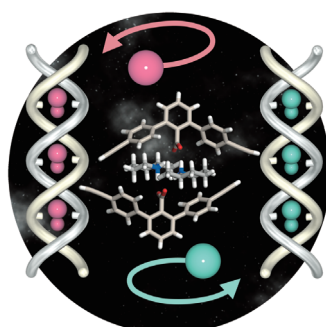
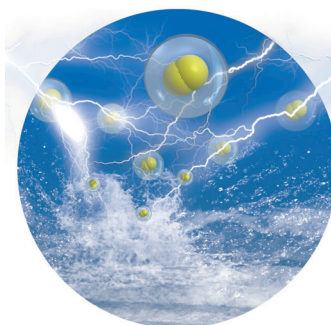


... mit einer $\alpha\beta$ -Struktur sind unter Verwendung stereoisomerer Zweidomänen-Oligomere für die α - und β -Untereinheiten zugänglich. Wie M. Yamaguchi et al. in ihrer Zuschrift auf S. 5398 ff. beschreiben, resultiert das Mischen dimerer $\alpha\alpha$ - und $\beta\beta$ -Homoaggregate in tetrameren $\alpha\beta$ -Heteroaggregaten mit weder höherer noch niedrigerer Aggregation. Die tetrameren Aggregate stehen mit den dimeren Homoaggregaten in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht, und in Toluol kommt es zu einer Polymerisation unter Gelieren.

Elektrochemie

In ihrer Zuschrift auf S. 5356 ff. berichten X. B. Zhang et al. über eine 3D-Elektrode aus einem Nickelschaum, porösem Kohlenstoff und anodisiertem Nickel, die für die Sauerstoffentwicklung entwickelt wurde.

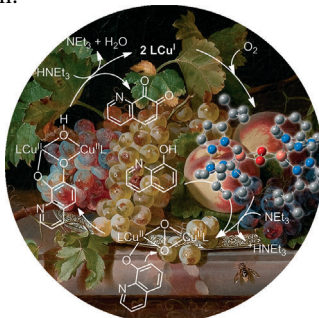


Helicale Chiralität

Ein π -konjugiertes Polymer bildet einheitlich händige Doppelhelices mit chiralen Aminen, die zwischen den Polymersträngen eingeschlossen sind, wie E. Yashima et al. in ihrer Zuschrift auf S. 5383 ff. berichten.

Enzymmodell

In ihrer Zuschrift auf S. 5508 ff. beschreiben S. Herres-Pawlis, T. D. P. Stack et al. einen Kupferkomplex, der verschiedene Phenole mithilfe von Disauerstoff hydroxylieren kann. Der Mechanismus ist analog zu dem der Tyrosinase-katalysierten Reaktion.



So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

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

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

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

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

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

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

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

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

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

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im
App Store

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

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



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

5314–5317

Autoren-Profil



„Meine größte Motivation ist die Neugierde.
Was mich garantiert zum Lachen bringt, sind Filme von
Charlie Chaplin ...“
Dies und mehr von und über Jun-An Ma finden Sie auf
Seite 5320;.

Jun-An Ma _____ 5320

Nachrichten



D. R. Walt

M. Behrens

F. Hollmann

H. Dietz

Pittsburgh Analytical Chemistry Award:
D. R. Walt _____ 5321

Jochen-Block-Preis:
M. Behrens und F. Hollmann ____ 5321

Forschungspreis der Peter-und-Traudl-
Engelhorn-Stiftung: H. Dietz ____ 5321

Bücher

Protein–Ligand Interactions

Holger Gohlke

rezensiert von V. Helms _____ 5322

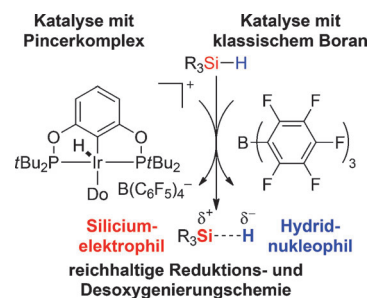
Highlights

Lewis-Säure-Katalyse

T. Robert, M. Oestreich* — 5324–5326

Si-H-Bindungsaktivierung: Parallelen der Lewis-Säure-Katalyse mit Brookharts Iridium(III)-Pincerkomplex und $B(C_6F_5)_3$

Anders und doch fast gleich: Die verblüffenden Gemeinsamkeiten von Brookharts Iridium(III)-Pincerkomplex und dem elektronenarmen Tris(pentafluorphenyl)boran in Reaktionen über Si-H-Bindungsaktivierung werden vorgestellt. Die Koordinierung der Si-H-Bindung an eine der beiden Lewis-Säuren steigert die Elektrophilie des Siliciumatoms und macht damit dessen Übertragung auf verschiedene Lewis-Basen möglich (siehe Schema; Do = Aceton).



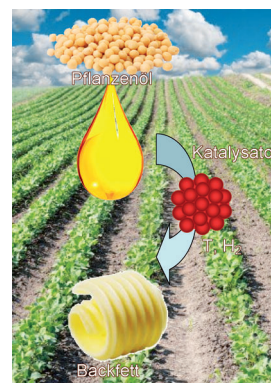
Essays

Pflanzenölyhydrierung

A. Philippaerts,* P. A. Jacobs, B. F. Sels — 5328–5334

Hat die Hydrierung von Pflanzenölen noch eine Zukunft?

Seit über hundert Jahren ist die katalytische Hydrierung ein wichtiges Industrieverfahren zur Prozessierung von Pflanzenöl, hat aber heute stark an Bedeutung verloren. Grund sind die gesundheitsschädlichen *trans*-Fettsäure-Nebenprodukte. Modernes Katalysatordesign und neue Strategien zur selektiven Abtrennung der *trans*-Isomere ermöglichen es aber, durch Pflanzenölyhydrierung *trans*-freie Fette mit erwünschter Funktionalität zu synthetisieren.



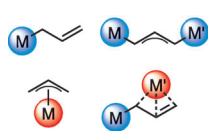
Aufsätze

Metallorganische Hauptgruppenchemie

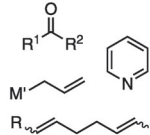
C. Lichtenberg, J. Okuda* — 5336–5354

Strukturell definierte Allylverbindungen der Hauptgruppenmetalle: Koordination und Reaktivität

(σ- vs. π-)Koordination



Reaktivität



Trends im PSE

1	2	13	14	15	16
Li	B	C	N	O	
Na	Mg	Al	Si	P	S
K	Ca	Zn	Ga	Ge	As
Rb	Sr	Cd	In	Sb	Te
Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi
					Po

Keine Nebensache mehr: Die Allylchemie der Hauptgruppenmetalle war bisher noch wenig erforscht, mittlerweile hat man aber ein grundlegendes Verständnis der Metall-Allyl-Wechselwirkungen. Außerdem konnten Reaktivitätstrends erklärt

und neue, allylspezifische Reaktivitätsmuster aufgedeckt werden. In diesem Aufsatz werden Koordinationsmodi und Reaktivitäten von Hauptgruppenmetall-Allylverbindungen sowie zugehörige Trends im Periodensystem diskutiert.

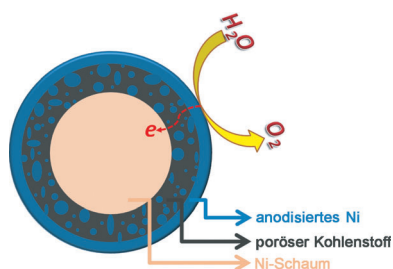
Zuschriften

Elektrochemie

J. Wang, H. X. Zhong, Y. L. Qin,
X. B. Zhang* — 5356 – 5361

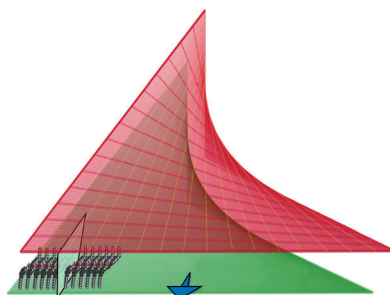
An Efficient Three-Dimensional Oxygen
Evolution Electrode

Frontispiz



Sauerstoffentwicklung: Eine 3D-Elektrode aus einem Nickelschaum, porösem Kohlenstoff und anodisiertem Nickel wurde zur Sauerstoffentwicklung hergestellt (siehe Bild). Die leitende poröse Kohlenstoffmembran, die auf einem Zeolithimidazolatgerüst basiert und als Zwischenschicht zum Schutz des eingeschlossenen instabilen Nickelschaums sowie als Träger für die äußerste Sauerstoff entwickelnde Nickelkatalysatorschicht dient, spielt eine zentrale Rolle.

Eine neue flüssigkristalline Phase, bezeichnet als moduliertes helikales Nanofilament ($\text{HNF}_{(\text{mod})}$), wird aus einer einfachen Klasse von Biphenyl-carboxylaten gebildet, denen die für HNF-Mesogene typischen Benzylidenanilin-Einheiten fehlen. Die $\text{HNF}_{(\text{mod})}$ -Phase ist ein neuartiges Beispiel eines Nanopartikels mit gestapelten aromatischen Ringen mit Anwendungspotenzial in der organischen Elektronik.

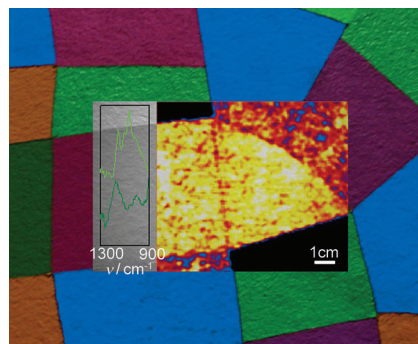


Flüssigkristalle

E. Tsai, J. M. Richardson, E. Korblova,
M. Nakata, D. Chen, Y. Shen, R. Shao,
N. A. Clark, D. M. Walba* — 5362 – 5365

A Modulated Helical Nanofilament Phase

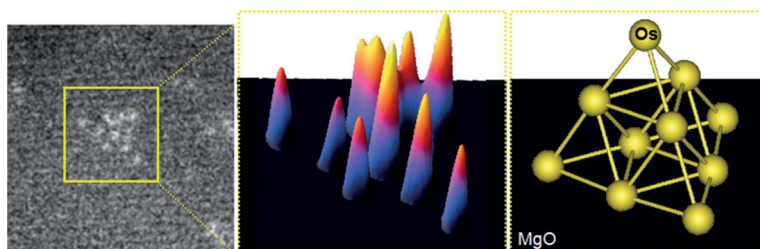
Kulturelle Detektivarbeit: Die hyperspektrale Bildgebung von Gemälden im mittleren Infrarotbereich ermöglicht die Identifizierung und Lokalisierung der benutzten Materialien (siehe Helligkeitstemperaturdifferenzbild eines Ausschnitts des Gemäldes *Sestante 10* von Alberto Burri sowie IR-Reflexionsspektren). Das Verfahren liefert molekular aufgelöste Abbildungen von großem Wert für die Gemäldekonservierung.



Molekulare Bildgebung von Gemälden

F. Rosi, C. Miliani,* R. Braun, R. Harig,
D. Sali, B. G. Brunetti,
A. Sgamellotti — 5366 – 5369

Noninvasive Analysis of Paintings by Mid-infrared Hyperspectral Imaging



Größe, Form, Zahl: Aberrationskorrigierte Rastertransmissionselektronenmikroskopie wurde genutzt, um die 3D-Strukturen von Os_3 , Os_4 , Os_5 - und Os_{10} -Clustern auf MgO zu bestimmen. Die

Strukturen der Cluster ähneln denen von Osmiumcarbonylverbindungen bekannter Kristallstrukturen, und die Proben gehören zu den am besten definierten Trägerkatalysatoren überhaupt.

Bildgebung von Nanoclustern

C. Aydin, A. Kulkarni, M. Chi,
N. D. Browning,
B. C. Gates* — 5370 – 5373

Three-Dimensional Structural Analysis of
MgO-Supported Osmium Clusters by
Electron Microscopy with Single-Atom
Sensitivity

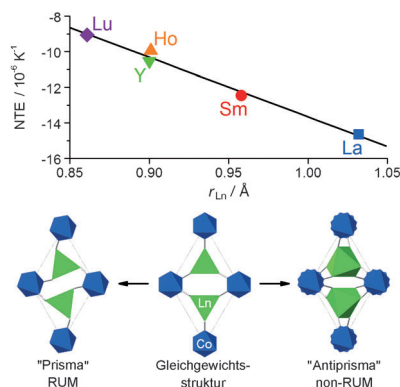
Beerenlese(n)



www.angewandte.de

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

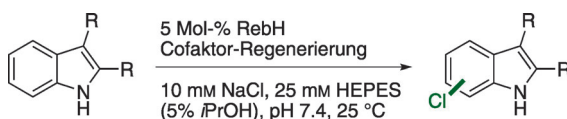
RUM mit Kick: Das Ausmaß der negativen thermischen Ausdehnung (NTE) in $\text{LnCo}(\text{CN})_6$ -Koordinationsgerüsten nimmt mit steigendem Radius des Lanthanoidions (r_{Ln}) zu. Die Strukturen enthalten ungewöhnliche lokal instabile trigonal-prismatische LnN_6 -Einheiten, die an einer zur NTE beitragenden Schwingungsmoden beteiligt sind. Hier zeigt sich ein Unterschied zu den Schwingungsmoden mit starren Einheiten (RUMs), die in anderen Systemen vorherrschen.



Anomale thermische Ausdehnung

S. G. Duyker, V. K. Peterson,* G. J. Kearley, A. J. Ramirez-Cuesta, C. J. Kepert* **5374–5378**

Negative Thermal Expansion in $\text{LnCo}(\text{CN})_6$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Lu}, \text{Y}$): Mechanisms and Compositional Trends



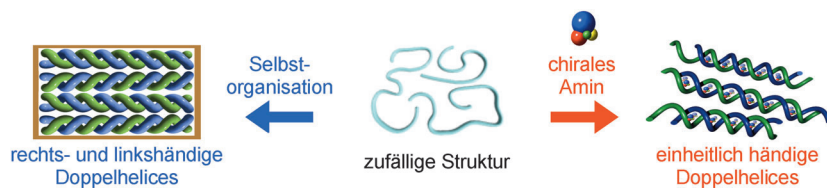
Gemeinsam geht es leichter: Coexpression der Halogenase RebH mit GroEL/ES sowie Fusion der Flavinreduktase RebF an MBP ermöglichten die Produktion beider Enzyme in Mengen, die für die präparative regioselective oxidative Halogenierung

von Arenen ausreichen. Bezüglich Aktivität und Selektivität übertrifft RebH die strukturell homologe Halogenase PrnA, die nichtnatürliche Substrate nur an ihren elektronisch aktiviertesten Positionen halogenieren kann.

Arenhalogenierung

J. T. Payne, M. C. Andorfer, J. C. Lewis* **5379–5382**

Regioselective Arene Halogenation using the FAD-Dependent Halogenase RebH



Eingeschobene Amine: Ein π -konjugiertes Polymer mit Carboxy-Gruppen organisiert sich selbst zu einer racemischen Doppelhelix. Mit chiralen Aminen dagegen bildet es einzigartige einheitlich händige Doppelhelices, in denen die Stränge Paare

chiraler Amine durch cyclische H-Brücken-Netzwerke einschließen (siehe Bild). Die chirale Information der Amine wird mit beachtlicher Verstärkung der helicalen Chiralität auf die Polymer-Rückgrate übertragen.

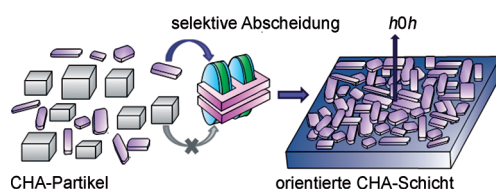
Helicale Strukturen

W. Makiguchi, S. Kobayashi, Y. Furusho, E. Yashima* **5383–5387**

Formation of a Homo Double Helix of a Conjugated Polymer with Carboxy Groups and Amplification of the Macromolecular Helicity by Chiral Amines Sandwiched between the Strands



Innen-Rücktitelbild



Sieg in Unterzahl: Bei konventionellen kubischen Si-CHA-Zeolithen verhindert die breite Größenverteilung die Bildung eines dicht gepackten Zeolithfilms durch Sekundärwachstum. Synthetisiert man

hingegen plättchenförmige und kubische Si-CHA-Partikel im Gemisch, lassen sich die in Unterzahl vorhandenen Si-CHA-Plättchen auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ selektiv zu einer einheitlichen Schicht abscheiden.

Zeolithfilme

E. Kim, W. Cai, H. Baik, J. Choi* **5388–5392**

Uniform Si-CHA Zeolite Layers Formed by a Selective Sonication-Assisted Deposition Method

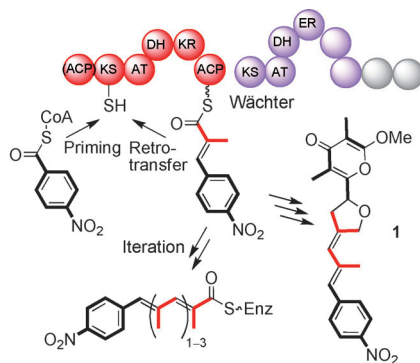


Aureothin

B. Busch, N. Ueberschaar, S. Behnken,
Y. Sugimoto, M. Werneburg, N. Traitcheva,
J. He, C. Hertweck* — 5393 – 5397



Multifactorial Control of Iteration Events
in a Modular Polyketide Assembly Line



Freiheit und Kontrolle: Analyse und Mutation der Aureothin(1)-Synthese lieferten Einblicke in die ungewöhnliche programmierte Iteration eines Polyketidsynthese(PKS)-Moduls. Die erste Ketosynthase(KS)-Domäne kontrolliert PKS-Beladung und Intermediat-Retro-transfer. Einfügen eines speziellen Lademoduls resultiert im vollständigen Verlust der Iteration. Die KS stromabwärts funktioniert als Wächter für die richtige Kettenlänge.



Tetramere Heteroaggregate

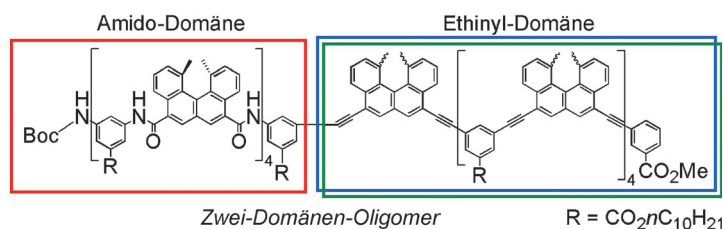
W. Ichinose, J. Ito,
M. Yamaguchi* — 5398 – 5402



Tetrameric $\alpha\beta\beta$ Aggregate Formation by
Stereoisomeric Bidomain Helicene
Oligomers



Titelbild



Für mehr Zusammenhalt: Tetramere Aggregate mit $\alpha\beta\beta$ -Struktur können mithilfe stereoisomerer Zwei-Domänen-Oligomere erhalten werden. Mischen der Oligomere liefert das $\alpha\beta\beta$ -Aggregat durch Heteroaggregation an der Ethinyl-

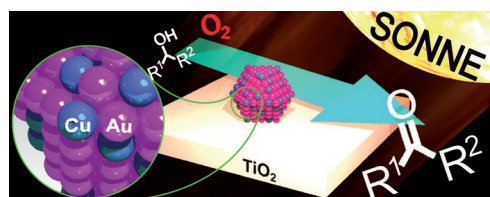
Domäne. Erhitzen und Abkühlen setzen das tetramere Aggregat in ein reversibles Gleichgewicht mit den dimeren Homoaggregaten, während in Toluol eine Polymerisation unter Gelbildung erfolgt.

Heterogene Katalyse

Y. Sugano, Y. Shiraishi,* D. Tsukamoto,
S. Ichikawa, S. Tanaka,
T. Hirai — 5403 – 5407



Supported Au–Cu Bimetallic Alloy
Nanoparticles: An Aerobic Oxidation
Catalyst with Regenerable Activity by
Visible-Light Irradiation



Erfrischendes Sonnenbad: Trägerkatalysatoren mit Au-Cu-Legierungsnanopartikeln vermitteln bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 450$ nm) eine aerobe Oxidation. Dabei ist die Desaktivierung infolge der

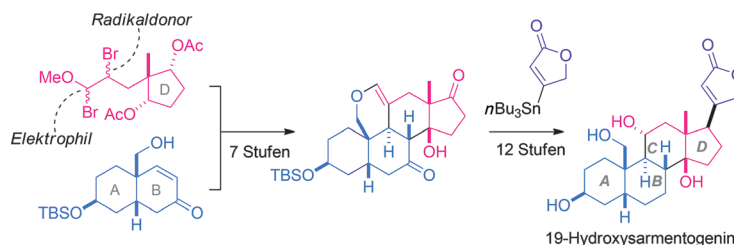
Oxidation der Cu-Atome durch Sauerstoff gering, weil sie von Au-Atomen in einem durch sichtbares Licht (auch in Form von Sonnenlicht) induzierten Prozess wieder reduziert werden.

Naturstoffsynthese

K. Mukai, D. Urabe, S. Kasuya, N. Aoki,
M. Inoue* — 5408 – 5412

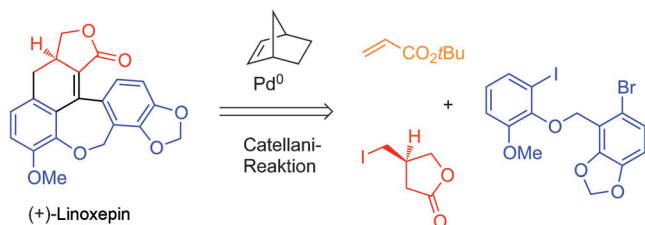


A Convergent Total Synthesis of
19-Hydroxysarmentogenin



19 zu 19: Eine konvergente Totalsynthese von 19-Hydroxysarmentogenin geht von drei einfachen Fragmenten aus. Das gewünschte Produkt wurde in 19 Stufen

ausgehend vom AB-Ring unter Aufbau von sechs stereogenen Zentren und der Bildung dreier C-C-Bindungen synthetisiert.



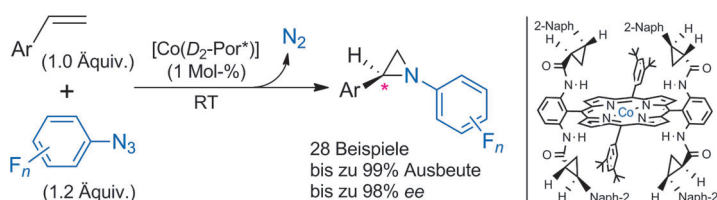
C-H-Aktivierung

H. Weinstabl, M. Suhartono, Z. Qureshi, M. Lautens* 5413 – 5416

Total Synthesis of (+)-Linoxepin by Utilizing the Catellani Reaction

Molekulare Intelligenz: Das strukturell neuartige Lignan (+)-Linoxepin wurde in acht Stufen erhalten, wobei die palladiumkatalysierte Catellani-Reaktion als Schlüsselschritt identifiziert wurde. In

dieser hoch konvergenten Mehrkomponentenreaktion werden zwei neue C-C-Bindungen gebildet, eine davon infolge einer C-H-Funktionalisierung.



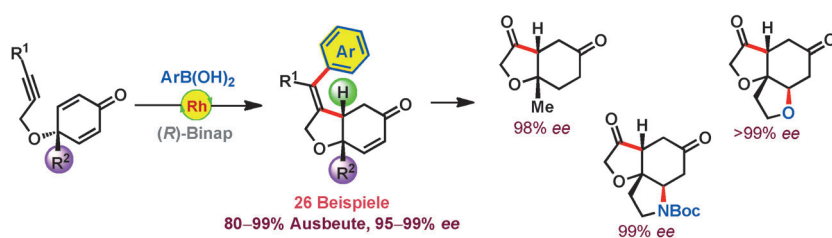
Asymmetrische Katalyse

L. M. Jin, X. Xu, H. Lu, X. Cui, L. Wojtas, X. P. Zhang* 5417 – 5421

Effective Synthesis of Chiral N-Fluoroaryl Aziridines through Enantioselective Aziridination of Alkenes with Fluoroaryl Azides

Der Co^{II}-Komplex eines D₂-symmetrischen chiralen Porphyrins ([Co(D₂-Por*)]); siehe Schema) ist ein sehr effektiver Katalysator für die enantioselective Aziridierung von Alkenen mit Fluorarylaziden. Die Reaktion kann bei Raumtemperatur mit niedriger

Katalysatorbeladung erfolgen, das Olefin ist das limitierende Reagens. Die Reaktion toleriert verschiedene Kombinationen aus aromatischen Olefinen und Fluorarylaziden.



Asymmetrische Katalyse

Z.-T. He, B. Tian, Y. Fukui, X. Tong, P. Tian,* G.-Q. Lin* 5422 – 5426

Rhodium-Catalyzed Asymmetric Arylative Cyclization of *meso*-1,6-Dienynes Leading to Enantioenriched *cis*-Hydrobenzofurans

Durch eine Tandemsequenz aus Arylrhodierung und konjugierter Addition verknüpft die Titelreaktion *meso*-1,6-Dienine mit Cyclohexadienon-Gerüst und Arylboronsäuren zu enantiomerenangereicherten *cis*-Hydrobenzofuranen. Das

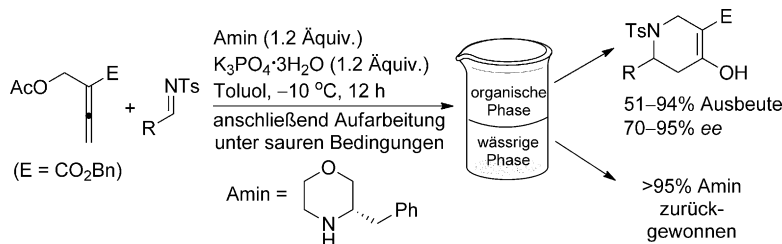
neue Verfahren liefert die Produkte mit ausgezeichneten Ausbeuten und Enantioselectivitäten. Binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl, Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

Synthesemethoden

P. Hu, J. Hu, J. Jiao,
X. Tong* 5427 – 5430



Amine-Promoted Asymmetric (4+2)
Annulations for the Enantioselective
Synthesis of Tetrahydropyridines: A
Traceless and Recoverable Auxiliary
Strategy



Spurlos verschwunden: 2-(Acetoxy-
methyl)buta-2,3-dienoat reagiert in situ
mit einem sekundären Amin zu einem
2-Methylen-3-oxobutanoat-Äquivalent,
dessen asymmetrische [4+2]-Ring-
schlüsse mit *N*-Tosyliminen Tetrahydro-

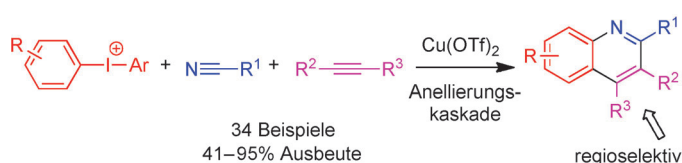
pyridine in guten bis ausgezeichneten
Ausbeuten und Enantioselektivitäten lie-
fern. Das Amin wirkt dabei als spurloses
Auxiliar und kann leicht zurückgewonnen
werden.

Chinolinsynthese

Y. Wang, C. Chen,* J. Peng,
M. Li 5431 – 5435



Copper(II)-Catalyzed Three-Component
Cascade Annulation of Diaryliodoniums,
Nitriles, and Alkynes: A Regioselective
Synthesis of Multiply Substituted
Quinolines



Anellierung ohne Umschweife: Die Titel-
reaktion führt über eine hoch regioselek-
tive Anellierungskaskade zu mehrfach
substituierten Chinolinen. Der Ansatz

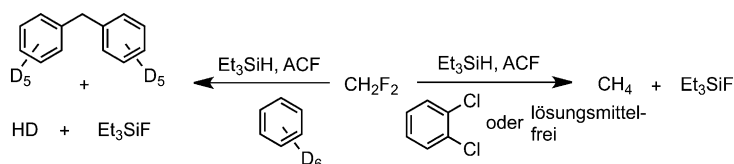
toleriert funktionelle Gruppen und könnte
daher beim Aufbau komplexer Moleküle
von Nutzen sein.

C-F-Aktivierung

M. Ahrens, G. Scholz, T. Braun,*
E. Kemnitz* 5436 – 5440



Catalytic Hydrodefluorination of
Fluoromethanes at Room Temperature by
Silylium-ion-like Surface Species



Aluminiumchlorofluorid (ACF) katalysiert
die Hydrodefluorierung sowie Friedel-
Crafts-Reaktionen von fluorierten Metha-
nen in der Gegenwart von Et₃SiH. Eine

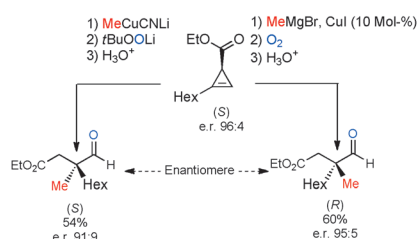
oberflächengebundene Silyliumion-artige
Spezies wird als das Schlüsselintermediat
der C-F-Bindungsspaltung vermutet.

Synthesemethoden

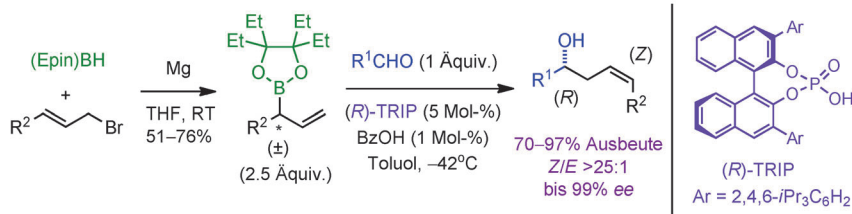
P.-O. Delaye, D. Didier,
I. Marek* 5441 – 5445



Diastereodivergent Carbometallation/
Oxidation/Selective Ring Opening:
Formation of All-Carbon Quaternary
Stereogenic Centers in Acyclic Systems



Doppeltes Angebot: Die Titelreaktions-
sequenz mit Cyclopropenen liefert Alde-
hyde mit α -quartären Stereozentren aus
einfach zugänglichen Ausgangsverbin-
dungen. Über eine diastereodivergente
Carbometallierung lassen sich beide
Enantiomere des Aldehyds aus dem
gleichen Cyclopropenderivat erhalten
(siehe Schema).



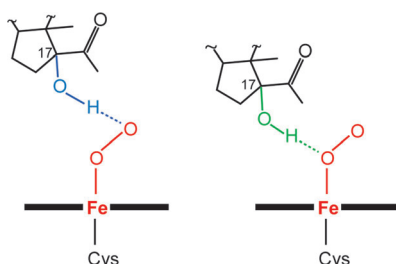
Von α bis Z: Racemische α -chirale Allylboronsäureester sind leicht aus den entsprechenden primären Allylhalogeniden zugänglich. In Gegenwart des chiralen Brønsted-Säure-Katalysators (*R*)-TRIP

reagieren sie mit Aldehyden in einer hoch effizienten kinetischen Racematspaltung unter seiten- und Z-selektiver Allylierung (siehe Schema; Epin = Tetraethylethylen-glycol).

Asymmetrische Allylierungen

C. A. Incerti-Pradillos, M. A. Kabeshov, A. V. Malkov* 5446 – 5449

Highly Stereoselective Synthesis of Z-Homoallylic Alcohols by Kinetic Resolution of Racemic Secondary Allyl Boronates

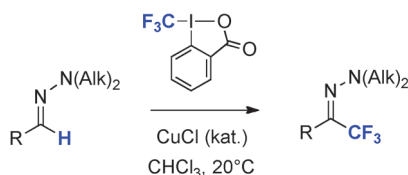


Raman-Spektren oxygenierter Zwischenstufen von humanem CYP17, das in Nanoscheiben eingebettet wurde, in Gegenwart natürlicher Substrate (Pregnenolon und Progesteron) bestätigen direkt, dass die Substratstruktur die Wasserstoffbrücken zu dem entscheidenden Fe-O-O-Fragment modifiziert und dieses in Richtung eines von zwei alternativen Reaktionspfaden lenkt. Eine derartige Substratkontrolle hat große Bedeutung für physiologische Prozesse.

Wasserstoffbrücken

M. Gregory, P. J. Mak, S. G. Sligar,* J. R. Kincaid* 5450 – 5453

Differential Hydrogen Bonding in Human CYP17 Dictates Hydroxylation versus Lyase Chemistry

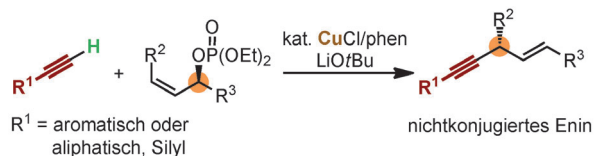


Von (hetero)aromatischen Aldehyden abgeleitete *N,N*-Dialkylhydrazone können bei Raumtemperatur mit Togni's Reagens unter CuCl-Katalyse trifluormethyliert werden (siehe Schema). Die einfache Reaktion liefert nützliche trifluormethylierte Synthesebausteine und verläuft vermutlich über eine radikalische CF₃-Übertragung.

Trifluormethylierungen

E. Pair, N. Monteiro, D. Bouysy,* O. Baudoin* 5454 – 5457

Copper-Catalyzed Trifluoromethylation of *N,N*-Dialkylhydrazones



Nicht konjugiert: Die Titelreaktion überführt Alkine durch Einwirkung von internen sekundären Allylphosphaten hoch γ -regioselektiv und *E*-stereoselektiv in 1,4-Enine. Enantiomerenangereicherte Allylphosphate ergaben die 1,3-*anti*-konfigu-

rierten chiralen 1,4-Enine, die verschiedentlich derivatisiert und in der formalen Totalsynthese eines GnRH-Antagonisten eingesetzt wurden. phen = 1,10-Phenanthrolin.

Homogene Katalyse

Y. Makida, Y. Takayama, H. Ohmiya,* M. Sawamura* 5458 – 5462

Copper-Catalyzed γ -Selective and Stereospecific Direct Allylic Alkylation of Terminal Alkynes: Synthesis of Skipped Enynes



Synthesemethoden

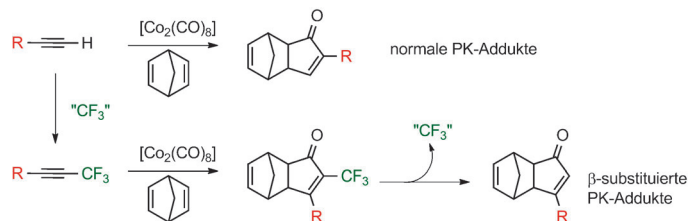
N. Aiguabella, C. del Pozo, X. Verdaguer,
S. Fustero, A. Riera* — 5463 – 5467



Synthesis and Application of β -
Substituted Pauson–Khand Adducts:
Trifluoromethyl as a Removable Steering
Group



Innentitelbild



Gegen die Regeln: Die Synthese der zuvor
unbekannten β -substituierten Regioiso-
mere der intermolekularen Pauson-
Khand(PK)-Reaktion von terminalen Alki-

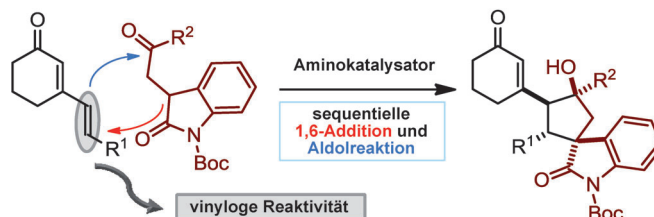
nen wird beschrieben. Diese Regiochemie
wurde durch Verwendung der Trifluorme-
thylgruppe als entfernbare dirigierende
Gruppe auf dem Alkin erreicht.

Synthesemethoden

X. Tian, P. Melchiorre* — 5468 – 5471



Control of Remote Stereochemistry in the
Synthesis of Spirocyclic Oxindoles:
Vinylogous Organocascade Catalysis



Fernwirkung: Die Titelreaktion erleichtert
die Synthese komplizierter chiraler Ver-
bindungen durch die selektive Einführung
mehrerer Stereozentren an Positionen, die
über fünf und sechs Bindungen vom
chiralen Katalysatorfragment entfernt sind

(siehe Schema; Boc = *tert*-Butoxycarbo-
nyl). Das Potenzial dieses Ansatzes belegt
die Synthese von Spirocyclopentan-
oxindolen mit vier benachbarten Stereo-
zentren in einer Stufe.

DOI: 10.1002/ange.201303234

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 hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Jeder Käse ist heute mit einer Angabe seines Fettgehalts in der Trockenmasse (% Fett i. Tr.) versehen. Diese Form der Beschreibung, welche sich vor etwa hundert Jahren durchsetzte, nimmt der Kgl. Oberstabsapotheker Utz zum Anlass für einen Vortrag über Bestimmungsmethoden des Wassergehalts in verschiedenen Käsesorten. In vielen vorgeschlagenen Verfahren wird der Käse mit gereinigtem Seesand verrieben und mehrere Stunden auf 100 °C oder knapp darüber erhitzt; bei Proben wie „Romatourkäse, ca. 40%“ oder „Limburger, 6–8 Wochen alt“ wünscht man

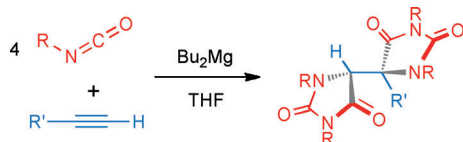
dem Experimentator auf jeden Fall einen gut funktionierenden Abzug.

Lesen Sie mehr in Heft 37/1913

Rubriken in Hülle und Fülle zeichnen die *Angewandte Chemie* seit jeher aus, selten geworden sind jedoch Beiträge unter der Überschrift „Preis Ausschreiben“. Just einen solchen enthält der Wirtschaftsteil vom 16. Mai 1913: Die „Deutsche Bromkonvention G. m. b. H.“ setzt für kluge Köpfe einen Preis von

10000 Mark aus, die ein Verfahren oder eine Verbindung erfinden, „deren Ausnutzung geeignet ist, zu einem neuen, bedeutenden Bromverbrauch zu führen.“ Ob diese Ausschreibung das spezifische Absatzproblem lösen konnte, ist unklar, fest steht aber, dass organische Bromverbindungen heute unter anderem im Flammenschutzsektor und in der Schädlingsbekämpfung (CH₃Br) genutzt werden.

Lesen Sie mehr in Heft 39/1913



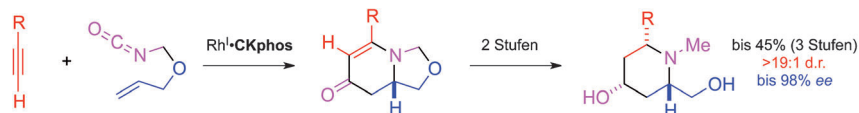
Rückstandsfrei: Strukturell komplexe Bis(imidazolidin-2,4-dione) wurden mit vollständiger Atomeffizienz aus einfachen Bausteinen erhalten. Die Synthese verläuft

über eine kinetisch kontrollierte Magnesium-vermittelte Kaskade aus intermolekularer Isocyanat-Insertion und intramolekularer Alkinhydroaminierung.

N-Heterocyclen

M. S. Hill,* D. J. Liptrot,
M. F. Mahon — 5472 – 5475

A Magnesium-Mediated Cascade Assembly for the Atom-Economical Synthesis of Bis(imidazolidine-2,4-dione)s



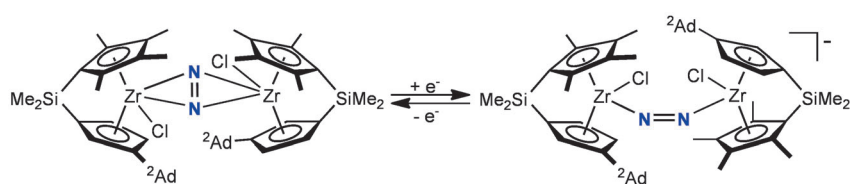
Alkine jeglicher Art werden mit hoher Ausbeute und Enantioselektivität in der Titelreaktion umgesetzt. Durch Reduktion des vinylogenen Amids – mit hoher Diaste-

reoselektivität (> 19:1) – und Spaltung des Fünfrings sind nützlich funktionalisierte N-Methylpiperidine zugänglich (siehe Schema).

Asymmetrische Synthese

T. J. Martin, T. Rovis* — 5476 – 5479

A Catalytic Asymmetric Synthesis of Polysubstituted Piperidines Using a Rhodium(I)-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition Employing a Cleavable Tether



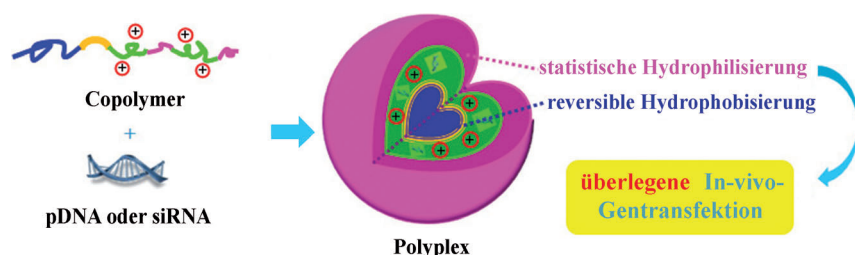
End-on oder side-on: Die Einelektronen-reduktion des *ansa*-Zirconocenkomplexes mit einem Side-on-Distickstoffliganden ergibt das entsprechende Anion, in dem der Bindungsmodus des N₂-Liganden zu

end-on verändert ist. Die Oxidation des Anions stellt den neutralen Komplex wieder her, einhergehend mit einer Änderung der N₂-Haptizität. ²Ad = 2-Adamantyl.

Distickstoff-Haptizität

S. P. Semproni, D. J. Knobloch,
C. Milsmann, P. J. Chirik* — 5480 – 5484

Redox-Induced N₂ Hapticity Switching in Zirconocene Dinitrogen Complexes



Ein Fall von Hassliebe: Ein Blockcopolymer, das reversible Hydrophobisierung und statistische Hydrophilisierung in sich vereint, ermöglicht die Herstellung von

pH- und Reduktions-responsiven Nanopartikeln (Polyplexe) für den effizienten Plasmidtransport in vivo.

DNA-Nanopartikel

H. Wei, L. R. Volpatti, D. L. Sellers,
D. O. Maris, I. W. Andrews,
A. S. Hemphill, L. W. Chan, D. S. H. Chu,
P. J. Horner, S. H. Pun* — 5485 – 5489

Dual Responsive, Stabilized Nanoparticles for Efficient In Vivo Plasmid Delivery

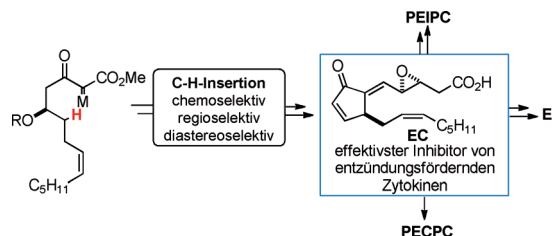


Oxidierter Phospholipide

J. Egger, P. Bretscher, S. Freigang, M. Kopf,
E. M. Carreira* 5490 – 5494



Synthese von Epoxyisoprostanen:
verminderte Sekretion der
entzündungsfördernden Zytokine IL-6
und IL-12



Entzündungshemmend: Die beschriebene effiziente und generelle Synthese der Epoxyisoprostanphospholipide PECPC und PEIPC sowie der Isoprostanen EC und EI nutzt eine Vielzahl an stereo- und chemoselektiven Schritten, unter ande-

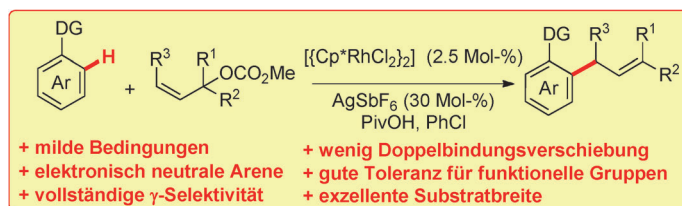
rem eine C-H-Insertion für den schnellen Aufbau des Cyclopentanonrings. Die Verbindungen zeigen bisher unbeschriebene biologische Aktivität bei der Reduktion der Ausschüttung von entzündungsfördernden Zytokinen.

C-H-Aktivierung

H. Wang, N. Schröder,
F. Glorius* 5495 – 5499



Milde Rhodium(III)-katalysierte direkte
C-H-Allylierung von Arenen mit
Allylcarbonaten



All(es)yl möglich! Die Titelreaktion unter Verwendung einfach erhältlicher Allylcarbonate bietet die Möglichkeit zur Allylierung elektronisch neutraler Arene und kombiniert vollständige γ -Selektivität,

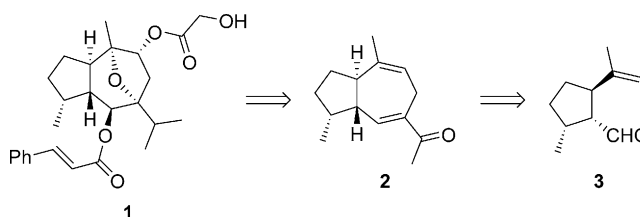
hohe Isomerenverhältnisse und gute Substratbreite mit einer exzellenten Kompatibilität mit vielen funktionellen Gruppen.

Terpene

M. Zahel, A. Keßberg,
P. Metz* 5500 – 5502



Eine kurze enantioselektive Totalsynthese
von (–)-Englerin A



Selektive Oxidationen des Dienons **2** sowie eine Ringschlussmetathese zum Hydroazulengerüst ermöglichten die 12-stufige Synthese der Titelverbindung

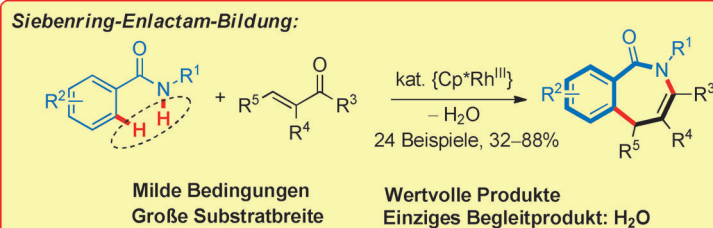
1 aus (–)-Photocitral A (**3**), das seinerseits rasch mittels dualer Katalyse aus (–)-Isopulegol erhältlich ist.

C-H-Aktivierung

Z. Shi, C. Grohmann,
F. Glorius* 5503 – 5507



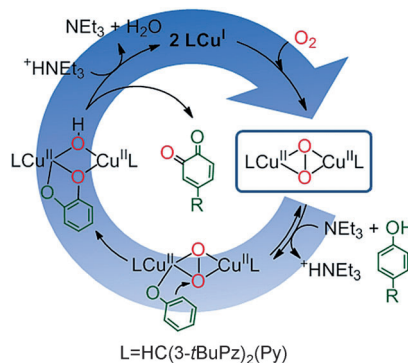
Milde Rhodium(III)-katalysierte
Cyclisierung von Amiden mit α,β -
ungesättigten Aldehyden und Ketonen zu
Azepinonen: Anwendung in der Synthese
des Homoprotoberberin-Gerüsts



Sieben! Die Titelreaktion verläuft als intermolekulare Anellierung über eine Kaskade aus C-H-Aktivierung, Cyclisierung zum Siebenring und Kondensationschritten. Als Produkte sind biologisch

interessante Azepinonderivate zugänglich. Der potenzielle Nutzen der Methode für Synthesen wurde durch die Bildung des Homoprotoberberin-Ringsystems demonstriert.

Ein neuer Katalysator (siehe Struktur) hydroxyliert Phenole mit O_2 über einen stabilen Side-on-Peroxido-Komplex, der eine ähnliche Ligandenumgebung und spektroskopische Eigenschaften wie das aktive Zentrum der Tyrosinase aufweist. Phenolate (auch nichtbiologische Substrate) können katalytisch zu Chinonen bei Raumtemperatur in Gegenwart von NEt_3 oxidiert werden. Die Reaktion verläuft im Einklang mit dem Enzymmechanismus.



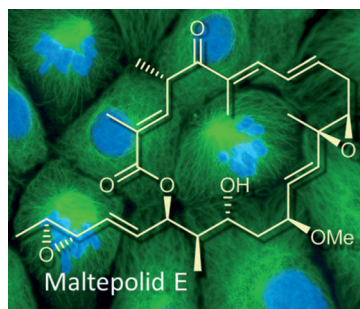
Tyrosinasemodell

A. Hoffmann, C. Citek, S. Binder, A. Goos, M. Rübhausen, O. Troepner, I. Ivanović-Burmazović, E. C. Wasinger, T. D. P. Stack,*
S. Herres-Pawlis* ————— 5508–5512

Katalytische Phenolhydroxylierung mit Sauerstoff: Substratvielfalt jenseits der Proteinmatrix von Tyrosinase

Rücktitelbild

Ungewöhnliche Änderungen in sich teilenden PtK_2 -Zellen (siehe Bild) werden durch Maltepolide aus dem Myxobakterium *Sorangium Cellulosum* So ce1485 verursacht. Die Strukturen dieser neuartigen Polyketid-Makrolactone wurden mit NMR-Spektroskopie, Molekülmodellierung und Röntgen-Kristallographie aufgeklärt. Die gesamte Familie leitet sich von Maltepolid E als gemeinsame Vorstufe durch eine intramolekulare vinyloge Epoxidöffnung ab. Ein Biosyntheseweg für Maltepolid E wird vorgeschlagen.



Epoxid-„Schaukel“

H. Irschik, P. Washausen, F. Sasse, J. Fohrer, V. Huch, R. Müller, E. V. Prusov* ————— 5513–5516

Isolierung, Strukturaufklärung und biologische Untersuchung von Maltepoliden: bemerkenswerte Makrolide aus Myxobakterien



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

Angewandte Berichtigung

In dieser Zuschrift wurde der Name des dritten Autors falsch geschrieben. Korrekt lautet der Name „Prof. Dr. Liangcheng Du“.

Elucidating the Biosynthetic Pathway for Vibrallactone: A Pancreatic Lipase Inhibitor with a Fused Bicyclic β -Lactone

P.-J. Zhao,* Y.-L. Yang, L. Du, J.-K. Liu, Y. Zeng* ————— 2354–2358

Angew. Chem. 2013, 125

DOI: 10.1002/ange.201208182

Catalytic Dynamic Kinetic Resolutions
with N-Heterocyclic Carbenes:
Asymmetric Synthesis of Highly
Substituted β -Lactones

D. T. Cohen, C. C. Eichman,
E. M. Phillips, E. R. Zarefsky,
K. A. Scheidt* 7421–7425

Angew. Chem. 2012, 124

DOI: 10.1002/ange.201203382

Tabelle 1 dieser Zuschrift enthält falsche *ee*-Werte für Nr. 1–7. Die korrigierten Einträge sind hier gezeigt.

Tabelle 1: Reaction optimization.^[a]

4

Entry	Variation of the standard conditions	P:SM ^[b]	d.r. ^[c]	<i>ee</i> [%] ^[d]
1	A , X = OEt	2:3	4:1	n.d.
2	B , X = OEt	1.2:1	5:1	n.d.
3	C , X = OEt	1:20	— ^[e]	—
4	D , X = OEt	1:3	4:1	n.d.
5	E , X = OEt	> 20:1 (31) ^[f]	7:1	90
6	F , X = OEt	> 20:1 (72)	5:1	99
7	F , X = NBn ₂	> 20:1	1:1	n.d.
...

A, R = Me
Ar = Ph
B, R = Ph
Ar = Ph
C, R = Ph
Ar = 3-indolyl

D, Ar = 2,4,6-trichlorophenyl
E, Ar = 2,4,6-trimethylphenyl
F, Ar = 2,4,6-triethylphenyl

[a] See the Supporting Information for details. [b] Ratio of product (P) to starting material (SM) determined by ¹H NMR spectroscopy (500 MHz). Number in parentheses is the isolated yield of both diastereomers (on a 0.4 mmol scale). [c] Ratio determined by ¹H NMR spectroscopy (500 MHz) prior to purification. [d] Enantiomeric excess of the major diastereomer determined by HPLC. [e] Starting material recovered. [f] Yield of major diastereomer only. ... n.d. = not determined.