

... in der Geschichte des Arsen schlagen M. Scheer et al. in ihrer Zuschrift auf S. 11097 ff. auf. Erst lange nach der Entdeckung des grauen bzw. gelben Arsen durch Albertus Magnus und Anton Bettendorff gelang nun eine richtige strukturelle Beschreibung von As_4 durch Einkristallstrukturanalyse. Das hochreaktive gelbe Arsen wird dazu in eine Polymermatrix eingebettet, welche die molekulare Bewegung minimiert und so eine Bestimmung der As-As-Bindungslänge mithilfe von Röntgenbeugungsmethoden ermöglicht.

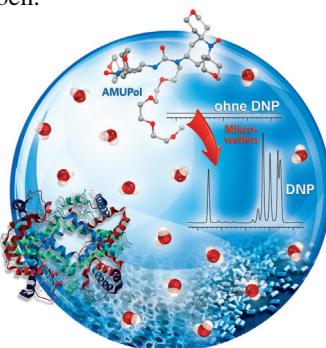
Flüssigkristalle

Die Helixganghöhe eines flüssigkristallinen Materials kann durch die Säure/Base-induzierte Isomerisierung eines Cholesterin-haltigen Hydrazons kontrolliert werden. Dies zeigen I. Aprahamian et al. in der Zuschrift auf S. 10934 ff.



Hauptgruppenmetallkomplexe

Bariumdibenzopentalenid wurde durch Einführung von Ba-C-Bindungen in phenylsubstituierte 1,4-Dilithio-1,3-butadienyl-Gerüste erhalten, wie Z. Xi et al. in der Zuschrift auf S. 11022 ff. beschreiben.



Dynamische Kernpolarisation

Zwei neue Polarisationsreagentien wurden für die NMR-Spektroskopie mit dynamischer Kernpolarisation entwickelt. Wie O. Ouari, P. Tordo et al. in der Zuschrift auf S. 11058 ff. berichten, sind die Verstärkungsfaktoren 3.5- bis 4-mal größer als mit dem gängigen Reagens TOTAPOL.

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**

10878 – 10880

Autoren-Profile



„Meine wissenschaftliche Lieblingsarbeit ist ,das Strompotential der Elektrochemie‘.
Wenn ich kein Wissenschaftler wäre, wäre ich ein Detektiv,
der ungelöste Kriminalfälle löst, indem er nach unlogischen
Aspekten und Anhaltspunkten sucht ...“
Dies und mehr von und über Joel S. Miller finden Sie
auf Seite 10882.

Joel S. Miller _____ **10882 – 10883**

Nachrichten



R. V. Ulijn



T. Simpson



C. C. Cummins



R. A. Layfield



R. Luque



C. A. Mirkin

Preise der Royal Society

für 2013 _____ **10884 – 10885**



J. P. Attfield



J. Goodman



O. Scherman



M. C. White

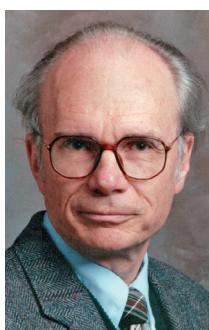


J. A. Gladysz



J. M. Brown

Nachrufe



Duward F. Shriver verstarb am 6. März 2013 im Alter von 78 Jahren. Als Verfasser klassischer Lehrbücher für anorganische und metallorganische Chemie war er Generationen von Chemikern bekannt.

Duward F. Shriver (1934–2013)

H. zur Loya,* S. H. Strauss* — 10886

Bücher

Der Schattensammler

Carl Djerassi

rezensiert von D. Trauner — 10887

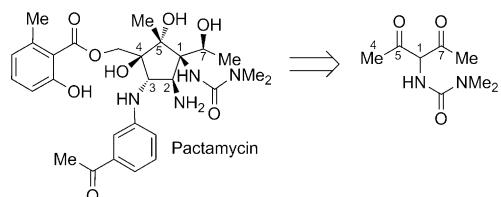
Highlights

Totalsynthese

J. K. Kisunzu,
R. Sarpong* — 10890 – 10892

Totalsynthese von Pactamycin in 15 Stufen: strategische Nutzung latenter Symmetrieelemente

Einblick ins Innere: Pactamycin ist eine potente biologisch aktive Verbindung und galt lange als anspruchsvolles Ziel der chemischen Totalsynthese. Johnson und Mitarbeitern gelang nun kürzlich eine



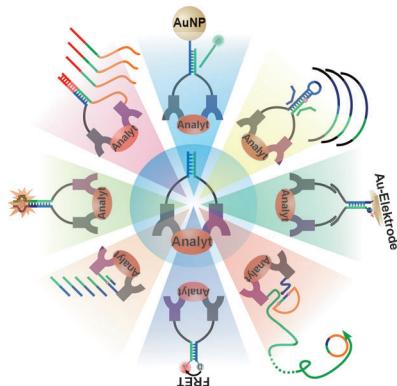
enantioselektive Synthese von Pactamycin in 15 Stufen, bei der die latente Symmetrie des Strukturkerns strategisch genutzt wurde.

Kurzaufsätze

DNA-Assemblierung

H. Zhang, F. Li, B. Dever, C. Wang, X.-F. Li,
X. C. Le* — 10894 – 10902

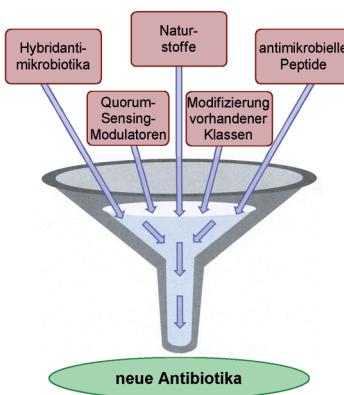
DNA-Assemblierung mittels Affinitätsbindung für die ultraempfindliche Proteindetektion



Die Konzentration macht den Unterschied: Die Bindung eines Analytmoleküls an zwei Affinitätsliganden bringt zwei komplementäre Oligonukleotide in unmittelbare Nähe, wodurch deren lokale Konzentrationen drastisch gesteigert und so die Stabilität der Hybridmoleküle erhöht wird. Das Prinzip wird genutzt, um die bindungsinduzierte Assemblierung von DNA-Sonden für den ultraempfindlichen Nachweis von Proteinen zu erreichen.

Aufsätze

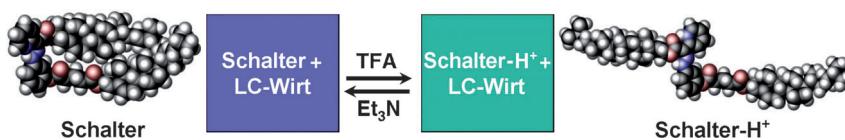
Kampf gegen bakterielle Resistzenzen: Antibiotikaresistenzen bei Bakterien nehmen weiter zu. Die nächste Antibiotika-Generation muss daher nicht nur ein verbessertes Wirkprofil haben, sondern auch die neuesten bakteriellen Resistenzmechanismen überwinden. In diesem Aufsatz werden die aktuellen Strategien auf diesem Gebiet diskutiert, besonders die Forschungen an Chinolon-Modulatoren des Quorum Sensing.



Antibiotika

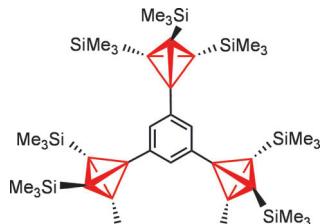
K. M. G. O'Connell, J. T. Hodgkinson,
H. F. Sore, M. Welch, G. P. C. Salmond,
D. R. Spring* **10904 – 10932**

Die Bekämpfung multiresistenter Bakterien: aktuelle Strategien zur Entdeckung neuer Antibiotika

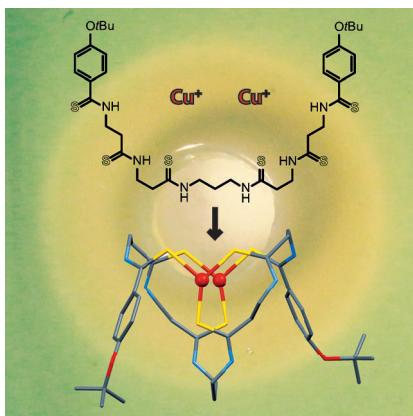


Die Überstruktur eines Flüssigkristalls wird mithilfe eines Additivs kontrolliert, das aus einem schaltbaren Hydrazon mit zwei Cholesterineinheiten besteht. Die Säure/Base-induzierte Drehbewegung im Schalter wird auf den selbstorganisierten

supramolekularen Wirt übertragen, in dem diese Information weitergegeben und vervielfacht wird. Dabei ändern sich die photophysikalischen Eigenschaften des Wirtes, was zu einer Farbänderung von Violett zu Grün führt.



Spannende Kreuzkupplungen: Hoch gespanntes Tetrahydrellithium reagiert in Gegenwart eines Palladiumkatalysator schnell und in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten mit Arylhalogeniden zu arylierten Tetrahedranen (siehe Bild). UV/Vis-Absorptionsspektren deuten auf eine ausgedehnte σ-π-Konjugation zwischen dem Tetrahedran-σ-Gerüstorbital und dem Aryl-π-System hin.



Ein Chelatbildner aus der sauerstofffreien Welt: Verschiedenste Experimente zeigen, dass Closthioamid, das erste Antibiotikum aus einem streng anaeroben Bakterium (*Clostridium*), ein selektiver Kupfer(I)-Chelatbildner ist. Die Geometrie des Polythioamid-Komplexes, in dem zwei Kupferionen in einer trigonal-planaren Koordination die Windung einer Helixartigen Struktur stabilisieren, ist für Naturstoffe beispiellos.

Zuschriften

Flüssigkristalle

X. Su, S. Voskian, R. P. Hughes,
I. Aprahamian* **10934 – 10939**

Manipulating Liquid-Crystal Properties Using a pH Activated Hydrazone Switch



Frontispiz



Kleinringssysteme

Y. Kobayashi, M. Nakamoto, Y. Inagaki,
A. Sekiguchi* **10940 – 10944**

Cross-Coupling Reaction of a Highly Strained Molecule: Synthesis of σ-π Conjugated Tetrahedranes



Naturstoffe

F. Kloss, S. Pidot, H. Goerls, T. Friedrich,
C. Hertweck* **10945 – 10948**

Formation of a Dinuclear Copper(I) Complex from the *Clostridium*-Derived Antibiotic Closthioamide



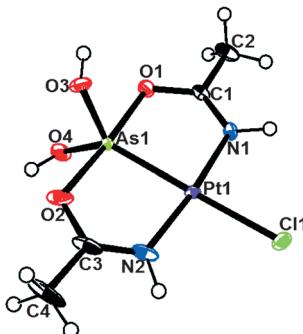
Esst mehr Obst. Lest mehr Angewandte.



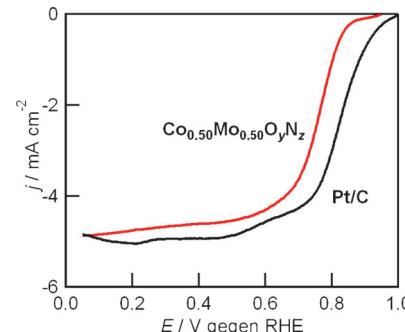
www.angewandte.de

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

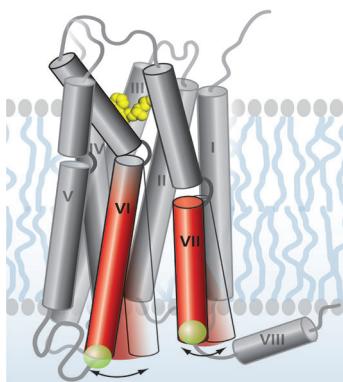
Krebsmedikamente, die auf molekularen Addukten von Platin und Arsen beruhen – Arsenoplatin-Verbindungen – weisen eine unerwartete Struktur, Substitutionschemie und cytotoxische Eigenschaften auf. Die Pt^{II}-As^{III}-Bindungen in diesen Komplexen sind in wässriger Lösung stabil und beeinflussen die Labilität des *trans*-Liganden.



Ein edelmetallfreier Elektrokatalysator wurde für die Sauerstoffreduktionsreaktion entwickelt. Kohlenstoff-fixiertes Cobalt-Molybdän-Oxynitrid wurde einfach durch Imprägnierung mit anschließender thermischer Ammonolyse hergestellt. Die elektrokatalytische Aktivität des Oxynitrids kam in 0.1 M KOH-Lösung fast der von Platin gleich. Katalysatorstruktur und -valenz wurden mithilfe komplementärer lokaler und Volumensonden charakterisiert.



Tiefseechemie: Die elektrochemische Analyse hydrothermaler Flüssigkeiten und des umgebenden Meerwassers mit Brennstoffzellen, die in hydrothermalen Tiefseespalten installiert wurden, lieferte Hinweise auf die Möglichkeit zur Erzeugung von Elektrizität in der Tiefsee. Das Aufleuchten von Leuchtdioden in der dunklen Umgebung (siehe Bild) bestätigte dies ebenfalls.



Proteine in Zeitlupe: ¹⁹F-NMR-Studien deuten darauf hin, dass Übergänge zwischen aktiven und inaktiven Zuständen des humanen β_2 -adrenergen Rezeptors erhebliche Strukturumwandlungen erfordern (siehe Bild). Dies zeigt sich an der Enthalpiedifferenz $\Delta H_o \approx 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ und einer langsamen Umwandlungsgeschwindigkeit mit $k_{ex} \ll 10 \text{ s}^{-1}$.

Tumorthерапеутика

D. U. Miodragović, J. A. Quentzel,
J. W. Kurutz, C. L. Stern, R. W. Ahn,
I. Kandela, A. Mazar,
T. V. O'Halloran* **10949 – 10952**

Robust Structure and Reactivity of
Aqueous Arsenous Acid–Platinum(II)
Anticancer Complexes



Elektrocatalyse

B. Cao, G. M. Veith, R. E. Diaz, J. Liu,
E. A. Stach, R. R. Adzic,
P. G. Khalifah* **10953 – 10957**

Cobalt Molybdenum Oxynitrides:
Synthesis, Structural Characterization,
and Catalytic Activity for the Oxygen
Reduction Reaction



Elektrochemie

M. Yamamoto,* R. Nakamura,* K. Oguri,
S. Kawagucci, K. Suzuki, K. Hashimoto,
K. Takai **10958 – 10961**

Generation of Electricity and Illumination
by an Environmental Fuel Cell in Deep-Sea
Hydrothermal Vents



Proteindynamik

R. Horst, J. J. Liu, R. C. Stevens,
K. Wüthrich* **10962 – 10965**

β_2 -Adrenergic Receptor Activation by
Agonists Studied with ¹⁹F NMR
Spectroscopy



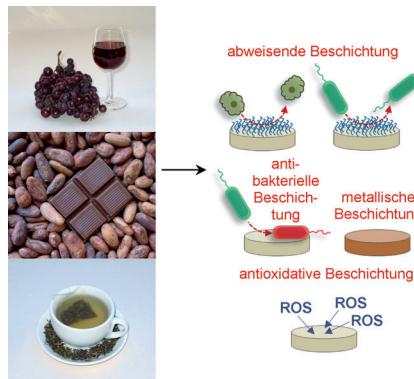
Multifunktionelle Materialien



T. S. Sileika, D. G. Barrett, R. Zhang,
K. H. A. Lau,
P. B. Messersmith* — **10966–10970**



Colorless Multifunctional Coatings
Inspired by Polyphenols Found in Tea,
Chocolate, and Wine

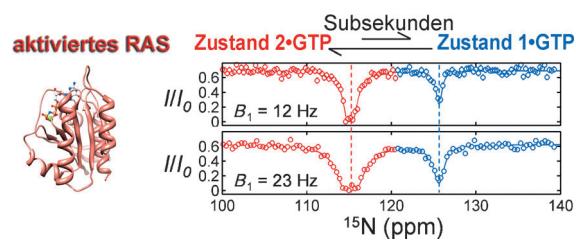


Polyphenolverbindungen, die in Tee, Rotwein und Schokolade vorkommen, bilden auf Trägermaterialien dünne haftende Polyphenolfilme durch spontane Adsorption aus einer Lösung. Auf der Grundlage dieser Beobachtung wurde ein allgemein anwendbarer Prozess zur Oberflächenmodifizierung von festen, porösen und nanopartikulären Metall-, Keramik- und Polymermaterialien entwickelt (siehe Bild; ROS = reaktive Sauerstoffspezies).

Proteindynamik



D. Long, C. B. Marshall, G. Bouvignies,
M. T. Mazhab-Jafari, M. J. Smith, M. Ikura,
L. E. Kay* — **10971–10974**



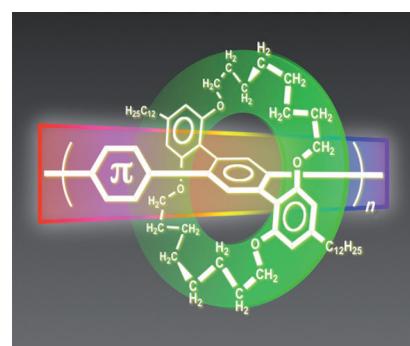
Konformationsaustausch: Kleine GTP-Asen wie Ras und Rheb wechseln bei der Bindung an GTP zwischen Haupt- und Nebenkonformatoren mit unterschiedlichen funktionellen Eigenschaften (siehe Bild). Zweidimensionale ^{15}N -CEST-NMR-Spek-

troskopie wird verwendet, um die Austauschparameter der mit physiologischem GTP sowie den GTP γ S- und GppNHp-Analoga komplexierten RAS und Rheb zu quantifizieren.

Materialwissenschaften

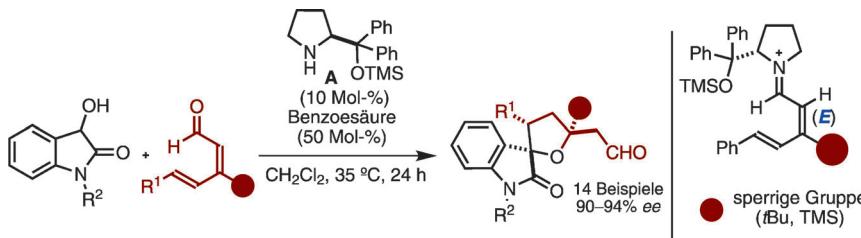


C. Pan, K. Sugiyasu,* Y. Wakayama,
A. Sato, M. Takeuchi* — **10975–10979**



Thermoplastic Fluorescent Conjugated Polymers: Benefits of Preventing π – π Stacking

Molekulare Drähte: Fluoreszierende konjugierte Polymere, die in ihre eigenen cyclischen Seitenketten eingehüllt sind, wurden synthetisiert (siehe Bild). Aufgrund ihrer einzigartigen dreidimensionalen Architektur können die Polymere sogar als Filme Licht emittieren, und sie sind mischbar, was die Kombination verschiedener Fluoreszenzfarben ermöglicht, und thermisch formbar.



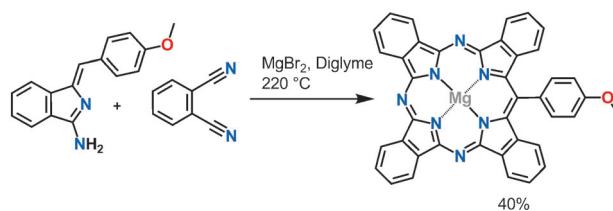
Topologie unter Kontrolle: Die Titelreaktion ergibt wertvolle Tetrahydrofuran-spirooxindole (siehe Schema; TMS = Trimethylsilyl) und bildet eines von wenigen Beispielen für die 1,6-Addition an lineare 2,4-Dienale mit hoher δ - und Stereo-

selektivität. Eine dirigierende Gruppe in β -Position des Dienals richtet das katalytisch aktive vinylogous Iminiumion-Intermediat so aus, dass die Reaktion in vorhersehbarer Weise verläuft.

Synthesemethoden

M. Silvi, I. Chatterjee, Y. Liu,
P. Melchiorre* ————— 10980–10983

Controlling the Molecular Topology of Vinylogous Iminium Ions by Logical Substrate Design: Highly Regio- and Stereoselective Aminocatalytic 1,6-Addition to Linear 2,4-Dienals



Hybridstrukturen zwischen den bekannten Phthalocyanin- und Porphyringerüsten waren bisher außerordentlich schwer synthetisierbar. Eine einfache, effiziente Synthese von meso-derivatisierten Tetra-

benzotriazaporphyrinen (siehe Schema) wird beschrieben, die einen bequemen Zugang zu dieser unterentwickelten Materialklasse eröffnen.

Heterocyclen

A. Díaz-Moscoso,* G. J. Tizzard,
S. J. Coles,
A. N. Cammidge* ————— 10984–10987

Synthesis of meso-Substituted Tetrabenzotriazaporphyrins: Easy Access to Hybrid Macrocycles



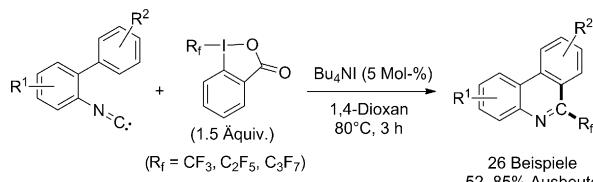
Ein monolithisches Material mit Marshmallow-artiger Flexibilität und superamphiphoben Eigenschaften einer jeden Schnittfläche als Resultat: Ein einfacher Sol-Gel-Prozess lieferte vinylmodifizierte superhydrophobe monolithische Gele, und Perfluoralkylgruppen auf der Porenoberfläche verringerten die Oberflächenenergie. Diese superamphiphoben Materialien schwimmen auf Wasser und auch auf organischen Flüssigkeiten mit niedriger Polarität wie Alkanen.



Superamphiphobe Materialien

G. Hayase, K. Kanamori,* G. Hasegawa,
A. Maeno, H. Kaji,
K. Nakanishi ————— 10988–10991

A Superamphiphobic Macroporous Silicone Monolith with Marshmallow-like Flexibility



Ein radikaler Ansatz zum Aufbau von 6-Perfluoralkylphenanthridinen nutzt das Togni-Reagens oder Derivate davon als Radikalvorstufen und gelingt ohne Übergangsmetall. Bu_4NI wird als Radikalinitiator genutzt, und die Phenanthridine

entstehen in guten bis exzellenten Ausbeuten. Anders als bei den derzeit intensiv erforschten Aren-Trifluormethylierungen wird das Aren in diesem Ansatz während der Trifluormethylierung aufgebaut.

Trifluormethylierung

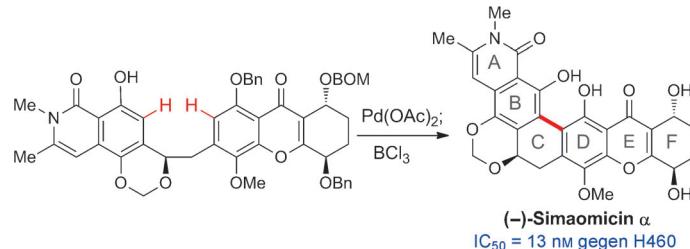
B. Zhang, C. Mück-Lichtenfeld,
C. G. Daniliuc, A. Studer* ————— 10992–10995

6-Trifluoromethyl-Phenanthridines through Radical Trifluoromethylation of Isonitriles



Totalsynthese

Y. Wang, C. Wang, J. R. Butler,
J. M. Ready* **10996–10999**



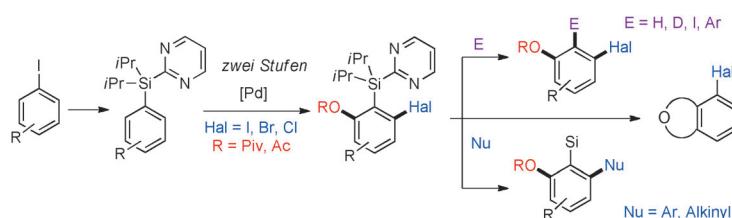
Dehydrogenative Coupling to Enable the Enantioselective Total Synthesis of ($-$)-Simaomicin α

Der antitumorale Naturstoff Simaomicin α wurde synthetisiert. Die asymmetrische Synthese ermöglichte die Zuordnung der absoluten Konfiguration. Das Enantiomer der natürlich vorkommenden

Substanz wirkt stark cytotoxisch gegen Gram-positive Bakterien und humane Krebszellen. Bn = Benzyl, BOM = Benzyloxymethyl.

C–H-Aktivierung

D. Sarkar, F. S. Melkonyan, A. V. Gulevich,
V. Gevorgyan* **11000–11004**



Twofold Unsymmetrical C–H Functionalization of PyrDipSi-Substituted Arenes: A General Method for the Synthesis of Substituted *meta*-Halophenols

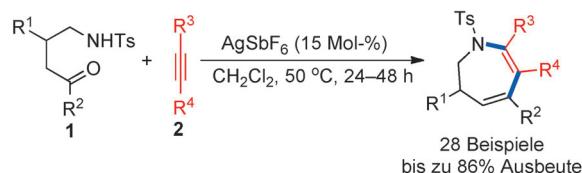
Die sequentielle Halogenierung/Oxygénéierung von 2-Diisopropylsilylpyrimidinyl-substituierten Arenen bietet einen allgemeinen und effizienten Zugang zu substituierten *meta*-Halophenolen aus

einfachen Aryliodiden (siehe Schema; Piv = Pivaloyl). Die Produkte können anschließend C-C-, C-N- und C-O-Kupplungen eingehen, was die Einführung wertvoller Funktionalitäten ermöglicht.

Cycloadditionen

M.-B. Zhou, R.-J. Song, C.-Y. Wang,
J.-H. Li* **11005–11008**

Synthesis of Azepine Derivatives by Silver-Catalyzed [5+2] Cycloaddition of γ -Amino Ketones with Alkynes



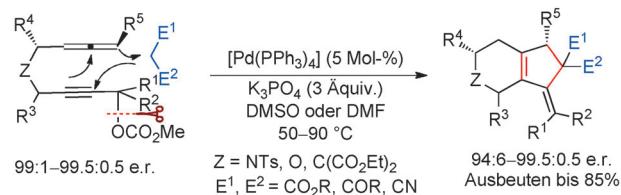
Silber schmiedet den Ring: Eine Silberkatalysierte [5+2]-Cycloaddition zur Synthese von Azepin-Derivaten wurde entwickelt. In nur einer Stufe werden vier neue Bindungen zwischen einem γ -Amino-

noketon und einem Alkin aufgebaut. Diese Methode stellt somit eine neue Hetero-[5+2]-Cycloaddition zur Synthese von Heptacyclen dar.

Synthesemethoden

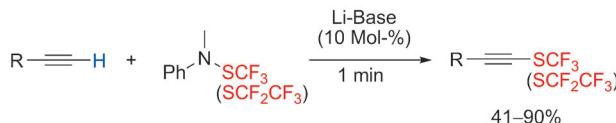
J. Ye, S. Ma* **11009–11013**

Allene Relay: Palladium-Catalyzed Bicyclization of Allene-Propargylic Carbonates with Geminal Bis(nucleophile)s



In nur einer Stufe ergibt die Titelreaktion Bicyclo[4.3.0]-Gerüste in Ausbeuten bis 85 % über drei aufeinander folgende C–C-Bindungsknüpfungen (siehe Schema; DMF = *N,N*-Dimethylformamid, DMSO = Dimethylsulfoxid, Ts = 4-Toluolsulfonyl).

Dabei gelang die effiziente Übertragung von einer Chiralitätsachse auf ein Chiralitätszentrum über π -Allylpalladium-Zwischenstufen. Der Mechanismus dieses Prozesses wird diskutiert.



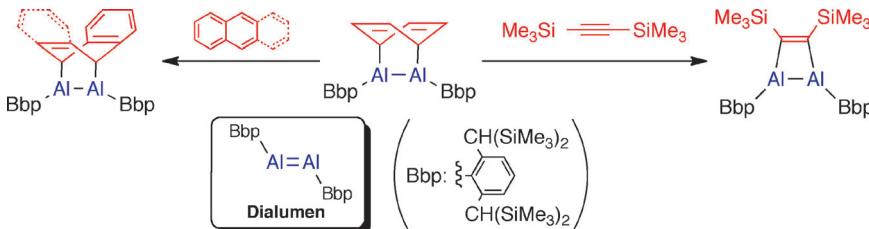
Einfach und schnell können CF_3S - oder CF_3CF_2S -Alkine erhalten werden, indem man terminale Alkine mit einem Trifluoromethansulfenamid-Reagens mischt. Die

Reaktion verwendet leicht handhabbare Reagenzien und funktioniert unter milden Bedingungen ohne Aktivierung durch Übergangsmetalle.

Trifluormethylthiolierung

S. Alazet, L. Zimmer,
T. Billard* 11014–11017

Base-Catalyzed Electrophilic Trifluoromethylthiolation of Terminal Alkynes



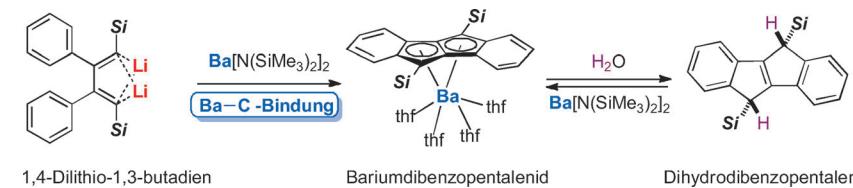
Bei Raumtemperatur reagiert das Dialumen-Benzol-Addukt **1** mit Naphthalin oder Anthracen zu den entsprechenden Dialumen-Aren-Addukten. Ein 1,2-Dialuminacyclobuten-Derivat wurde ebenfalls

erhalten, und zwar durch Austausch der C_6H_6 -Einheit in **1** gegen Bis(trimethylsilyl)acetylen. Diese Ergebnisse belegen das Potenzial von **1** als Dialumene-Äquivalent in Synthesen.

Hauptgruppenchemie

T. Agou, K. Nagata,
N. Tokitoh* 11018–11021

Synthesis of a Dialumene-Benzene Adduct and Its Reactivity as a Synthetic Equivalent of a Dialumene



Transmetallierung von 1,4-Dilithio-1,3-butadienen mit $Ba[N(SiMe_3)_2]_2$ führte zu Bariumdibenzopentaleniden, deren Struktur röntgenkristallographisch unter-

sucht wurde. Erste Reaktivitätsstudien der so erhaltenen Bariumdibenzopentalenide zeigen präparativ nützliche Anwendungen auf.

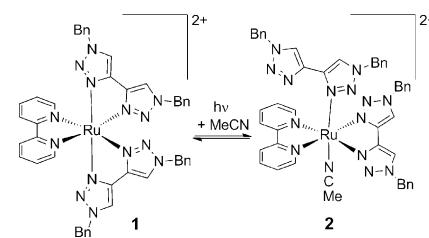
Hauptgruppenmetallkomplexe

H. Li, B. Wei, L. Xu, W.-X. Zhang,
Z. Xi* 11022–11025

Barium Dibenzopentalenide as a Main-Group Metal η^8 Complex: Facile Synthesis from 1,4-Dilithio-1,3-butadienes and $Ba[N(SiMe_3)_2]_2$, Structural Characterization, and Reaction Chemistry

Innen-Rücktitelbild

Dran bleiben: Die unerwartete Bildung des langlebigen Intermediats **2** mit einem einzähnigen $N^{\wedge}N$ -Liganden wurde beobachtet, und die Verbindung wurde charakterisiert. **2**, dessen Halbwertszeit 14 Stunden beträgt, entsteht bei der Bestrahlung des Ruthenium(II)-Tris(chelat)-Komplexes **1**. $Bn =$ Benzyl.



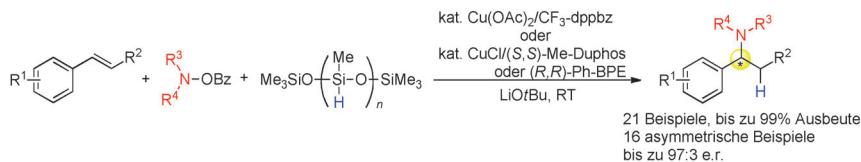
Photochemie

C. E. Welby, C. R. Rice,
P. I. P. Elliott* 11026–11029

Unambiguous Characterization of a Photoreactive Ligand-Loss Intermediate

Synthesemethoden

Y. Miki, K. Hirano,* T. Satoh,
M. Miura* — **11030–11034**



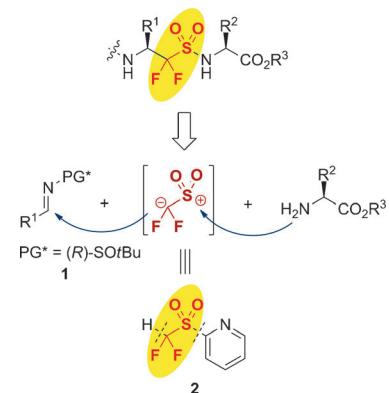
ten auch schwierige β -substituierte Substrate umgesetzt werden. Mit einem chiralen Kupferdiphosphankomplex wurden zudem gute Enantioselektivitäten erzielt.

Synthesemethoden

G. K. S. Prakash,* C. Ni, F. Wang,
Z. Zhang, R. Haiges,
G. A. Olah — **11035–11039**

Difluoro(sulfonato)methylation of N-Sulfinyl Imines Facilitated by 2-Pyridyl Sulfone: Stereoselective Synthesis of Difluorinated β -Amino Sulfonic Acids and Peptidosulfonamides

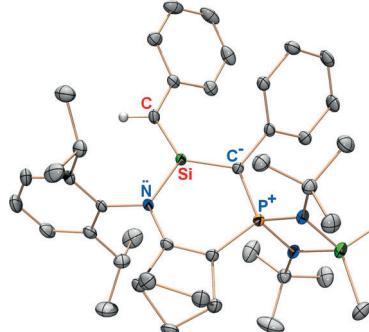
Verbindungsstück: Eine effiziente Synthesemethode für bislang nicht erhältliche enantiomerenreine difluorierte β -Amino-sulfinsäuren und -sulfonsäuren beginnt mit (*R*)-*N*-*tert*-Butansulfinyliminen (**1**) und Difluormethyl-2-pyridylsulfon (**2**). Mithilfe dieses Verfahrens sollten biologisch interessante difluorierte Peptido-sulfonamide zugänglich sein.



Silene

N. Nakata, R. Rodriguez, T. Troadec,
N. Saffon-Merceron, J.-M. Sotiroopoulos,
A. Baceiredo,* T. Kato* — **11040–11044**

A Stable Silene Substituted by Strong π -Donors at the Silicon Center



Geben ist seliger als Nehmen: Ein stabiles, isolierbares Silen mit zwei π -Donor-Gruppen am Siliciumzentrum wurde synthetisiert. Die Verbindung zeigt intrinsische Silen-Eigenschaften und einen ausgeprägten Elektronendonatorcharakter, durch den es zu einem ausgezeichneten Ligand für Übergangsmetallzentren wird.

Carben-Komplexe

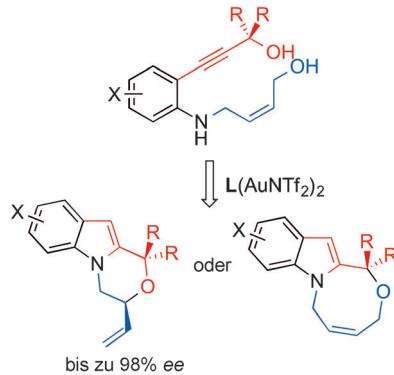
Z. Mo, Y. Liu, L. Deng* — **11045–11049**

Anchoring of Silyl Donors on a N-Heterocyclic Carbene through the Cobalt-Mediated Silylation of Benzylidene C–H Bonds

Neuer Schwung für den Katalysator: Eine Reaktionssequenz aus Cobalt-vermittelter C–H-Aktivierung und Silylierung wurde entwickelt und für die Herstellung von neuartigen Silyldonor-funktionalisierten NHC-Komplexen verwendet (siehe Schema; Mes = Mesityl; R = H, Me, Ph). Die erhaltenen Cobalt-Komplexe zeigen hohe Aktivität und Selektivität in der katalytischen Hydrosilylierung von Olefinen.



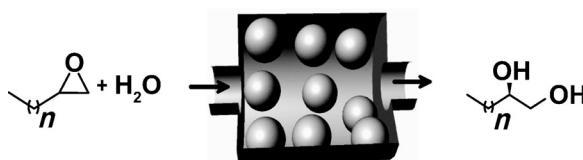
Alle zugleich: Die Synthese und enantioselektive Funktionalisierung von Indol-motiven gelingt simultan mithilfe chiraler kationischer Au^I-Komplexe. Eine Reihe von Vinyloxazino[4,3-*a*]indolen wurde auf hoch enantioselektive Weise in einem Kaskadenprozess erhalten (siehe Schema; L: chirales Diphosphan).



Asymmetrische Katalyse

M. Chiarucci, R. Mocci, L.-D. Syntrivanis, G. Cera, A. Mazzanti, M. Bandini* **11050–11053**

Merging Synthesis and Enantioselective Functionalization of Indoles by a Gold-Catalyzed Asymmetric Cascade Reaction



Nach einem Flaschenschiff-Ansatz wurden chirale Cobalt(III)-Salen-Komplexe (dargestellt als Kugeln) in die Nanokanäle eines SBA-15-Materials eingeschleust. Die lokale Konzentration der

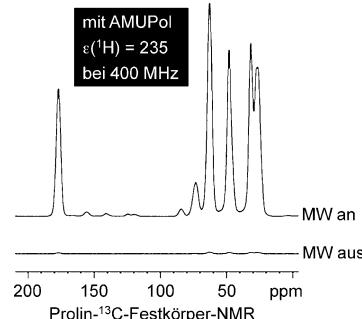
Metallkomplexe und die katalytische Aktivität (z. B. in der hydrolytischen kinetischen Racematspaltung von 1,2-Epoxyalkanen; siehe Schema) waren stark von der Fenstergröße abhängig.

Heterogene Katalyse

M. Shakeri, R. J. M. Klein Gebbink, P. E. de Jongh, K. P. de Jong* **11054–11057**

Tailoring the Window Sizes to Control the Local Concentration and Activity of (salen)Co Catalysts in Plugged Nanochannels of SBA-15 Materials

Gut polarisiert: Zwei neue Polarisationsreagentien, PyPol und AMUPol, wurden für die NMR-Spektroskopie mit dynamischer Kernpolarisation (DNP) entwickelt. Die Verstärkungsfaktoren (ϵ) bei 263 und 395 GHz sind 3.5- bis 4-mal größer als für das etablierte Reagens TOTAPOL. Im Fall von AMUPol können dank der Temperaturabhängigkeit von ϵ die DNP-Experimente bei beträchtlich höheren Temperaturen durchgeführt werden als typische Hochfeld-DNP-NMR-Experimente.

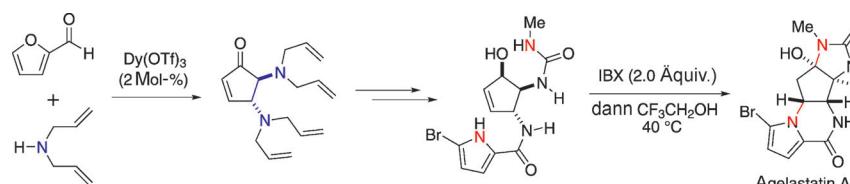


NMR-Spektroskopie

C. Sauvée, M. Rosay, G. Casano, F. Aussénac, R. T. Weber, O. Ouari,* P. Tordo* **11058–11061**

Highly Efficient, Water-Soluble Polarizing Agents for Dynamic Nuclear Polarization at High Frequency

Rücktitelbild



Ring für Ring: (\pm)-Agelastatin A wurde durch die Verwendung von Domino- und Eintopf-Reaktionen synthetisiert, zugleich wurde der Einsatz von Schutzgruppen minimiert. Das Grundgerüst wurde durch eine stereoselektive Domino-Kondensati-

on, Ringöffnung und eine konrotatorische 4π -Elektrocyclisierung erhalten und durch neu entwickelte Methoden zur Harnstoff- und Amid-Bildung funktionalisiert. Die Synthese war in nur sechs Stufen abgeschlossen.

Naturstoffsynthese

P. A. Duspara, R. A. Batey* **11062–11066**

A Short Total Synthesis of the Marine Sponge Pyrrole-2-aminoimidazole Alkaloid (\pm)-Agelastatin A

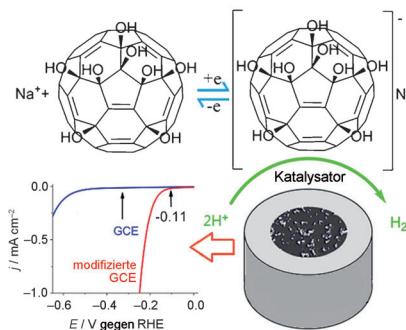


Elektrokatalyse

J. Q. Zhuo, T. Y. Wang, G. Zhang, L. Liu,
L. B. Gan,* M. X. Li* — **11067–11070**



Salts of $C_{60}(OH)_8$ Electrodeposited onto a Glassy Carbon Electrode: Surprising Catalytic Performance in the Hydrogen Evolution Reaction



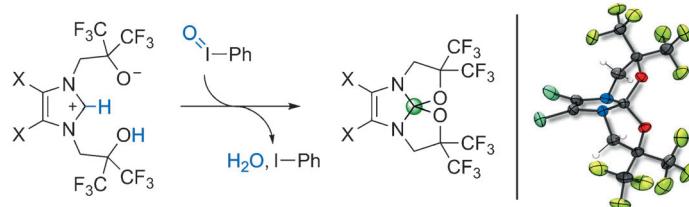
O-H-Erlebnis: Das erste isomerenreine mehrfach hydroxylierte Fullerene, $C_{60}(OH)_8$, lässt sich in wässriger Lösung oxidieren und reduzieren. Ein elektrochemisch auf einer Glaskohlenstoffelektrode (GCE) abgeschiedenes $C_{60}(OH)_8$ -Salz ist ein überraschend aktiver übergangsmetallfreier Katalysator der Wasserstoffentwicklung.

Anellierte Heterocyclen

A. J. Arduengo, III,* G. Gurau, S. P. Kelley,
W. J. Marshall,
J. W. Runyon* — **11071–11073**



Fused Spirocyclic Imidazolone Ketals



Innentitelbild

Schicksalswende: Unter oxidativen Bedingungen und der Verwendung von Iodosobenzol erlebt ein kürzlich beschriebenes Zwitterion eine „Wendung des Schicksals“. Die oxidative Cyclisie-

zung einer Reihe von Fluoralkoxy-funktionalisierten Imidazolium-Verbindungen führt dabei zur Bildung von anellierten Imidazolonketalen.

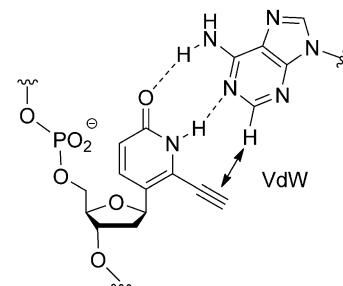
Kernbasenanaloga

M. Minuth, C. Richert* — **11074–11077**



A Nucleobase Analogue that Pairs Strongly with Adenine

Fürs A in Form gebracht: Adenin ist die einzige kanonische Kernbase ohne eine dritte zur H-Brückenbildung geeignete Funktionalität an der Watson-Crick-Kante, was ein hochaffines Binden erschwert. Ein 6-Ethynyl-2-pyridon bindet fester und mit höherer Sequenztreue als Thymin. VdW = Van-der-Waals-Wechselwirkungen.

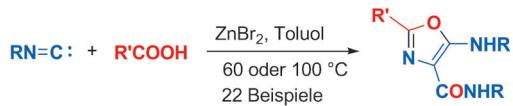


Dominoreaktionen

Y. Odabachian, S. Tong, Q. Wang,
M.-X. Wang,* J. Zhu* — **11078–11082**



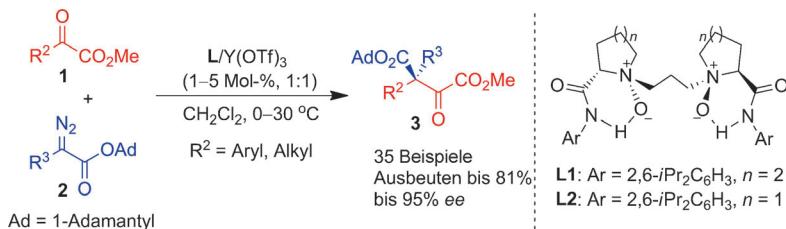
Zinc Bromide Promoted Coupling of Isonitriles with Carboxylic Acids To Form 2,4,5-Trisubstituted Oxazoles



R: Alkyl (einschließlich funktionalisierter Alkylgruppen)
R': Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkyl

Abweichendes Verhalten: Entgegen ihrer normalen Reaktivität gingen Isocyanide in Gegenwart von $ZnBr_2$ eine Trimerisierung mit Carbonsäuren unter Bildung von Oxazolen ein (siehe Schema). Die Reaktion beginnt mit einer nucleophilen Addi-

tion der Carbonsäure an ein ligiertes Isocyanidmolekül, an die sich eine Sequenz aus doppelter migratorischer Insertion, Metallsalz-Eliminierung, Acyl-migration, Cyclisierung und Dealkylierung anschließt.



Unter milden Bedingungen und in Gegenwart des Katalysators $\text{L}/\text{Y}(\text{OTf})_3$ gelang erstmals die Titelreaktion. Über eine 1,2-Aryl- oder 1,2-Alkyl-Verschiebung wurden hoch funktionalisierte Succinat-

Derivate mit einem quartären Stereozentrum mit ausgezeichneten Ausbeuten und Enantioselektivitäten erhalten. Tf = Trifluormethansulfonyl.

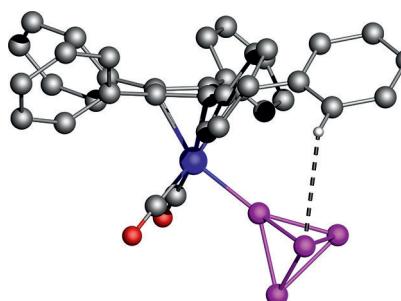
Asymmetrische Katalyse

W. Li, X. H. Liu, F. Tan, X. Y. Hao,
J. F. Zheng, L. L. Lin,
X. M. Feng* 11083–11086

Catalytic Asymmetric Homologation of α -Ketoesters with α -Diazoesters:
Synthesis of Succinate Derivatives with Chiral Quaternary Centers



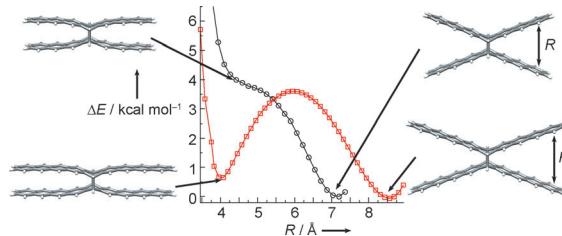
Statisch dynamisch: Neutrale, end-on gebundene Komplexe von weißem Phosphor zeigen beispiellose Stabilität im Festkörper und in Lösung (siehe Struktur; grau C, blau Mn, rot O, violett P). Während die $\text{C}_5(4-n\text{BuC}_6\text{H}_4)_5$ -Liganden bei niedriger Temperatur auf der NMR-Zeitskala unbeweglich sind, rotieren die P_4 -Liganden schnell. Trotz des ungünstigen $\gamma_{\text{P}}/\gamma_{\text{H}}$ -Verhältnisses wurde ein heteronuclearer Overhauser-Effekt zwischen den Protonen in *ortho*-Position und den basalen P-Atomen detektiert.



P_4 -Koordination

S. Heinl, E. V. Peresypkina,
A. Y. Timoshkin, P. Mastrolilli, V. Gallo,
M. Scheer* 11087–11091

Intakte P_4 -Tetraeder als terminale und verbrückende Liganden in neutralen Mangankomplexen



Die σ -gebundene „Schmetterlingsstruktur“ des Nonacen-Dimers zeigt eine ungewöhnliche, dispersionsvermittelte Konformationsisomerie, die auf starke π -Stapel-Wechselwirkungen zwischen den Flügeln aus anellierten aromatischen

Ringen zurückzuführen ist. Genaue LPNO-CEPA- und DFT-D3-Ab-initio-Rechnungen sind in guter gegenseitiger Übereinstimmung, wohingegen dispersionslose DFT und MP2 komplett versagen.

Konformationsanalyse

S. Ehrlich, H. F. Bettinger,
S. Grimme* 11092–11096

Dispersionsvermittelte Konformationsisomerie in großen σ -gebundenen Acen-Dimeren

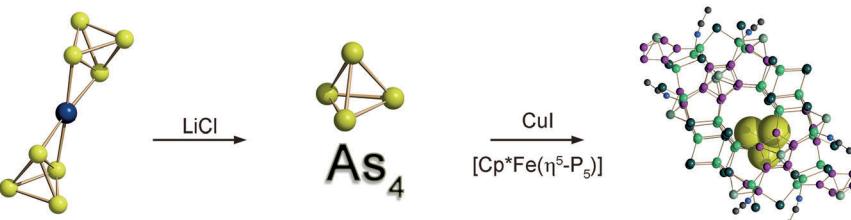


Gelbes Arsen

C. Schwarzmaier, A. Schindler, C. Heindl,
S. Scheuermayer, E. V. Peresypkina,
A. V. Virovets, M. Neumeier, R. Gschwind,
M. Scheer* — **11097–11100**



Stabilisierung von tetraedrischen P₄- und As₄-Molekülen als Gäste in polymerer und sphärischer Umgebung



Titelbild

In Untersuchungs-Haft: Der Komplex $[\text{Ag}(\eta^2\text{-As}_4)]^+[\text{pftb}]^-$ dient als As₄-Speichermedium, der gelbes Arsen (As₄) unter Bildung hochkonzentrierter und lichtbeständiger Lösungen freisetzt. Aus diesen As₄-Lösungen, ebenso wie aus Lösungen von weißem Phosphor (P₄), wurden die

hoch reaktiven Moleküle in riesigen sphärischen Aggregaten bzw. in polymeren Matrizen eingeschlossen, um erstmals die E-E-Bindungslängen (E = P, As) in P₄ und As₄ durch Beugungsmethoden genau zu bestimmen.

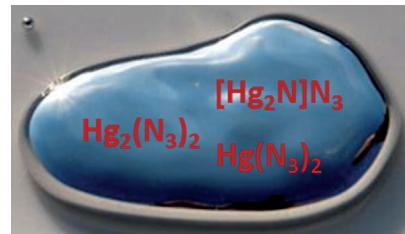
Quecksilberazide

H. Lund, O. Oeckler, T. Schröder,
A. Schulz,* A. Villinger* — **11101–11105**



Quecksilberazide und das Azid der Millonschen Base

Azid trifft Millon: Die Synthese und vollständige Charakterisierung des Azidsalzes der Millonschen Base, $[\text{Hg}_2\text{N}] \text{N}_3$, und das metastabile $\beta\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$ werden zum ersten Mal vorgestellt, wodurch eine Lücke der Azidchemie geschlossen wird.



DOI: 10.1002/ange.201308009

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.

Der Göttinger Chemiker Hans Brockmann, dem Heft 20/1963 der *Angewandten Chemie* gewidmet ist, wurde vor allem für seine Forschungen auf dem Gebiet der Antibiotika bekannt. Hierzu gehörten u.a. die Strukturaufklärung und Synthese der Actinomycine, die in der *Angewandten* in zahlreichen Beiträgen diskutiert wurden (siehe z. B. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2482).

Hans Musso berichtet in seinem Aufsatz von der Oxidation von Phenolen zur Knüpfung von C-C- und C-O-Bindungen und zum Aufbau von Biarylen. Musso nutzte diese radikalische Methode u.a. zum Aufbau von Derivaten des Orceins, einem Farbstoffgemisch, das ähnlich wie

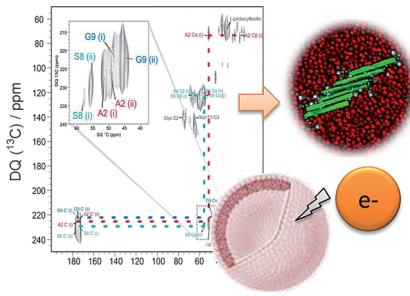
Lackmus als pH-Indikator dienen kann (*Angew. Chem.* **1961**, *73*, 665). oxidative Kupplungen haben natürlich auch heute noch eine große Bedeutung in der organischen Synthese (siehe z. B. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5852).

Einer der Vorläufer der Mukaiyama-Aldolreaktion, deren Erfolgsgeschichte erst kürzlich in einem Sonderheft der *Angewandten* gewürdigt wurde (Heft 35/2013), ist die von Georg Wittig et al. in Heft 20/1963 beschriebene Lithiumenolat-basierte Methode für die gerichtete gekreuzte Aldolreaktion. Diese Methode war bereits regioselektiv und verhinderte die Selbstkupplung und Polymerisation der Ausgangsverbindungen, erforderte

allerdings stark basische Reaktionsbedingungen und die Einführung und Entfernung einer Iminogruppe unter sauren Bedingungen.

Emanuel Vogel, dessen Zuschrift von der Herstellung von 1,2,3,4-Dibenzo-cyclooctatetraens handelt, hat viele Jahre in der *Angewandten* publiziert und ist den Redakteuren in besonderer Erinnerung geblieben. So brachte er beispielsweise so manchen Beitrag persönlich in der Redaktion in Weinheim vorbei, meist in Begleitung seines Koffers mit Farbstoffproben. Seinen Nachruf finden Sie in Heft 30/2011.

Lesen Sie mehr in Heft 20/1963



Empfindlichkeit ist Trumpf: NMR-Spektroskopie in Kombination mit dynamischer Kernpolarisation liefert Strukturinformation über liposomale Impfstoffe, die gegen Alzheimer gerichtet sind. DMPC/DMPG/Cholesterin-Lipide stabilisieren hauptsächlich gestreckte Rückgratstrukturen des Lipid-verankerten Peptids. Dagegen führen DMTAP/Cholesterin-Liposomen zu verschiedenen Peptidkonformationen, die ungeordnete und gestreckte Faltungen enthalten.

NMR-Spektroskopie

E. J. Koers, M. P. López-Deber,
M. Weingarth, D. Nand, D. T. Hickman,
D. Mlaki Ndao, P. Reis, A. Granet,
A. Pfeifer, A. Muhs,
M. Baldus* **11106 – 11109**

NMR-Spektroskopie in Kombination mit dynamischer Kernpolarisation enthüllt mehrere Konformationen in Lipid-verankerten Peptid-Impfstoffen



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.

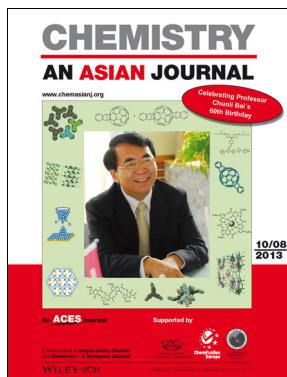


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

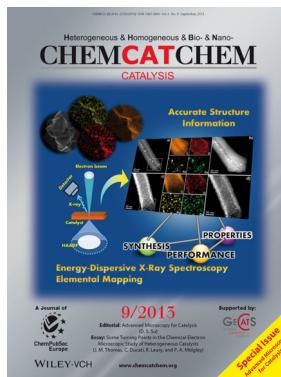


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

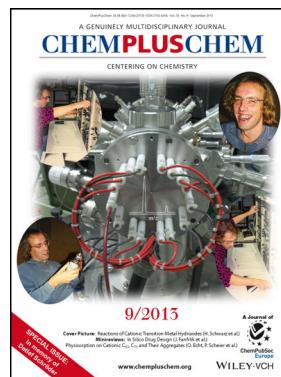
Weitere Informationen zu:



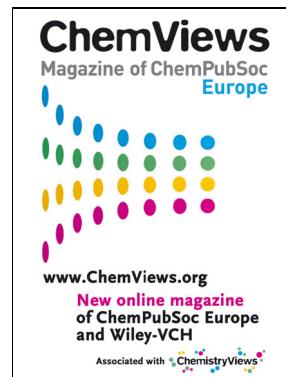
www.chemasianj.org



www.chemcatchchem.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.