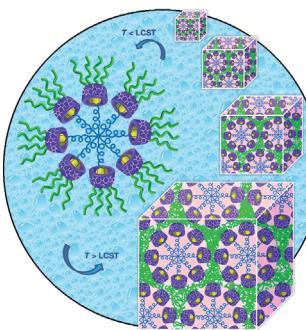


... die R. Kempe und S. Michlik in ihrer Zuschrift auf S. 6450 ff. beschreiben, werden Alkohole und 1,3-Aminoalkohole unter Iridium-Katalyse desoxygeniert und selektiv über C-N- und C-C-Kupplungen verknüpft. Pro gebildeten Pyridinring werden dabei drei Äquivalente Wasserstoff freigesetzt (siehe Reaktionsgleichung). Die Wahl von Holz und blühenden Zweigen als Hintergrund symbolisiert, dass die Ausgangsmaterialien aus nachhaltigen Ressourcen gewonnen werden können.

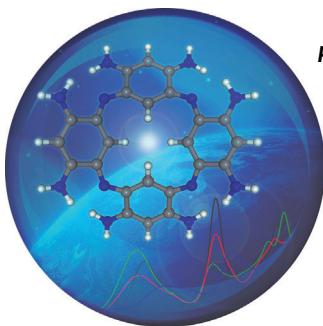
Supramolekulare Hydrogele

In ihrer Zuschrift auf S. 6300 ff. stellen J. Li et al. eine supramolekulare Stern-Stern-Architektur vor, die auf Temperaturänderungen hin reversibel zu einem 3D-Gerüst aggregiert. Das Ergebnis ist ein thermoresponsives Hydrogel.



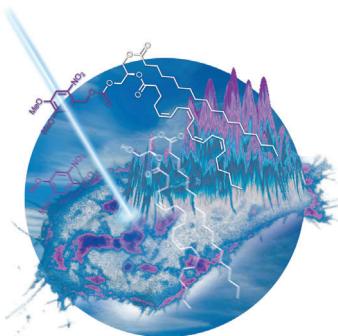
Porphyrinanaloga

Der ungewöhnliche bis-zwitterionische Charakter des isostrukturellen, isoelektronischen „pyrrolfreien“ Analogons von Porphyrin ist eines der Merkmale, die D. Jacquemin, O. Siri et al. in der Zuschrift auf S. 6370 ff. diskutieren.



Photoaktivierung

C. Schultz und Mitarbeiter demonstrieren in ihrer Zuschrift auf S. 6455 ff., dass eine regional beschränkte Photoaktivierung Proteinkinase C lokal aktiviert, während simultan der Calciumspiegel global ansteigt.



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 Kontinental-europa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter www.gdch.de oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im
App Store



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

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

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

6248 – 6251

Autoren-Profile



„Meine größte Motivation ist die Begeisterung bei einer Entdeckung.

Meine wissenschaftliche Lieblingsarbeit ist eine Entdeckung, die gar nicht geplant war...“

Dies und mehr von und über Peter J. Sadler finden Sie auf Seite 6252.

Peter J. Sadler 6252

Nachrichten



M. J. Rosseinsky



J.-Q. Yu



M. S. Sanford



A. Brik

Forschungsprofessur der Royal Society:
M. J. Rosseinsky 6253

Sackler-Preis:
J. Q. Yu und M. S. Sanford 6253

Tetrahedron-Preis für Nachwuchswissenschaftler:
A. Brik und M. S. Sanford 6253

Bücher

Introduction to Bioorganic Chemistry and Chemical Biology David Van Vranken, Gregory A. Weiss

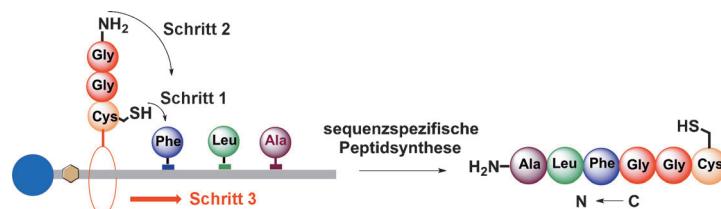
rezensiert von K. Schmitz 6254

Highlights

Molekulare Maschinen

J. Bertran-Vicente,
C. P. R. Hackenberger* — 6256–6258

Ein supramolekularer Peptidsynthesizer



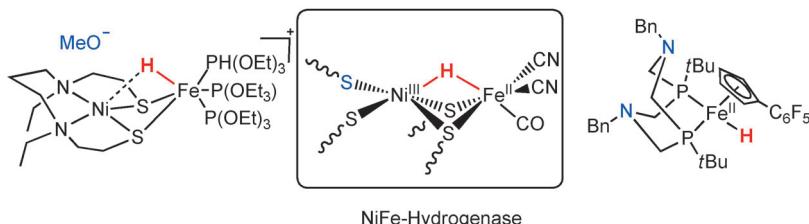
Zur Synthese bitte anstellen! In einer neuen Publikation präsentiert die Gruppe von Leigh einen Rotaxan-basierten Aufbau für die sequenzspezifische Synthese von kleinen Peptiden, der, einmal gestartet,

automatisch abläuft. Diese molekulare Maschine kombiniert Elemente der chemischen und biochemischen Peptidsynthese, die in diesem Highlight vorgestellt werden.

Hydrogenase-Mimetika

T. R. Simmons, V. Artero* — 6259–6261

Katalytische Wasserstoffoxidation: Beginn einer neuen Eisenzeit



Ein oder zwei Metalle? Neueste Ergebnisse in der Entwicklung von Hydrogenase-Mimetika führten zu NiFe- und Fe-basierten Komplexen (siehe Bild), die molekulares H₂ in Elektronen und Protonen aufspalten. Obwohl diese Verbindun-

gen von einem technischen Einsatz weit entfernt sind, verbessern sie unser Verständnis darüber, wie die Natur häufig vorkommende Metalle zur Verwirklichung komplexer Reaktionen nutzt.

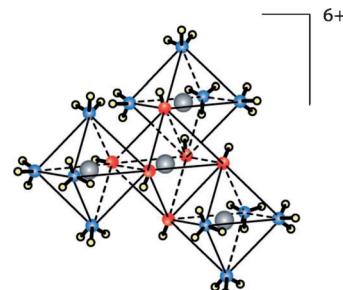
Essays

Chemiegeschichte

H. Werner* — 6262–6269

Alfred Werner: ein Wegbereiter der modernen anorganischen Chemie

Zahlreich sind die Würdigungen, die Alfred Werner anlässlich seiner Auszeichnung mit dem Nobelpreis für Chemie vor 100 Jahren als erster Schweizer Wissenschaftler erfuhr, und das nicht nur aus dem Kreis der Koordinationschemiker. In diesem Essay wird das wissenschaftliche Wirken von Werner anlässlich dieses Gedenktages zusammenfassend geschildert. Bild: grau Co, rot O, blau N, gelb H.



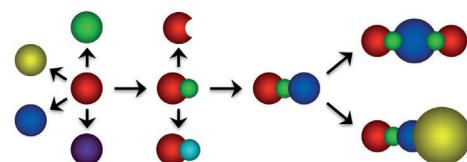
Aufsätze

Nanostrukturen

M. R. Buck, R. E. Schaak* — 6270–6297

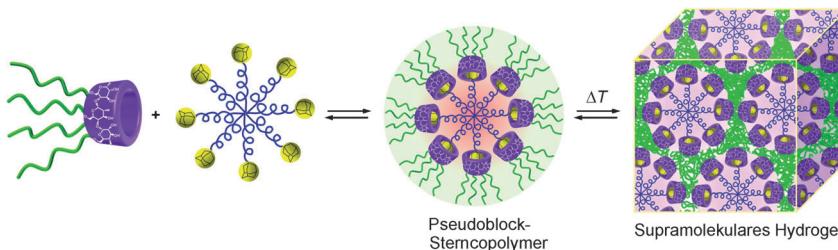
Neue Strategien zur Totalsynthese von anorganischen Nanostrukturen

Nanoskalige Totalsynthese: Ganz analog zur Totalsynthese von großen und komplexen molekularen Zielverbindungen lassen sich vielfältige Nanopartikel-Reak-



tionsbibliotheken in „Totalsynthesen“ zum gezielten Aufbau komplexer nanoskaliger Mehrkomponenten-Architekturen nutzen.

Zuschriften



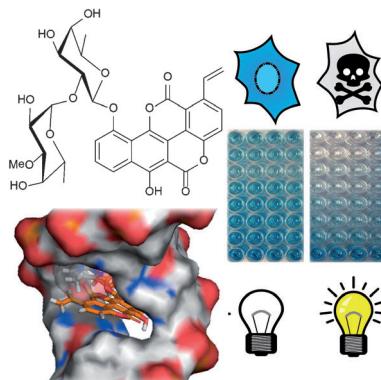
Stern mit Hirn: Eine neuartige supramolekulare Architektur wurde aus einem sternförmigen achtarmigen Polyethylen-glycol mit Adamantyl-Endgruppen und einem sternförmigen Poly(*N*-isopropyl-acrylamid) mit β -Cyclodextrin-Kern durch

Einschluskomplexierung erhalten. Die Stern-Stern-Supramoleküle bilden wiederum temperaturabhängig ein 3D-Gerüst, sodass ein thermoresponsives „intelligentes“ Hydrogel resultiert.

Frontispiz



Licht auf DNA-Intercalatoren: Mittels Molekülmödellierung wurde ein vinylsubstituiertes Derivat des Tumorthapeutikums Chartreusin entworfen und durch Mutasynthese hergestellt. Bestrahlung mit sichtbarem Licht verbesserte die antiproliferative Aktivität des Wirkstoffs durch kovalente Bindung an DNA und Induktion von Apoptose. Die Ergebnisse sind vielversprechend für eine verbesserte Chemotherapie, insbesondere für die selektive Tumorbehandlung mit Licht.



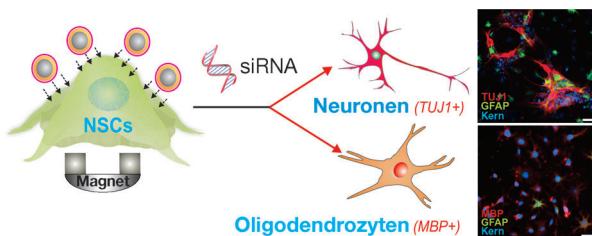
Tumorthapeutika

N. Ueberschaar, H.-M. Dahse,
T. Bretschneider,
C. Hertweck* **6305 – 6309**

Rational Design of an Apoptosis-Inducing Photoreactive DNA Intercalator



Innentitelbild



Spezialtransport! Das Titelsystem aus einem stark magnetischen Kern und einer dünnen einheitlichen Goldhülle wurde synthetisiert und für den magnetisch erleichterten Transport von genetischem

Material (siRNA oder Plasmid-DNA) in neurale Stammzellen (NSCs) genutzt, um so deren neurale Differenzierung raumzeitlich und biokompatibel zu steuern.

Nanopartikel für Stammzellen

B. Shah, P. T. Yin, S. Ghoshal,
K.-B. Lee* **6310 – 6315**

Multimodal Magnetic Core–Shell Nanoparticles for Effective Stem-Cell Differentiation and Imaging

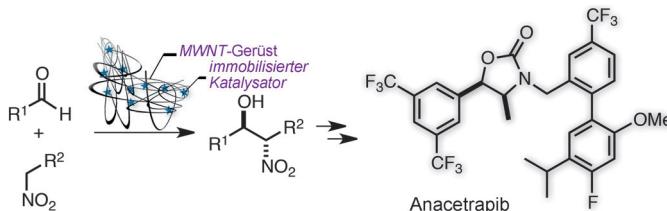


Beerenlese(n)



www.angewandte.de

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



Ein selbstassozierender Heterodimetallkatalysator – ein Nd/Na/Amidligand-System in einem Gerüst aus mehrwändigen Kohlenstoffnanoröhren (MWNTs) – übertrifft den freien Katalysator in *anti*-selektiven katalytischen asymmetrischen

Nitro-Aldolreaktionen. Der immobilisierte Katalysator konnte durch Filtration zurückgewonnen und wiederholt verwendet werden. Mit seiner Hilfe gelang eine kurze enantioselektive Synthese von Anacetrapib.

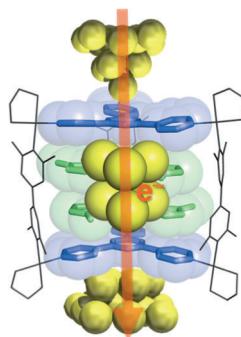
Asymmetrische heterogene Katalyse

T. Ogawa, N. Kumagai,*
M. Shibasaki* ————— 6316–6321

Self-Assembling Neodymium/Sodium Heterobimetallic Asymmetric Catalyst Confined in a Carbon Nanotube Network



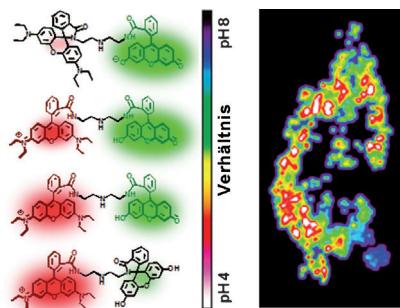
Ionenbrücke über Goldlücke: Der Elektronentransport in Gold-Nanolückenelektroden über diskrete Anordnungen von Goldionen in Koordinationskäfigen (siehe Bild) wurde direkt mit STM gemessen. Eine präzise Kalibrierung des Elektronen-transportabstands ergab eine gute Leitfähigkeit und mit zunehmendem Transportweg nur moderate Verluste.



Einzelmolekül-Leitfähigkeit

M. Kiguchi,* J. Inatomi, Y. Takahashi,
R. Tanaka, T. Osuga, T. Murase, M. Fujita,*
T. Tada,* S. Watanabe* ————— 6322–6325

Highly Conductive $[3 \times n]$ Gold-Ion Clusters Enclosed within Self-Assembled Cages



Hightech-pH-Indikator: Ein pH-„Chamäleon“ aus Rhodamin- (rot, siehe Schema) und Fluorescein-Einheiten (grün) emittiert bei Wellenlängen von 580 nm und 512 nm, wo die Intensitäten gegenläufig auf pH-Änderungen ansprechen. Konfokalmikroskopische Aufnahmen von HeLa-Zellen mit diesem Indikator zeigen rote und grüne Flecken; das Verhältnis dieser Signale kann kalibriert und daraus der pH-Wert der Organelle ermittelt werden.

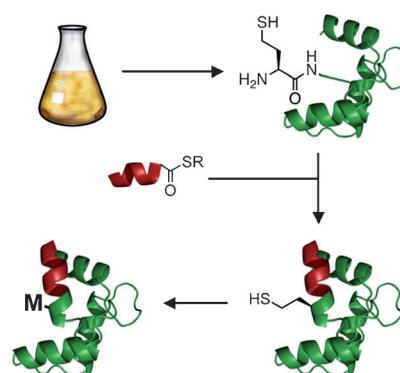
Analysemethoden

M. H. Lee, J. H. Han, J. H. Lee, N. Park,
R. Kumar, C. Kang,*
J. S. Kim* ————— 6326–6329

Two-Color Probe to Monitor a Wide Range of pH Values in Cells



Ligationen fest im Griff: Eine wichtige Einschränkung der Protein-Semisynthese ist der Bedarf eines Cys an der Ligationsstelle in nativen chemischen Ligationsreaktionen. Eine Transferase wird nun beschrieben, die Homocystein an den N-Terminus eines exprimierten Proteins knüpfen kann (siehe Schema). Homocystein kann für eine Ligationsreaktion genutzt und dann in Met umgewandelt werden. Dies erlaubt die Verwendung von MetArg- oder MetLys-Motiven als Aufspaltungspunkt in der Semisynthese.



Protein-Semisynthese

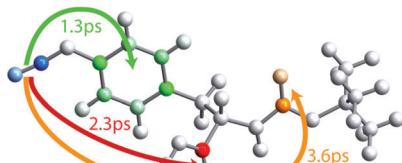
T. Tanaka, A. M. Wagner, J. B. Warner,
Y. J. Wang, E. J. Petersson* ————— 6330–6333

Expressed Protein Ligation at Methionine: N-Terminal Attachment of Homocysteine, Ligation, and Masking



IR-Spektroskopie

H. M. Müller-Werkmeister, Y.-L. Li,
E.-B. W. Lerch, D. Bigourd,
J. Bredenbeck* **6334–6337**



Auf den Abstand kommt es an: Zur Interpretation von Infrarotspektren gehört die Zuordnung der Absorptionsbanden zu bestimmten funktionellen Gruppen eines Moleküls. Der abstandsabhängige Schwingungsenergietausch kann verwendet werden, um Banden zuzuordnen, wenn Aussagen schwer zu treffen sind und quantenchemische Rechnungen widersprüchliche Ergebnisse liefern.

siRNA-Konjugate

H. Takemoto, K. Miyata,* S. Hattori,
T. Ishii, T. Suma, S. Uchida, N. Nishiyama,
K. Kataoka* **6338–6341**



acidic pH-Responsive siRNA Conjugate for Reversible Carrier Stability and Accelerated Endosomal Escape with Reduced IFN α -Associated Immune Response

Ein siRNA-Konjugat mit einer säurelabilen Maleinamid-Verknüpfung ermöglicht den programmierten Transfer von siRNA aus dem Endosom ins Cytosol und seine Freisetzung im Zellinneren. Das Verfahren baut auf reversible Stabilität in Abhängig-

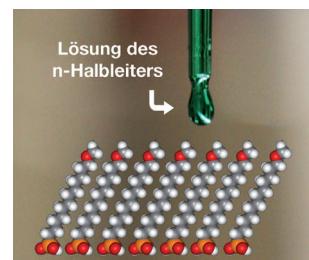
keit vom endosomalen sauren pH-Wert. Das komplexierte polyionische Konjugat erreichte in Krebszellkulturen das Abschalten von Genen mit vernachlässigbaren Nebenwirkungen.

Selbstorganisierte Monoschichten

D. Liu, X. Xu, Y. Su, Z. He, J. Xu,
Q. Miao* **6342–6347**

Self-Assembled Monolayers of Phosphonic Acids with Enhanced Surface Energy for High-Performance Solution-Processed N-Channel Organic Thin-Film Transistors

Man füge ein O hinzu: Eine neue Strategie für die Herstellung organischer Dünnfilmtransistoren (OTFTs) nutzt die Erhöhung der Oberflächenenergie selbstorganisierter Monoschichten (SAMs) durch polare Sauerstoffatome in den langen Alkylketten von Phosphonsäuren. SAMs dieser Phosphonsäuren auf einem Hochk-Metallocid ergeben lösungsprozessierte n-Kanal-OTFTs mit mittleren Feldeffektbeweglichkeiten bis zu $2.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei niedriger Betriebsspannung.

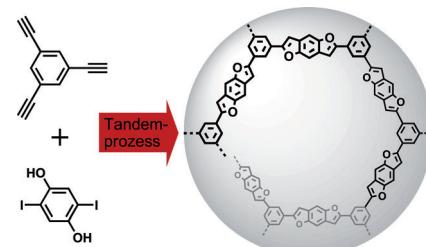


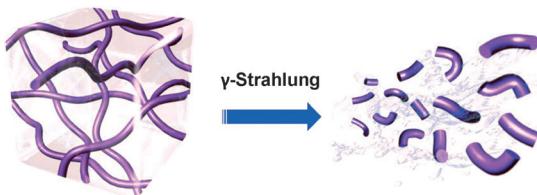
Poröse organische Materialien

N. Kang, J. H. Park, K. C. Ko, J. Chun,
E. Kim, H.-W. Shin, S. M. Lee, H. J. Kim,
T. K. Ahn,* J. Y. Lee,*
S. U. Son* **6348–6352**

Tandem Synthesis of Photoactive Benzodifuran Moieties in the Formation of Microporous Organic Networks

Kleine Poren: Benzodifuran-Einheiten wurden mithilfe eines Tandemprozesses, bestehend aus einer Sonogashira-Kupplung von 1,3,5-Triethylbenzol und 2,5-Diod-1,4-hydrochinon und einer intramolekularen Cyclisierung, in mikroporöse organische Netzwerke (MONs) eingeführt. Das resultierende Benzodifuranhaltige MON zeigte vielversprechende photokatalytische Aktivität in der oxidativen Umsetzung primärer Amine zu Iminen.





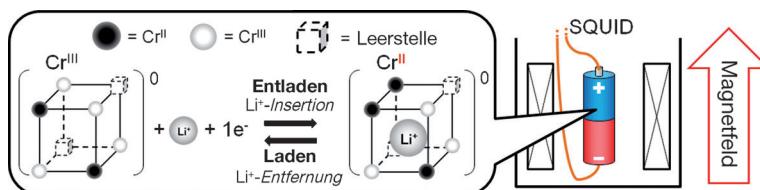
Eine überzeugende Antwort: Ein supramolekulares Hydrogel aus einem Diselenid-haltigen Polymer und einem Peptidamphiphil mit gebundenem Wirkstoff wird beschrieben. Unter der Einwirkung von γ -Strahlen werden die Diselenid-Bindungen oxidativ gespalten, und es

findet ein Gel-Sol-Übergang statt (siehe Bild). Das Hydrogel kann als UV-vermitteltes Wirkstofftransportsystem genutzt werden und bietet Perspektiven für eine kombinierte Strahlen- und Chemotherapie.

Stimuliresponsive Gels

W. Cao, X. Zhang, X. Miao, Z. Yang,*
H. Xu* — 6353–6357

γ -Ray-Responsive Supramolecular Hydrogel Based on a Diselenide-Containing Polymer and a Peptide



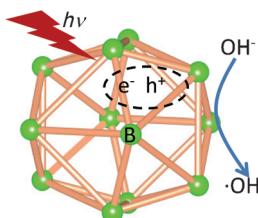
Magnetische Messungen wurden auf ein ferrimagnetisches gemischvalentes chromhaltiges Preußischblau-Analogon (PBA) in einer elektrochemischen Festkörperanordnung angewendet. Batteriezellen mit PBA als aktivem Kathodenma-

terial wurden in ein SQUID-Gerät eingeführt, um die Reduktion von PBA beim Entladen der Batterie zu verfolgen. Änderungen der magnetischen Eigenschaften können mit redoxinduzierten Spinwechseln der Cr-Ionen erklärt werden.

Elektrochemie

T. Yamada, K. Morita, H. Wang, K. Kume, H. Yoshikawa,* K. Awaga* — 6358–6361

In situ Seamless Magnetic Measurements for Solid-State Electrochemical Processes in Prussian Blue Analogues



Elementar! β -Rhomboedrisches Bor wurde als elementarer Photokatalysator untersucht. Borkristalle katalysieren die Bildung von HO[·]-Radikalen unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (siehe Bild); eine amorphe Oxidschicht auf der Oberfläche der Kristalle beeinträchtigte jedoch deren photokatalytische Aktivität.

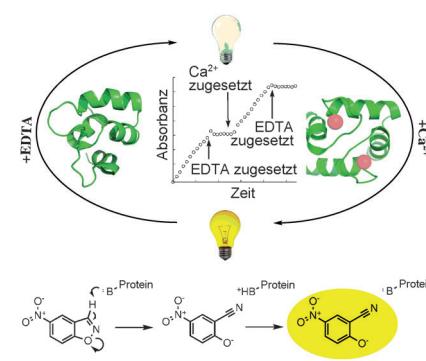
Elementare Photokatalysatoren

G. Liu, L.-C. Yin, P. Niu, W. Jiao, H.-M. Cheng* — 6362–6365

Visible-Light-Responsive β -Rhombohedral Boron Photocatalysts



Nur eine Mutation genügt: Eine strategisch platzierte Einzelmutation in einem nichtenzymatischen Protein lieferte das Enzym AlleyCat, ein kleiner, allosterisch regulierter Katalysator der Kemp-Eliminierung. In nur sieben Runden gerichteter Evolution konnte die enzymatische Effizienz des ursprünglichen, 74 Aminosäuren langen Katalysators 220-fach gesteigert werden. Der k_{cat} -Wert war damit höher als der von katalytischen Antikörpern in der gleichen Reaktion, und die allosterische Regulation wird noch dazu beibehalten.



Protein-Design

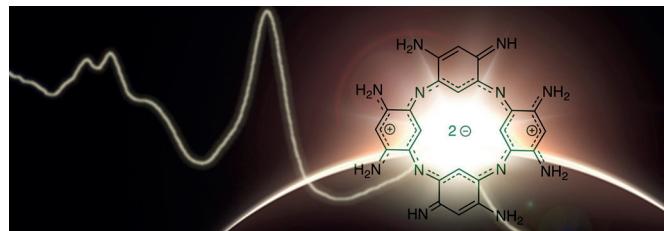
O. V. Moroz, Y. S. Moroz, Y. Wu, A. B. Olsen, H. Cheng, K. L. Mack, J. M. McLaughlin, E. A. Raymond, K. Zhezherya, H. Roder, I. V. Korendovych* — 6366–6369

A Single Mutation in a Regulatory Protein Produces Evolvable Allosterically Regulated Catalyst of Nonnatural Reaction



Porphyrin-Analoga

Z. Chen, M. Giorgi, D. Jacquemin,*
M. Elhabiri, O. Siri* — 6370–6374



■ Azacalixporphyrin: The Hidden Porphyrin Cousin Brought to Light

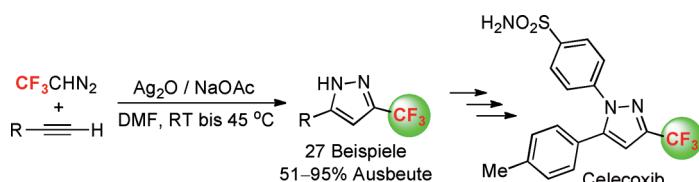
Innen-Rücktitelbild

Pyrrol-frei: Das abgebildete Azacalixporphyrin, ein neuartiges isostrukturelles und isoelektronisches Porphyrin-Analogon, kann leicht in zwei Stufen synthetisiert werden. Die Verbindung ist aromatisch,

absorbiert über den gesamten sichtbaren Spektralbereich und ist dank ihres ungewöhnlichen doppelt-zwitterionischen Charakters hochstabil – sogar in Gegenwart von Wasser und an Luft.

Synthesemethoden

F. Li, J. Nie, L. Sun, Y. Zheng,
J.-A. Ma* — 6375–6378

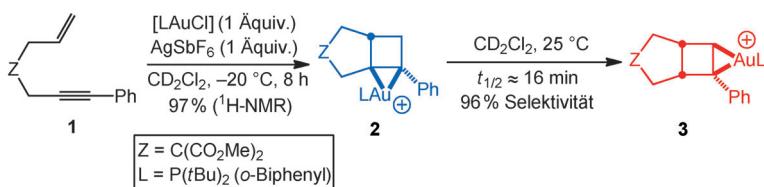


Silber hat's drauf: Die Titelreaktion führt effizient, bequem und unter milden Bedingungen zu 5-substituierten 3-Trifluormethylpyrazolen. Mit dieser

Methode konnte der kommerzielle antiarthritische Wirkstoff Celecoxib leicht synthetisiert werden (siehe Schema; DMF = *N,N*-Dimethylformamid).

Cycloadditionen

R. E. M. Brooner, T. J. Brown,
R. A. Widenhoefer* — 6379–6381

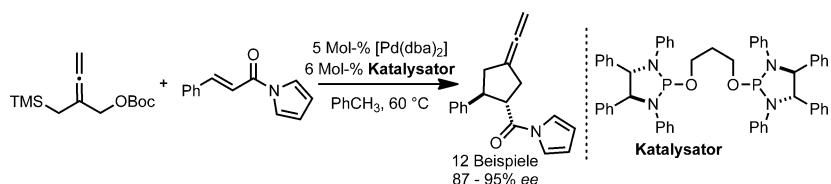


Die Reaktion von Enin 1 mit $[\text{LAuCl}]$ und AgSbF_6 im Verhältnis 1:1 in CD_2Cl_2 bei -20°C ergab den Gold-Komplex **2** in 97% Ausbeute (NMR-Spektroskopie). Erwärmen von **2** in Lösung auf 25°C führte über eine 1,3-H-Migration ($t_{1/2} \approx 16 \text{ min}$) mit

96% Selektivität zum Gold-Komplex **3**. ^{13}C -NMR-Analysen von **2** und **3** zeigen einen überwiegenden Metallacyclopropan-Charakter der Gold-Bicyclo[3.2.0]-hepten-Bindungen.

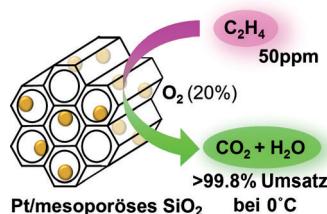
Asymmetrische Katalyse

B. M. Trost,* A. Maruniak — 6382–6384



Ein neues Cycloaddukt: Die Titelreaktion von Methylentrimethylenmethan (TMM) mit α,β -ungesättigten *N*-Acylpyrrolen ist eine effiziente Methode zur Synthese von Vinylidencyclopentanen. Ein asymmetrisches Verfahren mit diesem ungewöhnli-

chen Donor unter Verwendung des von *trans*-1,2-Stilbendiamin abgeleiteten Bis-diamidophosphit-Liganden liefert das Cycloaddukt in ausgezeichnetener Ausbeute und Enantioselektivität.

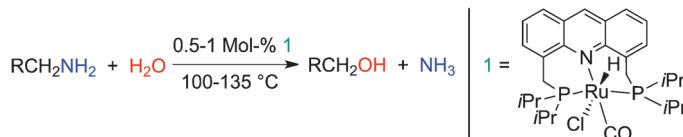


Aus Früchten und Gemüse freigesetztes Ethen beschleunigt deren Verderb selbst im Kühlschrank. Metallnanopartikel-Katalysatoren, die Ethenreste oxidativ aus einem Gasgemisch entfernen, wurden getestet, wobei ein Pt-Katalysator mit mesoporösem SiO_2 -Träger einen kompletten Umsatz von 50 ppm Ethen bei 0°C ergab. IR-Experimente deuten darauf hin, dass die leichte CO-Oxidation über Pt/ SiO_2 entscheidend für die Aktivität des Katalysators ist.

Ethenoxidation

C. X. Jiang, K. Hara,
A. Fukuoka* 6385–6388

Low-Temperature Oxidation of Ethylene over Platinum Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica



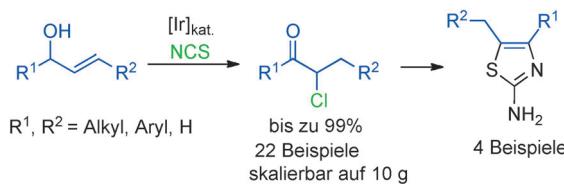
Einfach Wasser dazu! Die Titelreaktion wird durch einen Acridin-basierten Pinzettenskomplex (**1**, siehe Schema) katalysiert. Für diese einstufige Umsetzung dient Wasser als einziges Reagens, ohne

zusätzliche Basen, Oxidantien oder Reduktantien. Die durch **1** katalysierte Cyclisierung von 1,4-Diaminobutan und 1,6-Diaminohexan liefert Pyrrolidin bzw. Azepan.

Desaminierung mit Wasser

J. R. Khusnutdinova, Y. Ben-David,
D. Milstein* 6389–6392

Direct Deamination of Primary Amines by Water To Produce Alcohols



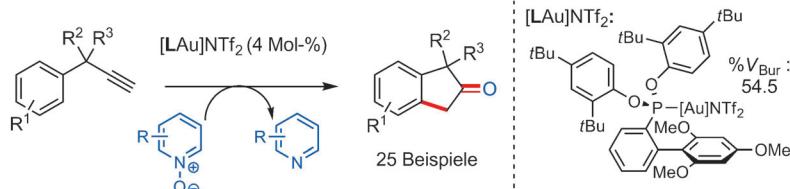
α-Chlorketone und **α-Chloraldehyde** werden in der aus 1,3-H-Wanderung und C-Cl-Bindungsbildung bestehenden Tandemreaktion von Allylalkoholen mit *N*-Chlorsuccinimid (NCS) erhalten. Die Reaktion liefert mit vollständiger Selekti-

vität ein einzelnes Konstitutionsisomer monochlorierter Carbonylverbindungen. Die Synthese 4,5-disubstituierter 2-Aminothiazole ausgehend von Allylalkoholen illustriert die Nützlichkeit der Transformation.

Synthesemethoden

N. Ahlsten, A. Bermejo Gómez,
B. Martín-Matute* 6393–6396

Iridium-Catalyzed 1,3-Hydrogen Shift/
Chlorination of Allylic Alcohols



Erstaunliches Gold: Eine Serie funktionalisierter Propynylarene wurde durch einen neuen, milden Gold(I)-katalysierten oxidativen Cyclisierungsprozess in Indan-

2-one umgewandelt. $[\text{LAu}] \text{NTf}_2$ ($\text{Tf} = \text{Trifluormethansulfonyl}$) erwies sich als der beste Katalysator bezüglich Ausbeute und Reaktionskinetik.

Homogene Katalyse

G. Henrion, T. E. J. Chavas, X. Le Goff,
F. Gagasz* 6397–6402

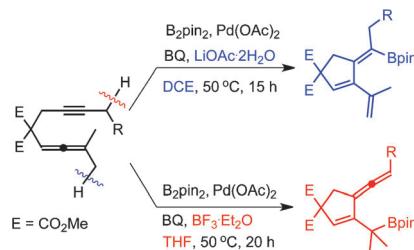
Biarylphosphonite Gold(I) Complexes as Superior Catalysts for Oxidative Cyclization of Propynyl Arenes into Indan-2-ones

Synthesemethoden

 Y. Deng, T. Bartholomey, J.-E. Bäckvall* — **6403 – 6407**

 Control of Selectivity in Palladium-Catalyzed Oxidative Carbocyclization/Borylation of Allenes

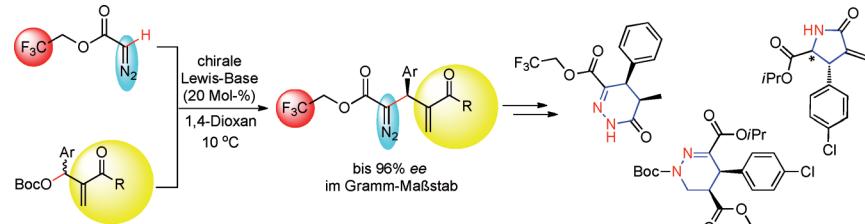
Unter Kontrolle: Eine Pd-katalysierte, hochselektive Carbocyclisierung/Borylierung von Allenen mit Bis(pinakolato)-diboron ($B_2\text{Pin}_2$) und mit *p*-Benzochinon (BQ) als Oxidationsmittel wurde entwickelt. Die Verwendung von entweder $\text{LiOAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit 1,2-Dichlorethan (DCE) als Solvens oder $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ mit THF führt zur jeweils selektiven Bildung von borylierten Trienen oder Vinylallenens.



Organokatalyse

H. Mao, A. Lin, Y. Shi, Z. Mao, X. Zhu, W. Li, H. Hu, Y. Cheng, C. Zhu* — **6408 – 6412**

 Construction of Enantiomerically Enriched Diazo Compounds Using Diazo Esters as Nucleophiles: Chiral Lewis Base Catalysis



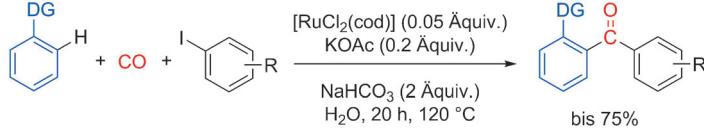
Hoch funktionalisierte Diazoverbindungen entstehen durch die Titelreaktion in guten Ausbeuten und mit hervorragenden Enantioselektivitäten (siehe Schema; Boc = *tert*-Butoxycarbonyl). Ausgehend von den Produkten waren zahl-

reiche optisch reine Stickstoffheterocyclen rasch zugänglich. Das entscheidende Merkmal des Prozesses ist der Einsatz von 2,2,2-Trifluorethyl diazoacetat als leistungsfähiges nucleophiles Reagens.

Synthesemethoden

A. Tili, J. Schranck, J. Pospech, H. Neumann, M. Beller* — **6413 – 6417**

 Ruthenium-Catalyzed Carbonylative C–C Coupling in Water by Directed C–H Bond Activation



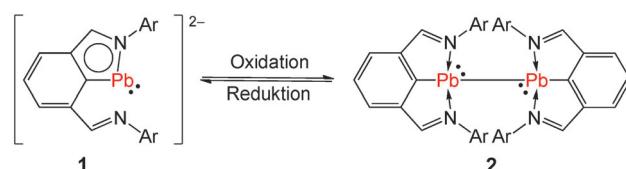
Auf das Wesentliche konzentriert: Die Titelreaktion kuppelt Arene mit *ortho*-dirigierenden Gruppen (DG) mit verschiedenartig substituierten Aryliodiden in Gegenwart eines Rutheniumkatalysators zu den entsprechenden Ketonen. Die

Produkte werden in mäßigen bis guten Ausbeuten erhalten, und das System ist hoch selektiv für die monocarbonylierende Arylierung unter *ortho*-C–H-Funktionalisierung. cod = Cyclo-1,5-octadien.

Blei-Chemie

S.-P. Chia, H.-W. Xi, Y. Li, K. H. Lim, C.-W. So* — **6418 – 6421**

 A Base-Stabilized Lead(I) Dimer and an Aromatic Plumbylenide Anion



Aromatische niedervalente Blei-Analoga eines Indenylanions (siehe Schema; **1**) werden durch SnCl_2 unter Bildung des basestabilisierten Blei(I)-Dimers **2** oxi-

dert. Die Reduktion von **2** mit Lithium führt wieder zu **1**. Beide Spezies wurden NMR-spektroskopisch und Röntgenkristallographisch charakterisiert.

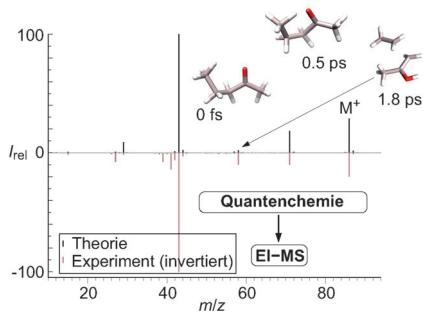
Katalyse mit Lachgas: N_2O in Kombination mit Übergangsmetallkatalysatoren ermöglicht die oxidative Homo- und Kreuzkupplung von Grignard-Reagentien. Trotz des inerten Charakters von N_2O können die Reaktionen unter milden Bedingungen durchgeführt werden.



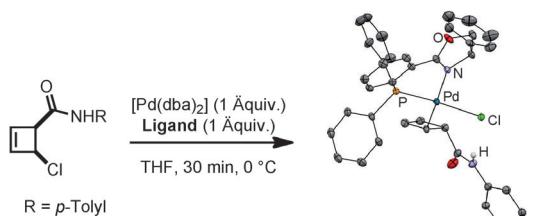
Distickstoffoxid

G. Kiefer, L. Jeanbourquin,
K. Severin* **6422–6425**

Oxidative Coupling Reactions of Grignard Reagents with Nitrous Oxide



Die routinemäßige Berechnung von EI-Massenspektren beruht auf einem allgemeinen Ansatz, der schnelle quantenchemische Methoden mit Moleküldynamik und stochastischer Erzeugung „heißen“ Primärionen kombiniert. Dabei werden alle Elementarprozesse wenig empirisch berücksichtigt, und es werden realistische Potentialflächen zugrundegelegt. Das Ergebnis sind realistische Spektren für verschiedenste organische Moleküle sowie detaillierte Informationen über zugehörige Zerfalls- und Reaktionsmechanismen.



Eine Serie von einzigartigen η^1 -Allylpalladiumkomplexen viergliedriger cyclischer Verbindungen mit β -Wasserstoffatomen wurde hergestellt (siehe Struktur; dba =

trans,trans-Dibenzylidenaceton). Ihre außergewöhnliche Struktur, Reaktivität und Affinität für elektrocyclische Ringöffnungen werden beschrieben.

Theoretische Massenspektrometrie

S. Grimme* **6426–6433**

Zu „First-Principles“-Berechnungen von Elektronenstoß-induzierten Massenspektren von Molekülen



Durch Zugabe zweier verschiedener Additive wurden die im Titel bezeichneten Strukturen erhalten. Ein Bildungsmechanismus basierend auf nichtklassischer partikelvermittelter Kristallisation wird vorgeschlagen, der die individuellen und kooperativen Effekte des Polymers Poly(natrium-4-styrolsulfonat) mit der niedermolekularen Substanz Folsäure auf die Bildung von Heterostrukturen während verschiedener Reaktionsstufen demonstriert.

Palladiumchemie

D. Audisio, G. Gopakumar, L. Xie,
L. G. Alves, C. Wirtz, A. M. Martins,
W. Thiel, C. Farès,
N. Maulide* **6434–6438**

Palladium-katalysierte allylische Substitution an viergliedrigen Ringen: Bildung von η^1 -Allylkomplexen und elektrocyclische Ringöffnung

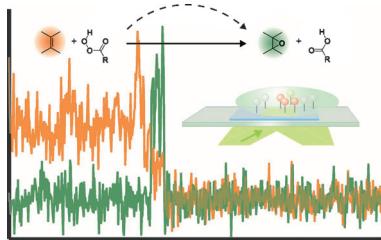
Biomimetische Kristallisation

S. S. Wang, A. Picker, H. Cölfen,*
A. W. Xu* **6439–6444**

Heterostrukturiertes Calciumcarbonat mit Calcit-Äquatorringen auf sphärischem Vaterit

Einzelmolekülchemie

A. Rybina, C. Lang, M. Wirtz,
K. Grußmayer, A. Kurz, F. Maier,
A. Schmitt, O. Trapp, G. Jung,
D.-P. Herten* — 6445–6449



■ Direkte Beobachtung alternativer Reaktionswege an einzelnen Molekülen

Fokus auf chemischen Übergängen: Die Epoxidierung einer Doppelbindung, die mit einem Fluoreszenzfarbstoff konjugiert ist, wurde auf Einzelmolekülniveau untersucht. Die direkte Beobachtung der Oxiranbildung – zu erkennen an der spektralen Verschiebung vom Substrat- zum Produktzustand – offenbart einen alternativen Reaktionspfad der Epoxidierungsreaktion.



Homogene Katalyse

S. Michlik, R. Kempe* — 6450–6454

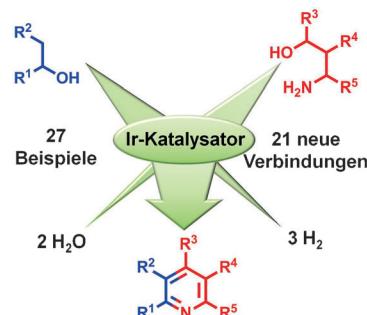


Regioselektiv funktionalisierte Pyridine aus nachhaltigen Ressourcen



Titelbild

Aus erneuerbaren Quellen – Alkoholen und 1,3-Aminoalkoholen – werden in einer Ir-katalysierten dehydrierenden Kondensation regioselektiv Pyridine aufgebaut. Die Methode eröffnet einen leichten Zugang zu unsymmetrisch substituierten Pyridinen bei hoher Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen. Es werden drei Äquivalente H_2 pro gebildetes Pyridin-fragment freigesetzt, und die eingesetzten Alkohole werden vollständig desoxygiert.



DOI: 10.1002/ange.201303932

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.

Alchemie in der Angewandten?

George Jaffé befasst sich in seinem Referat „Zur Frage der Umwandlung von Elementen“ mit der Behauptung von William Ramsay, dass beim Zerfall von Radon in Gegenwart von Wasser Neon entsteünde. Er beschreibt auch dessen Versuche mit Kathodenstrahlung und schließt mit der Feststellung: „Die weitere Forschung wird zeigen müssen, ... bevor man an eine willkürliche Atomumwandlung wird endgültig glauben können.“

Bereits elf Jahre nach ihrer Gründung hatte die französische Firma Air Liquide

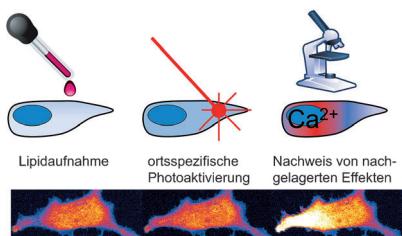
Tochtergesellschaften in vielen Ländern. In Deutschland beispielsweise war die Chemische Fabrik Griesheim Elektron Konzessionärin, wie aus einer Meldung unter „Aus Handel und Industrie des Auslandes“ hervorgeht. Heute findet man Air Liquide in 80 Ländern der Welt.

[Lesen Sie mehr in Heft 45/1913](#)

Die Suche nach den Gründen dafür, dass es in einem Stahl- und Eisenwerk in Österreich beim Granulieren von Aluminium zu einer Explosion mit zwei

Toten gekommen ist, wird von M. Bamberger und H. von Jüptner ausführlich beschrieben. Ihr Ergebnis: Es muss sich um eine Wasserdampfexplosion gehandelt haben, ausgelöst dadurch, dass zu große Mengen an geschmolzenem Aluminium auf einmal in das Kühlwasser gelangten. Allerdings konnten sie mit ihren Untersuchungen nicht alle Fragen abschließend beantworten.

[Lesen Sie mehr in Heft 47/1913](#)



Photoaktivierbare Verbindungen werden verwendet, um biologisch aktive Signalmoleküle räumlich und zeitlich mit subzellulärer Auflösung freisetzen zu können. Aber wie lokal bleibt das Signal bestehen? Wir zeigen am Beispiel des Diacylglycerins, dass manche Signale (PKC) räumlich begrenzt bleiben, während andere ($[Ca^{2+}]$) die gesamte Zelle erreichen. Überraschenderweise scheinen diese Effekte von der Fettsäurezusammensetzung des Lipids abzuhängen.

Photoaktivierbare Lipide

A. Nadler, G. Reither, S. Feng, F. Stein, S. Reither, R. Müller, C. Schultz* **6455 – 6459**

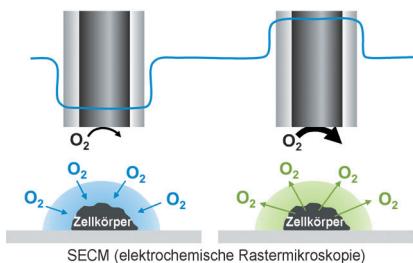
Die Fettsäurezusammensetzung von Diacylglycerinen bestimmt lokale Signalmuster



Rücktitelbild



Detektion der Zellatmung versus transmembranäre Diffusion



Der Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit an der SECM-Sonde wird bei Untersuchungen der Zellatmung oft vernachlässigt. Ein Constant-Distance-Modus mit Potentialpulsprofil macht die Auswirkung der Triebkraft der Sondenreaktion erfassbar. Die zeitabhängige Datenaufnahme ermöglicht die Visualisierung des Übergangs zwischen einer Sonde, die als passiver Beobachter agiert, zu einer Sonde, die aktiv die transmembranäre Diffusion von Sauerstoff induziert.

SECM an lebenden Zellen

M. Nebel, S. Grützke, N. Diab, A. Schulte, W. Schuhmann* **6460 – 6463**

Visualisierung des O_2 -Verbrauchs einzelner lebender Zellen mithilfe elektrochemischer Rastermikroskopie: der Einfluss der faradayschen Sondenreaktion



Hintergrundinformationen sind unter 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 oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

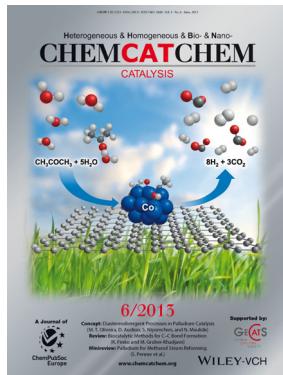


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

Weitere Informationen zu:



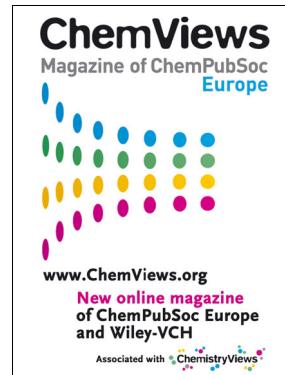
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org