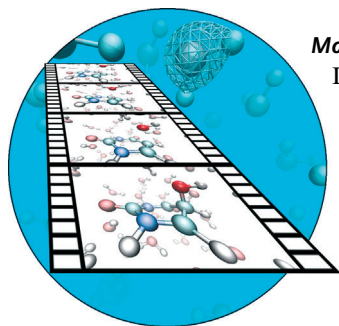
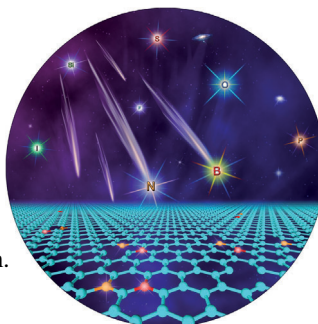


... sind natürliche pflanzliche Mikroproteine mit zirkulärer Kopf-Schwanz-Verknüpfung und Cys-Knoten. In ihrer Zuschrift auf S. 3208 ff. beschreiben J. A. Camarero et al. die rekombinative Produktion eines fluoreszenzmarkierten Cyclotids in lebenden Bakterienzellen. Das in Gegenwart von *p*-Azidophenylalanin und einem Dibenzocyclooctin-Derivat des Fluoreszenzfarbstoffs Aminomethyl-Cumarinacetat (AMCA) synthetisierte Peptid wird *in vivo* markiert. Bildgestaltung: Isaac Mora.

Sauerstoffreduktion

Bor-Stickstoff-dotiertes Graphen zeigt einen synergistischen Effekt, der die katalytische Aktivität in der Sauerstoffreduktion erhöht. Die Leistungsfähigkeit dieses metallfreien Katalysators ist mit der von kommerziellem Pt/C vergleichbar, wie S. Z. Qiao et al. in der Zuschrift auf S. 3192 ff. darlegen.

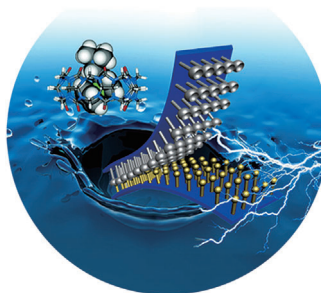


Moleküldynamik

Die Coulomb-Explosion eines Uracil-Moleküls, ausgelöst durch ein ionisiertes Wassermolekül, wurde von M.-A. Hervé du Penhoat, M.-F. Politis et al. in der Zuschrift auf S. 3242 ff. mit Moleküldynamikmethoden studiert, um die Wirkungen ionisierender Strahlung auf DNA zu untersuchen.

Supramolekulare Assoziation

Die Adhäsion zweier Flächen unter Wasser wurde mithilfe des Wirt-Gast-Paars Cucurbit[7]uril und Aminomethylferrocen erreicht. In der Zuschrift auf S. 3222 ff. belegen K. Kim et al. die Stärke und Reversibilität dieses „supramolekularen Klettverschlusses“.



So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: chem-reprints@wiley-vch.de

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

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

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: rights-and-licences@wiley-vch.de

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

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

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

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

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in 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.



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

3136–3138

Autoren-Profil



„In einer freien Stunde quatsche ich mit Freunden.
Wenn ich für einen Tag jemand anders sein könnte, wäre
ich ein Dichter ...“

Dies und mehr von und über Zhenyang Lin finden Sie
auf Seite 3140.

Zhenyang Lin _____ 3140

Nachrichten



S. Perrier



L. Spiccia



P. Thordarson



K. A. Stubbs



P. Rutledge

Royal Australian Chemical Institute
National Awards _____ 3141

WATOC-Schrödinger-Medaille:
S. Grimme _____ 3141

Vizepräsident der Académie des Sciences:
B. Meunier _____ 3142

Rutherford-Medaille,
MacDiarmid-Medaille und
Hector-Medaille: M. Brimble _____ 3142



T. Maschmeyer



S. Grimme



B. Meunier



M. Brimble

Bücher

Ionic Liquids in Biotransformations and Organocatalysis

Pablo Domínguez de María

rezensiert von F. van Rantwijk _____ 3143

Inventing Chemistry

John C. Powers

rezensiert von J. Reedijk _____ 3144

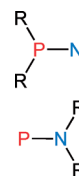
Highlights

PN-Chemie

A. Schulz,* A. Villinger _____ 3146–3148

Stabilisierte transiente R_2PN -Spezies

Endlich isoliert: Ausgehend von einem Beitrag der Arbeitsgruppe Bertrand, in dem die erstmalige Isolierung eines Nitridophosphans(V) beschrieben wird, werden die Reaktivität und die Möglichkeiten der Stabilisierung von labilen R_2PN/R_2NP -Spezies (siehe Strukturformeln) diskutiert.



Heilmittel aus Schlangengift

D. J. Craik,* C. I. Schroeder 3149–3151

Peptide aus Mambagift als Schmerzmittel

Die gezeigte schwarze Mamba illustriert die Struktur von Mambalgien-1, einem schmerzstillenden Peptid, das in Mambagift gefunden wurde. Die grauen Strichlinien stehen für vier Disulfidbrücken zwischen Cys-Resten; der N- und C-Terminus des 57-Aminosäure-Peptids befinden sich am Kopf bzw. Schwanz. Das Peptid könnte als pharmakologische Sonde oder als Leitstruktur genutzt werden. Entwurf: David Craik, Zeichnung: Peta Harvey (University of Queensland).

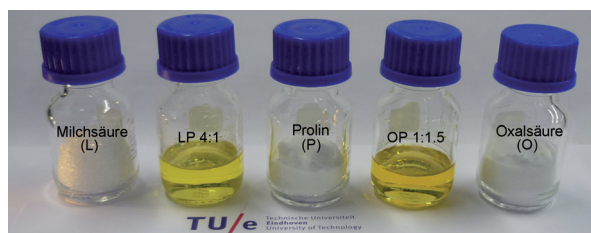


Kurzaufsätze

Grüne Lösungsmittel

M. Francisco, A. van den Bruinhorst,
M. C. Kroon* _____ 3152–3163

Mischungen mit niedriger Übergangstemperatur (LTTMs) – eine neue Generation von Designer-Lösungsmitteln

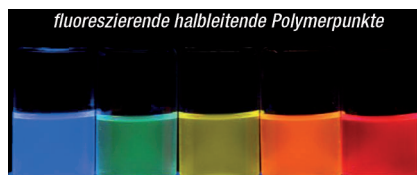


Verflüssigung: LTTMs sind vielversprechende „grüne“ Medien für diverse Anwendungen, einschließlich Trennverfahren. Sie entstehen beim Mischen hochschmelzender Ausgangsmaterialien, die infolge von Wasserstoffbrücken (siehe

Bild) eine Flüssigkeit bilden. Aus der Gruppe der LTTMs werden tiefeutektische Lösungsmittel (DESS) als erneuerbare, bioabbaubare und kostengünstige Alternative zu konventionellen ionischen Flüssigkeiten (ILs) behandelt.

Aufsätze

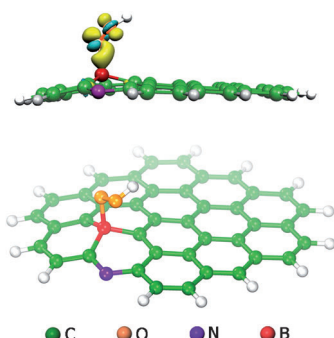
Auf den Punkt gebracht: Als neue Klasse fluoreszierender Nanopartikel verfügen halbleitende Polymerpunkte über ausgezeichnete Eigenschaften, zum Beispiel eine außerordentliche helle Fluoreszenz, eine hohe Emissionsrate, eine ausgezeichnete Photostabilität, kein Blinken und fehlende Toxizität. Dieser Aufsatz fasst jüngste Fortschritte auf dem Gebiet der Polymerpunkte als Nanopartikelmarker für biologische und medizinische Anwendungen zusammen.



Polymerpunkte

C. Wu, D. T. Chiu* 3164–3190

Stark fluoreszierende halbleitende Polymerpunkte für Biologie und Medizin



Doppelt aktiviert hält besser: Graphen wurde mit Bor und Stickstoff an wohldefinierten Gitterplätzen dotiert, um einen synergistischen Effekt hervorzurufen, der die katalytische Aktivität in der Sauerstoffreduktion in die Höhe treibt (siehe Struktur). Die Leistungsfähigkeit des neuen metallfreien Katalysators ist mit der von kommerziellem Pt/C vergleichbar.

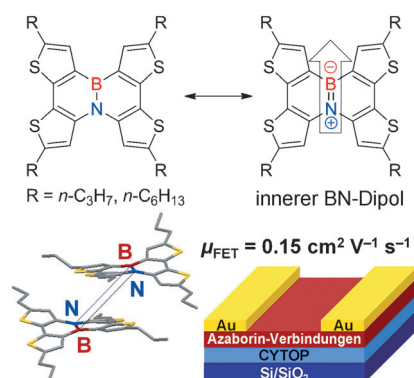
Zuschriften

Sauerstoffreduktion

Y. Zheng, Y. Jiao, L. Ge, M. Jaroniec, S. Z. Qiao* 3192–3198

Two-Step Boron and Nitrogen Doping in Graphene for Enhanced Synergistic Catalysis

Frontispiz

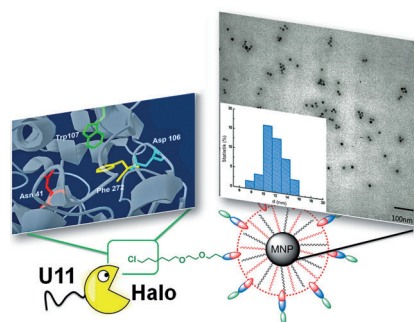


Bor-Stickstoff-Einheiten wurden in Thio-phen-haltige polycyclische aromatische Verbindungen eingebaut. Auf diesen Azaborinen basierende organische Feldeffekt-Transistoren wurden hergestellt, die ein neues Entwicklungskonzept für organische Halbleiter zeigen und für eine breite Klasse von BN-haltigen Verbindungen die Chance auf eine Anwendung in künftigen organischen elektronischen Geräten bieten (siehe Bild; μ_{FET} = Lochbeweglichkeit).

Molekulare Elektronik

X.-Y. Wang, H.-R. Lin, T. Lei, D.-C. Yang, F.-D. Zhuang, J.-Y. Wang,* S.-C. Yuan,* J. Pei* 3199–3202

Azaborine Compounds for Organic Field-Effect Transistors: Efficient Synthesis, Remarkable Stability, and BN Dipole Interactions



Die Position und Ausrichtung von Liganden auf multifunktionalen Nanopartikeln (MNPs) lässt sich mithilfe einer bimodularen Methode kontrollieren. Die Methode nutzt ein Peptid aus elf Aminosäuren (U11), das gentechnisch mit einer Halogenalkan-Dehalogenase (HALO) fusioniert ist, zur gezielten Erkennung. Die Nanopartikel zeigen effizientes Targeting und sind selektiv für humane Krebszellen, die den Urikonaserezeptor überexprimieren.

Peptidnanokonjugation

S. Mazzucchelli,* M. Colombo, P. Verderio, E. Rozek, F. Andreato, E. Galbiati, P. Tortora, F. Corsi, D. Prosperi* 3203–3207

Orientation-Controlled Conjugation of Haloalkane Dehalogenase Fused Homing Peptides to Multifunctional Nanoparticles for the Specific Recognition of Cancer Cells

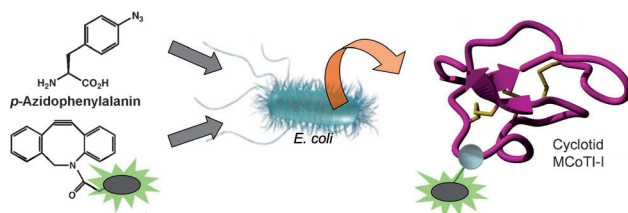
Beerenlese(n)



www.angewandte.de

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

GDCh



Fremdling im Ring: Die Expression von Cyclotiden mit nichtnatürlichen Aminosäuren (grauer Kreis im Schema) in lebenden Bakterienzellen gelingt mithilfe eines hoch effizienten getrennten Inteins in Kombination mit Nonsense-Codon-

Suppressor-tRNA-Technik. *p*-Azidophenylalanin-haltige Cyclotide können in Bakterien exprimiert und leicht über kupferfreie Klick-Reaktionen markiert werden, um Cyclotid-Protein-Wechselwirkungen nachzuvollziehen.

Cyclische Peptide

K. Jagadish, R. Borra, V. Lacey, S. Majumder, A. Shekhtman, L. Wang, J. A. Camarero* — 3208 – 3213

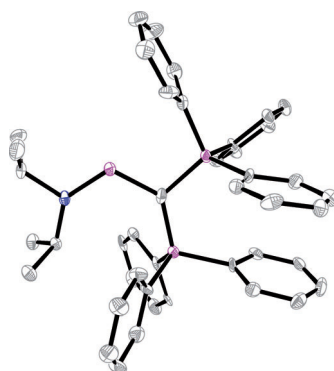
Expression of Fluorescent Cyclotides using Protein Trans-Splicing for Easy Monitoring of Cyclotide-Protein Interactions



Titelbild



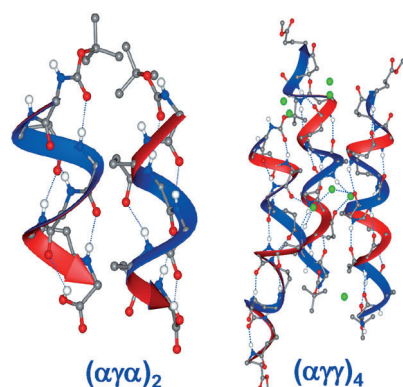
Ein koordinativ ungesättigtes phosphorhaltiges Dikation (siehe Struktur; P hellrot, N blau, C grau) wurde synthetisiert und charakterisiert. DFT-Rechnungen offenbarten überlegene Lewis-Säure- und σ -Donor-Eigenschaften im Vergleich zu entsprechenden Bis(dimethylamino)-phosphenium-Kationen, und Umsetzungen mit PMe_3 ergaben ungewöhnliche Reaktivitätsmuster für das Dikation.



Phosphenium-Dikationen

M. Q. Y. Tay, Y. Lu, R. Ganguly, D. Vidović* — 3214 – 3217

A Carbone-Stabilized Two-Coordinate Phosphorus(III)-Centered Dication



Der γ -Aminosäurerest $\gamma^4(\text{R})\text{Val}$ führt selbst in kurzen $(\alpha\gamma\alpha)_n$ -Sequenzen zu helicalen Strukturen. Eine gemischte $\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$ -Helix (in der Wasserstoffbrücken Ringe mit 12 bzw. 14 Atomen schließen) wird von der 12 Reste umfassenden $(\alpha\gamma\gamma)_4$ -Sequenz aufgebaut (rechts im Bild). Die $(\alpha\gamma\alpha)_2$ -Sequenz mit 6 Resten (links), deren Rückgrat konformativ nicht eingeschränkt ist, faltet in eine $\text{C}_{12}/\text{C}_{10}$ -Helix.

Hybridpeptid-Helices

K. Basuroy, B. Dinesh, N. Shamala,* P. Balaram* — 3218 – 3221

Promotion of Folding in Hybrid Peptides through Unconstrained γ Residues: Structural Characterization of Helices in $(\alpha\gamma\gamma)_n$ and $(\alpha\gamma\alpha)_n$ Sequences





Supramolekulare Chemie

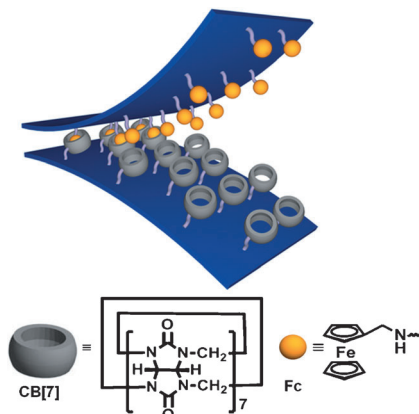
Y. Ahn, Y. Jang, N. Selvapalam, G. Yun,
K. Kim* — 3222 – 3226



Supramolecular Velcro for Reversible
Underwater Adhesion



Rücktitelbild



Ein supramolekularer Klettverschluss mit bemerkenswerter mechanischer und chemischer Reversibilität und hervorragender Adhäsion wurde auf der Basis von multivalenten Wirt-Gast-Anordnungen erhalten (siehe Schema). Mit Cucurbit[7]uril (CB[7]) als Wirtspezies und Aminomethylferrocenyl (Fc) als Gastspezies funktionalisierte Silicioberflächen (blau) halten wegen der außerordentlichen Affinität dieser Komponenten unter Wasser zusammen.

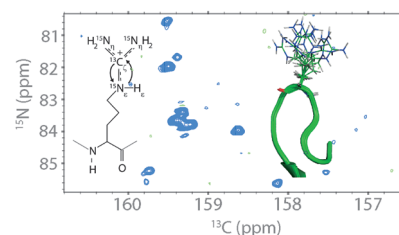
Protein-NMR-Spektroskopie

N. D. Werbeck, J. Kirkpatrick,
D. F. Hansen* — 3227 – 3229



Probing Arginine Side-Chains and Their
Dynamics with Carbon-Detected NMR
Spectroscopy: Application to the 42 kDa
Human Histone Deacetylase 8 at High
pH

Arginin-Seitenketten kommt durch ihren hohen pK_a -Wert mit einhergehender positiver Ladung eine besondere Bedeutung zu. Eine NMR-Methode basierend auf Kohlenstoff-detektierten ^{13}C - ^{15}N -Korrelationspektren wird vorgestellt, welche die Detektion von Arginin-Seitenketten im neutralen Bereich bis hin zu hohem pH ermöglicht. Die Methode wird an der humanen Histone-Deacetylase 8 demonstriert.

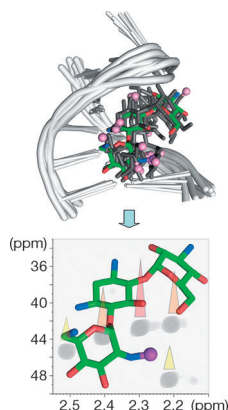


Medizinische Chemie

E. Jiménez-Moreno, I. Gómez-Pinto,
F. Corzana, A. G. Santana, J. Revuelta,
A. Bastida, J. Jiménez-Barbero,
C. González, J. L. Asensio* — 3230 – 3233



Chemical Interrogation of Drug/RNA
Complexes: From Chemical Reactivity to
Drug Design



Im Klammergriff der RNA: Eine NMR-Analyse an Ligand-RNA-Komplexen liefert wertvolle Informationen für die Wirkstoffentwicklung. Durch Kombination mit einem Isotopenmarkierungsansatz (siehe Bild) kann die chemische Reaktivität an bestimmten Positionen leicht für komplexe Aminoglycosid-Mischungen eruiert werden. C grün, N blau, O rot, Me rosa.

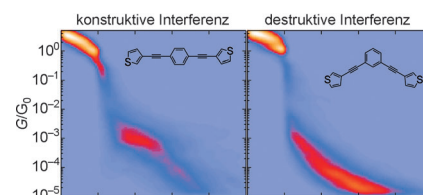
Quanteninterferenz

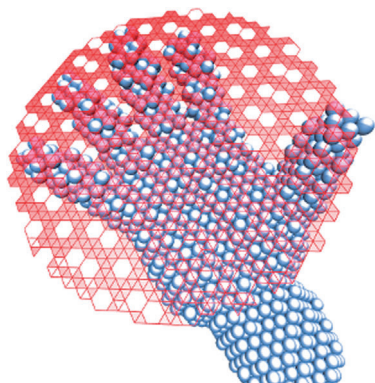
C. R. Arroyo, S. Tarkuc, R. Frisenda,
J. S. Seldenthuis, C. H. M. Woerde,
R. Eelkema,* F. C. Grozema,*
H. S. J. van der Zant* — 3234 – 3237



Signatures of Quantum Interference
Effects on Charge Transport Through
a Single Benzene Ring

Molekulare Elektronik: Der Ladungstransport durch einen Benzolring wurde mit der mechanisch kontrollierten Bruchkontakt-Methode untersucht. Die niedrige Eingangsleitfähigkeit eines *meta*-substituierten Benzolrings ist mehr als eine Größenordnung kleiner als die eines *para*-substituierten. Dieser Unterschied wird mit einem destruktiven Quanteninterferenzeffekt in *meta*-substituiertem Benzol erklärt (siehe Bild).



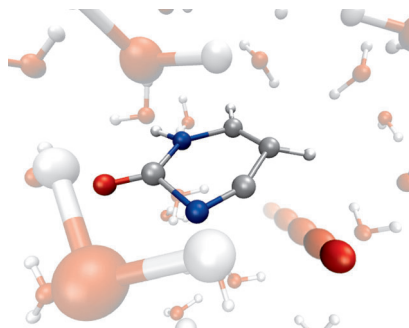


Was wäre, wenn ...? Zweidimensionalen Borschichten (rot skizziert) wurden auf theoretischem Weg wünschenswerte Eigenschaften für Anwendungen in der Nanoelektronik vorhergesagt, ihre Synthese ist aber eine Herausforderung. Die Tauglichkeit verschiedener Synthesemethoden wurde mithilfe von „First-principles“-Rechnungen geprüft, um mögliche Wege zu solchen Borschichten auszuloten.

Theoretische Chemie

Y. Liu, E. S. Penev,
B. I. Yakobson* 3238–3241

Probing the Synthesis of Two-Dimensional Boron by First-Principles Computations



Coulomb-Explosion an Uracil: Ionisierende Strahlung kann im Zuge der Krebstherapie gezielt molekulare Schäden in Zellen hervorrufen. Frühe Dissoziationsprozesse und chemische Folgereaktionen nach einer selektiven Ionisierung von Uracil oder umgebenden Wassermolekülen (siehe Schema: C grau, N blau, O rot, H weiß) wurden mithilfe von Ab-initio-Moleküldynamik untersucht.

Oxidative DNA-Schäden

P. López-Tarifa, M.-P. Gageot,
R. Vuilleumier, I. Tavernelli, M. Alcámí,
F. Martín, M.-A. Hervé du Penhoat,*
M.-F. Politis* 3242–3245

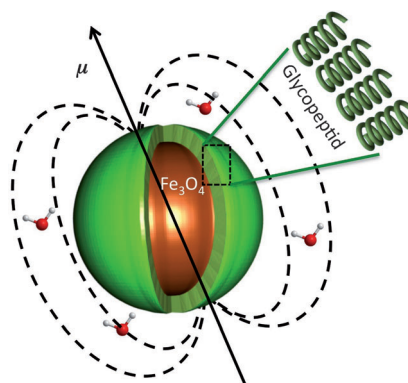
Ultrafast Damage Following Radiation-Induced Oxidation of Uracil in Aqueous Solution



Innen-Rücktitelbild



Suspensionen magnetischer Nanopartikel mit Glycopeptid-Beschichtung werden durch *N*-Carboxyanhydrid-Ringöffnungspolymerisation mit anschließender Klick-Glycosylierung erhalten. Die Materialien zeigen eine hohe Zuckereinheitendichte, optimales Dispersionsverhalten und die Fähigkeit zur Bioerkennung. Jede Kombination funktioneller Gruppen kann aufgebracht werden, wobei die Dichte nicht von der Partikeloberfläche beschränkt wird.



Bionanomaterialien

T. Borase, T. Ninjbadgar, A. Kapetanakis,
S. Roche, R. O'Connor, C. Kerskens,
A. Heise,* D. F. Brougham* 3246–3249

Stable Aqueous Dispersions of Glycopeptide-Grafted Selectably Functionalized Magnetic Nanoparticles

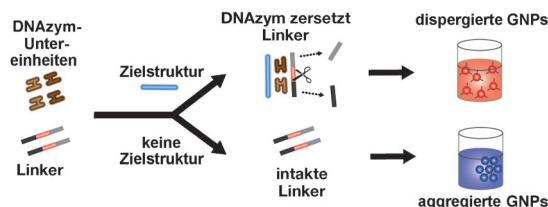


DNAzym-Biosensor

K. Zagorovsky,
W. C. W. Chan* 3250–3253



A Plasmonic DNAzyme Strategy for Point-of-Care Genetic Detection of Infectious Pathogens



Schnell erkannt: Eine DNAzym-Signalverstärkung (siehe Schema) wurde mit Goldnanopartikeln (GNPs) kombiniert, um einen einfachen und empfindlichen kolorimetrischen Assay für verschiedene genetische Zielstrukturen zu erhalten. Der

Assay hat eine Empfindlichkeit von 50 pM, erfordert keine Reinigungsschritte und kann mehrere Zielstrukturen parallel detektieren. Infektionen mit Gonorrhoe, Syphilis, Malaria und Hepatitis B ließen sich so schnell nachweisen.

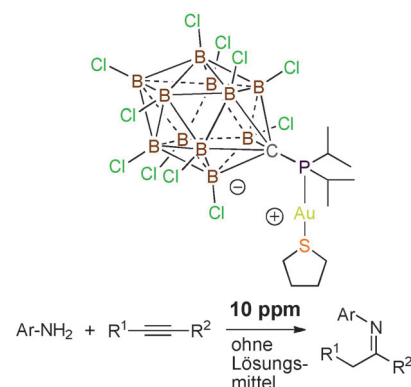
Carboranliganden

V. Lavallo,* J. H. Wright, II, F. S. Tham,
S. Quinlivan 3254–3258



Perhalogenated Carba-*closo*-dodecaborate Anions as Ligand Substituents: Applications in Gold Catalysis

Größer und besser! Der zwitterionische Gold-Katalysator, der durch die Koordination eines Phosphanliganden mit dem inerten und nichtkoordinierenden Carboransubstituenten $\text{CB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ an ein Au^{I} -Ion entsteht, zeigt die höchste je beschriebene Aktivität in der Hydroaminierung von Alkinen mit Aminen (siehe Schema). Die höchste Wechselzahl, die mit diesem Katalysator in der Hydroaminierung beobachtet wurden, lag über 95 000.



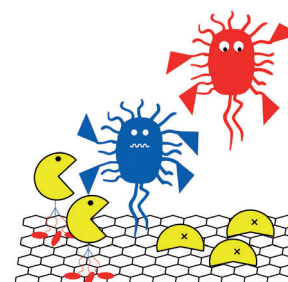
Graphen-Biofunktionalisierung

J. A. Mann, T. Alava, H. G. Craighead,*
W. R. Dichtel* 3259–3262



Preservation of Antibody Selectivity on Graphene by Conjugation to a Tripod Monolayer

Aller guten Dinge sind drei: Auf bloßem Graphen adsorbierte Antikörper verlieren ihre Fähigkeit zur Antigen-Erkennung. Dieser Nachteil lässt sich umgehen, indem man die Antikörper an selbstorganisierte Monoschichten einer tripodalen Verbindung konjugiert (siehe Bild).



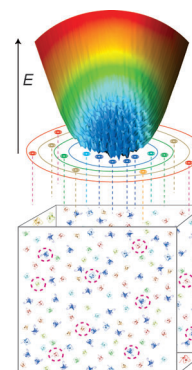
Konformationsdynamik

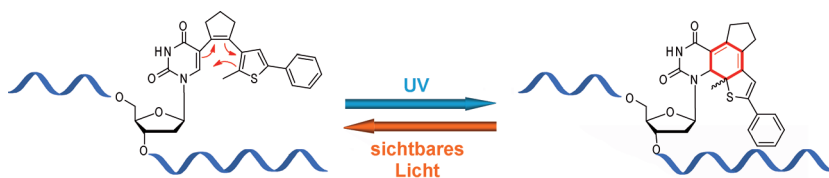
P. Guerry, L. Salmon, L. Mollica,
J.-L. Ortega Roldan, P. Markwick,
N. A. J. van Nuland, J. A. McCammon,
M. Blackledge* 3263–3267



Mapping the Population of Protein Conformational Energy Sub-States from NMR Dipolar Couplings

Molekulare Dynamik: Eine allgemeine Methode zur Beschreibung der konformativen Energielandschaften von Proteinen in Lösung auf der Grundlage statistischer Mechanik wird vorgestellt. Die Methode beruht auf der Kombination von dipolaren NMR-Restkopplungen (RDCs), dem Abtasten des Konformationsraums durch beschleunigte Simulation der molekularen Dynamik und der Auswahl eines Ensembles unter Verwendung einer modellfreien Ensemble-Interpretation der RDCs (siehe Bild).





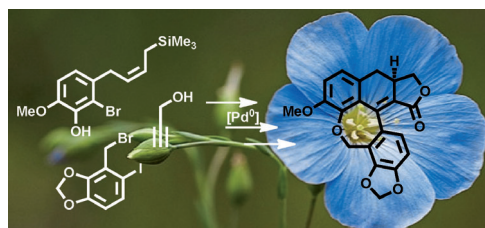
Ans Licht gebracht: Pyrimidin-Nucleoside mit kovalent verankerten 2-[2-Methyl-5-phenylthien-3-yl]cyclopent-1-en-Resten gehen bei der Bestrahlung mit Licht einen schnellen und reversiblen Ringschluss ein (siehe Schema). Eine konvergente Syn-

these über eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung in wässriger Phase führt in einer Stufe von Iod-modifizierten Oligonucleotiden zu komplett reversiblen DNA-Photoschaltern.

DNA-Photoschalter

H. Cahová, A. Jäschke* — 3268 – 3272

Nucleoside-Based Diarylethene Photoswitches and Their Facile Incorporation into Photoswitchable DNA



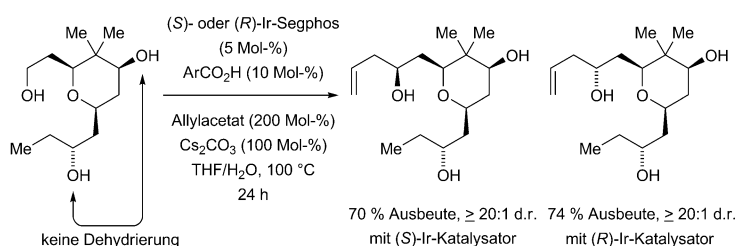
Konvergent und elegant: Linosipin (siehe Bild), ein neues Lignan mit einer ungewöhnlichen Oxepin-Einheit, wurde in nur 10 Stufen synthetisiert. Die Totalsynthese beinhaltet eine Palladium-katalysierte

Sonogashira-Reaktion und eine Domino-Carbopalladierung/Heck-Reaktion eines Allylsilans und verzichtet vollständig auf die Verwendung von Schutzgruppen.

Totalsynthesen

L. F. Tietze,* S.-C. Dufert, J. Clerc, M. Bischoff, C. Maaß, D. Stalke — 3273 – 3276

Total Synthesis of Linosipin through a Palladium-Catalyzed Domino Reaction



Eine ausgeprägte kinetische Präferenz für die Dehydrierung einer primären Alkoholgruppe ermöglicht ortsselektive iridium-katalysierte C-C-Kupplungen von Polyolen

mit Allylacetat ohne Schutzgruppen, metallierte Reagentien, chirale Auxiliare oder gezielte Oxidation zum Aldehyd.

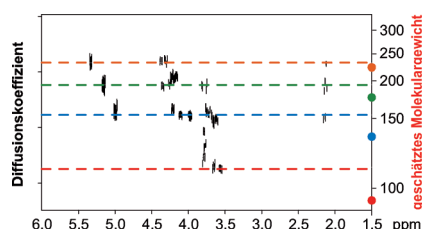
Synthesemethoden

A.-M. R. Dechert-Schmitt, D. C. Schmitt, M. J. Krische* — 3277 – 3280

Protecting-Group-Free Diastereoselective C-C Coupling of 1,3-Glycols and Allyl Acetate through Site-Selective Primary Alcohol Dehydrogenation



Bestechend einfach: Eine neue Methode wird vorgestellt, mit der der Diffusionskoeffizient eines kleinen Moleküls nur anhand des Molekulargewichts und der Viskosität des Lösungsmittels abgeschätzt werden kann. Die Methode ermöglicht die quantitative Interpretation der Diffusionsdomäne diffusionsgeordneter NMR-Spektren (siehe Bild).



Analysemethoden

R. Evans, Z. Deng, A. K. Rogerson, A. S. McLachlan, J. J. Richards, M. Nilsson, G. A. Morris* — 3281 – 3284

Quantitative Interpretation of Diffusion-Ordered NMR Spectra: Can We Rationalize Small Molecule Diffusion Coefficients?

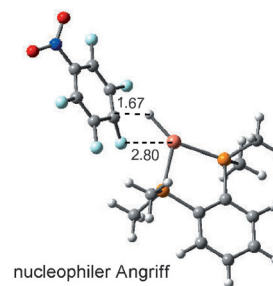
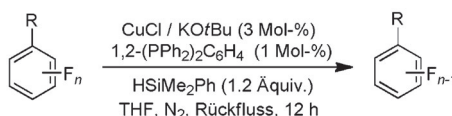


Homogene Katalyse

H. Lv, Y.-B. Cai, J.-L. Zhang* 3285 – 3289



Copper-Catalyzed Hydrodefluorination of Fluoroarenes by Copper Hydride Intermediates



Defluorierung: Unter Kupferkatalyse können C-F-Bindungen effizient aktiviert und durch C-H-Bindungen ersetzt werden. Auf der Grundlage von experimentellen und theoretischen Studien wird

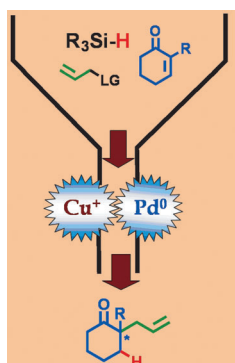
ein Kupferhydrid als aktive Zwischenstufe vorgeschlagen, die den Fluorkohlenstoff nucleophil angreift (siehe Struktur; C grau, H weiß, Cu hellrot, F hellblau; Abstände in Å).

Duale Katalyse

F. Nahra, Y. Macé, D. Lambin, O. Riant* 3290 – 3294



Copper/Palladium-Catalyzed 1,4 Reduction and Asymmetric Allylic Alkylation of α,β -Unsaturated Ketones: Enantioselective Dual Catalysis



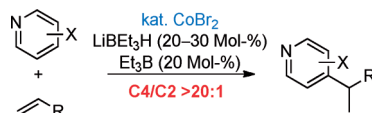
Vereinte Kräfte: Die Kupplung zweier metallorganischer Intermediate gelingt über eine duale Cu/Pd-Katalyse (siehe Schema, LG = Abgangsgruppe), bei der Cu^I katalytisch das Ausgangsmaterial für den Pd⁰-Katalysezyklus bereitstellt. Obwohl die Reagentien in stöchiometrischen Mengen in der Reaktionsmischung vorhanden sind und beide aktiven Intermediate abfangen könnten, verläuft die erwünschte Reaktion wie geplant.

Regioselektive Katalyse

T. Andou, Y. Saga, H. Komai, S. Matsunaga,* M. Kanai* 3295 – 3298



Cobalt-Catalyzed C4-Selective Direct Alkylation of Pyridines



Pyridine mit Anhang: Ein neuer Katalysator für die atomökonomische C4-selektive direkte Alkylierung von Pyridinen wird beschrieben. Eine Kombination aus CoBr₂ und LiEt₃H katalysiert die Reaktion von Pyridinen mit 1-Alkenen bei 70°C und ergibt die Alkylierungsprodukte mit C4/C2-Verhältnissen von > 20:1. Substrat/Katalysator-Verhältnisse bis zu 4000 und eine Umsatzzahl von 3440 wurden erreicht.

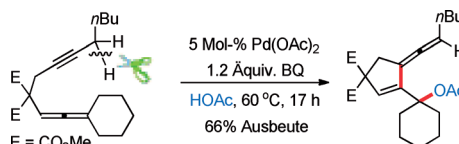
Homogene Katalyse



Y. Deng, J.-E. Bäckvall* 3299 – 3303



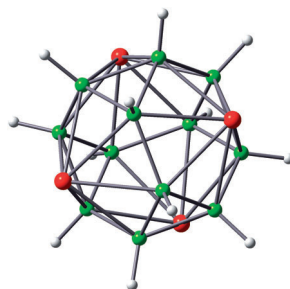
Palladium-Catalyzed Oxidative Acyloxylation/Carbocyclization of Allenynes



Neue Bindungen: Die Titelreaktion führt zu präparativ nützlichen acyloxylierten Vinylallen, wobei eine C-C-Bindung, eine C-O-Bindung und eine Allenstruktur

neu gebildet werden. In einer aeroben Variante dieser Transformation werden katalytische Mengen an *p*-Benzochinon (BQ) und Cobaltsalophen eingesetzt.

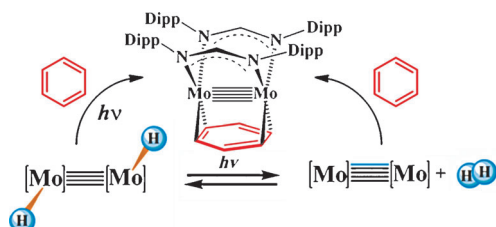
Ein neutrales Metallaboran bestehend aus einem Rh_4B_{12} -Polyeder mit Ikosaeder-Geometrie mit 16 Ecken und 28 Dreiecksflächen wurde hergestellt (siehe Struktur; Rh: rot, B: grün). Der Käfig hat die Form eines 12-gliedrigen abgeschrittenen Tetraeders mit vier überdachten hexagonalen Flächen.



Metallaborane

D. K. Roy, S. K. Bose, R. S. Anju,
B. Mondal, V. Ramkumar,
S. Ghosh* — 3304–3308

Boron Beyond the Icosahedral Barrier:
A 16-Vertex Metallaborane



Aus 4 mach 5 (und umgekehrt): UV-Bestrahlung eines Bis(amidinat)-Komplexes mit $[(H)Mo\equiv Mo(H)]$ -Kern induziert die reduktive Eliminierung von H_2 unter Bildung einer bekannten Mo-Mo-Spezies mit Fünffachbindung (siehe Schema), die durch Rückreaktion mit H_2 wieder

$[(H)Mo\equiv Mo(H)]$ bildet. UV-Bestrahlung der Bis(hydrido)-Spezies in Benzol und Toluol ergibt Aren-Komplexe, in denen der aromatische Kohlenwasserstoff die Mo-Atome verbrückt. Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.

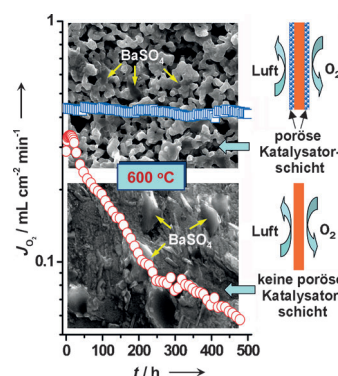
Metall-Metall-Bindungen

M. Carrasco, N. Curado, C. Maya,
R. Peloso, A. Rodríguez, E. Ruiz,
S. Alvarez,* E. Carmona* — 3309–3313

Interconversion of Quadruply and
Quintuply Bonded Molybdenum
Complexes by Reductive Elimination and
Oxidative Addition of Dihydrogen



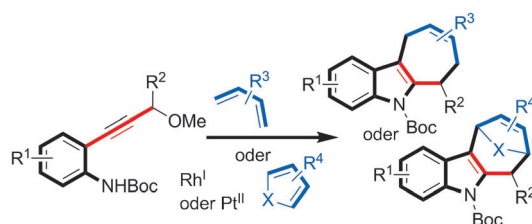
Ein wichtiger Abbaumechanismus von Perowskit-Membranen steht in Verbindung mit der betriebsbedingten Ausscheidung von Schwefelspuren, die das Permeationsverhalten bei niedriger Temperatur drastisch beeinflussen. Eine einfache, aber bemerkenswert effektive Methode wird vorgestellt, die es ermöglicht, den Permeationsfluss in diesen Membranen bei niedrigen Temperaturen zu stabilisieren (siehe Bild).



Gastrennung

Y. Liu, X. F. Zhu,* M. R. Li, H. Y. Liu,
Y. Cong, W. S. Yang* — 3314–3318

Stabilization of Low-Temperature
Degradation in Mixed Ionic and Electronic
Conducting Perovskite Oxygen
Permeation Membranes



Verschiedenartig substituierte Cyclohepta[b]indole wurden in einer Tandemreaktion aus Indolanellierung und [4+3]-Cycloaddition aus Propargylethern und Dienen hergestellt (siehe Schema; Boc = *tert*-Butoxycarbonyl). Acyclische sowie

cyclische Diene können in der [4+3]-Cycloaddition eingesetzt werden und liefern tri- bzw. tetracyclische Produkte. Elektronenarme Phosphan- oder Phosphitliganden erleichtern die Tandemreaktion.

Heterocyclen

D. Shu, W. Song, X. Li,
W. Tang* — 3319–3322

Rhodium- and Platinum-Catalyzed [4+3]
Cycloaddition with Concomitant Indole
Annulation: Synthesis of
Cyclohepta[b]indoles



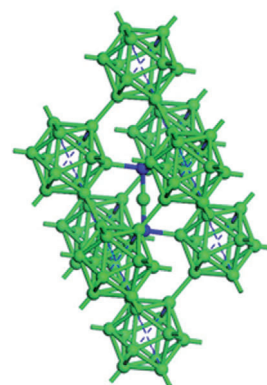
Photoelektrochemische Wasserspaltung

J. Liu, S. Wen, Y. Hou, F. Zuo,
G. J. O. Beran,* P. Feng* — **3323–3327**



Boron Carbides as Efficient, Metal-Free, Visible-Light-Responsive Photocatalysts

Vom Panzerungsmaterial zum Photokatalysator: Zwei Photokatalysatoren auf Basis der Borcarbide $B_{4.3}C$ und $B_{13}C_2$ werden beschrieben. Das stabilere und effizientere $B_{4.3}C$ entwickelt H_2 um zwei Größenordnungen schneller als graphitisches C_3N_4 und kommt dabei ohne Edelmetall-Cokatalysator aus. Beide Materialien können außerdem als Photokathoden in der photoelektrochemischen Wasserreduktion unter sichtbarem Licht fungieren.

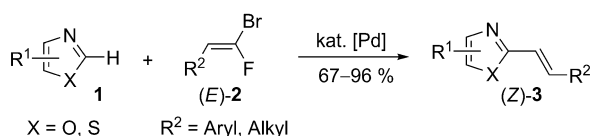


C-H-Aktivierung

C. Schneider, D. Masi,
S. Couve-Bonnaire,* X. Pannecoucke,*
C. Hoarau* — **3328–3331**



Palladium- and Copper-Catalyzed Stereocontrolled Direct C–H Fluoroalkenylation of Heteroarenes using *gem*-Bromofluoroalkenes



Aus E mach Z: Die Palladium- und Kupferkatalysierte basenunterstützte direkte C-H-Fluoroalkenylierung von Heterocyclen **1** mit *gem*-Bromofluoroalkenen (*E*)-**2** wird

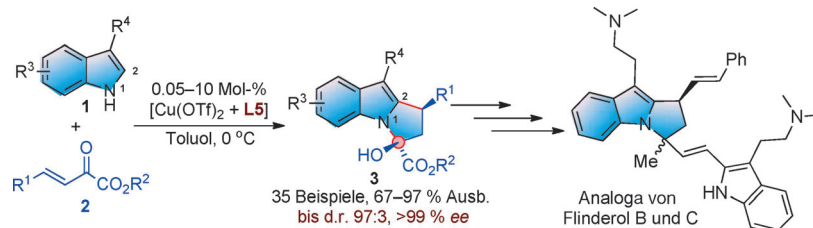
beschrieben. Die Methode bietet einen stufenökonomischen und stereokontrollierten Zugang zu wertvollen dreifach substituierten Monofluoroalkenen (*Z*)-**3**.

Indolchemie

H.-G. Cheng, L.-Q. Lu, T. Wang,
Q.-Q. Yang, X.-P. Liu, Y. Li, Q.-H. Deng,
J.-R. Chen,* W.-J. Xiao* — **3332–3336**



Highly Enantioselective Friedel–Crafts Alkylation/*N*-Hemiacetalization Cascade Reaction with Indoles



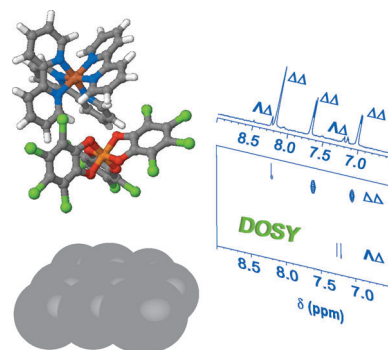
Ein neuer Ring für Indol: Eine neuartige Cu-katalysierte enantioselective Kaskade aus Friedel-Crafts-Alkylierung und N-Halbacetalisierung setzt Indole mit β,γ -ungesättigten α -Ketoestern um. Diese

milde Strategie eröffnet einen enantioselectiven Zugang zu präparativ und biologisch wichtigen 2,3-Dihydro-1*H*-pyrrolo-[1,2-*a*]indolen.

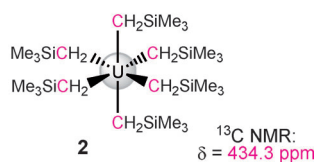
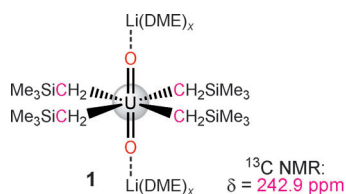
NMR-Spektroskopie

M. Reddy G. N., R. Ballesteros-Garrido,
J. Lacour,* S. Caldarelli* — **3337–3340**

Determination of Labile Chiral Supramolecular Ion Pairs by Chromatographic NMR Spectroscopy



Chiralitätserkennung: Mit Siliciumdioxid-unterstützter NMR-Diffusometrie kann zwischen den Signalen supramolekularer Ionenpaare in Diastereomengemischen unterschieden werden (siehe Bild; DOSY = diffusionsgeordnete Spektroskopie). Das Experiment ist schneller als die Flüssigchromatographie und ermöglicht somit eine einfachere Charakterisierung von Spezies mit einer auf der Minuten-skala labilen Konfiguration.



Ein seltener Tetraalkyluranyl-, „at“-Komplex 1 wurde zum Vergleich mit einem U^{VI} -Hexaalkyl 2 hergestellt und charakterisiert. Sowohl 1 als auch 2 zeigen präzedenzlose Hochfrequenz- ^{13}C -NMR-Verschiebungen (siehe Bild); für 2 entspricht dies einem Rekord für diamagnetische

einkernige Komplexe. Relativistische DFT-Rechnungen belegen, dass diese extremen Verschiebungen auf Spin-Bahneffekte infolge einer signifikanten Beteiligung des f-Orbitals an der U-C-Bindung zurückzuführen sind.

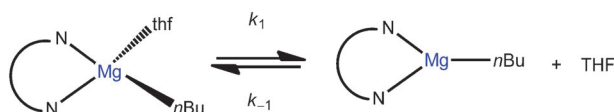
Uranchemie

L. A. Seaman, P. Hrobárik,*
M. F. Schettini, S. Fortier, M. Kaupp,
T. W. Hayton* 3341–3345

A Rare Uranyl(VI)–Alkyl Ate Complex $[\text{Li}(\text{DME})_{1.5}]_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ and Its Comparison with a Homoleptic Uranium(VI)–Hexaalkyl



Innentitelbild



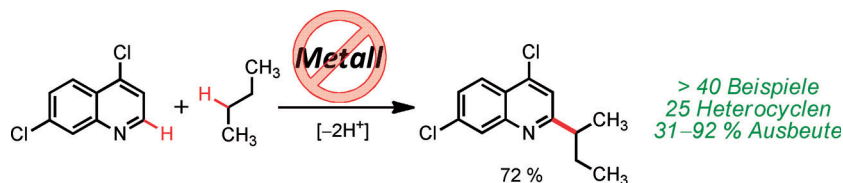
Tauschgeschäft: Die Titelstudien liefern Beweise dafür, dass das kinetisch labile Mg^{2+} -Ion sowohl über einen dissoziativen (siehe Schema; thf = Tetrahydrofuran) als auch über einen assoziativen Austausch-

mechanismus reagiert. Die Befunde sind insbesondere für die Reaktion von $[\text{LMg}n\text{Bu}(\text{thf})]$ mit *rac*-Lactid in Ringöffnungspolymerisationen relevant.

Ligandeneffekte

M. H. Chisholm,* K. Choojun, A. S. Chow,
G. Fraenkel 3346–3348

Molecular Dynamics and Ligand Exchange in Magnesium Complexes: Evidence for both Dissociative and Associative Ligand Exchange



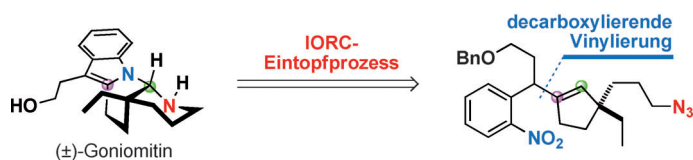
Eine Traumreaktion: Eine effiziente Methode der oxidativen Kreuzkupplung von Heteroarenen mit einfachen Alkanen wurde entwickelt. Die Produkte werden bei Raumtemperatur in einer durch eine hypervalente Iodverbindung vermittelten

Umsetzung gebildet. Die selektive Umwandlung stärkerer $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ -Bindungen gelang in Gegenwart schwächerer $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ -Bindungen unter metallfreien Bedingungen.

C-H-Funktionalisierung

A. P. Antonchick,*
L. Burgmann 3349–3353

Direct Selective Oxidative Cross-Coupling of Simple Alkanes with Heteroarenes



Zwei Schlüsselschritte kennzeichnen eine Synthese des Naturstoffs (±)-Goniomitin: 1) Die Kupplung eines Fragments an ein funktionalisiertes Cyclopenten über eine neuartige palladiumkatalysierte decarboxylierende Vinylierung und 2) eine

integrierte Oxidation, Reduktion und Cyclisierung (IORC) als Eintopfprozess zur hoch chemo-, regio- und diastereoselektiven Umwandlung des substituierten Cyclopentens in das tetracyclische Goniomitin-Gerüst.

Naturstoffsynthese

Z. Xu, Q. Wang, J. Zhu* 3354–3358

Palladium-Catalyzed Decarboxylative Vinylation of Potassium Nitrophenyl Acetate: Application to the Total Synthesis of (±)-Goniomitine



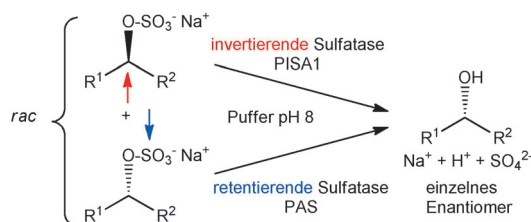
Biotransformationen



M. Schober, M. Toesch, T. Knaus,
G. A. Strohmeier, B. van Loo, M. Fuchs,
F. Hollfelder, P. Macheroux,
K. Faber* 3359–3361



One-Pot Deracemization of *sec*-Alcohols:
Enantioconvergent Enzymatic Hydrolysis
of Alkyl Sulfates Using
Stereocomplementary Sulfatases



Hand in Hand: Die Titelumsetzung gelang mit einem Paar von Sulfatases, die unter Inversion und Retention der Konfiguration an entgegengesetzten Substrat-Enantiomeren agieren. Setzt man die

Arylsulfatase PAS und die Alkylsulfatase PISA1 im selben Reaktionsansatz ein, entstehen *sec*-Alkohole (80 bis >99% Umsatz) mit 91 bis über 99% *ee*.



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



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



Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access).

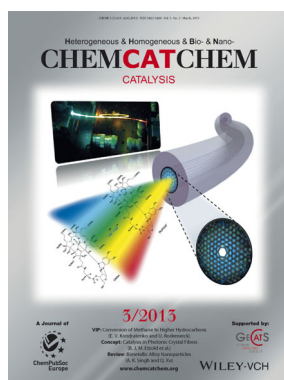


Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).

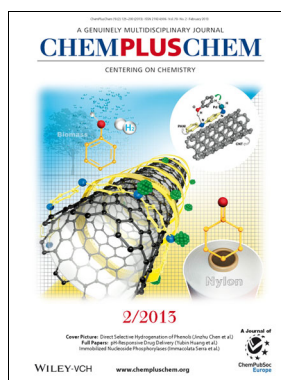
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org