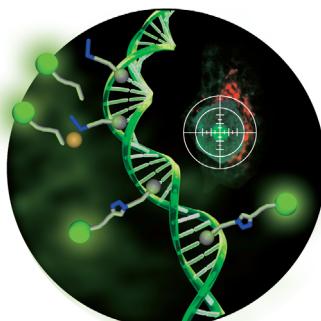


Alfred Werner (links) erhielt 1913 den Nobelpreis für seine Koordinationstheorie der Übergangsmetallverbindungen, Arthur Hantzsch (rechts) entwickelte eine Synthese von (Dihydro)Pyridinen. In ihrer Zuschrift auf S. 3495 ff. stellen S. B. Colbran et al. nun einen Katalysator vor, der ein Rhodiumzentrum und Hantzsch-Pyridine vereint und die Transferhydrierung von Iminen an Luft unter Umgebungsbedingungen vermittelt. Ein Schlüsselschritt der Katalyse imitiert die Wirkweise von Metallo-(De)Hydrogenasen.

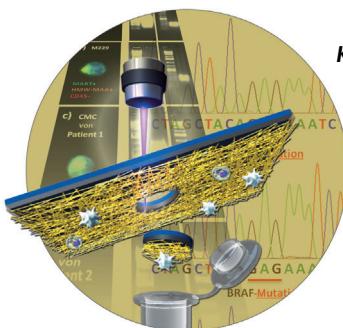
Nachweis von DNA-Schäden

Cisplatin ist ein sehr gängiges Krebstherapeutikum, doch seine Wirkung auf Zellen ist immer noch nicht ganz verstanden. In der Zuschrift auf S. 3434 ff. beschreiben U. Bierbach et al. eine Strategie zur Markierung von Antikrebs-Platinsubstanzen in Zellen.



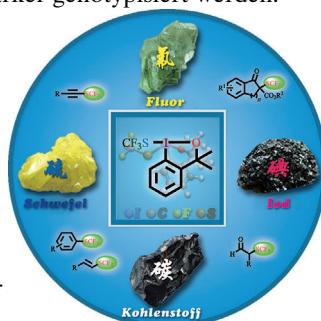
Krebszellendetektion

In ihrer Zuschrift auf S. 3463 ff. kombinieren H.-R. Tseng et al. eine Polymer-Nanofaser-Membran mit Laser-Mikrodissektion, um spezifische Zellen zu isolieren. Einzelne Zellen können dann im Hinblick auf Krebsmarker genotypisiert werden.



Trifluormethylthiolierung

L. Lu, Q. Shen et al. beschreiben in ihrer Zuschrift auf S. 3541 ff. eine neue elektrophile hypervalente Iodverbindung zur Trifluormethylthiolierung. Ein breites Substratspektrum wird unter milden Bedingungen umgesetzt.



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

jpiess@wiley-vch.de

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im
App Store



Stöbern und lesen Sie in der *Angewandten* mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad

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

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der *Angewandten*

3386 – 3389

Autoren-Profile



„Mein Motto ist: ‚Volle Kraft voraus.‘
Mein Lieblingsmolekül ist Fluor ...“
Dies und mehr von und über Jean'ne M. Shreeve finden
Sie auf Seite 3390.

Jean'ne M. Shreeve — **3390**

Nachrichten



M. Shibasaki



C. V. Robinson



S. E. Gibson

Ryoji-Noyori-Preis: M. Shibasaki — **3391**

New Year Honours:
C. V. Robinson und S. E. Gibson — **3391**

Clara-Immerwahr-Preis:
J. K. Edwards — **3391**

Clemens-Winkler-Medaille:
Otto S. Wolfbeis — **3392**

Kuratorium der Volkswagenstiftung:
T. Carell — **3392**

AkzoNobel North America Science
Award: K. Matyjaszewski — **3392**



J. K. Edwards



O.S. Wolfbeis



T. Carell



K. Matyjaszewski

Bücher

Water in Organic Synthesis

Shū Kobayashi

rezensiert von A. Vigalok 3393

Photoinitiators for Polymer Synthesis

Jean-Pierre Fouassier, Jacques Lalavée

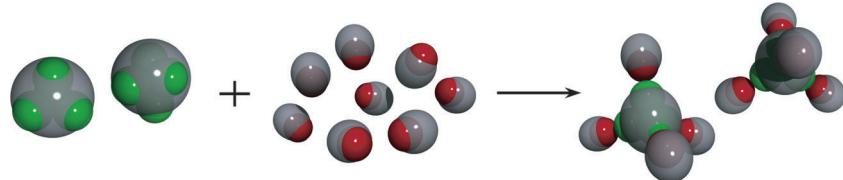
rezensiert von D. Voll,
C. Barner-Kowollik 3394

Highlights

Selbstorganisation

H. Ejima, J. J. Richardson,
F. Caruso* 3396–3398

Multivalente gerichtete Organisation von
kolloidalen Partikeln



Partikuläre Molekülalanaloga: Kolloidale Partikel mit einer festgelegten Zahl an Einzelstrangüberhängen, die in präziser Geometrie angeordnet sind, wurden als Analoga artifizieller Atome erzeugt. Die Kinetik der kolloidalen Organisationsbildung,

die spezifischen chemischen Reaktionen entspricht (siehe Bild), wurde mit optischer Mikroskopie untersucht. Diese allgemeine Methode sollte ein breites Spektrum kolloidaler Organisate zugänglich machen.

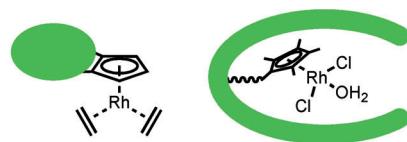
Asymmetrische Katalyse

M. Hapke,*
C. C. Tzschucke* 3399–3401

Asymmetrische Katalyse mit chiralen
Cyclopentadienylrhodiumkomplexen

Cp wie „chirales Potenzial“: Zwei Ansätze zur Einführung von Chiralität in Reaktionen, die von Halbsandwich-Rh-Komplexen katalysiert werden, wurden durch die Synthese von Dihydroisochinolonen aus Benzamiden und Olefinen demonstriert. Dabei fanden entweder C_2 -symmetrische Cyclopentadienyl(Cp)-Liganden oder ein chiraler Katalysator in Form eines künstlichen Metalloenzymz Verwendung. In beiden Fällen wurden bemerkenswerte Selektivitäten erzielt.

Konzept: chirale CpRh-Katalysatoren



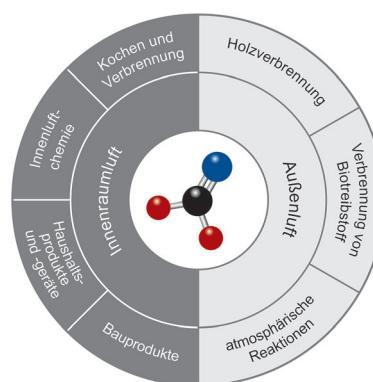
Einführung chiraler Information

Kurzaufsätze

Atmosphärenchemie

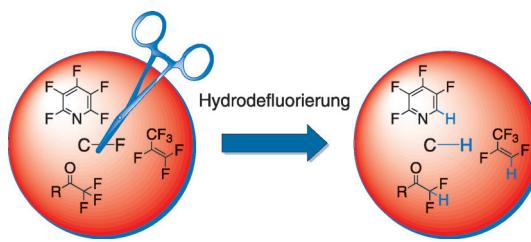
T. Salthammer* 3402–3410

Formaldehyd in der Umgebungsluft: von der Innenluftverunreinigung zur Außenluftverunreinigung?



Formaldehyd hat in der Innenraumluftanalytik immer eine bedeutende Rolle gespielt. In den vergangenen Jahren haben eine Reihe von Staaten und Organisationen Konzepte zur Bewertung der Raumluftqualität erarbeitet, in deren Folge die durchschnittlichen Raumluftkonzentrationen über die Zeit abgenommen haben. Demgegenüber steigen die Formaldehydkonzentrationen in der Außenluft von Metropolen kontinuierlich an und überschreiten teilweise bereits Richtwerte für die Innenraumluft.

Aufsätze



Teilfluorierte Produkte: Die metallinduzierte Aktivierung von C-F-Bindungen steht kurz vor dem Durchbruch als vielversprechende Methode zur Synthese teilfluorierter Moleküle (siehe Schema).

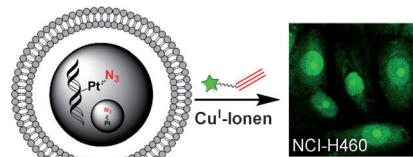
Die Hydrodefluorierung gelingt in der Koordinationssphäre verschiedener Übergangsmetalle und zeigt eine beeindruckende mechanistische Vielfalt.

C-F-Aktivierung

M. F. Kuehn, D. Lentz,*
T. Braun* 3412–3433

Synthese fluorierter Bausteine durch Übergangsmetall-vermittelte Hydrodefluorierungsreaktionen

Das Grüne in der Zelle: Eine Postmarkierungsmethode wurde entwickelt, um ein DNA-targetierendes Platin-Agens in Krebszellen durch konfokale Fluoreszenzmikroskopie sichtbar zu machen. Die Markierung erfolgt durch Umsetzung eines azidfunktionalisierten Platin-Acridin-Tumortherapeutikums mit einem alkinmodifizierten AlexaFluor-488-Farbstoff (grüner Stern, siehe Schema). Das Platin-Agens ist in den Nukleoli von NCI-H460-Krebszellen lokalisiert.



Zuschriften

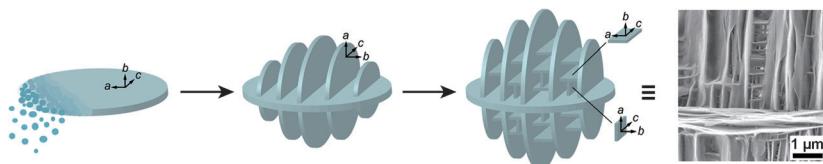
Zellbildgebung

S. Ding, X. Qiao, J. Suryadi, G. S. Marrs,
G. L. Kucera, U. Bierbach* 3434–3438

Using Fluorescent Post-Labeling To Probe the Subcellular Localization of DNA-Targeted Platinum Anticancer Agents



Frontispiz



Mikro-, meso- und makroporöse hierarchisch organisierte MFI-Zeolith (siehe Schema) werden durch sequenzielles Verwachsen unter Verwendung eines einfachen organischen Struktur-dirigieren-

den Agens (OSDA), aber ohne Meso- oder Makroporogene gebildet. Das nicht perfekt mit dem Zeolithgerüst abgestimmte OSDA führte zur Bildung dünner Zeolithplättchen mit Verwachsung um 90°.

Zeolithe

W. Chaikittisilp, Y. Suzuki, R. R. Mukti,
T. Suzuki, K. Sugita, K. Itabashi,
A. Shimojima, T. Okubo* 3439–3443

Formation of Hierarchically Organized Zeolites by Sequential Intergrowth

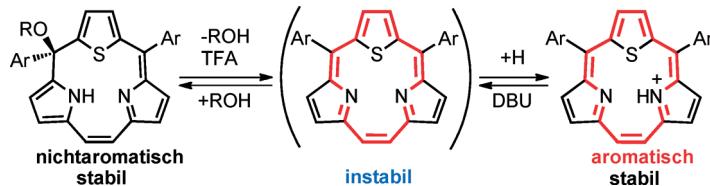


Erfrischendes Wissen



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

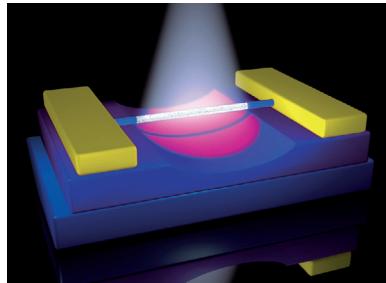
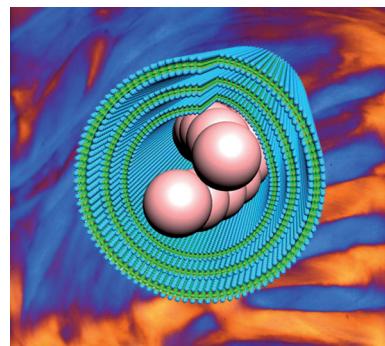
Angewandte
125
JAHRE Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker **Chemie**



Das kontrahierte Porphyrin Thiatriphyrin(2.1.1) mit modifiziertem Kern, das als freie Base instabil ist, wurde durch McMurry-Kupplung mit *p*-Tolylsubstituenten ausgestattet und dann in verschiedene Alkoxy-substituierte Derivate

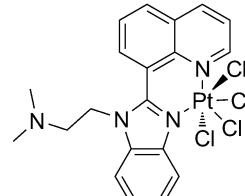
umgewandelt (siehe Schema; DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en). Diese wurden in Gegenwart von Trifluoressigsäure in protonierte Thiatriphyrine(2.1.1) überführt, die moderate Aromatizität aufweisen.

Die gemeinsame Assemblierung von sphärischen Kolloiden und Mikroröhren bestehend aus Tensiden und Cyclodextrinen führte zu dynamischen Kolloid-in-Röhre-Strukturen, darunter Helices. *In-situ*-Beobachtungen dieser Strukturen, u. a. ihres thermoreversiblen Auf- und Abbau, demonstrieren das Zusammenspiel von molekularer und kolloidaler Selbstassoziation und zeigen den Weg für eine temperatursensitive Partikelanordnung und -freisetzung auf.



An einer Schnittstelle zwischen Halbleiter und Umgebung sind freihängende Siliciumnanodrähte (SiNWs) in direktem Kontakt mit TiO₂-Quantenpunkten, deren Photoaktivität mit der intrinsischen Photoempfindlichkeit der p-Siliciumnanodrähte überlagert. Durch Ausbalancieren der konkurrierenden Mechanismen können bemerkenswerte Photoschaltungs- und starke Gleichrichtungseffekte in einer einzigen Funktionseinheit auf SiNW-Basis realisiert werden.

Gehirnwäsche! Ein Platin-Komplex (siehe Schema) wurde entwickelt, der oral gegeben werden kann und die Amyloid-Belastung in den Gehirnen transgener Mausmodelle mit Alzheimer-Krankheit reduziert. Analysen von Gehirngewebe zufolge führte die Behandlung mit der Pt-Verbindung zu einer 26%-igen Verminderung der Zahl an Amyloid-β-Peptid-Plaques.



Kontrahierte Porphyrine

D. Kuzuhara, Y. Sakakibara, S. Mori,
T. Okujima, H. Uno,
H. Yamada* **3444–3447**

Thiatriphyrin(2.1.1): A Core-Modified Contracted Porphyrin



Selbstorganisation



L. Jiang, J. W. J. de Folter, J. Huang,*
A. P. Philipse, W. K. Kegel,
A. V. Petukhov* **3448–3452**

Helical Colloidal Sphere Structures through Thermo-Reversible Co-Assembly with Molecular Microtubes



Innentitelbild



Funktionseinheiten

J. Wang, Z. Wang, Q. Li, L. Gan, X. Xu,
L. Li,* X. Guo* **3453–3457**

Revealing Interface-Assisted Charge-Transfer Mechanisms by Using Silicon Nanowires as Local Probes



Neurochemie

V. B. Kenche, L. W. Hung, K. Perez,
I. Volitakes, G. Ciccotosto, J. Kwok,
N. Critch, N. Sherratt, M. Cortes, V. Lal,
C. L. Masters, K. Murakami, R. Cappai,
P. A. Adlard, K. J. Barnham* **3458–3462**

Development of a Platinum Complex as an anti-Amyloid Agent for the Therapy of Alzheimer's Disease

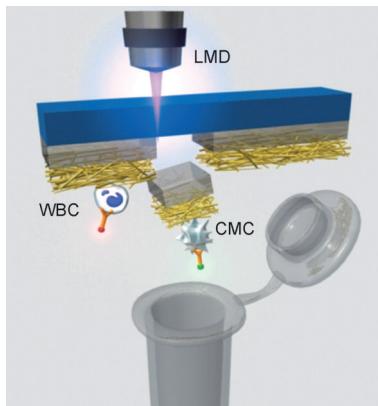


Krebsdiagnose

S. Hou, L. Zhao, Q. Shen, J. Yu, C. Ng,
X. Kong, D. Wu, M. Song, X. Shi, X. Xu,
W.-H. OuYang, R. He, X.-Z. Zhao, T. Lee,
F. C. Brunicardi, M. A. Garcia,* A. Ribas,*
R. S. Lo,* H.-R. Tseng* — 3463–3467



Polymer Nanofiber-Embedded Microchips for Detection, Isolation, and Molecular Analysis of Single Circulating Melanoma Cells



Eine Methode zur Detektion und Isolierung einzelner zirkulierender Melanomzellen (CMCs; siehe Bild) beruht auf der Kombination eines in eine Polymer-Nanofaser eingebetteten „Nanoklettband“-Zellaffinitätsassays mit Laser-Mikrodissektion (LMD). Für eine personalisierte Krebstherapie lassen sich so CMCs von normalen weißen Blutzellen (WBCs) abtrennen und einzelne Zellen hinsichtlich einer bestimmten, mit dem Fortschreiten der Krankheit assoziierten Mutation sequenzieren.

Innen-Rücktitelbild

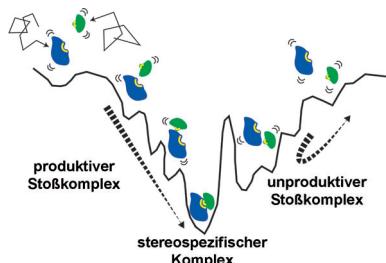


Proteinbindung

T. K. Yu, Y. J. Yun, K. O. Lee,
J. Y. Suh* — 3468–3472



Probing Target Search Pathways during Protein–Protein Association by Rational Mutations Based on Paramagnetic Relaxation Enhancement



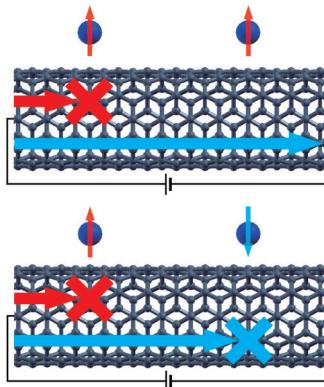
Keine Zufallsbekanntnisse: Die Assoziation von Proteinen verläuft über kurzlebige Stoßkomplexe, die je nach ihrer Rolle bei der Bildung des spezifischen Komplexes produktiv oder unproduktiv sein können (siehe Schema). Eine Untersuchung der NMR-spektroskopischen paramagnetischen Relaxationsverstärkung von komplexierenden Proteinmutanten zeigt, dass produktive Stoßkomplexe direkt beobachtbar und quantitativ lokalisierbar sind.

Molekulare Spintronik

K. Hong, W. Y. Kim* — 3473–3477

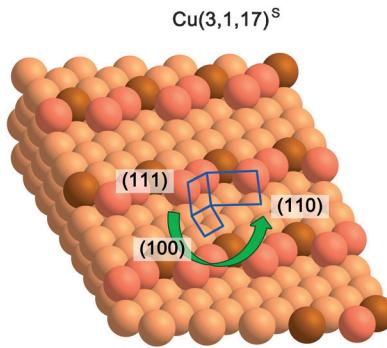


Fano-Resonance-Driven Spin-Valve Effect Using Single-Molecule Magnets



Eine Kohlenstoffnanoröhre, die über π - π -Stapelwechselwirkungen mit Einzelmolekülmagneten versehen ist (siehe Schema), zeigt eine spinabhängige Transmission (rote und blaue Pfeile) in der Nähe der Energieniveaus des Moleküls. Der Grund hierfür ist eine Fano-Resonanz, die sich anhand der Stärke der π - π -Stapelung einstellen ließ. Es resultiert ein Spinventileffekt mit möglichen Anwendungen in der molekularen Spintronik.

Der eindeutige Nachweis für eine enantioselektive Racematspaltung auf einer natürlich chiralen Metallfläche wird erstmals erbracht. Die Enantioselektivität ist viel höher als die von chiralen Molekülen auf Mineraloberflächen. Zudem liefert die quantitative Natur der verwendeten ^{13}C -Methode erstmals ein direktes Maß für eine enantiospezifische Adsorptionsenergiedifferenz auf einer chiralen Metalloberfläche.

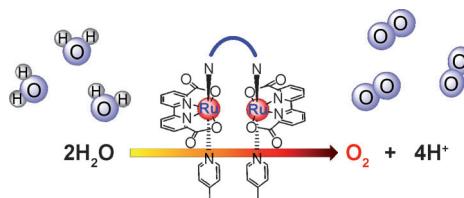


Chirale Oberflächen

Y. Yun, A. J. Gellman* — 3478–3481

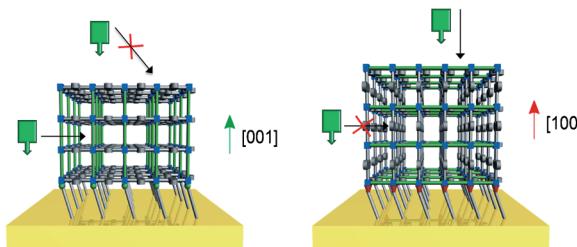


Enantioselective Separation on Naturally Chiral Metal Surfaces: D,L-Aspartic Acid on Cu(3,1,17)^{R&S} Surfaces



Solare Brennstoffe: Zweikernige Rutheniumkomplexe, die aus zwei kovalent verknüpften katalytischen Einheiten bestehen, zeigen hervorragende Aktivitäten in der Wasser-Oxidation mit Umsatzzahlen von bis zu 43 000 und Umsatzfrequenzen von bis zu 40 s^{-1} (siehe Bild). Ein direkter Vergleich der Parameter zeigt, dass die Dimere deutlich aktiver Katalysatoren sind als die Monomeren.

zahlen von bis zu 43 000 und Umsatzfrequenzen von bis zu 40 s^{-1} (siehe Bild). Ein direkter Vergleich der Parameter zeigt, dass die Dimere deutlich aktiver Katalysatoren sind als die Monomeren.



Wasserspaltung

Y. Jiang, F. Li,* B. Zhang, X. Li, X. Wang, F. Huang, L. Sun* — 3482–3485

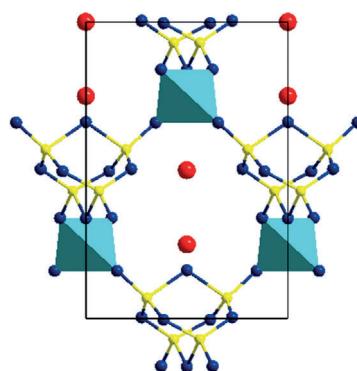


Promoting the Activity of Catalysts for the Oxidation of Water with Bridged Dinuclear Ruthenium Complexes

Kristallite der Metall-organischen Gerüstverbindung $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]$ wurden in bevorzugter [100]- und [001]-Orientierung auf Oberflächen aufgebracht. Die Anisotropie des porösen $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]$

resultiert in dünnen Filmen, die sich bezüglich der Adsorptionskinetik flüchtiger organischer Substanzen unterscheiden.

Nichtlineare Optik: Ein neues Bor-reiches Borsilikat, $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$, wurde synthetisiert (siehe Bild). Die Verbindung zeigt eine 4.6-fach stärkere Frequenzverdopplung im Vergleich zu KH_2PO_4 und zeichnet sich durch eine schmale UV-Absorptionskante aus (unterhalb von 190 nm).



Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

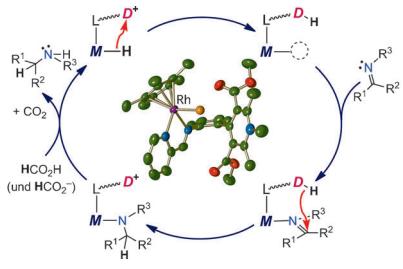
H. Wu, H. Yu, S. Pan,* Z. Huang, Z. Yang, X. Su, K. R. Poeppelmeier* — 3490–3494



$\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$: A Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Crystal

Biomimetische Transferhydrierung

A. McSkimming, M. M. Bhadbhade,
S. B. Colbran* — **3495–3500**



Ein Metallzentrum und ein organischer Hydriddonor sind in einem neuen Katalysator für die Transferhydrierung von Iminen mit Formiat unter Umgebungsbedingungen kombiniert. Ein Schlüsselschritt – der Hydridtransfer vom Donor auf das durch das Metall polarisierte Substrat – ähnelt einem entsprechenden Schritt bei Metallo(de)hydrogenase-Enzymen.

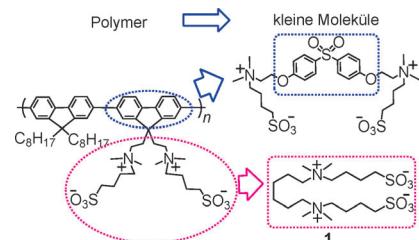
Titelbild

Organische Elektronik

C. Min, C. Shi, W. Zhang, T. Jiu, J. Chen,*
D. Ma, J. Fang* — **3501–3504**

■ Bio-Inspired Catalytic Imine Reduction by Rhodium Complexes with Tethered Hantzsch Pyridinium Groups: Evidence for Direct Hydride Transfer from Dihydropyridine to Metal-Activated Substrate

Auf das Wesentliche reduziert: Niedermolekulare zwitterionische Materialien erweisen sich als effizientere Ladungsträgerinjektionsmaterialien als ein zuvor beschriebenes Polymer (siehe Strukturen). Die überlegenen Eigenschaften von **1** zeigen, dass man sich bei der Suche nach Materialien für die organische Elektronik nicht auf π -delokalisierte Systeme beschränken sollte und dass feste ionische Flüssigkeiten vielversprechende Kandidaten für Ladungsinjektionsmaterialien sind.

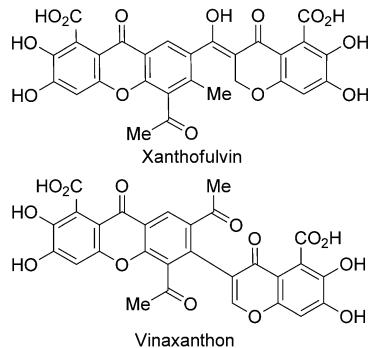


Naturstoffsynthese

A. Axelrod, A. M. Eliasen, M. R. Chin,
K. Zlotkowski, D. Siegel* — **3505–3508**

■ Syntheses of Xanthofulvin and Vinaxanthone, Natural Products Enabling Spinal Cord Regeneration

Wachstumsfördernd: Die erste Synthese von Xanthofulvin (SM-216289) hat dazu beigetragen, Unklarheiten in Bezug auf dessen Struktur und die beschriebene Struktur des Naturstoffs 411J zu beseitigen. Das strukturell und biologisch verwandte Vinaxanthon wurde auf ähnliche Weise unter Nutzung einer neuen Dimersisierung synthetisiert. Die Behandlung von *C. elegans* mit synthetischem Xanthofulvin und Vinaxanthon führte zu vermehrten axonalen Verzweigungen.

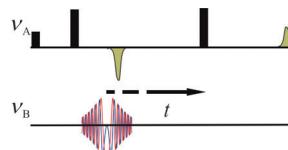


PELDOR-Spektroskopie

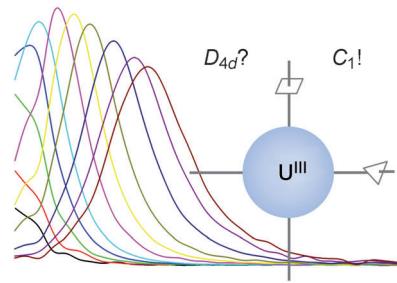
P. E. Spindler, S. J. Glaser, T. E. Skinner,
T. F. Prisner* — **3509–3513**

■ Broadband Inversion PELDOR Spectroscopy with Partially Adiabatic Shaped Pulses

Abstand zwischen Spins: Ein neuer frequenzselektiver Breitband-Inversionspuls wurde für die gepulste Elektron-Elektron-Doppelresonanz (PELDOR)-Spektroskopie entwickelt, mit der Abstandsverteilungen zwischen zwei oder mehr paramagnetischen Zentren im Abstand von 2–10 nm bestimmt werden können. Die PELDOR-Modulationstiefe kann durch den Wechsel vom rechteckigen Pump脉冲 zu einem geformten Puls vergrößert werden.



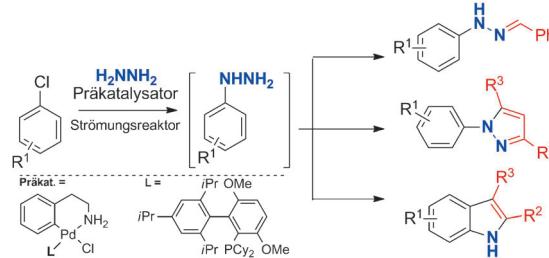
Uran-Magnete: Drei Uran(III)-Komplexe mit deutlich verschiedenen Strukturen und Zusammensetzungen zeigen eine langsame Relaxation der Magnetisierung. Die Studie erweitert das Spektrum langsam relaxierender Uran-Komplexe und zeigt, dass dieses Verhalten nicht auf spezielle Ligandentypen oder molekulare Symmetrien beschränkt ist (siehe Bild).



Einzelmolekülmagnete

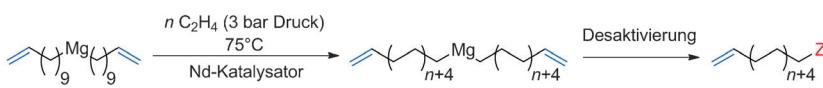
F. Moro, D. P. Mills, S. T. Liddle,*
J. van Slageren* — 3514–3517

The Inherent Single-Molecule Magnet Character of Trivalent Uranium



Risikominimierung: Die Synthese von Arylhydrazinen durch C-N-Kreuzkupplung von Arylchloriden mit Hydrazin wird beschrieben. Die Reaktion wird in einem Strömungssystem durchgeführt, wodurch das Gefahrenpotential beim Umgang mit

Hydrazin in Gegenwart von Übergangsmetallen gesenkt wird. Mehrstufige Strömungssequenzen für die Synthese funktionalisierter Heterocyclen aus den Arylhydrazin-Zwischenstufen wurden ebenfalls entwickelt.



Katalytische Ethylenpolymerisation (katalytisches Kettenwachstum)

Telechelles Polyethylen

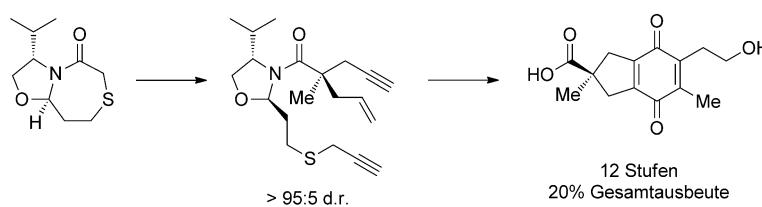
Ein funktionelles Kettentransferreagens, Bis(10-undecenyl)magnesium, wurde als Cokatalysator von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]$ eingesetzt, um das Kettenwachstum von Polyethylen (PE) an Magnesium zu katalysieren. Vinyl-PE-Mg-PE-Vinyl-Ein-

heiten wurden dann weiter funktionalisiert. Dies ist das erste Beispiel für eine katalytische Ethylenpolymerisation mit einstufiger, *in situ* ablaufender Funktionalisierung zu telechelen Polyethylenen.

Telechelles Polyethylen

I. German, W. Kelhifi, S. Norsic,
C. Boisson,* F. D'Agosto* — 3522–3525

Telechelic Polyethylene from Catalyzed Chain-Growth Polymerization



Über die Distanz: Purachinonsäure (rechts im Schema) enthält ein Stereozentrum, dessen Konfiguration von weit entfernten Gruppen definiert wird. Die Verwendung eines bicyclischen Thiogly-

colactams zur frühen Einführung des quartären Stereozentrums reduziert die Länge der Naturstoffsynthese um fast zwei Drittel.

Naturstoffsynthese

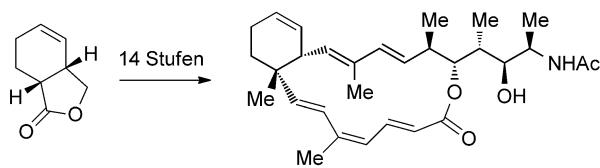
E. A. Tiong, D. Rivalti, B. M. Williams,
J. L. Gleason* — 3526–3529

A Concise Total Synthesis of
(R)-Puraquinonic Acid



Medizinische Chemie

L. Chen, K. B. Riaz Ahmed, P. Huang,
Z. Jin* — 3530–3533



vereinfachtes Superstolid A

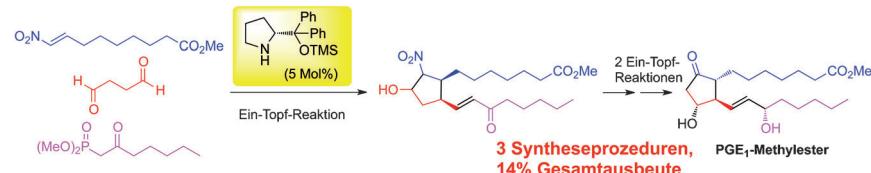
Design, Synthesis, and Biological Evaluation of Truncated Superstolid A

Worauf es ankommt: Ein vereinfachtes Analogon des marinen Makrolids Superstolid A wurde entworfen und nach einem konvergenten Ansatz hocheffizient syn-

thesiert. Biologische Tests belegen, dass auch diese Verbindung noch über die starke Antikrebsaktivität des Naturstoffs Superstolid A verfügt.

Asymmetrische Reaktionen

Y. Hayashi,* S. Umemiya — 3534–3536



Pot Economy in the Synthesis of Prostaglandin A₁ and E₁ Methyl Esters

Prostaglandine regulieren eine Bandbreite von physiologischen Prozessen, und einige ihrer Derivate werden als Wirkstoffe eingesetzt – ihre Synthese erforderte bislang aber viele Stufen. Die Titelverbin-

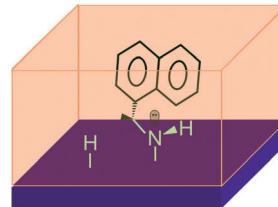
dungen wurden unter Verwendung eines kürzlich entwickelten Organokatalysators mithilfe effizienter Eintopfverfahren in wenigen Synthesestufen synthetisiert.

Oberflächenchemie

A. D. Gordon, F. Zaera* — 3537–3540

Adsorption of 1-(1-Naphthyl)ethylamine from Solution onto Platinum Surfaces: Implications for the Chiral Modification of Heterogeneous Catalysts

Chirale Katalysatormodifizierung: Eine Untersuchung der Adsorption von gelöstem 1-(1-Naphthyl)ethylamin an Pt-Oberflächen mittels In-situ-Reflexions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie offenbart, dass das Adsorbat über die Amin-Gruppe bindet und nicht, wie allgemein angenommen, über den aromatischen Ring (siehe Bild). Mit diesem Ergebnis muss das existierende Modell für die chirale Modifizierung heterogener Katalysatoren überdacht werden.

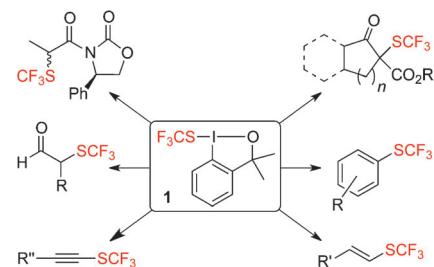


Synthesemethoden

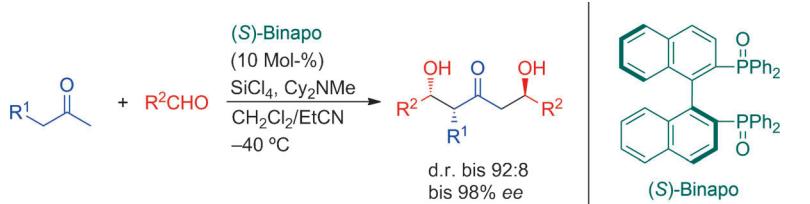
X. Shao, X.-Q. Wang, T. Yang, L. Lu,*
Q. Shen* — 3541–3544

An Electrophilic Hypervalent Iodine Reagent for Trifluoromethylthiolation

Tausendsassa: Das elektrophile hypervalente Iodreagens **1** wurde für direkte Trifluoromethylthiolierungen entwickelt. β -Ketoester, Aldehyde, Amide, Aryl- oder Vinylboronsäuren und Alkine reagierten als Nukleophile mit **1** unter milden Bedingungen, wobei die Produkte in guten bis hervorragenden Ausbeuten erhalten wurden.



Rücktitelbild



In einer Stufe führt die Titelreaktion eines Alkylmethylketons mit zwei Aldehyden mit guten Ausbeuten zu 1,5-Dihydroxy-3-pentanon-Derivaten. Durch den Einsatz des

chiralen Lewis-Base-Katalysators (S)-Binapo werden die Chiralitätszentren der Produkte hoch diastereo- und enantioselektiv aufgebaut.

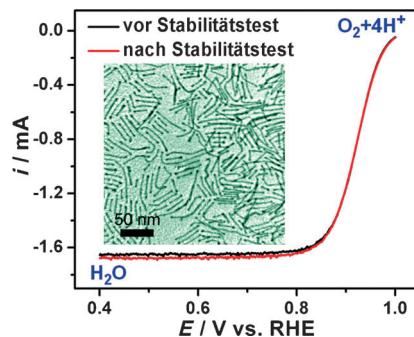
Asymmetrische Katalyse

Y. Shimoda, T. Kubo, M. Sugiura,
S. Kotani,* M. Nakajima* — 3545–3548

Stereoselective Synthesis of Multiple Stereocenters by Using a Double Aldol Reaction



Nanodrähte (NWs) aus Pt-Legierungen wurden zur Katalyse der Titelreaktion genutzt. Die spezifischen Aktivitäten bezogen auf Oberfläche und Masse von 2.5 nm breiten FePt-NWs (TEM-Bild) waren höher als die eines kommerziellen Pt-Katalysators. Die Stabilität der FePt-NWs wurde durch Variieren des Potentials in einer O_2 -gesättigten HClO_4 -Lösung untersucht. Die Polarisationskurven vor und nach dem Test (siehe Bild) zeigen, dass die NWs robuste Katalysatoren sind.



Heterogene Katalyse

S. Guo, D. Li, H. Zhu, S. Zhang,
N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic,*
S. Sun* — 3549–3552

FePt and CoPt Nanowires as Efficient Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction



DOI: 10.1002/ange.201301414

Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

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

„Das Gebiet der Sicherheitssprengstoffe zeichnet sich von jeher durch eine Fülle von Patenten und Patentanmeldungen aus, von denen sich naturgemäß nur ein geringer Prozentsatz ... auf dem Markt zu behaupten vermag.“ Wenn man die Anforderungen bezüglich Lager- und Wetterbeständigkeit berücksichtigt, so kann es wohl sein, dass auch die von C. Zahn vorgestellten Mischungen aus Nitraten, (Per)Chloraten und organischen Substanzen sich letztlich nicht praktisch bewährten. In seinem Beitrag „Explosivstoffe und Zündwaren im Jahre 1912“ werden weiterhin Entwicklungen auf dem Gebiet der aromatischen Nitrokörper (z.B. Pikrinsäure

oder Trinitrotoluol, das sprichwörtliche TNT) besprochen, die als „moderne Brisanzstoffe“ zunehmende Bedeutung erlangten.

[Lesen Sie mehr in Heft 21/1913](#)

Wie Qualität und Tauglichkeit eines Erzes zu bewerten sind, hängt zum einen von seinem Eisengehalt ab, zum anderen aber auch von den übrigen Inhaltsstoffen, wobei Blei und Arsen als besonders problematisch gelten.

Vor hundert Jahren wurde das deutsche Eisenhüttenwesen vorwiegend aus Vorkommen in Lothringen, Schweden und Spanien versorgt. Von den drei bedeutendsten Eisenerz-Förderländern des 21. Jahrhunderts – China, Brasilien und Australien – ist noch nicht die Rede.

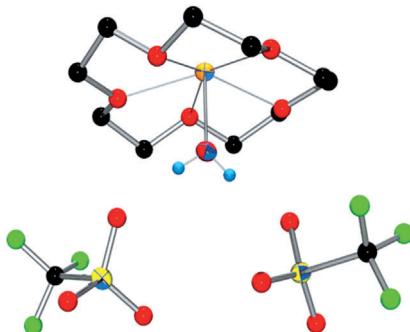
[Lesen Sie mehr in Heft 23/1913](#)

Germanium(II)-Addukte

R. Bandyopadhyay, J. H. Nguyen,
A. Swidan,
C. L. B. Macdonald* — 3553–3556

Water and Ammonia Complexes of Germanium(II) Dications

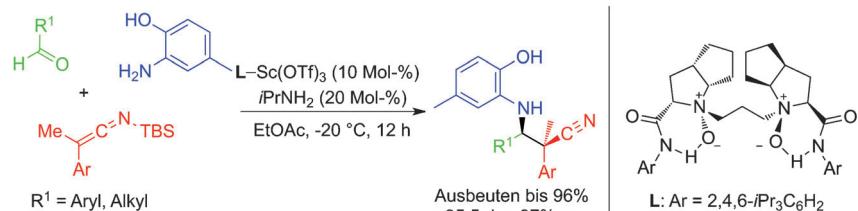
Königs Wasser: Verbindungen mit Germanium(II)-Kronenether-Dikationen reagieren mit Wasser oder Ammoniak zu den stabilen Komplexen $[(15\text{-Krone-5})\text{Ge-OH}_2][\text{OTf}]_2$ (siehe Bild; Ge orange, O rot, F grün, S gelb, H blau) und $[(15\text{-Krone-5})\text{Ge-NH}_3][\text{OTf}]_2$ mit acidifizierten OH- bzw. NH-Wasserstoffatomen.



Asymmetrische Katalyse

J. N. Zhao, X. H. Liu, W. W. Luo, M. S. Xie,
L. L. Lin, X. M. Feng* — 3557–3561

Asymmetric Synthesis of β -Amino Nitriles through a Sc^{III}-Catalyzed Three-Component Mannich Reaction of Silyl Ketene Imines



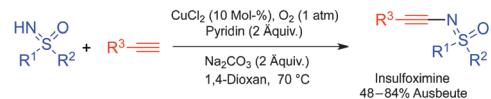
Direkt benachbarte tertiäre und quartäre Kohlenstoffstereozentren zeichnen die Produkte der Titelreaktion aus, die unter milden Bedingungen verläuft und durch einen chiralen *N,N'*-Dioxid-Sc^{III}-Komplex

katalysiert wird. Auf der Grundlage experimenteller Untersuchungen wird ein möglicher Übergangszustand vorgeschlagen, der die asymmetrische Induktion erklärt.

Kreuzkupplung

L. Wang, H. Huang, D. L. Priebe, D. L. Priebe,
F.-F. Pan, C. Bolm* — 3562–3564

Copper-Catalyzed Oxidative Cross-Coupling of Sulfoximines and Alkenes



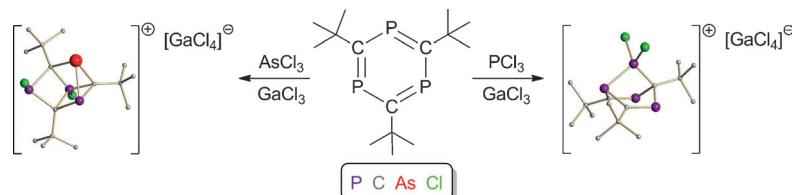
Ein präparativ nützliches Protokoll für die Synthese von N-alkylierten Sulfoximinen (Insulfoximine) wurde entwickelt. Die Methode umfasst eine milde Kupfer-katalysierte oxidative Kreuzkupplung von NH-

Sulfoximinen mit terminalen Alkinen (siehe Schema). Säurekatalysierte Hydrolyse der Insulfoximine führte selektiv zu den entsprechenden N-Acylsulfoximinen.

Käfigverbindungen

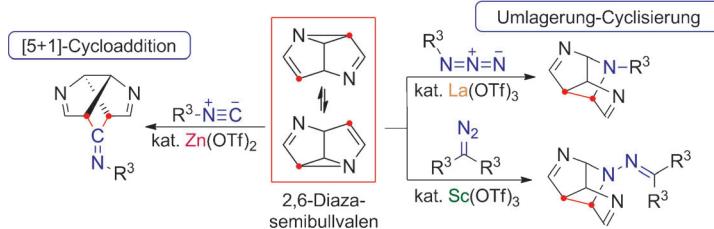
N. S. Townsend, S. R. Shadbolt, M. Green,
C. A. Russell* — 3565–3568

Phosphacycles as Building Blocks for Main Group Cages



Kationische Pnictogen/Kohlenstoff-Käfige werden in der Reaktion von 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphosphabenzol mit den Carben-Mimetika EX₂⁺ (E = P, As) gebil-

det. Mit E = P wird 1,4-Addition an die heteroaromatische Verbindung beobachtet, mit E = As entstehen Käfigkomplexe.



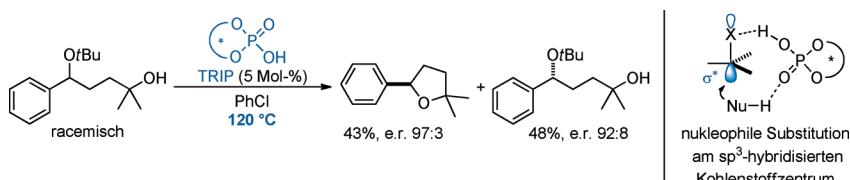
Außergewöhnliche Cycloadditionen: Die Titelreaktionen führen zu auf andere Weise nicht zugänglichen Diaza- und Triazabrexa-dien-Molekülfäigen. Der Weg

zu diesen interessanten Strukturen führt über beispiellose Umlagerungs-Cycloadditions-Sequenzen.

Cycloadditionen

S. Zhang, W.-X. Zhang,
Z. Xi* ————— 3569–3573

Lewis Acid Catalyzed Site-Selective Cycloadditions of 2,6-Diaza-semibullvalenes with Isocyanides, Azides, and Diazo Compounds for the Synthesis of Diaza- and Triazabrexa-diene Derivatives



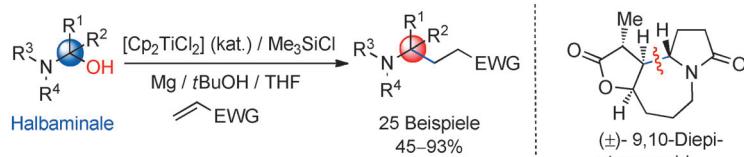
Leichter Abgang, guter Einstieg: Brønsted-Säuren katalysieren eine intramolekulare S_N2-Alkylierung von Alkoholen mit Ethern, indem sie einen fünfach koordinierten Übergangszustand verbrücken

und dabei zugleich die Abgangsgruppe und das Nukleophil aktivieren. Dichte-funktionalrechnungen geben detaillierte Einblicke in den Reaktionsablauf und die Struktur des Übergangszustands.

Asymmetrische Organokatalyse

I. Čorić, J. H. Kim, T. Vlaar, M. Patil,
W. Thiel, B. List* ————— 3574–3577

Brønsted Acid Catalyzed Asymmetric S_N2-Type O-Alkylation



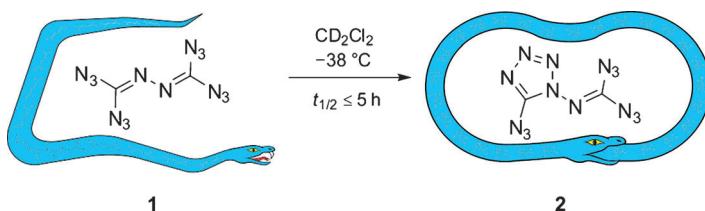
Eine radikalische Kupplung, die vermutlich über eine In-situ-Chlorierung einer Hydroxygruppe mit Me₃SiCl verläuft, wird für den Aufbau quartärer Kohlenstoffzentren mit Aminogruppen in α -Position

verwendet. Die Reaktion wurde in einer sechsstufigen Totalsynthese von (±)-9,10-Diepi-stemoamid verwendet (siehe Schema, Cp = Cyclopentadienyl, EWG = elektronenziehende Gruppe).

Radikalische Reaktionen

X. Zheng,* X.-J. Dai, H.-Q. Yuan, C.-X. Ye,
J. Ma, P.-Q. Huang ————— 3578–3582

Umpolung of Hemiaminals: Titanocene-Catalyzed Dehydroxylative Radical Coupling Reactions with Activated Alkenes



Ein rascher Ringschluss wandelt das Tetraazid **1**, das vermeintlich in den Jahren 1961 und 2009 bei Raumtemperatur charakterisiert wurde, in das Tetrazol **2** um. Folglich sind die bisher synthetisierten Produkte in Wirklichkeit identisch mit

dem Heterocyclus **2**, der auch über eine dritte Methode im Jahre 2011 hergestellt wurde. Nach der Erzeugung bei tiefer Temperatur wurden die offenkettige Verbindung **1** und ihre Cyclisierung nun erstmals analysiert.

Binäre CN-Verbindungen

K. Banert,* S. Richter, D. Scharschmidt,
H. Lang ————— 3583–3586

Wohlbekannt oder neu? Eine erneute Untersuchung der Synthese und Strukturzuordnung binärer C₂N₁₄-Verbindungen

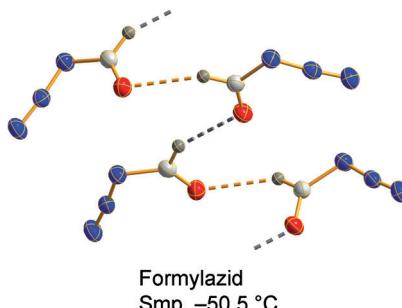


Kovalente Azide

X. Zeng,* E. Bernhardt, H. Beckers,*
K. Banert, M. Hagedorn,
H. Liu _____ 3587–3591



Formylazid: Eigenschaften und
Festkörperstruktur



Das einfachste Acylazid, $\text{HC}(\text{O})\text{N}_3$, wurde in Reinsubstanz hergestellt und mit IR- und Raman-Spektroskopie sowie über die Analyse der Tieftemperatur-Einkristall-Röntgenstrahlbeugung charakterisiert (siehe Festkörperstruktur; C weiß, H grau, N blau, O rot). Die Photolyse des Azids in CO-dotierten festen Edelgasmatrizen lieferte den ersten experimentellen Beweis für die schwer fassbare Stammverbindung der Acylisocyanate, $\text{HC}(\text{O})\text{NCO}$.

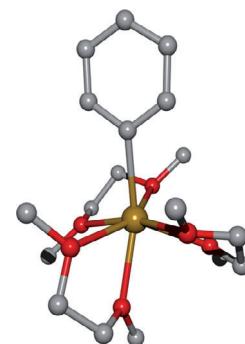
Organocalciumchemie

J. Langer, M. Köhler, J. Hildebrand,
R. Fischer, H. Görts,
M. Westerhausen* _____ 3592–3595



Stabilisierung und Reaktivität des Lewis-sauren solvatisierten Phenylcalcium-Kations

Sehr sauer: Das 1,2-Dimethoxyethan-Addukt von Phenylcalciumiodid bildet den lösungsmittelgetrennten Komplex $[(\text{dme})_3\text{CaPh}]^+\text{I}^-$ mit einem extrem Lewis-sauren Metallzentrum. Der Komplex zer-setzt DME, wodurch Calciummethoxid-Käfige wie $[(\text{dme})\text{Ca}]_4(\text{Cal})_2(\mu_3\text{-OMe})_8(\mu_6\text{-O})$ und Methylvinylether gebildet werden. Das Bild zeigt die Kristallstruktur des Kations $[(\text{dme})_3\text{CaPh}]^+$. Ca braun, C grau, O rot.

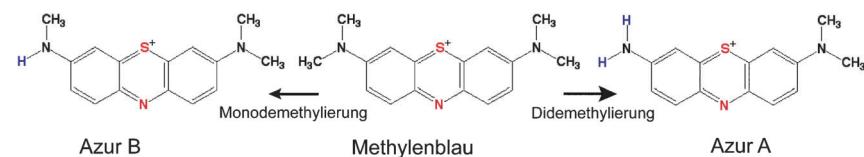


Aggregationsinhibitoren

E. Akoury, M. Pickhardt, M. Gajda,
J. Biernat, E. Mandelkow,
M. Zweckstetter* _____ 3596–3600



Mechanismus der Phenothiazin-induzierten Hemmung der Tau-Aggregation



Die Aggregation des Tau-Proteins ist ein Merkmal der Alzheimer-Krankheit, und Tau-Aggregationshemmer spielen eine Rolle als potenzielle krankheitsmodifizierende Medikamente. Das Phenothiazin Methyleneblau hat einen einzigartigen

Wirkmechanismus, welcher auf der gezielten Modifikation der Tau-Cysteinreste basiert. Diese Modifikation hält Tau in der monomeren, ungeordneten Konformation und verhindert die Bildung von Filamenten und deren toxischen Vorstufen.

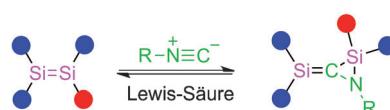
Siliciumdoppelbindungen

M. Majumdar, V. Huch, I. Bejan,
A. Meltzer,
D. Scheschkewitz* _____ 3601–3605

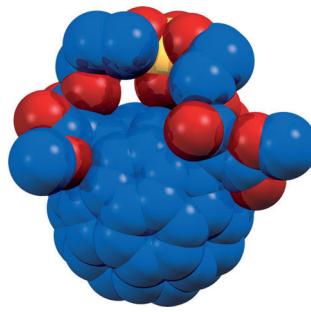


Reversible, vollständige Spaltung von Si=Si-Bindungen durch Isocyanidinsertion

Hin und wieder zurück: Eine Isocyanid-zentrierte Silen-Disilen-Reversibilität wurde bei der Insertion von Isocyaniden in unsymmetrisch substituierte Disilene beobachtet. Diese Reaktion führt bei Raumtemperatur zu Bildung von Silenen; in Gegenwart einer Lewis-Säure wird das Disilen wieder zurückgebildet (siehe Schema; unterschiedliche Reste sind mit blauen und roten Kreisen gekennzeichnet).



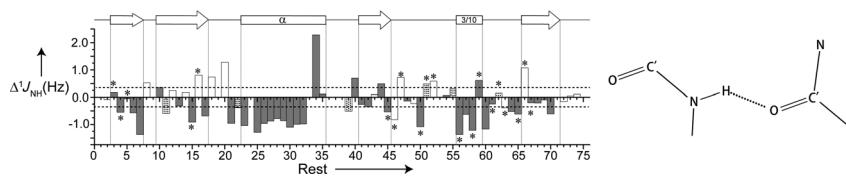
C₆₀-Trisaddukte: Fullerenophosphate mit einem C₃-symmetrischen e,e,e-Trisadditionsmuster wurden regioselektiv synthetisiert. *In-* (siehe Bild; rot O, gelb P, blau C) und *out*-Invertomere bezüglich der Orientierung der P=O-Gruppe relativ zum Fullerenkern wurden isoliert und ihre Strukturen durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.



Fullerenchemie

A. Gmehlung, W. Donaubauer, F. Hampel,
F. W. Heinemann,
A. Hirsch* ————— 3606–3609

Invertomere von Fullerenophosphaten



Protein-NMR-Spektroskopie

S.-Q. Xiang, R. L. Narayanan, S. Becker,
M. Zweckstetter* ————— 3610–3613

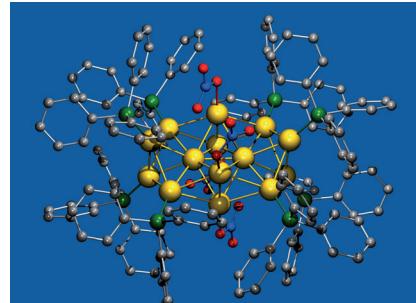
N-H-Spinkopplungen: Einblicke in Proteinwasserstoffbrücken



Wasserstoffbrücken stabilisieren Proteinstrukturen und spielen eine wichtige Rolle bei vielen chemischen und biologischen Prozessen. Mittels NMR-Spektroskopie wird gezeigt, dass sich die über eine Bindung vermittelte skalare ¹H-¹⁵N-Kopp-

lung um bis zu 1.6 Hz vergrößert, wenn das Amidproton an einer Wasserstoffbrücke beteiligt ist. ¹H-¹⁵N-Kopplungskonstanten eignen sich daher hervorragend für die Untersuchung von Proteinstrukturen.

Schönheit des Goldes: Erstmals konnte ein ligandenstabilisierter Au₁₄-Cluster untersucht werden. Die Struktur dieses Superatomkomplexes beinhaltet eindrucksvolle und einzigartige Merkmale, die Impulse für das Verständnis der Wirkmechanismen bei der molekulär präzisen Synthese und Funktionalisierung ultrakleiner Nanopartikel liefern könnten.



Ligandenstabilisierte Goldcluster

B. S. Gutrath, I. M. Oppel, O. Presly,
I. Beljakov, V. Meded, W. Wenzel,
U. Simon* ————— 3614–3617

[Au₁₄(PPh₃)₈(NO₃)₄]: Vertreter einer neuen Klasse Au(NO₃)-stabilisierter Superatomkomplexe



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

Hypergolic Ionic Liquids with the 2,2-Dialkyltriazanium Cation

H. Gao, Y.-H. Joo, B. Twamley, Z. Zhou,*
J. M. Shreeve* **2830–2833**

Angew. Chem. **2009**, *121*

DOI: 10.1002/ange.200900094

In dieser Zuschrift führte die falsche G2-Enthalpie „−56.944771 (see Table S2 in Supporting Information)“ für das NH_4^+ -Kation zu falschen berechneten Bildungswärmenden der 2,2-Dialkyltriazanium-Kationen. Der korrekte Wert beträgt „−56.777599.“

Dieser Fehler entstand durch die Eingabe falscher Parameter für „Charge“ und „Multiplicity“ bei der G2-Rechnung für das NH_4^+ -Kation; anstelle der korrekten Werte „Charge = 1; Multiplicity = 1“ wurde „Charge = 0; Multiplicity = 2“ verwendet.

Als Folge dieses Fehlers sind die Werte für $\Delta H_{\text{f,cation}}$, ΔH_{f} , P , vD und I_{sp} der Salze **1** bis **7** in Tabelle 1 falsch. Die korrigierte Tabelle 1 ist hier wiedergegeben.

Überdies muss der Satz „All of the 2,2-dimethyl triazanium salts have positive heats of formation with **6** the highest (905 kJ mol^{-1} , Table 1)“ auf S. 2832, linke Spalte, durch „Five 2,2-dimethyl triazanium salts have positive heats of formation with **6** the highest (465.4 kJ mol^{-1} , Table 1).“ ersetzt werden.

Alle übrigen Ergebnisse und Schlussfolgerungen dieser Zuschrift bleiben von diesem Fehler unbeeinflusst. Die Autoren entschuldigen sich für ihren Rechenfehler.

Table 1: Properties of energetic 2,2-dimethyltriazanium salts.^[a]

| Salts | $d^{[b]}$ | $T_m^{[c]}$ | $T_d^{[d]}$ | Ignition delay ^[e] N_2O_4 | WFNA | Lattice energy ^[f] | $\Delta H_{\text{f,cation}}^{[f]}$ | $\Delta H_{\text{f,anion}}^{[f]}$ | $P^{[g]}$ | $vD^{[h]}$ | $I_{\text{sp}}^{[i]}$ | $IS^{[j]}$ | |
|---------------------------|---------------------|-------------|-------------|---|-------------------|-------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------|------------|-----------------------|------------|-----|
| 1 ^[k] | 1.47 | — | — | 26 | nh ^[l] | 576.7 | 756.8 | −230.3 | −50.2 | — | — | — | >60 |
| 2 | 1.26 | −0.19 | 145.7 | 8 | 16 | 501.2 | 756.8 | −27.1 | 228.5 | 16.0 | 7169 | 226 | >60 |
| 3 | 1.15 | 10.7 | 134.2 | sh ^[m] | 22 ^[l] | 506.5 | 756.8 | 113.4 | 363.7 | 12.1 | 6516 | 201 | >60 |
| 4 | 1.48 | — | 134.2 | nh ^[l] | nh ^[l] | 490.9 | 756.8 | −127.7 | 138.2 | 21.2 | 7644 | 227 | >60 |
| 5 | 1.35 | 47.8 | 142.5 | nh ^[l] | nh ^[l] | 492.2 | 756.8 | 32.2 | 296.8 | 15.5 | 7009 | 211 | >60 |
| 6 | 1.20 | 74.4 | 153.3 | nh ^[l] | nh ^[l] | 491.7 | 756.8 | 200.3 | 465.4 | 11.1 | 6207 | 190 | >60 |
| 7 | 1.47 | 99.0 | 145.6 | 10 | 4 | 544.5 | 756.8 | −307.9 | −95.6 | 22.2 | 8034 | 228 | >60 |
| IL A^[n] | 1.25 | −61 | — | — | 15 | 481.4 | 908.0 | 113.4 | 540 | 8.9 | 5721 | 186.7 | — |
| IL B^[o] | 1.41 ^[p] | −66 | — | — | 31 | 525.8 | 895.6 | 113.4 | 483 | 16.2 | 7158 | 213.3 | — |

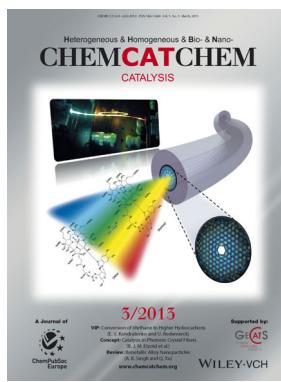
[a] The P , vD , and I_{sp} values of salts **2** to **7** were calculated using Cheetah 6.0 instead of Cheetah 5.0. [b] Density [g cm^{-3}]. [c] Melting point [$^\circ\text{C}$] (from DSC measurement with $b = 10^\circ\text{C min}^{-1}$). [d] Decomposition temperature [$^\circ\text{C}$], DSC onsets from measurement with $b = 108^\circ\text{C min}^{-1}$). [e] [ms].

[f] Heat of formation [kJ mol^{-1}]. [g] Detonation pressure [GPa]. [h] Detonation velocity [m s^{-1}]. [i] Specific impulse measured in seconds (additional information). [j] Impact sensitivity [j] (BAM Fallhammer). [k] The Cheetah calculation for salt **1** failed. [l] nh = not hypergolic. [m] Hypergolic when a second drop of fuel was dropped into N_2O_4 . [n] 1-(2-Pentylyn)-3-methylimidazolium dicyanamide (ref. [3]). [o] 1-Methyl-4-amino-1,2,4-triazolium dicyanamide (ref. [3]). [p] Calculated (ref. [5f]).

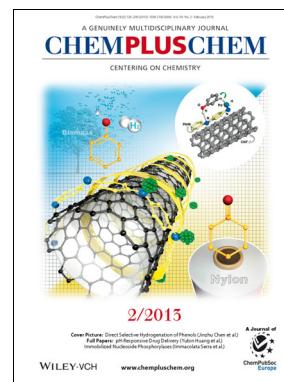
Weitere Informationen zu:



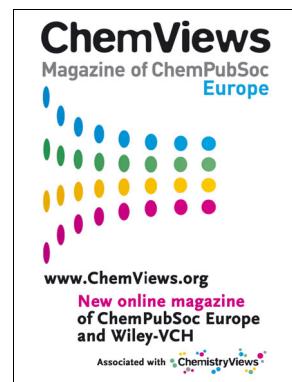
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org