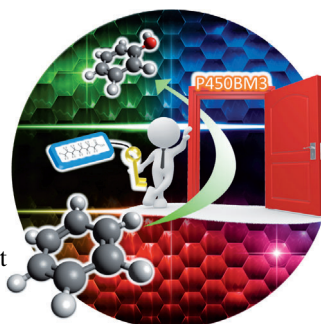




... wurden durch eine enantioselektive Ringöffnung aus prochiralen 3-substituierten Oxetanen erhalten, wie J. Sun et al. in der Zuschrift auf S. 6817 ff. beschreiben. Die richtige Wahl der als Katalysator dienenden chiralen Phosphorsäure und des Nucleophils erinnert an die richtige Wahl eines guten Kochs und an die Zutaten, die zur Zubereitung vielfältiger köstlicher Gerichte benötigt werden.

Direkte Benzolhydroxylierung

In der Zuschrift auf S. 6738 ff. beschreiben Y. Watanabe, O. Shoji et al., dass Wildtyp-P450BM3 in Gegenwart perfluorierter Carbonsäuren die direkte Hydroxylierung von Benzol zu Phenol katalysiert. Produkte einer Überoxidation wurden nicht gefunden.



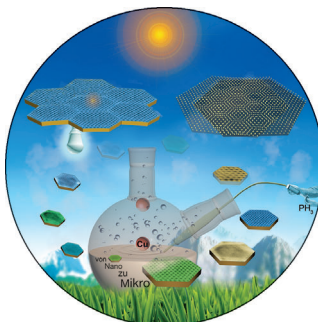
Asymmetrische Synthese

K.-W. Huang, Z. Jiang et al. berichten in der Zuschrift auf S. 6798 ff. über die direkte enantioselektive vinyloge Aldolreaktion von Allylketonen mit Isatinen. Entscheidend für das Gelingen der Synthese ist das richtige Katalysatordesign.



Nanomaterialien

Über die Synthese und Charakterisierung von Cu_3P -Plättchen berichten N. Pradhan et al. in der Zuschrift auf S. 6894 ff. Die Größe der Plättchen ist vom Nano- bis zum Mikrometerbereich über die Keimbildungsdichte einstellbar.



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.



„... Denn wo ist der empirische Nachweis, dass Wissen-
schaftssysteme, in denen solche Konkurrenz herrscht, mehr
und verlässlicheres Wissen hervorbringen als solche, in
denen das nicht der Fall ist? ...“

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Michael Hampe.

Editorial

M. Hampe* _____ 6680 – 6681

Die Wissenschaft auf dem Markt: Folgen
des Wettbewerbs für die Forschung?

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

Service

6698 – 6700



„Mein Lieblingsprinzip ist Occams Rasiermesser.
Ich warte auf die Entdeckung der echten kalten
Kernfusion ...“

Dies und mehr von und über Tomislav Rovis finden Sie
auf Seite 6702.

Autoren-Profil

Tomislav Rovis _____ 6702



M. Tobisu



R. G. Cooks



J. Wang



N. Cramer

Nachrichten

Merck–Banyu Lectureship Award:

M. Tobisu _____ 6703

Dreyfus-Preis:

R. G. Cooks _____ 6703

Spiers-Gedächtnispreis:

J. Wang _____ 6703

BASF-Katalysepreis:

N. Cramer _____ 6703

Bücher

Modern Tools for the Synthesis of
Complex Bioactive Molecules

Janine Cossy, Stellos Arseniyadis

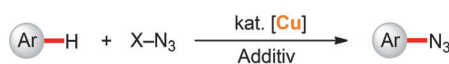
rezensiert von M. Breuning _____ 6704

Highlights

C-H-Aktivierung

W. Song, S. I. Kozhushkov,
L. Ackermann* _____ 6706–6708

Regioselektive katalytische C(sp²)-H-
Azidierungen



unaktivierte C-H-Bindungen
exzellente Regioselektivität
milde Reaktionsbedingungen

Preiswerte Kupfer(I)-Katalysatoren ermöglichen die direkte regioselektive Azidierung (C-N-Bindungsbildung) von C(sp²)-H-Bindungen in elektronenreichen Heteroarenen und leicht zugänglichen

Anilinen (siehe Schema). Die Reaktion findet unter außergewöhnlich milden Bedingungen statt und hat einen breiten Substratbereich.

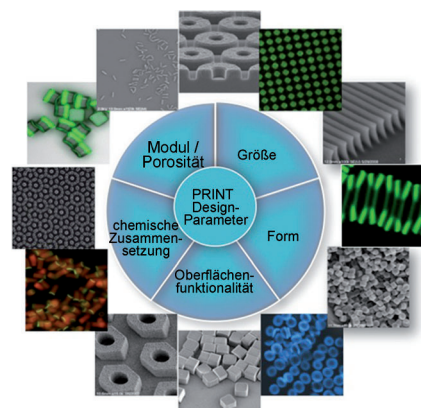
Kurzaufsätze

Nanopartikel

J. Xu, D. H. C. Wong, J. D. Byrne, K. Chen,
C. Bowerman,
J. M. DeSimone* _____ 6710–6720

Die Zukunft der Partikelreplikation in
nicht benetzenden Templaten (PRINT)

Kleingedrucktes: PRINT ist eine Technologie, mit der in einem kontinuierlichen, hochauflösenden Roll-to-Roll-Abgussverfahren genau definierte Mikro- und Nanopartikel entworfen und synthetisiert werden können. Diese Technik ermöglicht eine beispiellose Steuerung von Partikelgröße, Form, chemischer Zusammensetzung, Beladung, Modul und Oberflächeneigenschaften. In diesem Kurzaufsatz werden die neuesten Arbeiten zur Anwendung der PRINT-Technologie in den Bio- und Materialwissenschaften beschrieben.

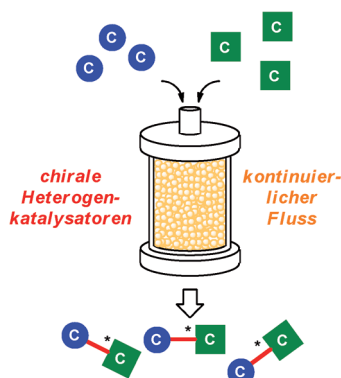


Aufsätze

C-C-Kupplungen

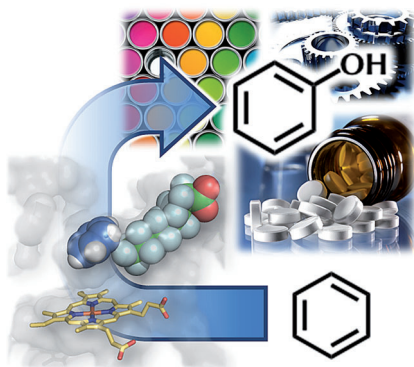
T. Tsubogo, T. Ishiwata,
S. Kobayashi* _____ 6722–6737

Asymmetrische Kohlenstoff-Kohlenstoff-
Kupplungen unter kontinuierlichen
Durchflussbedingungen mit chiralen
Heterogenkatalysatoren



Einer der effizientesten Wege zu optisch aktiven Verbindungen verläuft über die Titelreaktionen, die Umsatzzahlen der eingesetzten Katalysatoren sind allerdings oft geringer als beispielsweise in asymmetrischen Hydrierungen. Die Effizienz solcher Reaktionen könnte durch den Einsatz chiraler Heterogenkatalysatoren in kontinuierlichen Durchflusssystemen gesteigert werden, die gegenüber herkömmlichen Batchsystemen einige Vorteile bieten.

Zuschriften



Tricks mit Enzymen: Die direkte Hydroxylierung von Benzol zu Phenol wurde durch Wildtyp-P450BM3 in der Gegenwart von perfluorierten Carbonsäuren als Ködermolekülen katalysiert. Der katalytische Umsatz erreichte 120 min^{-1} pro P450. Die Selektivität für die Phenolbildung war sehr hoch, und Produkte einer Überoxidation wurden nicht nachgewiesen.

Direkte Benzol-Hydroxylierung

O. Shoji,* T. Kunimatsu, N. Kawakami, Y. Watanabe* _____ 6738 – 6742

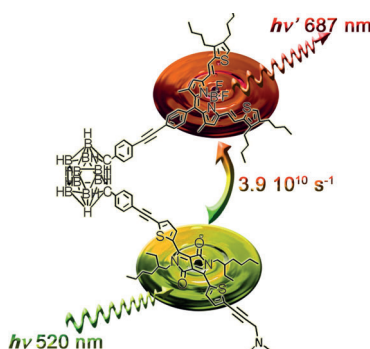
Highly Selective Hydroxylation of Benzene to Phenol by Wild-type Cytochrome P450BM3 Assisted by Decoy Molecules



Frontispiz



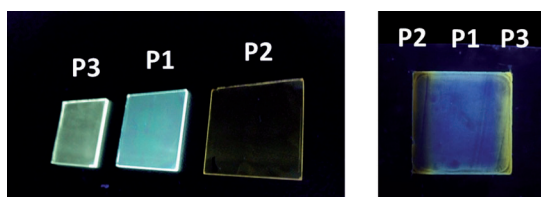
Die Geschwindigkeitskonstanten für den Energietransfer zwischen benachbarten großen elektronischen Systemen mit linearer oder rechtwinkliger Geometrie und Abständen von 36 bis 16 Å können durch den Coulomb-Mechanismus beschrieben werden. Wird die ideale Dipolnäherung durch Verwendung eines ausgedehnten Dipols oder von an den Atomen lokalisierten Ladungen ersetzt, stimmen Theorie und Experiment besser überein.



Photophysik

A. Harriman,* M. A. H. Alamiry, J. P. Hagon, D. Hablot, R. Ziessel* _____ 6743 – 6747

Through-Space Electronic Energy Transfer Across Proximal Molecular Dyads



Doppelt gut: Die parallele elektrochemische Oxidation und Reduktion eines einzigen Polymers (P1) ergab simultan zwei korrespondierende Polymere (P2 und P3), die einfach zu trennen waren. Bei Bestrahlung mit UV-Licht

unterschieden sich die Emissionen der P2- und P3-Filme drastisch von der von P1 (links). Parallele Reaktionen an einer bipolaren Elektrode führten zu einem mehrfarbigen Gradientenfilm (rechts).

Polymerreaktionen

S. Inagi,* H. Nagai, I. Tomita, T. Fuchigami _____ 6748 – 6751

Parallel Polymer Reactions of a Polyfluorene Derivative by Electrochemical Oxidation and Reduction

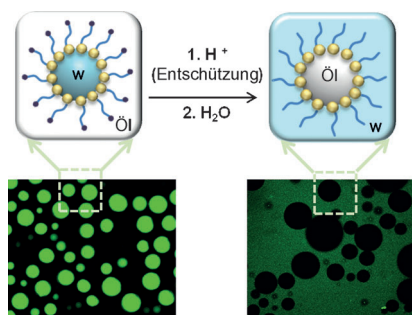


Erfrischendes Wissen



www.angewandte.de

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

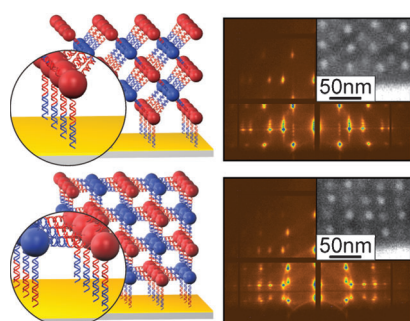


Eine Emulsionsumkehr von Wasser-in-Öl- zu Öl-in-Wasser-Emulsionen wurde durch Verwendung von Tetrahydropyranliganden erreicht, die sich leicht entschützen lassen und dadurch das ligandenfunktionalisierte, hydrophobe Nanopartikel hydrophil machen. Die Wasser-in-Öl-Emulsion wird einfach durch Senken des pH-Wertes aufgelöst und in das Öl-in-Wasser-System invertiert. Durch Verwendung eines Photosäuregenerators konnte der Inversionsprozess auch durch Licht ausgelöst werden.

Nanopartikel-Assemblierung

I. Kosif, M. Cui, T. P. Russell, T. Emrick* _____ **6752 – 6755**

Triggered In situ Disruption and Inversion of Nanoparticle-Stabilized Droplets

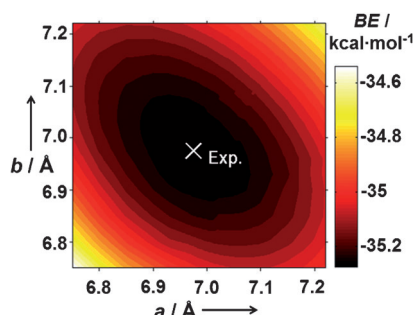


Dünne Filme von DNA-Nanopartikel-Übergittern ließen sich mithilfe eines schrittweisen Assemblierungsprozesses Schicht für Schicht auf DNA-Substraten abscheiden. Ein neues Designprinzip für programmierbare Kristalle wird daraus abgeleitet: Das Übergitter nimmt eine Orientierung an, in der die komplementären DNA-Wechselwirkungen mit einer gegebenen Kristallebene maximiert sind.

Programmierbare Assemblierung

A. J. Senesi, D. J. Eichelsdoerfer, R. J. Macfarlane, M. R. Jones, E. Auyeung, B. Lee,* C. A. Mirkin* _____ **6756 – 6760**

Stepwise Evolution of DNA-Programmable Nanoparticle Superlattices

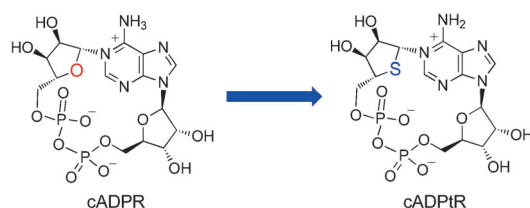


Molekulare Kristalle: Die Strukturen und relativen Energien von Glycin-Polymorphen wurden mittels dispersionskorrigierter PBE- und PBEh-Dichtefunktionale bestimmt. Das Bild zeigt eine Energiehyperfläche für die *a-b*-Fläche von γ -Glycin, die mit Dichtefunktionaltheorie unter Berücksichtigung von Vielkörper-Dispersionswechselwirkungen erhalten wurde.

Polymorphie

N. Marom,* R. A. DiStasio, Jr., V. Atalla, S. Levchenko, A. M. Reilly, J. R. Chelikowsky, L. Leiserowitz, A. Tkatchenko* _____ **6761 – 6764**

Many-Body Dispersion Interactions in Molecular Crystal Polymorphism



S macht den Unterschied: Ein Thioribose-Analogon (cADPTr, siehe Schema) der cyclischen ADP-Ribose (cADPR) wurde synthetisiert, das stabil ist und ähnliche strukturelle und elektrostatische Merkmale wie cADPR zeigt. Es ist das erste

stabile Äquivalent von cADPR, das genauso aktiv wie cADPR in verschiedenen Zellsystemen ist, was es zu einem nützlichen Reagens für Studien von Ca^{2+} -Signalwegen macht.

Nukleotid-Sekundärbotenstoffe

T. Tsuzuki, N. Sakaguchi, T. Kudoh, S. Takano, M. Uehara, T. Murayama, T. Sakurai, M. Hashii, H. Higashida, K. Weber, A. H. Guse, T. Kameda, T. Hirokawa, Y. Kumaki, B. V. L. Potter, H. Fukuda, M. Arisawa, S. Shuto* _____ **6765 – 6769**

Design and Synthesis of Cyclic ADP-4-Thioribose as a Stable Equivalent of Cyclic ADP-Ribose, a Calcium Ion-Mobilizing Second Messenger



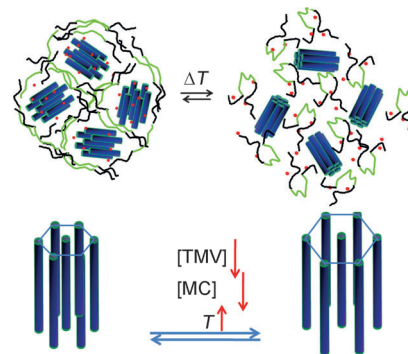
Stimuli-responsive Materialien

T. Li, X. Zan, R. E. Winans, Q. Wang,*
B. Lee* ————— 6770–6774



Biomolecular Assembly of
Thermoresponsive Superlattices of the
Tobacco Mosaic Virus with Large Tunable
Interparticle Distances

Bitte Abstand wahren: In Gegenwart bestimmter Polymere wie Methylcellulose (MC) bildet das stabförmige Tabakmosaikvirus (TMV) ein Übergitter. Die Abstände zwischen den TMV-Partikeln konnten in einem breiten Bereich (bis zum fünffachen Virusdurchmesser) variiert werden und zeigten eine charakteristische Abhängigkeit von der Temperatur und der TMV-Konzentration (siehe Bild).

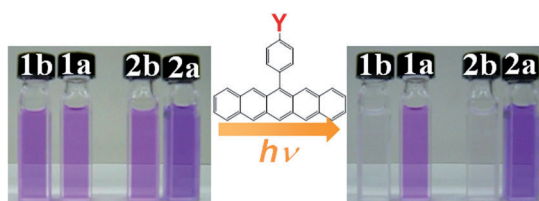


Leitfähige Materialien

Y. Kawanaka, A. Shimizu, T. Shinada,
R. Tanaka, Y. Teki* ————— 6775–6779



Using Stable Radicals To Protect
Pentacene Derivatives from
Photodegradation



Radikale Lösung: Pentacenderivate sind wegen ihrer photochemischen Unbeständigkeit und schlechten Löslichkeit von Anwendungen in der molekularen Elektronik ausgeschlossen. Pentacenderivate mit stabilen radikalischen Substituenten Y (**1a** und **2a**), die in organischen

Lösungsmitteln unter Umgebungslicht eine Lebensdauer von bis zu 2077 min aufweisen, umgehen diese Probleme. Entsprechende nichtradikalische Derivate (**1b** und **2b**) zersetzen sich unter Lichteinstrahlung.



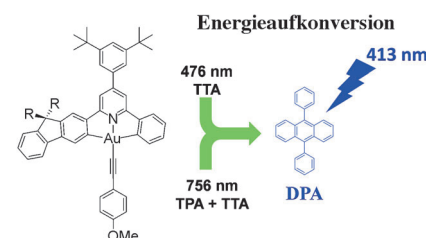
Lumineszenz

W.-P. To, K. T. Chan, G. S. M. Tong, C. Ma,
W.-M. Kwok, X. Guan, K.-H. Low,
C.-M. Che* ————— 6780–6784



Strongly Luminescent Gold(III)
Complexes with Long-Lived Excited
States: High Emission Quantum Yields,
Energy Up-Conversion, and Nonlinear
Optical Properties

Photochemie: Mehrere Gold(III)-Komplexe mit Fluoren-haltigen Liganden sind stark phosphoreszent (Emissionsquantenausbeuten 58%) und weisen langlebige angeregte Zustände mit Lebensdauern von 305 μ s auf. Die Komplexe dienen als Sensibilisatoren für die Energieaufkonversion von 9,10-Diphenylanthracen (DPA; siehe Bild) und zeigen Zweiphotonenabsorption (TPA; TTA = Triplett-Triplett-Auslöschung).



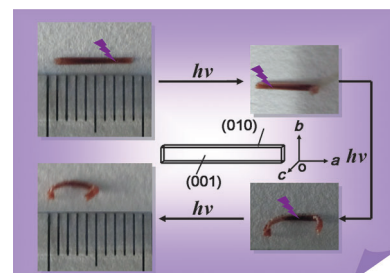
Photomechanische Bewegung

J. K. Sun, W. Li, C. Chen, C. X. Ren,
D. M. Pan, J. Zhang* ————— 6785–6789

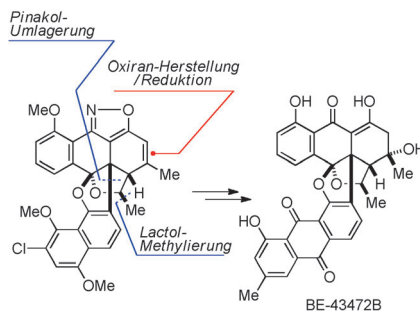


Photoinduced Bending of a Large Single
Crystal of a 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene-
Based Pyridinium Salt Powered by a [2+2]
Cycloaddition

Krumme Kristalle: Große Einkristalle eines einfachen organischen kleinen Moleküls gehen ein lichtinduziertes Verbiegen ein (siehe Bild). Der Biegeprozess wird von einem starken visuellen Fluoreszenzkontrast begleitet, was für die Ferndetektion photomechanischer Arbeit genutzt werden kann.



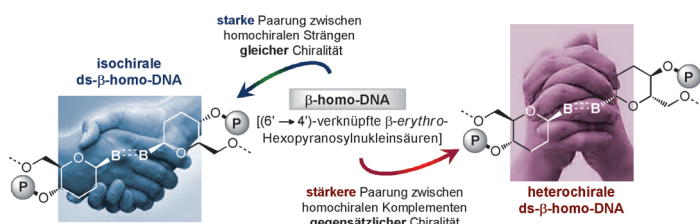
Totale Kontrolle: Das Antibiotikum BE-43472B mit einer einzigartigen Bis-anthrachinon-Struktur wurde vollständig stereokontrolliert synthetisiert. Die Schlüsselschritte sind 1) eine Pinakol-umlagerung zur Einführung der angularen Naphthylgruppe, 2) eine diastereoselektive Methylierung eines Lactolderivats und 3) die späte Einführung der labilen Hydroxygruppe über ein Epoxid.



Naturstoffsynthese

Y. Yamashita, Y. Hirano, A. Takada, H. Takikawa, K. Suzuki* — 6790–6793

Total Synthesis of the Antibiotic BE-43472B



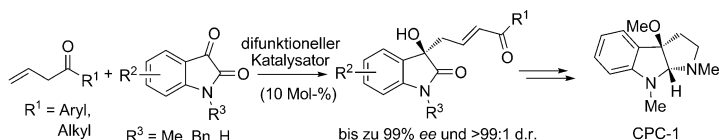
De gustibus: β -homoDNA hat die spezielle Eigenschaft, mit homochiralen Komplementen gegensätzlicher Chiralität Basenpaare zu bilden, die stabiler sind als die entsprechenden isochiralen Komplexe. Im Kontext ätiologischer Untersu-

chungen der Nukleinsäurestruktur sprechen diese Ergebnisse für eine Beziehung zwischen Kohlenhydratstruktur und Stereoselektivität des Hybridisierungsprozesses der zugehörigen Nukleinsäuren.

Nukleinsäuren

D. D'Alonzo,* J. Amato, G. Schepers, M. Froeyen, A. Van Aerschot, P. Herdewijn,* A. Guaragna — 6794–6797

Enantiomeric Selection Properties of β -homoDNA: Enhanced Pairing for Heterochiral Complexes



Aus 1 mach' 6: Die hoch enantioselective Titelreaktion wird von einem difunktionellen Katalysator vermittelt und führt zu *E*-konfigurierten vinylogenen Aldolprodukten (siehe Schema). Die Produkte wurden als gemeinsame Zwischenstufen in der

Synthese von sechs biologisch aktiven 3-Hydroxy-2-oxindolen (z. B. CPC-1) eingesetzt. Laut Berechnungen resultiert die Stereoselektivität aus günstigen sekundären π - π -Wechselwirkungen und H-Brücken im Übergangszustand.

Asymmetrische Synthese

B. Zhu, W. Zhang, R. Lee, Z. Han, W. Yang, D. Tan, K.-W. Huang,* Z. Jiang* — 6798–6802

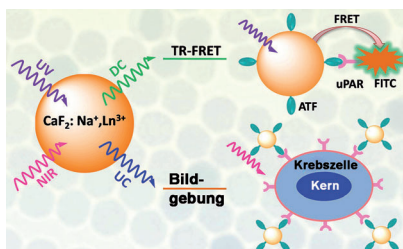
Direct Asymmetric Vinylogous Aldol Reaction of Allyl Ketones with Isatins: Divergent Synthesis of 3-Hydroxy-2-Oxindole Derivatives



Innen-Rücktitelbild



Eine zusätzliche Na-Dotierung ermöglichte die Synthese von hochemissiven, weniger als 10 nm kleinen $\text{CaF}_2 \cdot \text{Ln}^{3+}$ -Nanopartikeln, die empfindliche Sonden für den Nachweis von löslichem uPAR (einem wichtigen Tumormarker) durch zeitaufgelösten Fluoreszenzenergietransfer sind (siehe Bild; FITC = Fluorescein-isothiocyanat). Die Nanosonden konnten außerdem für die uPAR-vermittelte Bildgebung von Krebszellen genutzt werden.



Biosensoren

W. Zheng, S. Y. Zhou, Z. Chen, P. Hu, Y. S. Liu, D. T. Tu, H. M. Zhu, R. F. Li, M. D. Huang, X. Y. Chen* — 6803–6808

Sub-10 nm Lanthanide-Doped CaF_2 Nanoprobes for Time-Resolved Luminescent Biodetection



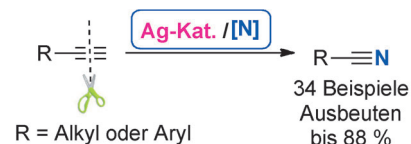
C-C-Bindungsspaltung

T. Shen, T. Wang, C. Qin,
N. Jiao* — 6809 – 6812



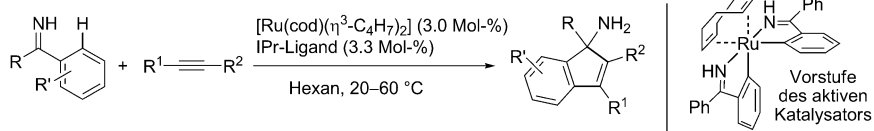
Silver-Catalyzed Nitrogenation of Alkynes:
A Direct Approach to Nitriles through C≡C
Bond Cleavage

Dreifach gebunden und doch gelöst! Eine silberkatalysierte Nitrogenierung überführt Alkine unter C≡C-Bindungsspaltung direkt in Nitrile. Dieser neuartige Ansatz erweitert das Anwendungsspektrum von Alkinen in der organischen Synthese und liefert wichtige Einblicke in die Mechanismen von Nitrogenierungen.



Synthesemethoden

J. Zhang, A. Ugrinov,
P. Zhao* — 6813 – 6816



Ruthenium(II)/N-Heterocyclic Carbene
Catalyzed [3+2] Carbocyclization with
Aromatic N–H Ketimines and Internal
Alkynes

Indenamine werden über die Titelreaktion ohne Zusatz von Oxidationsmitteln oder Metallsalzen bei Umgebungstemperatur in unpolaren Lösungsmitteln synthetisiert. Der vorgeschlagene Mechanismus umfasst eine imingesteuerte Aktivierung

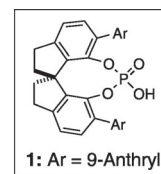
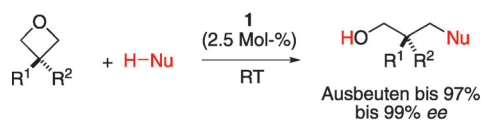
der C–H-Bindung am aromatischen Ring, eine Alkininsertion und eine Carbocyclisierung durch intramolekulare Imin-Insertion in Ruthenium-Alkenyl-Verknüpfungen.

Asymmetrische Katalyse

Z. Wang, Z. Chen, J. Sun* — 6817 – 6820



Catalytic Enantioselective Intermolecular
Desymmetrization of 3-Substituted
Oxetanes



Oxetan, öffne Dich! Die Titelreaktion verläuft in Gegenwart von geringen Mengen chiraler Brønsted-Säuren als Katalysatoren. Diese effiziente Ringöffnung, die hoch funktionalisierte Desymmetrisierungsprodukte als vielseitige chi-

rale Synthesebausteine liefert, zeichnet sich durch milde Reaktionsbedingungen, Verträglichkeit mit vielen funktionellen Gruppen, hohe Enantioselektivitäten und die Möglichkeit zur Einführung quartärer Stereozentren aus.

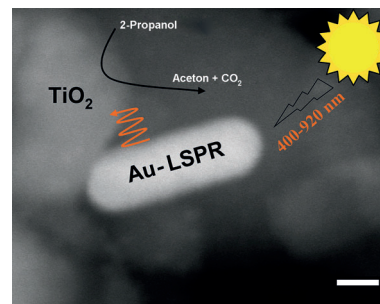
Photokatalyse

L. Q. Liu, S. X. Ouyang,
J. H. Ye* — 6821 – 6825

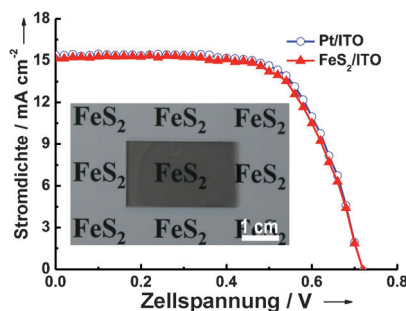


Gold-Nanorod-Photosensitized Titanium
Dioxide with Wide-Range Visible-Light
Harvesting Based on Localized Surface
Plasmon Resonance

Breites Lichtspektrum: Goldnanostäbe (Au-NRs) als Antennen auf TiO₂ fungieren als Lichtsammleinheiten auf Basis ihrer lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz. Das Tensid wird dabei durch Oxidation mit HClO₄ entfernt. Die Photooxidation von 2-Propanol gelingt sowohl mit einem transversalen als auch einem longitudinalen Au-NR-Plasma, was die Lichtsammmlung bis in den Nah-IR-Bereich erweitert. Maßstab: 10 nm.



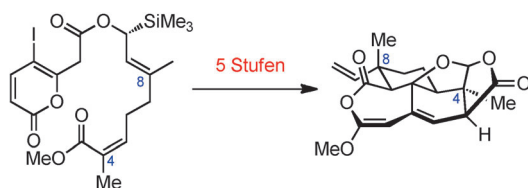
Gegenelektroden in Sonntagschrift: Die Anwendung von Nanokristallen (NCs) aus Pyrit (FeS_2) als Tinte zum Aufbau einer Gegenelektrode bietet eine Alternative zum Einsatz von Pt in Farbstoffsolarzellen. Die FeS_2 -NC-Tinte ist hervorragend elektrokatalytisch aktiv und elektrochemisch bemerkenswert stabil. ITO = indiumdotiertes Zinnoxid.



Energieumwandlung

Y.-C. Wang, D.-Y. Wang, Y.-T. Jiang, H.-A. Chen, C.-C. Chen,* K.-C. Ho, H.-L. Chou, C.-W. Chen* — 6826–6830

FeS_2 Nanocrystal Ink as a Catalytic Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells



Zügige enantioselektive Totalsynthesen der Transtaganolide A–D gelingen mithilfe einer hoch diastereoselektiven Ireland-Claisen/Diels-Alder-Reaktionskaskade ausgehend von einem enantiomerenangereicherten Geraniolderivat (siehe

Schema). Auf der Grundlage von Röntgen-Beugungsdaten wurde die absolute Konfiguration dieser Metabolite ermittelt und im Zusammenhang mit bestehenden Biosynthesemodellen diskutiert.

Naturstoffsynthese

H. M. Nelson, J. R. Gordon, S. C. Virgil, B. M. Stoltz* — 6831–6835

Total Syntheses of (–)-Transtaganolide A, (+)-Transtaganolide B, (+)-Transtaganolide C, and (–)-Transtaganolide D and Biosynthetic Implications



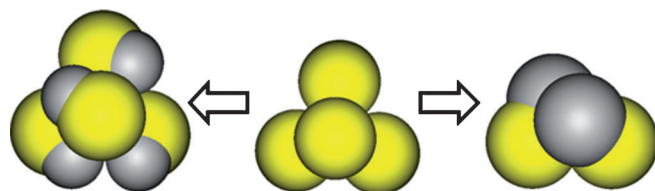
Neue Richtung: Die Carboxygruppe von Benzoensäuren steuert deren *ortho*-Acylierung mit Carbonsäureanhydrid in Gegenwart eines Rhodiumkatalysators (siehe Schema; cod = Cyclo-1,5-octadien). Diese

ortho-Acylierung bildet eine Ergänzung zu der *meta*-Selektivität von Friedel-Crafts-Reaktionen. Die Produkte können durch Protodecarboxylierung in Arylketone überführt werden.

Synthesemethoden

P. Mamone, G. Danoun, L. J. Gooßen* — 6836–6840

Rhodium-Catalyzed *ortho* Acylation of Aromatic Carboxylic Acids



Aus denselben Materialien sind vielfältige kolloidale Stereoisomere zugänglich, indem Emulsionen von symmetrischen und unsymmetrischen hantelförmigen

Partikeln verdampft werden (siehe Bild). Die Kolloid-Konfigurationen sind in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von Computersimulationen.

Selbstorganisation

B. Peng,* F. Smalenburg,* A. Imhof, M. Dijkstra, A. van Blaaderen* — 6841–6844

Colloidal Clusters by Using Emulsions and Dumbbell-Shaped Particles: Experiments and Simulations

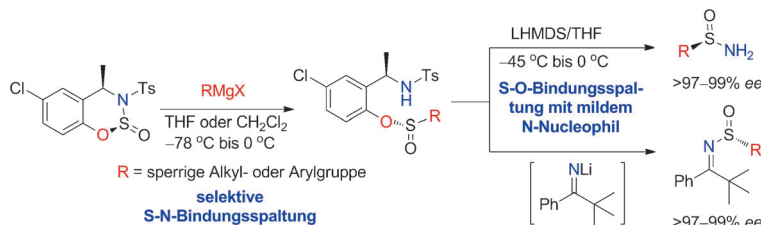


Synthesemethoden

Z. S. Han,* M. A. Herbage,
H. P. R. Mangunuru, Y. Xu, L. Zhang,
J. T. Reeves, J. D. Sieber, Z. Li, P. DeCroos,
Y. Zhang, G. Li, N. Li, S. Ma, N. Grinberg,
X. Wang, N. Goyal, D. Krishnamurthy,
B. Lu, J. J. Song, G. Wang,
C. H. Senanayake — 6845 – 6849



Design and Synthesis of Chiral
Oxathiozinone Scaffolds: Efficient
Synthesis of Hindered Enantiopure
Sulfinamides and Sulfinyl Ketimines



Ist das S-O? Die im Titel bezeichneten Molekülgerüste verfügen über eine hoch aktive und ausreichend differenzierte S-O-Bindung für die effiziente Synthese enantiomerenreiner Sulfinamide. Die

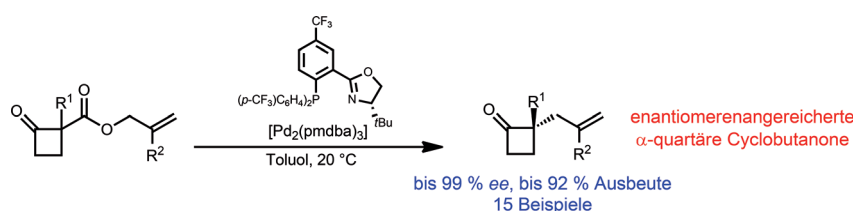
beschriebene Methode ist praktisch und umweltverträglich und könnte als Grundlage für ein ökonomisches kommerzielles Verfahren zur Herstellung sperriger Sulfinamide dienen.

Asymmetrische Katalyse

C. M. Reeves, C. Eidamshaus, J. Kim,
B. M. Stoltz* — 6850 – 6853



Enantioselective Construction of
 α -Quaternary Cyclobutanones by
Catalytic Asymmetric Allylic Alkylation



„Spannende“ Synthese: Die erste Übergangsmetallkatalysierte α -Alkylierung von Cyclobutanonen wird beschrieben. Die Methode setzt auf eine Palladiumkatalyse mit einem elektronenarmen PHOX-

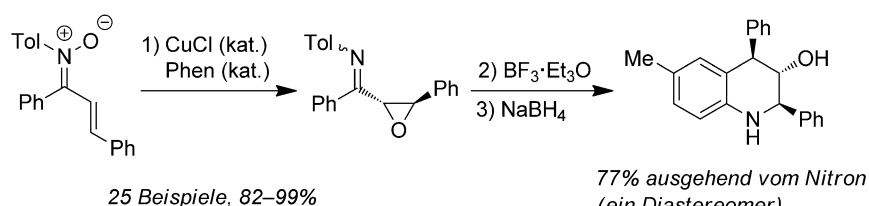
Liganden und liefert α -quartäre Cyclobutanone in guten bis sehr guten Ausbeuten und Enantioselektivitäten (siehe Schema).

Nitronumlagerung

D.-L. Mo, L. L. Anderson* — 6854 – 6857



Copper-Catalyzed Rearrangement of
N-Aryl Nitrones into Epoxyketimines



O-Wanderung: *trans*- α,β -Epoxyketimine wurden durch die kupferkatalysierte Umlagerung (*E*)- α,β -ungesättigter Nitron synthetisiert. Auf diesem Weg ist

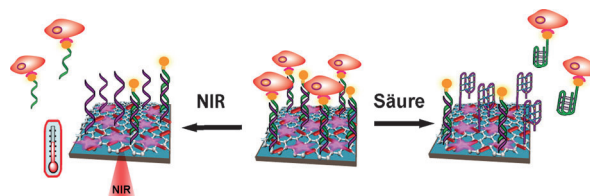
ein ungewöhnliches, dicht funktionalisiertes Intermediat einfach zugänglich, das für eine Bandbreite weiterer Synthesen genutzt werden kann.

Zelladhäsion

W. Li, J. Wang, J. Ren,
X. Qu* — 6858 – 6862



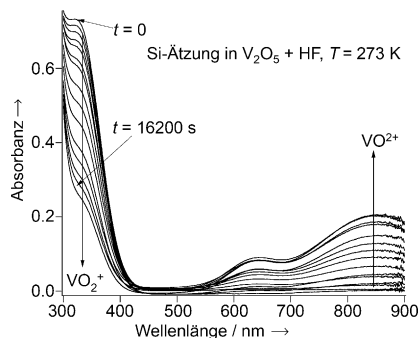
Near-Infrared- and pH-Responsive
System for Reversible Cell Adhesion using
Graphene/Gold Nanorods Functionalized
with i-Motif DNA



Zelldock: Ein Nahinfrarot(NIR)- und pH-responsives System zum kontrollierten Einfangen und Freisetzen von Zellen nutzt Graphen/Au-Nanostäbe als Substrat und Doppelstrang-DNA als schaltbares Verbindungsstück für die Zellimmobilisie-

rung (siehe Schema). Das Substrat bewährte sich in Zyklen von NIR-Licht und pH-Änderungen, und die von der Oberfläche freigesetzten Zellen waren nicht beschädigt.

Wohin mit den Elektronen? Beim stromlosen Ätzen von Silicium zur Bildung von nanokristallinen porösen Si-Filmen extrahiert das Oxidationsmittel ein Elektron aus dem Si-Valenzband, um den Ätzworgang zu initiieren, und ein zweites aus dem Leitungsband, um die H_2 -Bildung zu unterdrücken. Diese Entdeckung kippt die klassische Auffassung zur Rolle des Oxidationsmittels; die Stöchiometrie wurde aus den gezeigten UV/Vis-Spektren abgeleitet.

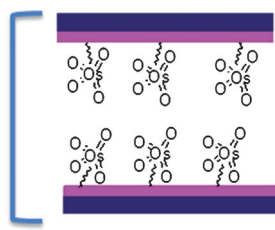
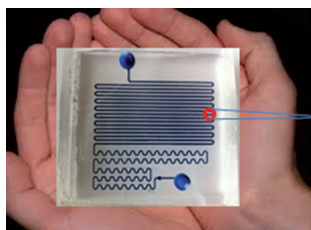


Ätzen von Silicium

K. W. Kolasinski,*

W. B. Barclay — 6863 – 6866

The Stoichiometry of Electroless Silicon Etching in Solutions of V_2O_5 and HF



So kommt Osmium an seinen Platz: Die Immobilisierung von gefährlichem OsO_4 an Polymernanobürsten in einem Mikroreaktor ist ein sicheres, effektives und „grünes“ Konzept. Auf diese Art lassen

sich Reaktionen gegenüber großvolumigen Ansätzen zeit- und chemikaliensparend und mit wenig Einfluss auf die Umwelt durchführen.

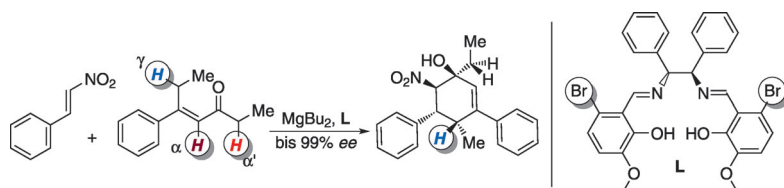
Mikroreaktoren

K. C. Basavaraju, S. Sharma, R. A. Maurya, D.-P. Kim* — 6867 – 6870

Safe Use of a Toxic Compound: Heterogeneous OsO_4 Catalysis in a Nanobrush Polymer Microreactor



Innentitelbild



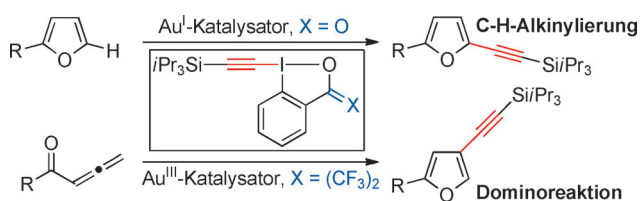
α , β , γ : Die Titelmethode verwendet einen Mg/L-Katalysator, der bestens geeignet ist für die selektive γ -Deprotonierung und Aktivierung linearer α,β -ungesättigter Ketone zur Reaktion mit Nitroalkenen. Die

Reaktion liefert eine Serie von optisch aktiven, mehrfach funktionalisierten Cyclohexenderivaten, die auf andere Weise schwer zugänglich sind.

Synthesemethoden

D. Yang, L. Wang, F. Han, D. Zhao, B. Zhang, R. Wang* — 6871 – 6874

Direct Site-Specific and Highly Enantioselective γ -Functionalization of Linear α,β -Unsaturated Ketones: Bifunctional Catalytic Strategy



Perfekt abgestimmt: Die direkte C-H-Alkynylierung von Furanen liefert selektiv C2-alkylierte Furane, und ein Dominoprozess aus Cyclisierung und Alkynylierung ausgehend von Allenen führt zu den

C3-alkylierten Produkten. Die exakte Abstimmung der Struktur des Goldkatalysators und eines elektrophilen hypervalenten Iodreagens ist entscheidend.

Goldkatalyse

Y. Li, J. P. Brand, J. Waser* — 6875 – 6879

Gold-Catalyzed Regioselective Synthesis of 2- and 3-Alkynyl Furans



Asymmetrische Hydrierung

Y. Li, K. Dong, Z. Wang,
K. Ding* ————— 6880 – 6884



Rhodium(I)-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of Substituted Acrylic Acids with Sterically Similar β,β -Diaryls

Der kleine Unterschied: β,β -disubstituierte Acrylsäuren mit zwei sterisch ähnlichen geminalen Arylgruppen werden mit ausgezeichneten Enantioselektivitäten hydriert, wenn ein in situ erzeugter Rh^I-Komplex mit zweierlei Liganden, einem chiralen sekundären Phosphinoxid (SPO)

und dem achiralen Ph₃P, verwendet wird. Da die Richtung der asymmetrischen Induktion durch die Substratkonfiguration bestimmt wird, sind beide Produktan-tiomere mit demselben Katalysator zugänglich.

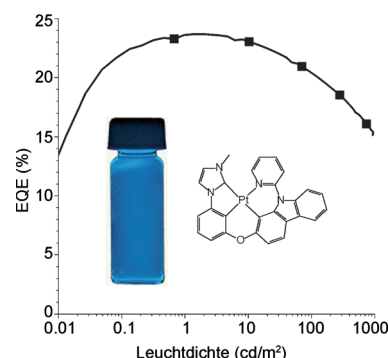
Blaue organische Leuchtdioden

X. Hang, T. Fleetham, E. Turner, J. Brooks,
J. Li* ————— 6885 – 6888



Highly Efficient Blue-Emitting Cyclometalated Platinum(II) Complexes by Judicious Molecular Design

Tiefblaue Strahler auf der Grundlage von cyclometallierten Platin(II)-Komplexen wurden synthetisiert, charakterisiert und in organischen Leuchtdioden eingesetzt. Die Komplexe mit vierzähligen Liganden verfügten über bessere photophysikalische Eigenschaften als ihre Iridiumanaloge, und eine Verbindung erreichte eine höchste externe Quanteneffizienz (EQE) von 23.7%.



DOI: 10.1002/ange.201304487

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.

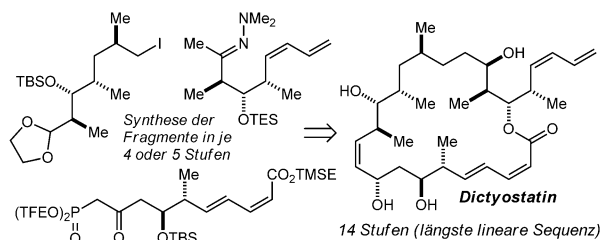
Beiträge zur Nahrungsmittelchemie nahmen in der *Angewandten Chemie* einst einen beachtlichen Raum ein, so wie auch in Heft 49 von 1913, wo eine Bestandsaufnahme und Einordnung des Gebiets innerhalb der allgemeinen Chemie gegeben wird. In der heutigen *Angewandten* ist die Disziplin dagegen deutlich aus dem Fokus geraten. Weitere Beiträge widmen sich der kalorimetrischen Analyse, dem Nachweis von Kalium in Weinsäure und der Bestimmung des Luftgehalts in Kohlensäure.

Lesen Sie mehr in Heft 49/1913

Über die Chemie und Technologie des Erdöls berichtet L. Gurwitsch aus St. Petersburg in einem Aufsatz in Heft 51/2013. Neben einer Reihe von Erdölanalysen und chemischen Umwandlungen von Erdölen finden sich Zusammenfassungen neu entwickelter Untersuchungsmethoden und neuer Erdölprodukte. Die Bedeutung der Ergebnisse

wird mit Blick auf bestehende Theorien der Erdölbildung kritisch bewertet. Die früher in Russland vertretene Theorie der abiogenen Erdölbildung findet allerdings mit keinem Wort Erwähnung. Was man auch heute noch über die Erdölbildung aus der Synthese von Diamantoiden lernen kann, wurde kürzlich in einer Zuschrift von J. E. P. Dahl et al. erklärt (*Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10077).

Lesen Sie mehr in Heft 51/1913



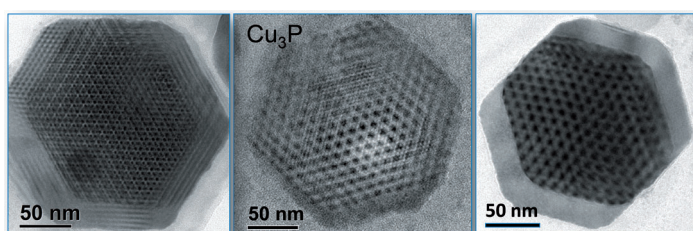
Eine effiziente Synthese des antimittotischen Makrolids Dictyostatin verläuft über eine längste lineare Sequenz von 14 Stufen und erlaubt die rasche Bildung präparativer Mengen der drei Fragmente,

aus denen der Naturstoff in nur vier oder fünf Schritten aufgebaut wird. Schlüsselschritt ist eine skalierbare einstufige Synthese der C(12)-C(14)- und C(20)-C(22)-Stereotriaden.

Naturstoffsynthese

S. Ho, C. Bucher,
J. L. Leighton* 6889 – 6893

A Highly Step-Economical Synthesis of Dictyostatin



Größenabhängig: Halbleitende und plasmonische Kupferphosphid-Plättchen mit Größen im Nanometer- bis Mikrometerbereich wurden hergestellt und bezüglich ihrer Lichtresponsivität und photovoltaischen

Aktivität untersucht. Die Größe wurde über die Dichte der Nukleierungsereignisse im Reaktionssystem eingestellt.

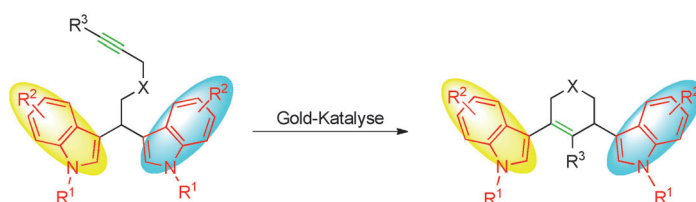
Nanomaterialien

G. Manna, R. Bose,
N. Pradhan* 6894 – 6898

Semiconducting and Plasmonic Copper Phosphide Platelets



Rücktitelbild



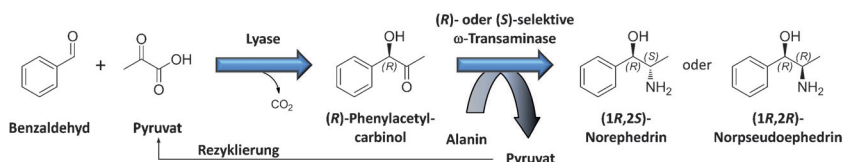
Bis(indol)alkaloid-Analoga wurden unter milden Reaktionsbedingungen in hohen Ausbeuten durch eine Gold-katalysierte Cycloisomerisierung von 1,1-Bis(indolyl)-5-alkinen hergestellt (siehe Schema). Die enantioselective Version dieser Reaktion

ergab die entsprechenden Produkte in mäßigen bis sehr guten Ausbeuten (55–90%), mit mäßigen bis guten ee -Werten (48–96%) und Regioselektivitäten von 3.5:1 bis 20:1.

Cyclisierungen

L. Huang, H.-B. Yang, D.-H. Zhang,
Z. Zhang, X.-Y. Tang, Q. Xu,*
M. Shi* 6899 – 6903

Gold-Catalyzed Intramolecular Regio- and Enantioselective Cycloisomerization of 1,1-Bis(indolyl)-5-alkynes



Zwei in einem: Eine synthetische Enzymkaskade liefert (1R,2R)-Norpseudoephedrin und (1R,2S)-Norephedrin durch Kombination einer Lyase und einer (R)- oder (S)-selektiven ω -Transaminase in zwei Schritten im selben Reaktionsgefäß.

Die Produkte können ohne Isolierung des Zwischenprodukts mit hohen optischen Reinheiten generiert werden. Zudem war es möglich, das Nebenprodukt der zweiten Reaktion als Substrat des ersten Reaktionsschritts zu rezyklisieren.

Biokatalyse

T. Sehl, H. C. Hailes, J. M. Ward,
R. Wardenga, E. von Lieres, H. Offermann,
R. Westphal, M. Pohl,
D. Rother* 6904 – 6908

Zwei Schritte in einem Reaktionsgefäß: Enzymkaskaden zur selektiven Synthese von Nor(pseudo)ephedrin aus kostengünstigen Ausgangsmaterialien

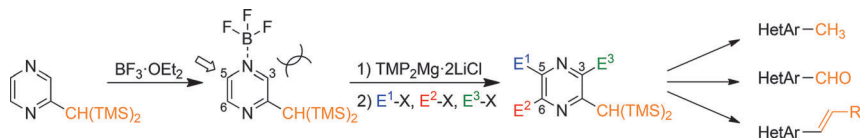


Frustrierte Lewis-Paare

K. Groll, S. M. Manolikakes,
X. M. du Jourdin, M. Jaric, A. Bredihhin,
K. Karaghiosoff, T. Carell,
P. Knochel* ————— 6909 – 6913



Regioselektive Metallierungen von
Pyrimidinen und Pyrazinen mit
frustrierten Lewis-Paaren aus $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$
und sterisch gehinderten Mg- und Zn-
Amidbasen



Keine Frustration: Die Verwendung der
frustrierten Lewis-Paare TMP-Metall und
 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ermöglicht die regioselektive
Metallierung von pharmazeutisch rele-
vanten Diazinen wie Pyrimidinen, Purinen
und Pyrazinen. Diese Metallierungen sind

oft komplementär zu vorherigen Depro-
tonierungen in Abwesenheit von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.
Besonderen präparativen Nutzen beweist
eine neue regioselektive Vollfunktionali-
sierung des Pyrazingerüsts mit einem
sperrigen $(\text{TMS})_2\text{CH}$ -Substituenten.

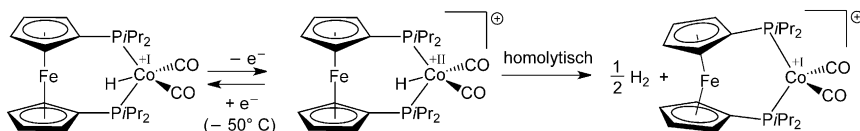


Hydridkomplexe

M. J. Krafft, M. Bubrin, A. Paretzki,
F. Lissner, J. Fiedler, S. Zális,
W. Kaim* ————— 6914 – 6917



Nachweis der Zwischenstufen bei der
sequenziellen Elektronen- und
Wasserstoffabgabe aus einem
Dicarbonylcobalthydrid-Komplex



Schritt für Schritt: Für die H_2 -entwickelnde
Oxidation eines Dicarbonylcobalthydrid-
Komplexes mit dem sterisch abschirmen-
den 1,1'-Bis(diisopropylphosphanyl)ferro-
cen-Liganden lassen sich Elektronen- und
Wasserstoff-Übertragungsschritte IR-

spektroelektrochemisch und strukturell
dokumentieren. Die Reaktionssequenz
komplementiert den für Wasser-reduzie-
rende Cobaltverbindungen mit weniger
stark π -akzeptierenden Liganden disku-
tierten Mechanismus.



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



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



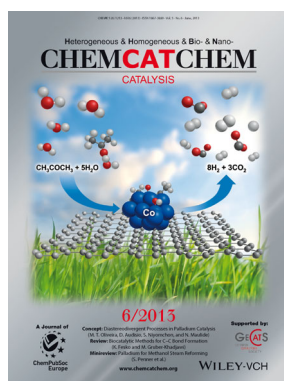
Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access).

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

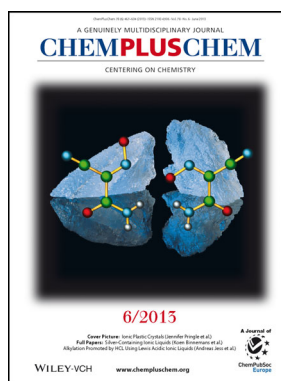
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org