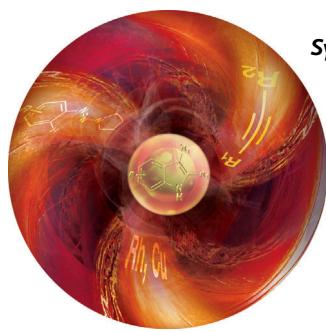
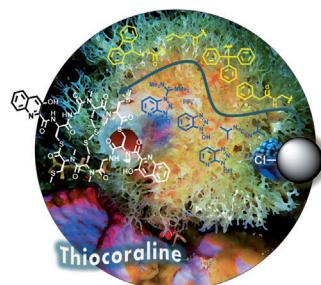


... beschreiben H.-S. Park et al. in ihrer Zuschrift S. 5883 ff. Eine allgemeine Strategie für den Aufbau rekombinanter Histone mit ortsspezifischer Serinphosphorylierung wurde entwickelt, die auf der Modifizierung einer Phosphoseryl-tRNA-Synthetase (SepRS) und des Elongationsfaktors Tu (EF-Tu) beruht. Die Methode dürfte die Erforschung der Histonphosphorylierung und kreuzregulatorischen Mechanismen vereinfachen.

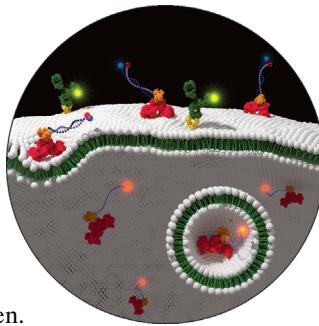
## Naturstoffe

In der Zuschrift auf S. 5838 ff. beschreiben J. Tulla-Puche, F. Albericio et al. die Festphasensynthese des komplexen Cyclothiodesipeptids Thiocoralin. Die Schutzgruppe Phenylacetamidomethyl wurde durch ein immobilisiertes Enzym abgespalten.



## Synthesemethoden

Eine Synthese ungeschützter Indole wird in der Zuschrift auf S. 5907 ff. von Y. Huang et al. vorgestellt. Unter Verwendung eines abspaltbaren Triazens als dirigierende Gruppe wurde eine C-H-Anellierung mit guter Regioselektivität entwickelt.



## Zellinternalisierung

Die Internalisierung von Proteinen und Nanopartikeln in lebende Zellen kann mit einem neuen DNA-Nanosensor quantifiziert werden, den A. P. R. Johnston und H. Liu auf S. 5856 ff. beschreiben. Die Technik ermöglicht empfindliche und quantitative Mehrfarbenassays von Primärzellen.

## So erreichen Sie uns:

### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto:angewandte@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-331  
Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://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](mailto:mschulz@wiley-vch.de)  
[jpiess@wiley-vch.de](mailto: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](http://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.



„... In Großbritannien und wahrscheinlich auch in anderen Ländern muss die intellektuelle Freiheit, deren Vorteil bewiesen ist, wiederhergestellt werden. Sie hat so viel zur Kultur beigetragen und sowohl das ökonomische Wachstum als auch das allgemeine Wohlergehen der Nation erleichtert ...“

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Sir John Meurig Thomas.

### Editorial

J. M. Thomas\* ————— 5764 – 5765

Intellektuelle Freiheit der akademischen Forschung in Gefahr

### Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

5782 – 5785



„Ich bin Chemiker geworden, weil die Chemie so schön und zugleich mysteriös ist. Ich beschloss als Zehnjähriger Chemiker zu werden und habe bis heute diese frühe Entscheidung nie bereut. Ich möchte mein Glück nicht für eine Lotterie einsetzen, sondern lieber für meine chemischen Arbeiten nutzen ...“ Dies und mehr von und über Hisashi Yamamoto finden Sie auf Seite 5788.

### Autoren-Profile

Hisashi Yamamoto ————— 5788 – 5789



A. Imberty



I. Alves



D. Laurencin



G. Masson



M. Sliwa

### Nachrichten

Silber- und Bronzemedaillen

2013 des CNRS ————— 5790

## Bücher

Prize Fight

Morton A. Myers

rezensiert von J. Labinger 5791

100 Jahre Kaiser-Wilhelm-/Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut)

Horst Kant, Carsten Reinhardt

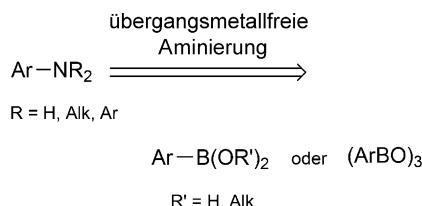
rezensiert von K. Möckel 5792

## Highlights

### Syntheseverfahren

V. Coeffard, X. Moreau, C. Thomassigny, C. Greck\* 5794–5796

Übergangsmetallfreie Aminierung von Arylboronsäuren und deren Derivaten



**Freiräume:** In letzter Zeit wurden Fortschritte bei der übergangsmetallfreien direkten Aminierung von Arylboronsäuren und deren Derivaten beschrieben (siehe Schema). Diese Reaktionen basieren auf der Verwendung von Hydroxylamin- oder Azididerivaten und bieten ein großes Potenzial für weitere Anwendungen.

## Essays

### Programmierbare Atomäquivalente

R. J. Macfarlane, M. N. O'Brien, S. H. Petrosko, C. A. Mirkin\* 5798–5809

Nucleinsäuremodifizierte Nanostrukturen als programmierbare Atomäquivalente: Entwicklung eines neuen „Systems der Elemente“



Ein Nanopartikel-Analogon zum Periodensystem der Elemente wird vorgeschlagen, in dem die Einträge nicht nach der Elektronenkonfiguration, sondern nach den charakteristischen Merkmalen der Nanoarchitekturen geordnet sind (Zusammensetzung, Größe, Form und Oberflächenfunktionalität). Mit diesem System als Orientierungshilfe wird das Design von Übergitterstrukturen mit nucleinsäurefunktionalisierten Nanopartikelbausteinen als programmierbare Atomäquivalente (PAEs) erörtert.

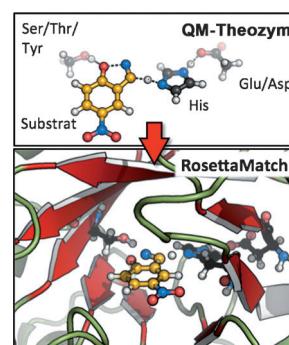
## Aufsätze

### Enzymdesign

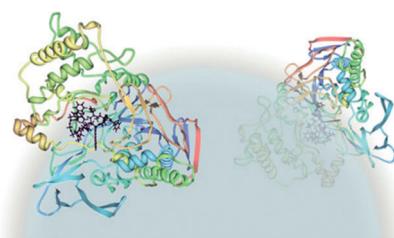
G. Kiss, N. Çelebi-Ölçüm, R. Moretti, D. Baker, K. N. Houk\* 5810–5836

Computerbasiertes Enzymdesign

Der „Inside-Out“-Ansatz des computerbasierten Enzymdesigns vereint die neuesten Entwicklungen im Bereich der Computerchemie und -biologie. In diesem Rahmen ist es möglich geworden, Proteine zur Katalyse von Reaktionen herzustellen, für die es in der Natur kein Pendant gibt. Errungenschaften, aber auch Beschränkungen der gegenwärtigen Technologie werden hier behandelt und mit anderen Methoden verglichen.



## Zuschriften



**Gut kombiniert!** Durch eine Kombination aus chemischen und enzymatischen Methoden gelang erstmals die Festphasensynthese von Thiocoralin. Schlüsselschritte sind die Abspaltung der Phenyl-acetamidomethyl-Schutzgruppe mithilfe immobilisierter Penicillin-G-Acylase (siehe Bild) und eine Disulfidbildung in einem Eintopfverfahren.

### Naturstoffe

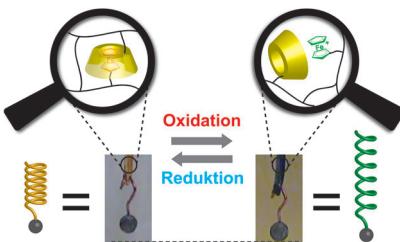


J. Tulla-Puche,\* M. Góngora-Benítez,  
N. Bayó-Puxan, A. M. Francesch,  
C. Cuevas, F. Albericio\* — **5838–5842**

Enzyme-Labile Protecting Groups for the Synthesis of Natural Products: Solid-Phase Synthesis of Thiocoraline



### Frontispiz

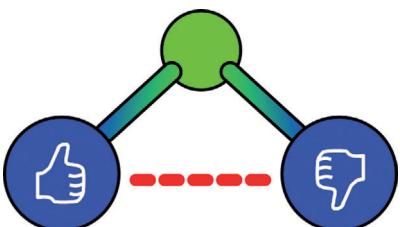


**Ein supramolekulares Hydrogel** entsteht aus einem wasserlöslichen Polymer, das über Wirt-Gast-Einschluskomplexe zwischen Cyclodextrin und Ferrocen vernetzt ist. Die Dissoziation und Neubildung von Einschluskomplexen durch Redoxstimuli führt zur makroskaligen Ausdehnung und Kontraktion des Hydrogels. Das Gel wird als redoxaktiver Aktuator verwendet, und die mechanische Arbeit konnte ermittelt werden.

### Redoxresponsive Aktuatoren

M. Nakahata, Y. Takashima,  
A. Hashidzume, A. Harada\* — **5843–5847**

Redox-Generated Mechanical Motion of a Supramolecular Polymeric Actuator Based on Host–Guest Interactions

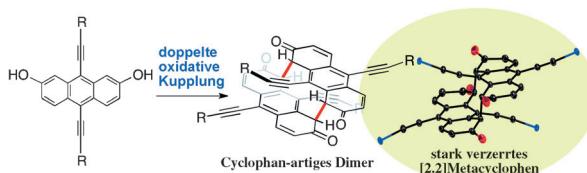


Der Biradikal-Charakter  $\beta$  (mit 1 für ein ideales Biradikal) wird aus Multireferenz-Konfigurationswechselwirkungs (MRCI)-Wellenfunktionen bestimmt. Für die dreiatomigen Ionen der Reihe  $FX_2^+$  ( $X = O, S, Se, Te, Po$ ) ergeben sich mit 0.76–0.92 die höchsten  $\beta$ -Werte unter den homologen 18-Valenzelektronen-Molekülen, verglichen mit  $CX_2^{2-}$ ,  $NX_2^-$ ,  $X_3$  und  $OX_2$ . Auf derselben Skala beträgt der Biradikal-Charakter von  $O_3$  lediglich 0.19,  $C(CH_2)_3$  erreicht hingegen einen Wert von 0.97.

### Biradikale

E. Miliordos, K. Ruedenberg,  
S. S. Xantheas\* — **5848–5851**

Unusual Inorganic Biradicals: A Theoretical Analysis



**Eine gespannte Beziehung:** Die Oxidation von Dihydroxy-substituierten Acenen ergibt [2.2]Metacyclophan-artige Fläche-zu-Fläche-Dimere (siehe Schema; O rot, Si der  $iPr_3Si$ -Gruppen blau). Die Produkte

haben wegen sterischer Abstoßung stark verzerrte Strukturen. UV/Vis-Spektroskopie und elektrochemische Analyse zeigen, dass sich die HOMO-LUMO-Lücke bei der Dimerisierung verringert.

### Cyclophane

Y. Koyama, S. Hiroto,\*  
H. Shinokubo\* — **5852–5855**

Synthesis of Highly Distorted  $\pi$ -Extended [2.2]Metacyclophanes by Intermolecular Double Oxidative Coupling



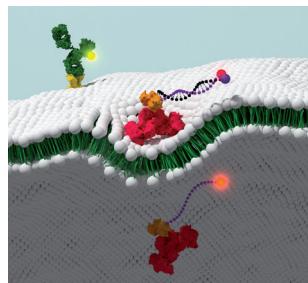
# *Sauer macht lustig – Angewandte schlau*



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

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

**Ein molekularer Sensor** wurde entwickelt, der die Internalisierung von Proteinen und Nanopartikeln in lebende Zellen anzeigt. Diese einfache, hochdurchsatzfähige Technik ist mit Zellphänotypisierungs-experimenten kompatibel und ist unabhängig vom zellulären Schicksal des Materials.



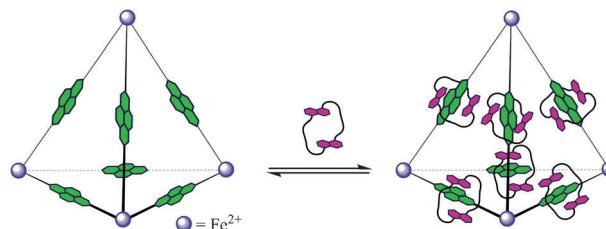
## Internalisierungssensor

H. Liu, A. P. R. Johnston\* — **5856–5860**

A Programmable Sensor to Probe the Internalization of Proteins and Nanoparticles in Live Cells



## Rücktitelbild



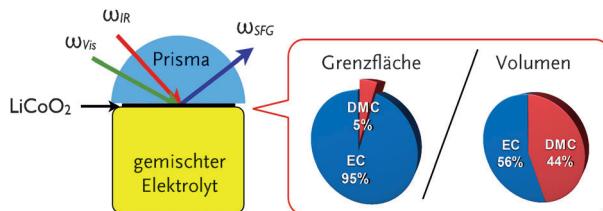
**Sechs auf einen Streich:** Eine dynamische kombinatorische Bibliothek polycatenierter Tetraeder resultierte aus der Komplexbildung zwischen einem dynamischen tetraedrischen  $\text{Fe}_4\text{L}_6$ -Käfig, aufgebaut aus Liganden mit elektronenarmem Naph-

thalindiimidkern, und einem elektronenreichen aromatischen Kronenether, 1,5-Dinaphtho[38]kron-10. Die Spezies höchster Ordnung in der Bibliothek ist das tetraedrische [7]Catenan.

## Komplexe Catenane

S. P. Black, A. R. Stefankiewicz, M. M. J. Smulders, D. Sattler, C. A. Schalley,\* J. R. Nitschke,\* J. K. M. Sanders\* — **5861–5864**

Generation of a Dynamic System of Three-Dimensional Tetrahedral Polycatenanes



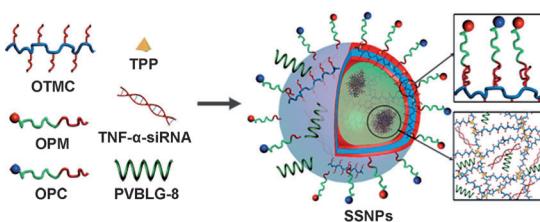
**Die Adsorptionsstrukturen** von Lösungsmitteln auf einer  $\text{LiCoO}_2$ -Oberfläche im Kontakt mit Carbonatesterlösungen wurden durch In-situ-SFG-Spektroskopie (sum frequency generation) charaktri-

siert. Das cyclische Ethylenkarbonat (EC) wird bevorzugt gegenüber linearen Carbonaten wie Dimethylkarbonat (DMC) an die  $\text{LiCoO}_2$ -Oberfläche adsorbiert.

## Lithiumionenbatterien

L. Yu, H. Liu, Y. Wang, N. Kuwata, M. Osawa, J. Kawamura, S. Ye\* — **5865–5868**

Preferential Adsorption of Solvents on the Cathode Surface of Lithium Ion Batteries



**Ein funktionales Päckchen:** Supramolekulare selbstorganisierte Nanopartikel (SSNPs) bestehend aus einem Satz rational entworfer Komponenten vermitteln die effiziente intestinale siRNA-Absorption und induzieren die Stummschaltung

von TNF- $\alpha$  in Makrophagen. Eine einzelne SSNP-Gabe an Mäuse unterdrückte die systemische TNF- $\alpha$ -Produktion bei einer siRNA-Dosis von nur  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$  und schützte die Mäuse gegen Lipopolysaccharid-induzierte Leberschädigung.

## Orale siRNA-Gabe

L. Yin, Z. Song, Q. Qu, K. H. Kim, N. Zheng, C. Yao, I. Chaudhury, H. Tang, N. P. Gabrielson, F. M. Uckun, J. Cheng\* — **5869–5873**

Supramolecular Self-Assembled Nanoparticles Mediate Oral Delivery of Therapeutic TNF- $\alpha$  siRNA against Systemic Inflammation

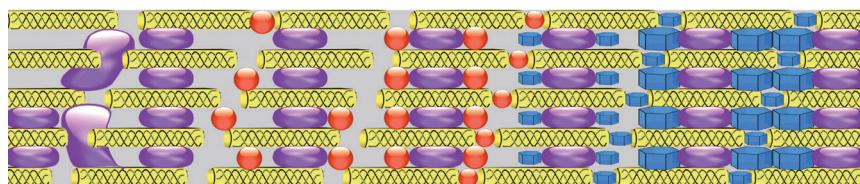


## Biomineralisation

L. N. Niu, K. Jiao, H. Ryou, C. K. Y. Yiu, J. H. Chen,\* L. Breschi, D. D. Arola, D. H. Pashley, F. R. Tay\* — **5874–5878**



Multiphase Intrafibrillar Mineralization of Collagen



**Warum Platz verschwenden?** In der ersten Stufe der mehrphasigen Biomineralisierung von Kollagen sickerten Kieselsäurevorstufen (lila) in die Kollagenfaser (gelb) und kondensierten zu amorphem  $\text{SiO}_2$ .

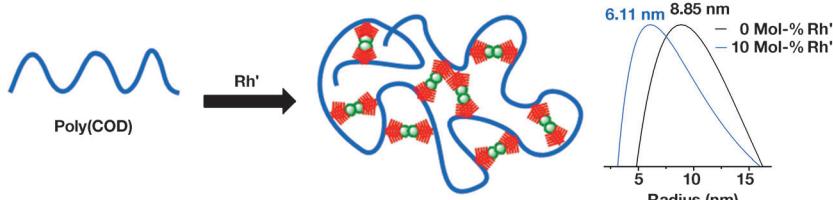
Amorphe Calciumphosphatvorstufen (rot) füllten anschließend die intrafibrillären Räume des silicifizierten Kollagens, um dort zu Apatit-Kristalliten (blau) zu reifen.

## Metallorganische Nanopartikel

S. Mavila, C. E. Diesendruck, S. Linde, L. Amir, R. Shikler, N. G. Lemcoff\* — **5879–5882**



Polycyclooctadiene Complexes of Rhodium(I): Direct Access to Organometallic Nanoparticles



**Gehaltsabhängig:** Die Reaktion von Polycyclooctadien (Poly(COD)) und  $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  ergab wohldefinierte  $\pi$ -gebundene Hybridpolymere, deren Größe vom Rhodiumgehalt abhängig war (siehe Bild).

Die Reaktion dieser Polymere mit einem Phoshinaldehyd führte zur Regenerierung der ursprünglichen Polymere und beweist damit die Zugänglichkeit des Metalls.

## Innentitelbild



## Proteinmodifikationen

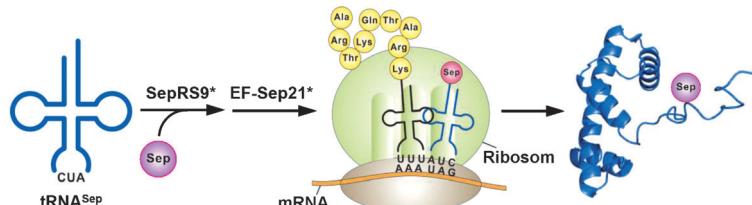
S. Lee, S. Oh, A. Yang, J. Kim, D. Söll, D. Lee,\* H.-S. Park\* — **5883–5887**



A Facile Strategy for Selective Incorporation of Phosphoserine into Histones



## Titelbild



**Einbau von Phosphoserin:** Ein allgemeiner Weg zu rekombinanten Histonen mit ortsspezifischer Serin-Phosphorylierung nutzt das Engineering einer Phosphoseryl-tRNA-Synthetase (SepRS) und eines

Elongationsfaktors Tu (EF-Tu; siehe Bild). Serin-phosphorylierte Nucleosome sind ein direkter Beweis für die gegenseitige Beeinflussung von Phosphorylierung und Acetylierung in Histonen.

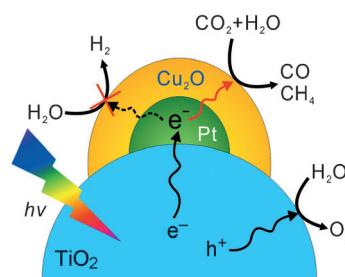
## Heterogene Katalyse

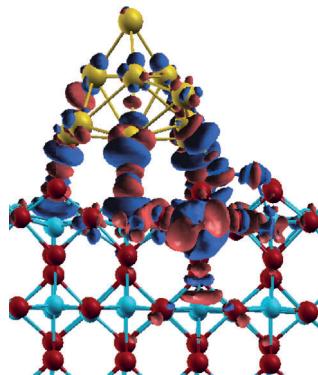
Q. Zhai, S. Xie, W. Fan, Q. Zhang,\* Y. Wang, W. Deng, Y. Wang\* — **5888–5891**



Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide with Water into Methane: Platinum and Copper(I) Oxide Co-catalysts with a Core–Shell Structure

**Binäre Cokatalysatoren** aus Pt und  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit einer Kern-Schale-Struktur verstärken die photokatalytische Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}$ . Auf der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schale findet die bevorzugte Aktivierung und Umwandlung von  $\text{CO}_2$  statt, während der Pt-Kern die photogenerierten Elektronen aus dem  $\text{TiO}_2$ -Material zieht. Die abgeschiedene  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schale auf den Pt-Nanopartikeln unterdrückt die Reduktion von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{H}_2$  (siehe Bild).



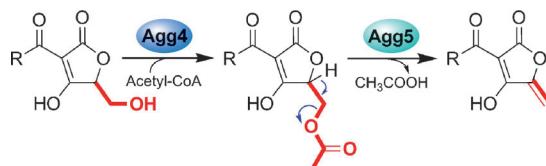


**Goldkatalyse:** Experimentell und theoretisch wurde bestätigt, dass die Grenzflächenatome eines Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysators sowohl hoch reaktiv als auch hoch selektiv in der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd mit O<sub>2</sub> bei niedrigen Temperaturen sind. Der mikroskopische Mechanismus dieser komplexen Reaktion wurde im Detail auf molekularer Ebene aufgeklärt (siehe Darstellung eines Goldclusters auf einer TiO<sub>2</sub>-Oberfläche).

### Selektive Alkoholoxidation

M. Farnesi Camellone,\* J. Zhao, L. Jin,  
Y. Wang,\* M. Muhler,  
D. Marx ————— 5892–5896

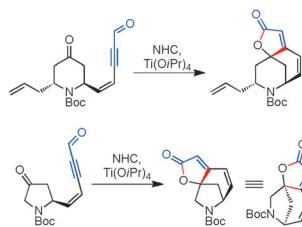
Molecular Understanding of Reactivity and Selectivity for Methanol Oxidation at the Au/TiO<sub>2</sub> Interface



Für die Agglomerin-Biosynthese wurden die Identität und Reaktivität der Zwischenstufen bestimmt und die Rollen der Acetyltransferase Agg4 und des Eliminierungsenzyms Agg5 aufgeklärt (siehe Schema). Es wird vorgeschlagen, dass zu

Agg4 und Agg5 homologe Enzyme die Dehydratisierungsschritte in allen Spirotetronat-Biosynthesen ausführen. Dies eröffnet Möglichkeiten für die gezielte Manipulation dieser Biosynthesewege.

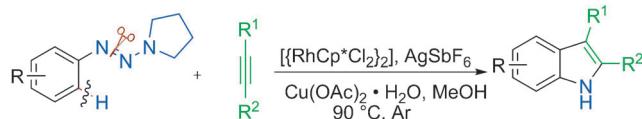
**Alles fügt sich zusammen:** Die meisten der bisherigen Synthesen der Securinega-Alkaloide erforderten längere Sequenzen zum Aufbau der verbrückenden Butenolid-Domäne. Ein neuartiger Ansatz wird nun beschrieben, der mithilfe von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) und Lewis-Säuren die gesamte Domäne in einem einzigen Schritt aufbaut (siehe Schema). Die Synthese demonstriert, dass von Inalen abgeleitete Homoenolate als Nucleophile an intramolekularen Reaktionen teilnehmen können.



### Tetronat-Antibiotika

C. Kanchanabanca, W. Tao, H. Hong,  
Y. Liu, F. Hahn, M. Samborsky, Z. Deng,  
Y. Sun,\* P. F. Leadlay\* ————— 5897–5900

Unusual Acetylation–Elimination in the Formation of Tetronate Antibiotics



**Ungeschützte Indole** werden mithilfe der im Titel genannten Methode hergestellt, wobei verschiedene Alkine verwendet werden können. Aryl-Alkyl- und Alkyl-Alkyl-disubstituierte Acetylene führen zu ausgezeichneten Regioselektivitäten. Die

Reaktion enthält eine 1,2-Rhodium-Wanderung und eine durch Ringkontraktion ausgelöste N-N-Bindungsspaltung. Die Reaktionsprodukte können schnell zu funktionellen Molekülen umgesetzt werden.

### Synthesemethoden

C. Wang, H. Sun, Y. Fang,  
Y. Huang\* ————— 5907–5910

General and Efficient Synthesis of Indoles through Triazene-Directed C–H Annulation

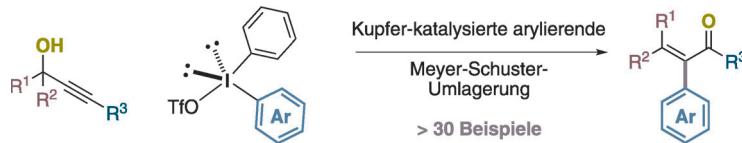


### Innen-Rücktitelbild



## Kupferkatalyse

B. S. L. Collins, M. G. Suero,  
M. J. Gaunt\* **5911–5914**



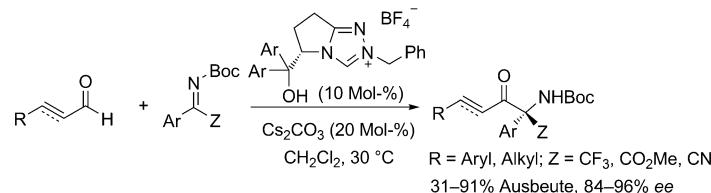
- Copper-Catalyzed Arylative Meyer-Schuster Rearrangement of Propargylic Alcohols to Complex Enones Using Diaryliodonium Salts

**Kupplung nach Belieben:** Eine Kupfer-katalysierte arylierende Meyer-Schuster-Umlagerung wird beschrieben, die mit einer Bandbreite von substituierten

Propargylalkoholen und Diaryliodoniumsalzen kompatibel ist. Die Reaktion liefert komplexe trisubstituierte Enone selektiv als *E*-Isomere.

## Organokatalyse

L.-H. Sun, Z.-Q. Liang, W.-Q. Jia,  
S. Ye\* **5915–5918**



- Enantioselective N-Heterocyclic Carbene Catalyzed Aza-Benzoin Reaction of Enals with Activated Ketimines

**α-Aminoketone**, vielseitige Bausteine für die organische Synthese, wurden mit der Titelreaktion hergestellt. Eine freie Hydroxygruppe am NHC-Katalysator war entscheidend für die Reaktion, und die

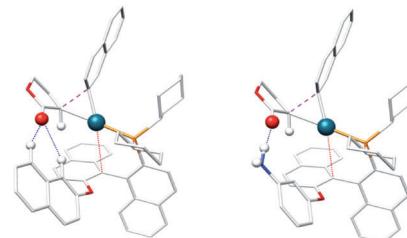
mögliche konkurrierende Reaktion über ein Homoenolat oder ein Enolat wurde mit diesem Katalysator nicht beobachtet (siehe Schema).

## Kreuzkupplungen

Z. Huang, Z. Chen, L. H. Lim,  
G. C. P. Quang, H. Hirao,  
J. Zhou\* **5919–5924**

- Weak Arene C–H···O Hydrogen Bonding in Palladium-Catalyzed Arylation and Vinylation of Lactones

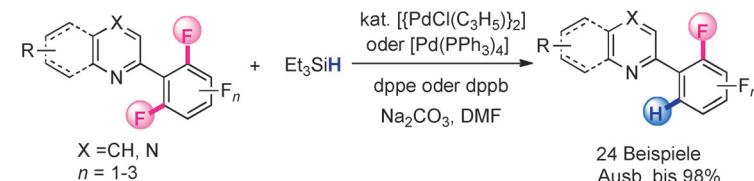
**Schwache Kräfte in Aktion:** In der Titelreaktion nutzt der Palladiumkatalysator (siehe Bild, links) schwache CH···O-Wasserstoffbrücken, um die absolute Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrum zu steuern. Ein ähnlicher Palladiumkatalysator (rechts) nutzt für die Stereoselektion konventionelle NH···O-Brücken.



## Katalytische C–F-Aktivierung

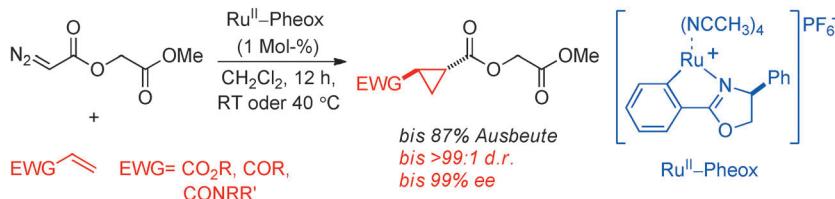
Z. Chen, C.-Y. He, Z. Yin, L. Chen, Y. He,  
X. Zhang\* **5925–5929**

- Palladium-Catalyzed *Ortho*-Selective C–F Activation of Polyfluoroarenes with Triethylsilane: A Facile Access to Partially Fluorinated Aromatics



**PdF:** Ein einfaches Katalyzatorsystem und der breite Substratbereich sind das Geheimnis eines nützlichen und effizienten Zugangs zu partiell fluorinierten Arenen

(siehe Schema). Durch das gezielte Verändern der Reaktionsbedingungen ließ sich ein vielfältiges Spektrum von Produktstrukturen erhalten.



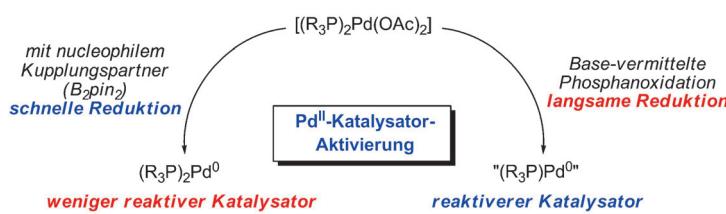
**Spannende Dreiecke:** Die Titelreaktion liefert Bicarbonylcyclopropane, aus denen mit hohen Ausbeuten und Stereoselektivitäten nützliche Intermediate zugänglich sind. Das System wurde außerdem für die

enantioselektive Totalsynthese von Spirocyclopropanoxindol genutzt, einem nicht-nukleosiden Inhibitor der reversen Transcriptase von HIV-1.

## Cyclopropanierungen

S. Chanthamath, S. Takaki, K. Shibatomi,  
S. Iwasa\* **5930–5933**

Highly Stereoselective Cyclopropanation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds with Methyl (Diazoacetoxy)acetate Catalyzed by a Chiral Ruthenium(II) Complex



**Am Scheideweg:** Der Aktivierungsmechanismus von Pd<sup>II</sup>-Katalysatoren zur Bildung der aktiven {L<sub>n</sub>Pd<sup>0</sup>}-Spezies aus einer luftstabilen Pd<sup>II</sup>-Vorstufe wurde unter den Standardbedingungen der Miyaura-Bory-

lierung untersucht. Zwei Wege der Katalysatoraktivierung existieren unter diesen Bedingungen, die zu strukturell und chemisch verschiedenen {L<sub>n</sub>Pd<sup>0</sup>}-Komplexen führen (siehe Schema).

## Katalysatoraktivierung

C. S. Wei,\* G. H. M. Davies, O. Soltani,  
J. Albrecht, Q. Gao, C. Pathirana, Y. Hsiao,  
S. Tummala, M. D. Eastgate **5934–5938**

The Impact of Palladium(II) Reduction Pathways on the Structure and Activity of Palladium(0) Catalysts



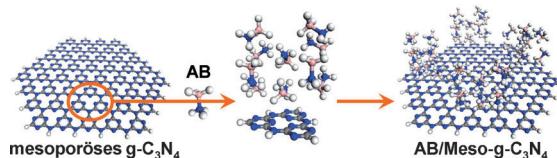
**Sanfte „Verbrennung“:** Die Titelreaktion gelingt durch eine Kombination aus übergangsmetallkatalysierter C-H-Aktivierung und einem NHPI-initiierten Radikalprozess. Die neutralen Bedingungen und

das ideale Oxidationsmittel, molekularer Sauerstoff, machen diese Hydroxylierung zu einem umweltschonenden und praktischen Prozess. NHPI = N-Hydroxyphthalimid.

## C-H-Aktivierung

Y. Yan, P. Feng, Q.-Z. Zheng, Y.-F. Liang,  
J.-F. Lu, Y. Cui, N. Jiao\* **5939–5943**

PdCl<sub>2</sub> and N-Hydroxyphthalimide Co-catalyzed C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H Hydroxylation by Dioxygen Activation



**ABgespeichert:** Mesoporöses graphitisches Kohlenstoffnitrid (MGCN; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) kann dank seiner zugänglichen Nanoporen und basischen Eigenschaften als Träger für Amminboran (AB) fungieren. Die hohe Aufnahme gleichmäßig verteilt

ter AB-Nanopartikel in das MGCN ermöglicht eine stark verbesserte H<sub>2</sub>-Produktion aus AB sowie einfache Regenerationszyklen durch einen Hydrazinhydrierungsprozess, selbst bei Raumtemperatur.

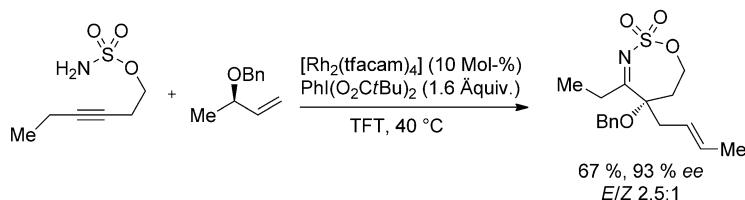
## Wasserstoffspeicherung

Z. W. Tang, X. W. Chen, H. Chen,  
L. M. Wu, X. B. Yu\* **5944–5947**

Metal-Free Catalysis of Ammonia–Borane Dehydrogenation/Regeneration for a Highly Efficient and Facilely Recyclable Hydrogen-Storage Material

## Heterocyclen

N. Mace, A. R. Thornton,  
S. B. Blakey\* ————— 5948–5951



Unveiling Latent  $\alpha$ -Iminocarbene Reactivity for Intermolecular Cascade Reactions through Alkyne Oxidative Amination

**Abgefangen:** Die reaktive Zwischenstufe einer Metallnitren-vermittelten Alkin-Oxidationskaskade kann intermolekular durch verschiedene Allylether abgefangen

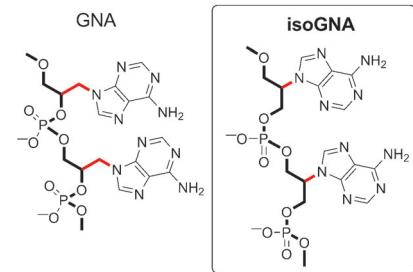
werden. Als Produkte entstehen dabei  $\alpha$ -Oximine mit neuen C=N-, C-O- und C-C-Bindungen (siehe Schema; tfacam = Tri-fluoracetamid).

## Modifizierte Nukleinsäuren

P. Karri, V. Punna, K. Kim,  
R. Krishnamurthy\* ————— 5952–5956

Base-Pairing Properties of a Structural Isomer of Glycerol Nucleic Acid

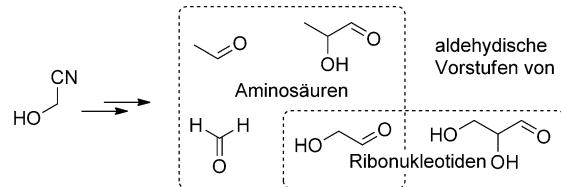
**Kenne dein Limit!** IsoGNA (ein Struktur-isomer von GNA) erweist sich im Gegensatz zu GNA als hoch restriktiv in seiner Fähigkeit zur Basenpaarung mit sich selbst und anderen Nukleinsäuren. Während homogene Sequenzen (z. B. isoGNA<sub>16</sub>) Doppelstränge bilden, zeigen heterogene Sequenzen keine Basenpaarung. Als Erkennungselemente in primitiveren Phosphatrückgraten sind kanonische Nukleobasen folglich eingeschränkt.



## Präbiotische Systemchemie

D. J. Ritson,  
J. D. Sutherland\* ————— 5957–5959

Synthesis of Aldehydic Ribonucleotide and Amino Acid Precursors by Photoredox Chemistry



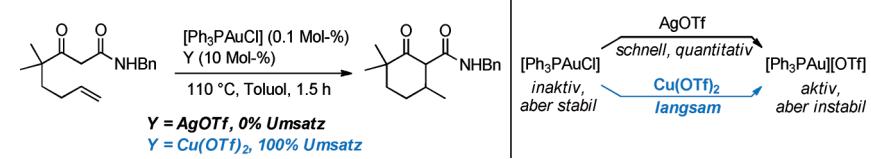
**Auf der Suche nach dem Ursprung:** Die UV-Bestrahlung eines Systems, das durch Zusatz von Kupfer(I)-cyanid zu einer wässrigen Lösung von Glycolnitril,

Natriumphosphat und Schwefelwasserstoff gebildet wurde, erzeugte Aldehyd-Vorstufen der Bausteine der RNA und von Proteinen.

## Goldkatalyse

A. Guérinot, W. Fang, M. Sircoglou,  
C. Bour, S. Bezzanine-Lafollée,\*  
V. Gandon\* ————— 5960–5964

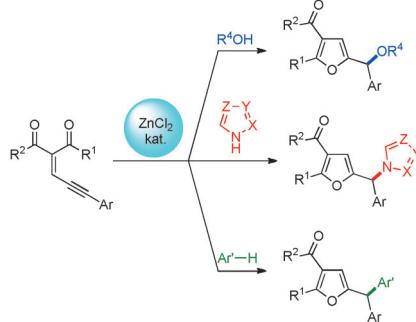
Copper Salts as Additives in Gold(I)-Catalyzed Reactions



**Statt Silber:** Cu<sup>I</sup>- und Cu<sup>II</sup>-Salze können Ag-Additive bei Au<sup>I</sup>-katalysierten Reaktionen ersetzen. Reaktivitätsstudien und NMR-Experimenten zufolge bildet sich durch Anionenmetathese von CuY<sub>n</sub> (Y = OTf, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>) mit [R<sub>3</sub>PAuCl] das

Produkt [R<sub>3</sub>PAu]Y. Der Prozess ist langsam, weshalb kein schneller Zerfall der aktiven Spezies erfolgt; dies ermöglicht Reaktionen im Großmaßstab, selbst bei hohen Temperaturen und bei niedriger Konzentration des Goldkomplexes.

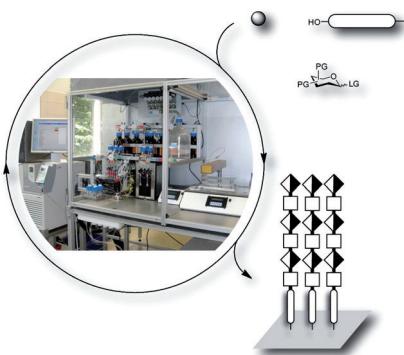
**Wertschöpfung mit Zink:** Eine  $ZnCl_2$ -katalysierte Sequenz bestehend aus Cyclisierung und anschließender C–O-, C–N- oder C–C-Bindungsbildung bietet Zugang zu wertvollen Furfurylethern (mit Alkoholen) und unsymmetrisch substituierten Triarylmethanderivaten (mit Azolen oder Arenen).



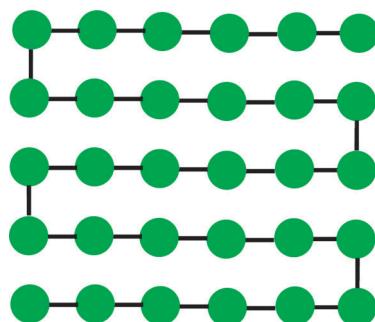
## Zink-Katalyse

J. González, J. González, C. Pérez-Calleja, L. A. López,\* R. Vicente\* — **5965 – 5969**

Zinc-Catalyzed Synthesis of Functionalized Furans and Triarylmethanes from Enynones and Alcohols or Azoles: Dual X–H Bond Activation by Zinc



**Glycosaminoglycane (GAGs)** sind wichtige sulfatierte Kohlenhydrate der extrazellulären Matrix. Die Synthese von GAGs ist schwierig und die Einführung definierter Sulfatierungsmuster eine große Herausforderung. Die automatisierte Synthese von Chondroitinhexasacchariden an der Festphase gelang nun unter der Verwendung eines lichtlabilen Linkers, der effizient in einem Durchflussphotoreaktor abgespalten werden kann.

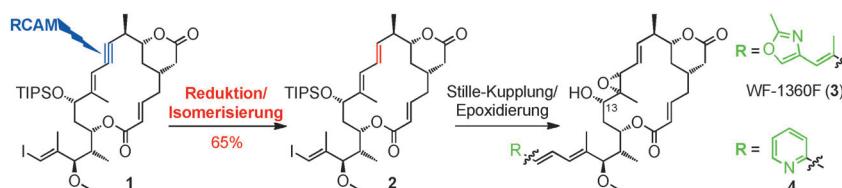


Das derzeit längste chemisch synthetisierte Kohlenhydrat (30 Bausteine) wurde durch automatisierte Kohlenhydratsynthese hergestellt. Kern des Verfahrens war die Anwendung einer Catch-Release-Technik, bei der das Saccharid mit einer Markierung versehen wird, mit der es zur späteren Abtrennung an magnetische Partikel gebunden werden kann.

## Kohlenhydratsynthese (1)

S. Eller, M. Collot, J. Yin, H. S. Hahm, P. H. Seeberger\* — **5970 – 5973**

Automatisierte Festphasensynthese von Chondroitinsulfatglycosaminoglycanen



## Kohlenhydratsynthese (2)

O. Calin, S. Eller, P. H. Seeberger\* — **5974 – 5977**

Automatisierte Polysaccharidsynthese: Herstellung eines Mannosyltriakontamers (30-mer)



**Die Kernelemente** einer Totalsynthese des antimitotischen Naturstoffs WF-1360F sind der Aufbau des Makrocyclus durch Alkin-Ringschlussmetathese (RCAM) und die folgende Umwandlung der entstandenen Dreifach- in eine *E*-konfigurierte

Doppelbindung. Wie die Synthese von **4** zeigt, kann das makrocyclische Vinyliodid **2** als gemeinsame Vorstufe für die Synthese seitenkettenmodifizierter Rhizoxin-Analoga fungieren (siehe Schema; TIPS = Triisopropylsilyl).

## Totalsynthese

C. M. Neuhaus, M. Liniger, M. Stieger, K.-H. Altmann\* — **5978 – 5983**

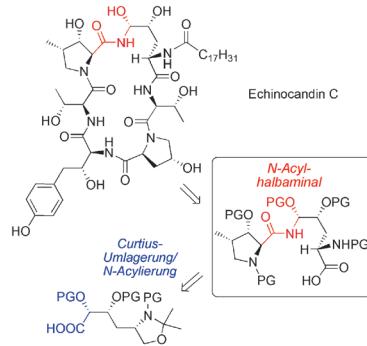
Totalsynthese des Tubulinhemmers WF-1360F über eine durch Ringschluss-Alkinmetathese vermittelte Makrocyclisierung



Naturstoffsynthese

F. Messik, M. Oberthür\* — 5984–5988

Totalsynthese des antifungalen Wirkstoffs Echinocandin C



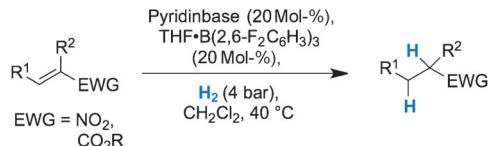
**Verlässlich stabil:** Ein Dipeptid-Baustein mit vollständig aufgebautem N-Acylhalbaminol erwies sich als nützlicher Vorläufer für Echinocandin C, einem typischen Vertreter der antimykotisch aktiven Echinocandin-Wirkstoffe. Diese Totalsynthese eines Echinocandins mit N-Acylhalbaminol ist direkt und hoch konvergent, wodurch die einfache Synthese neuer Derivate möglich wird. PG = Schutzgruppe.

Frustrierte Lewis-Paare

L. Greb, C.-G. Daniliuc, K. Bergander,  
J. Paradies\* — 5989–5992

Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen bei frustrierten Lewis-Paaren: Hydrierung von Nitroolefinen und Acrylaten

**Schwache Lewis-Säure für hohe Nukleophilie:** Das von  $B(2,6-F_2C_6H_3)_3$  abgeleitete Hydridoborat zeigt starken Hydridcharakter. Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie belegen ein H-Brücken gebundenes Aggregat. Neue frustrierte



Lewis-Paare wurden in der metallfreien Hydrierung von Nitroolefinen und Acrylaten eingesetzt (EWG = elektronenziehende Gruppe). Die verringerte Lewis-Acidität verleiht dem Boran erhöhte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen.

DOI: 10.1002/ange.201303631

# 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 Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

In einem ungewöhnlich langen Aufsatz beschreibt Ferdinand Henrich (Erlangen) neueste Arbeiten auf dem Gebiet der Radioaktivität 1911/12, die damals in der Pionierphase steckte: Marie Curie hatte ihren zweiten Nobelpreis erhalten (für die Entdeckung des Radiums und Poloniums), die Einheit der Radioaktivität (Zerfälle pro Sekunde, SI: Becquerel) wurde aufgrund der Aktivität von Radium definiert und nach ihr benannt. Weitere Beiträge u.a. von Rutherford, Geiger, Hahn, Meitner und Gray werden diskutiert: Wilson beschrieb die Nebelkammer; von Strutt stammt ein Verfahren zur Altersbestimmung von uranhaltigen Mineralien. Über Nutzen und Risiken der Radioaktivität scheint man sich damals noch keine Gedanken gemacht zu haben.

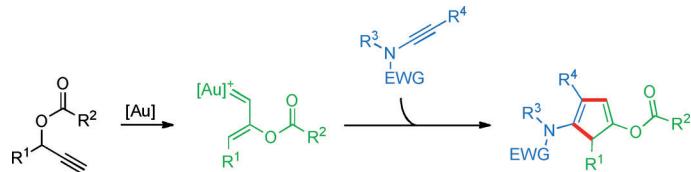
[Lesen Sie mehr in Heft 41/1913](#)

**H**einrich Franck fasste für den Berliner Ortsverein den Stand der Forschung in der Reduktions- und Oxidationskatalyse zusammen. Breiten Raum nehmen die Ammoniaksynthese von Haber et al. und die Hydrierungen von Doppelbindungen in organischen Verbindungen ein. Die Arbeiten von Willstätter, Paal, Wallach, Sabatier und anderen – Oxidationen durch Osmiumtetroxid (K. A. Hoffmann) – werden nur ganz kurz erwähnt. Franck (1888–1961) erhielt später Positionen in Hochschule und Industrie, 1937 wurde ihm eine Professur an der TH Berlin aberkannt, weil er SPD-Mitglied

und mit einer Jüdin verheiratet war. Nach dem Krieg war er zunächst wieder an der TU Berlin tätig, trat 1946 in die SED ein und ging 1949 an die Humboldt-Universität; später fungierte er in der DDR als Technikkammer-Präsident und Volkskammerabgeordneter.

In der Rubrik „Bücherbesprechungen“ wird ausführlich die 3. Auflage von „Mercks Reagenzienverzeichnis“ vorgestellt. Damals umfasste das Werk rund 5000 Reaktionen und Reagenzien; 2013 erscheint die 15. Auflage des „Merck Index“ zeitgemäß auch auf CD und als Datenbank im Internet mit 18000 Verbindungen bei der Royal Society of Chemistry.

[Lesen Sie mehr in Heft 43/1913](#)



**Inamid trifft Gold-Carbenoid:** Hoch elektrophile, durch 1,2-Acyloxyverschiebung aus Propargylestern zugängliche Gold-Carbenoide können neue Reaktionspfade der Inamid-Gold-Chemie zugänglich machen.

Auf diese Weise wurden hochfunktionalisierte Cyclopentadienderivate erhalten (siehe Schema; EWG = elektronenziehende Gruppe).

## Gold-Carbenoide

E. Rettenmeier, A. M. Schuster,  
M. Rudolph, F. Rominger, C. A. Gade,  
A. S. K. Hashmi\* **5993 – 5997**



Gold-Katalyse: hochfunktionalisierte Cyclopentadienderivate durch intermolekulare Cyclisierung von Inamiden und Propargylcarboxylaten



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).



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



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

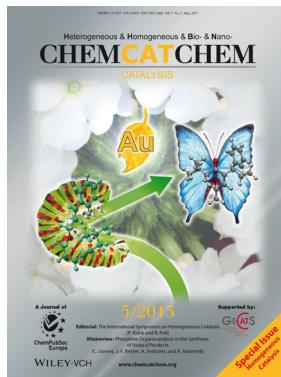


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

## Weitere Informationen zu:



[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



[www.chemcatchem.org](http://www.chemcatchem.org)



[www.chempluschem.org](http://www.chempluschem.org)

**ChemViews**  
Magazine of ChemPubSoc Europe



[www.ChemViews.org](http://www.ChemViews.org)  
New online magazine of ChemPubSoc Europe and Wiley-VCH

Associated with ChemistryViews

[www.chemviews.org](http://www.chemviews.org)

## Angewandte Berichtigung



Indium-Catalyzed Cycloisomerizations of Cyclopropene-3,3-Dicarbonyl Compounds: Efficient Access to Benzo-Fused Heteroaromatics and Heterobiaryls

L. H. Phun, J. Aponte-Guzman,  
S. France\* **3252–3256**

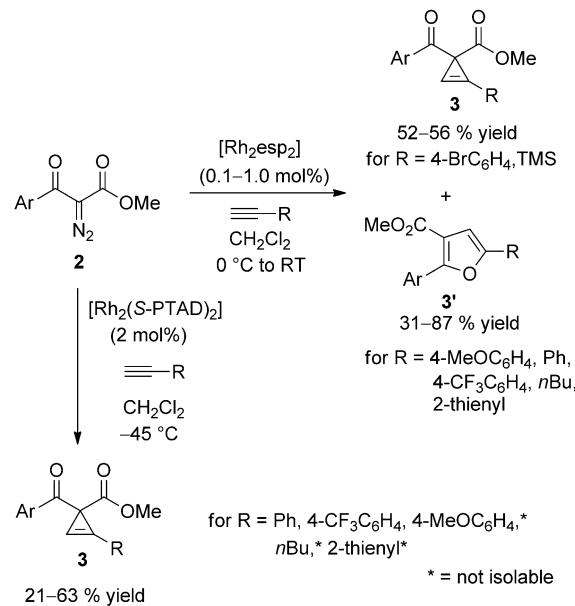
*Angew. Chem.* **2012**, *124*

DOI: 10.1002/ange.201107717

2D-NMR-spektroskopische Studien brachten die Autoren dieser Zuschrift zu der Erkenntnis, dass die ursprüngliche Strukturzuweisung einiger Cyclopropene inkorrekt war; bei den Verbindungen **3a**, **3b** und **3d–3m** handelt es sich statt dessen um Furanderivate. Unter den für die Cyclopropenierung beschriebenen Bedingungen (mit  $[\text{Rh}_2\text{esp}_2]$ ) wird, in Abhängigkeit vom Alkinsubstituenten, entweder das Furan oder das Cyclopropen erhalten: Mit  $\text{R} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ , Ph,  $4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , *n*Bu und 2-Thienyl werden die Furane **3'** in 32–87% Ausbeute gebildet, mit  $\text{R} = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$  und TMS entstehen dagegen die Cyclopropene **3a** bzw. **3n** in 56 und 52% Ausbeute (siehe Schema 2). Werden die Cyclopropenierungen mit  $[\text{Rh}_2(\text{Oct})_4]$  oder  $[\text{Rh}_2(\text{S-PTAD})_4]$  bei  $-45^\circ\text{C}$  ausgeführt, so ist in allen Fällen die Cyclopropen-Bildung bevorzugt. Cyclopropene mit elektronenschiebenden Gruppen ( $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ , *n*Bu,  $\text{CH}_2\text{TMS}$  und 2-Thienyl) können zwar nicht blitzchromatographisch isoliert werden, sie lassen sich aber für weitere Umsetzungen *in situ* erzeugen.

Die Furanderivate wandeln sich durch eine  $\text{In}(\text{OTf})_3$ -katalysierte Ringöffnung über zwitterionische Intermediate in die beobachteten benzanellierten Produkte um. Wie in der Zuschrift beschrieben, ergeben auch die Cyclopropene diese benzanellierten Produkte (siehe Tabelle 1).

Die Autoren entschuldigen sich für diesen Fehler.



**Tabelle 1:**  $\text{In}(\text{OTf})_3$ -catalyzed cyclopropene cycloisomerizations.<sup>[a]</sup>

Entry	3	4	t [h]	Yield [%]
1			12	15(86) <sup>[d]</sup>
2			8	63(86) <sup>[d]</sup>
3			12	86
4		—	24	— <sup>[e]</sup>
5		—	24	— <sup>[e]</sup>
6			7.5	29(68) <sup>[d]</sup>
7			7	25(83) <sup>[d]</sup>

[a] Reactions run with cyclopropene (1 equiv) and  $\text{In}(\text{OTf})_3$  (5 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at  $25^\circ\text{C}$ . [b] Yields of product isolated after column chromatography. [c] Not isolated and used crude due to instability. [d] Values in parentheses represent the yields obtained when the furan **3'** was employed under the reaction conditions. [e] No reaction after 24 h.