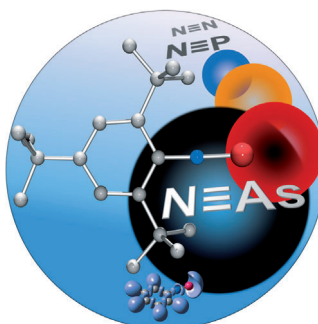




... eines neutralen Siliciumatoms in der formalen Oxidationsstufe null gedeiht besonders gut in der Auster-förmigen Koordinationsschale eines zweizähligen N-heterocyclischen Carbenliganden. In der Zuschrift auf S. 7287 ff. berichten M. Driess et al., wie es zur verblüffend leichten Bildung dieser „Siliciumperle“ kommt – eines Repräsentanten der aufregend neuartigen Stoffklasse der Silylone, die theoretisch vorhergesagt wurde. (Graphik: Wernerwerke)

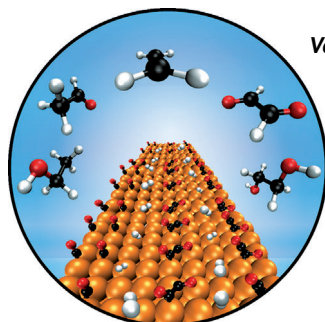
As-N-Dreifachbindung

Mehr als 150 Jahre nach der Entdeckung eines stabilen Diazoniumsalzes konnte ein schweres Arsenanalogon isoliert werden. A. Schulz und Mitarbeiter beschreiben in ihrer Zuschrift auf S. 7266 ff. die elektronische Struktur von Arsadiazoniumionen sowie deren [3+2]-Cycloadditionen.



Von CO zu C₂

Mithilfe von DFT-Rechnungen klären F. Calle-Vallejo und M. T. M. Koper in der Zuschrift auf S. 7423 ff. den Mechanismus der Elektroreduktion von CO zu C₂-Spezies auf Cu(100) auf. Zudem erklären sie, warum der Prozess nicht pH-abhängig ist.



Universelles Antigen

Das O-Antigen infektiöser *Brucella*-Bakterien kann in A- oder M-antigener Form vorliegen. In der Zuschrift auf S. 7322 ff. beschreiben D. R. Bundle et al. ein Nonasaccharid-Glykokonjugat, das beide Antigenmerkmale aufweist.



So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

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

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

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

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

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

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

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

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

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

Telefon: 0800 1800536
(innerhalb Deutschlands)
+44(0) 1865476721
(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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

Erhältlich im
App Store

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

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



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

7204 – 7207



„Meine größte Leistung bisher war für das Geld zu bekommen, was ich tue.
Was mich garantiert zum Lachen bringt, ist die Comedy-Serie „Absolutely Fabulous“. ...“
Dies und mehr von und über Xile Hu finden Sie auf Seite 7208.

Autoren-Profile

Xile Hu _____ 7208

Nachrichten



H. L. Anderson



G. C. Lloyd-Jones



P. O'Brien



C. J. Schofield

Neue Mitglieder der Royal Society:
H. L. Anderson, G. C. Lloyd-Jones,
P. O'Brien, C. J. Schofield, D. W.
Stephan, K. C. Nicolaou _____ 7209

Lavoisier-Medaille:
G. Férey _____ 7209

Richard-Willstätter-Vorlesung:
K. Meerholz _____ 7210



D. W. Stephan



K. C. Nicolaou



G. Férey



K. Meerholz

Bücher

Biocatalysts and Enzyme Technology

Klaus Buchholz, Volker Kasche, Uwe Theo Bornscheuer

rezensiert von S. Lütz 7211

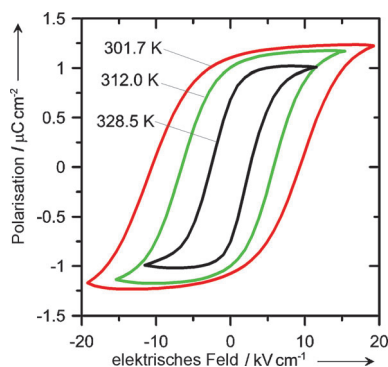
Korrespondenz

Phasenübergänge

M. Szafranski* 7214–7216



Comment on Ferroelectricity in Bis(imidazolium) L-Tartrate



Ferroelektrische Eigenschaften bestätigt:

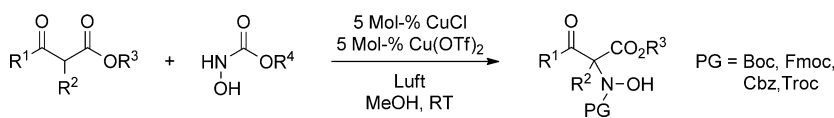
Kürzliche Befunde für den Komplex aus Imidazol und L-Weinsäure beruhen auf einer unsauberen Analyse und Interpretation der experimentellen dielektrischen und kristallographischen Daten. Nun wurde insbesondere gezeigt, dass in dieser Verbindung ein Übergang zwischen einer ferro- und einer paraelektrischen Phase bei 351 K auftritt, und damit bei einer 100 K höheren Temperatur als zuvor beschrieben.

Highlights

Nitroso-Aldolreaktionen

P. Selig* 7218–7220

Elektrophile α -Aminierung von α -Alkyl- β -ketoestern durch in situ gebildete Nitrosoformiate



Lewis-Säure- und Oxidationskatalyse werden in der hier besprochenen Reaktion vereint, die einen Zugang zu vielfältig substituierten *N*-Hydroxycarbamaten bietet (siehe Schema). Die Reaktion un-

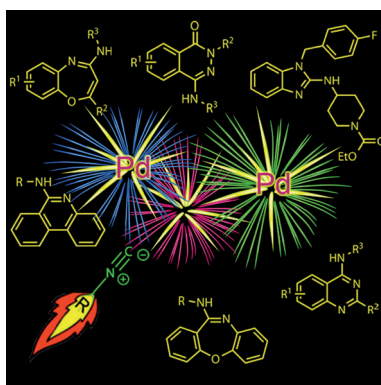
terstreicht das Potenzial von Nitrosoformiaten als elektrophile Aminierungsreagentien sowie die Vorteile der Bildung hochreaktiver Spezies durch Oxidation mit Luft.

Kurzaufsätze

Isocyanidinsertion

T. Vlaar, E. Ruijter,* B. U. W. Maes,*
R. V. A. Orru* 7222–7236

Palladiumkatalysierte migratorische Insertion von Isocyaniden: eine neue Methode für die Kreuzkupplungschemie



RNC rein: Isocyanide (R-NC) wurden kürzlich als neue, vielseitige C₁-Bausteine für die Palladiumkatalyse bekannt. Dieser Kurzaufsatz stellt die jüngsten Fortschritte bei palladiumkatalysierten Reaktionen unter Beteiligung von Isocyanidinsertionen (imidoylierenden Kreuzkupplungen) heraus und beschreibt ihr Potenzial für den schnellen Aufbau von Heterocyclen.

Ein kleines Kraftpaket



www.angewandte.de

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

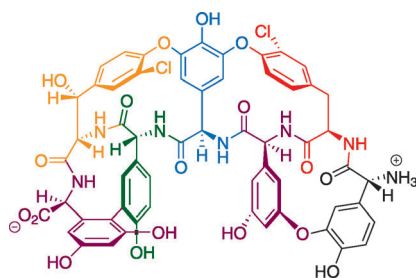
Aufsätze

Biosynthese

C. T. Walsh, R. V. O'Brien,
C. Khosla* 7238 – 7265



Nichtproteinogene Aminosäurebausteine
für Peptidgerüste aus nichtribosomalen
Peptiden und hybriden Polyketiden



Mikroorganismen haben die bemerkenswerte Fähigkeit, Aminosäuregerüste aufzubauen, die nicht in Proteine eingebaut werden. Dieser Aufsatz fasst die Biosynthesewege und die Stoffwechsellogik der wichtigsten Klassen der nichtkanonischen Aminosäuren zusammen, die letztendlich ihren Weg in nichtribosomale Peptide und in hybride nichtribosomale Peptid-/Polyketidgerüste finden.

Zuschriften

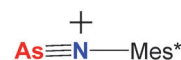
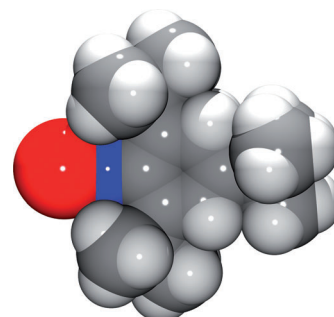
As-N-Dreifachbindung

M. Kuprat, A. Schulz,*
A. Villinger 7266 – 7270



Arsenadiazoniumsalze mit einer Arsen-Stickstoff-Dreifachbindung

Arsen dreifach gebunden: Arsenadiazoniumsalze mit einer Arsen-Stickstoff-Dreifachbindung im Kation $[\text{R}-\text{N}\equiv\text{As}]^+$ konnten zum ersten Mal isoliert und vollständig charakterisiert werden. Sie sind bei Raumtemperatur stabil und können analog zu den Diazoniumsalzen in dipolaren $[3+2]$ -Cycloadditionen mit Aziden umgesetzt werden, um die Arsenanaloge (RAsN_4) der Pentazole (RN_5) zu erhalten.



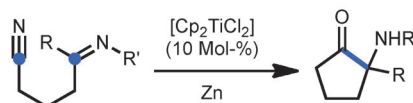
Frontispiz

Redoxumpolung

G. Frey, H.-T. Luu, P. Bichovski, M. Feurer,
J. Streuff* 7271 – 7274

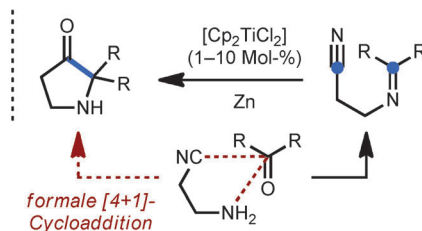


Praktische Titan(III)-katalysierte Synthese von cyclischen Aminoketonen und Pyrrolidinonen – Entwicklung einer formalen $[4+1]$ -Cycloaddition



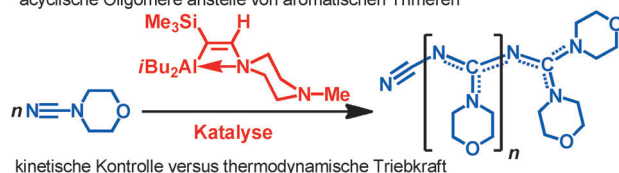
reduktive Umpolung:
23 Beispiele
bis zu 99% Ausbeute
1 Mol-% niedrigste Katalysatorbeladung

Auf zwei Arten: Eine Titan(III)-katalysierte reduktive radikalische Cyclisierung von Iminonitrilen wurde entwickelt, die zur direkten Synthese von α -aminierten Ketonen führt. Je nach Anbindung des Nitrils an den Iminkohlenstoff oder -stickstoff



werden α -tetrasubstituierte cyclische Aminoketone oder Pyrrolidin-3-one in bis zu quantitativer Ausbeute erhalten. Im letzten Fall entsprechen Iminkondensation und Ti^{III} -Katalyse einer formalen $[4+1]$ -Cycloaddition.

acyclische Oligomere anstelle von aromatischen Trimeren



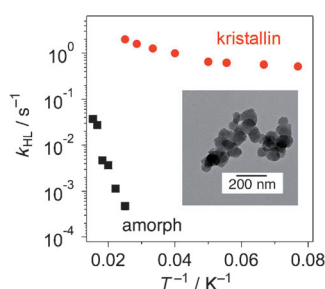
Cyanamid an die Kette gelegt: Anstelle der thermodynamisch stark bevorzugten aromatischen Trimeren entstehen acyclische Oligomere, wenn man Cyanamid mit katalytischen Mengen eines Al-N-basierten Lewis-Paars versetzt (siehe

Schema; $n = 0$ bis > 22). Diese Oligomere besitzen in ihrem Rückgrat delokalisierte elektronische Systeme und sind lange gesuchte Stickstoff-haltige Analoga von Polyethin.

Lewis-Paare

T. Holtrichter-Rößmann, J. Isermann, C. Rösener, B. Cramer
C.-G. Daniliuc, J. Kösters, M. Letzel,
E.-U. Würthwein,* W. Uhl* **7275 – 7278**

Ein Al-N-basiertes Lewis-Paar als effektiver Katalysator für die Oligomerisierung von Cyanamiden – Bildung von acyclischen C-N-Oligomeren anstelle von thermodynamisch begünstigten cyclischen Trimeren



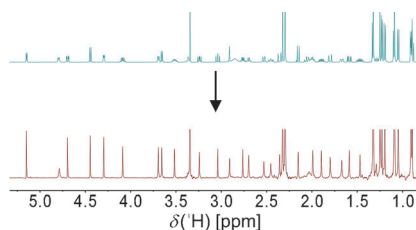
75 nm große Kristallite einer molekularen Eisen(II)-Spincrossover-Verbindung wurden durch schnelle Ausfällung hergestellt. Die Relaxationsdynamik basierend auf dem LIESST-Effekt wurde mit optischer Spektroskopie untersucht. Die beobachteten Schalteigenschaften unterscheiden sich stark von denjenigen ähnlicher amorpher Nanoteilchen. LIESST = light-induced excited spin state trapping.

Spincrossover-Nanokristallite

P. Chakraborty, M.-L. Boillot, A. Tissot,*
A. Hauser* **7279 – 7282**

Lichtinduzierte Relaxationsdynamik in Eisen(II)-Spincrossover-Nanoteilchen: die Bedeutung der Kristallinität

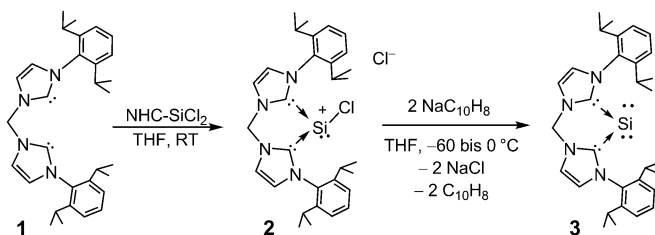
Empfindlichkeitsgewinn: Das neue NMR-Verfahren der sofortigen homonuklearen Entkopplung, die durch ortsselektive Homoentkopplung während der Detektion erreicht wird, liefert reine Verschiebungsspektren, die wie reguläre 1D-Spektren aufgenommen werden können. Keine spezielle Datenprozessierung ist notwendig, und die Methode kann auch einfach in die direkte Dimension von zwei- und mehrdimensionalen Spektren eingebaut werden.



NMR-Spektroskopie

N. H. Meyer, K. Zangger* **7283 – 7286**

Vereinfachung von Protonen-NMR-Spektren durch sofortige homonukleare Breitbandentkopplung



König der Donoren: Das chelatisierende Bis(carben) **1** ermöglichte die Synthese des neuen Silyliumyliden-Salzes **2**, das durch Natrium-Naphthalinid zum ersten cyclischen Siladicalcarben **3** entchloriert werden konnte. **3** enthält ein einzelnes Si⁰-

Atom mit einer bemerkenswert hohen Basizität. Der geringe C-Si-C-Winkel von 89.1° und der mittlere C-Si-Abstand von 1.869 Å sind konsistent mit Ergebnissen von Rechnungen, die bestätigen, dass **3** am besten als Silylon beschrieben wird.

Siliciumchemie

Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, J. D. Epping,
M. Driess* **7287 – 7291**

Ein cyclisches Silylon („Siladicalcarben“) mit einem elektronenreichen Silicium(0)-Atom

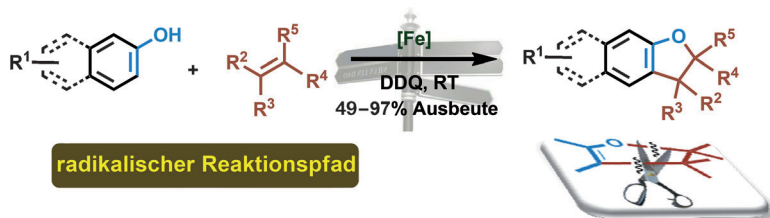
Titelbild

Oxidative radikalische Kupplung

Z. Huang, L. Jin, Y. Feng, P. Peng, H. Yi,
A. Lei* 7292 – 7296



Iron-Catalyzed Oxidative Radical Cross-Coupling/Cyclization between Phenols and Olefins



Direkt gekuppelt: Die Titelreaktion führt hoch effizient und selektiv unter milden Bedingungen zu Dihydrobenzofuranen. Mechanistische Untersuchungen deuten

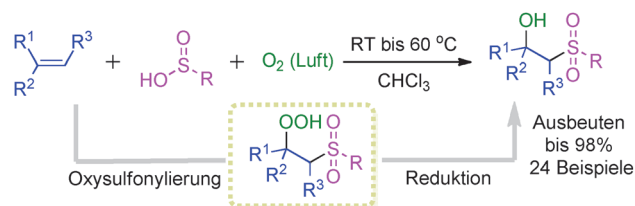
auf einen radikalischen Reaktionspfad hin; für die hohe Selektivität sorgt die Lewis-Säure.

Disauerstoff-Aktivierung

Q. Lu, J. Zhang, F. Wei, Y. Qi, H. Wang,
Z. Liu, A. Lei* 7297 – 7300



Aerobic Oxysulfonylation of Alkenes Leading to Secondary and Tertiary β -Hydroxysulfones



Attraktive Variante: Eine neuartige Disauerstoff-Aktivierung durch Sulfinsäuren führt ohne Zusatz von Übergangsmetallverbindungen oder Radikal-

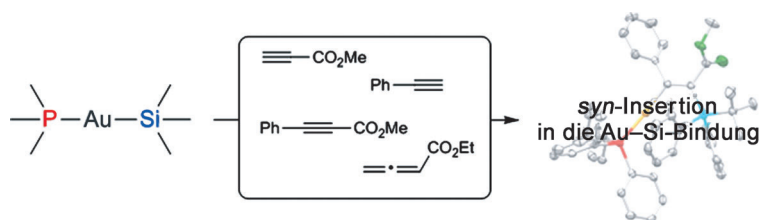
initiatoren unter milden Bedingungen zu sekundären und tertiären β -Hydroxysulfonen. β -Hydroperoxysulfon wurde als eine wichtige Zwischenstufe isoliert.

Goldkomplexe

M. Joost, P. Gualco, S. Mallet-Ladeira,
A. Amgoune,*
D. Bourissou* 7301 – 7304



Direct *syn* Insertion of Alkynes and Allenes into Au–Si Bonds



Vollständig kontrolliert: Alkine und Allene inserieren in Au–Si-Bindungen unter vollständiger Stereokontrolle und in den meisten Fällen unter vollständiger Regio-kontrolle. Die erhaltenen β -Silylvinyldgold-

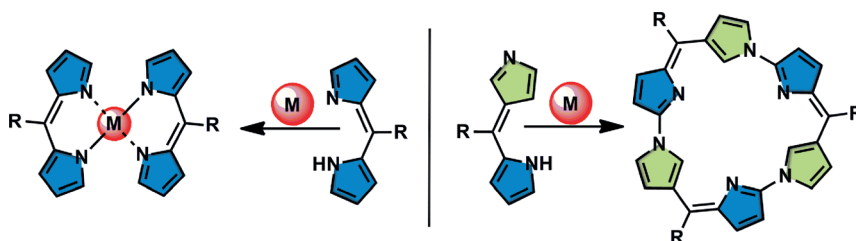
komplexe wurden spektroskopisch und kristallographisch charakterisiert. Die Ergebnisse liefern den Beweis für *syn*-Insertionsreaktionen an Gold.

Porphyrinoide

S. C. Gadekar, B. K. Reddy,
V. G. Anand* 7305 – 7308

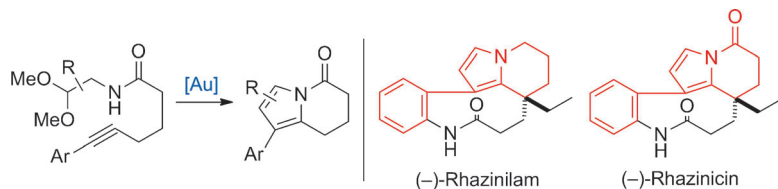


Metal-Assisted Cyclomerization of N-Confused Dipyrins into Expanded Norroles



In jeden Hinsicht verwirrt: Während Dipyrin Metallionen koordiniert (links), geht sein N-Stellungsisomer in Gegenwart verschiedener Metallsalze eine Cyclomerisierung unter Bildung expandierter NCNCNC- und NCNCNCNC-Norrole ein (rechts). Diese neuartigen Iso-

mere von Rosarin (24π) und Octaphyrin (32π) mit C–N-verknüpften Bipyrrroleinheiten und im Festkörper fast planarer Konformation zeigen paratrophe Ringströme, die für antiaromatische Porphyrinoide typisch sind.



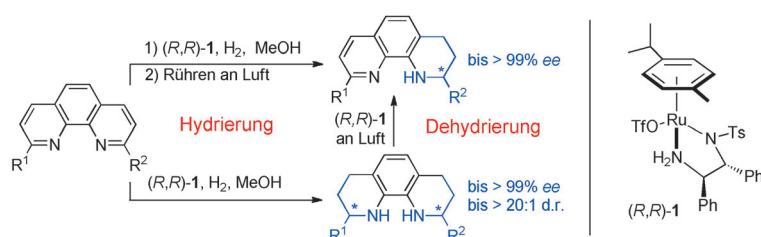
Das zentrale Indolizinon-Motiv wird in einer Totalsynthese von (-)-Rhazinilam und in der ersten asymmetrischen Totalsynthese von (-)-Rhazinicin durch goldkatalysierte Cyclisierung eines vollständig

vorbereiteten linearen Inamids eingeführt. Darüber hinaus wird die Anwendungsbreite dieser Reaktionskaskade beim Aufbau hoch substituierter Indolizinone untersucht.

Naturstoffe

K. Sugimoto, K. Toyoshima, S. Nonaka, K. Kotaki, H. Ueda, H. Tokuyama* **7309–7312**

Protecting-Group-Free Total Synthesis of (-)-Rhazinilam and (-)-Rhazinicin using a Gold-Catalyzed Cascade Cyclization



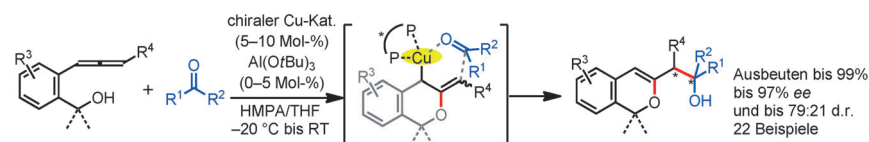
Ein kationischer Rutheniumdiamin-Katalysator, (R,R)-1 (Tf = Trifluormethansulfonyl, Ts = 4-Toluolsulfonyl), vermittelt die Titelreaktion und liefert sowohl chirale 1,2,3,4-Tetrahydro- als auch 1,2,3,4,7,8,9,

10-Octahydro-1,10-phenanthroline in hohen Ausbeuten sowie mit ausgezeichneten Enantio- und Diastereoselektivitäten.

Synthesemethoden

T. L. Wang, F. Chen, J. Qin, Y.-M. He, Q.-H. Fan* **7313–7317**

Asymmetric Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of 2- and 2,9-Substituted 1,10-Phenanthrolines



Aktiv bleiben: Allylkupferspezies können durch katalytische intramolekulare Oxycuprierung von Allenalkoholen in situ erzeugt und dann enantioselektiv mit verschiedenen Aldehyden und einem Keton zu 1*H*-Isochromen-Derivaten

umgesetzt werden (siehe Schema; HMPA = Hexamethylphosphoramid, THF = Tetrahydrofuran). Diese Vorgehensweise ist atomökonomisch, hoch regioselektiv, stereokonvergent und mit freien Hydroxygruppen verträglich.

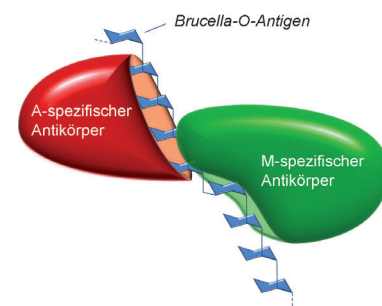
Asymmetrische Katalyse

J. Kawai, P. K. Chikkade, Y. Shimizu,* M. Kanai* **7318–7321**

In Situ Catalytic Generation of Allylcopper Species for Asymmetric Allylation: Toward 1*H*-Isochromene Skeletons



Verbesserte Diagnostik: Ein universelles Antigen für den Nachweis von Brucellose wird vorgestellt, das bei jeder *Brucella*-Spezies als Krankheitsauslöser funktioniert, die ein glattes Lipopolysaccharid exprimiert. Dieses Nonasaccharid, das *Brucella*-A- und -M-Epitope umfasst, ist ausschließlich durch chemische Synthese erhältlich.



Brucellose nachweis

J. Guiard, E. Paszkiewicz, J. Sadowska, D. R. Bundle* **7322–7326**

Design and Synthesis of a Universal Antigen to Detect Brucellosis



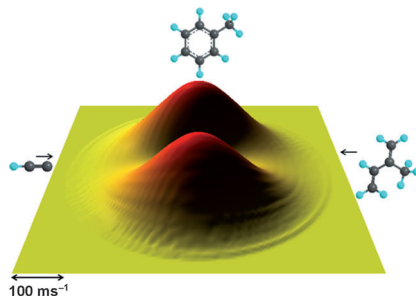
Rücktitelbild



Gasphasenchemie

B. B. Dangi,* D. S. N. Parker, R. I. Kaiser,
A. Jamal, A. M. Mebel — 7327 – 7330

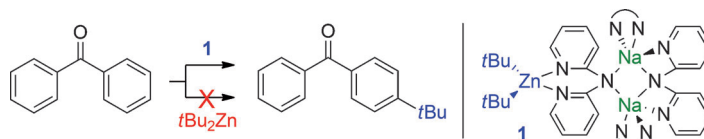
A Combined Experimental and Theoretical Study on the Gas-Phase Synthesis of Toluene under Single Collision Conditions



Reaktionsdynamik: Die Reaktion des Ethynylradikals mit Isopren wurde mithilfe gekreuzter Molekularstrahlen und von Ab-initio-Elektronenstrukturberechnungen untersucht. Das Bild zeigt die Höhenlinienkarte für die Reaktion des [D₁]Ethynylradikals mit Isopren zu [D₁]Toluol und atomarem Wasserstoff bei einer Kollisionsenergie von 51.3 kJ mol⁻¹.

Homogene Katalyse

D. R. Armstrong, J. A. Garden,
A. R. Kennedy, R. E. Mulvey,*
S. D. Robertson — 7331 – 7334



Versteckter Vermittler: Über die Bildung eines einfachen Donor-Akzeptor-Komplexes (**1**) aktiviert Natriumamid in substöchiometrischen Mengen *t*Bu₂Zn für die

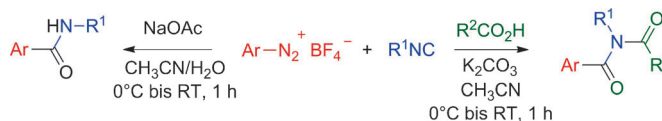
schwierige 1,6-Addition einer *tert*-Butyl-Gruppe an Benzophenon. Nichtaktiviertes *t*Bu₂Zn versagt bei dieser Aufgabe.



Modifying Alkylzinc Reactivity with 2,2'-Dipyridylamide: Activation of *t*Bu–Zn Bonds for *para*-Alkylation of Benzophenone

Synthesemethoden

U. M. V. Basavanag, A. Dos Santos,
L. El Kaim,* R. Gámez-Montaño,*
L. Grimaud* — 7335 – 7338



Mumm bewiesen: Die Titelreaktion kann durch Zugabe von Isocyaniden zu Benzoldiazoniumsalzen in Gegenwart von Natrium- oder Kaliumcarboxylaten ausgeführt werden. Sie verläuft über Nitri-

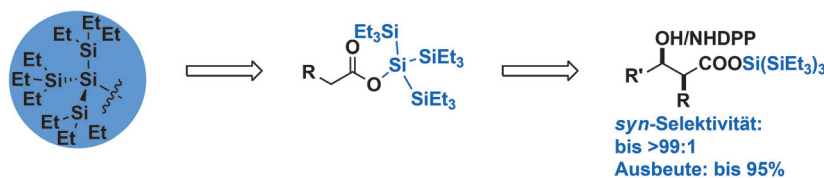
lium-Zwischenstufen, die durch Wasser oder Carbonsäuren abgefangen werden können. Eine Mumm-Umlagerung führt dabei zur Bildung von Amiden bzw. Imiden.



Three-Component Metal-Free Arylation of Isocyanides

Synthesemethoden

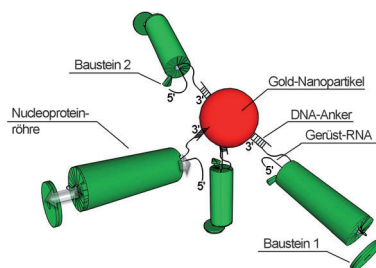
J.-J. Tan, M. Akakura,
H. Yamamoto* — 7339 – 7343



The Supersilyl Group as a Carboxylic Acid Protecting Group: Application to Highly Stereoselective Aldol and Mannich Reactions

Silyl-Supermacht: Die Supersilylgruppe wurde als eine bessere Schutzgruppe für Carbonsäuren untersucht. Außerdem wurden Supersilylester als stabile Carbonsäure-Syntheseäquivalente in hoch

stereoselektiven Aldol- und Mannich-Reaktionen eingesetzt (siehe Schema). Vorteile dieser Methode sind eine einfache Photoentschützung und die schnelle Synthese von Polyketideinheiten.



Nanosterne mit großer Proteinoberfläche:

Durch RNA-gesteuerte Selbstorganisation von Pflanzenvirusproteinen konnten bioanorganische Sternkolloide mit vorherbestimmter Armlängenverteilung hergestellt werden. Nach selektiver Immobilisierung von Gerüst-RNAs durch Hybridisierung an DNA auf Goldkugeln führte die Verpackung der RNA in Proteine zu unterschiedlichen Hybridstern-Typen im selben Reaktionsansatz.

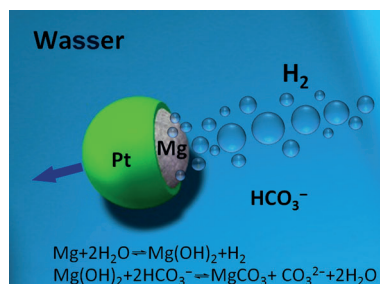
Selbstorganisierte Nanostrukturen

F. J. Eber, S. Eiben, H. Jeske, C. Wege* 7344–7348

Bottom-Up-Assembled Nanostar Colloids of Gold Cores and Tubes Derived From Tobacco Mosaic Virus



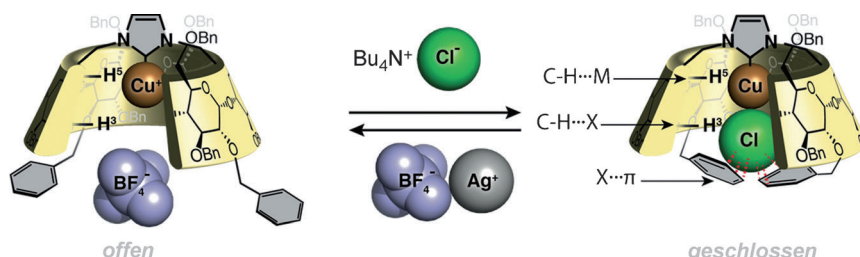
Bring deinen Motor zum Laufen: Ein Häm-kompatibler Mg/Pt-Janus-Mikromotor wird durch die Wasserstoffbläschen vorangetrieben, die bei der Reaktion von Magnesium mit Wasser entstehen (siehe Bild). Wässriges NaHCO₃ reagiert mit der Mg(OH)₂-Passivierungsschicht auf der Mg-Oberfläche zu wasserlöslichem MgCO₃ und legt so das aktive Metall frei. Für diesen biokompatiblen Mikromotor sind Anwendungen beim Wirkstofftransport und bei der Zelltrennung vorstellbar.



Mikromotoren

F. Mou, C. Chen, H. Ma, Y. Yin, Q. Wu, J. Guan* 7349–7353

Self-Propelled Micromotors Driven by the Magnesium–Water Reaction and Their Hemolytic Properties



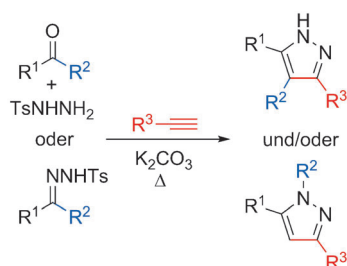
Geschlossene Gesellschaft: Mit einem N-heterocyclischen Carben überdeckte Cyclodextrine (ICyDs) binden in ihrem Hohlraum Metallionen unter Beteiligung von X...π-Wechselwirkungen, was ein Verschließen des Hohlraums durch Ligandenaustausch ermöglicht (siehe Schema;

Bn = Benzyl). Obwohl kein elektrischer Kontakt mit einer Elektrode besteht, behalten die tief vergrabenen Metallionen ihre katalytische Aktivität. Der Hohlraum beeinflusste den regio- und stereochemischen Verlauf der katalysierten Reaktionen.

Metallocavitanden

M. Guitet, P. Zhang, F. Marcelo, C. Tugny, J. Jiménez-Barbero, O. Buriez, C. Amatore, V. Mouriès-Mansuy, J.-P. Goddard, L. Fensterbank, Y. Zhang, S. Roland, M. Ménand, M. Sollogoub* 7354–7359

NHC-Capped Cyclodextrins (ICyDs): Insulated Metal Complexes, Commutable Multicoordination Sphere, and Cavity-Dependent Catalysis



Kontrollierte Umlagerung: Viele verschiedene 3,4,5- und 1,3,5-trisubstituierte Pyrazole sind ausgehend von Keton-Tosylhydrazonen und endständigen Alkinen über die Titelreaktionssequenz zugänglich (siehe Schema; Ts = 4-Toluolsulfonyl). Die Umlagerung, und damit die Regioselektivität des Prozesses, wird durch die Substituenten am Tosylhydrazon bestimmt.

Synthesemethoden

M. C. Pérez-Aguilar, C. Valdés* 7360–7364

Regioselective One-Step Synthesis of Pyrazoles from Alkynes and N-Tosylhydrazones: [3+2] Dipolar Cycloaddition/[1,5] Sigmatropic Rearrangement Cascade



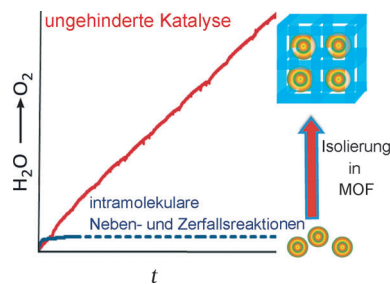
Heterogene/Homogene Katalyse

B. Nepal, S. Das* — 7365 – 7368



Sustained Water Oxidation by a Catalyst Cage-Isolated in a Metal–Organic Framework

Der Starke ist am mächtigsten allein: In den Poren eines MOF (hellblau im Bild) können Moleküle eines hoch reaktiven $\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Wasseroxidationskatalysators (mehrfarbige Kugeln) isoliert werden. Das resultierende System katalysiert die Wasseroxidation bei minimierten intermolekularen Neben- und Zerfallsreaktionen. Auf diese Weise kann die Lebensdauer reaktiver Katalysatoren verlängert werden, ohne ihre molekulare Struktur verändern zu müssen.

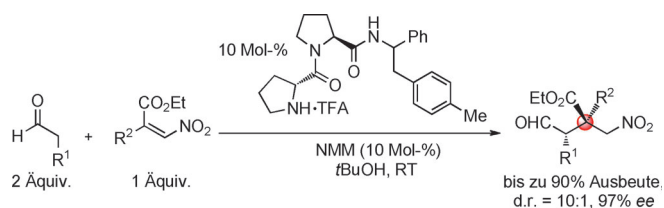


Asymmetrische Katalyse

R. Kastl, H. Wennemers* — 7369 – 7373



Peptide-Catalyzed Stereoselective Conjugate Addition Reactions Generating All-Carbon Quaternary Stereogenic Centers



Ein leistungsfähiger Katalysator: Quartäre Stereozentren neben tertiären Stereozentren wurden mit hohen Diastereoselektivitäten und Enantioselektivitäten in konjugierten Additionen zwischen Aldehyden und β,β -disubstituierten Nitroolefinen

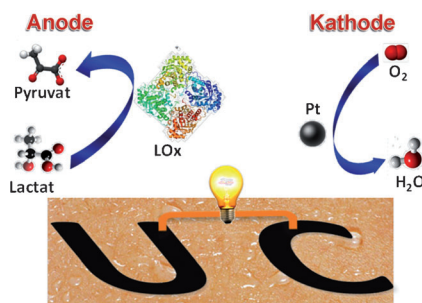
unter Verwendung eines Peptid-Katalysators erhalten (siehe Schema). Aus den Produkten sind γ -Aminosäuren und heterocyclische Verbindungen mit quartären Stereozentren leicht zugänglich.

Biobrennstoffzellen

W. Jia, G. Valdés-Ramírez, A. J. Bandonkar, J. R. Windmiller, J. Wang* — 7374 – 7377



Epidermal Biofuel Cells: Energy Harvesting from Human Perspiration



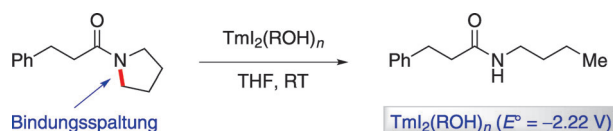
Ohne Schweiß kein Preis: Flexible Biobrennstoffzellen mit Lactatoxidase (LOx) in der Anode und Platin in der Kathode gewinnen biochemische Energie aus menschlichem Schweiß (siehe Bild). In alltäglichen Szenarien wurden so beträchtliche Leistungen erreicht.

Thuliumdiiodid

M. Szostak,* M. Spain, D. J. Procter* — 7378 – 7382

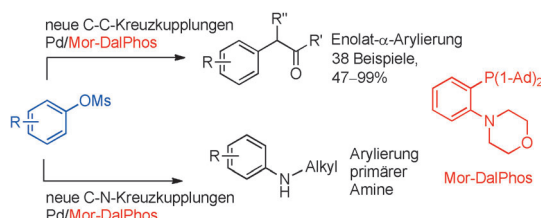


Uncovering the Importance of Proton Donors in TmI_2 -Promoted Electron Transfer: Facile C–N Bond Cleavage in Unactivated Amides



Nichtklassische Lanthanoid(II)-iodide sind moderne Reagentien für schwierige Elektronentransferprozesse. Es wird gezeigt, dass Alkohole Thuliumdiiodid als erstes nichtklassisches Lanthanoid(II)-

iodid in der Reihe $\text{TmI}_2\text{-Dyl}_2\text{-NdI}_2$ in ein thermodynamisch stärkeres Reduktionsmittel überführen können. Das Reagens $\text{TmI}_2(\text{ROH})_n$ bewirkt eine beispiellose C–N- α -Bindungsspaltung in Amiden.



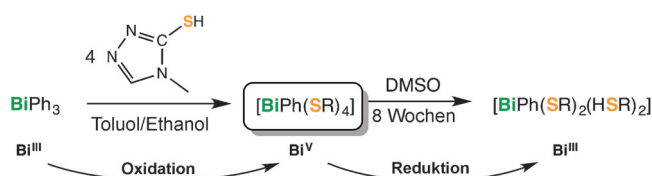
Mehr DalPhos für Mesylate: In den ersten Mono- α -arylierungen von Ketonen und Monoarylierungen von primären aliphatischen Aminen mit Arylmethansulfonaten wurde ein Spektrum an funktionalisierten Arylmessylaten mit Dialkylketonen sowie

mit primären und sekundären Aminen umgesetzt. Auch Umsetzungen der schwierigen Kupplungspartner Aceton und Methylamin werden beschrieben. Ad = Adamantyl.

Synthesemethoden

P. G. Alsabeh,
M. Stradiotto* 7383–7387

Addressing Challenges in Palladium-Catalyzed Cross-Couplings of Aryl Mesylates: Monoarylation of Ketones and Primary Alkyl Amines



Unter Oxidation am Bismut wurden zwei Monophenyltetrathiolat-Bismut(V)-Komplexe der Zusammensetzung $[\text{BiPh}(\text{SR})_4]$ durch Umsetzung von BiPh_3 mit einem Überschuss der N-heterocyclischen Thiole in siedendem Toluol/Ethanol erhalten

(siehe Schema). Während der Kristallisation aus DMSO kommt es im Verlauf einiger Monate zur Rückreduktion zu Bismut(III) über die Protonierung zweier Thiolatliganden.

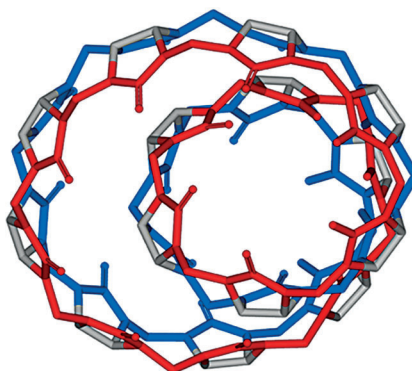
Koordinationschemie

A. Luqman, V. L. Blair, A. M. Bond,
P. C. Andrews* 7388–7392

Formation of Bismuth(V) Thiolates: Protolysis and Oxidation of Triphenylbismuth(III) with Heterocyclic Thiols



Ganz verdreht: Das größte Cucurbit[n]uril – tQ[14] (siehe Bild; die Farbgebung verdeutlicht die Molekülseiten) – enthält 14 normale Glycoluril-Einheiten, verbunden durch 28 Methylenbrücken. Da die Verbindung aber eine 360°-Verdrehung zeigt, spannt sie keinen Hohlraum auf wie die meisten anderen Cucurbit[n]urile, sondern sie nimmt eine gefaltete Achterkonformation an.



Makrocyclische Wirtverbindungen

X.-J. Cheng, L.-L. Liang, K. Chen, N.-N. Ji,
X. Xiao, J.-X. Zhang, Y.-Q. Zhang,
S.-F. Xue, Q.-J. Zhu, X.-L. Ni,*
Z. Tao* 7393–7396

Twisted Cucurbit[14]uril

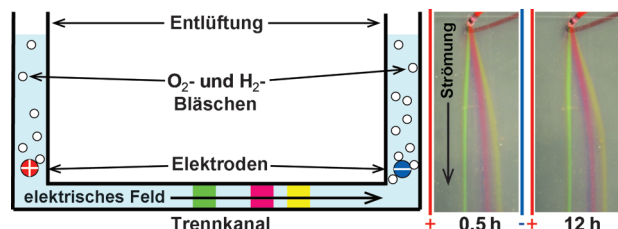


Free-Flow-Elektrophorese

F. J. Agostino, L. T. Cherney, V. Galievsky,
S. N. Krylov* 7397 – 7401



Steady-State Continuous-Flow Purification
by Electrophoresis



Wie weggeblasen: Eine Free-Flow-Elektrophorese (FFE) könnte die kontinuierliche Produktaufreinigung in Strömungsmikrosynthesen ermöglichen, allerdings stören Gasbläschen den Trennprozess. Eine FFE-System mit offenem

Elektrolyten vermeidet dieses Problem. Entlüftungsschächte mit darin angebrachten Elektroden sorgen für die Entlüftung der Bläschen in die Atmosphäre, die auf diese Weise vom Trennungskanal ferngehalten werden (siehe Bild).

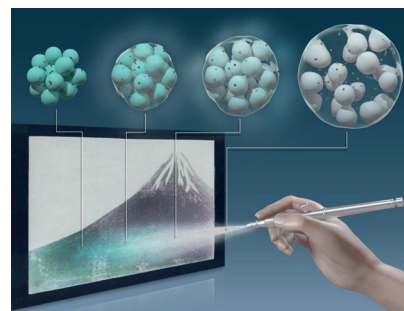
Pigmente

Y. Takeoka,* S. Yoshioka,* A. Takano,
S. Arai, K. Nueangnoraj, H. Nishihara,
M. Teshima, Y. Ohtsuka,
T. Seki 7402 – 7406



Production of Colored Pigments with
Amorphous Arrays of Black and White
Colloidal Particles

Farbecht: Pigmente mit verschiedenen winkelunabhängigen Farben wurden mit einer außergewöhnlich einfachen Sprühmethode hergestellt (siehe Bild). Die Methode basiert auf der Nutzung von Submikrometer-großen SiO_2 -Partikeln und Industrierau. Ein Polyelektrolyt, das an den Partikeln haftet, kann die Struktur der kolloidalen amorphen Anordnung stabilisieren und damit hochbelastbare, farbechte Pigmente erzeugen.



DOI: 10.1002/ange.201304576

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

Siedeverzüge sind jedem Chemiker aus dem Grundpraktikum in mehr oder weniger unangenehmer Erinnerung. Man schwenkt sein Reagensglas nicht ausreichend über der Bunsenbrennerflamme oder vergisst den Glasstab im Becherglas beim Abdampfen, und – schwupps! – schießt die Analysenlösung in Richtung Abzugdecke. Sein Spezialrezept für die Herstellung eines besonders zuverlässigen Siedestäbchens gibt Dr. E.P. Häussler im ersten Juliheft der *Angewandten Chemie* 1913 preis: Ein Glasstab wird an einem Ende zur Erweichung erhitzt, und dann wird ein Platindrähtchen eingedrückt, um eine Vertiefung zu schaffen.

Dieses einfache Laborgerät bewährt sich auch bei notorisch problematischen Proben.

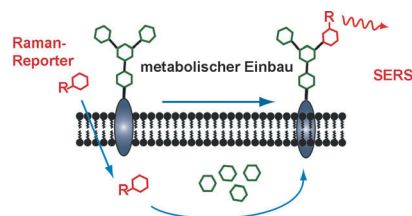
Lesen Sie mehr in Heft 53/1913

Wolfram steht im Mittelpunkt eines Vortrags, der im zweiten Juliheft 2013 abgedruckt ist. Den steigenden Bedarf an hochwertigen Wolframdrähten für Glühlampen nimmt der Autor, Dr. N. L. Müller, zum Anlass für eine Rückschau auf jüngere Entwicklungen in der Ver-

arbeitung des elementaren Metalls. Aufgrund seiner Sprödigkeit und des sehr hohen Schmelzpunkts kann Wolfram nicht einfach wie andere Metalle in Form gewalzt oder gehämmert werden – es sei denn, man verwendet eine spezielle Hämmermaschine nach U.S.-amerikanischem Patent, in der erhitzte und dadurch duktilisierte Wolframstäbe schnell rotiert und zugleich mit beweglichen Hämmern und Backen bearbeitet werden.

Lesen Sie mehr in Heft 55/1913

Zuckersüß: Glykane auf lebenden Zellen konnten direkt mithilfe von oberflächenverstärkter Raman-Streuung (SERS) detektiert werden. Monosaccharid-analoge Verbindungen wurden mit einem bioorthogonalen Raman-Reporter modifiziert. Sobald der Raman-Reporter in den Zelloberflächen-Glykanen metabolisch eingebaut war, konnte er mithilfe von SERS detektiert werden (siehe Bild).



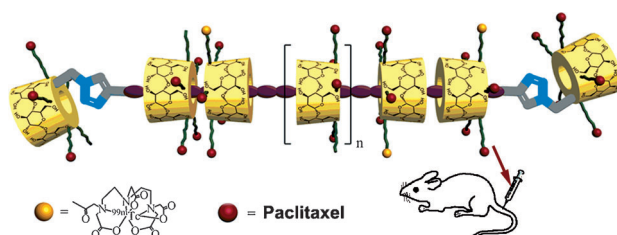
Glykan-Detektion

L. Lin, X. Tian, S. Hong, P. Dai, Q. You, R. Wang, L. Feng, C. Xie, Z. Q. Tian,* X. Chen* **7407–7412**

A Bioorthogonal Raman Reporter Strategy for SERS Detection of Glycans on Live Cells



Innentitelbild



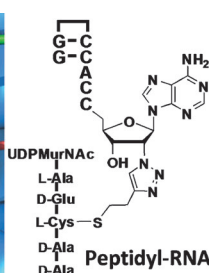
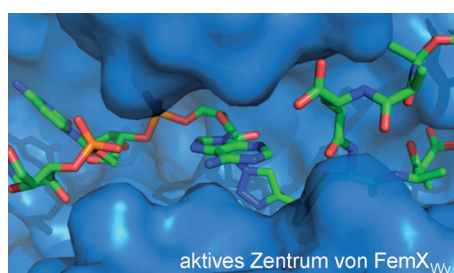
Zellgängig: Ein β -Cyclodextrin-Polyrotaxan mit Poly(propylen glycol) als Achse und β -Cyclodextrin als Endgruppe wurde synthetisiert. Konjugation des Tumortheraupeutikums Paclitaxel an dieses Polyro-

taxan ergab ein Konstrukt, das tief in Tumoren eindringt, deren Wachstum hemmt und das Leben tumortragender Mäuse besser als Taxol verlängert.

Polyrotaxane

S. L. Yu, Y. J. Zhang, X. Wang, X. Zhen, Z. H. Zhang, W. Wu,* X. Q. Jiang* **7413–7418**

Synthesis of Paclitaxel-Conjugated β -Cyclodextrin Polyrotaxane and Its Antitumor Activity



Erkenntnisse über den Katalysemechanismus nichtribosomaler Aminosäuretransferasen lieferte die Synthese von Peptidyl-RNA-Konjugaten für die Kokristallisation mit FemX_{Wv} aus *Weissella viridescens*. Die Struktur des Komplexes und

Mutationsstudien offenbarten den Mechanismus von Substratbindung, substratvermittelter Katalyse und Stabilisierung der tetraedrisch koordinierten Zwischenstufe in FemX_{Wv}.

RNA-Protein-Komplexe

M. Fonvielle, I. Li de La Sierra-Gallay, A. H. El-Sagheer, M. Lecerf, D. Patin, D. Mellal, C. Mayer, D. Blanot, N. Gale, T. Brown, H. van Tilbeurgh, M. Ethève-Quelejeu,* M. Arthur* **7419–7422**

The Structure of FemX_{Wv} in Complex with a Peptidyl-RNA Conjugate: Mechanism of Aminoacyl Transfer from Ala-tRNA^{Ala} to Peptidoglycan Precursors



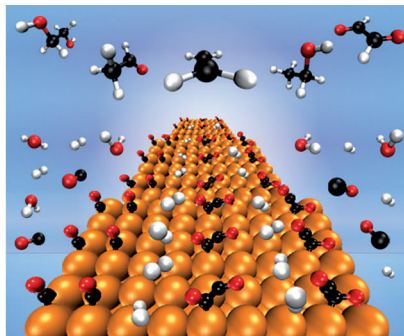


Mechanismus der CO-Reduktion

F. Calle-Vallejo,
M. T. M. Koper* 7423 – 7426



Theoretical Considerations on the
Electroreduction of CO to C₂ Species on
Cu(100) Electrodes



CO mal zwei: DFT-Rechnungen offenbaren einen Mechanismus für die elektrochemische Reduktion von CO auf Cu(100) (siehe Bild), der im Einklang mit der experimentell beobachteten pH-Abhängigkeit der Bildung von C₂-Spezies ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist eine elektronentransfervermittelte Dimerisierung von CO. Ethen, Acetaldehyd und Ethanol entstehen über einen gemeinsamen Pfad mit adsorbiertem Ethylenoxid als eine der Zwischenstufen.



Innen-Rücktitelbild

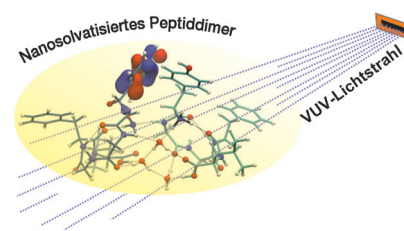
Nanosolvatation

A. R. Milosavljević,* V. Z. Cerovski,
F. Canon, L. Nahon,
A. Giuliani* 7427 – 7431



Nanosolvation-Induced Stabilization of
a Protonated Peptide Dimer Isolated in
the Gas Phase

Wasserschutz: Die Nanosolvatation eines Leucin-Enkephalin-Peptid dimers durch nur drei Wassermoleküle wirkt sich drastisch auf seine Stabilität gegen VUV-Strahlung aus: Ein in der Gasphase isoliertes protoniertes hydratisiertes Peptid dimer zeigte ein deutlich reduziertes Ausmaß an Fragmentierung. Auch Rechnungen zufolge stabilisiert die Hydratisierung die Dimerstruktur.



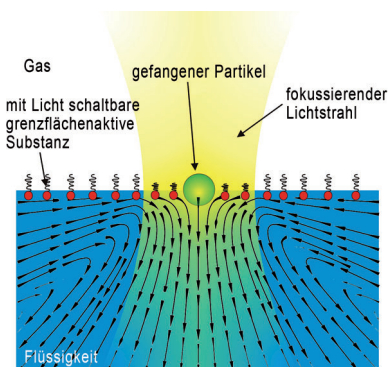
Marangoni-Pinzette

S. N. Varanakkottu, S. D. George, T. Baier,
S. Hardt,* M. Ewald,
M. Biesalski 7432 – 7436



Particle Manipulation Based on Optically
Controlled Free Surface Hydrodynamics

Manipulation von Mikropartikeln: Die Photoisomerisierung von grenzflächenaktiven Substanzen, die an einer Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche adsorbiert sind, treibt einen Marangoni-Fluss an, in dem kleine Partikel gefangen und manipuliert werden können. Durch Umschalten der Laserwellenlänge kann ein Fluss erzeugt werden, der entweder hin zum oder weg vom Fokus führt. Das Bild zeigt ein im Zufluss gefangenes Partikel in der Fokalregion.



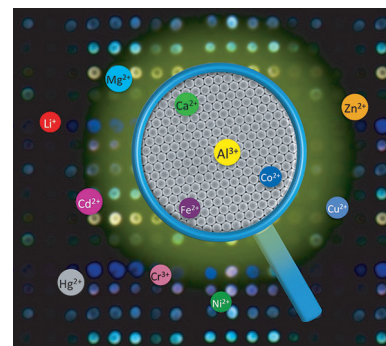
Photonische Kristalle

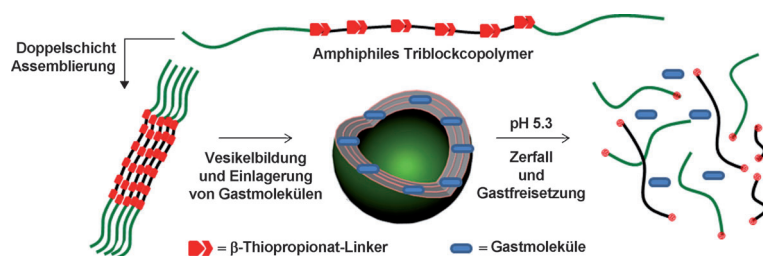
Y. Huang, F. Li,* M. Qin, L. Jiang,
Y. Song* 7437 – 7440



A Multi-stopband Photonic-Crystal
Microchip for High-Performance Metal-
Ion Recognition Based on Fluorescent
Detection

Zwölf Metallionen können auf einem leistungsfähigen Mikrochip analysiert werden, der die Fluoreszenz auf mehreren Kanälen verstärkt und die Unterscheidbarkeit von Analyten in Paralleltests verbessert. Durch seine leichte Herstellung und die möglichen Einblicke in die Sensoreffizienz könnte der Mikrochip die Entwicklung fortschrittlicher Analyseverfahren für komplexe Proben beflügeln.





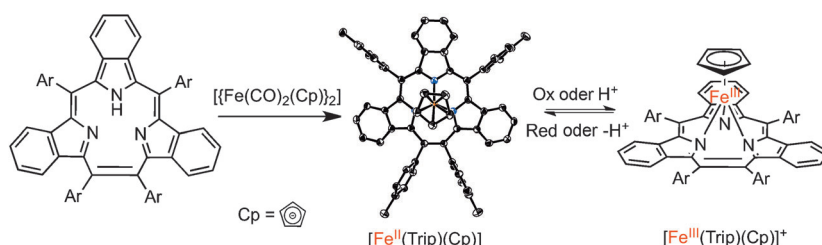
Polymersome

K. Dan, S. Ghosh* 7441 – 7446

One-Pot Synthesis of an Acid-Labile Amphiliphic Triblock Copolymer and its pH-Responsive Vesicular Assembly

Ein **amphiphiles Triblockcopolymer**, das durch einen säurelabilen β -Thiopropionat-Linker segmentiert wird, wurde aus einem Dithiol, einem Diacrylat und einem hydrophilen Polymer mit endständigem Acrylat in zwei Stufen in einem Gefäß

synthetisiert. Es assemblierte spontan zu Vesikeln, die unter schwach sauren Bedingungen zerfallen und dabei nicht-kovalent eingeschlossene Gastmoleküle freisetzen.



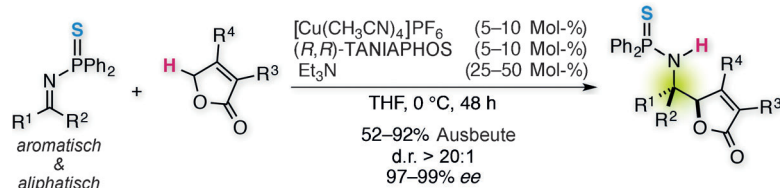
Ein **Semiferrocen-Komplex** mit einem [14]Triphyrin(2.1.1)-Liganden (TriP) wurde synthetisiert und Röntgen-strukturanalytisch charakterisiert. Seine Eigenschaften

wurden mit UV/Vis- und temperaturabhängiger ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Die Fe^{II} - und Fe^{III} -Komplexe sind elektrochemische reversibel.

Metalloporphyrinoide

Z.-L. Xue, D. Kuzuhara, S. Ikeda, Y. Sakakibara, K. Ohkubo, N. Aratani, T. Okujima, H. Uno, S. Fukuzumi, H. Yamada* 7447 – 7450

η^5 -Cyclopentadienyliron(II)-[14]Triphyrin(2.1.1) Sandwich Compounds: Synthesis, Characterization, and Stable Redox Interconversion



Ein **kooperativer Katalysator** aus einer weichen Lewis-Säure und einer „harten“ Brønsted-Base katalysierte die Titelreaktion. Die *N*-Thiophosphinoyl-Gruppe der Ketimine war entscheidend zur Überwindung der hohen Aktivierungsbarriere durch die „Weich-weich“-Wechselwirkung

von Schwefel und Kupfer. Mannich-Addukte mit einem tetrasubstituierten Stereozentrum wurden mit ausgezeichneten Diastereo- und Enantioselektivitäten hergestellt. TANIAPHOS = Ferrocenyl-Ligand.

Asymmetrische Katalyse

L. Yin, H. Takada, N. Kumagai,* M. Shibasaki* 7451 – 7454

Direct Catalytic Asymmetric Vinylogous Mannich-Type Reaction of γ -Butenolides with Ketimines

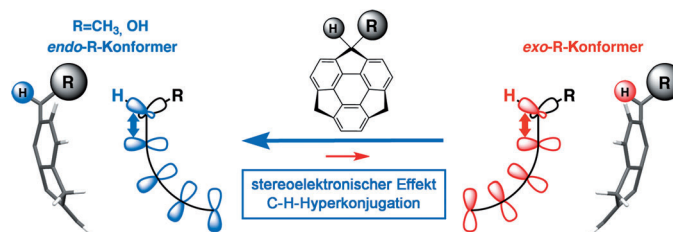


Wechselwirkungen über Bindungen

S. Higashibayashi,* S. Onogi,
H. K. Srivastava, G. N. Sastry, Y.-T. Wu,
H. Sakurai* 7455–7457



Stereoelectronic Effect of Curved
Aromatic Structures: Favoring the
Unexpected *endo* Conformation of
Benzylic-Substituted Sumanene



Lieber drinnen als draußen: In benzyl-
substituierten Sumanenen konnte erst-
mals für gekrümmte aromatische Verbin-
dungen ein stereoelektronischer Effekt
über Bindungen beobachtet werden.
Methyl- und Hydroxysumanen liegen

bevorzugt als *endo*-R-Konformer vor; der
Grund dafür ist eine unterschiedlich
starke Hyperkonjugation der benzyli-
schen C-H-Bindung mit der Schale in den Kon-
formeren.

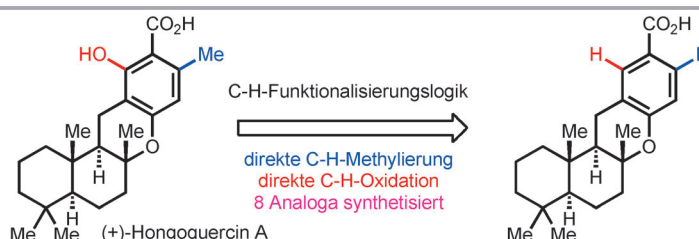


Syntheseplanung

B. R. Rosen, L. R. Simke, P. S. Thuy-Boun,
D. D. Dixon, J.-Q. Yu,*
P. S. Baran* 7458–7461



C–H Functionalization Logic Enables
Synthesis of (+)-Hongoquercin A and
Related Compounds



Ganz spezifisch: Eine Synthese des anti-
biotischen Sesquiterpenoids (+)-Hongo-
quercin A über sequenzielle regiospezifi-
sche C-H-Methylierung und C-H-Oxida-
tion wird beschrieben. Die Synthese

beruht entscheidend auf der Entwicklung
einer ligandbeschleunigten C-H-Methy-
lierung. Acht strukturell diverse Analoga
wurden synthetisiert.



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



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



Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access).

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

Angewandte
Berichtigung

A Supramolecular Complex in Small-
Molecule Solar Cells based on Contorted
Aromatic Molecules

S. J. Kang, J. B. Kim, C.-Y. Chiu, S. Ahn,
T. Schiros, S. S. Lee, K. G. Yager,
M. F. Toney, Y.-L. Loo,
C. Nuckolls* 8722–8725

Angew. Chem. 2012, 124

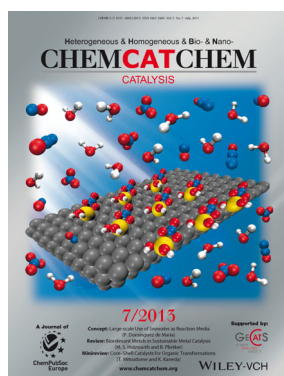
DOI: 10.1002/ange.201203330

Bei einer weiteren Analyse fanden die Autoren dieser Zuschrift, dass das Elektronen-
beugungsmuster in Abbildung 5b ungewöhnliche Abstände aufweist und nicht auf die
untersuchten Materialien zurückzuführen sein könnte. Diese Beobachtung hat jedoch
keine Auswirkungen auf die wichtigsten Ergebnisse und die Schlussfolgerungen der
Zuschrift.

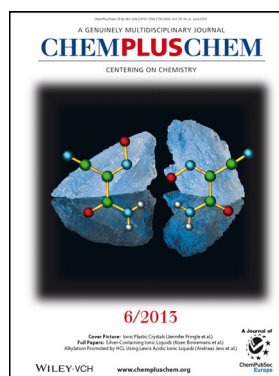
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatcher.org

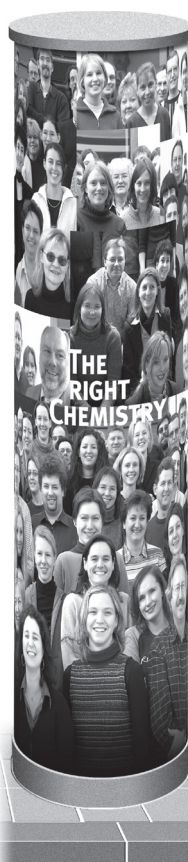


www.chempluschem.org



www.chemviews.org

WILEY-VCH, a subsidiary of the distinguished publishers John Wiley & Sons Inc. New Jersey, is an international science publisher based in Germany with more than 80 years experience of producing high-quality professional magazines, scientific journals, books and electronic media in Chemistry, Materials Sciences, Physics and Life Sciences.



Angewandte International Edition Chemie

and its sister journals are offering

Assistant Editor positions (f/m)

Ref.-No. 26/2013

Applicants should have the desire to contribute to the further development of leading chemistry journals and should be self-motivated and innovative. We are looking for candidates with an academic background and a broad education in chemistry, particularly organic chemistry. As the work involves close ties to authors from all over the world, applicants should have an excellent command of the English language. Further-more organizational skills, diplomacy, and flexibility are needed. Accuracy and a keen eye for detail are also essential as well as very good knowledge of text and graphics PC programs. Previous publishing experience is not required but you should have good interpersonal and communication skills, good scientific judgment, and a strong commitment to the communication of science.

The Editorial Office is based at WILEY-VCH in Weinheim, a pleasant small town near Heidelberg in southwest Germany. We offer competitive financial and career rewards, training and career development.

Interested?

Applicants should send their full CV with a covering letter describing their suitability for the post to:

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
Robert Heinje, Human Resources
Boschstraße 12
69469 Weinheim
Germany
E-mail: application@wiley.com

WILEY-VCH

The place to be

<http://www.wiley.com>