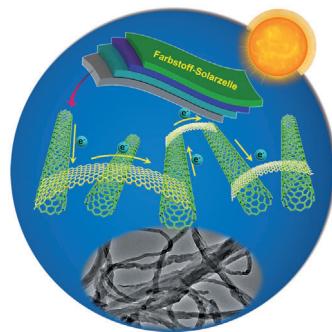
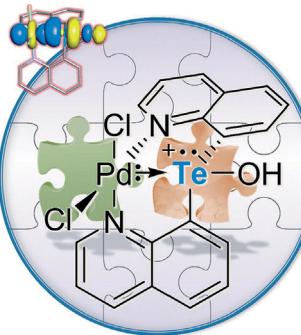


... ermöglicht den Aufbau definierter Nanostrukturen auf festen Substraten durch kovalente Verknüpfung geeigneter Vorstufenmoleküle. Derartige Prozesse werden im Ultrahochvakuum durchgeführt und mithilfe von Rastertunnelmikroskopie verfolgt. In ihrer Zuschrift auf S. 4116 ff. stellen A. Studer, H. Fuchs et al. eine systematische Untersuchung zur Homokupplung von Alkinen (Glaser-Kupplung) an verschiedenen Oberflächen als vielseitige Strategie zur Synthese konjugierter Polymere an Metallsubstraten vor.

Koordinationschemie

In ihrer Zuschrift auf S. 3956 ff. berichten F. P. Gabbaï und T.-P. Lin über die Einführung eines Telluronium-Kations als Z-Ligand in die Koordinationsphäre eines Palladium(II)-Komplexes.



Nanomaterialien

In ihrer Zuschrift auf S. 4088 ff. beschreiben M. Liu, H. Peng und Mitarbeiter ein Elektrodenmaterial aus teilweise entrollten mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren mit verbrückenden Nanobändern.



Homogene Katalyse

J. N. H. Reek und P. Dydio berichten in ihrer Zuschrift auf S. 3970 ff. über einen rational entworfenen regioselektiven Hydroformylierungskatalysator. Nichtkovalente Ligand-Substrat-Wechselwirkungen ermöglichen eine Kontrolle der Selektivität und bieten Zugang zu normalerweise nicht bevorzugten Produkten.

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.



Editorial



„... Während eine Veröffentlichung immer wieder gelesen werden kann, ist ein Vortrag sofort vorbei, und darum gelten für ihn andere Regeln als für eine Veröffentlichung. Die beste Präsentation ist – wie die beste Messung – die mit dem höchsten Signal-Rausch-Verhältnis ...“
Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Craig J. Hawker.

C. J. Hawker* 3868 – 3869

Effektiv vortragen!

Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

3886 – 3889

Autoren-Profile



„Mein Lieblingsspruch ist „sei hartnäckig und gib nie auf“. Ich bewundere jeden, der andere inspirieren kann und neue Denkweisen schafft. ...“
Dies und mehr von und über Sukbok Chang finden Sie auf Seite 3892.

Sukbok Chang 3892

Bücher

Lehrbuch der Physikalischen Chemie

Gerd Wedler, Hans-Joachim Freund

rezensiert von M. K. Beyer 3893

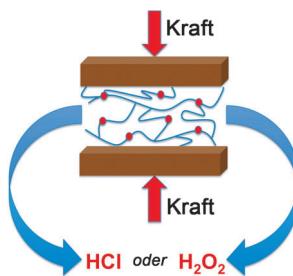
Highlights

Mechanochemie

J. N. Brantley, K. M. Wiggins,
C. W. Bielawski* **3894–3896**

Druck erweckt Polymere zum Leben

Unter Ergebnisdruck: Mechanische Kräfte können dazu dienen, reaktive kleine Moleküle wie beispielsweise Mineralsäuren oder Wasserstoffperoxid aus maßgeschneiderten Polymermaterialien freizusetzen. Diese mechanisch responsiven Gerüste schaffen die Grundlage für den Einsatz von Mechatronik in neuartigen selbstheilenden Materialien und Synthesereaktionen im kleinen Maßstab.



Kurzaufsätze

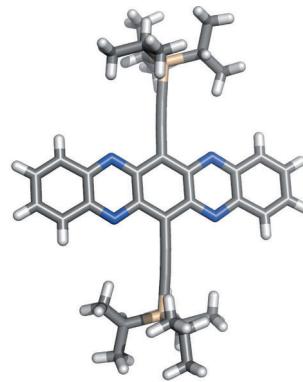
Heteroacene

U. H. F. Bunz,* J. U. Engelhart,
B. D. Lindner, M. Schaffroth **3898–3910**

Große N-Heteroacene: ein alter Hut mit neuen Federn?

Elektronentransportierende Alternativen

zu Pentacen? Seit 2010 waren mehrere Gruppen in der Synthese neuartiger substituierter Azaacene erfolgreich. Dabei konnten nicht nur Azapentacene sondern auch stabile Oligoazahexacene erhalten werden. Ein symmetrisches Tetraazapentacen (siehe Struktur; C grau, H weiß, N blau, Si beige) wurde als ausgezeichnetes Elektronentransportmaterial für Dünnschichttransistoren identifiziert.



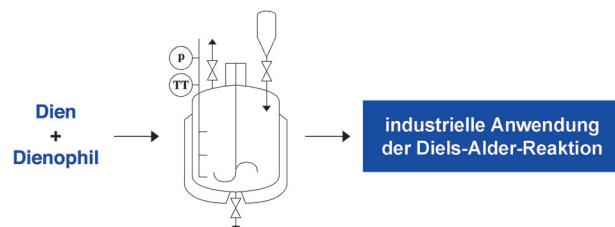
Aufsätze

Diels-Alder-Reaktionen

J.-A. Funel,* S. Abele **3912–3955**



Industrielle Anwendungen der Diels-Alder-Reaktion

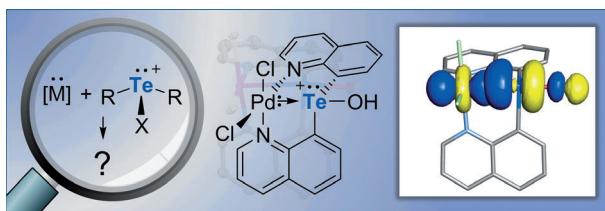


Diels-Alder-Reaktionen im kg-Maßstab:

Die Diels-Alder-Reaktion zählt zu den beliebtesten Transformationen für den effizienten Aufbau komplexer Moleküle, allerdings ist nur wenig über ihre industrielle Anwendung bei der Synthese von

pharmakologischen Wirkstoffen, Agrochemikalien sowie Riech- und Aromastoffen bekannt. Dieser Aufsatz präsentiert Beispiele für Anwendungen im Maßstab von > 1 kg aus Sicht der Prozessforschung und -entwicklung.

Zuschriften



Wettstreit der Elektronenpaare: Ein Telluronium-Kation wurde in die Koordinationsphäre eines Palladium(II)-Komplexes eingebaut. Obwohl das Gruppe-16-Ele-

ment selbst ein freies Elektronenpaar trägt, verhält sich das Telluroniumion als Z-Ligand, der ein d-Elektronenpaar des Palladiumatoms bindet.

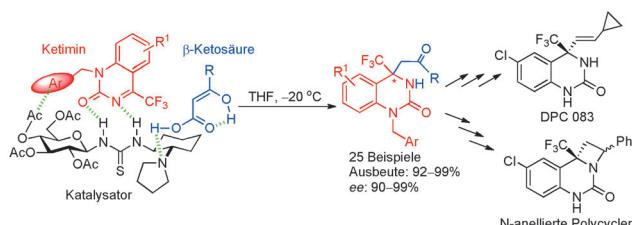
Koordinationschemie

T.-P. Lin, F. P. Gabbaï* — 3956–3960

Telluronium Ions as σ -Acceptor Ligands



Frontispiz



Schlüssel zum Erfolg: Die Titelreaktion bietet Zugang zu enantiomerenangereichten 3,4-Dihydrochinazolin-2(1*H*)-onen mit quartärem Stereozentrum. Ein-

fache Folgereaktionen führen ohne Verlust an Enantiomerenüberschuss zum HIV-Wirkstoff DPC 083 und N-anellierten polycyclischen Verbindungen.

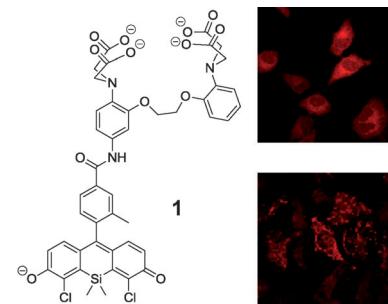
Organokatalyse

H.-N. Yuan, S. Wang, J. Nie, W. Meng, Q. Yao, J.-A. Ma* — 3961–3965

Hydrogen-Bond-Directed Enantioselective Decarboxylative Mannich Reaction of β -Ketoacids with Ketimines: Application to the Synthesis of Anti-HIV Drug DPC 083



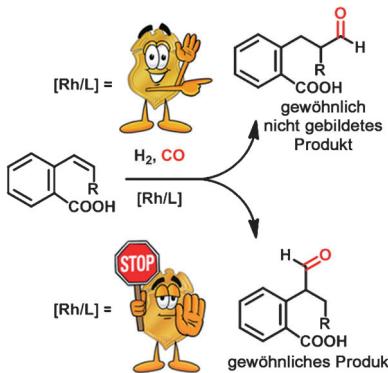
Wir sehen rot (und gelb und grün)! Sonde **1** wurde zur Visualisierung von zytosplasmatischem Ca^{2+} , einem wichtigen Sekundärbotenstoff vieler biologischer Signalprozesse, entwickelt. Sie eignet sich zur Mehrfarben-Bildgebung für den simultanen Nachweis von Metallionen und Proteinen, und in der Bildgebung von zytosplasmatischen Ca^{2+} -Oszillationen in Zellkulturen ist sie der existierenden rot fluoreszierenden Sonde Rhod-2 überlegen (siehe Bilder von Zellen mit **1** (oben) und Rhod-2 (unten)).



Molekulare Sonden

T. Egawa, K. Hirabayashi, Y. Koide, C. Kobayashi, N. Takahashi, T. Mineno, T. Terai, T. Ueno, T. Komatsu, Y. Ikegaya, N. Matsuki, T. Nagano, K. Hanaoka* — 3966–3969

Red Fluorescent Probe for Monitoring the Dynamics of Cytoplasmic Calcium Ions



Gegen den Strom! In einem rational entworfenen regioselektiven Hydroformylierungskatalysator, $[\text{Rh}/\text{L}]$, treten nichtkovalente Ligand-Substrat-Wechselwirkungen auf, die eine ungewöhnliche Selektivitätsumkehrung weg vom α -Aldehyd zum normalerweise nicht gebildeten β -Aldehyd bewirken. Dieses katalytische System eröffnet neuartige und nachhaltige Zugänge zu wichtigen Zwischenstufen der Feinchemikalienindustrie.

Homogene Katalyse

P. Dydio, J. N. H. Reek* — 3970–3974

Supramolecular Control of Selectivity in Hydroformylation of Vinyl Arenes: Easy Access to Valuable β -Aldehyde Intermediates



Rücktitelbild

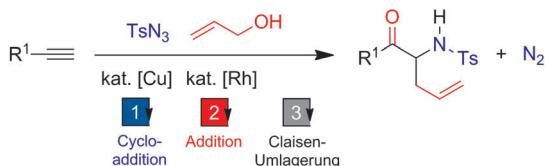


Esst mehr Obst. Lest mehr Angewandte.



www.angewandte.de

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



3 Reagentien für 3 Reaktionen: Kupfer(I)- und Rhodium(II)-Komplexe kooperieren bei der Umwandlung endständiger Alkine in α -Allyl- α -aminoketone über Triazole als Zwischenstufen. Durch dieses Eintopf-

verfahren gelingt eine regioselektive Mehrfachfunktionalisierung der Alkine unter Bildung von C-C-, C-O- und C-N-Bindungen.

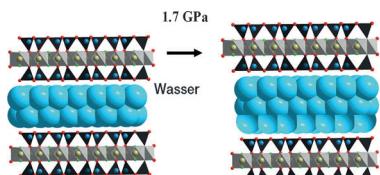
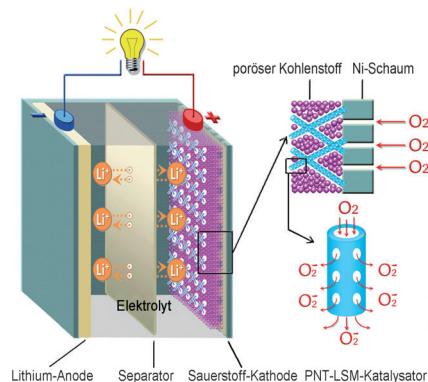
Reaktionssequenzen

T. Miura,* T. Tanaka, T. Biyajima, A. Yada, M. Murakami* — 3975–3978

One-Pot Procedure for the Introduction of Three Different Bonds onto Terminal Alkynes through *N*-Sulfonyl-1,2,3-Triazole Intermediates



Ein maßgeschneiderter Katalysator: Ein Perovskit-basierter poröser Elektrokatalysator aus $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ -Nanoröhren vereint hohe katalytische Aktivität mit einer einzigartigen Kanalstruktur. Li-O₂-Batterien mit diesem Material zeichnen sich durch eine hohe spezifische Kapazität, ausgezeichnete Belastungsfähigkeit und gute Zyklustabilität aus (siehe Bild).

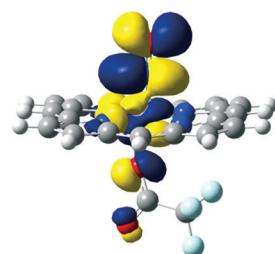
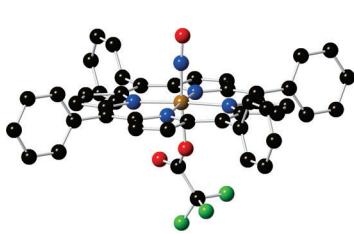


Ein synthetischer Smektit (Na -Fluorhektorit) in flüssigem Medium wurde in einer Diamant-Hochdruckzelle mit In-situ-Synchrotronröntgenbeugung untersucht. Bei 1.7 GPa wurde ein reversibler Phasenübergang aufgrund der Interkalation einer zusätzlichen Wasserschicht beobachtet (siehe Bild). Mit Methanol als Hochdruckmedium trat ein solcher Übergang nicht auf.

Lithium-Sauerstoff-Batterien

J. J. Xu, D. Xu, Z. L. Wang, H. G. Wang, L. L. Zhang, X. B. Zhang* — 3979–3982

Synthesis of Perovskite-Based Porous $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ Nanotubes as a Highly Efficient Electrocatalyst for Rechargeable Lithium–Oxygen Batteries



Neutralkomplexe vom Typ $[(\text{por})\text{Fe}(\text{NO})(\text{O-Ligand})]$ wurden nach einer Kristall-Gas-Methode erhalten; $[(\text{por})\text{Fe}(\text{NO})(\text{OC}(=\text{O})\text{CF}_3)]$ enthält eine nahezu lineare Fe-NO-Einheit. Die Porphyrinmoleküle bewegen sich stark infolge der Diffusion

von NO durch das Kristallgitter und seiner Koordination an Fe. Dichtefunktionalrechnungen geben Einblicke in den Einfluss *trans*-ständiger axialer Liganden auf den Fe-NO-Winkel.

Hochdruckchemie

S. You, D. Kunz, M. Stöter, H. Kalo, B. Putz, J. Breu,*
A. V. Talyzin* — 3983–3987

Pressure-Induced Water Insertion in Synthetic Clays

Kristallnitrosylierung

N. Xu,* L. E. Goodrich, N. Lehnert,*
D. R. Powell,
G. B. Richter-Addo* — 3988–3992

Preparation of the Elusive $[(\text{por})\text{Fe}(\text{NO})(\text{O-ligand})]$ Complex by Diffusion of Nitric Oxide into a Crystal of the Precursor

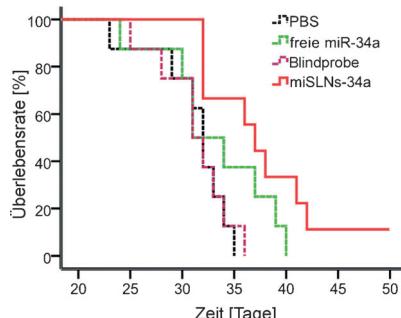


Wirkstofftransport

S. J. Shi, L. Han, T. Gong, Z. R. Zhang,
X. Sun* **3993 – 3997**

Systemic Delivery of microRNA-34a for
Cancer Stem Cell Therapy

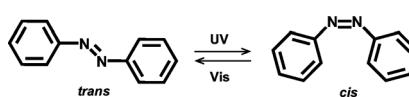
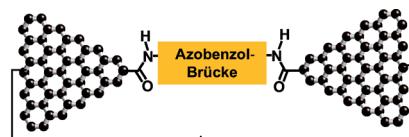
Abgeliefert: Ein System aus festen Lipid-nanopartikeln (SLNs) wurde für den Transport von MicroRNA-34a (miR-34a; interessant für die Therapie von Krebsstammzellen (CSCs)) in Lungengewebe entwickelt. In SLNs mit miR-34a (miSLNs-34a) ist die MicroRNA vor dem Abbau im Serum geschützt, und ihre zelluläre In-vitro-Transfektionseffizienz ist erhöht. Die Behandlung mit miSLNs-34a führt daher zu einer erhöhten Überlebenswahrscheinlichkeit von mit CSCs infizierten Mäusen (siehe Bild).



Molekulare Schalter

Y. Cao, S. Dong, S. Liu, Z. Liu,
X. Guo* **3998 – 4002**

Toward Functional Molecular Devices
Based on Graphene–Molecule Junctions

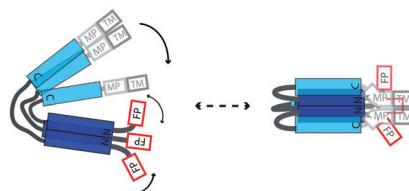


Molekulare Funktionalitäten können in lithographisch erzeugte elektronische Graphen-Molekül-Kontakte eingeführt werden. Mit einer Azobenzoleinheit mit Sulfonsäuresubstituenten in der Brückenposition gelang es, die Leitfähigkeit durch die Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen und durch Behandlung mit Lösungen mit verschiedenen pH-Werten reversibel zu schalten. Weitere molekulare Kontakte wurden durch Metallionen-Koordination erhalten.

Membranproteine

N. A. Lakomek, J. D. Kaufman, S. J. Stahl,
J. M. Louis, A. Grishaeve, P. T. Wingfield,
A. Bax* **4003 – 4007**

Internal Dynamics of the Homotrimeric
HIV-1 Viral Coat Protein gp41 on Multiple
Time Scales

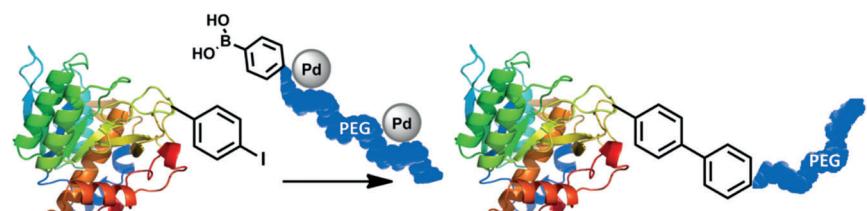


Immer in Bewegung: Für das virale Hüllprotein gp41 wurde mit Lösungs-NMR-Spektroskopie ein hoher Grad an intrinsischer Beweglichkeit ermittelt. Die Befunde lassen sich damit erklären, dass eine Haarnadelvorstufe (links), die sich im Konformationsaustausch mit dem fusionierten, sechs-fach helicalen Bündel befindet (rechts), einen Konformationsraum von relativen Orientierungen der C- und N-terminalen wiederholten Heptaden abtastet (FP: Fusionspeptid, TM = Transmembranhelix).

Protein-PEGlyierung

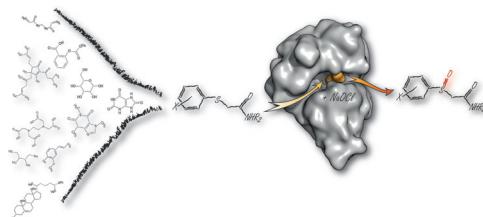
A. Dumas, C. D. Spicer, Z. Gao,
T. Takehana, Y. A. Lin, T. Yasukohchi,
B. G. Davis* **4008 – 4013**

Self-Ligated Suzuki–Miyaura Coupling
for Site-Selective Protein PEGylation



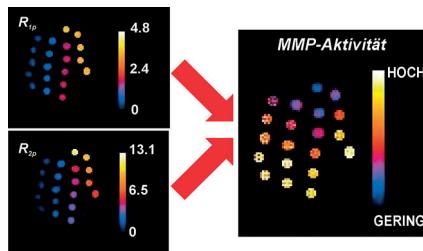
Protein mit PEG-Schweif: Polyethylen-glycol(PEG)-Boronsäuren können in Gegenwart einfacher Pd-Verbindungen direkte und effektive Suzuki-Kupplungen mit Ausbeuten von 70–98% eingehen. Durch Kombination mit nichtnatürlichen

Aminosäuren gelingt die effiziente ortsselektive PEGlyierung von Proteinen an vorgegebenen Stellen unter biologisch verträglichen Bedingungen und ohne Zusatz exogener Liganden.



Von Grund auf neu: Das Substrat einer künstlichen Eisenmonooxygenase wurde mithilfe von Docking-Rechnungen ermittelt. Die hohe katalytische Effizienz des Enzyms in der Sulfidoxidation war direkt

mit dem vorhergesagten Modus der Substratbindung in der Proteinhöhle korreliert, was die Synergie von Substratbindungszentrum, Proteinstruktur und katalytischem Zentrum veranschaulicht.



Quantitative Kernspintomographie: Ein paramagnetisches Gadolinium-beladenes Liposom für MRI-Studien der Aktivität der Matrixmetalloproteinase-2 (MMP-2) wird beschrieben. Die Messung beruht auf dem Verhältnis R_{2p}/R_{1p} zwischen den transversalen und longitudinalen paramagnetischen Beiträgen der Relaxationsgeschwindigkeit des Wasserprotons. Die Methode ist unabhängig von der Gesamtkonzentration an Gadolinium.

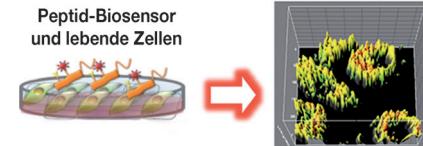
Künstliches Metalloenzym

C. Esmieu, M. V. Cherrier, P. Amara, E. Grgenti, C. Marchi-Delapierre, F. Oddon, M. Iannello, A. Jorge-Robin, C. Cavazza,* S. Ménage* — **4014–4017**

An Artificial Oxygenase Built from Scratch: Substrate Binding Site Identified Using a Docking Approach



Besser leben durch Biochemie: Die Phosphorylierung eines Cy5-markierten Abl-Kinase-Biosensors führte zu einer verlängerten Fluoreszenzlebensdauer in lebenden Zellen. Zeitkorrelierte Fluoreszenzlebensdauer-Bildgebung (FLIM) mit Zählung einzelner Photonen ermöglichte die Visualisierung der subzellulären Muster des Sensors (siehe Bild). Die Strategie sollte auf andere Peptid-basierte Kinasen zur Bildgebung der Kinase-Aktivität in einzelnen Zellen übertragbar sein.



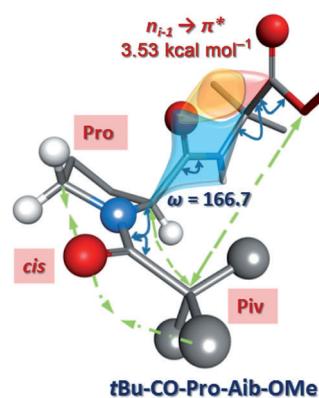
Molekulare Bildgebung

V. Catanzaro, C. V. Gringeri, V. Menchise, S. Padovan, C. Boffa, W. Dastrù, L. Chaabane, G. Digilio,* S. Aime* — **4018–4022**

A R_{2p}/R_{1p} Ratiometric Procedure to Assess Matrix Metalloproteinase-2 Activity by Magnetic Resonance Imaging



Konfliktfrei: Das *cis*-Piv-Pro-Peptidkonformer (Piv = Pivaloyl) ist nicht länger unzügänglich. Alle *cis*-X-Pro-Konformere mit tertiärer Amidbindung können sich in Peptidkristallen stabilisieren, indem die unvermeidliche Verzerrung des Diederwinkels der Peptidbindung bezüglich der Pro-Carbonylgruppe kompensiert wird (siehe Bild) – in diesem Fall über $n_{i-1} \rightarrow \pi^*$ -Wechselwirkungen. Sterische Konflikte traten in den untersuchten *cis*-Piv-Pro-Rotameren nicht auf.



Peptidkonformationen

D. N. Reddy, G. George, E. N. Prabhakaran* — **4027–4031**

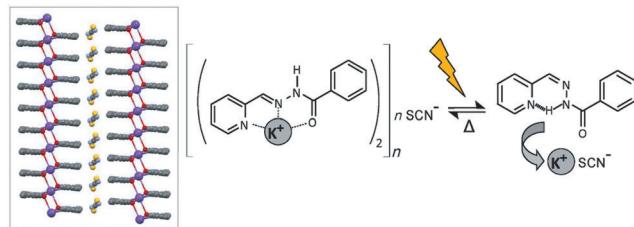
Crystal-Structure Analysis of *cis*-X-Pro-Containing Peptidomimetics: Understanding the Steric Interactions at *cis* X-Pro Amide Bonds



Photoresponsive Materialien

G. Vantomme, J.-M. Lehn* — **4032–4035**

Photo- and Thermoresponsive Supramolecular Assemblies: Reversible Photorelease of K⁺ Ions and Constitutional Dynamics

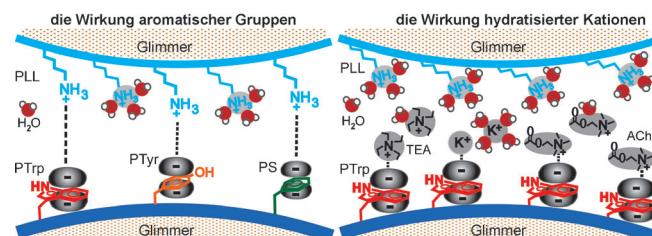


Freilassung auf Knopfdruck: Ein Acylhydrazone reagiert auf die Bindung von Salzen wie Kaliumthiocyanat mit der Bildung supramolekularer Anordnungen. Der Prozess ist kationen- und anionenselektiv sowie thermo- und photoreversibel (siehe Schema). Nützliche Eigenschaften des Systems sind vor allem die lichtinduzierte Freisetzung von Kaliumkationen und die Möglichkeit eines dynamischen Komponentenaustauschs im Acylhydrazone.

Nichtkovalente Wechselwirkungen

Q. Lu, D. Y. X. Oh, Y. J. Lee, Y. S. Jho, D. S. Hwang,* H. Zeng* — **4036–4040**

Nanomechanics of Cation–π Interactions in Aqueous Solution



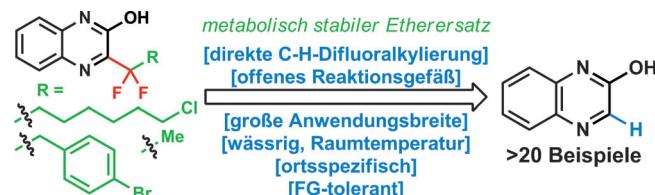
Eine erste direkte Untersuchung der Nanomechanik von Kation-π-Wechselwirkungen in wässrigem Medium wurde mit einem Oberflächenkraftmessgerät durchgeführt und durch theoretische Simulationen ergänzt. Das Tetraethyl-

ammonium-Ion (TEA) verhindert die Adhäsion von Polytryptophan (PTry) und Poly-L-lysin (PLL) mit einer 100-fach höheren Empfindlichkeit als das K⁺-Ion (PS = Polystyrol, PTyr = Poly-L-tyrosin, ACh = Acetylcholin).

VIP Bioisostere

Q. Zhou, A. Ruffoni, R. Gianatassio, Y. Fujiwara, E. Sella, D. Shabat, P. S. Baran* — **4041–4044**

Direct Synthesis of Fluorinated Heteroarylether Bioisosteres



Eine modulare Synthese von Reagentien (z. B. Natriumdifluoroethylsulfinat) für die direkte Einführung von Difluoralkylgruppen an Heterocyclen wird beschrieben. Die große Anwendungsbreite dieser Rea-

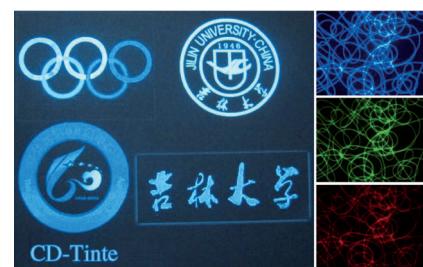
gentien wird anhand der Difluoroethylgruppe illustriert. Außerdem wird ein Beispiel für eine allgemeine Synthese fluorierter Heteroarylether-Bioisostere geliefert.

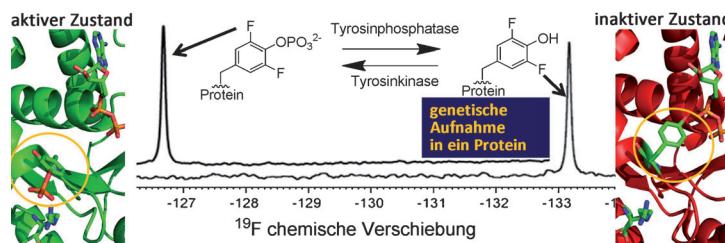
Kohlenstoffpunkte

S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J. Zhang, Y. Song, H. Jin, K. Zhang, H. Sun, H. Wang, B. Yang* — **4045–4049**

Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging

Farbenspiele: Polymerartige Kohlenstoffpunkte (CDs) können schnell und in großen Mengen hergestellt werden. Mit ca. 80% erzielen die CDs die bisher höchsten Quantenausbeuten für fluoreszierende Kohlenstoffmaterialien, woraus sich Anwendungsmöglichkeiten in Vielfarben-Musterbildung und Biosensoren ergeben könnten.





Einfach und selektiv: Die Phosphorylierung von Tyrosin ist eine zentrale post-transkriptionale Modifikation, die die enzymatische Aktivität, Proteinkonformation und die Wechselwirkungen zwischen Proteinen reguliert. Über die hocheffiziente

genetische Aufnahme von 3,5-Difluorotyrosin in *E. coli* und die Anwendung von F2Y als ^{19}F -NMR-Sonde für die Phosphorylierung von Tyrosin wird berichtet (siehe Bild).

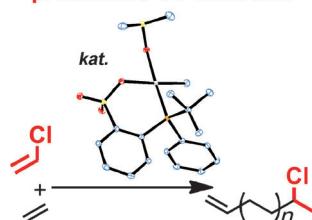
Protein-Protein-Wechselwirkungen

F. H. Li, P. Shi, J. S. Li, F. Yang, T. Y. Wang, W. Zhang, F. Gao, W. Ding, D. Li, J. Li, Y. Xiong, J. P. Sun, W. M. Gong,* C. L. Tian,* J. Y. Wang* — 4050–4054

A Genetically Encoded ^{19}F NMR Probe for Tyrosine Phosphorylation



produktive VC-Insertion



Einbau gelungen: Eine Pd-katalysierte Insertionspolymerisation von Vinylchlorid (VC) und Ethylen ergibt chloriertes Polyethylen mit $\text{CH}_3\text{CHCl}(\text{CH}_2)_n$ -Einheiten (siehe Schema; C blau, O rot, Pd orange, S gelb). Nach Markierungsstudien bilden sich die CH_3CHCl -Endgruppen durch 2,1-Insertion von VC in Pd-Hydrid-Komplexe. Dieses erste Beispiel eines VC-Einbaus (bis 0.4 Mol-%) demonstriert, dass die Insertions(co)polymerisation von VC im Prinzip machbar ist.

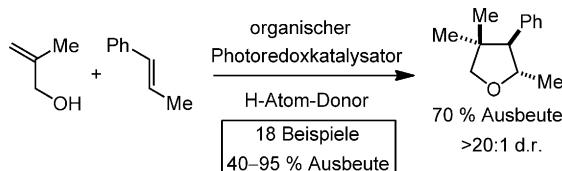
Copolymerisation

H. Leicht, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking* — 4055–4058

Incorporation of Vinyl Chloride in Insertion Polymerization



Innentitelbild



mit bis zu vier benachbarten Stereozentren verknüpft. Die Reaktion verläuft dabei vollständig regiokontrolliert.

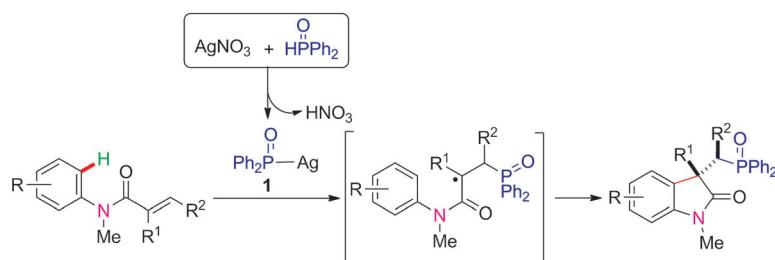
Lichtinduzierter Elektronentransfer

J.-M. M. Grandjean, D. A. Nicewicz* — 4059–4063

Synthesis of Highly Substituted Tetrahydrofurans by Catalytic Polar-Radical-Crossover Cycloadditions of Alkenes and Alkenols



Ein Photoredoxsystem aus Acridinium-phenylmalononitril katalysiert die Titelreaktion, die vielfältige Olefine und ungesättigte Alkohole zu Tetrahydrofuranen



Silberstreif: Die AgNO_3 -katalysierte Kohlenstoffphosphorylierung von Alkenen verläuft über eine Additions-Cyclisierungs-Kaskade. Ag^+ reagiert mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ zur aktiven Zwischenstufe 1, die die Reaktion

katalysiert. Die Methode benötigt lediglich ein preiswertes ungiftiges Silbersalz als Katalysator und ist auf einfache, leicht zugängliche Substrate anwendbar.

C-H-Funktionalisierung

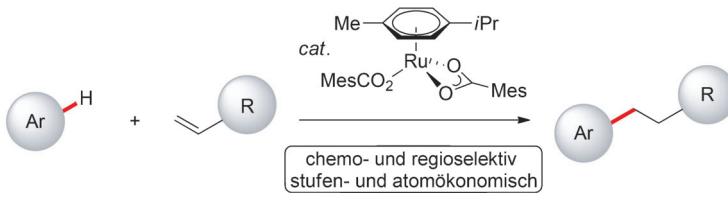
Y. Li, M. Sun, H. Wang, Q. Tian, S. Yang* — 4064–4068

Direct Annulations toward Phosphorylated Oxindoles: Silver-Catalyzed Carbon-Phosphorus Functionalization of Alkenes



C–H-Aktivierung

M. Schinkel, I. Marek,
L. Ackermann* **4069–4072**



Carboxylate-Assisted Ruthenium(II)-Catalyzed Hydroarylations of Unactivated Alkenes through C–H Cleavage

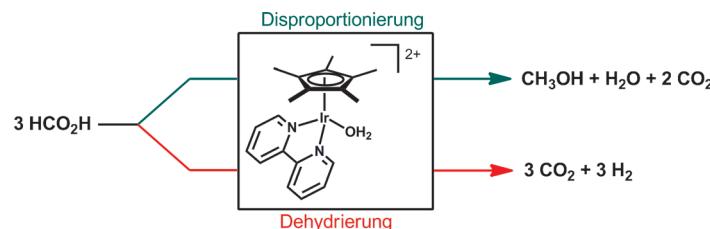
Katalytisch: Ruthenium(II)biscarboxylat-Komplexe ermöglichen die effektive Hydroarylierung nichtaktivierter Alkene durch C–H-Bindungsspaltung. Die

Methode hat eine große Substratbreite, und hochfluorierte Alkene können hiermit funktionalisiert werden.

Homogene Katalyse

A. J. M. Miller,* D. M. Heinekey,
J. M. Mayer, K. I. Goldberg* **4073–4076**

Catalytic Disproportionation of Formic Acid to Generate Methanol



Die homogenkatalysierte Disproportionierung von Ameisensäure zu Methanol, Wasser und Kohlendioxid gelingt mit nur 10 ppm des leicht zugänglichen Iridium-katalysators $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ($\text{Cp}^* =$

Pentamethylcyclopentadienyl, $bpy = 2,2'$ -Bipyridin). Methanol wird unter milden wässrigen Bedingungen ohne Verwendung organischer Lösungsmittel oder Wasserstoff produziert.

DOI: 10.1002/ange.201301769

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.

Über die wirtschaftliche Bedeutung der Erdgasfunde für Ungarn schreibt Dr. Herbing aus Halle (Saale). Das fragliche Gebiet (in der Nähe von Klausenburg/Cluj) kam nach dem Ersten Weltkrieg zu Rumänien und wird wohl noch heute ausgebeutet. E. Peschek vom zootechnischen Institut der königlich landwirtschaftlichen Hochschule Berlin stellt einen von ihm entwickelten Kühler für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl vor und nimmt damit das Thema des ersten Beitrags, der in der *Angewandten* (genauer: ihrer Vorläuferin *Zeitschrift für die Chemische Industrie*) je erschien, wieder auf. An der kgl. landwirtschaftlichen Hochschule lehrte auch E. Buchner, der 1907 den Chemie-Nobelpreis erhielt. 1934 wurde sie der Berliner Universität angegliedert. Während der deutschen Teilung kam ihre Dahlemer

Außenstelle zur Technischen Universität, heute gehören alle Teile zur Humboldt-Universität. Ein Beitrag mit dem Titel „Skizzen aus dem industriellen Leben Nordamerikas“ enthält ironischerweise keine einzige Illustration.

[Lesen Sie mehr in Heft 25/1913](#)

Büste eingeschmolzen, die bis 1944 im Collège versteckt, jedoch nicht wieder aufgestellt wurde.

[Lesen Sie mehr in Heft 26/1913](#)

Die Stadt Paris genehmigte die Aufstellung einer Bronzestatue von Marcelin Berthelot auf dem Platz vor dem Collège de France, der kurz nach dem Tod des Chemikers 1907 dessen Namen erhielt. Berthelot prägte beispielsweise die Begriffe exotherm und endotherm. Die Statue wurde 1917 aufgestellt, jedoch unter der deutschen Besatzung und Vichy-Regierung 1941 bis auf eine

Die Geschichte der Tinte vom dritten Jahrtausend vor unserer Zeitrechnung in China bis zum Erlass amtlicher Grundsätze für die Tintenprüfung unter Reichskanzler Bismarck 1888 fasst Paul Martell zusammen. Das Thema bleibt der *Angewandten Chemie* bis heute erhalten, z. B. in der Zuschrift von C. Giordano et al. über die Herstellung strukturierter Kohlenstoffelektroden durch Tintenstrahldruck in Heft 8/2013.

[Lesen Sie mehr in Heft 27/1913](#)

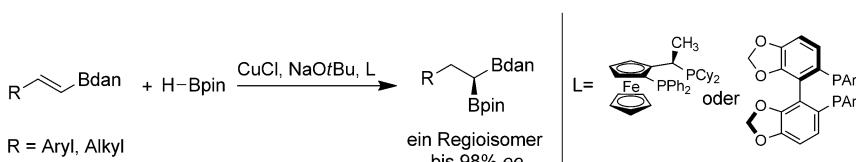


Schleim durchdringende DNA-Nanopartikel: Eine neuartige Synthesestrategie ermöglichte den Aufbau einer dichten PEG-Schicht (blau im Schema) auf der Oberfläche kationischer polymerbasierter DNA-Nanopartikel. Diese machte die Oberfläche der Nanopartikel schleim-inert, sodass sie rasch durch den Schleim diffundieren (Trajektorie als graue Linie) und effizient Gene in verschiedene Zelltypen bringen können.

DNA-Nanopartikel

A. J. Kim, N. J. Boylan, J. S. Suk,
M. Hwangbo, T. Yu, B. S. Schuster,
L. Cebotaru, W. G. Lesniak, J. S. Oh,
P. Adstamongkonkul, A. Y. Choi,
R. M. Kannan, J. Hanes* — **4077–4080**

Use of Single-Site-Functionalized PEG Dendrons To Prepare Gene Vectors that Penetrate Human Mucus Barriers



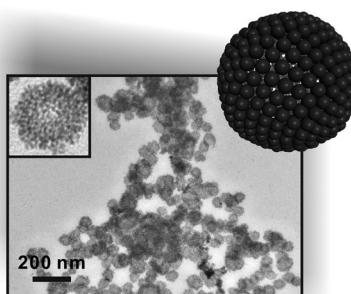
Ein Kupfer-Diphosphan-Katalysator vermittelt die asymmetrische Hydroborierung von 1,8-Naphthalindiaminatoboryl-(Bdan)-substituierten Alkenen (siehe Schema; pin=Pinacolato). Einfache alkylsubstituierte Borylalkene und Styrol-

derivate wurden hoch regio- und enantioselektiv hydroboriert. Die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Bdans-Gruppe haben einen großen Einfluss auf Reaktivität und Regioselektivität in diesen Hydroborierungen.

Asymmetrische Katalyse

X. Feng, H. Jeon, J. Yun* — **4081–4084**

Regio- and Enantioselective Copper(I)-Catalyzed Hydroboration of Borylalkenes: Asymmetric Synthesis of 1,1-Diborylalkanes

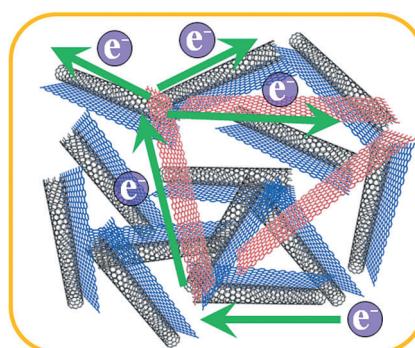


Von „nano“ zu „super“: Peptidkonjugate aus Cobalt-bindenden und mit Biphenyl-Einheiten terminierten Peptiden wurden für die gerichtete Synthese und Organisation hohler sphärischer Superstrukturen aus CoPt-Nanopartikeln genutzt (siehe Bild). Die magnetisch trennbaren Superstrukturen zeigen elektrokatalytische Aktivität in der Oxidation von Methanol.

Nanopartikel-Organisation

C. Song, Y. Wang,
N. L. Rosi* — **4085–4087**

Peptide-Directed Synthesis and Assembly of Hollow Spherical CoPt Nanoparticle Superstructures



Anbändelungsversuche mit Nanoröhren: Werden mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren teilweise aufgerollt, entstehen verbrückende Nanobänder zwischen den Nanoröhren. Das resultierende System begünstigt einen schnellen Ladungstransport bei Verwendung als Gegenelektrode in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen. Die maximale Energieumwandlungseffizienz beträgt 8.23 % gegenüber 7.61 % für eine herkömmliche Platin-Elektrode.

Nanomaterialien

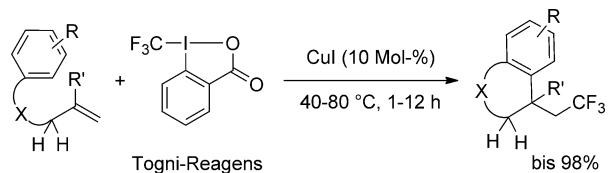
Z. Yang, M. Liu, C. Zhang, W. W. Tjiu,
T. Liu,* H. Peng* — **4088–4091**

Carbon Nanotubes Bridged with Graphene Nanoribbons and Their Use in High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells

Innen-Rücktitelbild

Trifluormethylierung

H. Egami, R. Shimizu, S. Kawamura,
M. Sodeoka* **4092–4095**



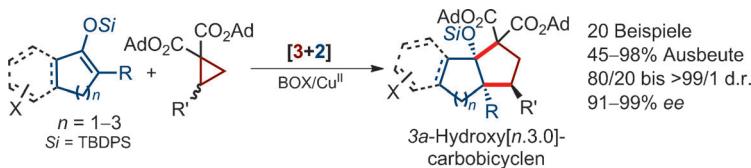
Alkene Trifluoromethylation Coupled with C–C Bond Formation: Construction of Trifluoromethylated Carbocycles and Heterocycles

Mit vereinten Kräften liefern die kupferkatalysierte Trifluormethylierung von Alkenen, die Protonen in Allylstellung tragen, und eine C-C-Kupplung die Titelverbindungen in guten Ausbeuten (siehe Schema). Die Reaktionen sind, speziell in

1,4-Dioxan, schneller als die allylische Trifluormethylierung. Eine 1,6-Oxytrifluormethylierung tritt an die Stelle der erwarteten Carbotrifluormethylierung unter Bildung eines Siebenrings.

Asymmetrische Katalyse

H. Xu, J. P. Qu, S. Liao, H. Xiong,
Y. Tang* **4096–4099**



Highly Enantioselective [3+2] Annulation of Cyclic Enol Silyl Ethers with Donor-Acceptor Cyclopropanes: Accessing 3a-Hydroxy[n.3.0]Carbocycles

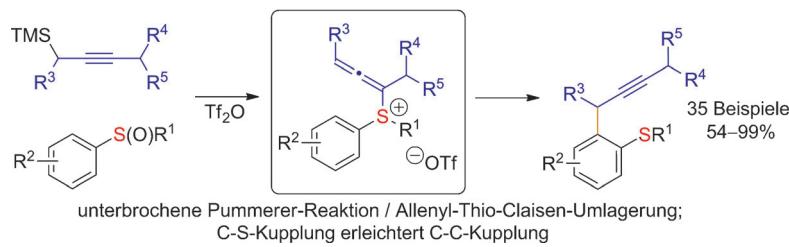
Eine neue Fusion: Die Titelreaktion wurde mithilfe eines neuartigen BOX/Cu^{II}-Katalysators realisiert. Die Reaktion gelingt mit cyclischen Enolsilylethern unterschiedlicher Größe und lässt sich auf Dienole und

benzanellierte Substrate ausdehnen. Sie bietet effektiven Zugang zu 3a-Hydroxy[n.3.0]carbocyclen, häufigen Strukturmotiven in Naturstoffen. TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl.

Synthesemethoden

A. J. Eberhart, D. J. Procter* **4100–4103**

Nucleophilic *ortho*-Propargylation of Aryl Sulfoxides: An Interrupted Pummerer/Allenyl Thio-Claisen Rearrangement Sequence



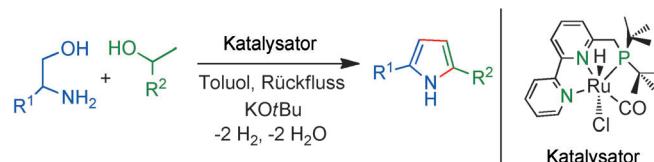
Eine neue Richtung: Bei der nukleophilen *ortho*-Propargylierung von Arylsulfoxiden addiert das Nukleophil zunächst intermolekular an das Schwefelatom und wandert dann intramolekular zum Kohlenstoff (siehe Schema). Das einfache,

metallfreie Verfahren ist universell, regiospezifisch bezüglich des Propargyl-Nukleophils und vollständig selektiv für Produkte der *ortho*-Propargylierung gegenüber einer Allenylierung.

Homogene Katalyse

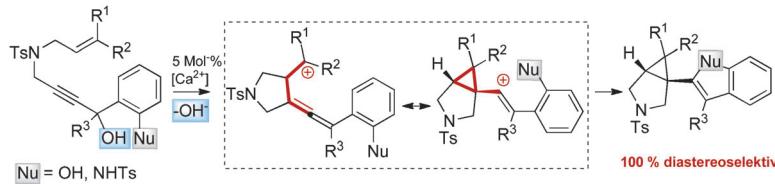
D. Srimani, Y. Ben-David,
D. Milstein* **4104–4107**

Direct Synthesis of Pyrroles by Dehydrogenative Coupling of β -Aminoalcohols with Secondary Alcohols Catalyzed by Ruthenium Pincer Complexes



Pyrrole wurden in einem Schritt in der akzeptorfreien dehydrierenden Kupplung von Aminoalkoholen mit sekundären Alkoholen (äquivalente Mengen) hergestellt. Die Reaktion wurde von einem Rutheniumkomplex (0.5 Mol-%) kataly-

siert und erfolgt in Gegenwart einer Base (weniger als stöchiometrische Mengen) durch selektive C-N- und C-C-Bindungsbildung. Die atomökonomische Methode liefert substituierte Pyrrole in mäßigen bis guten Ausbeuten.



Eine Übergangsmetall-freie, Calcium-katalysierte Cycloisomerisierung liefert diastereoselektiv hochsubstituierte Cyclopropanederivate (siehe Schema; Nu = Nucleophil, Ts = *p*-Toluolsulfonyl). Die Reaktion beruht auf einem Gleichgewicht

zwischen Homoallenyl- und Cyclopropylkationen, wie es aus der Goldkatalyse bekannt ist. Mechanistische Analysen belegen die biomimetische, konzertiert-asynchrone Natur der Reaktionskaskade und erklären die Diastereoselektivität.

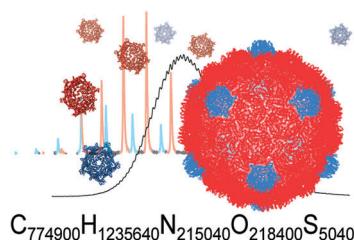
Calciumkatalyse

T. Haven, G. Kubik, S. Haubenreisser,
M. Niggemann* 4108–4111

Calcium-katalysierte Cyclopropanierung



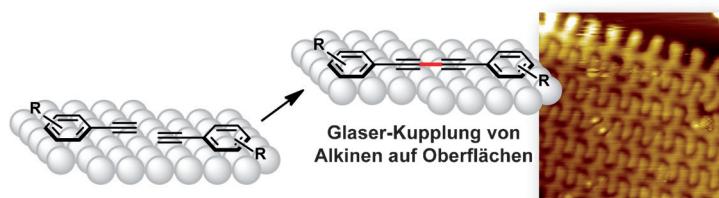
Ausloten von Grenzen: Native Massenspektrometrie wurde verwendet, um die Zusammensetzung eines 18 MDa großen Kapsids des Bakteriophagen HK97 zu bestimmen – das bisherige Limit für Kapside lag bei rund 10 MDa. Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass für die instrumentelle Verbesserung nativer MS-Verfahren eine effiziente Desolvatisierung der Protein-Analyte erste Priorität hat.



Massenspektrometrie von Proteinen

J. Snijder, R. J. Rose, D. Veesler,
J. E. Johnson, A. J. R. Heck* 4112–4115

Untersuchung von 18 MDa großen Viruspartikeln mit nativer Massenspektrometrie



Flächenwirkung: Die zweidimensionale (2D-)Synthese ist ein Ansatz für den Aufbau kovalent verknüpfter Nanostrukturen auf Oberflächen. Die Zahl von Reaktionen, die im 2D-Raum durchgeführt werden können, ist allerdings stark begrenzt. Nun wurde mit der 2D-Glaser-

Kupplung eine neue Methode zur Verknüpfung von Arylalkinen auf Metalloberflächen entwickelt (siehe Bild). Diese Reaktionen ermöglichen den direkten Aufbau konjugierter Materialien an Grenzflächen.

Oberflächenchemie

H.-Y. Gao, H. Wagner, D. Zhong,
J.-H. Franke, A. Studer,*
H. Fuchs* 4116–4120

Glaser-Kupplungen auf Metallocberflächen



Titelbild

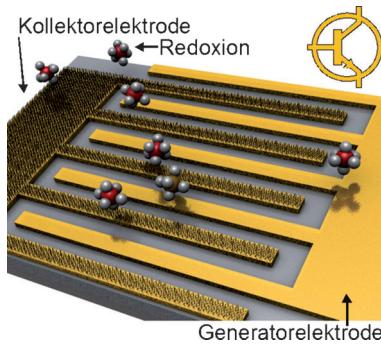


Redox-Elektronik

Y. Liu, B. Wolfrum, M. Hüsse,
A. Offenhäusser, E. Wang,
D. Mayer* **4121–4124**



Ein elektrochemischer Gleichrichter ermöglicht Transistorfunktionen



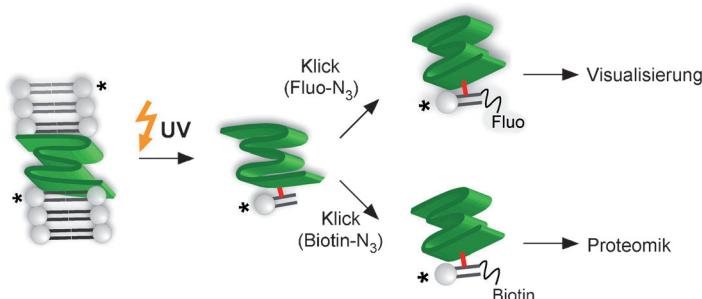
Goldener Transistor: Ein chipbasiertes Konzept für einen molekularen Transistor beruht auf einem elektrochemischen Stromgleichrichter. Das Bauelement ist in der Lage, Transistorfunktionen mit entgegengesetzter Stromrichtung auszuführen, abhängig vom verwendeten Redoxion. Der gleichgerichtete Strom einer chemisch modifizierten Kollektorelektrode kann durch die Spannung einer unabhängigen Generatorelektrode kontrolliert werden, wodurch das System für Schaltfunktionen und Informationscodierung genutzt werden kann.

Protein-Lipid-Wechselwirkungen

P. Haberkant,* R. Rajmakers,
M. Wildwater, T. Sachsenheimer,
B. Brügger, K. Maeda, M. Houweling,
A.-C. Gavin, C. Schultz, G. van Meer,
A. J. R. Heck,
J. C. M. Holthuis **4125–4130**



Bifunktionalisierte Fettsäuren zur Visualisierung und Identifizierung von Protein-Lipid-Interaktionen in lebenden Zellen



Klick's? Zellen bauen extern zugegebene photoaktivierbare und für Klick-Reaktionen geeignete Fettsäuren in verschiedenste bifunktionalisierte Phospholipide ein. Diese können durch UV-Bestrahlung mit ihren Protein-Bindungspartnern ko-

valent vernetzt werden. Die anschließende Markierung der „klickbaren“ Gruppe mit einem Reportermolekül ermöglicht die Identifizierung oder Visualisierung von Protein-Lipid-Interaktionen (siehe Schema).

Angewandte Berichtigung

Elektroneninduzierter Spin-Crossover von Einzelmolekülen in einer Doppellage auf Gold

T. G. Gopakumar,* F. Matino,
H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek,
R. Berndt **6367–6371**

In dieser Zuschrift wurden die Herstellungsbedingungen für die Molekulofilme inkorrekt beschrieben. Während der Abscheidung von $[Fe(bpz)_2phen]$ betrug die Temperatur des Au(111)-Substrats ungefähr 100 °C. Diese Berichtigung hat keine Auswirkungen auf die Schlussfolgerungen der Originalzuschrift.

Angew. Chem. **2012**, 124

DOI: 10.1002/ange.201201203



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).