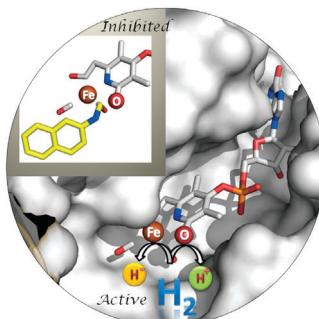


... dass CuCl_2 die HCl-Oxidation katalysiert, wurden keine brauchbaren Alternativen zu diesem Katalysator gefunden. Die Gründe dafür sind die Bildung flüchtiger Phasen unter den Reaktionsbedingungen und große Metallverluste. In der Zuschrift auf S. 9954 ff. berichten nun J. Pérez-Ramírez et al. über ihre jüngste Entdeckung, nämlich dass CuCrO_2 -Delafoseit stabil ist unter Chlorierungsbedingungen und in oxidierenden Atmosphären.

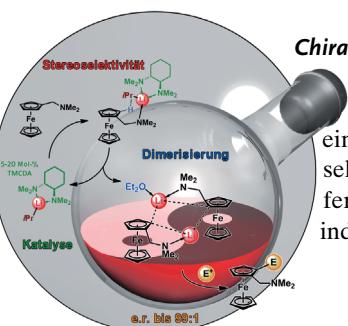
Metalloproteinstrukturen

[Fe]-Hydrogenase katalysiert die H_2 -Spaltung und Hydridübertragung auf das Substrat mithilfe des Cofaktors FeGP. In ihrer Zuschrift auf S. 9838 ff. stellen S. Shima et al. die Struktur eines Isocyanid-Komplexes der [Fe]-Hydrogenase vor.



Chirale Metallocene

In ihrer Zuschrift auf S. 10019 ff. zeigen C. Strohmann et al., dass katalytische Mengen eines chiralen Additivs ausreichen, um die stereo-selektive *ortho*-Lithierung von *N,N*-Dimethylferrocenylmethylamin durch 2-Propyllithium zu induzieren.



Poröse Polymere

X. Feng et al. berichten in der Zuschrift auf S. 9850 ff. über die graphenvermittelte Synthese von schichtförmigen konjugierten mikroporösen Polymeren, die durch Erhitzen in poröse Kohlenstoffmaterialien umgewandelt werden können.



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

jpiess@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

**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

9784 – 9787

Autoren-Profile

„Mein Lieblingsgericht ist Tofu.
Wenn ich kein Wissenschaftler wäre, würde ich mit grünem
Tee handeln. ...“
Dies und mehr von und über Xinchen Wang finden Sie
auf Seite 9788.

Xinchen Wang ————— 9788

Nachrichten

W. R. Dichtel



M. Fujita



M. J. Krische



D. S. Matteson



B. S. Moore

Arthur C. Cope Scholar Awards:
W. R. Dichtel, M. Fujita, M. J. Krische,
D. S. Matteson, B. S. Moore, T. W. Muir,
J. R. Norton, S. E. Reisman,
M. F. Semmelhack,
S. S. Stahl ————— 9789 – 9790



T. W. Muir



J. R. Norton



S. E. Reisman



M. F. Semmelhack



S. S. Stahl

BücherCatalysis for the Conversion of Biomass
and its Derivatives

Malte Behrens, Abhaya K. Datye

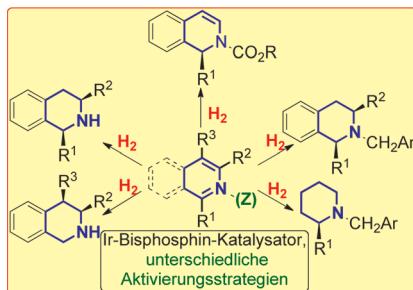
rezensiert von M. Rose ————— 9791

Highlights

Asymmetrische Hydrierung

D. Zhao, F. Glorius* — **9794–9796**

Enantioselektive Hydrierung von Isochinolinen



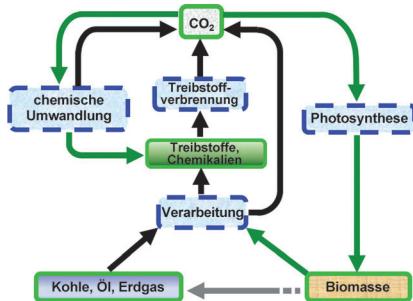
N-H₂eterocyclen: Es gibt signifikante Fortschritte bei der Entwicklung der enantioselektiven teilweisen oder vollständigen Hydrierung von substituierten Isochinolinen, Isochinolinium- und Pyridiniumsalzen. Dabei entstehen wertvolle chirale 1,2,3,4-Tetrahydroisoquinoline und Piperidine (siehe Schema).

Essays

Nachhaltige Chemie

M. He,* Y. Sun,* B. Han* — **9798–9812**

Grüne Kohlenstoffwissenschaft: eine wissenschaftliche Grundlage für das Verknüpfen von Verarbeitung, Nutzung und Recycling der Kohlenstoffressourcen



Wie grün war mein Tal: Im Zentrum einer grünen Kohlenstoffwissenschaft stehen die Umwandlungen kohlenstoffhaltiger Verbindungen im gesamten Kohlenstoffkreislauf. Das Endziel ist die effiziente Nutzung der Ressourcen und die Minimierung der Gesamtemission an Kohendioxid. Diese Betrachtungsweise hat auch Auswirkungen auf Gebiete wie die Erdölaufbereitung und die Herstellung von Treibstoffen und Chemikalien aus Kohle, Methan, CO₂ und Biomasse.

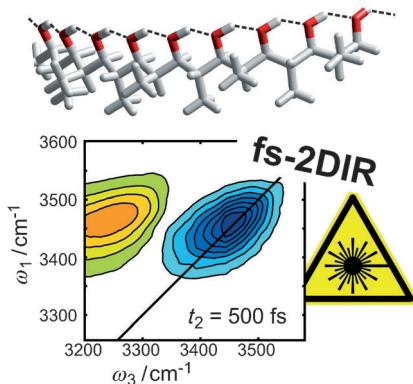
Aufsätze

Femtosekundenspektroskopie

M. Olschewski, S. Knop, J. Lindner, P. Vöhringer* — **9814–9836**

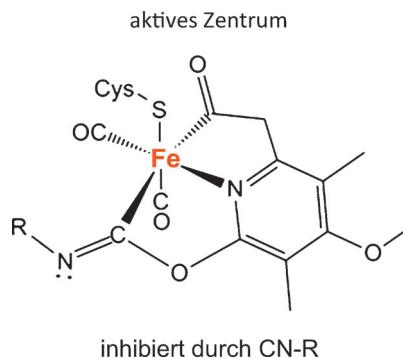
Von einzelnen H-Brücken zu ausgedehnten H-verbrückten Drähten: niederdimensionale Modellsysteme für die Schwingungsspektroskopie vernetzter Flüssigkeiten

Dem Wasser auf den Grund gehen: Ein zufälliges H-Brückennetzwerk ist die Ursache der besonderen Eigenschaften flüssigen Wassers. Zweidimensionale Infrarot-Femtosekundenspektroskopie (fs-2DIR) liefert Informationen zur Struktur und Dynamik von H-Brücken und wird auf einfache Modellsysteme angewendet, um die spektroskopischen Signaturen der vielfältigen simultanen molekulardynamischen Prozesse in assoziierten Flüssigkeiten in Echtzeit zu isolieren.



Zuschriften

Inhibitionsmechanismen: Isocyanide inhibieren stark die [Fe]-Hydrogenase. Röntgenkristallographie und Röntgenabsorptionsspektroskopie belegen, dass das Isocyanid in *trans*-Stellung zum Acylkohlenstoffatom am Fe-Zentrum koordiniert und dort kovalent an das Sauerstoffatom der Pyridinol-Hydroxygruppe bindet. Diese Ergebnisse sprechen auch dafür, dass die Hydroxygruppe essenziell für die H₂-Aktivierung ist.



Bioanorganische Chemie

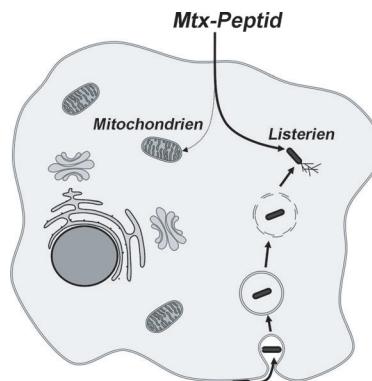
H. Tamura, M. Salomone-Stagni,
T. Fujishiro, E. Warkentin,
W. Meyer-Klaucke, U. Ermler,
S. Shima* ————— **9838–9841**

Crystal Structures of [Fe]-Hydrogenase in Complex with Inhibitory Isocyanides:
Implications for the H₂-Activation Site

Frontispiz



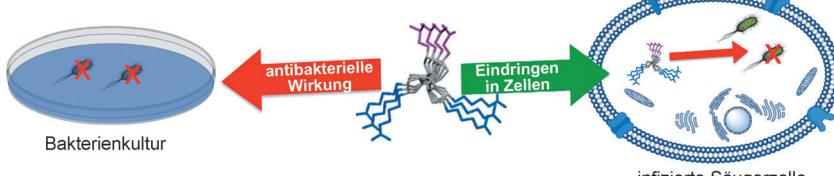
Eigens entwickelte Peptide dienen als Methotrexat-Transportvektor zur Bekämpfung von intrazellulärem *L. monocytogenes*. Anhand einer Peptidbibliothek wurde bestimmt, welche chemischen Eigenschaften für den spezifischen Wirkstofftransport in Bakterien erforderlich sind, ohne an der Lokalisierung des Wirkstoffs im mitochondrialen Reservoir etwas zu ändern. Mtx-Peptid-Konjugate wirken stärker gegen Mikroben und sind weniger giftig für menschliche Zellen.



Intrazelluläre Wirkung

E. K. Lei, M. P. Pereira,
S. O. Kelley* ————— **9842–9845**

Tuning the Intracellular Bacterial Targeting of Peptidic Vectors



Das De-novo-Design nichtnatürlicher prolinreicher Peptide führt zu einem Wirkstoff gegen sowohl Gram-positive als auch Gram-negative Bakterien. Dieses Peptid löst weder bakterielle Membranen auf, noch bewirkt es eine Hämolyse;

überdies ist es über längere Zeit gegen Trypsin stabil. Das leichte Eindringen in Makrophagen führt zu einer gründlichen Beseitigung pathogener Bakterien in diesen Zellen.

Antibiotische Peptide

J. Kuriakose, V. Hernandez-Gordillo,
M. Nepal, A. Brezden, V. Pozzi,
M. N. Seleem,*
J. Chmielewski* ————— **9846–9849**

Targeting Intracellular Pathogenic Bacteria with Unnatural Proline-Rich Peptides: Coupling Antibacterial Activity with Macrophage Penetration

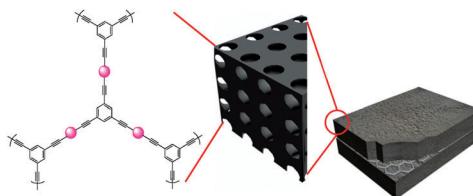


Sauer macht lustig – Angewandte schlau



www.angewandte.de

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



Polymer-Sandwich: Zweidimensionale konjugierte mikroporöse Polymere auf Graphenbasis mit großer Oberfläche und starker Fluoreszenzlösung werden durch eine graphenvermittelte Sonogashira-Hagihara-Kupplung erhalten. Eine

Pyrolyse wandelt diese porösen Polymere glatt in poröse Kohlenstoffmaterialien mit bemerkenswerten physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften um (rosa Kugeln im Schema stehen für Thieno-, Thiazol- oder Pyridin-Einheiten).

Poröse Polymere

X. D. Zhuang, F. Zhang,* D. Wu, N. Forler, H. Liang, M. Wagner, D. Gehrig, M. R. Hansen, F. Laquai, X. Feng* **9850–9854**

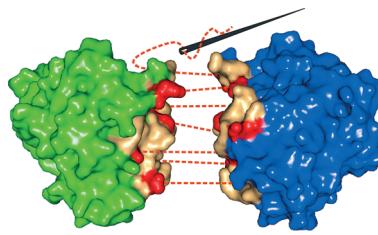


Two-Dimensional Sandwich-Type, Graphene-Based Conjugated Microporous Polymers

Rücktitelbild



Zusammengeheftete Untereinheiten: Die begrenzte Stabilität von Multimeren (siehe Bild) wird oft mit der Dissoziation der Untereinheiten in Verbindung gesetzt. Ein neues, auf Kristallstrukturanalyse, Sequenzalignment und Sättigungsmutagenese basierendes Verfahren wurde genutzt, um systematisch Proteinreste in der Grenzfläche zwischen den Untereinheiten zu identifizieren, die zu einer höheren Stabilität führen.



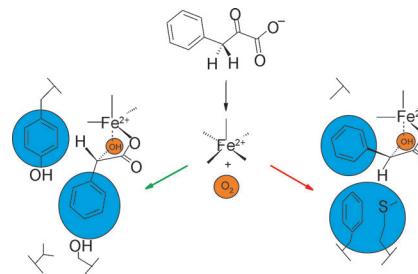
Enzymkatalyse

A. Bosshart, S. Panke, M. Bechtold* **9855–9858**



Systematic Optimization of Interface Interactions Increases the Thermostability of a Multimeric Enzyme

Veränderliche Präferenzen: Die Enantioselektivität einer O₂-abhängigen Hydroxylierung an einem einkernigen Nicht-Häm-Eisenzentrum wurde von S nach R geändert, indem die Geometrie des Substratliganden am Metallzentrum durch die Proteinstruktur manipuliert wurde. Die rationale Enzymmodifizierung ergab eine über 9000-fach erhöhte R-Selektivität und eine hoch aktive (R)-Mandelat-Synthase.



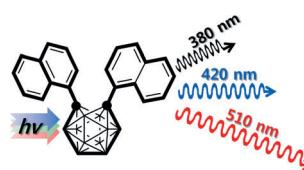
Biokatalyse

S. M. Pratter, C. Konstantinovics, C. M. L. Di Giuro, E. Leitner, D. Kumar, S. P. de Visser, G. Grogan, G. D. Straganz* **9859–9863**



Inversion of Enantioselectivity of a Mononuclear Non-Heme Iron(II)-dependent Hydroxylase by Tuning the Interplay of Metal-Center Geometry and Protein Structure

Naphthyl-substituierte ortho-Carborane, die in Anlehnung an die Reaktion von Ethin und Decarboran synthetisiert wurden, zeigen ein einzigartiges multiples Photolumineszenz-Verhalten, das an intramolekularen Ladungstransfer geknüpft ist (siehe Bild). Auf Basis von Rechnungen wird gezeigt, dass die Photolumineszenz durch die Überlappung des Naphthyl- π -Orbitals und des Carboranyl- σ -Orbitals begründet ist.



Photochemie

K.-R. Wee, Y.-J. Cho, J. K. Song, S. O. Kang* **9864–9867**



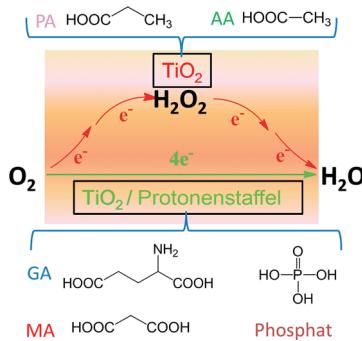
Multiple Photoluminescence from 1,2-Dinaphthyl-*ortho*-Carborane

Photokatalyse

H. Sheng, H. Ji, W. Ma, C. Chen,*
J. Zhao ————— **9868–9872**

Direct Four-Electron Reduction of O₂ to H₂O on TiO₂ Surfaces by Pendant Proton Relay

Protonenstaffeln von mehrwertigen Säuren (wie Phosphat, L-Glutaminsäure und Malonsäure) gestalten die Sauerstoffreduktion (ORR) auf einer TiO₂-Oberfläche von einem Einelektronenprozess zu einer konzertierte 4 e⁻-4 H⁺-Reduktion zu H₂O um. Dagegen erhöhen einwertige Säuren (wie PA und AA) ohne Protonenstaffel lediglich die Geschwindigkeit der ORR, ohne den Reaktionsweg einschneidend zu verändern.

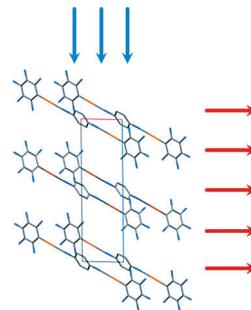


Hochdruckkristallographie

C. H. Woodall, C. M. Beavers,
J. Christensen, L. E. Hatcher, M. Intissar,
A. Parlett, S. J. Teat, C. Reber,*
P. R. Raithby* ————— **9873–9876**

Hingeless Negative Linear Compression in the Mechanochromic Gold Complex [(C₆F₅Au)₂(μ-1,4-diisocyanobenzene)]

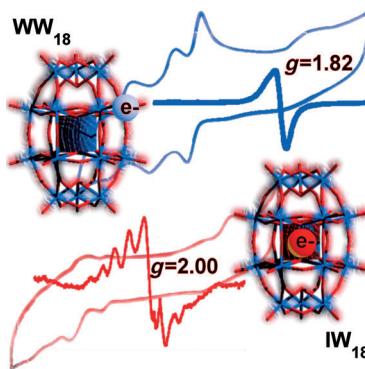
Wachstum unter Druck: Hochdruckkristallographie und -Raman-Spektroskopie belegen für Kristalle des linearen Digoldkomplexes [(C₆F₅Au)₂(μ-1,4-Diisocyanobenzene)] eine deutliche negative lineare Kompression im Bereich zwischen Normaldruck und 4.39 GPa.



Innerclusterradikale

L. Vilà-Nadal, K. Peuntinger, C. Busche,
J. Yan, D. Lüders, D.-L. Long,
J. M. Poblet,* D. M. Guldi,*
L. Cronin* ————— **9877–9881**

Polyoxometalate {W₁₈O₅₆XO₆} Clusters with Embedded Redox-Active Main-Group Templates as Localized Inner-Cluster Radicals



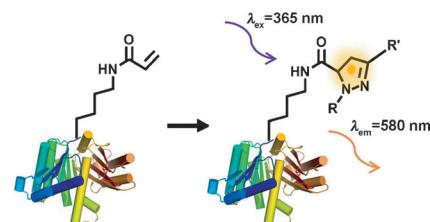
Nichtgemischtvalente reduzierte Polyoxometallate – Dawson-ähnliche {W₁₈O₅₆XO₆} -Cluster (X = I^{VII} oder Te^{VI}) mit lokalisiertem redoxaktivem Templat – wurden synthetisiert und bezüglich ihrer Redoxeigenschaften mit dem reinen Wolframcluster (d. h. X = W^{VI}) verglichen. Bei Ein-Elektronen-Reduktion lokalisiert sich das Elektron am Hauptgruppenelement unter Bildung von I^V bzw. Te^V. Diese Cluster sind vielversprechend als neuartige Elektronentransferreagentien.

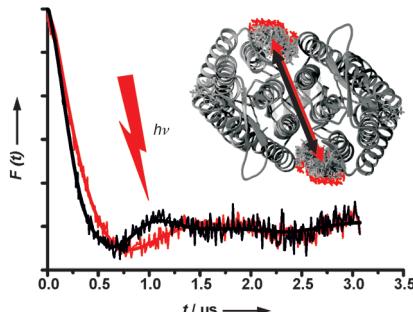
Synthetische Biologie

F. H. Li, H. Zhang, Y. Sun, Y. C. Pan,
J. Z. Zhou, J. Y. Wang* ————— **9882–9886**

Expanding the Genetic Code for Photoclick Chemistry in *E. coli*, Mammalian Cells, and *A. thaliana*

Der (genetische) Code wird geknackt: Nε-Acryllysin wurde durch Coexpression einer Pyrrolyls-tRNA-Synthetase-Mutante und ihrer kognaten tRNA genetisch in Proteine von Bakterien, Säugerzellen und *Arabidopsis thaliana* eingeführt. Durch eine photochemische Klick-Reaktion mit UV-Licht (365 nm) oder Laserlicht (405 nm) gelang die ortsspezifische Proteinmarkierung binnen Minuten sowohl in vitro als auch in vivo.





Ein Protein-Photoschalter: Channelrhodopsin-2 wurde selektiv spinmarkiert, um Konformationsänderungen zu untersuchen. Mit Doppel-Elektron-Elektron-Resonanz-Spektroskopie wurden nach Lichtaktivierung Abstandsänderungen zwischen den Spins beobachtet, die auf eine Verschiebung des cytoplasmatischen Teils der Transmembranhelix B zurückgeführt werden können (siehe Bild). Die Bewegung dieser Helix könnte ein Schlüssellement der Kanalöffnung sein.

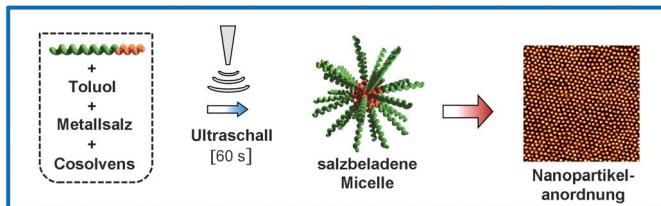
Membranproteine

T. Sattig, C. Rickert, E. Bamberg,
H.-J. Steinhoff,*
C. Bamann* **9887–9890**

Light-Induced Movement of the Transmembrane Helix B in Channelrhodopsin-2



Innentitelbild



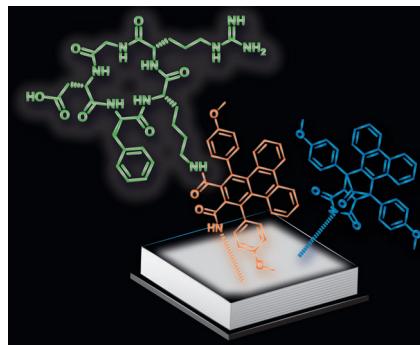
Eine schnelle und einfache Methode zur Herstellung salzbeladener Micellen durch Selbstorganisation wird vorgeschlagen. Ausgehend von Feldern derartiger Micellen sind in der Folge hochwertige Anord-

nungen von Metall- oder Metalloxidnanopartikeln zugänglich. Der Ansatz könnte zur Oberflächenfunktionalisierung mit Nanomaterialien auf einer industriell relevanten Zeitskala geeignet sein.

Geordnete Nanostrukturen

A. Ethirajan,* S. Punniyakoti,
M. D’Olieslaeger, P. Wagner,
H.-G. Boyen **9891–9895**

Ultrafast Self-Assembly Using Ultrasound: A Facile Route to the Rapid Fabrication of Well-Ordered Dense Arrays of Inorganic Nanostructures



Die lichtgesteuerte Immobilisierung von Peptiden mit ausschließlich natürlichen Aminosäuren gelingt mithilfe eines Phenylcyclonderivats. Die photoaktive Vorstufe (blau im Bild) wird in einer Diels-Alder-Reaktion gebildet und reagiert in durch Licht ausgelösten Ringöffnungsreaktionen mit Aminen. Die erfolgreiche Mustierung einer Oberfläche mit einem c(RGDfK)-Peptid (grün) wurde mit Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) nachgewiesen.

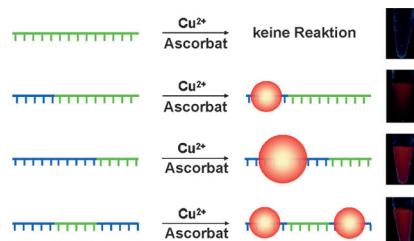
Photomusterung

T. Pauloehrl, A. Welle, M. Bruns, K. Linkert,
H. G. Börner, M. Bastmeyer, G. Delaittre,
C. Barner-Kowollik* **9896–9900**

Spatially Controlled Surface Immobilization of Nonmodified Peptides



Am T-Stück angesetzt: Poly-T-Einzelstrang-DNA (blau, siehe Schema) dient als Templat für die Bildung fluoreszierender Kupfernanostrukturen (CuNPs, rote Kugeln). Größe und Fluoreszenz der CuNPs sind über die Länge der Poly-T-Sequenz einstellbar. Andere Einzelstrang-DNAs (grün) sind keine geeigneten Templat für CuNPs und können daher zum Aufbau von Nanostrukturen mit wechselnden metallisierten und nichtmetallierten Bereichen genutzt werden.



Nanopartikel synthese

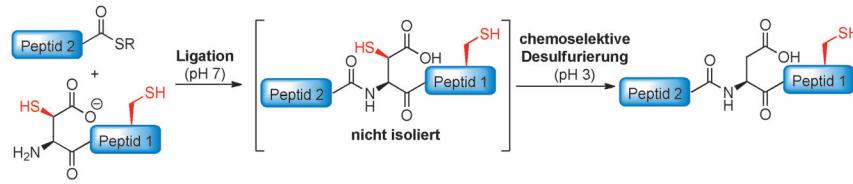
Z. Qing, X. He, D. He, K. Wang,* F. Xu,
T. Qing, X. Yang **9901–9904**

Poly(thymine)-Templated Selective Formation of Fluorescent Copper Nanoparticles



Peptidligation

R. E. Thompson, B. Chan, L. Radom,
K. A. Jolliffe, R. J. Payne* — **9905–9909**



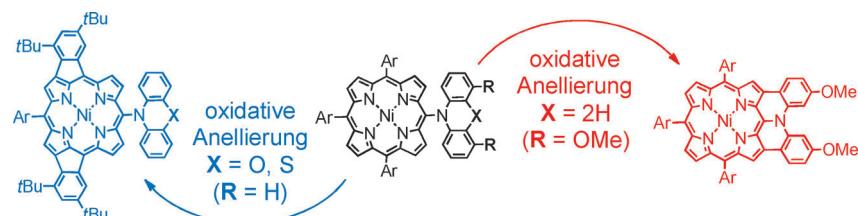
Chemoselective Peptide Ligation—Desulfurization at Aspartate

Nützlicher Rest: Ein synthetischer β -Mercapto-Aspartatrest vereinfacht die schnelle Ligation an eine Reihe von Peptidthioestern. Nach der Ligationsreaktion

(und ohne Aufreinigung) ergibt die chemoselektive Desulfurierung der β -Mercapto-Einheit in Gegenwart ungeschützter Cysteinreste native Peptidprodukte.

Porphyrinoide

N. Fukui, W.-Y. Cha, S. Lee, S. Tokuji,
D. Kim,* H. Yorimitsu,*
A. Osuka* — **9910–9914**



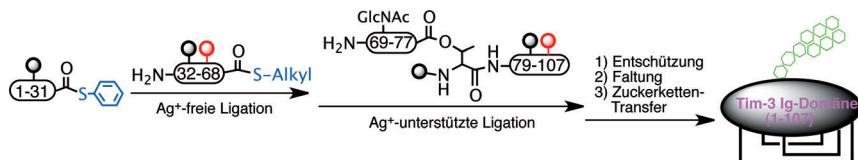
Oxidative Fusion Reactions of meso-(Diarylmino)porphyrins

Der Modus der oxidative Anellierung von Meso(diarylmino)porphyrinen hängt stark von der Struktur der Diarylaminogruppen ab. Verbrückte Diarylaminogruppen führen zur Anellierung von 3,5-Di-*tert*-

butylphenyl-Ringen an den Porphyrinkern (blau), nichtverbrückte Diarylaminogruppen ergeben Aminophenyl-anellierte Porphyrine mit Brückenkopf-N-Atomen (rot).

Glycoproteinsynthese

Y. Asahina, S. Kamitori, T. Takao, N. Nishi,
H. Hojo* — **9915–9919**



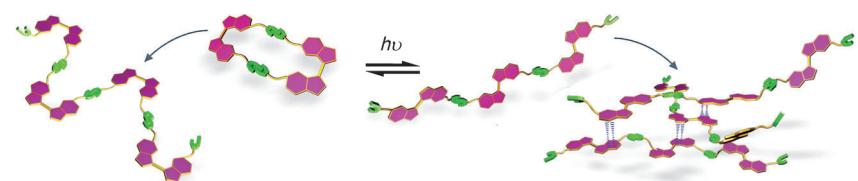
Chemoenzymatic Synthesis of the Immunoglobulin Domain of Tim-3 Carrying a Complex-Type N-Glycan by Using a One-pot Ligation

Ligationen: Die Immunoglobulin(Ig)-Domäne von Tim-3 wurde chemoenzymatisch synthetisiert. Die Domäne wurde in drei Segmente geteilt, und die N- und S-geschützten Peptidthioester wurden an der Festphase synthetisiert. Die Eintopf-

Ligationen wurden durch Ag^+ -freie und Ag^+ -unterstützte Aktivierung der Thioester erreicht. Die Faltung und der enzymatische Transfer des synthetischen Glycans führten zur Nonasaccharid-tragenden Ig-Domäne.

Supramolekulare Polymere

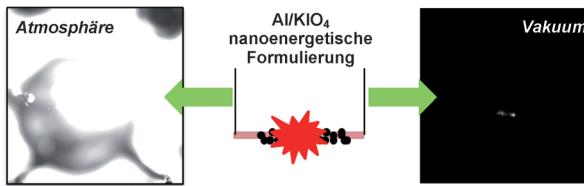
J.-F. Xu, Y.-Z. Chen, D. Wu, L.-Z. Wu,
C.-H. Tung, Q.-Z. Yang* — **9920–9924**



Photoresponsive Hydrogen-Bonded Supramolecular Polymers Based on a Stiff Stilbene Unit

Isomerensache: Der Polymerisationsmechanismus und die Eigenschaften photoresponsiver wasserstoffverbrückter supramolekularer Polymere aus einem starren Stilben mit zwei Uridopyrimidin-Einheiten hängen stark von der Iso-

merenform des Chromophors ab. Beim Elektrosprellen des Polymers aus dem Z-Isomer entstehen fluoreszierende Nanofasern, während das E-Analogon ein multiresponsives Gel ergibt.



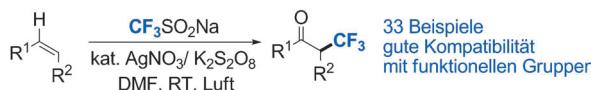
Nanoenergetisch: Periodatsalz-Nanopartikel werden in einem leicht durchführbaren Aerosol-Spray-Trocknungsprozess hergestellt. Sie sind hochreaktive Oxidationsmittel und bilden in Mischungen mit Aluminium hochenergetische Formulierungen.

ungen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Freisetzung von gasförmigem Sauerstoff aus dem Oxidationsmittel entscheidend für die Zündung und Verbrennung der Formulierungen ist.

Energetische Materialien

G. Q. Jian, J. Y. Feng, R. J. Jacob,
G. C. Egan,
M. R. Zachariah* **9925 – 9928**

Super-reactive Nanoenergetic Gas Generators Based on Periodate Salts



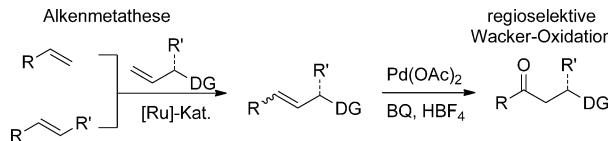
Ein ökonomischer Zugang zu α -CF₃-substituierten Ketonen, die wichtige Intermediate der synthetischen und medizinischen Chemie sind, nutzt Olefine und das leicht zugängliche Langlois-Reagens

(CF₃SO₂Na). Die Reaktion ist operativ einfach, verläuft bei Raumtemperatur und ist mit vielen funktionellen Gruppen kompatibel.

Trifluormethylierung

A. Deb, S. Manna, A. Modak, T. Patra,
S. Maity, D. Maiti* **9929 – 9932**

Oxidative Trifluoromethylation of Unactivated Olefins: An Efficient and Practical Synthesis of α -Trifluoromethyl-Substituted Ketones



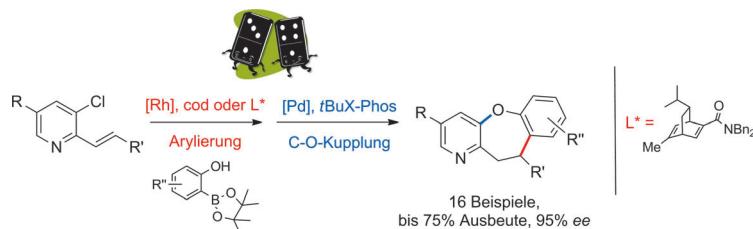
Wacker am anderen Ende: Die Titelreaktion nutzt eine Vielfalt von dirigierenden Gruppen (DG) für eine hoch regioselektive Alkenoxidation an der weiter entfernten Position, die *E*- und *Z*-Alkene in

wertvolle funktionalisierte Ketone überführt. Die Synthese der Ausgangsmaterialien wird durch eine Kreuzmetathese erleichtert. BQ = Benzochinon.

Synthesemethoden

B. Morandi, Z. K. Wickens,
R. H. Grubbs* **9933 – 9936**

Regioselective Wacker Oxidation of Internal Alkenes: Rapid Access to Functionalized Ketones Facilitated by Cross-Metathesis



Dominospiel: Azadihydrodibenzoxepine wurden in einem Eintopfprozess durch Rh-katalysierte Arylierung und Pd-katalysierte C-O-Kupplung synthetisiert. Dabei wurden erstmals ein chiraler und ein

achiraler Ligand in einer Zweikomponenten-Zweimetall-Transformation kombiniert. Die Produkte werden in mittleren bis guten Ausbeuten bei ausgezeichneten Enantioselektivitäten erhalten.

Mehrfachkatalyse

A. A. Friedman, J. Panteleev, J. Tsoung,
V. Huynh, M. Lautens* **9937 – 9940**

Rh/Pd Catalysis with Chiral and Achiral Ligands: Domino Synthesis of Aza-Dihydrodibenzoxepines

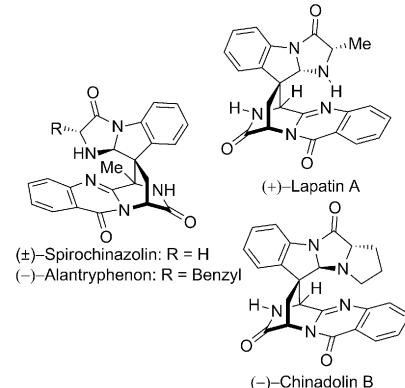


Naturstoffsynthese

M. Wu, D. Ma* — **9941–9944**

Total Syntheses of (\pm)-Spiroquinazoline, ($-$)-Alantryphenone, (+)-Lapatin A, and ($-$)-Quinadoline B

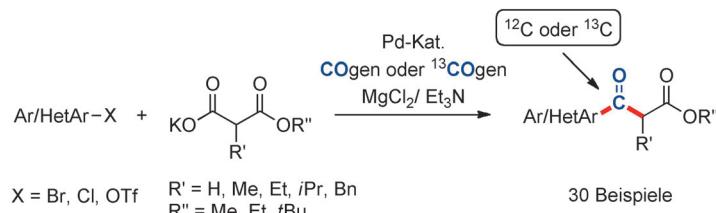
Schnell ans Ziel: Aza-Diels-Alder-Reaktionen von Aminal-Olefinen mit Azadienen führen auf schnellstem Weg zu Spirochinazolin-Alkaloiden mit Indolinsystemen. Dieser Ansatz kam auch in den Totalsynthesen der Titelverbindungen (siehe Bild) zur Anwendung.



Palladium-Katalyse

S. Korsager, D. U. Nielsen, R. H. Taaning,*
T. Skrydstrup* — **9945–9948**

Access to β -Keto Esters by Palladium-Catalyzed Carbonylative Coupling of Aryl Halides with Monoester Potassium Malonates



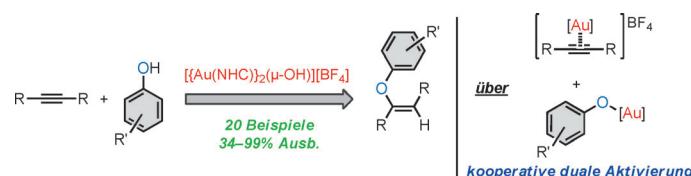
CO maßvoll verwenden: Die Pd-katalysierte carbonylierende α -Arylierung der Kaliumsalze von Malonsäuremonoethylestern mit Arylbromiden und reaktiven Arylchloriden führt direkt zu arylierten

β -Ketoestern. Da Kohlenmonoxid lediglich in stöchiometrischen Mengen eingesetzt wird, eignet sich die Methode ideal für die Einführung von Kohlenstoffisotopen in komplexere Strukturen.

Kooperative Katalyse

Y. Oonishi, A. Gómez-Suárez,
A. R. Martin, S. P. Nolan* — **9949–9953**

Hydrophenoxylation of Alkynes by Cooperative Gold Catalysis



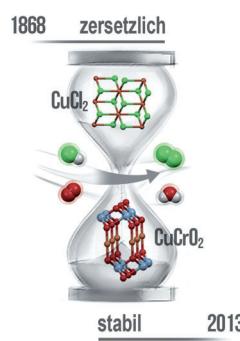
Zweifach: Die Titelmethode liefert Arylvinylether in hohen Ausbeuten, in kurzer Reaktionszeit, mit Z-Stereospezifität und guten Regioselektivitäten. Einblicke in den Reaktionsmechanismus betonen die Rolle

von $[\{\text{Au}(\text{NHC})\}_2(\mu-\text{OH})][\text{BF}_4^-]$ (NHC = N-heterocyclisches Carben) als Lewis-Säure $[\text{Au}(\text{NHC})][\text{BF}_4^-]$ und als Brønsted-Base $[\text{Au}(\text{NHC})(\text{OH})]$ – zwei Goldeinheiten, die synergistisch wirken.

Heterogene Katalyse

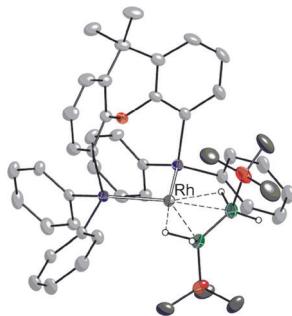
A. P. Amrute, G. O. Larrazábal,
C. Mondelli,
J. Pérez-Ramírez* — **9954–9957**

CuCrO₂ Delafossite: A Stable Copper Catalyst for Chlorine Production



Titelbild

Kommt Zeit, kommt Rat: Seit der Einführung von CuCl₂ für die HCl-Oxidation durch Deacon im Jahr 1868 war die Suche nach einem stabilen Kupferkatalysator vergeblich geblieben. Kupferdelafossit, CuCrO₂ (siehe Bild), erweist sich als außergewöhnlich stabil in Chlorierungen und eignet sich für eine dauerhafte Cl₂-Produktion ohne Metallverlust. Ein hochaktives CuCrO₂-CeO₂-Komposit wurde entwickelt, das eine kosteneffektive Methode für die Zurückgewinnung von Chlor ermöglicht.

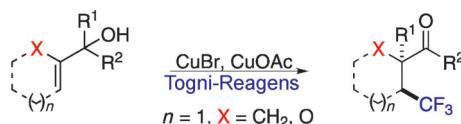


Aminboran mal zwei: Die Homokupplung eines Aminborans erzeugt eine B-B-Bindung in einem Rh^I-koordinierten Diboran (siehe Bild; C grau/schwarz, O rot, P blau, B grün, N orange). Der Reaktionspfad wurde mit Dichtefunktionalmethoden studiert, und für alle Zwischenstufen wurden Gibbs-Energien berechnet.

B-B-Kupplung

H. C. Johnson, C. L. McMullin, S. D. Pike,
S. A. Macgregor,*
A. S. Weller* **9958–9962**

Dehydrogenative Boron Homocoupling of an Amine-Borane



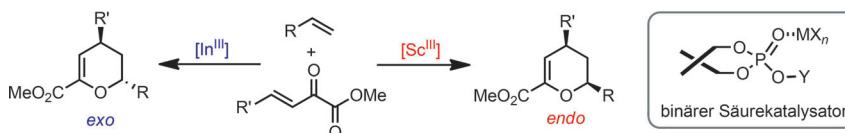
Katalytisches Tandem: Eine neuartige kupferkatalysierte Tandemreaktion von Allylalkoholen, bestehend aus Trifluormethylierung und Semipinakol-Umlagerung, ist ein nützliches Verfahren zur Alken-

Difunktionalisierung unter $\text{C}_{\text{sp}}^{\text{3}}-\text{CF}_3$ -Bindungsbildung. Auf diesem Weg könnten β -Trifluormethylketon-Derivate mit quartärem Kohlenstoffzentrum in α -Stellung direkt zugänglich sein.

Trifluormethylierung

Z.-M. Chen, W. Bai, S.-H. Wang,
B.-M. Yang, Y.-Q. Tu,*
F.-M. Zhang **9963–9967**

Copper-Catalyzed Tandem
Trifluoromethylation/Semipinacol
Rearrangement of Allylic Alcohols



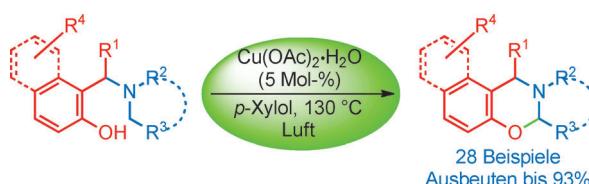
Der Austausch des Metallions eines binären Säurekatalysators von In^{III} zu Sc^{III} führt zu umgekehrten Diastereoselektivitäten von [4+2]-Cycloadditionen. Einfache Olefine und β,γ -ungesättigte α -Ketoester

werden so mit exzellenten Diastereoselektivitäten (bis zu d.r. 99:1) und Enantioselektivitäten (bis zu 99% ee) zu den entsprechenden *exo*- bzw. *endo*-Produkten umgesetzt.

Asymmetrische Katalyse

J. Lv, L. Zhang, S. Luo,*
J.-P. Cheng **9968–9972**

Switchable Diastereoselectivity in Enantioselective [4+2] Cycloadditions with Simple Olefins by Asymmetric Binary Acid Catalysis



Geregelter Verkehr: Die Hydroxygruppe steuert die α -Funktionalisierung von tertiären Aminen (benzylischen und sonstigen) bei der Synthese von 1,3-Oxazinen unter C-O-Verknüpfung. Für Naphth-

oxazine als Produkte wurde eine vollständige Diastereoselektivität beobachtet. Ein Mechanismus mit zwei Reaktionswegen wird vorgeschlagen.

C-H-Aktivierung

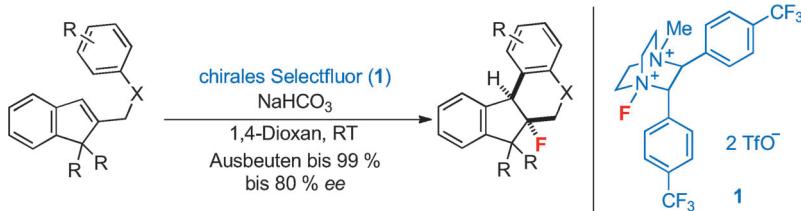
M. L. Deb, S. S. Dey, I. Bento,
M. T. Barros,
C. D. Maycock* **9973–9977**

Copper-Catalyzed Regioselective Intramolecular Oxidative α -Functionalization of Tertiary Amines: An Efficient Synthesis of Dihydro-1,3-Oxazines



Synthesemethoden

J. R. Wolstenhulme, J. Rosenvist,
O. Lozano, J. Ilupeju, N. Wurz,
K. M. Engle, G. W. Pidgeon, P. R. Moore,
G. Sandford,
V. Gouverneur* **9978 – 9982**



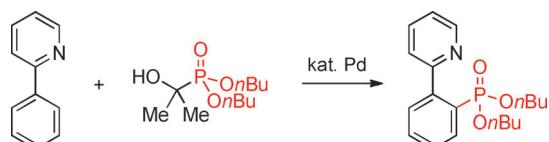
Asymmetric Electrophilic
Fluorocyclization with Carbon
Nucleophiles

Fluoriert und verdrillt: Verschiedene fluorierte Tetracyclen mit helikaler Molekülarchitektur wurden durch eine Fluorcarbocyclisierung prochiraler Alkene erhalten. Für die Entwicklung einer asymmetrischen Variante dieser Umwandlung

erwiesen sich neuartige chirale Selectfluor-Derivate (**1**) als entscheidend. Diese chiralen N-F-Reagentien sind durch Fluorübertragung von stabilen *N*-Fluorpyridinium-Salzen leicht herstellbar.

C-H-Phosphonierung

C. Li, T. Yano, N. Ishida,
M. Murakami* **9983 – 9986**



Benachbarter Dirigent: Die Palladium-katalysierte Phosphonierung einer aromatischen C(sp²)-H-Bindung gelingt, indem man eine Pyridylgruppe als diri-

gierende Gruppe nutzt. α -Hydroxyalkylphosphonat wird als Phosphonierungsreagens eingesetzt (siehe Schema).

DOI: 10.1002/ange.201307077

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 hervorrufen: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

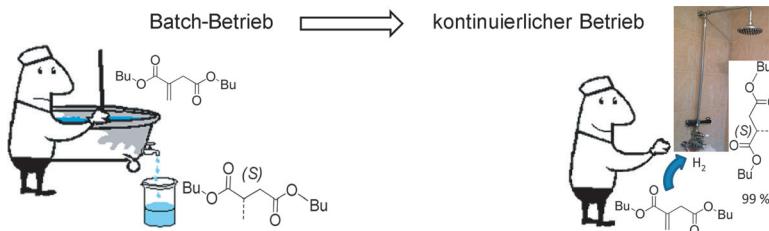
Ein Sonderheft ist dem 60. Geburtstag des bedeutenden Chemie-Managers und damaligen Vorstandsvorsitzenden der Hoechst AG Karl Winnacker gewidmet, und einige Übersichtsartikel und Zuschriften wurden dementsprechend von den Farbwerken Hoechst beigesteuert, u. a. über das Dimethylketenacetal der Dimethylmalonsäure als leichter handhabbare Alternative zum freien Keten in der chemischen Synthese, über Phenylnatrium zur Übertragung von Natrium auf organische Verbindungen mit acidem Wasserstoff und als Reagens zur Abspaltung von Cyangruppen oder auch

über das Verhalten der Katalysatorkomponente Ethylethoxyaluminiumchlorid, die dazu neigt, Dimere und Trimere zu bilden.

Im Zuschriftenteil berichtet Alfred Rieche über die Gasphasensynthese von Toluol aus Benzol und Methan in Gegenwart von H₂ – aber auch allein aus Benzol und H₂ in immerhin 7% Ausbeute – an NiO-Al₂O₃ bei Normaldruck, und Heinrich Nöth ist es gelungen, die ersten Verbindungen mit stabiler σ -Bor-Metall-Bindung herzustellen, indem er Aminoborane mit NaMn(CO)₅ um-

setzte. Der Gedanke dahinter war, dass die Bindungsverhältnisse von Aminoboranen denen in Vinylverbindungen gleichen, von denen bereits bekannt war, dass sie Vinyl-Metall-Bindungen bilden können. Die Strategie erwies sich in der Tat als erfolgreich, und Nöth erhielt u. a. das Addukt (Me₂N)₂B-Mn(CO)₅ als kristallines Produkt, das sich erst bei 60°C zersetzt. Im Anschluss gelang auch die Herstellung von Verbindungen ohne Me₂N-Gruppe.

Lesen Sie mehr in Heft 18/1963



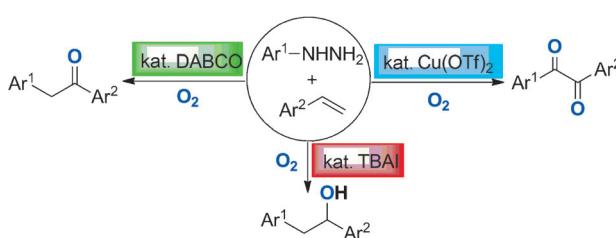
Chemie aus der Dusche: Dibutylitaconat wird in einer lösungsmittelfreien Reaktion bei Umgebungstemperatur und 5 bar zu

Dibutyl-(S)-(-)-methylsuccinat hydriert. Das Produkt wird direkt aus einem Flussystem erhalten.

Lösungsmittelfreie Synthese

R. Duque, P. J. Pogorzelec,
D. J. Cole-Hamilton* **9987 – 9989**

A Single Enantiomer (99 %) Directly from Continuous-Flow Asymmetric Hydrogenation



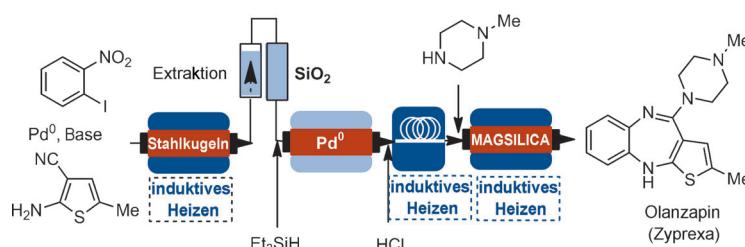
Der direkte Zugang zu substituierten Alkoholen, Ketonen und Diketonen im Sinne der Titelreaktion ist einfach und praktisch, kann über die Auswahl unter-

schiedlicher Katalysatoren gelenkt werden und nutzt molekularen Sauerstoff als Oxidationsmittel und als Reagens.

Disauerstoff-Aktivierung

Y. Su, X. Sun, G. Wu,
N. Jiao* **9990 – 9994**

Catalyst-Controlled Highly Selective Coupling and Oxygenation of Olefins: A Direct Approach to Alcohols, Ketones, and Diketones



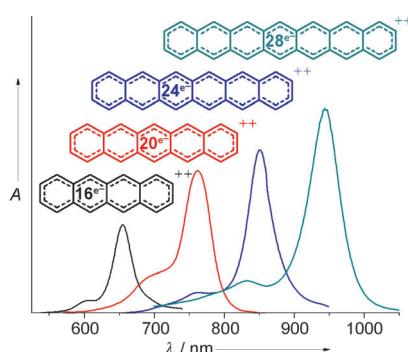
Heiße Chemie! Induktives Heizen unter Hochfrequenzbedingungen und Durchflusschemie sind eine ideale Kombination für Hochtemperatursynthesen. Dies konnte in der kontinuierlichen Mehrstu-

fensynthese des Neuroleptikums Olanzapin (Zyprexa) gezeigt werden. Sie umfasst drei Reaktionen mit induktivem Heizen und zwei kontinuierlich betriebene Reinigungsoperationen.

Durchflusssynthese

J. Hartwig, S. Ceylan, L. Kupracz,
L. Coutable, A. Kirschning* **9995 – 9999**

Induktives Heizen unter Hochfrequenzbedingungen: Anwendung in der kontinuierlichen Synthese des Neuroleptikums Olanzapin (Zyprexa)



Ein unerwartet beständiges Dikation:

Heptacen (eine Verbindung mit $4n+2 \pi$ -Elektronen) ist so reaktiv, dass es bislang nicht in Substanz isoliert werden konnte. Sein Dikation (eine Verbindung mit $4n \pi$ -Elektronen) kann aus Heptacendimeren in konzentrierter Schwefelsäure bei Raumtemperatur erhalten und in Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff ein Jahr lang aufbewahrt werden (Bild: UV/Vis-NIR-Spektren der Acen-Dikationen von Tetracen bis Heptacen).

Acen-Dikationen

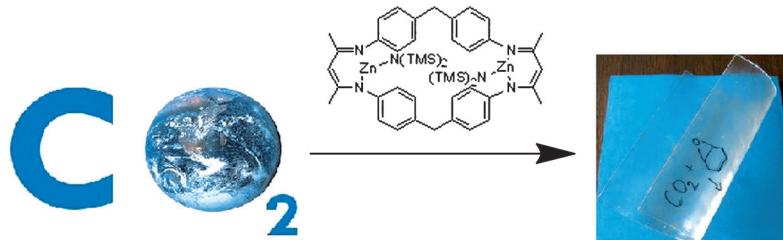
R. Einholz,
H. F. Bettinger* **10000 – 10003**

Heptacen: erhöhte Beständigkeit eines polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs mit $4n+2 \pi$ -Elektronen durch Oxidation zu dessen Dikation mit $4n \pi$ -Elektronen



Copolymerisation

M. W. Lehenmeier, S. Kissling,
P. T. Altenbuchner, C. Bruckmeier,
P. Deglmann, A.-K. Brym,
B. Rieger* **10004–10009**



Zweikernige Zinkkomplexe mit flexibler Verbindung: die Lösung des Entropieproblems der katalytischen CO₂/Epoxid-Copolymerisation?

Eine neue Leitstruktur für die CO₂/Epoxid-Copolymerisation: Durch kinetische Untersuchungen konnte der Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts von der Epoxidringöffnung zur CO₂-Insertion und umgekehrt in Abhängigkeit vom angelegten Druck gezeigt werden.

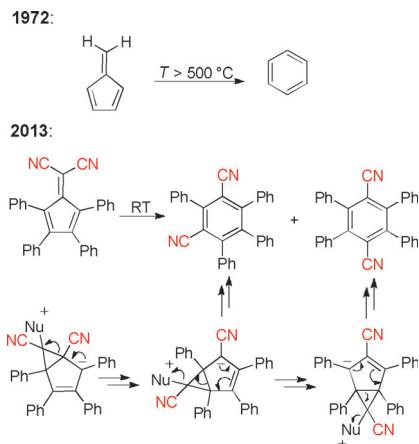
Dies wird auf die Äquivalenz der Aktivierungsenergien zurückgeführt. Ausgehend von diesen Befunden können die besonders hohen Aktivitäten in der Copolymerisation von CO₂ und Cyclohexenoxid erklärt werden.

Fulvene

A. D. Finke, S. Haberland,
W. B. Schweizer, P. Chen,
F. Diederich* **10010–10013**

Eine milde thermische Pentafulven-Benzol-Umlagerung

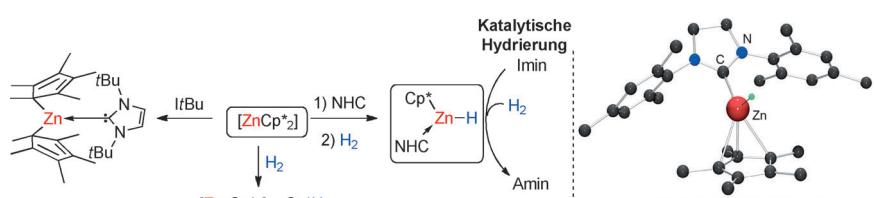
Walk this way: Mehr als 40 Jahre nach der Entdeckung, dass Fulven sich thermisch zu Benzol umlagern kann, wurde entdeckt, dass 6,6-Dicyanpentafulvene sich in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln unter milden Bedingungen quantitativ zu 1,3- und 1,4-Dicyanbenzolderivaten umlagern können. Zur Erklärung dieser neuartigen Reaktivität wird ein „Ring-walk“-Mechanismus vorgeschlagen.



Zink-katalysierte Hydrierung

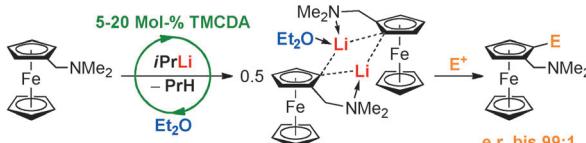
P. Jochmann,
D. W. Stephan* **10014–10018**

H₂-Aktivierung, Hydridbildung und katalytische Hydrierung von Iminen mit Zinkkomplexen von C₅Me₅ und N-heterocyclischen Carbenen



Decamethylzinkocen, [ZnCp*₂], reagiert mit H₂ zu der Zn¹⁺-Verbindung [Zn₂Cp*₂]⁺. In Gegenwart von koordinierenden – noch effizienter – nichtkoordinierenden N-heterocyclischen Carbenen (NHCs)

wird die katalytische Hydrierung von Iminen mit H₂ erzielt. Das monomere Zinkhydrid [Zn(Cp*)(H)(SIMes)] wird vorgestellt und dessen mechanistische Bedeutung diskutiert.



N,N-Dimethylferrocenylmethylamin kann in Gegenwart katalytischer Mengen des chiralen Auxiliars (*R,R*)-Tetramethyl-1,2-cyclohexandiamin (TMCDA) durch iPrLi in Pentan/Et₂O stereoselektiv lithiiert werden. Bei homogenen Reaktionen ge-

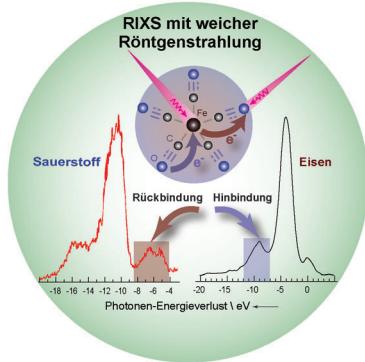
lingen hohe e.r.-Werte, wenn die lithiierte Spezies kristallisiert wird. Die katalytische Aktivität von TMCDA wird durch seine Verdrängung aus dem stereomererenreinen Lithioferrocen ermöglicht, das ein homochirales, dimeres Etherat bildet.

Chirale Metallocene

P. Steffen, C. Unkelbach, M. Christmann, W. Hiller, C. Strohmann* – **10019–10023**

Katalytische, stereoselektive *ortho*-Lithiierung eines Ferrocenderivats

Innen-Rücktitelbild



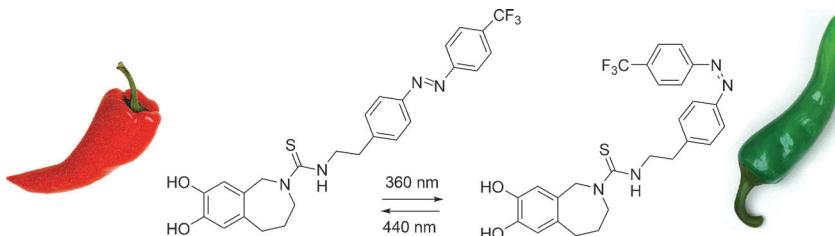
Elementarste Prozesse im Rampenlicht:

Donor- und Akzeptorbindingseigenschaften des Modellkatalysators [Fe(CO)₅] in Lösung wurden mithilfe von resonanter inelastischer Röntgenstreuung untersucht. Die Methode ist in der Lage, diese Merkmale für die Metall-Carbonyl-Bindung atomspezifisch aufzulösen.

Donor-Akzeptor-Verhalten

E. Suljoti, R. Garcia-Diez, S. I. Bokarev,* K. M. Lange, R. Schoch, B. Dierker, M. Dantz, K. Yamamoto, N. Engel, K. Atak, O. Kühn, M. Bauer,* J.-E. Rubensson, E. F. Aziz* – **10024–10027**

Direkte Untersuchung von Orbitalwechselwirkungen in gelösten metallorganischen Komplexen



Licht als Schmerztherapie: TRPV1-Kanäle sind hitzeempfindlich und werden darüber hinaus von Capsaicin aktiviert, dem scharfen Wirkstoff der Chilischoten. Die hier vorgestellten Azobenzol-Photoschalter ermöglichen die optische Kontrolle von TRPV1, und eine der Verbindungen

antagonisiert Capsaicin in lichtabhängiger Weise. Dies zeigt, dass ein photoschaltbarer Antagonist in Verbindung mit einem Agonisten zur Regulierung der Aktivität von Ionenkanälen verwendet werden kann.

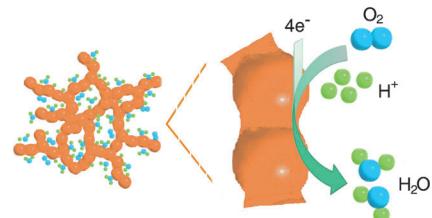
Photopharmakologie

M. Stein, A. Breit, T. Fehrentz, T. Gudermann, D. Trauner* – **10028–10032**

Optische Kontrolle von TRPV1-Kanälen



Pt_xPd_y-, Pt- und Pd-Aerogele mit großen Oberflächen und hohen Porositäten wurde nach einer einfachen und umweltfreundlichen Strategie kontrolliert hergestellt und als hochaktive Katalysatorsysteme für die Sauerstoffreduktion in PEFC-Kathoden eingesetzt. Diese Edelmetall-aerogele haben das Potenzial, hohe Stabilität und große spezifische Oberflächen zu vereinen.



Elektrodenmaterialien

W. Liu, P. Rodriguez, L. Borchardt, A. Foelske, J. Yuan, A.-K. Herrmann, D. Geiger, Z. Zheng, S. Kaskel, N. Gaponik, R. Kötz, T. J. Schmidt,* A. Eychmüller* – **10033–10037**

Bimetall-Aerogele: hoch effiziente Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion

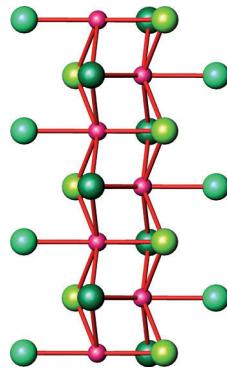


Binäre Supraleiter

U. Schwarz,* S. Tencé, O. Janson, C. Koz, C. Krellner, U. Burkhardt, H. Rosner, F. Steglich, Yu. Grin — **10038–10042**

 **CoBi₃:** Binäre Cobalt-Bismut-Verbindung und Supraleiter

Durch Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese wurde die erste binäre Phase im System Co-Bi erhalten. Das Strukturmotiv vom NiBi₃-Typ besteht aus cobaltzentrierten, einfach überdachten Bismutprismen mit kovalenten Co-Bi-Wechselwirkungen. Diese Polyeder kondensieren zu unendlichen Strängen (siehe Bild), die in Form einer verzerrt hexagonalen Stabpackung angeordnet sind. Die neue Verbindung ist ein Supraleiter mit T_c etwas unterhalb von 0.5 K.



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

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

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

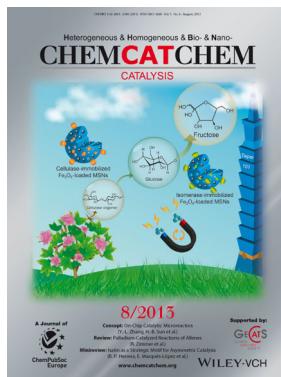
 Die als Very Important Paper (VIP) gekennzeichneten Beiträge müssen von zwei Gutachtern unisono als „sehr wichtig“ eingestuft worden sein.

 Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

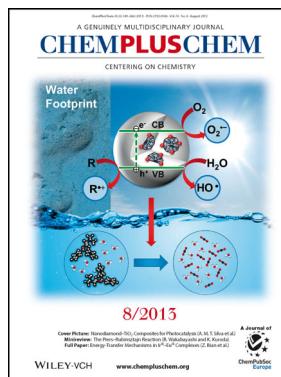
Weitere Informationen zu:



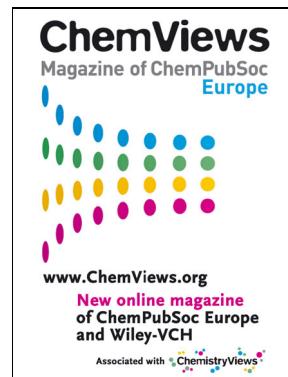
www.chemasianj.org



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.