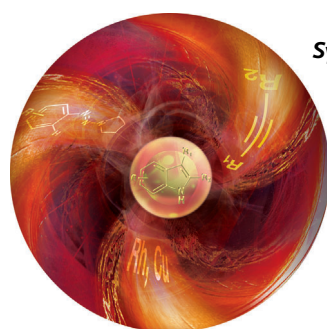
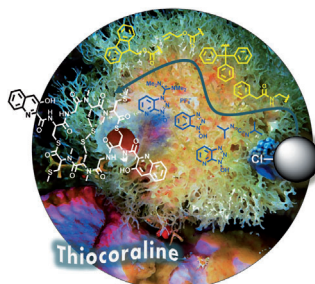


... beschreiben H.-S. Park et al. in ihrer Zuschrift S. 5883 ff. Eine allgemeine Strategie für den Aufbau rekombinanter Histone mit ortsspezifischer Serinphosphorylierung wurde entwickelt, die auf der Modifizierung einer Phosphoseryl-tRNA-Synthetase (SepRS) und des Elongationsfaktors Tu (EF-Tu) beruht.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

Naturstoffe

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

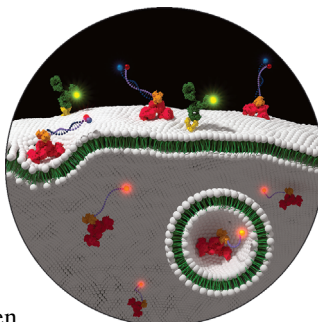


Synthesemethoden

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

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

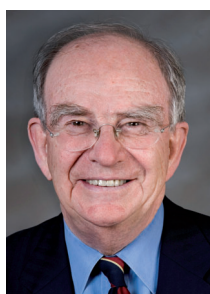
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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.



„... 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

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

Service

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 Bronzemedailles
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

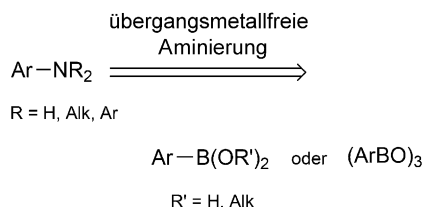
rezensiert von K. Möckel _____ 5792

Highlights

Syntheseverfahren

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

Übergangsmetallfreie Aminierung von Arylboronsäuren und deren Derivaten



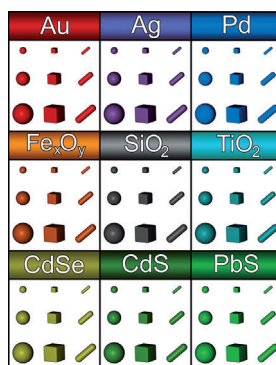
Freiräume: In letzter Zeit wurden Fortschritte bei der übergangsmetallfreien direkten Aminierung von Arylboronsäuren und deren Derivaten beschrieben (siehe Schema). Diese Reaktionen basieren auf der Verwendung von Hydroxylamin- oder Azidderivaten und bieten ein großes Potenzial für weitere Anwendungen.

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.

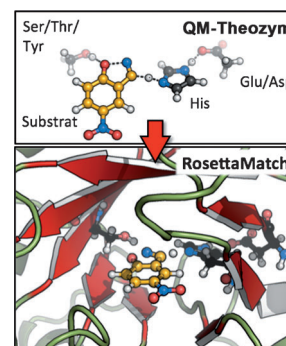
Aufsätze

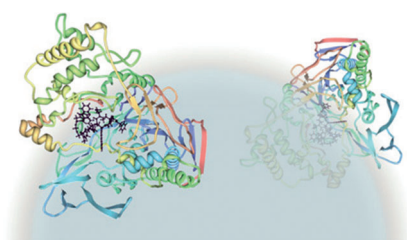
Enzymdesign

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.





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

Zuschriften

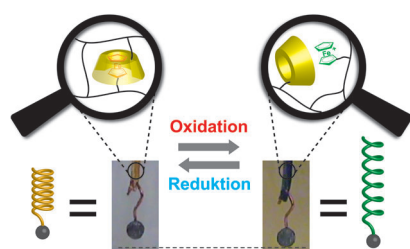
Naturstoffe

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

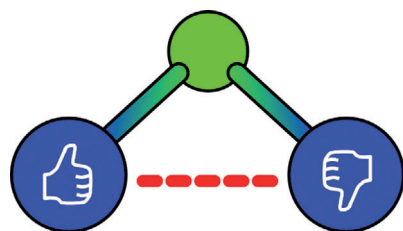


Ein supramolekulares Hydrogel entsteht aus einem wasserlöslichen Polymer, das über Wirt-Gast-Einschlusskomplexe zwischen Cyclodextrin und Ferrocen vernetzt ist. Die Dissoziation und Neubildung von Einschlusskomplexen durch Redoxstimuli führte zur makroskaligen Ausdehnung und Kontraktion des Hydrogels.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

Redoxresponsive Aktuatoren

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

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

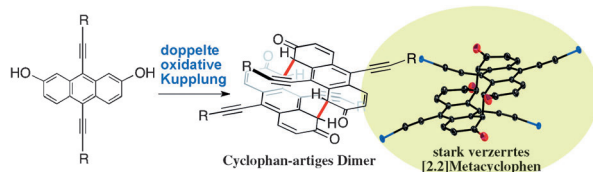


Der Biradikal-Charakter β (mit 1 für ein ideales Biradikal) wird aus Multireferenz-Konfigurationswechselwirkung(MRCI)-Wellenfunktionen bestimmt. Für die dreiatomigen Ionen der Reihe FX_2^+ ($X = O, S, Se, Te, Po$) ergeben sich mit 0.76–0.92 die höchsten β -Werte unter den homologen 18-Valenzelektronen-Molekülen, 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 π -Extended [2.2]Metacyclophanes by Intermolecular Double Oxidative Coupling



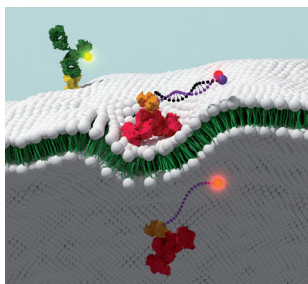
Sauer macht lustig – Angewandte schlau



www.angewandte.de

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

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



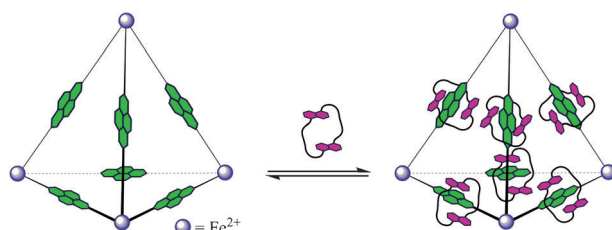
Internalisierungssensor

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

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



Rücktitelbild



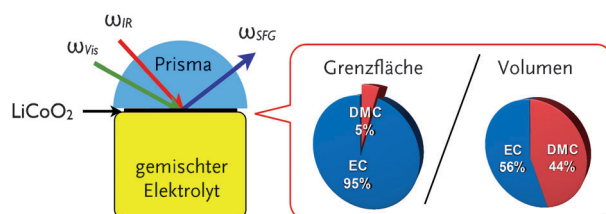
Sechs auf einen Streich: Eine dynamische kombinatorische Bibliothek polycatenierter Tetraeder resultierte aus der Komplexbildung zwischen einem dynamischen tetraedrischen Fe₄L₆-Käfig, aufgebaut aus Liganden mit elektronenarmem Naph-

thalindiimidkern, und einem elektronenreichen aromatischen Kronenether, 1,5-Dinaphtho[38]kronen-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



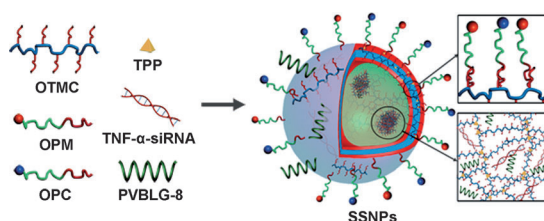
Die Adsorptionsstrukturen von Lösungsmitteln auf einer LiCoO₂-Oberfläche im Kontakt mit Carbonatesterlösungen wurden durch In-situ-SFG-Spektroskopie (sum frequency generation) charakteri-

siert. Das cyclische Ethylencarbonat (EC) wird bevorzugt gegenüber linearen Carbonaten wie Dimethylcarbonat (DMC) an die LiCoO₂-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 entworfener Komponenten vermitteln die effiziente intestinale siRNA-Absorption und induzieren die Stummschaltung

von TNF- α in Makrophagen. Eine einzelne SSNP-Gabe an Mäuse unterdrückte die systemische TNF- α -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- α siRNA against Systemic Inflammation

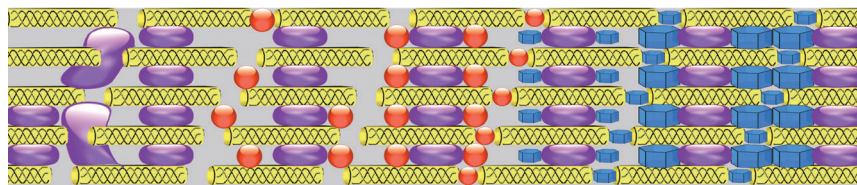


Biomineralsation

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 Biomineralsation von Kollagen sickerten Kieselsäurevorstufen (lila) in die Kollagenfaser (gelb) und kondensierten zu amorphem SiO_2 .

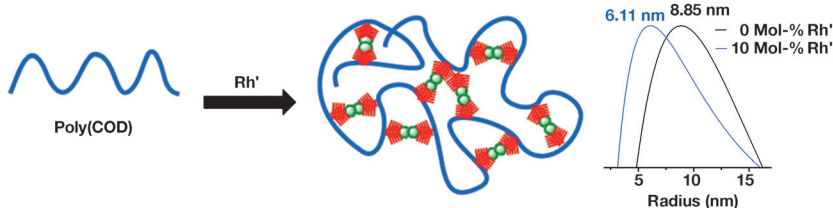
Amorphe Calciumphosphatvorstufen (rot) füllten anschließend die intrafibrillären Räume des silicifizierten Kollagens, um dort zu Apatit-Kristalliten (blau) zu reifen.

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 $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ ergab wohldefinierte π -gebundene Hybridpolymere, deren Größe vom Rhodiumgehalt abhängig war (siehe Bild).

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

Innentitelbild

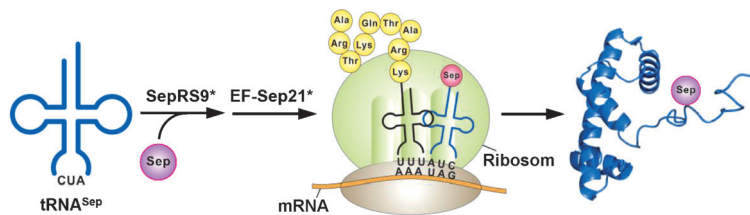


Proteinmodifikationen

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



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.

Titelbild

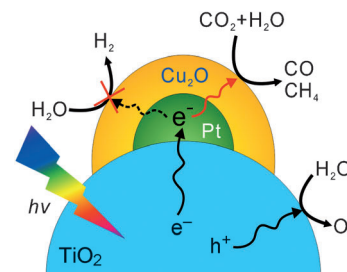
Heterogene Katalyse

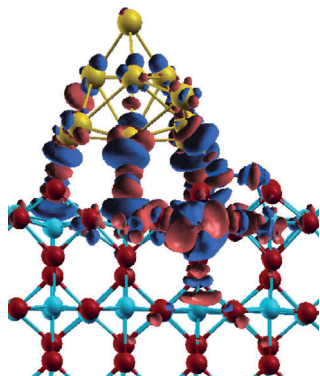
Q. Zhai, S. Xie, W. Fan, Q. Zhang,*
Y. Wang, W. Deng, Y. Wang* — 5888–5891



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

Binäre Cokatalysatoren aus Pt und Cu_2O mit einer Kern-Schale-Struktur verstärken die photokatalytische Reduktion von CO_2 mit H_2O zu CH_4 und CO . Auf der Cu_2O -Schale findet die bevorzugte Aktivierung und Umwandlung von CO_2 statt, während der Pt-Kern die photogenerierten Elektronen aus dem TiO_2 -Material zieht. Die abgeschiedene Cu_2O -Schale auf den Pt-Nanopartikeln unterdrückt die Reduktion von H_2O zu H_2 (siehe Bild).



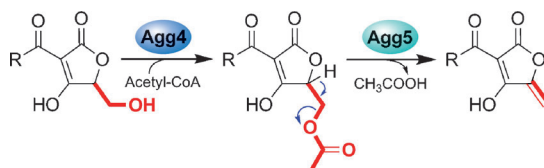


Goldkatalyse: Experimentell und theoretisch wurde bestätigt, dass die Grenzflächenatome eines Au/TiO₂-Katalysators sowohl hoch reaktiv als auch hoch selektiv in der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd mit O₂ bei niedrigen Temperaturen sind. Der mikroskopische Mechanismus dieser komplexen Reaktion wurde im Detail auf molekularer Ebene aufgeklärt (siehe Darstellung eines Goldclusters auf einer TiO₂-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/TiO₂ 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.

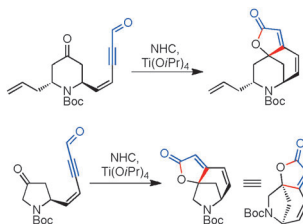
Tetronat-Antibiotika

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



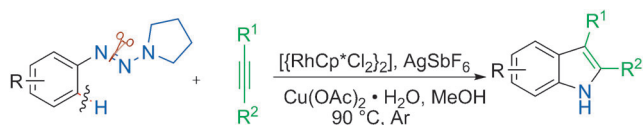
Alles fügt sich zusammen: Die meisten der bisherigen Synthesen der Securinega-Alkaloide erforderten längere Sequenzen zum Aufbau der verbrückenden Butenolid-Domäne. Ein neuartiger Ansatz wird nun beschrieben, der mithilfe von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) und Lewis-Säuren die gesamte Domäne in einem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



Kooperative Katalyse

A. M. ElSohly, D. A. Wespe, T. J. Poore, S. A. Snyder* _____ 5901 – 5906

An Efficient Approach to the Securinega Alkaloids Empowered by Cooperative N-Heterocyclic Carbene/Lewis Acid Catalysis



Ungeschützte Indole werden mithilfe der im Titel genannten Methode hergestellt, wobei verschiedene Alkine verwendet werden können. Aryl-Alkyl- und Alkyl-Alkyl-disubstituierte Acetylene führten 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

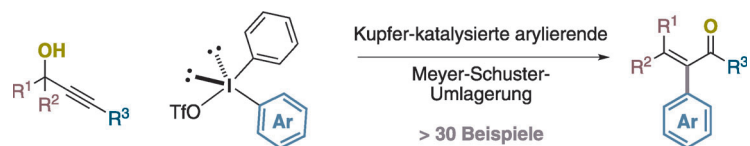


Innen-Rücktitelbild



Kupferkatalyse

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



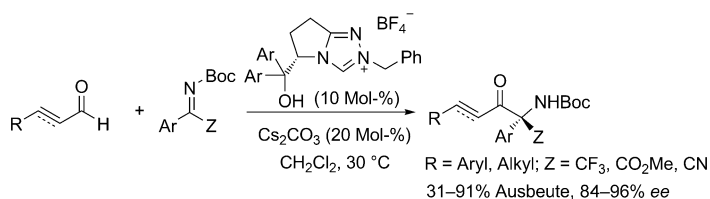
Copper-Catalyzed Arylative Meyer–Schuster Rearrangement of Propargylic Alcohols to Complex Enones Using Diaryliodonium Salts

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

Propargylalkoholen und Diaryliodonium-salzen 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).

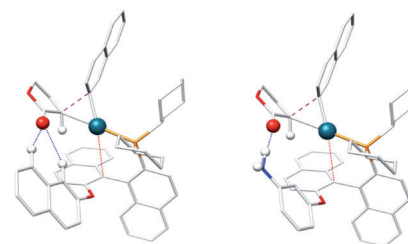
Kreuzkupplungen

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 Stereozentrums zu steuern. Ein ähnlicher Palladiumkatalysator (rechts) nutzt für die Stereoselektion konventionelle NH...O-Brücken.

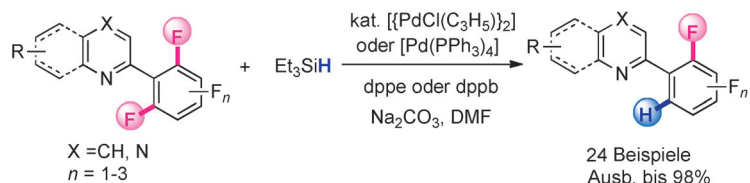


Katalytische C-F-Aktivierung

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

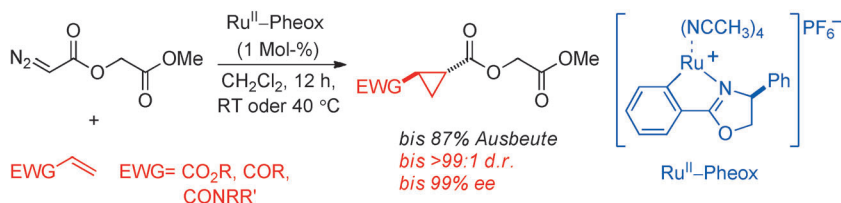


Palladium-Catalyzed *Ortho*-Selective C–F Activation of Polyfluoroarenes with Triethylsilane: A Facile Access to Partially Fluorinated Aromatics



PdF: Ein einfaches Katalysatorsystem und der breite Substratbereich sind das Geheimnis eines nützlichen und effizienten Zugangs zu partiell fluorierten Arenen

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



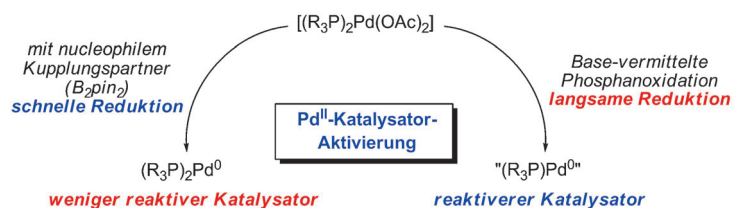
Spannende Dreiecke: Die Titelreaktion liefert Bicarbonylcyclopropane, aus denen mit hohen Ausbeuten und Stereoselektivitäten nützliche Intermediate zugänglich sind. Das System wurde außerdem für die

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

Cyclopropanierungen

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

Highly Stereoselective Cyclopropanation of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds with Methyl (Diazoacetoxy)acetate Catalyzed by a Chiral Ruthenium(II) Complex



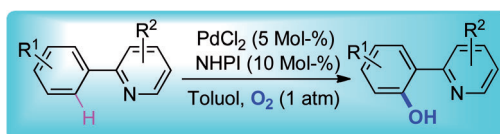
Am Scheideweg: Der Aktivierungsmechanismus von Pd^{II} -Katalysatoren zur Bildung der aktiven $\{\text{L}_n\text{Pd}^0\}$ -Spezies aus einer luftstabilen Pd^{II} -Vorstufe wurde unter den Standardbedingungen der Miyaura-Bory-

lierung untersucht. Zwei Wege der Katalysatoraktivierung existieren unter diesen Bedingungen, die zu strukturell und chemisch verschiedenen $\{\text{L}_n\text{Pd}^0\}$ -Komplexen führen (siehe Schema).

Katalysatoraktivierung

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

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



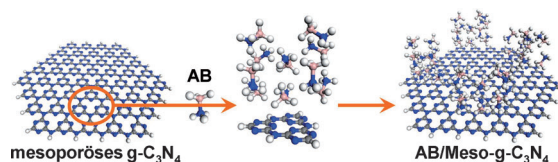
Sanfte „Verbrennung“: Die Titelreaktion gelingt durch eine Kombination aus Übergangsmetallkatalysierter C-H-Aktivierung und einem NHPI-initiierten Radikalprozess. Die neutralen Bedingungen und

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_2 and N-Hydroxyphthalimide Co-catalyzed $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ Hydroxylation by Dioxygen Activation



ABgespeichert: Mesoporöses graphitisches Kohlenstoffnitrid (MGCN; $\text{g-C}_3\text{N}_4$) kann dank seiner zugänglichen Nanoporen und basischen Eigenschaften als Träger für Amminboran (AB) fungieren. Die hohe Aufnahme gleichförmig verteilt

ter AB-Nanopartikel in das MGCN ermöglicht eine stark verbesserte H_2 -Produktion aus AB sowie einfache Regenerationszyklen durch einen Hydrazinhydrierungsprozess, selbst bei Raumtemperatur.

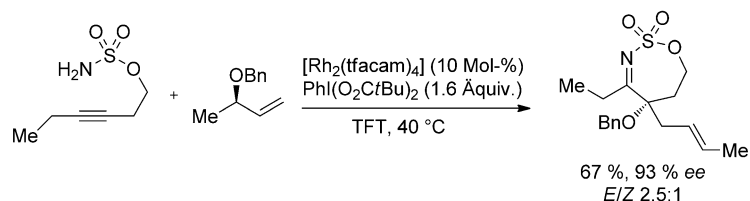
Wasserstoffspeicherung

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 α -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

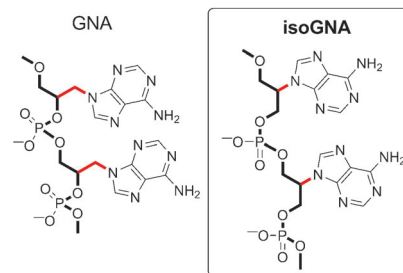
werden. Als Produkte entstehen dabei α -Oxyimine mit neuen C=N-, C-O- und C-C-Bindungen (siehe Schema; tfacam = Tri-fluoracetamid).

Modifizierte Nukleinsäuren

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

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

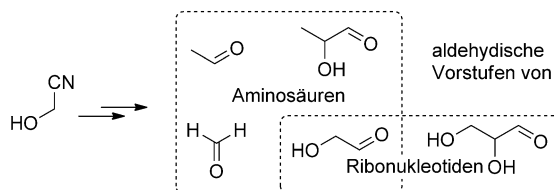
Kenne dein Limit! IsoGNA (ein Strukturisomer von GNA) erweist sich im Gegensatz zu GNA als hoch restriktiv in seiner Fähigkeit zur Basenpaarung mit sich selbst und anderen Nukleinsäuren. Während homogene Sequenzen (z. B. isoGNA₁₆) Doppelstränge bilden, zeigen heterogene Sequenzen keine Basenpaarung. 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

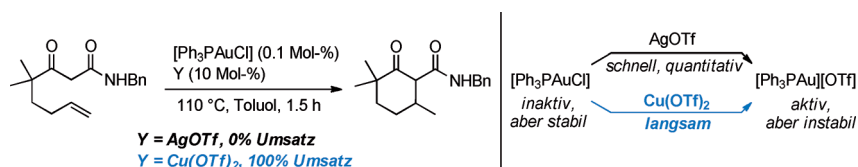


Auf der Suche nach dem Ursprung: Die UV-Bestrahlung eines Systems, das durch Zusatz von Kupfer(I)-cyanid zu einer wässrigen Lösung von Glycolnitril,

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. Bezenine-Lafollée,*
V. Gandon* _____ 5960 – 5964

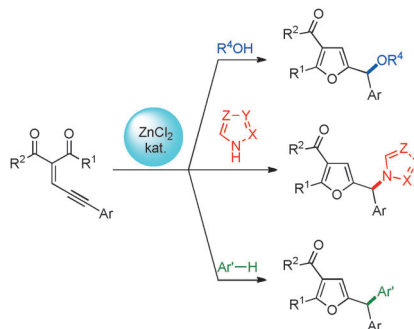


Copper Salts as Additives in Gold(I)-
Catalyzed Reactions

Statt Silber: Cu^I- und Cu^{II}-Salze können Ag-Additive bei Au^I-katalysierten Reaktionen ersetzen. Reaktivitätsstudien und NMR-Experimenten zufolge bildet sich durch Anionenmetathese von CuY_n (Y = OTf, BF₄, PF₆, SbF₆) mit [R₃PAuCl] das

Produkt [R₃PAu]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.

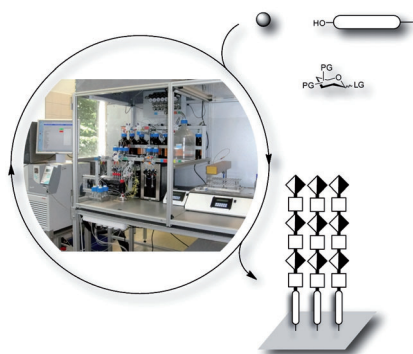
Wertschöpfung mit Zink: Eine $ZnCl_2$ -katalysierte Sequenz bestehend aus Cyclisierung und anschließender C-O-, C-N- oder C-C-Bindungsbildung bietet Zugang zu wertvollen Furfurylethern (mit Alkoholen) und unsymmetrisch substituierten Triarylmethanderivaten (mit Azolen oder Arenen).



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

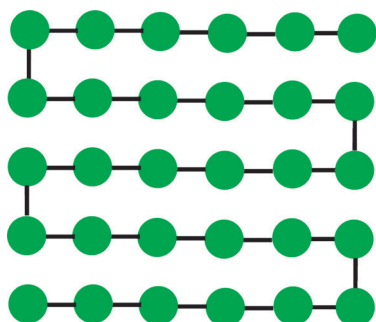


Glycosaminoglycane (GAGs) sind wichtige sulfatierte Kohlenhydrate der extrazellulären Matrix. Die Synthese von GAGs ist schwierig und die Einführung definierter Sulfatierungsmuster eine große Herausforderung. Die automatisierte Synthese von Chondroitinhexasacchariden an der Festphase gelang nun unter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

Kohlenhydratsynthese (1)

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

Automatisierte Festphasensynthese von Chondroitinsulfatglycosaminoglycanen

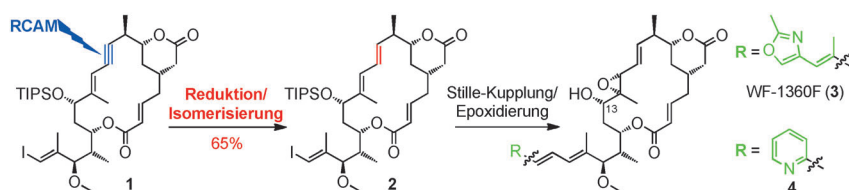


Das derzeit längste **chemisch synthetisierte Kohlenhydrat** (30 Bausteine) wurde durch automatisierte Kohlenhydratsynthese hergestellt. Kern des Verfahrens war die Anwendung einer Catch-Release-Technik, bei der das Saccharid mit einer Markierung versehen wird, mit der es zur späteren Abtrennung an magnetische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

Kohlenhydratsynthese (2)

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

Automatisierte Polysaccharidsynthese: Herstellung eines Mannosyltriantomers (30-mer)



Die Kernelemente einer Totalsynthese des antimotischen 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 Vinylidiod **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

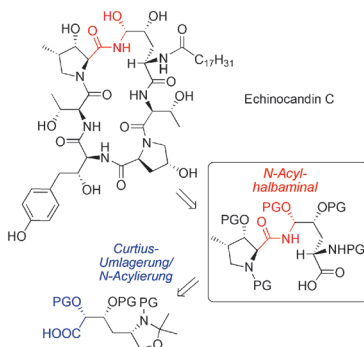
Totalsynthese des Tubulinhemmers WF-1360F über eine durch Ringschluss-Alkinmetathese vermittelte Makrocyclisierung

Naturstoffsynthese

F. Messik, M. Oberthür* — 5984–5988



Totalsynthese des antifungalen Wirkstoffs Echinocandin C



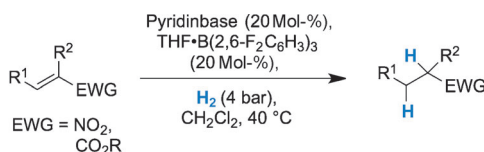
Verlässlich stabil: Ein Dipeptid-Baustein mit vollständig aufgebaumtem *N*-Acylhalbaminal erwies sich als nützlicher Vorläufer für Echinocandin C, einem typischen Vertreter der antimykotisch aktiven Echinocandin-Wirkstoffe. Diese Totalsynthese eines Echinocandins mit *N*-Acylhalbaminal ist direkt und 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-F₂C₆H₃)₃ abgeleitete Hydridborat 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 Kurzurückblicke, 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

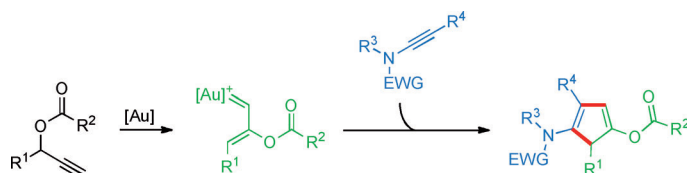
Heinrich Franck fasste für den Berliner Ortsverein den Stand der Forschung in der Reduktions- und Oxidationskatalyse zusammen. Breiten Raum nehmen die Ammoniaksynthese von Haber et al. und die Hydrierungen von Doppelbindungen in organischen Verbindungen ein. Die Arbeiten von Willstätter, Paal, Wallach, 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

Gold-Carbeneide



E. Rettenmeier, A. M. Schuster,
M. Rudolph, F. Rominger, C. A. Gade,
A. S. K. Hashmi* [_____](#) 5993 – 5997

Inamid trifft Gold-Carbeneid: Hoch elektrophile, durch 1,2-Acyloxyverschiebung aus Propargylestern zugängliche Gold-Carbeneide können neue Reaktionspfade der Inamid-Gold-Chemie zugänglich

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

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



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

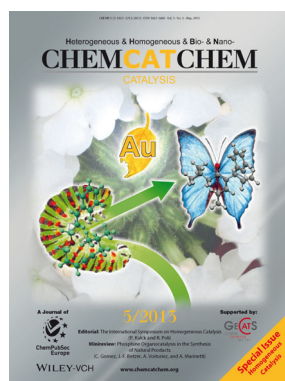


Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).

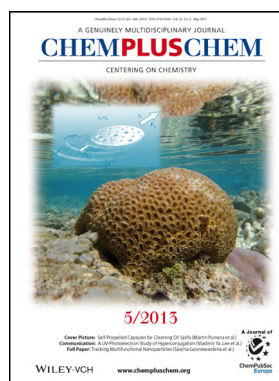
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org

Angewandte Berichterstattung



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

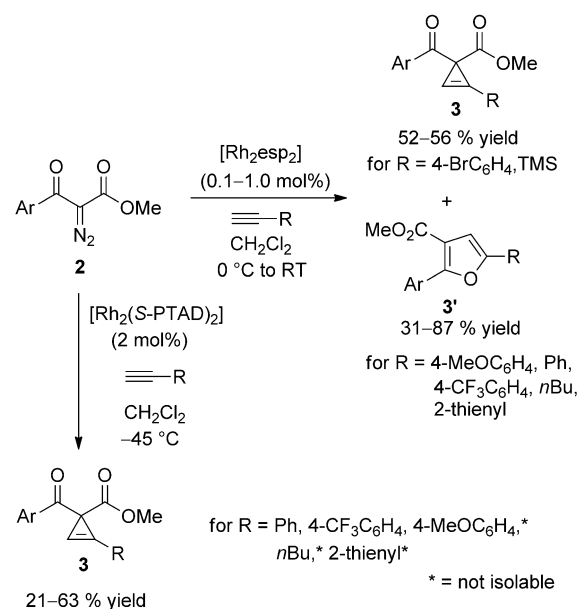
Angew. Chem. 2012, 124

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 Alkylsubstituenten, 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°C ausgeführt, so ist in allen Fällen die Cyclopropen-Bildung bevorzugt. Cyclopropene mit elektronenschiebenden Gruppen ($4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, *n*Bu, CH_2TMS 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.



Scheme 2. Rhodium(II)-catalyzed cyclopropenation.

Tabelle 1: $\text{In}(\text{OTf})_3$ -catalyzed cyclopropene cycloisomerizations.^[a]

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

[a] Reactions run with cyclopropene (1 equiv) and $\text{In}(\text{OTf})_3$ (5 mol%) in CH_2Cl_2 at 25°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.