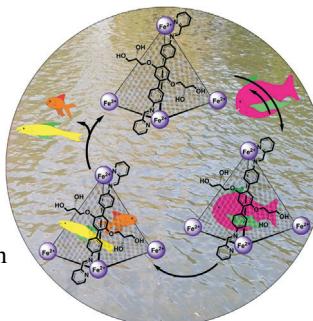


... kontrollierbarer Struktur und elastischer innerer Oberfläche wurden in Wasser-Öl-Wasser-Emulsionen hergestellt, wie L.-Y. Chu et al. in der Zuschrift auf S. 8242 ff. erläutern. Die Partikel kommen als Mikrobehälter für ein gezieltes Einfangen/Freisetzen und als Mikroreaktoren infrage.

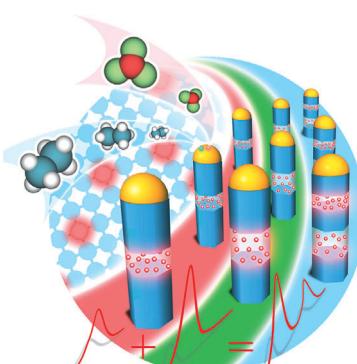
Wirt-Gast-Katalyse

Eine wasserlösliche $[\text{Fe}_4\text{L}_6]$ -Kapsel katalysiert die Hydrolyse des neurotoxischen Organophosphats Dichlorvos. J. R. Nitschke et al. zeigen in ihrer Zuschrift auf S. 8116 ff., dass Dichlorvos in der Kapsel hydrolysiert wird und die wasserlöslichen Produkte freigesetzt werden.



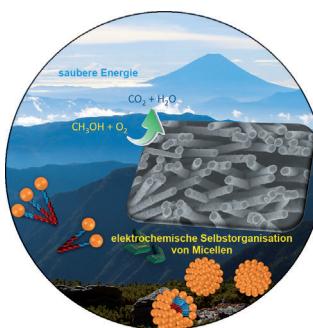
Plasmonische Oberflächenresonanzen

In ihrer Zuschrift auf S. 8237 ff. berichten M. A. Filler und L.-W. Chou über die Synthese von Siliciumnanodrähten, die mehrere, axial angeordnete, dotierte Regionen enthalten und mit Infrarotspektroskopie untersucht wurden.



Elektrokatalyse

Y. Yamauchi et al. beschreiben in ihrer Zuschrift auf S. 8208 ff. freitragende Platinnanostäbe, die durch elektrochemische Selbstorganisation von Pt-haltigen Micellen in den Poren einer Polycarbonat-Membran hergestellt wurden.



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**

8064 – 8067

Autoren-Profile



„Mit achtzehn wollte ich bei Real Madrid Fußball spielen. Wenn ich ein Tier wäre, wäre ich ein Kampfstier ...“
Dies und mehr von und über Tomás Torres finden Sie auf Seite 8068.

Tomás Torres — 8068

Nachrichten

Humboldt- und
Bessel-Forschungspreise — 8069 – 8070



T. Baumgartner



H. Bluhm



S. Kobayashi



T. Loerting



N. Martín



J. C. Tully



Z. Zhong

Bücher

Life's Ratchet

Peter M. Hoffmann

rezensiert von F. Zerbetto 8071

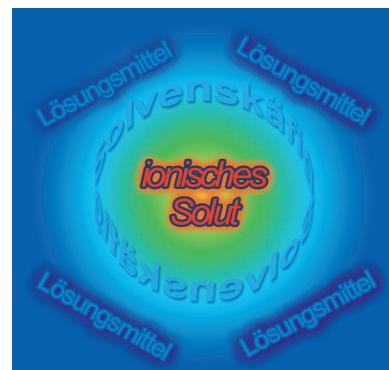
Korrespondenz

Mikrowellen in der Synthese

G. B. Dudley,* A. E. Stiegman,
M. R. Rosana 8074–8079

Correspondence on Microwave Effects in
Organic Synthesis

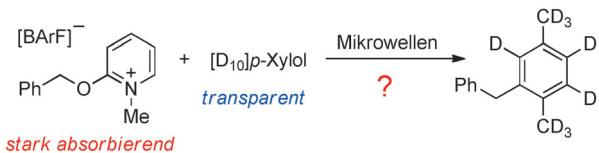
Sie sind echt: Mikrowelleneffekte in der organischen Synthese bleiben umstritten, dennoch kann es keinen Zweifel mehr an ihrer Existenz geben. Im Fokus dieser Korrespondenz steht die Frage, ob Synthesechemiker versuchen sollten, Mikrowelleneffekte strategisch zu nutzen.



Mikrowellen in der Synthese

C. O. Kappe* 8080–8084

Reply to the Correspondence on
Microwave Effects in Organic Synthesis



Selektives Erhitzen oder Überhitzen? Die Verstärkungseffekte, die Dudley und Mitarbeiter in der mikrowellenunterstützten Friedel-Crafts-Alkylierung sehen (siehe Bild), sind auf ein Überhitzen des

gesamten Reaktionsgemisches zurückzuführen, nicht etwa auf ein selektives Erhitzen des Reaktanten. Dieses Argument bildet die Grundlage dieser Korrespondenz.

Highlights

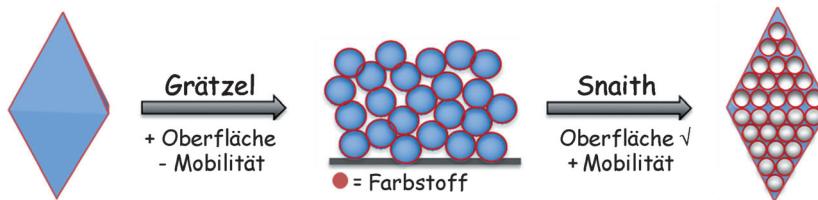
Biegsame Kohlenstoffe

A.-H. Lu,* G.-P. Hao,
Q. Sun 8086–8087

Dreidimensionale poröse Kohlenstoffe:
von statischen zu dynamischen
Strukturen

Hohe Biegsamkeiten sind das Kennzeichen einer neuen Generation von dreidimensionalen, nanostrukturierten Kohlenstoffen. Die Verformbarkeit dieser aus Kohlenstoffnanoröhren, Kohlenstofffasern und Graphenbändern aufgebauten Materialien ermöglicht Anwendungen in der flexiblen Elektronik, als Sensoren und Aerogele und in mechanischen Strukturen.





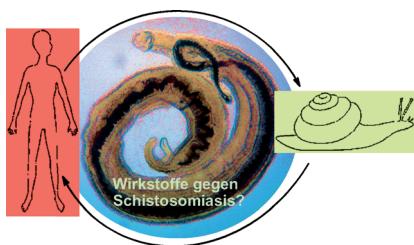
Eine bemerkenswerte Methode zur Synthese von großen mesoporösen Anatase-Einkristallen wurde vor kurzem von Snaith et al. publiziert. Diese Kristalle vereinen zwei Eigenschaften in sich, die für die

Leistung von allen auf TiO_2 basierenden photoelektrochemischen Geräten, darunter auch Grätzel-Solarzellen, fundamental wichtig sind – große Oberfläche und hohe Elektronenmobilität.

Poröse Einkristalle

S. So, P. Schmuki* — 8088–8090

Schneller Elektronentransport und große Oberfläche: poröse Anatase-Einkristalle als Schlüsselmaterialien für neue Solarzellen



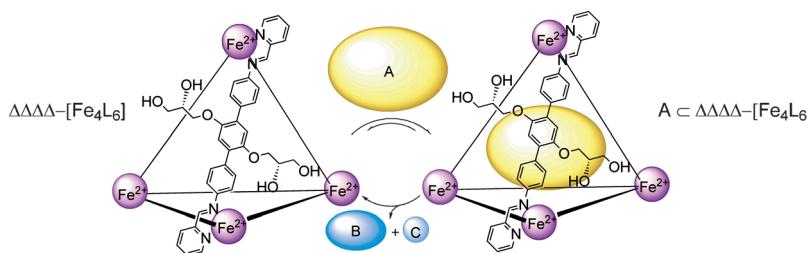
Bilharziose (Schistosomiasis) ist nach Malaria die zweithäufigste parasitär verursachte Krankheit in Afrika. Nur einen einzigen Arzneistoff gegen diese Krankheit gibt das Therapiearsenal zurzeit her, das seit 35 Jahren verwendete Praziquantel. Dringend müssen daher neue anti-schistosomale Arzneistoffe entwickelt werden, die als effiziente Zwei- oder Dreifachtherapien zusammen mit Praziquantel eingesetzt werden können.

Aufsätze

Medizinische Chemie

S. A.-L. Thétiot-Laurent, J. Boissier, A. Robert,* B. Meunier* — 8092–8114

Chemotherapie gegen Schistosomiasis



Enantioselektive Selbstorganisation ferngesteuert: Das neue enantiomerenreine Käfigmolekül $\Delta\Delta\Delta\Delta\text{-Fe}_4\text{L}_6$ (und sein Enantiomer $\Lambda\Lambda\Lambda\Lambda\text{-Fe}_4\text{L}_6$) wurden durch Selbstorganisation aus Untereinheiten hergestellt. Dieser Käfig kann ein breites

Spektrum organischer Gäste A verkapseln und so z. B. zwischen Enantiomeren eines chiralen Gastes unterscheiden. Er wirkt auch als supramolekularer Katalysator für die Hydrolyse des neurotoxischen Organophosphates Dichlorvos.

Zuschriften

Wirt-Gast-Chemie



J. L. Bolliger, A. M. Belenguer, J. R. Nitschke* — 8116–8120

Enantiomerenreine wasserlösliche $[\text{Fe}_4\text{L}_6]$ -Käfigverbindungen: Wirt-Gast-Chemie und katalytische Aktivität

Frontispiz

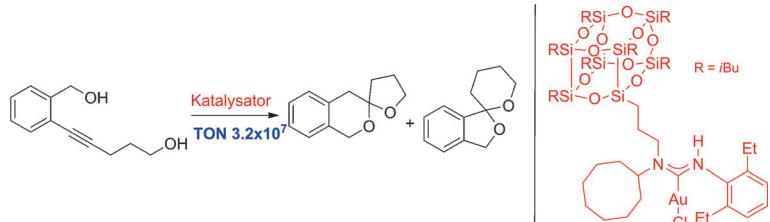


Angewandte – viel für's Gehirn bei nur wenig Kalorien



www.angewandte.de

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



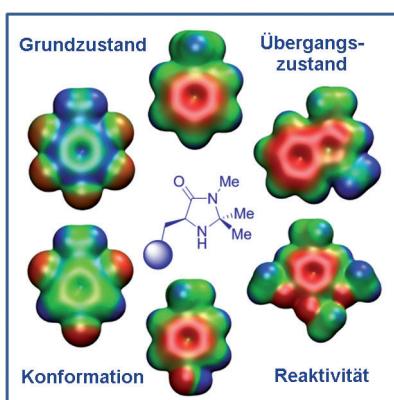
Nur ein Gold genügt: Einkernige, homogene Gold-Katalysatoren wurden entwickelt, die die ausgezeichnete Aktivität von Au-Nanopartikelkatalysatoren oder oberflächengebundenen Au-Komplexen aufweisen. In der gezeigten Modellsynthese von Spiroverbindungen wurden mit nur 0.000001 Mol-% des Silsesquioxan-substituierten Katalysators außerordentlich hohe Turnoverzahlen erreicht.

In der gezeigten Modellsynthese von Spiroverbindungen wurden mit nur 0.000001 Mol-% des Silsesquioxan-substituierten Katalysators außerordentlich hohe Turnoverzahlen erreicht.

Gold-Katalyse

M. C. Blanco Jaimes, C. R. N. Böhling,
J. M. Serrano-Becerra,
A. S. K. Hashmi* **8121–8124**

Hochaktive einkernige NAC-Gold(I)-Katalysatoren

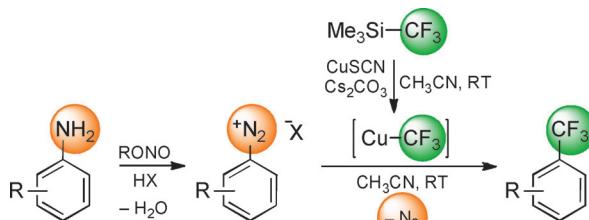


Verblüffende Imidazolidinone! Inspiriert von nichtkovalenten Wechselwirkungen in Proteinen wurde eine Reihe elektronisch unterschiedlicher MacMillan-Katalysatoren entworfen, und es wurden die Auswirkungen elektronischer Modifikation auf Konformation, Reaktivität und Selektivität des Katalysators untersucht – mit erstaunlichen Ergebnissen.

Katalysatordesign

M. C. Holland, S. Paul, W. B. Schweizer,
K. Bergander, C. Mück-Lichtenfeld,
S. Lakhdar,* H. Mayr,
R. Gilmour* **8125–8129**

Nichtbindende Wechselwirkungen in der Organokatalyse: Modulierung konformativer Diversität und Reaktivität im MacMillan-Katalysator



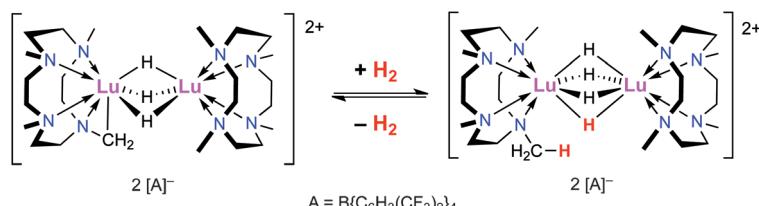
Cu in der Vermittlerrolle: In Anwesenheit eines in situ aus Kupferthiocyanat und dem preiswerten, leicht handhabbaren Trifluormethylierungsreagens $\text{Me}_3\text{Si-CF}_3$ erzeugten Trifluormethyl-Kupfer-Komplexe können Diazoniumsalze direkt in ihre

entsprechenden Trifluormethylderivate überführt werden (siehe Schema). Diese Variante der Sandmeyer-Reaktion ermöglicht die direkte Synthese trifluormethylierter Arene und Heteroarene ausgehend von Aminen.

Trifluormethylierungen

G. Danoun, B. Bayarmagnai,
M. F. Grünberg,
L. J. Gooßen* **8130–8133**

Sandmeyer-Trifluormethylierung von Aryldiazoniumtetrafluorboraten



Rein oder raus? Ein vierfach hydridverbrückter Dilutetiumkomplex eliminiert Wasserstoff unter C-H-Bindungsaktivierung einer Methylgruppe des Liganden.

Der resultierende Trihydridokomplex nimmt bereitwillig wieder Wasserstoff auf (siehe Schema).

Reversible H_2 -Aktivierung

W. Fegler, A. Venugopal, T. P. Spaniol,
L. Maron, J. Okuda* **8134–8138**

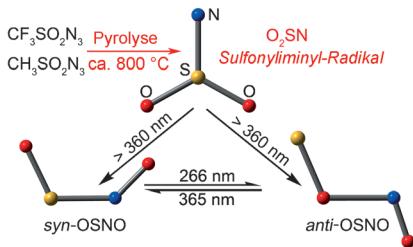
Reversible Wasserstoffaktivierung in kationischen Seltenerdmetall-Polyhydridkomplexen



Kleine Moleküle

X.-Q. Zeng,* H. Beckers,*
H. Willner _____ 8139–8142

Das Iminyl-Radikal O₂SN



Das neuartige, SO₃-analoge Iminyl-Radikal O₂SN wurde durch Vakuum-Blitzpyrolyse von gasförmigem Alkylsulfonylazid RSO₂N₃ (R = CF₃, CH₃) in Argon hergestellt. Die Photoisomerisierung ($\lambda > 360$ nm) von O₂SN in fester Edelgasmatrix lieferte die planaren Radikale *syn*-OSNO und *anti*-OSNO (siehe Bild).

C-H-Funktionalisierung

K. Matcha, R. Narayan,
A. P. Antonchick* _____ 8143–8147

Metallfreie radikalische Azidoarylierung von Alkenen: schneller Zugang zu Oxindolen durch kaskadenförmige C-N- und C-C-Bindungsbildung



Eine neuartige Methode für die oxidative radikalische Azidierung von Alkenen unter Verwendung einer Kombination von Aziden mit hypervalenten Iodverbindungen besteht aus einer Kaskade von C-N- und C-C-Verknüpfungsreaktionen. Sie re-

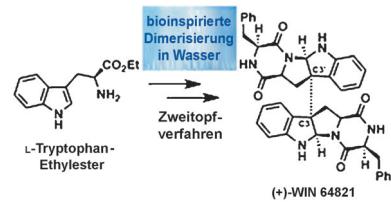
sultiert in 2-Oxindolen unter metallfreien Bedingungen bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und Raumtemperatur und eröffnet den Zugang zu komplexen Produkten (siehe Schema; TMS = Trimethylsilyl).

Alkaloidsynthese

S. Tadano, Y. Mukaeda,
H. Ishikawa* _____ 8148–8152

Bio-Inspired Dimerization Reaction of Tryptophan Derivatives in Aqueous Acidic Media: Three-Step Syntheses of (+)-WIN 64821, (–)-Ditryptophenaline, and (+)-Naseseazine B

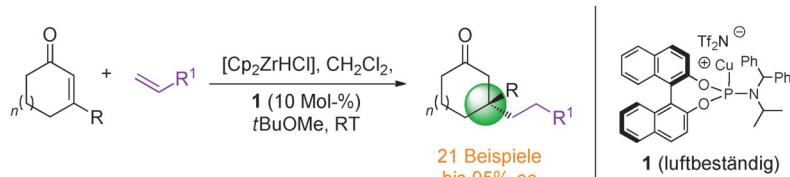
Gedoppelt: Die direkte bioinspirierte Dimerisierung kommerziell erhältlicher aminfreier Tryptophanderivate in saurem wässrigem Medium liefert C₂-symmetrische und nichtsymmetrische dimere Verbindungen. Weitere Reaktionen schließen knappe Synthesen natürlich vorkommender dimerer Diketopiperazinalkaloide wie (+)-WIN 64821 (siehe Bild) in Gesamtausbeuten bis 20% ab.



Asymmetrische Katalyse

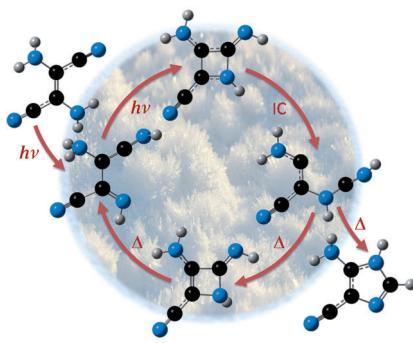
M. Sidera, P. M. C. Roth,
R. M. Maksymowicz,
S. P. Fletcher* _____ 8153–8157

Formation of Quaternary Centers by Copper-Catalyzed Asymmetric Conjugate Addition of Alkylzirconium Reagents



Leicht gemacht: In situ aus einfachen Alkenen erzeugte Alkylzirconocene führen in hoch enantioselektiven kupferkatalysierten 1,4-Additionen an trisubstituierte cyclische Enone zur Einführung quartärer

Zentren. Die Reaktionen laufen bei Raumtemperatur ab und sind mit dem Vorliegen vieler funktioneller Gruppen vereinbar. Cp = Cyclopentadienyl, Tf = Trifluormethansulfonyl.



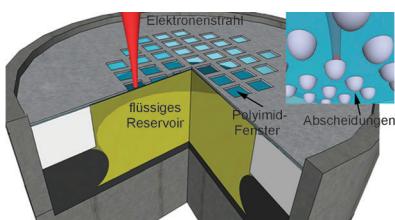
Der Mechanismus der Photokonversion des HCN-Tetramers zu einer Vorstufe von Purin-Nukleobasen und -Nukleotiden wurde mit computerchemischen Methoden aufgeklärt. Da die Photoenergie in weniger als 2 ps dissipiert, können Reaktionen aus hochenergetischen Grundzuständen ausgeschlossen werden. Statt dessen läuft eine Serie von Photoanregungen mit anschließender interner Konversion (IC) ab, die über ein angeregtes Azeten führen (siehe Bild).

Präbiotische Photochemie

E. Boulanger, A. Anoop, D. Nachtigalova, W. Thiel, M. Barbatti* — 8158–8161



Photochemical Steps in the Prebiotic Synthesis of Purine Precursors from HCN



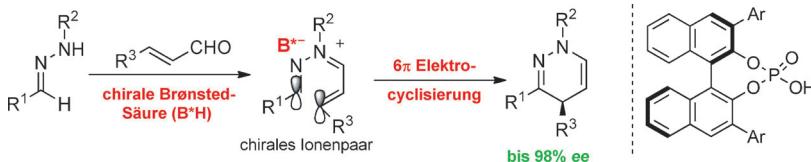
Dimetallische Deposite mit berechenbarer Zusammensetzung wurden durch einen elektronenstrahlinduzierten Abscheidungsprozess aus der flüssigen Phase hergestellt. Die Zusammensetzungen wurden aus den Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Reaktion solvatisierter Elektronen und metallionischer Komplexe berechnet. Die AuAg- und AuPt-Nanopartikel haben Durchmesser von weniger als 100 nm und einen hohen Reinheitsgrad.

Nanopartikel

M. Bresin, A. Chamberlain, E. U. Donev, C. B. Samantaray, G. S. Schardien, J. T. Hastings* — 8162–8165



Electron-Beam-Induced Deposition of Bimetallic Nanostructures from Bulk Liquids



Präparativ wertvolle 1,4-Dihydropyridazine werden durch eine universelle, einfach ausführbare und hoch enantioselektive Brønsted-Säure-katalysierte Kondensation/6π-Eletrocyclisierung zwi-

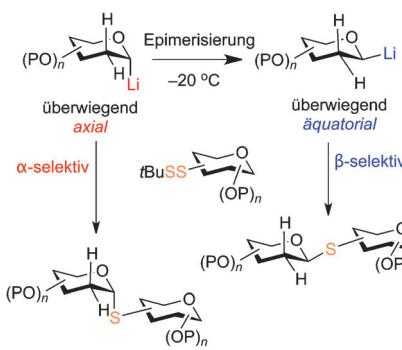
schen Hydrazonen und α,β-ungesättigten Aldehyden erhalten. Die Reaktion ist mit funktionellen Gruppen gut kompatibel und liefert die Produkte mit bis zu 98 % ee.

Asymmetrische Katalyse

A. Das, C. M. R. Volla, I. Atodiresei, W. Bettray, M. Rueping* — 8166–8169



Asymmetric Ion Pair Catalysis of 6π Electrocyclizations: Brønsted Acid Catalyzed Enantioselective Synthesis of Optically Active 1,4-Dihydropyridazines



Alles unter Kontrolle: Eine ungewöhnliche Sulfenylierung von stereochemisch definierten 2-Desoxyglycosyllithiumspezies mit asymmetrischen Zuckerdisulfid-Akzeptoren ermöglichte die stereoselektive Synthese von α- sowie β-S-verknüpften 2-Desoxyoligosacchariden. Die reduktive Lithiierung der 2-Desoxyglycosylphenylsulfide bei -78°C liefert axiale Glycosyllithiumspezies, die beim Erwärmen in die äquatoriale Spezies isomerisieren (siehe Schema).

Thioglycosidsynthese

K. N. Baryl, D. Zhu, X. Li, J. Zhu* — 8170–8174



Umpolung Reactivity in the Stereoselective Synthesis of S-Linked 2-Deoxyglycosides

Carborat-Anionen

J. Kanazawa, R. Takita,* A. Jankowiak,
S. Fujii, H. Kagechika, D. Hashizume,
K. Shudo, P. Kaszyński,
M. Uchiyama* **8175–8179**



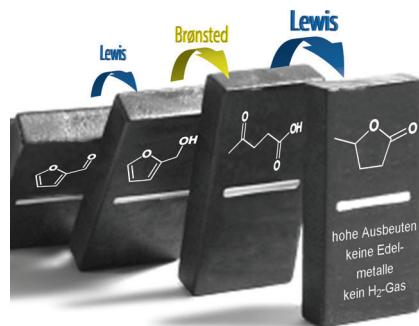
Kreuzkupplungen am Kohlenstoff-Eckzentrum eines Monocarba-*clos*-dodecarbora-*clos*-dodecaborats ermöglichen die effiziente Einführung verschiedener Arylgruppen und anderer über sp^2 / sp -hybridisierte Kohlenstoffzentren gebundener Substituenten. Ein Kupfer(I)-Komplex erleichtert die

Umsetzung mit zahlreichen Elektrophilen bei Raumtemperatur. Die Reaktion lieferte eine Reihe C-arylierter Carboran-Anionen (siehe Bild; B grün, C blau), darunter auch an Androgen-Rezeptoren bindende Substanzen und solche mit mesogenen Eigenschaften.

Umwandlung von Biomasse

L. Bui, H. Luo, W. R. Gunther,
Y. Román-Leshkov* **8180–8183**

Domino Reaction Catalyzed by Zeolites with Brønsted and Lewis Acid Sites for the Production of γ -Valerolactone from Furfural

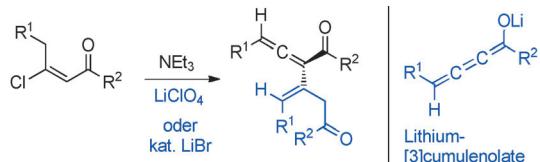


Innentitelbild

Cumulene

H. Y. Kim, E. O. Rooney, R. P. Meury,
K. Oh* **8184–8188**

Ambivalent Reactivity Modes of β -Chlorovinyl Ketones: Electrophilic Lithium [3]Cumulenolates from Soft Vinyl Enolization Strategy



Kumulierte Zwischenstufe: Die milde Vinylenolisierung von (*E*)- β -Chlorovinylketonen ermöglicht die *In-situ*-Bildung von elektrophilen Lithium[3]cumulenolaten, die mit Nucleophilen wie z. B. einem

weiteren Lithium[3]cumulenolat stereoselektiv zu Vinylallenonen reagieren. Sie können auch mit Ketiminestern zu 3-Methylenpyrrolidinen umgesetzt werden.

Katalytische Aminierung

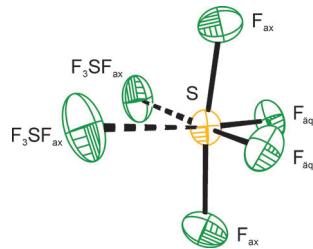
K. Shin, Y. Baek, S. Chang* **8189–8194**

Direct C–H Amination of Arenes with Alkyl Azides under Rhodium Catalysis



Neue Horizonte für Azide: Die Rhodium-katalysierte intermolekulare direkte C–H-Aminierung von Arenen mit Alkylaziden bietet eine bequeme Route zu *N*-Alkyl-anilinen (siehe Schema; DG = dirigierende Gruppe). Alkylazide mit verschiedensten funktionellen Gruppen reagierten bereitwillig mit diversen Substraten wie Benzamiden, aromatischen Ketonen und Flavonen.

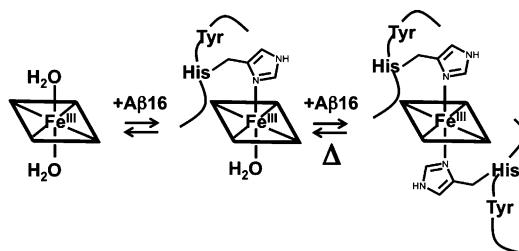
Endlich gelöst: Die Kristallstruktur von festem SF_4 , das bei -121°C schmilzt, wurde bestimmt. Sie weist schwache intermolekulare S...F-Wechselwirkungen auf. Ein ähnliches Strukturmotiv wurde in einer SF_4 -Schicht in $[\text{HNC}_5\text{H}_3\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{F}^-\cdots\text{SF}_4\text{[SF}_5^-]\cdot 3\text{SF}_4$ beobachtet. In dieser Struktur findet sich verschiedenste Bindungsweisen zwischen S und F: SF_5^- , $\text{F}_4\text{S}\cdots\text{F}^-$, $\text{F}_4\text{S}\cdots\text{FSF}_4^-$ und $\text{F}_4\text{S}\cdots\text{FSF}_3^-$.



Schwefeltetrafluorid

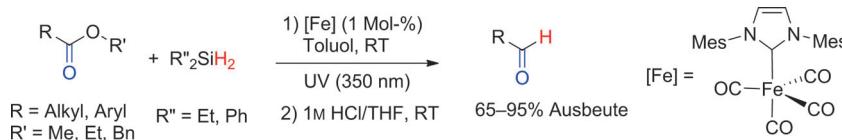
J. T. Goettel, N. Kostiuk,
M. Gerken* **8195–8198**

The Solid-State Structure of SF_4 : The Final Piece of the Puzzle



Stressige Situation: Bei der Bindung von Fe^{III} -Häm an $\text{A}\beta 16$ entsteht ein Gleichgewicht aus fünffach koordiniertem $[\text{Häm}\text{(A}\beta 16)]$ und sechsfach koordiniertem $[\text{Häm}\text{(A}\beta 16)]_2$, das vom $\text{A}\beta 16$ /Häm-Verhältnis und der Temperatur abhängt. Unter oxidativem und nitrosati-

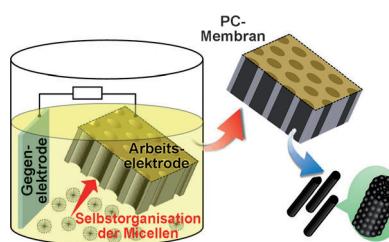
vem Stress vermitteln die Häm- $\text{A}\beta 16$ -Komplexe Peroxidase-artige Reaktionen, welche die Oxidation und Nitrierung des Tyr10-Restes von $\text{A}\beta$ verursachen. Sowohl Dityrosinbildung als auch Tyrosin-Nitrierung verstärken die $\text{A}\beta$ -Aggregation.



Auf direktem Weg zum Aldehyd: Hydro-silylierungen mit einem NHC-Eisen-Komplex unter UV-Bestrahlung ermöglichen die selektive Reduktion von Estern zu Aldehyden (siehe Schema; NHC = N-heterocyclisches Carben). Die niedrige

Katalysatorbeladung und sehr milden Reaktionsbedingungen machen diese chemoselektive Transformation zu einer vielversprechenden Alternative für die Ester-Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid.

Platinanostäbe: Freitragende eindimensionale Platinanostäbe mit einer hohen Mesoporendichte wurden durch elektrochemische Selbstorganisation von Micellen in den Poren einer Polycarbonat-Membran hergestellt. Die eindimensionalen Objekte zeigen eine hohe Aktivität und Toleranz gegenüber CO bei der Oxidation von Methanol und weisen eine ausgezeichnete elektrochemische Aktivität bei der Reduktion von Sauerstoff auf.



Eisenkatalysierte Reduktion

H. Li, L. C. Misal Castro, J. Zheng,
T. Roisnel, V. Dorcet, J.-B. Sortais,*
C. Darcel* **8203–8207**

Selective Reduction of Esters to Aldehydes under the Catalysis of Well-Defined NHC–Iron Complexes



Elektrokatalyse

C. Li, T. Sato, Y. Yamauchi* **8208–8211**

Electrochemical Synthesis of One-Dimensional Mesoporous Pt Nanorods Using the Assembly of Surfactant Micelles in Confined Space



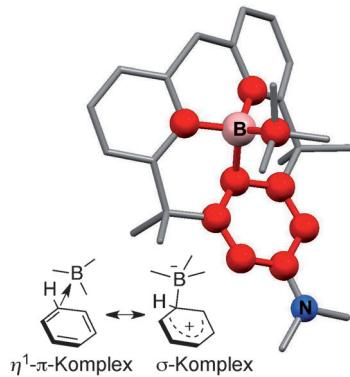
Rücktitelbild

Strukturaufklärung

T. Kushida, S. Yamaguchi* — 8212–8216



Boracyclophanes: Modulation of the σ/π Character in Boron–Benzene Interactions



Charakterzeichnung: Boracyclophane, in denen der Benzolring an das Boratom koordiniert, wurden synthetisiert. Die Eigenschaften der Bor-Benzol-Wechselwirkung wurden in Röntgenstrukturanalysen und theoretischen Studien aufgeklärt. Der σ/π -Charakter der Wechselwirkung kann über die Elektronendonoreigenschaften des Benzolrings moduliert werden.

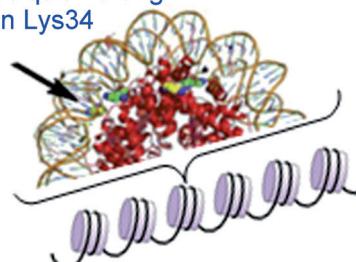
Ubiquitinierung

P. Siman, S. V. Karthikeyan, M. Nikolov, W. Fischle, A. Brik* — 8217–8221



Convergent Chemical Synthesis of Histone H2B Protein for the Site-Specific Ubiquitination at Lys34

Ubiquitinierung an Lys34



Wunschgemäß: Eine Methode zur konvergenten chemischen Synthese des Histonproteins H2B wurde entwickelt, die die Kupplung von an Lys34 ermöglicht (siehe Bild). Die Synthese von H2B mit jeder gewünschten posttranslationalen Modifikation sollte somit in Zukunft möglich sein.

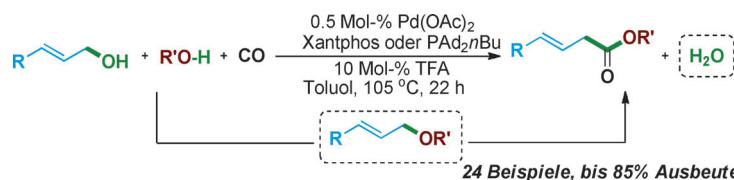


Carbonylierung

Q. Liu, L. Wu, H. Jiao, X. Fang, R. Jackstell, M. Beller* — 8222–8226



Domino Catalysis: Palladium-Catalyzed Carbonylation of Allylic Alcohols to β,γ -Unsaturated Esters



Schonende Estersynthese: Die Pd-katalysierte Carbonylierung von Allylalkoholen mit aliphatischen Alkoholen ist ein kosteneffektiver, salzfreier und atomökonomischer Carbonylierungsprozess,

24 Beispiele, bis 85% Ausbeute

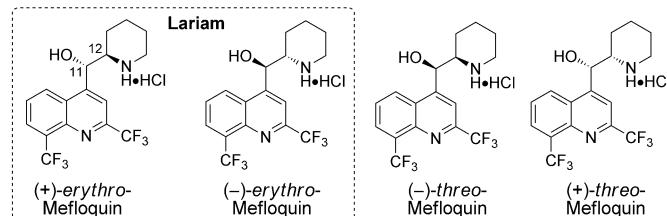
bei dem lediglich Wasser als Beiprodukt anfällt. Mechanistische Studien offenbaren einen neuen Domino-artigen Reaktionsweg aus C–O-Kupplung und Carbonylierung.

Wirkstoffsynthese

J. Ding, D. G. Hall* — 8227–8231



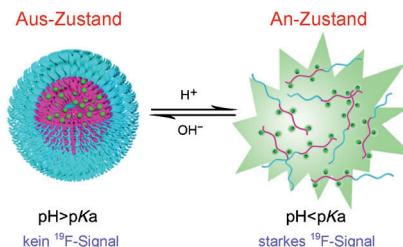
Concise Synthesis and Antimalarial Activity of All Four Mefloquine Stereoisomers Using a Highly Enantioselective Catalytic Borylative Alkene Isomerization



Plus und Minus von Mefloquin: Die Optimierung einer hoch enantioselektiven Methode mit katalytischer borylierender Isomerisierung und Aldehyd-Allylborierung für die stereoselektive Synthese von Mefloquin macht alle vier Stereoisomere

des Antimalariawirkstoffs (siehe Schema) und seiner Analoga zugänglich. Die absolute Konfiguration dieser Verbindungen wurde erstmals über eine chemische Synthese bestimmt.

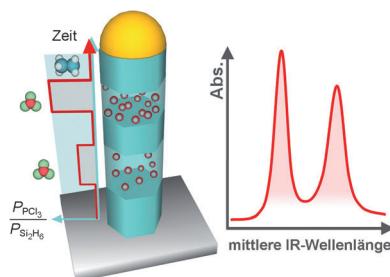
Eine Serie von Nanosonden für die Kernspintomographie wurde aus ionisierbaren Diblockcopolymeren hergestellt und mit verschiedenen ^{19}F -Rezeptoren für spezifische pH-Änderungen kodiert. Das pH-Signal ist extrem scharf ($\Delta\text{pH}_{\text{An/Aus}} \approx 0.25 \text{ pH}$) und resultiert aus der Dissoziation der Polymermicellen (siehe Schema). Ein System aus drei Nanosonden ermöglichte die qualitative Messung von Umgebungs-pH-Werten.



Imaging-Reagentien

X. Huang, G. Huang, S. Zhang,
K. Sagiyama, O. Togao, X. Ma, Y. Wang,
Y. Li, T. C. Soesbe, B. D. Sumer,
M. Takahashi, A. D. Sherry,
J. Gao* ————— 8232–8236

Multi-Chromatic pH-Activatable ^{19}F -MRI Nanoprobes with Binary ON/OFF pH Transitions and Chemical-Shift Barcodes

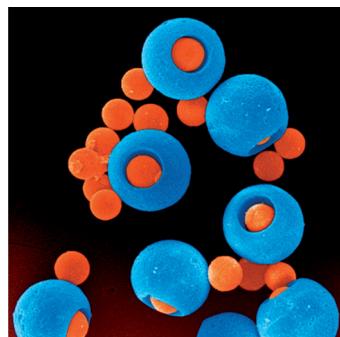


Multimodale plasmonische Resonanzen: Silicium-Nanodrähte, die räumlich kontrollierte, axial angeordnete dotierte Regionen enthalten, wurden synthetisiert und mittels IR-Spektroskopie im mittleren IR-Bereich untersucht (siehe Bild; P = Partialdruck). Die Drähte zeigen multimodale lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzen (LSPRs) im mittleren IR.

Halbleiterplasmonik

L.-W. Chou, M. A. Filler* ————— 8237–8241

Engineering Multimodal Localized Surface Plasmon Resonances in Silicon Nanowires



Kleine Behälter: Mikropartikel mit löchriger Schale (blau, siehe Bild), kontrollierbarer Struktur und elastischer innerer Oberfläche wurden in Wasser-Öl-Wasser-Emulsionen hergestellt. Sie eignen sich als Mikrobehälter für das gezielte Einfangen/Freisetzen von Molekülen, zur Klassifizierung/Trennung von Mikrokugelchen, für Zellkulturanwendungen und als Mikroreaktoren in Katalysen.

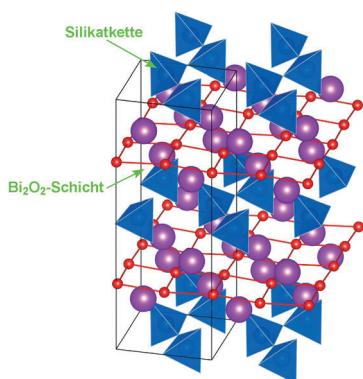
Mikrostrukturen

W. Wang, M.-J. Zhang, R. Xie, X.-J. Ju,
C. Yang, C.-L. Mou, D. A. Weitz,
L.-Y. Chu* ————— 8242–8245

Hole–Shell Microparticles from Controllably Evolved Double Emulsions



Titelbild



Ein bleifreies Ferroelektrikum: Ferroelektrizität wurde in einer Silicat-basierten Verbindung (Bi_2SiO_5 , siehe Bild) beobachtet. Der Mechanismus der Bi_2SiO_5 -Ferroelektrizität wurde mittels Raman-Streuung, Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie und First-Principles-Rechnungen untersucht. Die Ferroelektrizität entsteht durch das Verdrehen der eindimensionalen SiO_4 -Tetraeder-Kette.

Ferroelektrizität

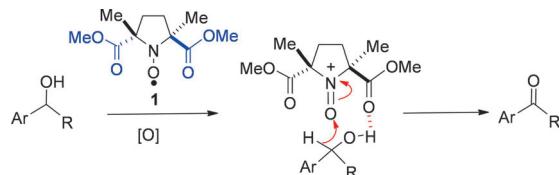
H. Taniguchi,* A. Kuwabara, J. Kim,
Y. Kim, H. Moriwake, S. Kim,
T. Hoshiyama, T. Koyama, S. Mori,
M. Takata, H. Hosono, Y. Inaguma,
M. Itoh ————— 8246–8250

Ferroelectricity Driven by Twisting of Silicate Tetrahedral Chains



Radikalreaktionen

S. Hamada, T. Furuta, Y. Wada,
T. Kawabata* 8251–8255

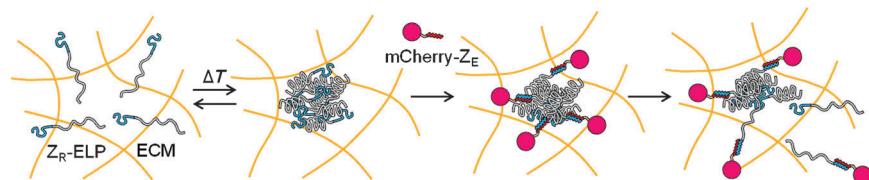


Elektronisches Tuning: Das Nitroxyl-Radikal **1** erweist sich als effizienter Katalysator für die Oxidation sekundärer Alkohole. Die Reaktion verläuft über eine Oxoammoniumspezies, die aufgrund der benachbarten elektronenziehenden Ester-

gruppen hoch reaktiv ist. Benzylalkohole werden in Gegenwart aliphatischer Alkohole chemoselektiv oxidiert – vermutlich über einen geschwindigkeitsbestimmenden Hydridtransfer.

Proteintransport

W. M. Park, J. A. Champion* 8256–8259



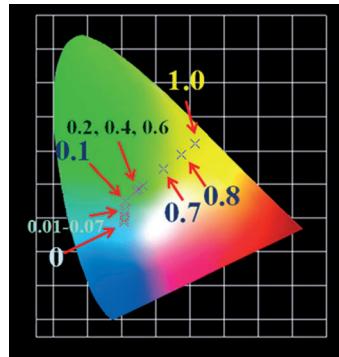
Two-Step Protein Self-Assembly in the Extracellular Matrix

Trägerfreier Proteintransport: Die Selbstorganisation von Proteinen kann in der extrazellulären Matrix (ECM) durchgeführt werden, wo Proteinkomponenten (Z_R -ELP) Partikel bilden, die immobilisiert werden, ein Modellprotein (mCherry- Z_E)

binden und dissoziieren. Spontane diffusive Koazervation und hochaffine Proteinbindung vermitteln die In-situ-Bildung der selbstorganisierten Partikel, die unter Schrumpfung das Modellprotein in die ECM freisetzen (siehe Schema).

Leuchtmaterialien

W.-Y. Huang, F. Yoshimura, K. Ueda,
Y. Shimomura, H.-S. Sheu, T. S. Chan,
H. F. Greer, W. Zhou, S. F. Hu, R. S. Liu,*
J. P. Attfield* 8260–8264



Blaue, grüne und gelbe Leuchtmaterialien werden vom $Sr_{1-x}Y_{0.98+x}Ce_{0.02}Si_3N_7-xC_x$ -System ($x=0\rightarrow 1$) gebildet. Die Schwelle für die thermische Lumineszenzlösung sinkt mit zunehmendem x . Ursache ist ein dominanter Nachbarkationeneffekt, der dazu führt, dass beim Ersatz von Sr^{2+} durch Y^{3+} die Kovalenz der Ce-N-Bindung gemindert wird. Die grüne Emission tritt bei einer kationensegregierten Nanostruktur von $SrYSi_4N_7$ und $Y_2Si_4N_6C$ -Domänen in Proben mit $x=0.2\text{--}0.6$ auf.

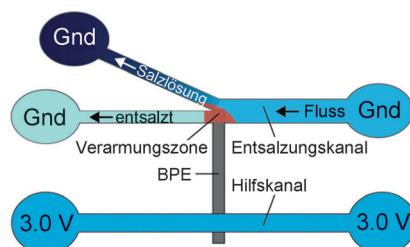
Elektrochemie

K. N. Knust, D. Hlushkou, R. K. Anand,
U. Tallarek,* R. M. Crooks* 8265–8268

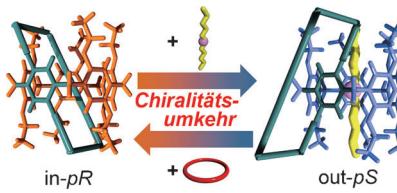


Electrochemically Mediated Seawater Desalination

Mit einer einfachen Spannungsquelle wurde eine Potentialdifferenz von 3.0 V an eine mikroelektrochemische Zelle angelegt, die aus zwei Mikrokanälen verbunden durch eine bipolare Elektrode (BPE) besteht, um Chloridoxidation und Wasserelektrolyse an den BPE-Polen auszulösen. Die entstehende Ionenverarmungszone und der damit verbundene elektrische Feldgradient dirigieren die Ionen in einen abzweigenden Kanal, wobei man entsalztes Wasser erhält. Gnd = Erdung.



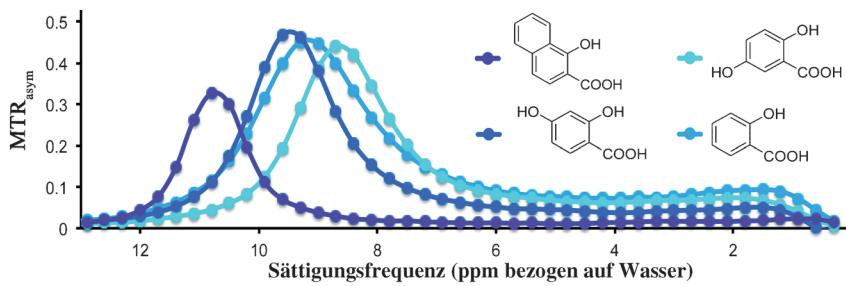
Molekulares Gelenk: Ein Pseudo[1]catenane mit Chiralitätsebene, in dem eine Alkylkette mit einer Pillar[5]aren-Einheit verknüpft ist, wurde synthetisiert. Bei Aufnahme eines achiralen Gastmoleküls fädelt die Alkylkette in den Hohlraum des Pseudocatenans ein, bei Freisetzung des Gastmoleküls fädelt sie wieder aus. Der Prozess geht mit einer Chiralitätsumkehr einher.



Chiralitätsumkehr

T. Ogoshi,* T. Akutsu, D. Yamafuji, T. Aoki, T. Yamagishi ————— 8269–8273

Solvent- and Achiral-Guest-Triggered Chiral Inversion in a Planar Chiral *pseudo*[1]Catenane



MRI-Kontrastmittel

X. Yang, X. Song, Y. Li, G. Liu, S. Ray Banerjee, M. G. Pomper,* M. T. McMahon* ————— 8274–8277

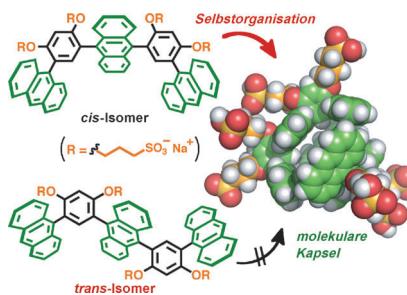
Salicylic Acid and Analogues as diaCEST MRI Contrast Agents with Highly Shifted Exchangeable Proton Frequencies



Mehr als Wasser: Bisherige Kontrastmittel für die CEST-Bildgebung nutzen Lanthanoid-gebundene Wassermoleküle für hohe Frequenzverschiebungen. Derivate

der 2-Hydroxybenzoësäure mit vielversprechenden Eigenschaften als alternative CEST-MRI-Kontrastmittel werden nun beschrieben.

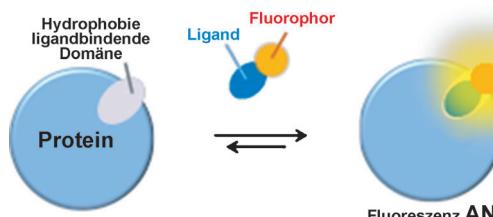
Atroposelektive Bildung: Ein amphiphiles *cis*-Atropisomer mit drei Anthracenringen und vier Sulfonatgruppen bildet über hydrophobe und Aren-Aren-Wechselwirkungen eine molekulare Kapsel. Die dimere Kapsel bindet kleine Gastmoleküle, und die entstehenden Wirt-Gast-Komplexe zeigen Charge-Transfer-Wechselwirkungen, die mit Änderungen der Wirt-Emission einhergehen.



Molekulare Kapseln

A. Suzuki, K. Kondo, M. Akita, M. Yoshizawa* ————— 8278–8281

Atroposelective Self-Assembly of a Molecular Capsule from Amphiphilic Anthracene Trimmers



Bei Bindung Licht an: Eine umgebungs-empfindliche „anschaltbare“ Fluoreszenzsonde ermöglicht die selektive Detektion von Enzymen wie auch nichtenzymatischen Proteinen (siehe Schema). Zum

Anschalten der Fluoreszenz wird dabei die hydrophobe Ligandbindungsdomäne des Zielproteins angesteuert. Die Methode ist spezifisch für das jeweilige Zielprotein.

Fluoreszenzsonden

Y.-D. Zhuang, P.-Y. Chiang, C.-W. Wang, K.-T. Tan* ————— 8282–8286

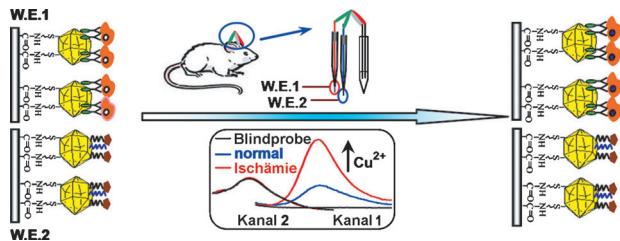
Environment-Sensitive Fluorescent Turn-On Probes Targeting Hydrophobic Ligand-Binding Domains for Selective Protein Detection



Biosensoren

X. Chai, X. Zhou, A. Zhu, L. Zhang, Y. Qin,
G. Shi, Y. Tian* 8287–8291

 A Two-Channel Ratiometric
Electrochemical Biosensor for In Vivo
Monitoring of Copper Ions in a Rat Brain
Using Gold Truncated Octahedral
Microcages



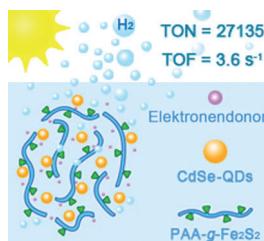
Chemie für das Gehirn: Ein Biosensor wurde entwickelt, mit dem Kupferionen in lebendem Rattenhirn mittels abgestumpfter oktaedrischer Goldmikrokäfige nachgewiesen werden können. Die Leistungsfähigkeit des Biosensors sowie die

Eigenschaften der Kohlenstofffaser-Mikroelektrode gewährleisten die direkte und zuverlässige Beobachtung zerebraler Metallionen (W.E. = Arbeitselektrode; siehe Bild).

H₂-Produktion

F. Wang, W.-J. Liang, J.-X. Jian, C.-B. Li,
B. Chen, C.-H. Tung,
L.-Z. Wu* 8292–8296

 Exceptional Poly(acrylic acid)-Based
Artificial [FeFe]-Hydrogenases for
Photocatalytic H₂ Production in Water



Lichtgetrieben: Wasserlösliche Poly-(acrylsäure)-Katalysatoren PAA-g-Fe₂S₂ mit biomimetischen {Fe₂S₂}-Zentren wurden hergestellt. Zusammen mit CdSe-Quantenpunkten (CdSe-QDs) und Ascorbinsäure zeigen sie außergewöhnliche Turnoverzahlen (TON) und -frequenzen (TOF) von 27135 bzw. 3.6 s⁻¹ für die photocatalytische Bildung von H₂ in Wasser; dies ist die bisher höchste Effizienz für [FeFe]-Hydrogenasenmimetika.

DOI: 10.1002/ange.201305781

Vor 50 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.

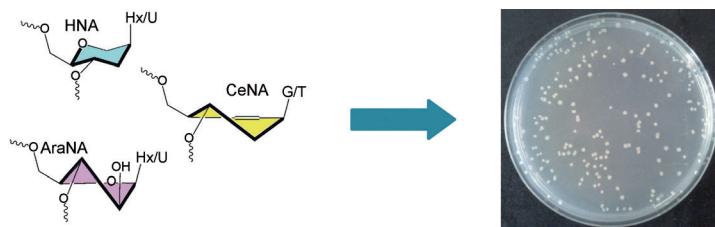
Jmene – nie gehört? Heft 15/1963 der *Angewandten Chemie* enthielt einen großen Aufsatz von Leopold Horner et al. über diese Verbindungsklasse, die heute nur noch als Nitrene bekannt sind. Im gleichen Heft beschrieb Gerhard Schröder die Erstsynthese von Bullvalen, einem Klassiker unter den ungesättigten polycyclischen Kohlenwasserstoffen, durch die Photolyse eines dimeren Cyclooctatetraens unter Abspaltung von Benzol. Seinen Namen verdankt das Molekül dem legendären, verstorbenen William „Bull“ von Eggers Doering (Nachruf siehe *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2937), dessen Team einige Monate zuvor

in der *Angewandten Chemie* (**1963**, 75, 27) die Eigenschaften von Bullvalen sowie seine „fluktuierende Struktur“ vorhergesagt hatten. Weitere Beispiele für theoretisch interessante Moleküle in der *Angewandten Chemie* finden Sie im Aufsatz *125 Jahre Chemie im Spiegel der „Angewandten“* von François Diederich (*Angew. Chem.* **2013**, 125, 2778).

Ulrich Schöllkopf et al. berichten in Heft 15/1963 über die Bildung des instabilen Bismethylthiocarbens aus der entsprechenden Diazo-Verbindung und

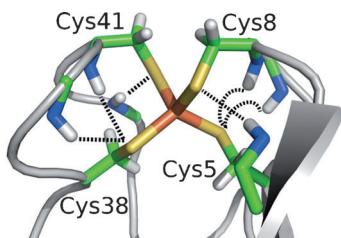
die Isolierung in Form zweier Cyclopropanaddukte. Erst im Jahr 2006 gelangen Peter Schreiner und Mitarbeitern die ersten IR- und UV-spektroskopischen Untersuchungen an isolierten Dithiocarbenen (*Angew. Chem.* **2006**, 118, 4093), deren Stabilität weit geringer ist als die ihrer außergewöhnlich stabilen Stickstoff-Analoga. In Erinnerung ist Schöllkopf heute vor allem für die Entwicklung der Schöllkopf-Methode zur Synthese optisch aktiver Aminosäuren über Bislactimether-Intermediate.

Lesen Sie mehr in Heft 15/1963

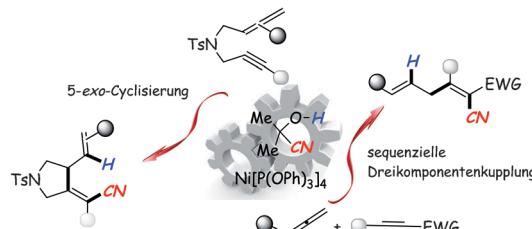


Erbinformation, die in zwei Basen codiert ist, kann in Form von Cyclohexenylnucleinsäure (CeNA), Arabinofuranosylnucleinsäure (AraNA) und Hexitolnucleinsäure (Hx/U) in vivo in DNA übertragen werden. Demnach kann eine binäre genetische Kassette für das Titelverfahren genutzt werden.

säure (HNA) in vivo in DNA übertragen werden. Demnach kann eine binäre genetische Kassette für das Titelverfahren genutzt werden.

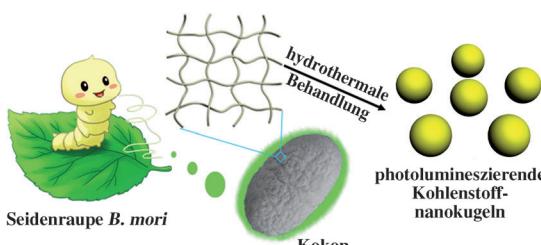


Eisen-Schwefel-Proteine der Rubredoxin-Familie haben nur ein Fe-Zentrum, das von vier Cys-Resten koordiniert ist (siehe Bild; Fe orange). Mithilfe eines mehrskaligen Modeling-Ansatzes wurde geprüft, ob die Fe-S-Bindungsspaltung in diesen Clustern hetero- oder homolytisch erfolgt. Da Fe-Komplexe nahezu entartete Energieniveaus mit unterschiedlichem Gesamtspin haben können, müssen ihre Spinzustände und Spin-Crossover während der Reaktion charakterisiert werden.



Vollgepackt mit Funktionalität: Der Schlüsselschritt in den Titelreaktionen mit Acetoncyanhydrin ist eine regioselektive Hydronickelierung von Allenen. Anschließende Carbometallierung des Alkins und

reduktive Eliminierung ergaben cyano-funktionalisierte tetrasubstituierte Alkene in regio- und stereoselektiver Weise (siehe Schema; EWG = elektronenziehende Gruppe, Ts = *p*-Toluolsulfonyl).



Aus dem Kokon geschlüpft: Wasserlösliche N-dotierte Kohlenstoffnanokugeln von ca. 70 nm Größe können in großen Mengen durch einen einfachen hydrothermalen Prozess unter Verwendung von

Kokonseide synthetisiert werden. Die Nanokugeln zeigen exzellente Photolumineszenzeigenschaften und sind biokompatibel für einen Einsatz in der In-vivo-Bildgebung.

Nucleinsäureanaloga

VIP

V. Pezo, F. W. Liu, M. Abramov,
M. Froeyen, P. Herdewijn,*
P. Marlière _____ 8297–8301

Binary Genetic Cassettes for Selecting XNA-Templated DNA Synthesis In Vivo

Bioanorganisches Modeling

G. M. Arantes,* A. Bhattacharjee,
M. J. Field _____ 8302–8304

Homolytic Cleavage of Fe–S Bonds in Rubredoxin under Mechanical Stress

Laptop

Katalytische Cyanierung

S. Arai,* Y. Amako, X. Yang,
A. Nishida _____ 8305–8308

Hydrocyanative Cyclization and Three-Component Cross-Coupling Reaction between Allenes and Alkynes under Nickel Catalysis

Laptop

Kohlenstoffnanokugeln

W. Li, Z. H. Zhang, B. Kong, S. S. Feng,
J. X. Wang, L. Z. Wang, J. P. Yang,
F. Zhang, P. Y. Wu,*
D. Y. Zhao* _____ 8309–8313

Simple and Green Synthesis of Nitrogen-Doped Photoluminescent Carbonaceous Nanospheres for Bioimaging

Laptop

Enantioselektive Katalyse

J. A. Dabrowski, M. T. Villaume,
A. H. Hoveyda* 8314–8317



Enantioselective Synthesis of Quaternary Carbon Stereogenic Centers through Copper-Catalyzed Conjugate Additions of Aryl- and Alkylaluminum Reagents to Acyclic Trisubstituted Enones

Acyclische quartäre Zentren durch konjugierte Addition: Die ersten Beispiele katalytischer enantioselektiver konjugierter Additionen von Aryl- und Alkylgruppen zur Bildung acyclischer quartärer stereogener Zentren wurden entwickelt (siehe

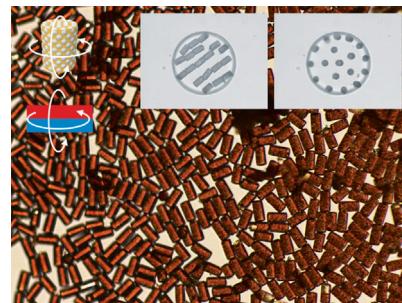
Schema). Die benötigten Organoaluminiumreagentien können entweder *in situ* aus leicht erhältlichen Organolithiumverbindungen hergestellt werden oder sind preiswert verfügbar.

Magnetische Partikel

S. Y. Lee, S. Yang* 8318–8322

Fabrication and Assembly of Magneto-Responsive, Anisotropic, and Hybrid Microparticles of Variable Size and Shape

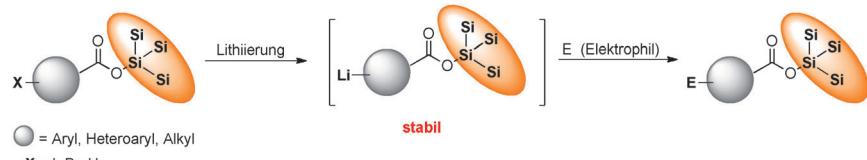
Die gemeinsame Einlagerung von Siliciumdioxidkolloiden und Eisenoxid-nanopartikeln in PDMS ergibt magneto-responsive Mikropartikel. In wässriger Lösung dispergierte Mikropartikel (siehe Bild) rotierten unter Einwirkung eines Magnetfeldes (1 kG) und kehrten sich um. Die Partikel wechselten außerdem reversibel zwischen ausgerichteten Kettenstrukturen und einer hexagonalen Anordnung, was sowohl die gesamten Lösungen als auch emulgierte Tröpfchen betraf.



Synthesemethoden

S. Oda, H. Yamamoto* 8323–8326

Generation of Organolithium Compounds bearing Super Silyl Ester and their Application to Matteson Rearrangement



Als starke Schutzgruppe für Carbonsäuren öffnet die Supersilylgruppe einen Weg für direkte Lithiierungen, die mit Esterfunktionen kompatibel sind. Organolithiumverbindungen mit Supersilyl-Ester-Einheiten reagieren in hohen Ausbeuten mit verschiedensten Elektrophilen (siehe

Schema). Ausgehend von Chloressigsäure-Supersilylester gelang durch Lithiierung und Umsetzung mit einem Borreagens die α -Funktionalisierung der Esterfunktion über eine Matteson-Umlagerung.

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

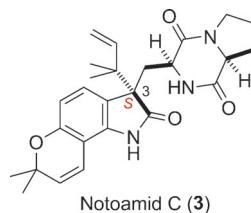
Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

Angewandte Berichtigung

In Schema 1 dieser Zuschrift ist eine falsche Strukturformel für Notoamid C (3) abgebildet, die hiermit korrigiert werden soll.



Die Konfiguration an C3 von **3** wurde nicht durch spektroskopische Methoden bestimmt; ausgehend von Biogeneseüberlegungen deutete das gemeinsame Auftreten mit den Notoamiden A und B auf die 3R-Konfiguration für **3** hin. Kürzlich wurde die absolute Konfiguration von Notoamid C auf der Grundlage der biochemischen Umwandlung von Notoamid E in Notoamid C durch rekombinanten NotB als 3S bestimmt.^[1] Diese Korrektur betrifft die in Abbildung S3 der Hintergrundinformationen abgebildete Struktur. Ferner wurden die relative und absolute Konfiguration von Notoamid C vor kurzem unabhängig durch Chen et al. mithilfe einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Notoamid C aus *Aspergillus* sp. XS-20090066 ermittelt.^[2]

Notoamides A–D: Prenylated Indole Alkaloids Isolated from a Marine-Derived Fungus, *Aspergillus* sp.

H. Kato, T. Yoshida, T. Tokue, Y. Nojiri,
H. Hirota, T. Ohta, R. M. Williams,
S. Tsukamoto* **2304-2306**

Angew. Chem. 2007, 119

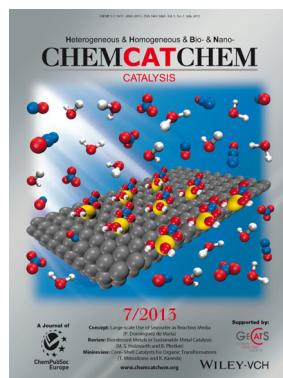
DOI: 10.1002/ange.200604381

[1] S. Li, J. M. Finefield, J. D. Sunderhaus, T. J. McAfoos, R. M. Williams, D. H. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 788–791.
 [2] M. Chen, C.-L. Shao, X.-M. Fu, R.-F. Xu, J.-J. Zheng, D.-L. Zhao, Z.-G. She, C.-Y. Wang, *J. Nat. Prod.* **2013**, *76*, 547–553.

Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org