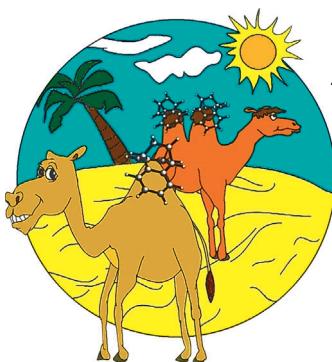


... prägte Casimir Funk den Begriff „Vitamin“ für einen biologisch aktiven, essenziellen Nahrungsbestandteil. Seither hat die weitreichende Versorgung der Bevölkerung mit Vitaminen zu einer signifikanten Verbesserung der Gesundheit geführt. Die strukturelle Vielfalt der Vitamine stellt Synthesechemiker vor eine große Herausforderung. W. Bonrath et al. liefern mit ihrem Aufsatz auf S. 13134 ff. eine Übersicht über Fortschritte in der Vitaminherstellung, von der ersten Laborsynthese bis zur industriellen Produktion.

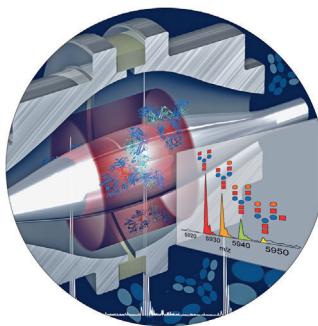
Protein-Massenspektrometrie

A. J. R. Heck und Mitarbeiter untersuchen in ihrer Zuschrift auf S. 13166 ff. intakte native Antikörper mithilfe eines Orbitrap-Masseanalytors. Auf diesem Weg gelang die direkte Charakterisierung des Glykanprofils.



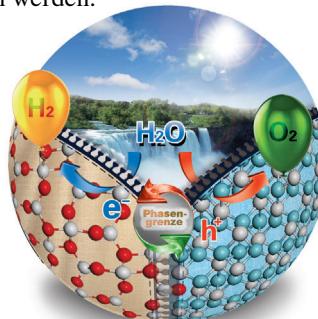
Photokatalyse

In ihrer Zuschrift auf S. 13266 ff. zeigen C. Li et al., dass die Ladungstrennung im Grenzbereich zwischen zwei Ga_2O_5 -Phasen erleichtert ist. Eine Folge dieser Beobachtung ist eine hohe Aktivität in der photokatalytischen Wasserspaltung.



Zimmerman-Di- π -Methan-Umlagerung

Auf S. 13274 ff. untersuchen K. N. Houk und R. A. Matute die Di- π -Methan-Umlagerung von Di-benzobarrelen zu Dibenzosemibullvalen mittels Dichtefunktionalrechnungen. Die Reaktion kann mit einem zweistufigen Mechanismus im Triplettzustand beschrieben werden.



NUR NOCH

1

Woche

bis zur

Jubiläumsausgabe

von

Angewandte Chemie

A125 JAHRE

GDCh

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinentaleuropa. 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 oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.

GDCh
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

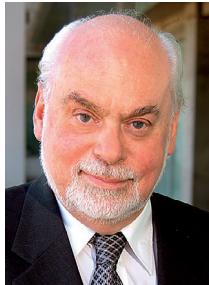
Erhältlich im
App Store



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.

Editorial



„... Die Zeit ist gekommen, dass wir Komplexität begrüßen – auch wenn jeder sie anders definiert – und uns vermehrt dem Studium komplexer Mischungen aus wechselwirkenden Molekülen widmen ...“.

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Fraser Stoddart.

J. F. Stoddart* 13076 – 13077

Von der supramolekularen zur Systemchemie: vom Einfachen zum Komplexen

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

13098 – 13100



„Mein Lieblingsort auf der Welt ist der Yosemite-Nationalpark.

Der wichtigste wissenschaftliche Fortschritt der letzten 100 Jahre war die Identifizierung des Higgs-Bosons. ...“

Dies und mehr von und über Jonathan R. Nitschke finden Sie auf Seite 13102.

Autoren-Profile

Jonathan R. Nitschke 13102

Nachrichten



S. E. Reisman



C. R. J. Stephenson



G. Gauglitz



R. Eisenberg



D. W. C. Macmillan



T. Ritter

Novartis Early Career Award:
S. E. Reisman und
C. R. J. Stephenson — 13103

Carl-Duisberg-Plakette:
G. Gauglitz — 13103

Basolo-Medaille: R. Eisenberg — 13103

Bohlmann-Vorlesung:
D. W. C. MacMillan — 13103

Klung-Wilhelmy-Weberbank-Preis:
T. Ritter — 13103

Bücher

NMR in Organometallic Chemistry

Paul S. Pregosin

rezensiert von D. G. Gusev — 13104

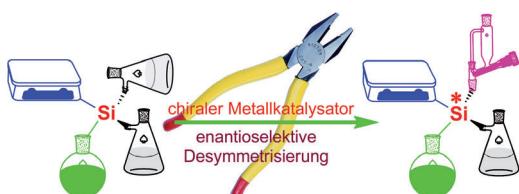
Highlights

Asymmetrische Katalyse

L. W. Xu* — 13106–13108

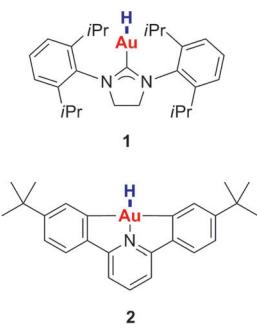
Übergangsmetallkomplex-katalysierte Desymmetrisierung: enantioselektiver Aufbau von Silanen mit Silicium-Stereozentrum

Ganz a-Si-mmetrisch: Neueste Arbeiten konnten das beeindruckende Potenzial der Übergangsmetallkomplex-katalysierten Desymmetrisierung für die stereoselektive Bildung von Silanen mit Silicium-



Stereozentrum aufzeigen. Diese Methoden bieten neue Möglichkeiten zur asymmetrischen Synthese beliebiger funktionalisierter chiraler Silane mit Tetraorganosilicium-Stereozentren.

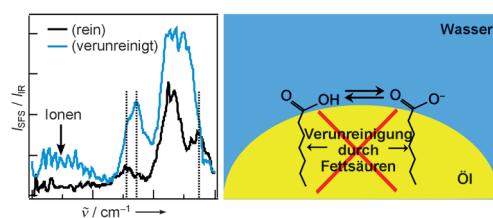
Gold steht für Stabilität: Goldhydridkomplexe galten lange als instabil. Mittlerweile kennt man aber nicht nur ein stabiles NHC-Gold(I)-monohydrid **1** (siehe Struktur; NHC = N-heterocyclisches Carben), sondern auch ein zweikerniges Gold(I)-hydrid sowie seit neuestem ein Gold(III)-monohydrid **2** mit einem C-N-C-Pinzenliganden. Gold(III)-hydride dürften zukünftig wichtige Impulse für die anorganische Chemie, die Organometallchemie und die Goldkatalyse geben.



Goldhydride

A. S. K. Hashmi* 13109–13110

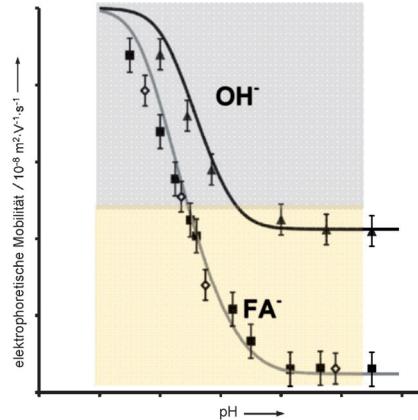
Feuer und Eis: ein Gold(III)-monohydrid



Die Herkunft der Ladung an Öl-Wasser-Grenzflächen, die in elektrokinetischen Mobilitätsmessungen beobachtet wird, ist seit langem eine ungelöste Frage, die verschiedene Erklärungen hervorgerufen

hat. Mittels Summenfrequenzstreuung (SFS) kann gezeigt werden, dass Verunreinigungen wahrscheinlich keine generelle Ursache für die Ladung sind (siehe Bild).

Der Einfluss von Fettsäuren auf die elektrophoretische Mobilität von Hexadecan in wässrigen Emulsionen wird neu interpretiert, da die Fettsäure-bedingte Oberflächenladung fehlerhaft war. Die Ergebnisse sind mit einer Oberflächenladung in Einklang, zu der sowohl Hydroxidionen als auch deprotonierte Fettsäuren beitragen (siehe Bild).

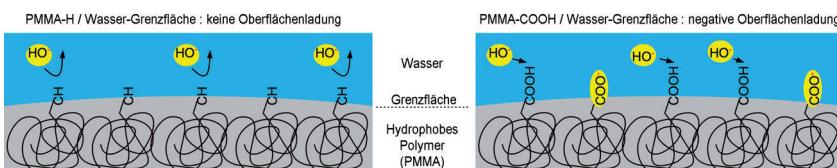


Korrespondenz

Öl-Wasser-Grenzfläche (1)

K. C. Jena, R. Scheu,
S. Roke* 13112–13114

Surface Impurities Are Not Responsible For the Charge on the Oil/Water Interface: A Comment



Rein ist ungeladen: Unkontaminierte hydrophobe Grenzflächen wie die PMMA-H/Wasser-Grenzfläche sind ungeladen. Weisen die Makromoleküle aber ionisierbare Carbonsäure-Endgruppen auf, wie

z. B. PMMA-COOH, wird eine ähnliche Oberflächenladung wie bei einer kontaminierten Öl-Wasser-Grenzfläche beobachtet.

Öl-Wasser-Grenzfläche (2)

J. K. Beattie,*
A. Gray-Weale 13115–13116

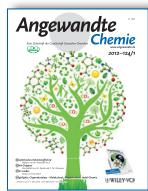
Oil/Water Interface Charged by Hydroxide Ions and Deprotonated Fatty Acids: A Comment

Öl-Wasser-Grenzfläche (3)

K. Roger,* B. Cabane 13117–13119

Uncontaminated Hydrophobic/Water Interfaces Are Uncharged: A Reply

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte *Fest-Symposium*

GDCh

125
JAHRE

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.

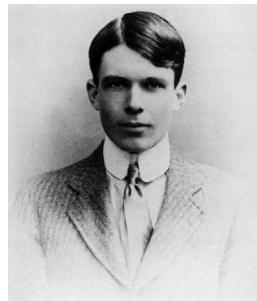


WILEY-VCH

GDCh
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Essays

Ein neues Zeitalter zog herauf, als der 22-jährige William Lawrence Bragg (siehe Bild) erkannte, dass die Beobachtung der Röntgenstrahlbeugung durch einen Kristall sehr einfach dadurch erklärbar ist, dass die Strahlen an Netzebenen von Atomen im Kristall reflektiert werden. In den 100 Jahren seit dieser Erkenntnis hat die Röntgenbeugung die Chemie, Mineralogie, Metallurgie und zuletzt die Biologie grundlegend verändert.



William Lawrence Bragg

J. M. Thomas* 13120–13132

William Lawrence Bragg: der Wegbereiter der Röntgenkristallographie und sein tiefgreifender Einfluss



Essentiell: Die Entdeckung der Vitamine war ein wissenschaftlicher Durchbruch, der die Welt veränderte! Die großtechnische Synthese der Vitamine und Anreicherung in Lebensmitteln hatte einen einschneidenden Einfluss auf die Gesundheit von Mensch und Tier wie auch auf die wirtschaftliche Entwicklung. Anfangen von der ersten industriellen Synthese des Vitamins C bis zu modernsten katalytischen Verfahren werden Schlüsselerfolge in der Vitaminforschung beleuchtet.

Aufsätze

Vitamine

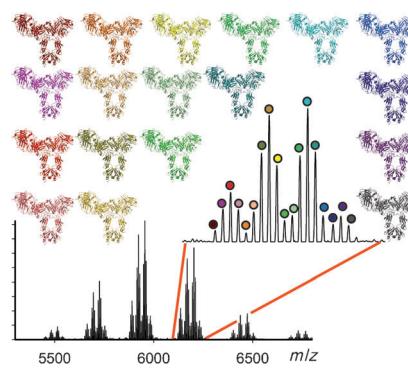
M. Eggersdorfer, D. Laudert, U. Létinois, T. McClymont, J. Medlock, T. Netscher, W. Bonrath* 13134–13165

Einhundert Jahre Vitamine – eine naturwissenschaftliche Erfolgsgeschichte

Titelbild



Antikörper-Charakterisierung: Native massenspektrometrische Analyse von intakten Antikörpern auf einem modifizierten Orbitrap-Instrument mit verbesselter Geschwindigkeit, Empfindlichkeit und Massenauflösungsvermögen: Komplexe Mischungen monoklonaler Antikörper können aufgetrennt und deren Glykan-„Fingerabdrücke“ untersucht werden. Nichtkovalente Wechselwirkungen bleiben dabei erhalten, sodass Antikörper-Antigen-Bindungen gemessen werden können.



Zuschriften

Protein-Massenspektrometrie

S. Rosati, R. J. Rose, N. J. Thompson, E. van Duijn, E. Damoc, E. Denisov, A. Makarov, A. J. R. Heck* 13166–13170

Etablierung eines Orbitrap-Analysators zur Charakterisierung von intakten Antikörpern mittels nativer Massenspektrometrie



Frontispiz



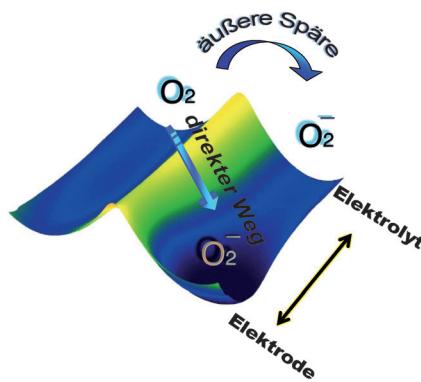


Sauerstoffreduktion

P. Quaino, N. B. Luque, R. Nazmutdinov, E. Santos, W. Schmickler* **13171–13174**



Warum ist Gold in alkalischer Lösung so ein guter Katalysator für die Sauerstoffreduktion?



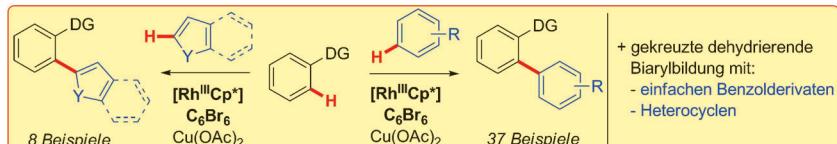
An Goldelektroden wurde die O_2 -Reduktion in alkalischer Lösung theoretisch untersucht. Der günstigste Reaktionsweg führt direkt zu adsorbiertem O_2^- , aber die Aktivierungsenergie für den indirekten Weg, mit einem Elektronentransfer in der äußeren Sphäre zu einem solvatisierten O_2^- , ist nur wenig höher. Anders als im Sauren spielt die *d*-Band-Katalyse im Alkalischen keine Rolle. Erklärt wird auch, warum Gold in saurer Lösung ein schlechterer Katalysator ist.

Doppelte C-H-Aktivierung

J. Wencel-Delord, C. Nimpfius, H. Wang, F. Glorius* **13175–13180**



Rhodium(III) und Hexabrombenzol – ein Katalysatorsystem zur gekreuzten dehydrierenden Kupplung einfacher Arene und Heterocyclen mit Arenen mit dirigierenden Gruppen



Als **Cooxidans/Katalysatormodifikator** für die $[Rh^{III}Cp^*]$ -katalysierte dehydrierende Kreuzkupplung von Benzamiden mit einfachen Arenen lässt sich C_6Br_6 verwenden (siehe Schema; $Cp^* = C_5Me_5$, DG = dirigierende Gruppe). Analog können Heterocyclen gekuppelt und Wirkstoff-artige

Strukturen gebildet werden. Dabei ist die nicht-Chelat-assistierte C-H-Aktivierung geschwindigkeitsbestimmend. Mechanistische Studien sprechen für eine einzigartige und multiple Rolle des $Cu(OAc)_2/C_6Br_6$ -Systems.

Acetylidchemie

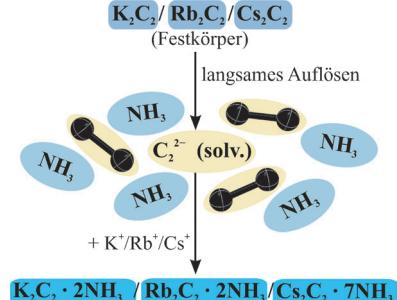
M. Hamberger, S. Liebig, U. Friedrich, N. Korber,* U. Ruschewitz* **13181–13185**



Nachweis der Löslichkeit des Acetylidions C_2^{2-} – Synthese und Kristallstrukturen von $K_2C_2 \cdot 2NH_3$, $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$ und $Cs_2C_2 \cdot 7NH_3$

Kohlenstoffanionen in Lösung:

C_2^{2-} -Hanteln sind in Festkörperverbindungen seit langem bekannt. Mit der Kristallisation der Titelverbindungen konnte nun gezeigt werden, dass Acetylidionen auch in Lösung existieren. Dadurch rückt eine Chemie mit kleinen gelösten Kohlenstoffanionen in greifbare Nähe.

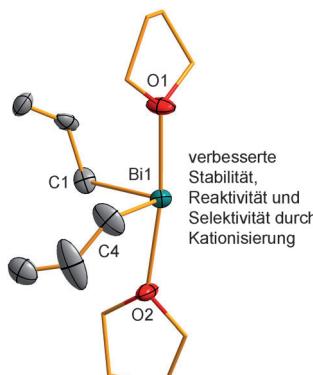


Organobismutchemie

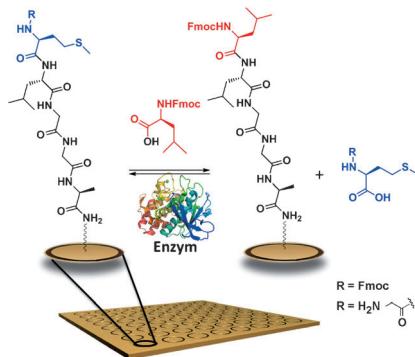
C. Lichtenberg, F. Pan, T. P. Spaniol, U. Englert, J. Okuda* **13186–13190**



Das Bis(allyl)bismut-Kation: ein Reagens für direkte Allyl-Übertragung und kontrollierte radikalische Polymerisation



Das Plus an Effizienz: Das Bis(allyl)bismut-Kation (siehe Struktur) in $[Bi(C_3H_5)_2(thf)_2][B(C_6H_5Cl_2)_4]$ erwies sich bei der Additiv-freien Allylierung ungesättigter C-Heteroatom-Funktionen und bei der kontrollierten lebenden Radikalpolymerisation aktivierter Olefine dem neutralen Tris(allyl)bismut als überlegen.

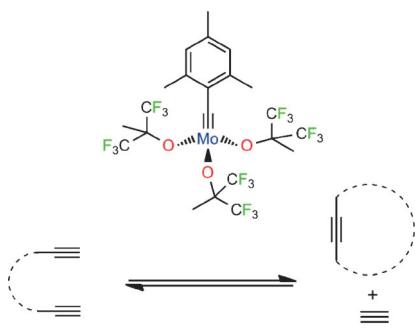


Reversibel, stereo- und chemoselektiv
verläuft der von verschiedenen Proteasen wie Thermolysin oder Chymotrypsin katalysierte enzymatische Amin-Acyl-Austausch. Der Acyl-Austausch ermöglicht die Modifikation von Amin-funktionalisierten Oberflächen unter physiologischen Bedingungen und bietet einen alternativen Reaktionsmechanismus für natürliche posttranskriptionale Transpeptidierungen wie die Peptid-Spleißreaktionen im Proteasom.

Enzymkatalyse

R. Castangia, M. Austeri,
S. L. Flitsch* **13191 – 13194**

Enzymatischer Amin-Acyl-Austausch in Peptiden auf Gold-Oberflächen



Jetzt auch terminal: Die 2,4,6-Trimethylbenzylidin-Komplexe $[\text{MesC}\equiv\text{M}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}\}_3]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) wurden ausgehend von $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ bzw. $[\text{W}(\text{CO})_6]$ synthetisiert. Der Molybdänkomplex ist ein effizienter Katalysator für die Metathese interner und terminaler Alkine sowie für die Ringschlussmetathese interner und terminaler α,ω -Diine bei Raumtemperatur und niedrigen Katalysatorkonzentrationen.

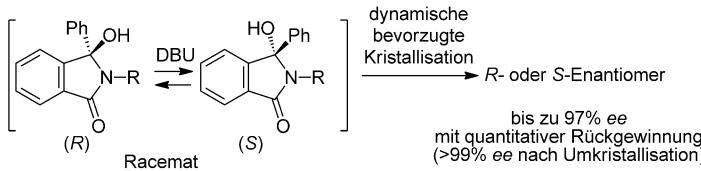
Alkinmetathese

B. Haberlag, M. Freytag, C. G. Daniliuc,
P. G. Jones, M. Tamm* **13195 – 13199**

Effiziente Metathese terminaler Alkine



Innentitelbild



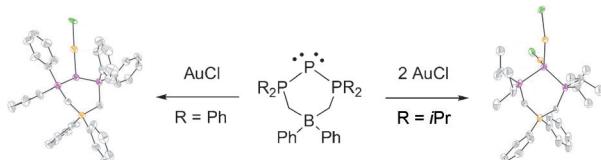
Getrennt: Die Racematspaltung von 3-Hydroxy-3-phenylisoindolin-1-onen gelang mit der Methode der bevorzugten Kristallisation. Die Verbindungen wurden durch Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen über achirale Intermediate

effektiv racemisiert. Nach Kristallisation aus Toluol mit 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-en (DBU) und Verdampfen des Lösungsmittels wurden optisch aktive Kristalle quantitativ und mit hohen *ee*-Werten erhalten.

Enantiomerentrennung

F. Yagishita, H. Ishikawa, T. Onuki,
S. Hachiya, T. Mino,
M. Sakamoto* **13200 – 13202**

Total Spontaneous Resolution by Deracemization of Isoindolinones



Ein Platz für Gold: Die Einführung einer anionischen Boratfunktion in das Rückgrat eines Triphosphonium-Kations ergibt zwitterionische Phosphanide, die je nach Raumbedarf ihrer Substituenten ein oder

zwei $[\text{AuCl}]$ -Fragmente binden (siehe Bild; Au gelb, P pink, Cl grün). Rechnungen zufolge wirkt das Phosphoratom in diesem μ -Ligand als σ,π -Donor.

Phosphanidliganden

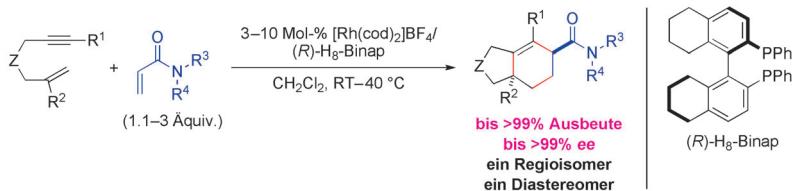
J. W. Dube, C. L. B. Macdonald,
P. J. Ragogna* **13203 – 13207**

Accessing the Coordination Chemistry of Phosphorus(I) Zwitterions



Asymmetrische Katalyse

K. Masutomi, N. Sakiyama, K. Noguchi,
K. Tanaka* **13208 – 13212**



Rhodium-Catalyzed Regio-, Diastereo-, and Enantioselective [2+2+2] Cycloaddition of 1,6-Enynes with Acrylamides

Zwei Ringe auf einmal: Anellierte Cyclohexene wurden mit der Titelreaktion unter Katalyse durch den kationischen Rhodium(I)-(R)-H₈-Binap-Komplex erhalten. Bei dieser Umsetzung unterdrücken die regioselektive Insertion des Acrylamids in

ein Rhodacyclopenten-Intermediate und die Koordination der Acrylamid-Carbonylgruppe an das kationische Rhodiumzentrum die unerwünschte β -Hydrideliminierung.

Strukturaufklärung

N. Fuentes, A. Martín-Lasanta,
L. Alvarez de Cienfuegos, R. Robles,
D. Choquesillo-Lazarte, J. M. García-Ruiz,
L. Martínez-Fernández, I. Corral,
M. Ribagorda, A. J. Mota, D. J. Cárdenas,
M. C. Carreño,
J. M. Cuerva* **13213 – 13217**

Versatile Bottom-up Approach to Stapled π -Conjugated Helical Scaffolds: Synthesis and Chiroptical Properties of Cyclic *o*-Phenylenethylene Oligomers

Getackert: Die kleinsten Mitglieder einer Familie von Kohlenstoff-Nanowendeln (CNCs) mit fixierter helikaler Struktur wurden durch Einführung einer oder zweier „Klammer“ in *o*-Phenylenethylen-Oligomere synthetisiert. Die chiropti-

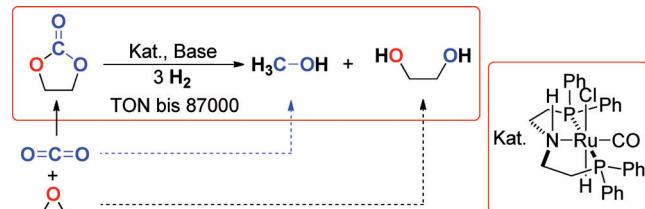
schen Antworten der Systeme mit enantiomerenreinen, von L-Tartrat abgeleiteten Klammern bestätigen die induzierte Heli-
zität. Theoretische Studien besagen, dass diese CNCs pseudoelastisch sind.

VIP

Homogene Katalyse

Z. B. Han, L. C. Rong, J. Wu, L. Zhang,
Z. Wang, K. Ding* **13218 – 13222**

Catalytic Hydrogenation of Cyclic Carbonates: A Practical Approach from CO_2 and Epoxides to Methanol and Diols



Zwei Fliegen mit einer Klappe: Die gleichzeitige Produktion der beiden wichtigen Grundchemikalien Methanol und Ethylenglycol ausgehend von CO_2 und Ethylenoxid gelingt unter milden Bedin-

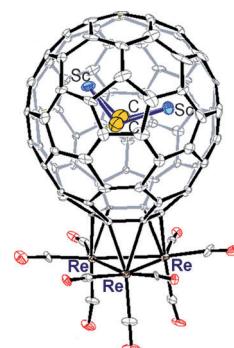
gungen über die hoch effiziente homogenkatalytische Hydrierung von Ethylen-carbonat in Gegenwart eines (PNP)Ru^{II}-Katalysators (siehe Schema).

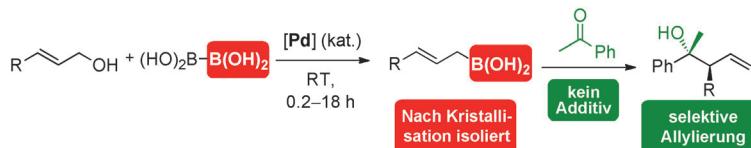
Fullerenkomplexe

C.-H. Chen, W.-Y. Yeh,* Y.-H. Liu,
G.-H. Lee **13223 – 13226**

$[(\mu\text{-H})_3\text{Re}_3(\text{CO})_9(\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{-Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{3v}(8)\text{-C}_{82})]$: Face-Capping Cluster Complex of an Endohedral Fullerene

Miniaturtrophäe: Der gezeigte Komplex war das einzige Produkt der Reaktion von $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ mit $[(\mu\text{-H})_3\text{Re}_3(\text{CO})_{11}\text{-}(\text{NCMe})]$ und wurde durch IR, Vis/NIR- und NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenbeugung charakterisiert. Die Koordination des Re₃-Clusters an das spezielle Hexagon senkrecht zur C₃-Achse des Fullerenkerns veränderte Geometrie und elektronische Eigenschaften von $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{3v}(8)\text{-C}_{82}$.





Steht so nicht im Lehrbuch: Allylboronsäuren sind leicht ausgehend von Allylalkoholen erhältlich und reagieren ohne

Zusatz von Lewis-Säure-Katalysatoren bereitwillig und selektiv mit Ketonen.

Allylborierung

M. Raducan, R. Alam,
K. J. Szabó* **13227 – 13230**



Palladium-Catalyzed Synthesis and Isolation of Functionalized Allylboronic Acids: Selective, Direct Allylboration of Ketones



Wenn der Ring zu klein wird: Eine regioselektive und konvergente Methode für Ringerweiterung und Umlagerung von 1-Sulfonyl-1,2,3-triazolen unter Rhodium(II)-Katalyse und N₂-Abspaltung zu substituierten Enaminonen und Olefinen

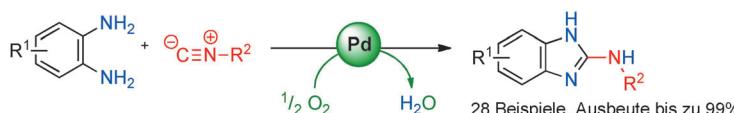
wurde entwickelt (siehe Schema). Die Enaminon-Produkte können anschließend in verschiedene Heterocyclen und Ketondervate umgewandelt werden, aus denen das Sulfonyltriazol spurlos verschwindet.

Rhodium(II)-Katalyse

N. Selander, B. T. Worrell,
V. V. Fokin* **13231 – 13234**



Ring Expansion and Rearrangements of Rhodium(II) Azavinyl Carbenes



O₂ rein, H₂O raus: Verschiedene Diamine und verwandte Bisnukleophile reagieren in einer oxidativen Insertion von Isocyanid mit Pd(OAc)₂ (1 Mol-%) als Katalysator und O₂ als eigentlichem Oxidans zu einer

Reihe medizinisch relevanter N-Heterocyclen. Der Nutzen dieser nachhaltigen Methode wird anhand der formalen Synthese der Antihistamine Astemizol und Norastemizol demonstriert.

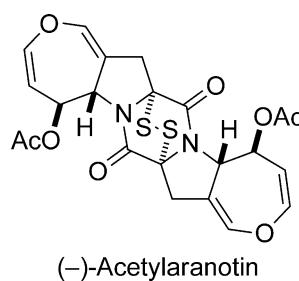
Homogene Katalyse

T. Vlaar, R. C. Cioc, P. Mampuys,
B. U. W. Maes,* R. V. A. Orru,*
E. Ruijter* **13235 – 13238**



Sustainable Synthesis of Diverse Privileged Heterocycles by Palladium-Catalyzed Aerobic Oxidative Isocyanide Insertion

Der Schlüsselschritt in dieser Totalsynthese von (–)-Acetylaranotin ist die effiziente Bildung des charakteristischen Dihydroxepinrings aus Cyclohexenon durch eine ungewöhnliche vinylogie Rubottom-Oxidation und regioselektive Baeyer-Villiger-Oxidation. (–)-Acetylaranotin wurde in 22 Stufen aus kommerziell erhältlichem L-Cbz-Tyrosin (Cbz = Benzyl oxycarbonyl) erhalten.



Naturstoffsynthese

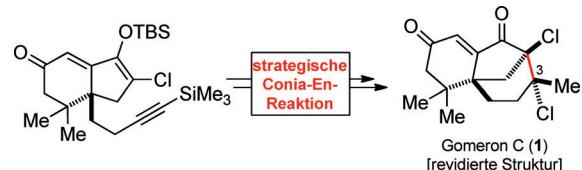
H. Fujiwara, T. Kurogi, S. Okaya, K. Okano,
H. Tokuyama* **13239 – 13242**



Total Synthesis of (–)-Acetylaranotin

Naturstoffsynthese

N. Huwyler,
E. M. Carreira* **13243 – 13246**



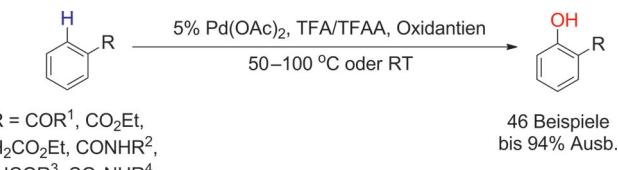
Total Synthesis and Stereochemical Revision of the Chlorinated Sesquiterpene (\pm)-Gomerone C

Revidiert: Die Totalsynthese von Gomerone C führt zur Revision der stereochemischen Zuordnung an C3 (siehe Schema). Die Synthesestrategie basiert auf einer späten Conia-En-Reaktion, die effizient das Bicyclo[3.2.1]octan bildet, das

den Chloridsubstituenten am Brückenkopf enthält, und ein exocyclisches Olefin erzeugt, das für weitere Modifikationen genutzt werden kann. Eine Diels-Alder-Reaktion liefert die beiden benachbarten quartären Zentren.

Katalytische Hydroxylierung

G. Shan, X. Yang, L. Ma,
Y. Rao* **13247 – 13251**



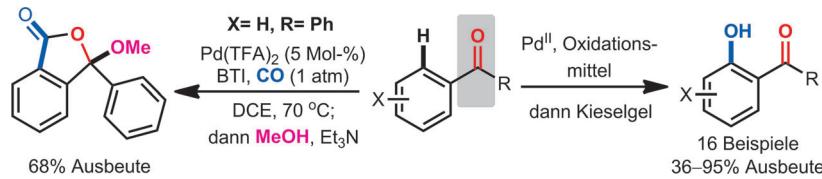
Pd-Catalyzed C–H Oxygenation with TFA/TFAA: Expedient Access to Oxygen-Containing Heterocycles and Late-Stage Drug Modification

Säure bringt den Sauerstoff: Eine einfache, allgemeine Methode zur Pd-katalysierten C–H-Oxygenierung liefert zahlreiche funktionalisierte Phenole ausgehend von gut zugänglichen Arylketonen, Benzoaten, Benzamiden, Acetaniliden und

Sulfonamiden. Ein Lösungsmittelsystem aus Trifluoressigsäure (TFA) und TFA-Anhydrid (TFAA) fungiert dabei als Sauerstoffquelle und ist der wesentliche Faktor für die C–H-Aktivierung.

C–H-Aktivierung

F. Mo, L. J. Trzepkowski,
G. Dong* **13252 – 13256**



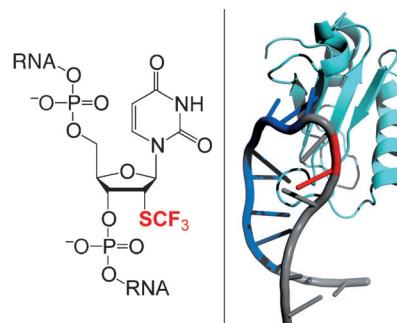
Synthesis of *ortho*-Acylphenols through the Palladium-Catalyzed Ketone-Directed Hydroxylation of Arenes

Allgegenwärtige und vielseitige Ketogruppen können eine palladiumkatalysierte *ortho*-Hydroxylierung von Arenen steuern, die ausgehend von einfachen Arylketonen einen effektiven Zugang zu

o-Acylphenolen bietet. Außerdem wird eine Pd-katalysierte oxidative *ortho*-Carbonylierung mit Keto-Steuergruppe vorgestellt, die ein Ketal-Lacton liefert. BTI = PhI(TFA)2

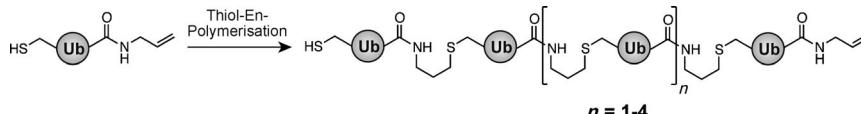
RNA-Markierung

K. Fauster, C. Kreutz,
R. Micura* **13257 – 13261**



2'-SCF₃ Uridine—A Powerful Label for Probing Structure and Function of RNA by ¹⁹F NMR Spectroscopy

Fl(u)orierend: Das Togni-Reagens ermöglicht die effiziente Synthese von Fluor-markierten RNA-Molekülen (siehe Bild). Diese wiederum sind in NMR-spektroskopischen Analysen von sekundären und tertiären Strukturen, RNA-Protein-Wechselwirkungen und der Funktionsweise von RNA-Schalter-Modulen sehr nützlich.



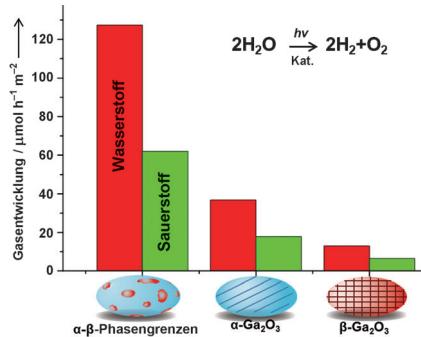
Verknüpft: Eine Thiol-En-Chemie-basierte Methode ermöglicht Synthese und Reinigung von Ubiquitinoligomeren mit ≥ 4 Einheiten. Der Ansatz, der eine freie radikalische Polymerisation nutzt, kann für die Synthese homogener Lys6-verknüpfter Ubiquitinoligomere genutzt werden.

werden, die durch enzymatische Methoden momentan nicht zugänglich sind. Mithilfe dieser Oligomere kann ihre Rolle im Ubiquitin-Proteasom-System und im DNA-Schadensantwort-Pfad untersucht werden.

Thiol-En-Polymerisation

V. H. Trang, E. M. Valkevich, S. Minami, Y. Chen, Y. Ge, E. R. Strieter* **13262–13265**

Nonenzymatic Polymerization of Ubiquitin: Single-Step Synthesis and Isolation of Discrete Ubiquitin Oligomers

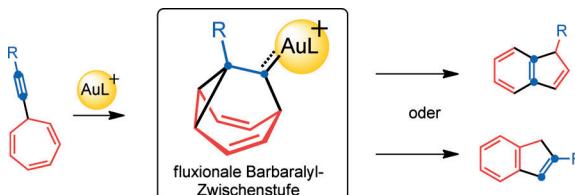


Gute Mischung: Ga_2O_3 mit einstellbaren α - β -Oberflächenphasengrenzen übertrifft einzelne α - oder β - Ga_2O_3 -Oberflächenphasen bei der photokatalytischen Spaltung von Wasser in H_2 und O_2 . Diese gesteigerte Leistung wird vor allem einer effizienten Ladungstrennung und einem effizienten Ladungstransfer über die α - β -Phasengrenze zugeschrieben.

Photokatalyse

X. Wang, Q. Xu, M. Li, S. Shen, X. Wang, Y. Wang, Z. Feng, J. Shi, H. Han, C. Li* **13266–13269**

Photocatalytic Overall Water Splitting Promoted by an α - β phase Junction on Ga_2O_3



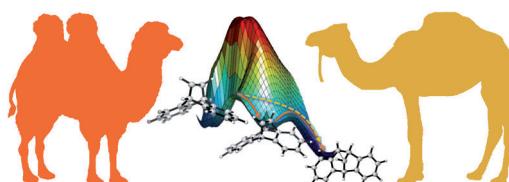
Das „formwandlerische“ Barbaraly-Kation existiert als Gemisch von 181 400 entarteten Formen. Es ergab sich, dass Gold-katalysierte Cycloisomerisierungen von 7-Alkinylcyclohepta-1,3,5-trienen über

fluxionale Barbaraly-Zwischenstufen verlaufen (siehe Schema). Die Evolution der Zwischenstufen in 1- oder 2-substituierte Indene ließ sich durch die Wahl des Goldkomplexes steuern.

Fluxionale Zwischenstufen

P. R. McGonigal, C. de León, Y. Wang, A. Hom, C. R. Solorio-Alvarado, A. M. Echavarren* **13270–13273**

Gold for the Generation and Control of Fluxional Barbaraly Cations



Rechnen auf hohem Niveau: Die Zimmerman-Di- π -Methane-Umlagerung von Dibenzobarrelen zu Dibenzosemibullvalen erfolgt über einen Tripletzustand und überwindet zwei Barrieren, die zwei Diradikale verbinden. Die Form der

Potenzialhyperfläche des Triplets zeigt die Beteiligung zweier Übergangszustände. Die erste Triplettdiradikalzwischenstufe kann passiv das Alken-triplett umgehen und zur finalen Zwischenstufe führen (siehe Bild).

Photoumlagerungen

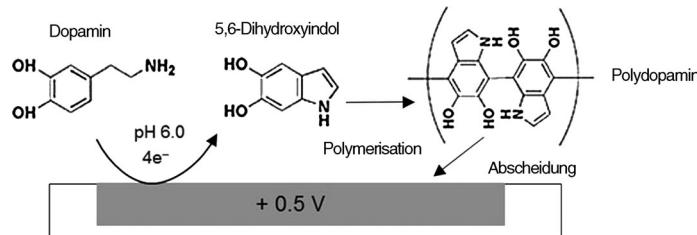
R. A. Matute, K. N. Houk* **13274–13277**

The Triplet Surface of the Zimmerman Di- π -Methane Rearrangement of Dibenzobarrelene

Innen-Rücktitelbild

Polydopamin

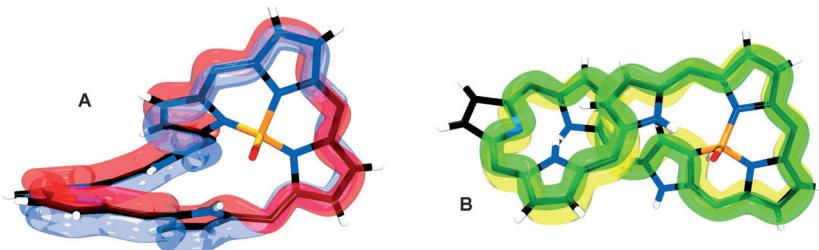
K. Kang, S. Lee, R. Kim, I. S. Choi,*
Y. Nam* **13278–13281**



Die elektroden spezifische Bildung von Polydopaminfilmen gelingt durch das Anlegen eines positiven Potentials an die Zielelektronen bei pH 6.0. Durch gemeinsame Abscheidung von Dopamin mit anderen molekularen Substanzen erhält man funktionalisierte Filme auf den Elektroden.

Antiaromatizität

T. Higashino, B. S. Lee, J. M. Lim, D. Kim,*
A. Osuka* **13282–13285**

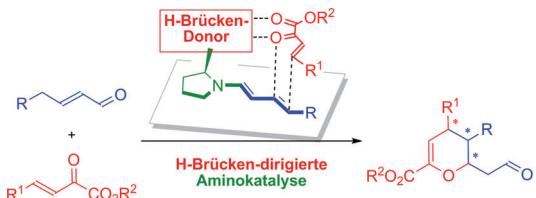


Das einfach verdrehte Möbius-antiaromatische [34]Heptaphyrin **A** und das doppelt verdrehte Hückel-aromatische [34]Heptaphyrin **B** entstehen als Produkte einer Phosphorinsertion. **A** lagert sich thermisch in das stabilere **B** um, wobei die

P=O-Gruppe von einer NNN- in eine NNC-Umgebung wandert; **A** ist somit eine von wenigen Möbius-antiaromatischen Verbindungen, die kinetisch kontrolliert gebildet werden.

Asymmetrische Katalyse

L. Albrecht, G. Dickmeiss, C. F. Weise,
C. Rodríguez-Escrich,
K. A. Jørgensen* **13286–13290**



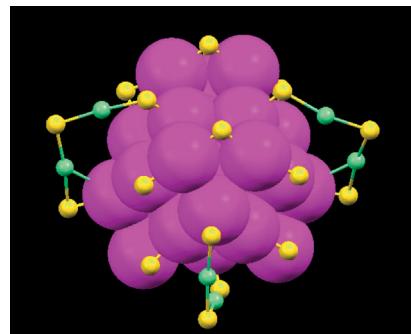
Richtungweisend: Optisch aktive Dihydropyranen mit drei stereogenen Zentren können mithilfe der Titelreaktion effizient hergestellt werden. Hohe Stereo- und

Regiokontrolle wird durch die Verwendung eines difunktionalen H-Brückendirekierenden Aminokatalysators erzielt.

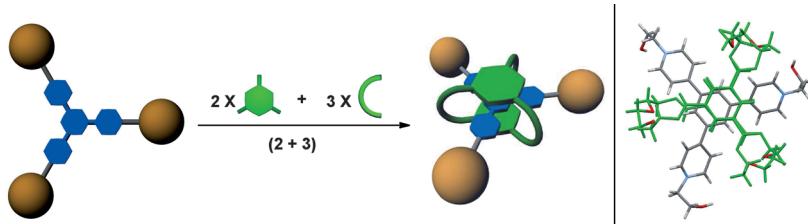


Nanoclusterstrukturen

C. Zeng, H. Qian, T. Li, G. Li, N. L. Rosi,
B. Yoon, R. N. Barnett, R. L. Whetten,
U. Landman, R. Jin* **13291–13295**



Kleines Goldstück: In der Struktur eines $\text{Au}_{36}(\text{SR})_{24}$ -Nanoclusters (siehe Bild) stößt man unerwartet auf einen kubisch-flächenzentrierten tetraedrischen Au_{28} -Kern (rosa), dessen Umhüllung eine Kombination von Bindungsmodi zeigt und vier Klammerliganden sowie zwölf verbrückende Thiolate (gelb) umfasst. Dieses schützende Netz verleiht dem Cluster hohe Stabilität.



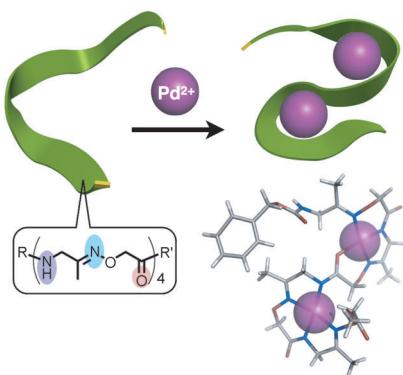
Verzahnte molekulare Spezies mit drei Endgruppen wurden durch die dynamische (2+3)-Aggregation eines käfigartigen Makrobicyclus um ein Trispyridinium-Ion als Guest mit π -System erhalten. Diese Komplexe werden durch

π - π -Wechselwirkungen und mehrere C-H...O- und C-H...N-Wechselwirkungen stabilisiert. Nichtkomplexierte Guestmoleküle cokristallisieren mit den Komplexen, sodass Festkörper mit ausgedehnten π -Stapeln resultieren.

Selbstorganisation

A. Pun, D. A. Hanifi, G. Kiel, E. O'Brien, Y. Liu* — **13296–13299**

Facile Route to an All-Organic, Triply Threaded, Interlocked Structure by Templated Dynamic Clipping



Metall-vermittelte Sekundärstrukturen

Peptid-basierter Foldamere wurden mithilfe künstlicher Rückgrat-koordinierender Oxim-Peptide hergestellt. Die Komplexbildung der Peptide mit Pd^{II} -Ionen lieferte mehrere ein- und zweikernige Sekundärstrukturen, wie z. B. Helices und Haarnadeln, die durch Einkristallröntgenbeugung und NMR-Analyse bestätigt wurden (siehe Bild).

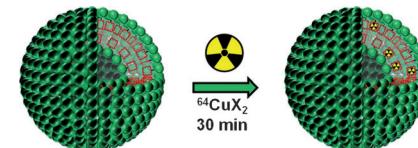
Metallofoldamere

S. Tashiro, K. Matsuoka, A. Minoda, M. Shionoya* — **13300–13304**

Metallo-Foldamers with Backbone-Coordinative Oxime Peptides: Control of Secondary Structures



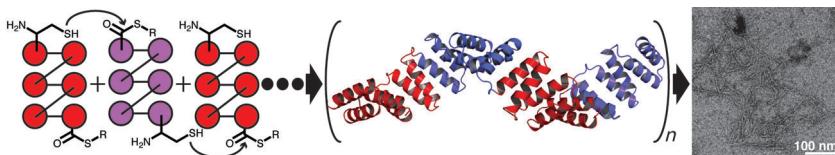
Radiochemische Markierungen für die PET-Bildgebung werden in einer Eintopfmethode mit Ausbeuten > 95 % innerhalb von nur 30 min vollständig in organische Porphysomen eingebracht. Dabei resultieren Nanopartikel, die hoch stabil sind (> 48 h) und über die höchste spezifische Aktivität aller bisher beschriebenen ^{64}Cu -markierten Nanopartikel verfügen. Die ^{64}Cu -Porphysomen können mithilfe von nichtinvasiven Verfahren exakt *in vivo* verfolgt werden.



Bildgebungsagentien

T. W. Liu, T. D. MacDonald, J. Shi, B. C. Wilson, G. Zheng* — **13305–13308**

Intrinsically Copper-64-Labeled Organic Nanoparticles as Radiotracers



Superhelicale Filamente, die aus einer einzigen Proteinkette bestehen, können ausgehend von monomeren Repeat-Proteinen durch Kontrolle der chemischen Eigenschaften der terminalen Grenzflächen erhalten werden. Das Assoziat

wurde in wässriger Lösung bei neutralem pH-Wert und Raumtemperatur gebildet, und die Module waren rekombinant hergestellte Tetratricopeptid-Repeat-Proteine.

Biomaterialien

J. J. Phillips, C. Millership, E. R. G. Main* — **13309–13312**

Fibrous Nanostructures from the Self-Assembly of Designed Repeat Protein Modules

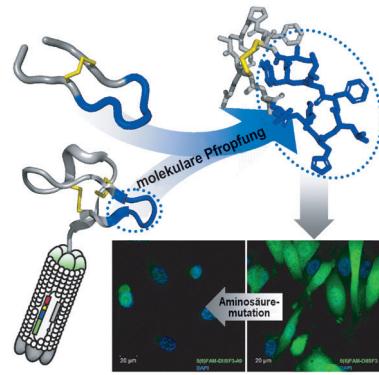


Peptiddesign

F. Zoller, A. Markert, P. Barthe, W. Zhao, W. Weichert, V. Askoxylakis, A. Altmann, W. Mier, U. Haberkorn* — **13313–13316**

Combination of Phage Display and Molecular Grafting Generates Highly Specific Tumor-Targeting Miniproteins

Frankensteins Peptid: Bei der Ppropfung der Bindedomäne aus dem Miniprotein Min-23 in das Gerüst des Sonnenblumen-Trypsininhibitor(SFTI-I)-Peptids (siehe Schema) bleiben dessen In-vitro- und In-vivo-Bindungsspezifität und Proteolysebeständigkeit erhalten. Das kombinierte Peptid erwies sich als tumorspezifisch mit einer guten Bindungsaffinität für das Delta-artige Ligand-4-Protein (Dll4). Die Verwendung von SFTI-I als Peptidgerüst ist ideal für die Leitstrukturentwicklung.

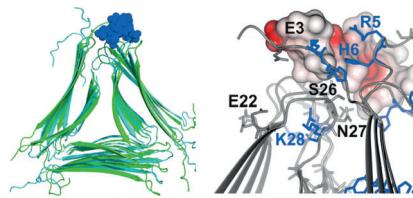


Amyloid- β -Peptide

J. Madine, M. J. Pandya, M. R. Hicks, A. Rodger, E. A. Yates, S. E. Radford, D. A. Middleton* — **13317–13320**

Site-Specific Identification of an $\text{A}\beta$ Fibril-Heparin Interaction Site by Using Solid-State NMR Spectroscopy

An der Oberfläche von $\text{A}\beta_{1-40}$ -Amyloidfibrillen mit dreifacher Molekülsymmetrie (grün im linken Bild) wurde eine Bindungsstelle für das Glycosaminoglycan-Analogon Heparin (blau) identifiziert. Die Bindungsstelle besteht aus Resten am N-Terminus und der Region, die den Scheitel des Dreiecksmotivs bildet. Heparin hat eine niedrigere Affinität für $\text{A}\beta_{1-40}$ -Fibrillen mit zweifacher Symmetrie, wodurch eine beachtliche morphologische Selektivität offenbar wird.



DOI: 10.1002/ange.201209166

Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

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

Leuchtgas in chemischer, hygienischer und wirtschaftlicher Beziehung ist das Thema des Beitrags von A. Samtleben, in dem er die damaligen Erkenntnisse über die Zusammensetzung und Bildung von (Gas)kohlen referiert, die wirtschaftliche Bedeutung der Begleitprodukte der Leuchtgaserzeugung (Koks, Teer, Ammoniak, Cyankalium) herausstellt und dem Leuchtgas trotz der Konkurrenz der Glühlampe weiter eine große Bedeutung als Lichtquelle vorhersagt. Als Haupteinsatzgebiet allerdings nennt er das Heizen, um die Luftqualität zu verbessern, denn die unverbrannten Rauchgase würden nicht nur ungenutzte Wärme bedeuten, sondern auch die Atmosphäre mit Rauch und

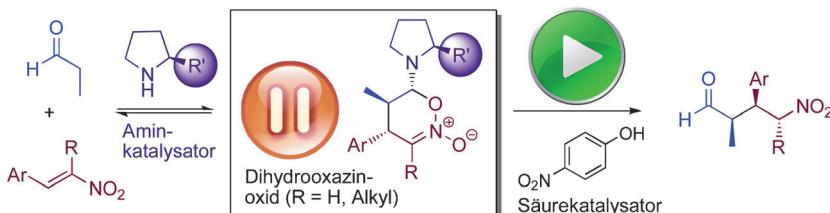
Ruß füllen – nicht umsonst gab es den berüchtigten Londoner Smog.

Patentschutz hat auch vor hundert Jahren schon eine große Rolle gespielt – wie sonst ließe sich der ausführliche Text des Patentanwalts Dr. Julius Ephraim über den Patentschutz für pharmazeutische Produkte erklären, in dem er untersucht, inwieweit Heil- und Arzneimittel in einer ganzen Reihe von Ländern als schutzfähig gelten, und feststellt, dass das in (aus heutiger Sicht erstaunlich) vielen Ländern nicht der Fall ist.

[Lesen Sie mehr in Heft 51/1911](#)

Ohne Forschungsteil präsentierte sich das letzte Heft des Jahres, das neben einer ganzen Reihe von Jahresberichten und dem Jahresregister auch die Ankündigung eines Fonds zur Förderung chemischer Forschungen enthält, der der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Verfügung gestellt wurde. Diese Leo-Gans-Stiftung wurde 1939 mit anderen selbstständigen Stiftungen zur Frankfurter Universitätsstiftung vereinigt, und diese ging 1982 zusammen mit weiteren Stiftungen in der Stiftung zur Förderung der internationalen Beziehungen der Goethe-Universität Frankfurt auf.

[Lesen Sie mehr in Heft 52/1912](#)



Stopp und weiter: Dihydrooxazinoxide sind stabile Intermediate, die bei organokatalytischen Michael-Additionen von Aldehyden und Nitroalkenen direkt, ohne Bildung der Zwitterionen, protoniert werden (siehe Schema; R=Alkyl). Die

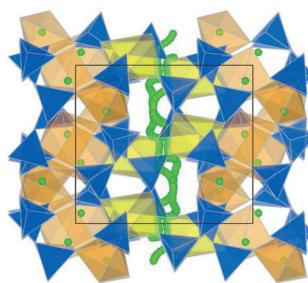
Protonierung dieser Spezies erklärt die Rolle des Säurekatalysators bei diesen Reaktionen ebenso wie den beobachteten stereochemischen Verlauf, wenn die Reaktion mit α -Alkylnitroalkenen durchgeführt wird.

Reaktionsmechanismen

G. Sahoo, H. Rahaman, Á. Madarász, I. Pápai,* M. Melarto, A. Valkonen, P. M. Pihko* **13321–13325**

Dihydrooxazine Oxides as Key Intermediates in Organocatalytic Michael Additions of Aldehydes to Nitroalkenes

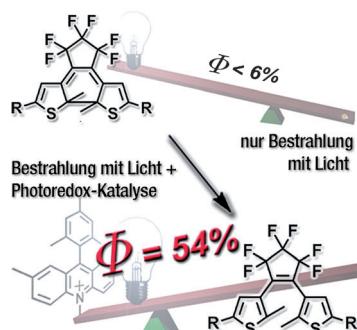
Der Weg des Ions: Kombinierte Modellierungs- und Neutronenbeugungsstudien liefern Informationen über den Aufbau von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ auf atomarer Ebene – ein neues Kathodenmaterial für Lithiumbatterien mit reversiblem Operationsmodus bei der höchsten Spannung aller bekannten Eisenphosphate. Die Ergebnisse sprechen dafür, dass Li^+ -Ionen entlang bestimmter Pfade (grün im Bild) schnell durch ein zweidimensionales Gerüst wandern.



Lithiumbatterien

J. M. Clark, S. Nishimura, A. Yamada, M. S. Islam* **13326–13329**

High-Voltage Pyrophosphate Cathode: Insights into Local Structure and Lithium-Diffusion Pathways

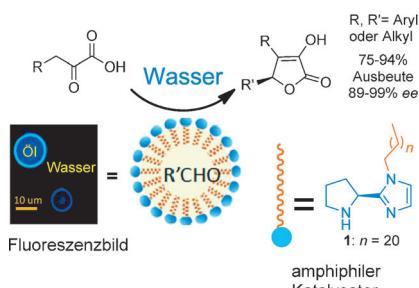


Öffner: Die Bestrahlung des 9-Mesyl-10-methylacridinium-Ions, das als Photoredox-Katalysator fungiert, löste die katalytische Cycloreversion der photochromen 1,2-Dithienylethene (DTEs) mit einer Erhöhung der Quantenausbeute um eine Größenordnung aus. Nach mechanistischen Studien sind der Rück-Elektronentransfer und der Elektronentransfer von der neutralen geschlossenen Form der DTEs zum offenen Radikalkation die Schlüsselschritte.

Photochromie

S. Lee, Y. You,* K. Ohkubo, S. Fukuzumi,* W. Nam* **13331–13335**

Photoelectrocatalysis to Improve Cycloreversion Quantum Yields of Photochromic Dithienylethene Compounds



Reaktion am Tröpfchen: Die enantioselektive Kaskadenreaktion von α -Ketosäuren mit Aldehyden gelingt mit dem Titelkatalysator in Wasser als Lösungsmittel. Fluoreszenzbilder zeigen, dass sich der Katalysator hauptsächlich auf der Oberfläche von Emulsionströpfchen befindet. Optisch aktive Isotetronäsuren können mit dieser Methode erhalten werden, und die Emulsionströpfchen sind für die hohe Reaktivität und Enantioselektivität verantwortlich.

Asymmetrische Katalyse

B. Zhang, Z. Jiang, X. Zhou, S. Lu, J. Li, Y. Liu,* C. Li* **13336–13339**

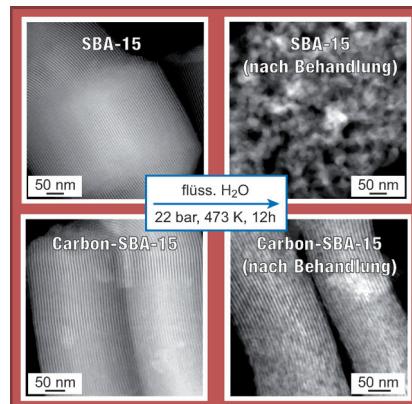
The Synthesis of Chiral Isotetronic Acids with Amphiphilic Imidazole/Pyrrolidine Catalysts Assembled in Oil-in-Water Emulsion Droplets

Oberflächenchemie

H. N. Pham, A. E. Anderson,
R. L. Johnson, K. Schmidt-Rohr,
A. K. Datye* — **13340–13344**

Improved Hydrothermal Stability of Mesoporous Oxides for Reactions in the Aqueous Phase

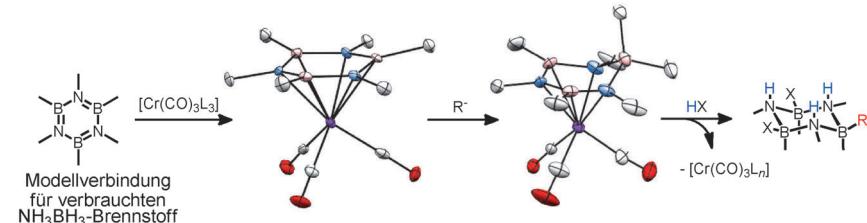
Ein einfacher und günstiger Zugang wird für die Beschichtung von Metallocid-Oberflächen (SBA-15) mit dünnen Kohlenstoff-Filmen genutzt. Diese Filme führen zu verbesserter hydrothermischer Stabilität von Oxiden wie SiO_2 und Al_2O_3 , die bei erhöhten Temperaturen in der Gegenwart von Wasser sonst nicht stabil sind (siehe Bild). Darüber hinaus verändert der Kohlenstoff-Film die Oberflächenchemie des Trägers.



Chemische Wasserstoffspeicher

T. J. Carter, J. W. Kampf,
N. K. Szymczak* — **13345–13349**

Reduction of Borazines Mediated by Low-Valent Chromium Species



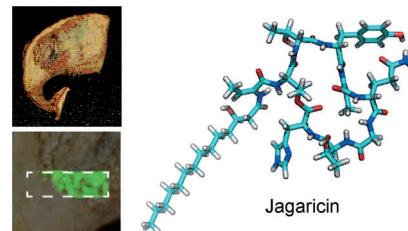
Erholung für erschöpftes BN: Das $\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}$ -Komplexfragment vermittelt die Reduktion von Borazinen durch Hydrid- und Methyl-Nucleophile unter Bildung anionischer Komplexe von des-

aromatisiertem Hexamethylborazin. Anschließend kann das substituierte Cyclotriborazan freigesetzt werden. In diesem System wurde die stufenweise Reduktion einer $\text{B}=\text{N}$ -Bindung belegt.

Naturstoffe

K. Graupner, K. Scherlach,
T. Bretschneider, G. Lackner, M. Roth,
H. Gross, C. Hertweck* — **13350–13354**

Imaging Mass Spectrometry and Genome Mining Reveal Highly Antifungal Virulence Factor of Mushroom Soft Rot Pathogen



Entdeckt: Bildgebende Massenspektrometrie eines Champignons (siehe Bild), der mit dem Pathogen *Janthinobacterium agaricidamnosum* infiziert war, und „Genome-Mining“ führten zur Identifizierung von Jagaricin als antifungalem Virulenzfaktor, der unter Standardkultivierungsbedingungen nicht produziert wird. Die Struktur von Jagaricin wurde mithilfe physikalischer Analysen, chemischer Derivatisierung und bioinformatischer Methoden vollständig aufgeklärt.

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 Berichtigung

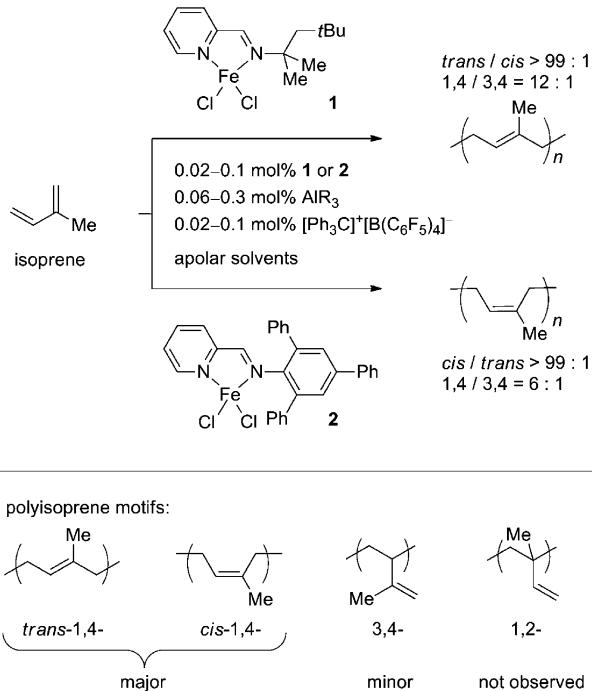
In Schema 1 dieser Zuschrift wurde im Zuge der redaktionellen Bearbeitung ein Fehler eingeführt. Die Polymerisation von Isopren in Gegenwart von Katalysator **2** ergibt 1,4-Polyisopren nicht mit einem *trans/cis*-Verhältnis > 99:1, sondern mit einem *cis/trans*-Verhältnis > 99:1, wie unten im korrigierten Schema 1 gezeigt.

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

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

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

DOI: 10.1002/ange.201205152

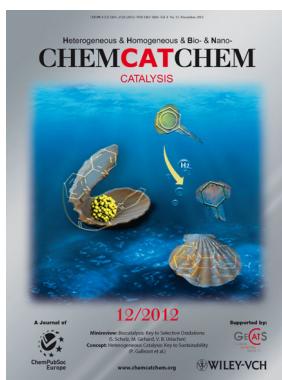


Scheme 1. Polymerization of isoprene using precatalysts **1** and **2**. Complex **1** affords *trans*-1,4-polyisoprene preferentially, whereas complex **2** affords *cis*-1,4-polyisoprene preferentially. The 3,4-insertion motif is a minor component in both polymers (7–8% content for **1**, and 15% content for **2**). R = *i*Bu for **1** and Et for **2**.

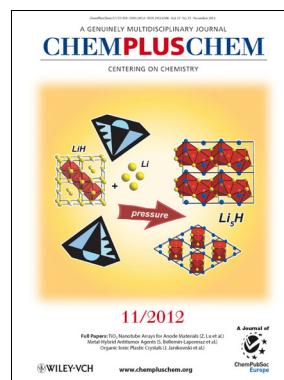
Weitere Informationen zu:



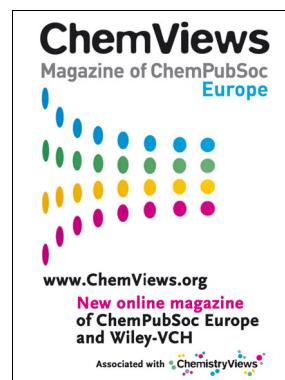
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org