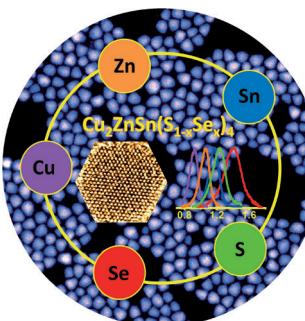


... (NOE) kann verwendet werden, um lokale Strukturen in ionischen Flüssigkeiten zu untersuchen. In ihrer Zuschrift auf S. 9412 ff. berichten H. Weingärtner et al. über eine neue Modelltheorie, mit der intermolekulare ^1H - ^{19}F -NOE-Daten von 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluorborat analysiert werden können. So kann ein H-F-NOE über 20 Å vorhergesagt werden (Pfeil im Bild), obwohl der allgemeinen Meinung nach solche Effekte nur über 5 Å beobachtet werden können.

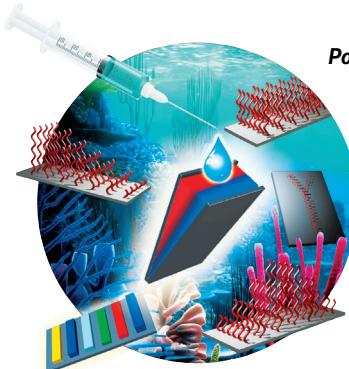
Nanokristalle

In ihrer Zuschrift auf S. 9290 ff. berichten K. M. Ryan et al. über eine Photolumineszenz-Untersuchung von legierten 10 nm großen $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ -Wurtzit-Nanokristallen (mit variabler Zusammensetzung $x=0\text{--}1$).



Polymerbürsten

In ihrer Zuschrift auf S. 9295 ff. stellen W. T. S. Huck, W. Liu, F. Zhou et al. eine Methode vor, um komplexe Muster von Polymerbürsten aufzubringen. Dies gelingt ihnen durch Verwendung von Mikrolitervolumina zwischen Metallsubstraten.



Computerchemie

In ihrer Zuschrift auf S. 9445 ff. zeigen M. Solà, J. M. Luis et al., dass das Kriterium maximaler Aromatizität bestimmt, welche Käfige am besten geeignet sind, um Metallcluster unter Bildung endohedralem Metallofullerene einzuschließen.



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**

9242 – 9245

Autoren-Profile



„Meine größte Leistung bisher war einen Marathon in vernünftiger Zeit zu Ende zu laufen.
Was mich garantiert zum Lachen bringt, ist Loriot. ...“
Dies und mehr von und über Stefan Grimme finden Sie auf Seite 9244.

Stefan Grimme 9246 – 9247



B. List



K. Itami



B. L. Feringa



J. Jurczak

Nachrichten

Mukaiyama-Preis:
B. List und K. Itami 9248

Maria-Skłodowska-Curie-Medaille:
B. L. Feringa 9248

Jędrzej-Śniadecki-Medaille:
J. Jurczak 9248

Bücher

Metal-Catalyzed Reactions in Water

Pierre H. Dixneuf, Victorio Cadierno

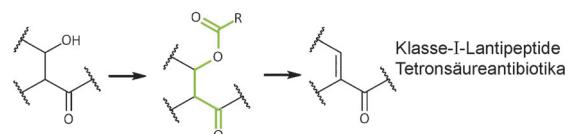
rezensiert von B. Cornils 9249

Highlights

Biosynthese

B. Krawczyk, E. F. van Herwerden,
H. S. Overkleef,
R. D. Süssmuth* **9252–9254**

Eliminierungsreaktionen von Estern in der Biosynthese von Polyketiden und ribosomalen Peptiden



Enoyl-Biosyntheseintermediate werden oft durch β -Eliminierung einer β -Hydroxycarbonylvorstufe erhalten. Die OH-Gruppe wird direkt oder nach einer Aktivierung über eine Phosphorylierung abgespalten. Nun wurden alternative Biosyntheserouten gefunden: An die Gluta-

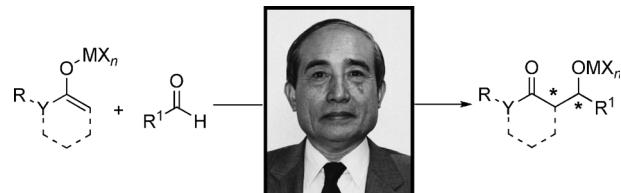
minierung oder Acetylierung einer β -Hydroxycarbonylvorstufe schließt sich hier die β -Eliminierung eines Esters als Schlüsselschritt der Biosynthese von Klasse-I-Lantipeptiden und Tetrosäureantibiotika an.

Kurzaufsätze

Asymmetrische Katalyse

G. L. Beutner,
S. E. Denmark* **9256–9266**

Lewis-Base-Katalyse der gerichteten Mukaiyama-Aldolreaktion: 40 Jahre Inspiration und Fortschritt



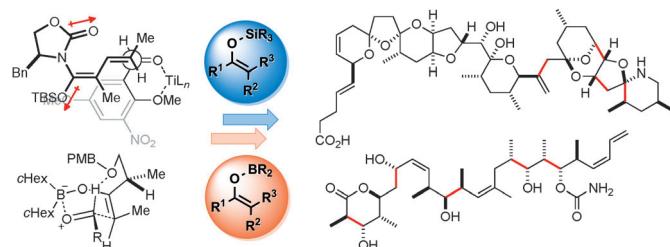
Ein Evergreen der Aldolforschung: Die gerichtete Aldolreaktion, die 1973 erstmals beschrieben wurde, ist eine regio-, diastereo- und enantioselektive Reaktion, die in den seltenen Rang einer Namensreaktion von strategischer Bedeutung ge-

kommen ist. Die Herausforderung, Regio-, Diastereo- und Enantioselektivität in einen katalytischen Prozess zu fassen, führte zur Entwicklung der Lewis-Base-katalysierten Aldoladditionen.

Naturstoffe

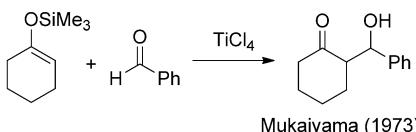
S. B. J. Kan, K. K.-H. Ng,
I. Paterson* **9267–9279**

Die Bedeutung der Mukaiyama-Aldolreaktion für die Totalsynthese



Vierzig Jahre nach Mukaiyamas ersten Berichten zur Verwendung von Silicium- und Borenaten in gezielten Aldolreaktionen hat sich diese kontrollierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplung zu einer leistungsstarken Methode für die Natur-

stoffsynthese entwickelt. Hier wird die Bedeutung der Mukaiyama-Aldolreaktion anhand repräsentativer Totalsynthesen veranschaulicht, und es werden die Mechanismen diskutiert, die ihrem stereochemischen Verlauf zugrundeliegen.



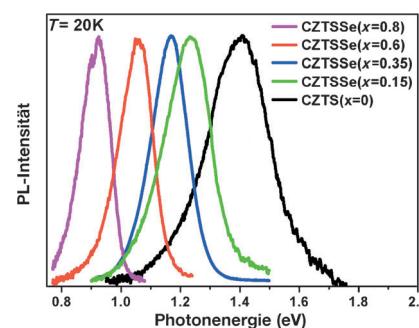
Der Rest ist Geschichte: Teruaki Mukaiyama entwickelte drei gerichtete gekreuzte Aldolreaktionen, die durch Silylenolether, Borenolate und Zinn(II)-enolate vermittelt werden und die einen immensen Einfluss auf die stereoselektive Synthese von acyclischen polyoxygenierten Kohlenstoffgerüsten hatten. Dieser Kurzaufsatz bietet einen Rückblick auf die frühe Entwicklungsphase dieser Chemie.

Mukaiyama-Aldolreaktion

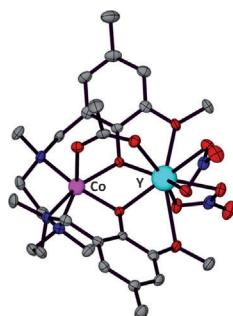
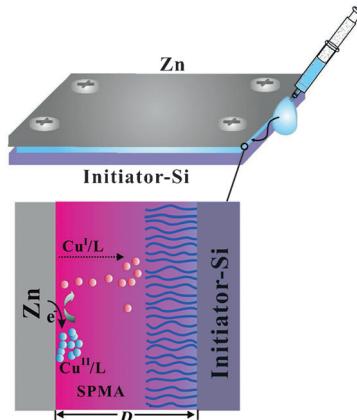
J. Matsuo,* M. Murakami* - 9280–9289

40 Jahre Mukaiyama-Aldolreaktion: eine Erfolgsgeschichte

Anorganische Nanostrukturen: Legierte 10 nm große $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ -Wurtzit-nanokristalle (mit variabler Zusammensetzung $x=0\text{--}1$) wurden durch Heißinjektion synthetisiert. Photolumineszenz- (PL)-Spektren der Kristalle zeigen eine Bandlücke zwischen 0.9–1.4 eV, die über die Zusammensetzung der Nanokristalle gesteuert werden kann und direkt mit dem Verhältnis von Schwefel zu Selen korreliert (siehe Bild).



Ein Unterschied im elektrochemischen Potential löst eine oberflächeninitiierte radikalische Atomtransferpolymerisation in eingeschlossenen Mikrolitervolumina auf einem Metallsubstrat aus. Cu^{I} -Aktivatoren werden kontinuierlich erzeugt und diffundieren an das mit einem Initiator modifizierte Substrat (siehe Schema), während Cu^{II} -Desaktivatoren die Polymerisation am Laufen halten. Mit dieser Methode wurden Polymerbürsten-gradienten und komplexe Strukturen erhalten.



Magnetische Co-Produktion: Der Komplex $[\text{Co}(\mu\text{-L})(\mu\text{-OAc})\text{Y}(\text{NO}_3)_2]$ (siehe Struktur; O rot, N blau, C grau), dessen Co^{II} -Ion gemäß magnetischen Messungen und inelastischer Neutronenstreuung einen D -Wert von etwa 45 cm^{-1} aufweist, zeigt eine langsame magnetische Relaxation und das Verhalten eines Einzelionenmagneten.

Magnetische Eigenschaften

E. Colacio,* J. Ruiz, E. Ruiz, E. Cremades, J. Krzystek, S. Carretta, J. Cano, T. Guidi, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin* - 9300–9304

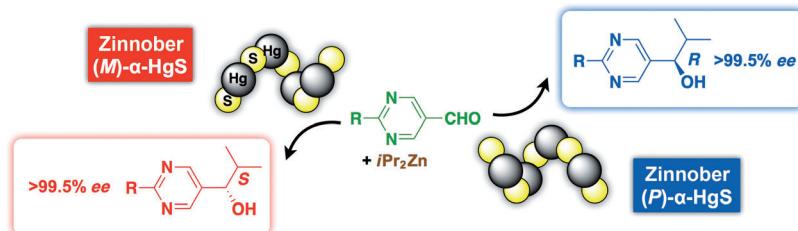
Slow Magnetic Relaxation in a $\text{Co}^{\text{II}}\text{--Y}^{\text{III}}$ Single-Ion Magnet with Positive Axial Zero-Field Splitting

**Esst mehr Obst.
Lest mehr
Angewandte.**



www.angewandte.de

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



Das chirale Mineral Zinnober bewirkt die Bildung von enantiomerenangereichertem 5-Pyrimidylalkanol in einer asymmetrischen Autokatalyse. Die Strukturen dabei auftretender adsorbiert Verbindungen wurden rasterkraftmikroskopisch

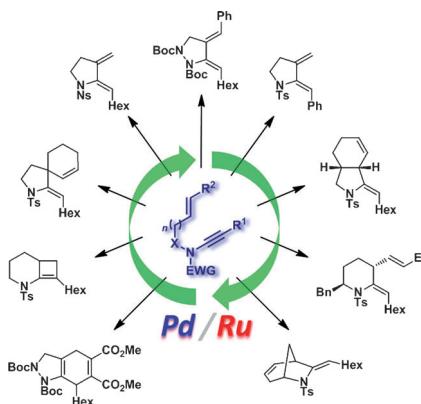
untersucht. Die enantioselektive Adsorption des asymmetrischen Autokatalysators führte zur Ablagerung von Mikrokristallen auf der chiralen Oberfläche des Zinnobers.

Asymmetrische Autokatalyse

H. Shindo,* Y. Shirota, K. Niki,
T. Kawasaki, K. Suzuki, Y. Araki,
A. Matsumoto, K. Soai* — 9305–9308



Asymmetric Autocatalysis Induced by Cinnabar: Observation of the Enantioselective Adsorption of a 5-Pyrimidyl Alkanol on the Crystal Surface



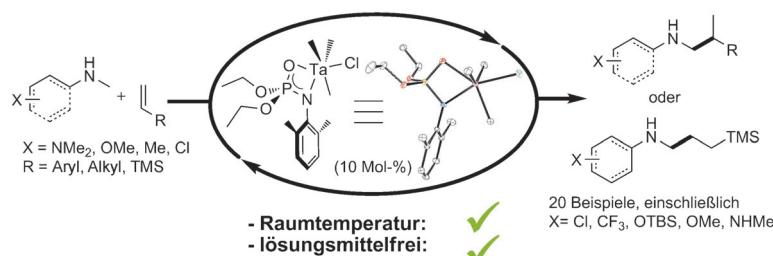
Unter milden Bedingungen überführt die Titelreaktion Eninamide hoch stereo-selektiv und in hohen Ausbeuten in Stickstoffheterocyclen. Entsprechende Transformationen mit Eninhydraziden eröffnen neue Routen zu Pyrazol- und Indazolgerüsten. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, EWG = elektronenziehende Gruppe, Ns = 4-Nitrobenzolsulfonyl, Ts = 4-Toluolsulfonyl.

Heterocyclen

P. R. Walker, C. D. Campbell, A. Suleman, G. Carr, E. A. Anderson* — 9309–9313



Palladium- and Ruthenium-Catalyzed Cycloisomerization of Enynamides and Enynhydrazides: A Rapid Approach to Diverse Azacyclic Frameworks



Eine coole Reaktion: Phosphoramidat-CITaMe₃-Komplexe ermöglichen die ersten katalytischen Hydroaminoalkylierungen bei Raumtemperatur. Die Reaktion kann unter lösungsmittelfreien Bedingungen durchgeführt werden und ermög-

licht die Umsetzung anspruchsvoller Substrate wie Styrole und Dialkylamine. Mit Vinylsilansubstraten wurde erstmals die bevorzugte Bildung des linearen Regiosomers mit einem Metall der Gruppe 5 erzielt.

C–H-Aktivierung

P. Garcia, Y. Y. Lau, M. R. Perry, L. L. Schafer* — 9314–9318

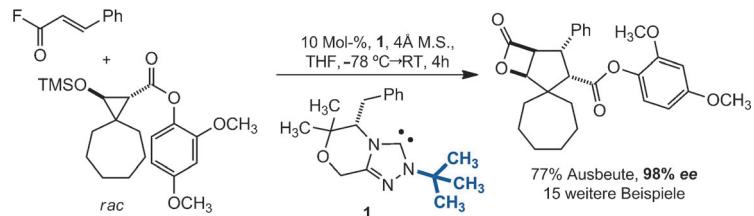


Phosphoramidate Tantalum Complexes for Room-Temperature C–H Functionalization: Hydroaminoalkylation Catalysis

N-Heterocyclische Carbene

L. Candish, C. M. Forsyth,
D. W. Lupton* **9319–9322**

 **N-*tert*-Butyl Triazolylidenes: Catalysts for the Enantioselective (3+2) Annulation of α,β -Unsaturated Acyl Azoliums**



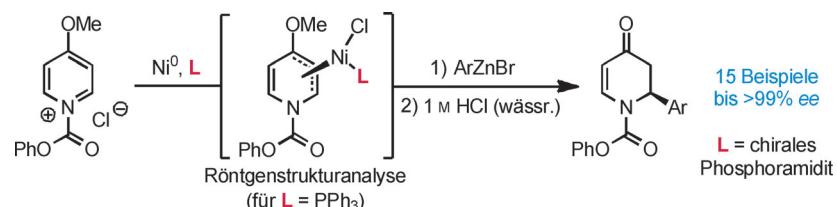
NHC-Katalysator: Eine Reihe von *N-tert*-Butyl-substituierten N-heterocyclischen Triazolylidencarbenen wurde hergestellt. Darunter erwies sich der von Morpholinon abgeleitete Katalysator **1** als am besten geeignet für enantioselektive Synthesen von Cyclopropanen ausgehend von

Donor-Akzeptor-Cyclopropanen und α,β -ungesättigten Acylfluoriden. Die Aktivität dieses Katalysators wurde durch eine ^{13}C -NMR-Analyse mit den elektronischen Eigenschaften korreliert. M.S. = Molekül-sieb, TMS = Trimethylsilyl.

Kreuzkupplungsverfahren

S. T. Chau, J. P. Lutz, K. Wu,
A. G. Doyle* **9323–9326**

 **Nickel-Catalyzed Enantioselective Arylation of Pyridinium Ions: Harnessing an Iminium Ion Activation Mode**



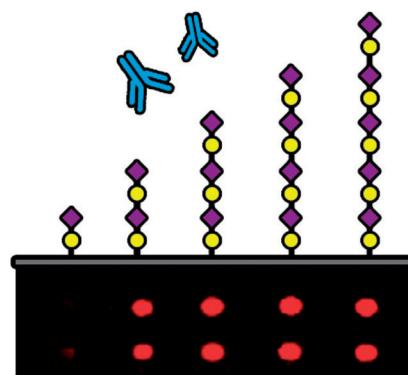
Die enantioselektive Kreuzkupplung zwischen *N*-Acetylpyridinium-Salzen und Organozinkreagentien nutzt ein Katalysesystem aus einer luftbeständigen

Nickel(II)-Quelle und einem chiralen Phosphoramiditliganden für die Synthese von 2-substituierten 2,3-Dihydro-4-pyridonen mit bis > 99% ee.

Kohlenhydrat-Vakzine

C.-H. Wang, S.-T. Li, T.-L. Lin, Y.-Y. Cheng,
T.-H. Sun, J.-T. Wang, T.-J. R. Cheng,
K. K. T. Mong, C.-H. Wong,
C.-Y. Wu* **9327–9331**

 **Synthesis of *Neisseria meningitidis* Serogroup W135 Capsular Oligosaccharides for Immunogenicity Comparison and Vaccine Development**

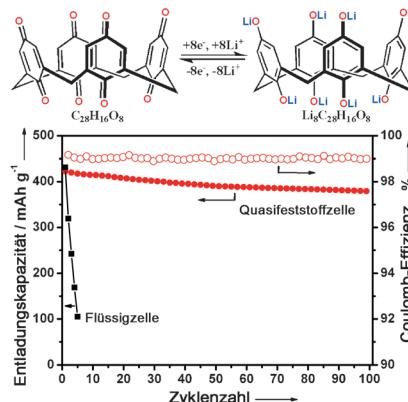


Impfung mit Zuckerle: Kapselsaccharide der *N. meningitidis*-Serogruppe W135 wurden synthetisiert. Sera aus Mäusen, die mit diesen Konjugaten aus Di- bis Decasacchariden und Proteinen immunisiert worden waren, wurden mithilfe einer Glykan-Mikroanordnung (siehe Bild) und in einem Bakterizidassay auf Antikörperspezifität und Wirkung gegen Bakterien getestet.

Lithiumbatterien

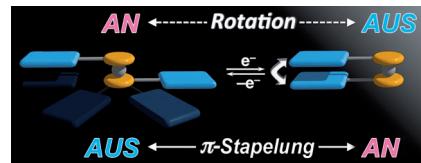
W. Huang, Z. Zhu, L. Wang, S. Wang,
H. Li, Z. Tao, J. Shi, L. Guan,
J. Chen* **9332–9336**

 **Quasi-Solid-State Rechargeable Lithium-Ion Batteries with a Calix[4]quinone Cathode and Gel Polymer Electrolyte**



Stabile Kapazitäten: Calix[4]chinon (C4Q) kann Lithiumionen über acht Carbonylgruppen binden. Diese Substanz ermöglicht den Aufbau einer wiederaufladbaren Lithium-Quasifeststoffbatterie mit $\text{LiClO}_4/\text{DMSO}$ und einem Polymethyl-acrylat-Polyethylenenglycol-Gel als Elektrolyt, deren Entladungskapazität 422 mAh g^{-1} anfänglich beträgt und nach 100 Zyklen nur wenig auf 379 mAh g^{-1} abfällt.

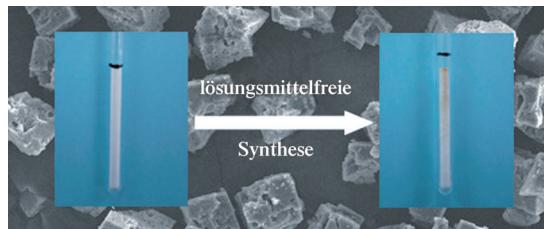
Ein Ferrocenderivat mit direkt angeknüpften Naphthalindiimid-Einheiten kann über Redoxprozesse zwischen Strukturen mit gestapelten und nichtgestapelten Naphthalindiimiden geschaltet werden. Konformation und elektronische Struktur der Naphthalindiimide wurden für jeden Elektronentransferzustand quantitativ erfasst. Der Komposit zeigt das Verhalten eines n-Halbleiters.



Molekulare Schalter

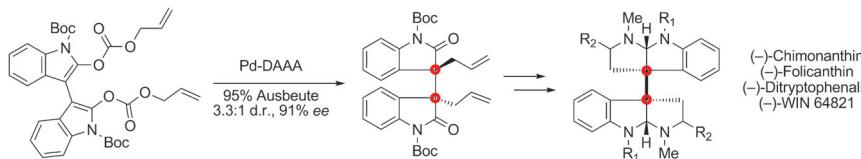
A. Takai, T. Yasuda, T. Ishizuka, T. Kojima, M. Takeuchi* ————— 9337–9341

A Directly Linked Ferrocene–Naphthalenediimide Conjugate: Precise Control of Stacking Structures of π -Systems by Redox Stimuli



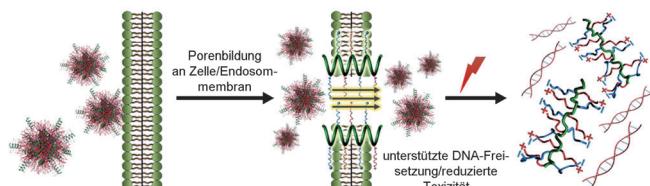
Wer braucht Lösungsmittel? Silicoaluminophosphat-Zeolithe mit unterschiedlichen Gerüsten wurden auf einem lösungsmittelfreien Weg synthetisiert. Das so erhaltene SAPO-34 (siehe Bild)

erwies sich bei der katalytischen Umwandlung von Methanol in Olefine als ähnlich gut wie Zeolithe, die mit dem gängigen Hydrothermalansatz hergestellt wurden.



Eine zweifache Pd-DAAA (Pd-katalysierte decarboxylierende allylische Alkylierung; siehe Schema) wurde für den diastereo- und enantioselektiven Aufbau zweier vicinaler quartärer Kohlenstoffzentren (mit rot markiert) verwendet. Die Produkte der

Pd-DAAA wurden für die formale Synthese von Cyclotryptamin-Alkaloiden weiter funktionalisiert. Die zweifache Pd-DAAA verläuft über eine stereochemisch angepasste Allylierung, gefolgt von einer zweiten, fehlgepassten Allylierung.



Gentransporter: Helicale, kationische Polypeptide mit lichtempfindlichen Domänen zeigen hohe Membranaktivität und ermöglichen die effiziente zelluläre Internalisierung von DNA (siehe Bild). Nach Transfektion führt Bestrahlung zur Schutzgruppenabspaltung und Freiset-

zung anionischer Carboxylatgruppen. Die nun niedrigere kationische Ladung und Helizität der Polypeptide resultiert in einer erhöhten DNA-Entpackung und reduzierten Toxizität aufgrund der ausgeschalteten Membranaktivität.

Palladium-Katalyse

B. M. Trost,* M. Osipov ————— 9346–9351

Palladium-Catalyzed Asymmetric Construction of Vicinal All-Carbon Quaternary Stereocenters and its Application to the Synthesis of Cyclotryptamine Alkaloids

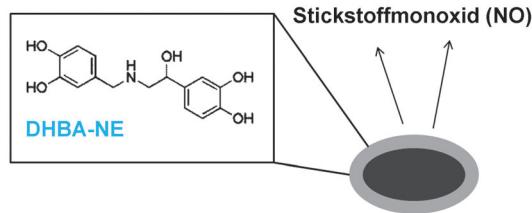
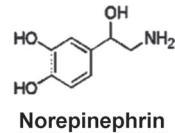
Gentransport

L. Yin, H. Tang, K. H. Kim, N. Zheng, Z. Song, N. P. Gabrielson, H. Lu, J. Cheng* ————— 9352–9356

Light-Responsive Helical Polypeptides Capable of Reducing Toxicity and Unpacking DNA: Toward Nonviral Gene Delivery

Biologisch inspirierte Chemie

S. Hong, J. Kim, Y. S. Na, J. Park, S. Kim,
K. Singha, G.-I. Im, D.-K. Han, W. J. Kim,*
H. Lee* **9357–9361**



Poly(norepinephrine): Ultrasmooth Material-Independent Surface Chemistry and Nanodepot for Nitric Oxide

Setzt glatt NO frei: Die materialunabhängige Oberflächenchemie von nanoskopisch glattem Poly(norepinephrin) (pNE) wird durch 3,4-Dihydroxybenzaldehyd-

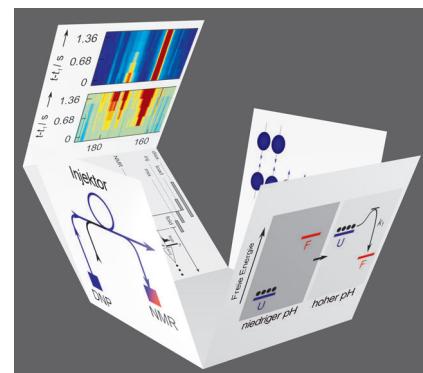
Norepinephrin-Konjugate (DHBA-NE) bestimmt. pNE-Schichten mit DHBA-NE können kleine Wirkstoffe wie Stickstoffmonoxid speichern und freisetzen.

NMR-Spektroskopie

H.-Y. Chen, M. Ragavan,
C. Hilty* **9362–9365**

Protein Folding Studied by Dissolution Dynamic Nuclear Polarization

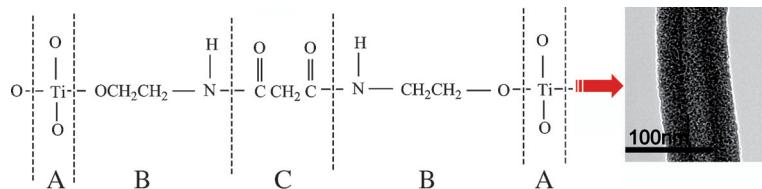
Faltung und Hyperpolarisierung: Um die Proteinfaltung NMR-spektroskopisch zu messen, wurde ein denaturiertes Polypeptid mithilfe von dynamischer Kernpolarisation hyperpolarisiert. Durch die resultierende Signalverstärkung ließ sich der neuerliche Faltungsprozess nach einem pH-Sprung in Echtzeit- mit ^{13}C -NMR-Spektroskopie verfolgen. Die Spektren belegen globale und ortsspezifische Veränderungen im Protein.



Photokatalyse

C. Q. Chen, P. Li, G. Z. Wang, Y. Yu,
F. F. Duan, C. Y. Chen, W. G. Song,
Y. Qin,* M. Knez* **9366–9370**

Nanoporous Nitrogen-Doped Titanium Dioxide with Excellent Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation Produced by Molecular Layer Deposition



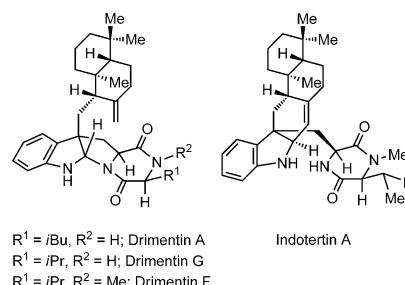
Ultradünne Filme: Für die Synthese von nanoporösen Stickstoff-dotierten Titan-dioxidfilmen wurde ein neu entwickelter Prozess zum Abscheiden molekularer Schichten verwendet. Der Prozess verwendet als Vorstufen $TiCl_4$, Ethanolamin

und Malonsäuredichlorid und basiert auf einer vierstufigen ABCB-Reaktionssequenz (siehe Bild). Das nanoporöse N-dotierte TiO_2 zeigt eine hervorragende photokatalytische Aktivität bei Einstrahlung von sichtbarem Licht.

Naturstoffsynthese

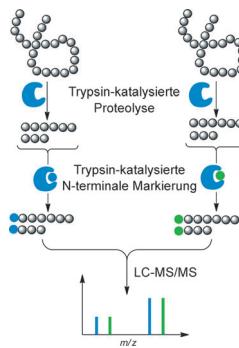
Y. Sun, R. Li, W. Zhang,
A. Li* **9371–9374**

Total Synthesis of Indotertine A and Drimentines A, F, and G



Eine radikalische intermolekulare konjugierte Addition führte in den ersten Totalsynthesen der abgebildeten Naturstoffe zu den Pyrroloindolin-Alkaloiden der Drimentin-Familie. Durch eine Iminium-Olefin-Cyclisierung nach biologischem Vorbild konnte Drimentin F weiter in Indotertin A umgewandelt werden.

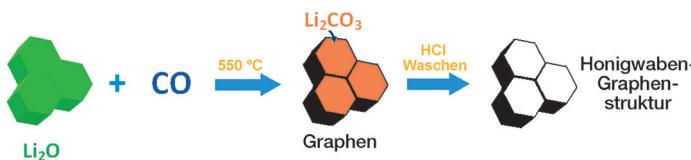
Doppelrolle: In einer quantitativen Proteomstudie wurde Trypsin zuerst als Protease für den katalytischen Proteinverdau und dann als Ligase für die katalytische Anknüpfung isotopenmarkierter Aminosäuren an die N-Termini tryptischer Peptide verwendet. Für Modellproteine wie auch für Proteomproben war dadurch eine genaue und zuverlässige Quantifizierung möglich.



Isotopenmarkierung

Y. Pan, M. Ye,* L. Zhao, K. Cheng, M. Dong, C. Song, H. Qin, F. Wang, H. Zou* **9375–9379**

N-Terminal Labeling of Peptides by Trypsin-Catalyzed Ligation for Quantitative Proteomics



Eine einfache Umsetzung von Li_2O mit CO ergibt eine neuartige dreidimensionale Honigwaben-Graphenstruktur. Farbstoffsolarzellen (DSSCs) mit diesem Gra-

phenmaterial als Gegenelektrode erreichen einen Wirkungsgrad von 7.8 %, vergleichbar mit DSSCs mit teuren Platin-Gegenelektroden.

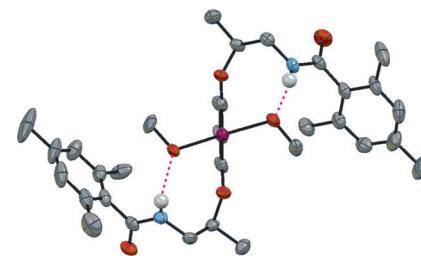
Graphenmaterialien

H. Wang, K. Sun, F. Tao, D. J. Stacchiola, Y. H. Hu* **9380–9384**

3D Honeycomb-Like Structured Graphene and Its High Efficiency as a Counter-Electrode Catalyst for Dye-Sensitized Solar Cells



Iod hat die Wahl: Ein C_2 -symmetrischer Organoiod(III)-Katalysator mit flexibler Konformation wurde für die enantioselektive oxidative Desaromatisierung von Phenolen entwickelt. Der Verlauf der Katalyse wird durch intramolekulare Wasserstoffbrücken und den zugesetzten achiralen Alkohol gesteuert.



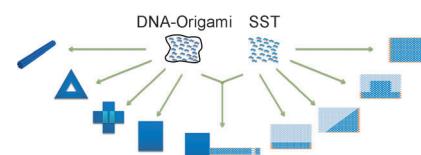
Katalysatorentwicklung

M. Uyanik, T. Yasui, K. Ishihara* **9385–9388**

Hydrogen Bonding and Alcohol Effects in Asymmetric Hypervalent Iodine Catalysis: Enantioselective Oxidative Dearomatization of Phenols



Gesellige DNA: Die Selbstorganisation von DNA-Nanostrukturen bei Raumtemperatur gelingt durch Inkubation der Stränge in Gegenwart eines Denaturierungsmittels (30–40% Formamid). Die isotherme Methode ergibt DNA-Origami (dunkelblau) und Einzelstrangplättchen-Strukturen (SST, hellblau im Schema) sowie auf Origami-Templaten aufgewachsene SST-Bänder.



DNA-Nanostrukturen

Z. Zhang, J. Song, F. Besenbacher, M. Dong,* K. V. Gothelf* **9389–9393**

Self-Assembly of DNA Origami and Single-Stranded Tile Structures at Room Temperature



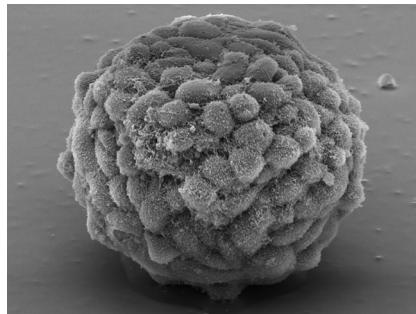
Zellsortierung

C. Siltanen, D.-S. Shin,* J. Sutcliffe,
A. Revzin* **9394–9398**



Micropatterned Photodegradable Hydrogels for the Sorting of Microbeads and Cells

Aussortiert: Ein durch Licht abbaubares Polyethylenglycol-Hydrogel wird zur Sortierung zellgebundener Mikroperlen verwendet. Die biofunktionalisierten Mikroperlen werden mit weicher Lithographie in Mikromustern angeordnet, auf Zellbindungsaktivität getestet und durch UV-Bestrahlung abgelöst. Die Technik ist eine einfache Methode zur Sortierung und Weiterverarbeitung gezüchteter Zellen.

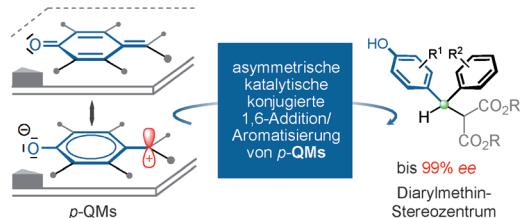


Asymmetrische Katalyse

W.-D. Chu, L.-F. Zhang, X. Bao,
X.-H. Zhao, C. Zeng, J.-Y. Du, G.-B. Zhang,
F.-X. Wang, X.-Y. Ma,
C.-A. Fan* **9399–9403**



Asymmetric Catalytic 1,6-Conjugate Addition/Aromatization of *para*-Quinone Methides: Enantioselective Introduction of Functionalized Diarylmethine Stereogenic Centers



Günstige Phase: Die Titelreaktionssequenz von *para*-Chinonmethiden (*p*-QMs) und Malonaten unter Phasentransferkatalyse bietet eine Alternative für die

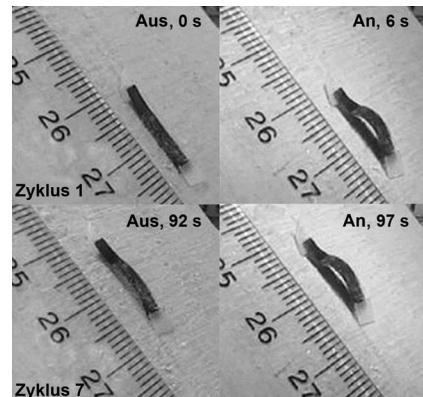
hoch enantioselektive Einführung von Diarylmethin-Stereozentren; die Produkte werden in hohen Ausbeuten erhalten.

Weiche Roboter

R. R. Kohlmeyer, J. Chen* **9404–9407**



Wavelength-Selective, IR Light-Driven Hinges Based on Liquid Crystalline Elastomer Composites



Nach oben geklettert: Die Titelsysteme biegen sich bei großer Spannung schnell und reversibel. Solche Scharniere können ferngesteuerte weiche Roboter antreiben, darunter faltbare Origami-Strukturen, Greifer, die von Venus-Fliegenfallen inspiriert sind und feine Objekte aufheben können, und kleine wurmartige Wanderer, die Steigungen bis 50° hinauflaufen können (siehe Bild).

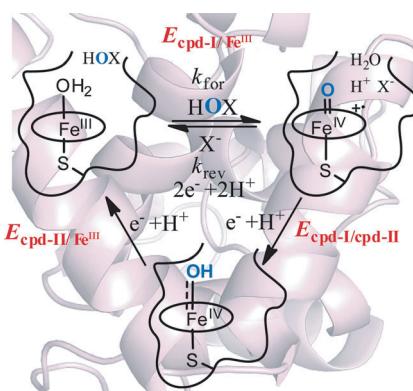
Reaktive Zwischenstufen

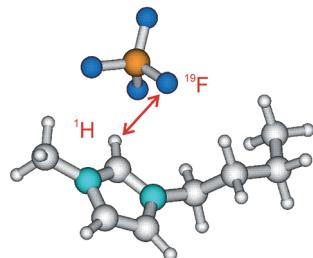
X. Wang, S. Peter, R. Ullrich, M. Hofrichter,
J. T. Groves* **9408–9411**



Driving Force for Oxygen-Atom Transfer by Heme-Thiolate Enzymes

Absolut: Redoxpotentiale für drei Redoxpaare in *AaeAPO*-katalysierten Reaktionen wurden gemessen, um diese reaktiven Häm-Thiolat-Zwischenstufen erstmals auf einer absoluten Energieskala zu platzieren. Die Bedeutung des axialen Thiolatliganden und der Basizität des Ferryl-Sauerstoffatoms von Verbindung II wird im Zusammenhang mit diesen Redoxpotentialen diskutiert.





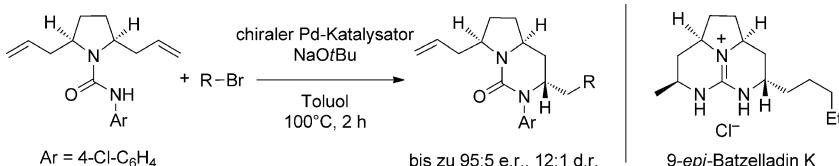
Frequenzabhängiger NOE: Die Reichweite des intermolekularen Kern-Overhauser-Effekts (NOE) in ionischen Flüssigkeiten wurde mit einer Modelltheorie untersucht. Dabei zeigt sich eine Frequenzabhängigkeit der Reichweite: Bei niedrigen Frequenzen ist der NOE langreichweitig, bei höheren Frequenzen wird er kurzreichweitig. Die experimentell zugängliche Kreuzrelaxationsrate berücksichtigt beide Bereiche, wobei die langreichweitige Komponente überwiegt.

Ionische Flüssigkeiten

S. Gabl, O. Steinhauser,
H. Weingärtner* 9412–9416

From Short-Range to Long-Range
Intermolecular NOEs in Ionic Liquids:
Frequency Does Matter

Titelbild



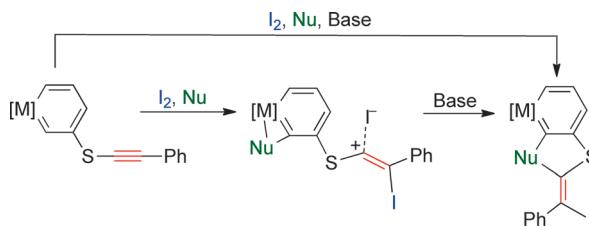
Verlorene Symmetrie: Kondensierte bicyclische Harnstoffe werden enantioselektiv durch Pd-katalysierte desymmetrisierende Carboaminierungen von *meso*-2,5-Diallylpyrrolidinyl-Harnstoffen hergestellt (siehe Schema). Die Reaktionen

erzeugen eine C-N- und eine C-C-Bindung und ergeben Produkte mit drei Stereozentren. Eines dieser Produkte wurde über mehrere Stufen zuerst in ein tricyclisches Guanidin und dann zu 9-*epi*-Batzelladin K umgesetzt.

Asymmetrische Katalyse

N. R. Babij, J. P. Wolfe* 9417–9420

Desymmetrization of *meso*-2,5-Diallylpyrrolidinyl Ureas through Asymmetric Palladium-Catalyzed Carboamination: Stereocontrolled Synthesis of Bicyclic Ureas



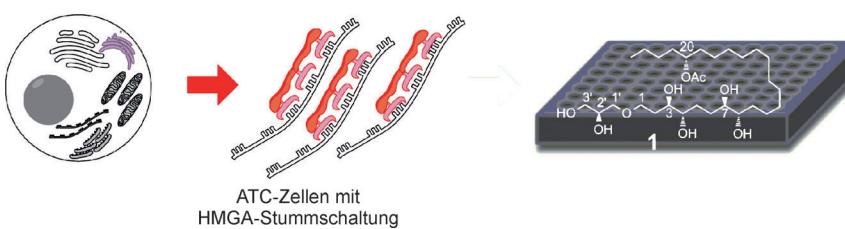
Unerwartete Einblicke: Das Schlüsselintermediat einer iodvermittelten elektrophilen Cyclisierung ist isolierbar, wenn ein Metallabenzolderivat als Ausgangsmate-

rial verwendet wird. Strukturell sollte das Intermediat nicht – wie weithin akzeptiert – als Iodoniumion, sondern eher als enges Ionenpaar beschrieben werden.

Heterocyclen

T. Wang, H. Zhang, F. Han, L. Long,
Z. Lin,* H. Xia* 9421–9425

Key Intermediates of Iodine-Mediated Electrophilic Cyclization: Isolation and Characterization in an Osmabenzene System



Aus dem Südlichen Eismeer: Zellen des humanen anaplastischen Schilddrüsenkarzinoms (ATC), die ein Antisense-Konstrukt gegen HMGA-Proteine stabil exprimieren, wurden in einem phänotypischen Assay zum Screening mariner

Extrakte eingesetzt. Dieser gezielte Suchansatz führte zur Isolierung und Identifizierung des neuartigen polyoxygenierten linearen Lipids **1**, das selektiv gegen von ATC abgeleitete Tumorzelllinien wirkt.

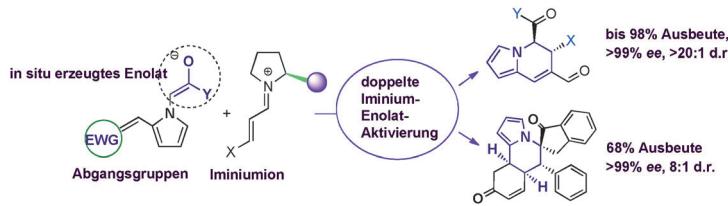
Antitumor-Leitstrukturen

A. Cutignano, G. Nuzzo, D. D'Angelo,
E. Borbone, A. Fusco,*
A. Fontana* 9426–9430

Mycalol: A Natural Lipid with Promising Cytotoxic Properties against Human Anaplastic Thyroid Carcinoma Cells

Asymmetrische Synthese

X. Jiang, B. Tan,
C. F. Barbas III* 9431–9435



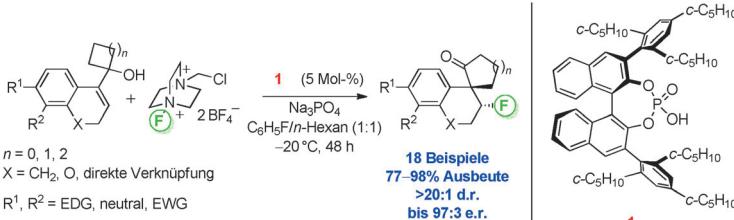
Core-Structure-Motivated Design of Iminium–Enolate Organocascade Reactions: Enantioselective Syntheses of 5,6-Dihydroindolizines

Indolizin-Gerüste: Ein hocheffizienter doppelter Bildungs- und Aktivierungsprozess von Iminiumenolaten wird vorgestellt und zur Entwicklung organokatalytischer intermolekularer Dominoreaktionen für die direkte Synthese von 5,6-

Dihydroindolizinen verwendet. Dieser von einfachen Edukten ausgehend Prozess bietet einfachen Zugang zu Indolizin-Gerüsten mit hoher optischer Reinheit (siehe Bild).

Synthesemethoden

F. Romanov-Michailidis, L. Guénée,
A. Alexakis* 9436–9440



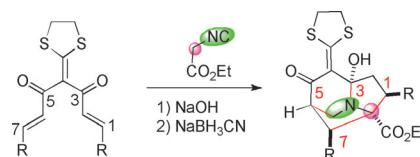
Enantioselective Organocatalytic Fluorination-Induced Wagner–Meerwein Rearrangement

Unter Spannung: Gespannte allylische Cyclobutanole und Cyclopropanole gehen in Gegenwart des Katalysators **1** glatt eine Ringerweiterung ein. Die Titelreaktion verfügt über ein großes Substratspektrum

und ergibt die β -Fluorospiroketone in hohen Ausbeuten und mit ausgezeichneten Stereoselektivitäten. EDG = elektronenschiebende Gruppe, EWG = elektronenziehende Gruppe.

Heterocyclen

X. Xu, L. Zhang, X. Liu, L. Pan,*
Q. Liu* 9441–9444



Facile [7C+1C] Annulation as an Efficient Route to Tricyclic Indolizidine Alkaloids

Die beiden parallelen Alkenoyleinheiten des abgebildeten cyclischen Dithiolans ermöglichen eine [7C+1C]-Anellierung mit Isocyanessigsäureethylester. Somit sind tricyclische Indolizidin-Alkaloide in zwei Stufen durch basekatalysierte [7C+1C]-Anellierung/intramolekulare Cyclisierung mit anschließender Reduktion/Cyclisierung zugänglich.

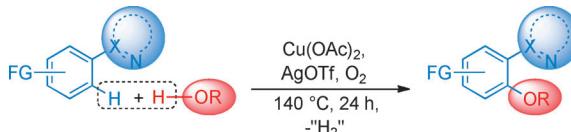
Computerchemie

M. Garcia-Borràs, S. Osuna, M. Swart,
J. M. Luis,* M. Solà* 9445–9448



Rücktitelbild

Metalcluster sind in endohedralem Metallofullerenen durch Käfige eingeschlossen, die zumeist bei weitem nicht den stabilsten Isomeren der hohlen Fullerene entsprechen. Entgegen vorherigen Erklärungen deuten neue Resultate an, dass das Kriterium der maximalen Aromatizität bestimmt, welcher Käfig am besten geeignet ist.



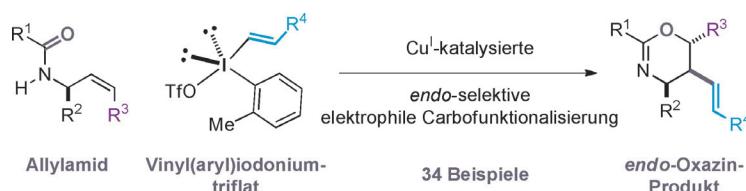
Schlagkräftiges Paar: Mit Donorgruppen funktionalisierte Arene reagieren in Gegenwart eines Kupfer/Silber-Katalysatorsystems unter oxidativer dehydrierender Kupplung mit Alkoholen. Diese intermolekulare C-H-Alkoxylierung bietet einen

bequemen Zugang zu wichtigen Aryl-ethern. Mithilfe des Katalysatorsystems gelingen auch Alkoxylierungen benzylierer C-H-Gruppen unter Bildung von Benzylalkylethern.

C-H-Aktivierung

S. Bhadra, C. Matheis, D. Kataev,
L. J. Gooßen* 9449–9453

Copper-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Arenes with Alcohols



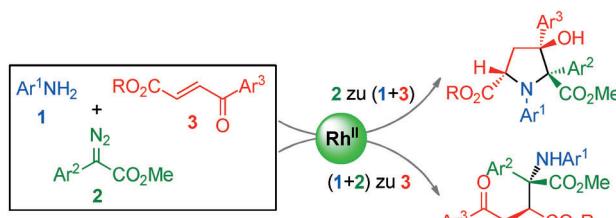
Eine *endo*-selektive kupferkatalysierte Oxyarylierung oder Oxyvinylierung von Allylamiden liefert ausschließlich die *anti*-Isomere von Oxazin-Sechsringen. Vielfäl-

tig substituierte Allylamide und Diaryliodonium- sowie Vinyl(aryl)iodonium-triflate gehen diese Umwandlung ein.

Alken-Difunktionalisierung

E. Cahard, N. Bremeyer,
M. J. Gaunt* 9454–9458

Copper-Catalyzed Intramolecular Electrophilic Carbofunctionalization of Allylic Amides



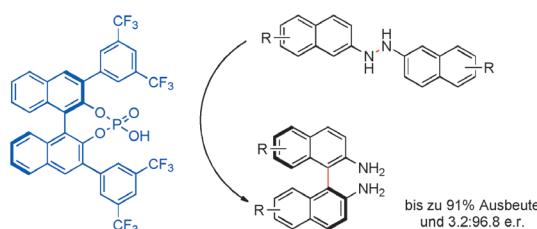
Zwei Wege stehen der Titelreaktion offen, je nachdem, in welcher Reihenfolge die Substrate zugegeben werden. Auf divergente Weise entstehen mehrfach funktio-

nalierte Produkte – Pyrrolidine oder lineare α -Aminoester-Derivate – in guten Ausbeuten und mit hohen Diastereoselektivitäten.

Mehrkomponentenreaktionen

C. Jing, D. Xing, Y. Qian, T. Shi, Y. Zhao,
W. Hu* 9459–9462

Diversity-Oriented Three-Component Reactions of Diazo Compounds with Anilines and 4-Oxo-Enoates



Eine chirale Brønsted-Säure katalysiert die asymmetrische Benzidin-Umlagerung von *N,N'*-Dinaphthylhydrazinen. Eine Reihe von elektronisch und strukturell verschie-

denen axial-chiralen 2,2'-Binaphthyldiaminen (BINAMs) wurde mit hoher Enantioselektivität hergestellt.

Organokatalyse

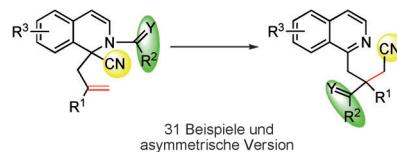
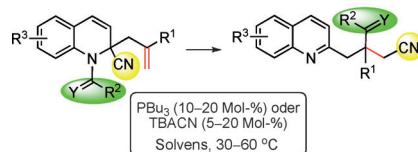
C. K. De, F. Pesciaoli,
B. List* 9463–9465

Catalytic Asymmetric Benzidine Rearrangement



Synthesemethoden

J.-M. Chen, G.-F. Zou,
W.-W. Liao* **9466–9470**

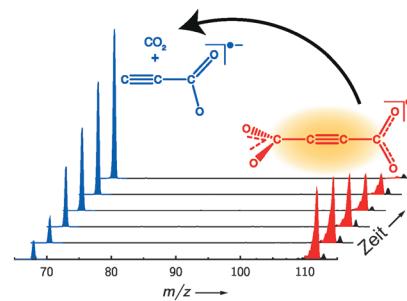


CN geht weite Wege: Im Zuge einer intramolekularen Alkenyl- und Acylcyanierung aktivierter Alkene wird unter milden, neutralen Reaktionsbedingungen eine C–N-Bindung gespalten, um zu funktionalisierten acyclischen Nitrilen mit quartären Kohlenstoffzentren zu gelangen. Das Verfahren zeigt eine große Anwendungsbreite und eine gute Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen. $Y = O$ oder CHR^4 ; $R^1, R^4 =$ elektronenziehende Gruppe; TBACN = Tetrabutylammoniumcyanid.

Radikale

B. L. J. Poad,* B. B. Kirk,
P. I. Hettiarachchi, A. J. Trevitt,
S. J. Blanksby, T. Clark* **9471–9474**

Direct Detection of a Persistent Carbonyloxyl Radical in the Gas Phase



Radikal mit langem Atem: Carbonyloxyl-Radikale (RCO_2^\bullet) sind reaktive Zwischenstufen, die Polymerisationen initiieren können; diese Reaktivität erschwert aber auch ihre direkte Beobachtung. Nun konnte ein persistentes organisches RCO_2^\bullet -Radikal in der Gasphase detektiert werden, dessen außergewöhnlich lange Lebensdauer durch eine hohe Aktivierungsbarriere für die Decarboxylierung erklärt wird.

DOI: 10.1002/ange.201301038

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.

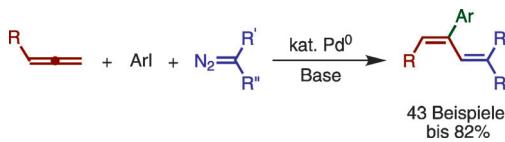
Dieses Heft ist Adolf Butenandt anlässlich seines 60. Geburtstages gewidmet; er hatte 1939 den Chemie-Nobelpreis für seine Arbeiten über Sexualhormone erhalten und war damals Präsident der Max-Planck-Gesellschaft. Entsprechend handelt der erste Übersichtsartikel auch von Hormonchemie – P. Karlson befasst sich mit der Frage, welche Hormone die Entwicklung und das Verhalten von Insekten steuern. Wichtige Insektenhormone sind dem Artikel zufolge das Juvenilhormon und Ecdisyon, die gemeinsam Häutungsvorgänge steuern.

Der Industriechemiker Herbert Lindlar (der Erfinder des Lindlar-Katalysators)

rät zur Vorsicht bei der Vernichtung von Dimethylsulfatabfällen mit Ammoniak. „Durch eine Fehlmanipulation“ wurden größere Mengen beider Substanzen in unverdünnter Form zusammengebracht, und dadurch „trat eine äußerst heftige Reaktion ein, die den Kolben zertrümmerte“ und einen Arbeiter verletzte. „Glücklicherweise geschah der Unfall im Freien, so daß kein größerer Schaden angerichtet wurde“, fährt Lindlar fort – andere Zeiten, andere Sitten. Dimethylsulfat ist als hochgiftig und karzinogen eingestuft und sollte nur in einem geeignet ausgestatteten Labor unter Anwendung besonderer Schutzmaßnahmen gehandhabt werden.

Unter den namhaften Autoren in diesem Heft (darunter Eschenmoser und Hünig) befindet sich übrigens auch ein Chemiker, der später ebenfalls Präsident der Max-Planck-Gesellschaft werden sollte: der kürzlich verstorbene Heinz Staab, der in diesem Heft über NMR-spektroskopische Untersuchungen von Imidazolen berichtet. Einen Nachruf auf Heinz Staab veröffentlichte die *Angewandte Chemie* in Heft 50 des Jahres 2012.

Lesen Sie mehr in Heft 6/1963



In hohen Ausbeuten werden 1,3-Diene in der Titelreaktion gebildet (siehe Schema), in der auch *N*-Tosylhydrazone als Substrate eingesetzt werden können. Eine

Carbopalladierung des Allens und eine migratorische Insertion des Palladiumcarbens werden als Schlüsselschritte der Umsetzung vorgeschlagen.

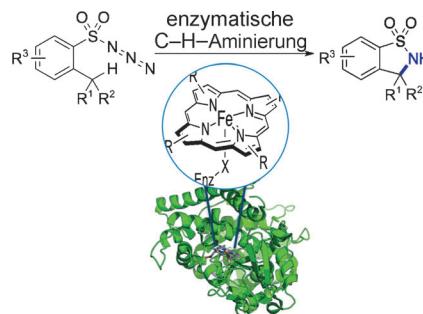
Synthesemethoden

Q. Xiao, B. Wang, L. Tian, Y. Yang, J. Ma, Y. Zhang, S. Chen,*
J. Wang* **9475–9478**



Palladium-Catalyzed Three-Component Reaction of Allenes, Aryl Iodides, and Diazo Compounds: Approach to 1,3-Dienes

Stickstoffaktivierung: Obwohl P450-Enzyme Meister der Aktivierung und Insertion von Sauerstoff in C–H-Bindungen sind, wurde bisher nicht erforscht, ob sie dies auch mit Stickstoff vermögen. Für Varianten von Cytochrom P450_{BM3} wurde nun gezeigt, dass sie intramolekulare C–H-Aminierungen in Azidsubstraten katalysieren. Mutationen in zwei hochkonserverierten Resten führen zu einer signifikanten Erhöhung dieser Aktivität.

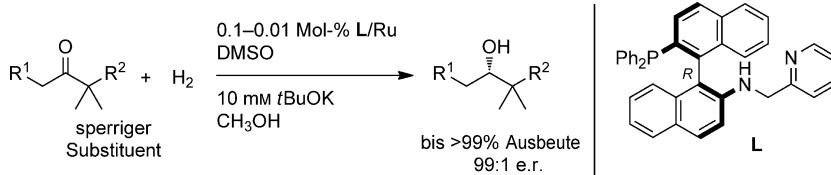


Enzymatische C–H-Aminierung

J. A. McIntosh, P. S. Coelho, C. C. Farwell, Z. J. Wang, J. C. Lewis, T. R. Brown, F. H. Arnold* **9479–9482**



Enantioselective Intramolecular C–H Amination Catalyzed by Engineered Cytochrome P450 Enzymes In Vitro and In Vivo



Wahlhelfer: Die Rutheniumkomplexe eines neuen axial-chiralen PNN-Liganden (L) sind in Gegenwart von Dimethylsulfoxid (DMSO) hoch effizient in der Hydrierung von sowohl funktionalisierten als auch nichtfunktionalisierten *tert*-Alkyl-

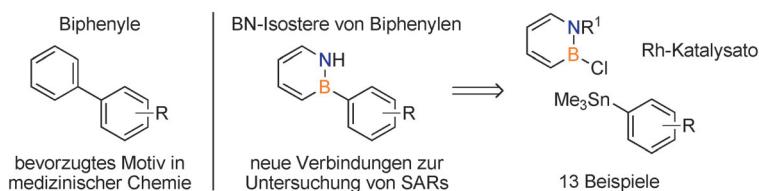
ketonen. DMSO begünstigt dabei unter vielen denkbaren Stereoisomeren einen einzigen *facial* koordinierten L–Ru-Komplex, was die Reaktivität und Selektivität erhöht.

Synthesemethoden

T. Yamamura, H. Nakatsuka, S. Tanaka, M. Kitamura* **9483–9485**



Asymmetric Hydrogenation of *tert*-Alkyl Ketones: DMSO Effect in Unification of Stereoisomeric Ruthenium Complexes



BN-Heterocyclen

G. E. Rudebusch, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu* **9486–9489**



Rhodium-Catalyzed Boron Arylation of 1,2-Azaborines

Eine Sn-phonie in B! BN-Isostere von Biphenylverbindungen entstehen bei der Rh-katalysierten Kreuzkupplung zwischen 2-Chlor-1,2-azaborinen und Arylstannanen (siehe Schema). Die Synthesemethode

sollte Untersuchungen von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen (SARs) ermöglichen, weil sie den chemischen Raum pharmazeutisch relevanter Biphenylstrukturen durch BN/CC-Isosterie erweitert.

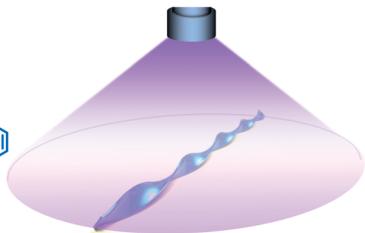
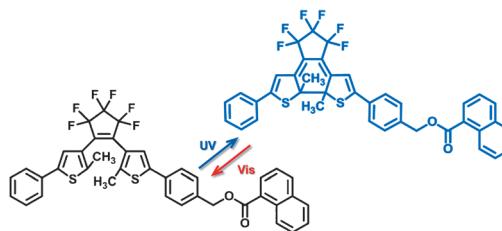


Photochrome Aktuatoren

D. Kitagawa, H. Nishi,
S. Kobatake* **9490–9492**



Photoinduced Twisting of a Photochromic
Diarylethene Crystal



Molekülkristalle eines Diarylethenderivats gehen eine reversible lichtinduzierte Verdrillung bei Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht ein. Die Bildung links-

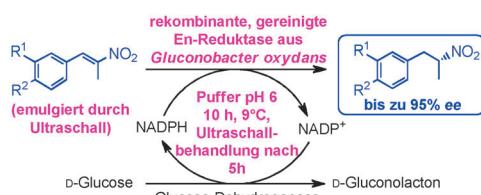
und rechtsgängiger Helices wird mit einer diagonalen Kontraktion der Kristalle erklärt, abhängig davon, welche Fläche mit UV-Licht bestrahlt wird.

Asymmetrische Katalyse

E. Burda, T. Reß, T. Winkler, C. Giese,
X. Kostrov, T. Huber, W. Hummel,*
H. Gröger* **9493–9496**



Hochenantioselektive Reduktion von
 α -methylierten Nitroalkenen



Hochselektiv: Die Reduktion von α -Methyl-substituierten Nitroalkenen gelingt in hochenantioselektiver Weise bei Einsatz einer En-Reduktase aus *Gluconobacter oxydans*. Unter optimierten Reaktionsbedingungen werden in diesen Biotransformationen die gewünschten Nitroalkane mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 95% ee gebildet (siehe Schema).

onsbedingungen werden in diesen Biotransformationen die gewünschten Nitroalkane mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 95% ee gebildet (siehe Schema).

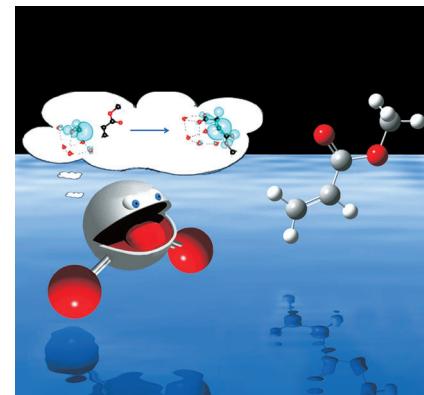
CO₂-Aktivierung

A. Akhgarnusch, R. F. Höckendorf,
Q. Hao, K. P. Jäger, C.-K. Siu,*
M. K. Beyer* **9497–9500**



Carboxylierung von Methylacrylat durch
das Kohlendioxid-Radikal anion in
Wasserclustern

Die Addition von CO₂ an Olefine in nanoskaligen Wassertropfchen wird gezeigt. Dabei reicht ein Elektron aus, um ein CO₂-Molekül in sein gewinkeltes, reaktives Radikal anion (CO₂^{•-}; vorne links im Bild) umzuwandeln, das von einer Hydrathülle stabilisiert wird. In Gegenwart von Methylacrylat erfolgt eine Carboxylierung der C-C-Doppelbindung über eine radikalische Addition. Ohne Hydrathülle wird hingegen neutrales Kohlendioxid freigesetzt.



Innentitelbild



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



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

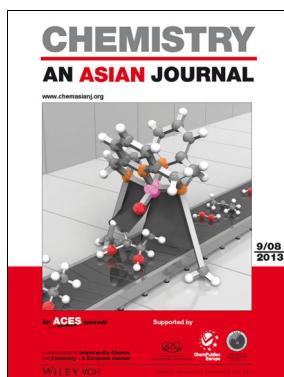


Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access).

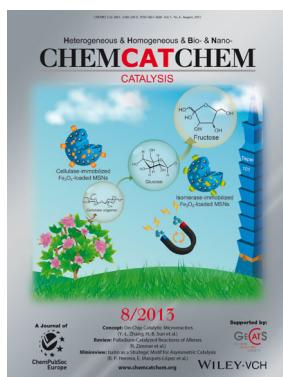


Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).

Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org

Abstracts bei Zuschriften

Ab Januar 2014 werden die Zuschriften in der *Angewandten Chemie* eine Zusammenfassung (einen Abstract) als ersten Absatz enthalten. Bitte reichen Sie darum ab sofort jede neue Zuschrift mit einem solchen Text ein. Bitte beachten Sie dabei folgende Punkte, die Sie ausführlicher auch in unseren Hinweisen für Autoren auf der Homepage der Zeitschrift unter Punkt 3.1 finden können:

Im Abstract sollten die **Motivation** für die Arbeit, die angewendeten **Methoden**, die **Ergebnisse** und die **Schlussfolgerungen** in zusammen maximal 1000 Zeichen präsentiert werden. Der Abstract sollte mehrere Schlüsselwörter enthalten, die den Beitrag bei Online-Recherchen leicht finden lassen, und er sollte keine Hinweise auf graphische Elemente und Tabellen des Beitrags oder auf Literaturstellen enthalten.