer in das Zytoplasma humaner mesenchymaler Stammzellen (hMSCs) transportiert werden. Die verbesserte antiapoptotische Aktivität der

Fas-stummschalteten hMSCs bedeutet, dass diese leicht als vergrößerte Sphäroide formuliert werden können, deren angiogene Effizienz im Vergleich zu den kleineren Gegenständen deutlich erhöht ist.

Intrazelluläre Freisetzung

M. S. Shim, S. H. Bhang, K. Yoon, K. Choi,
Y. Xia* 12069 – 12073

A Bioreducible Polymer for Efficient Delivery of Fas-Silencing siRNA into Stem Cell Spheroids and Enhanced Therapeutic Angiogenesis



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 Zurückziehung

Total Syntheses of Hexacyclinol, 5-*epi*-Hexacyclinol, and Desoxohexacyclinol Unveil an Antimalarial Prodrug Motif

J. J. La Clair* ————— 2835–2839

Angew. Chem. **2006**, 118

DOI: 10.1002/ange.200504033

The following article from *Angewandte Chemie*, „Total Syntheses of Hexacyclinol, 5-*epi*-Hexacyclinol, and Desoxohexacyclinol Unveil an Antimalarial Prodrug Motif“ by James J. La Clair, published online on February 9, 2006 in Wiley Online Library (<http://onlinelibrary.wiley.com>), has been retracted by agreement between the author, the journal Editor in Chief, Peter Göllitz, and Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. The retraction has been agreed due to lack of sufficient Supporting Information. In particular, the lack of experimental procedures and characterization data for the synthetic intermediates as well as copies of salient NMR spectra prevents validation of the synthetic claims. The author acknowledges this shortcoming and its potential impact on the community.

Angewandte Berichtigung

Tumor-Homing Poly-siRNA/Glycol Chitosan Self-Cross-Linked Nanoparticles for Systemic siRNA Delivery in Cancer Treatment

S. J. Lee, M. S. Huh, S. Y. Lee, S. Min, S. Lee, H. Koo, J.-U. Chu, K. E. Lee, H. Jeon, Y. Choi, K. Choi, Y. Byun, S. Y. Jeong, K. Park, K. Kim,*
I. C. Kwon* ————— 7315–7319

Angew. Chem. **2012**, 124

DOI: 10.1002/ange.201201390

In dieser Zuschrift wurde die zweite Adresse fälschlicherweise S. Y. Lee zugewiesen und nicht S. J. Lee. Die korrekte Adresse lautet:

S. J. Lee, Dr. Y. Choi
School of Life Science and Biotechnology, Korea University (Korea)

Angewandte Berichtigung

ortho- und *meta*-Magnesierung von funktionalisierten Anilinen und aminosubstituierten Pyridinen und Pyrazinen bei Raumtemperatur

G. Monzón, I. Tirota,
P. Knochel* ————— 10776–10779

Angew. Chem. **2012**, 124

DOI: 10.1002/ange.201205465

Die Autoren dieser Zuschrift möchten einen weiteren Coautor ergänzen. Herr Yuji Nishii hat während eines Forschungsaufenthalts in München zu einigen der Experimente, die im Manuskript beschrieben sind, beigetragen. Die korrigierte Autorenliste lautet also:

Gabriel Monzon,^[a] Ilaria Tirota,^[a] Yuji Nishii^[a,†] und Paul Knochel^{*,[a]}

^[a] Ludwig Maximilians-Universität München
Department Chemie
Butenandtstrasse 5–13, Haus F, 81377 München (Deutschland)
E-mail: Paul.Knochel@cup.uni-muenchen.de

^[†] Aktuelle Adresse: Department of Chemistry
Graduate School of Engineering Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560-8531 (Japan)