

Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



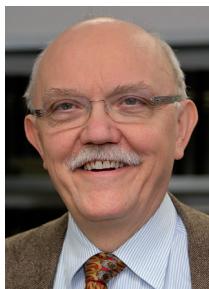
Erhältlich im
App Store

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.



Editorial



Mit einem Rückblick auf das Jubiläumsjahr 2013 und einem Ausblick auf wichtige Veränderungen 2014 sowie der Vorstellung des neuen Kuratoriums und des neuen Internationalen Beirats eröffnet Peter Gölitz in seinem Editorial den neuen Jahrgang.

P. Gölitz* 4–7

Die *Angewandte Chemie* immer wieder neu



„... Die Menschheit wird die Synthesebiologie (die ja durchaus als Zweig der Chemie gesehen werden kann) ebenso brauchen wie die Synthesechemie, um die anstehenden Probleme zu lösen. Es erschien mir daher sinnvoller, die Zeit statt für 'Glaubenskriege' für gemeinsames Lobbying zugunsten einer adäquaten Finanzierung der Forschung zu verwenden ...“

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Alois Fürstner.

A. Fürstner* 8–9

Was zählt?



„... ‘Meine Angewandte gehört zu mir – überall’ war mal ein Werbeslogan der Zeitschrift. Nie war er so wahr wie heute ...“

Alles über Alerts, Feeds, Apps und mehr lesen Sie im Editorial von Mario Müller.

M. Müller* 10–12

Die *Angewandte* online, überall

Vermischtes

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

34–37

Kuratorium und Internationaler Beirat der **Angewandten Chemie**

45–47

Autoren-Profile



„Was ich gerne entdeckt hätte, ist ein neues Element. Das Spannendste an meiner Forschung ist die enge Zusammenarbeit mit jungen Menschen und ihre Wandlung von Studenten zu Wissenschaftlern. ...“ Dies und mehr von und über Steven H. Strauss finden Sie auf Seite 38.

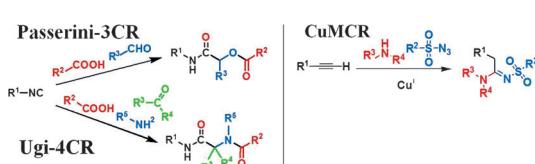
Steven H. Strauss 38–39

Nachrichten



Neu im Kuratorium und im Internationalen Beirat der *Angewandten Chemie*

40–43



Trotz mehrerer Bestandteile effiziente Reaktionen: In der Polymerchemie finden Mehrkomponentenreaktionen (MCRs) Anwendung sowohl in der Synthese von multifunktionellen Monomeren als auch

zur Modifizierung nach der Polymerisation. Die Beispiele umfassen die Passerini-Dreikomponentenreaktion, die Ugi-Vierkomponentenreaktion und die kupferkatalysierte MCR (siehe Schema).

Highlights

Mehrkomponentenreaktionen

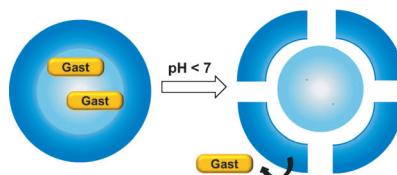
R. Kakuchi* 48–50

Mehrkomponentenreaktionen in der Polymersynthese

Wirkstoff-Freisetzung

S. Nowag, R. Haag* 51–53

pH-Spaltbare Mikro- und Nanoträgersysteme



- Gast :
- Zellen
- Bakterien
- Proteine
- Wirkstoffe
- Metallionen

Gezielte Freisetzung ist eine wichtige Anforderung für neue Transportsysteme. Hierfür können die pH-Gradienten zwischen den extra- und intrazellulären Regionen genutzt werden. Dazu werden biokompatible Trägersysteme mit pH-spaltbaren Einheiten benötigt, die aber

auch viele andere Kriterien erfüllen müssen, z. B. eine lange Blutzirkulation. Dies kann durch Transporter auf Basis makromolekularer Strukturen und stabiler Selbstorganisationssysteme erreicht werden.

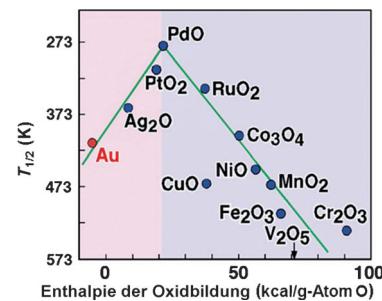
Essays

Goldnanopartikel-Katalysatoren

M. Haruta* 54–58

Zufall und Unvermeidlichkeit: Die Entdeckung der Goldkatalyse

„**Haben Sie Gold versucht?**“ Diese Frage wurde Masatake Haruta nach einem Vortrag über die Wasserstoffoxidation gestellt – und sie war der Auslöser für seine Forschungen zur heterogenen Katalyse mit Gold. Die Entwicklung dieses Gebiets seit der anfänglichen, überraschenden Beobachtung hoher katalytischer Aktivität in der CO-Oxidation wird in diesem Essay geschildert.

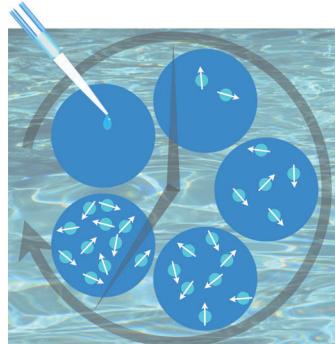


Kurzaufsätze

Magnetogene Sonden

J. Hasserodt,* J. L. Kolanowski,
F. Touti 60–75

Magnetogenese in Wasser, ausgelöst durch einen chemischen Analyten



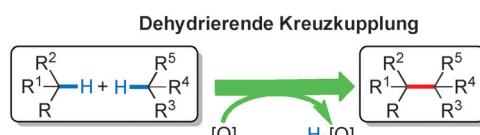
Kein Weg zurück: Moleküle, die als Antwort auf einen chemischen Reiz die magnetischen Eigenschaften einer gelösten Probe verändern, agieren alle durch einen reversiblen Mechanismus. Die daraus gezogenen Lehren dienen Überlegungen zum Entwurf effizienter Sonden, die irreversibel antworten, so wie für optisch reagierende Sonden bekannt. Die Diskussion zweier irreversibel reagierender Ausan-Sonden soll dem Leser helfen, sich ein eigenes Bild von diesem Feld zu machen.

Aufsätze

Kreuzkupplungen

S. A. Girard, T. Knauber,
C.-J. Li* 76–103

Dehydrierende Kreuzkupplungen von C_{sp³}-H-Bindungen: vielseitige Verfahren zur Bildung von C-C-Bindungen



Spare in der Zeit, so hast du in der Not: Die Titelreaktionen haben sich zu vielseitigen Verfahren für die selektive und abfallarme Bildung von C-C-Bindungen entwickelt. Sie beruhen auf der direkten Kupplung von zwei unterschiedlichen

C-H-Bindungen unter oxidativen Bedingungen. Dieser Aufsatz konzentriert sich auf Fortschritte bei dehydrierenden C_{sp³}-C-Kreuzkupplungen und liefert einen umfassenden Überblick über vorhandene Verfahren.

Fachgruppe
Medizinische Chemie

Fachgruppe
Pharmazeutische/Medizinische Chemie

MAJOR TOPICS

- Oncology – Personalized Therapy
- Inflammation
- Metabolic Diseases, Diabetes
- Highlights in Technology and Medicinal Chemistry

PLENARY LECTURES

Opening Lecture

H.-G. Rammensee Tübingen/DE

Oncology – Personalized Therapy

D. Rauh Dortmund/DE
C. Sanchez Madrid/ES
M. Schwab Stuttgart/DE
W. Scott Hanover/US
J. Sutton Emeryville/US
R. Thomas Cologne/DE

Inflammation

P. R. Bernstein Rose Valley/US
H. Dollinger Ingelheim/DE
D. Steinhilber Frankfurt/DE

Metabolic Diseases, Diabetes

P. Feldman Triangle Park/US
S. H. Friedman Kansas City/US
H.-U. Häring Tübingen/DE
P. Mattei Basel/CH
K. P. Wilson San Diego/US

Highlights in Technology and Medicinal Chemistry

K.-H. Altmann Zürich/CH
J. Bajorath Bonn/DE
A. Kirschning Hannover/DE
E. Kostenis Bonn/DE
M. Shultz Cambridge/US
A. Sinz Halle (Saale)/DE

VENUE

University of Tübingen
Faculty of Science
Campus Morgenstelle, Lecture Hall N5
Auf der Morgenstelle
72076 Tübingen
Germany

ANNUAL MEETING
March 16–19, 2014 · Tübingen

Frontiers in Medicinal Chemistry



EBERHARD KARLS
UNIVERSITÄT
TÜBINGEN



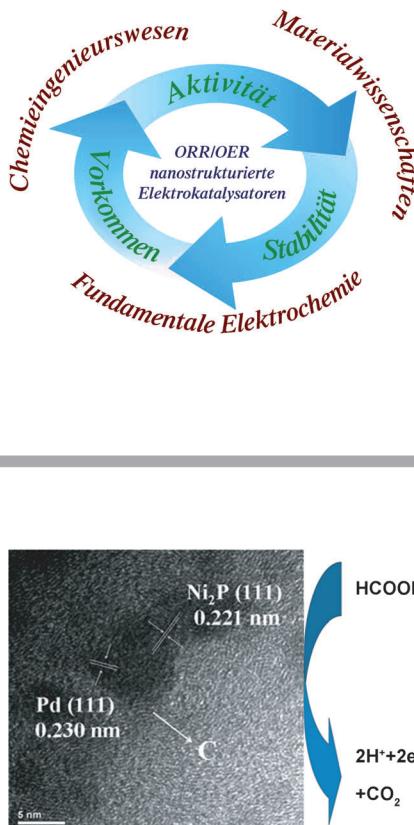
MC
Medizinische
Chemie

www.gdch.de/medchem2014

Nanostrukturierte Elektrokatalysatoren

I. Katsounaros,* S. Cherevko,
A. R. Zeradjanin,
K. J. J. Mayrhofer* 104–124

Die Elektrochemie des Sauerstoffs als Meilenstein für eine nachhaltige Energieumwandlung



Die Entwicklung nachhaltiger Energietechnologien wird durch große Hürden beim Design nanostrukturierter Elektrokatalysatoren behindert. Effiziente Katalysatoren müssen die Kriterien hohe Aktivität, Langzeitstabilität und breites Vorkommen der verwendeten Materialien erfüllen. Integrierte Lösungen werden sich nur durch fachübergreifende Ansätze, die fundamentale Elektrochemie, Materialwissenschaften und Chemieingenieurwesen umfassen, finden lassen. ORR = O₂-Reduktion/-Evolution.

Zuschriften

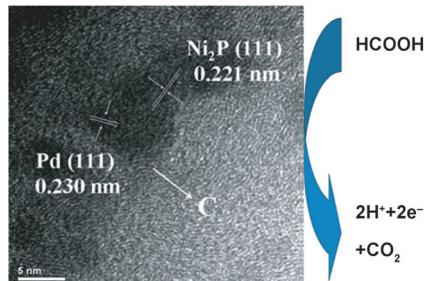


Elektrokatalyse

J. F. Chang, L. G. Feng, C. Liu, W. Xing,*
X. L. Hu* 126–130



An Effective Pd–Ni₂P/C Anode Catalyst for Direct Formic Acid Fuel Cells



Pd mit mehr Power: Ein neuartiger Pd–Ni₂P/C-Elektrokatalysator für die Oxidation von Ameisensäure wurde entwickelt. Eine direkte Ameisensäure-Brennstoffzelle mit diesem Katalysator weist eine höhere Leistungsdichte und Entladungsstabilität auf als die modernsten kommerziellen Pd/C-Katalysatoren.

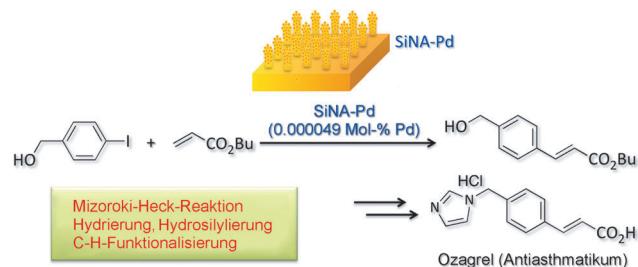


Nanokatalysatoren

Y. M. A. Yamada,* Y. Yuyama, T. Sato,
S. Fujikawa, Y. Uozumi 131–135

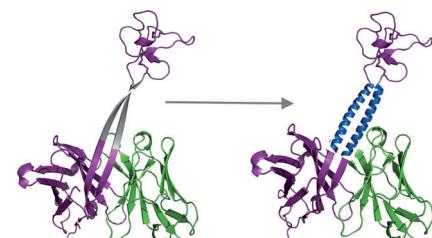


A Palladium-Nanoparticle and Silicon-Nanowire-Array Hybrid: A Platform for Catalytic Heterogeneous Reactions

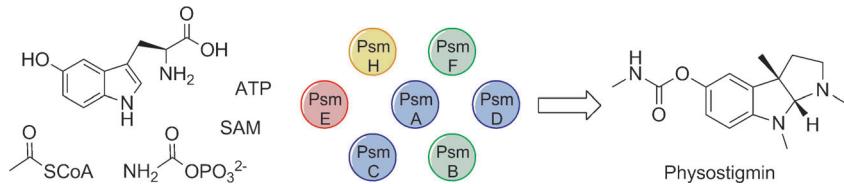


worfen. Das als SiNA-Pd bezeichnete System katalysiert darüber hinaus auch viele andere Reaktionen und ist gut wiederverwendbar.

Vielfach anwendbar: Ein Palladiumnanopartikelkatalysator, stabilisiert durch eine Anordnung von Siliciumnanodrähten, wurde für Mizoroki-Heck-Reaktionen ent-



Stielvoll: Ein Rinder-Antikörper mit lösungsmittelexponiertem antiparallelem β-Strang-, „Stiel“ und disulfidverknüpfter „Knauf“-Domäne in der komplementaritätsdefinierenden Region 3 (CDR3) wird vorgestellt. Tauscht man den Stiel gegen eine antiparallele heterodimere Coiled-coil-Struktur aus, so entsteht ein neuartiges Coiled-coil-CDR3-Motiv; dies eröffnet eine neue Strategie für die Bildung stabiler potenter Antikörper-Chimären.



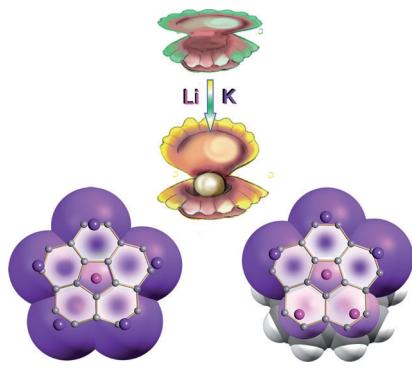
Ein Gencluster für die Biosynthese von Physostigmin wurde durch Genomanalyse identifiziert. Seine Rekonstitution *in vitro* ergab, dass sieben Enzyme, PsmA–F und PsmH, für die Bildung von Physostigmin aus 5-Hydroxytryptophan nötig sind

(siehe Schema; ATP = Adenosin-5'-triphosphat, CoA = Coenzym A, SAM = S-Adenosylmethionin). Die Synthese verläuft über eine Serie von hochgradig koordinierten Methylierungen und Acetylierungen/Deacetylierungen.

Biosynthese von Wirkstoffen

J. Liu, T. Ng, Z. Rui, O. Ad,
W. Zhang* 140–143

Unusual Acetylation-Dependent Reaction Cascade in the Biosynthesis of the Pyrroloindole Drug Physostigmine

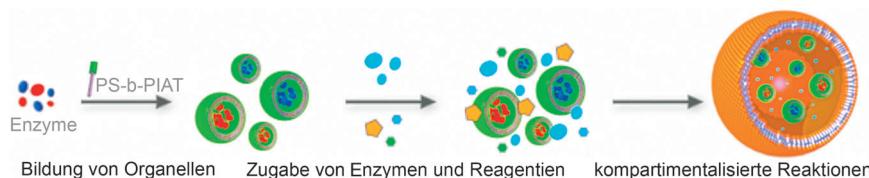


Perlen in der Muschel: Eine neue Klasse supramolekularer Organometallverbindungen, die gemischte Alkalimetalle, LiK und Li_3K_3 , zwischen zwei reduzierten schalenförmigen Corannulen-Decks enthalten, wurden synthetisiert und charakterisiert. Alle Benzolringe binden an die Alkalimetallionen. Die neuartige Beteiligung der konvexen Seite von $\text{C}_{20}\text{H}_{10}^{4-}$ an der Lithiumbindung geht mit ungewöhnlichen Verschiebungen der $^7\text{Li-NMR}$ -Signale bis -24 ppm einher.

Aggregate aus mehreren Metallen

A. S. Filatov, A. V. Zabula, S. N. Spisak,
A. Yu. Rogachev,
M. A. Petrukhina* 144–149

Clamshell Opening in the Mixed-Metal Supramolecular Aggregates Formed by Fourfold Reduced Corannulene for Maximizing Intercalated Metal Content



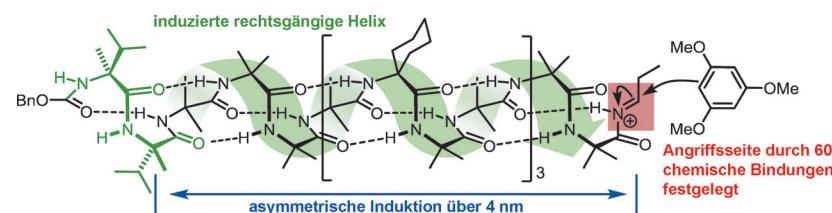
Wie in einer Zelle: Enzym-gefüllte Nanoreaktoren aus Polystyrol-*b*-poly(3-(iso-cyano-L-alanylaminooethyl)thiophen) (PS-*b*-PIAT) wurden zusammen mit freien Enzymen und Substraten in einem größeren Polymersom verkapselt, um eine mehrfach kompartimentalisierte Struktur

zu bilden, die an eine Zelle und deren Organellen erinnert (siehe Bild). Eine Cofaktor-abhängige Drei-Enzym-Kaskadenreaktion mit entweder kompatiblen oder inkompatiblen Enzymen spielt sich in unterschiedlichen Kompartimenten ab.

Kompartimentalisierte Reaktionen

R. J. R. W. Peters, M. Marguet, S. Marais,
M. W. Fraaije, J. C. M. van Hest,*
S. Lecommandoux* 150–154

Cascade Reactions in Multicompartimentalized Polymersomes



Fernreaktion: Chiralität an einem Ende eines sonst achiralen helicalen Moleküls kann die Stereoselektivität von Reaktionen an Stellen, die bis zu 60 Bindungen entfernt sind, steuern, indem sie eine

quantitative, beständige Präferenz für rechtsgängige Helizität induziert. Damit sind frühere Rekorde für die stereochemische Kontrolle gebrochen.

Fern-Stereokontrolle

L. Byrne, J. Solà, T. Boddaert, T. Marcelli,
R. W. Adams, G. A. Morris,
J. Clayden* 155–159

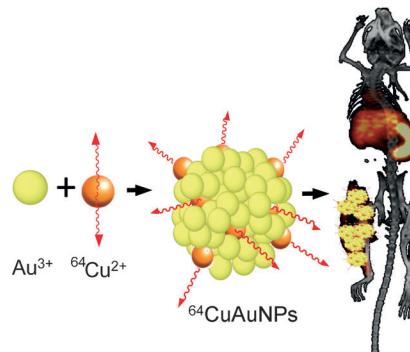
Foldamer-Mediated Remote Stereocontrol: > 1,60 Asymmetric Induction



Bildgebung

Y. Zhao, D. Sultan, L. Detering, S. Cho,
G. Sun, R. Pierce, K. L. Wooley,
Y. Liu* — 160–163

 Copper-64-Alloyed Gold Nanoparticles for
Cancer Imaging: Improved Radiolabel
Stability and Diagnostic Accuracy



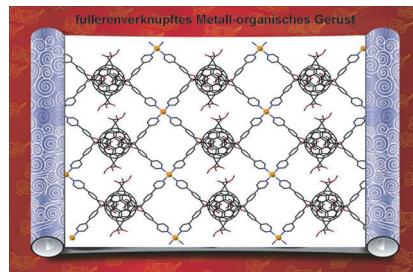
Vergoldetes Kupfer: Legierte Kupfer-Gold-Nanopartikel mit gezielt eingebautem ^{64}Cu eignen sich ideal für die Positronenemissionstomographie. Der direkte Einbau von ^{64}Cu in das Goldnanopartikelgitter sorgt für eine deutlich bessere Stabilität des Radiomarkers und eine höhere Nachweisempfindlichkeit. Das günstigere Bioverteilungsprofil und die Bildgebungsfähigkeit unterstreichen das Potenzial dieser legierten Nanopartikel für weitere Untersuchungen.

Supramolekulare Chemie

P. Peng, F.-F. Li, V. S. P. K. Neti,
A. J. Metta-Magana,
L. Echegoyen* — 164–167

 Design, Synthesis, and X-Ray Crystal
Structure of a Fullerene-Linked Metal-
Organic Framework

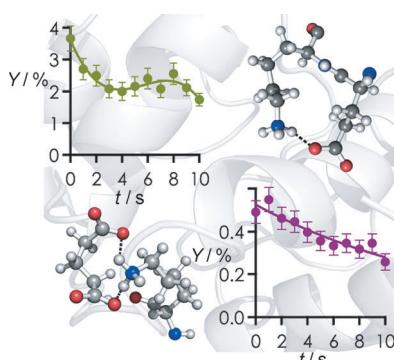
Fullerene am laufenden Band: Ein neues Hexakisfulleren-Derivat, das zwei Paare von Phenylpyridingruppen an zwei Methano-Kohlenstoffatomen in *trans*-1-Positionen trägt, wurde entworfen, synthetisiert und zum Aufbau des ersten fullerenverknüpften Metall-organischen Gerüstes verwendet.



Massenspektrometrie

M. Schennach, K. Breuker* — 168–172

 Proteins with Highly Similar Native Folds
Can Show Vastly Dissimilar Folding
Behavior When Desolvated



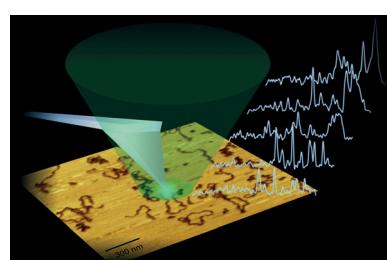
Cytochrom c aus Pferde- (Beispiel oben) und Thunfisch-Herzen (Beispiel unten) wurde mit Elektroneneinfang-Dissoziation (ECD) ohne irgendein Lösungsmittel untersucht. Es wird gezeigt, dass die Faltung in Abwesenheit hydrophober Bindung langsam und komplex ist und durch elektrostatische Wechselwirkungen getrieben wird. Y = Ausbeute.

DNA-Schaden

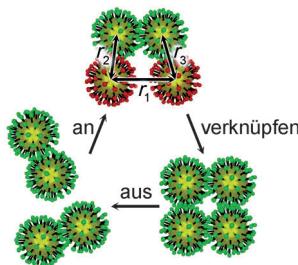
E. Lipiec, R. Sekine, J. Bielecki,
W. M. Kwiatek, B. R. Wood* — 173–176

 Molecular Characterization of DNA
Double Strand Breaks with Tip-Enhanced
Raman Scattering

Einzelne DNA-Doppelstrangbrüche (DSBs) wurden zuerst mit Rasterkraftmikroskopie detektiert, bevor anschließend die molekulare Struktur des Schadens mit spitzenverstärkter Raman-Spektroskopie (siehe Bild) in Top-Down-Konfiguration auf einem reflektierenden Trägermaterial untersucht wurde. Es wurde gezeigt, dass einzelne DSBs durch die Spaltung an den 3'- und 5'-Bindungen von Deoxyribose mittels UVC-Strahlung entstehen.



Eine optimale Selbstreplizierung erfordert nicht unbedingt eine konstante Energiezufuhr; in manchen Systemen sind Energiepulse günstiger. Dabei kommt es darauf an, dass das System zu genau dem richtigen Zeitpunkt mit Energie versorgt wird.



Selbstreplizierung

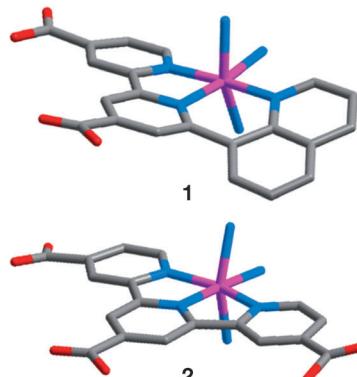
R. Zhang, D. A. Walker, B. A. Grzybowski,*
M. Olvera de la Cruz* ————— 177–181

Accelerated Self-Replication under Non-Equilibrium, Periodic Energy Delivery



Rücktitelbild

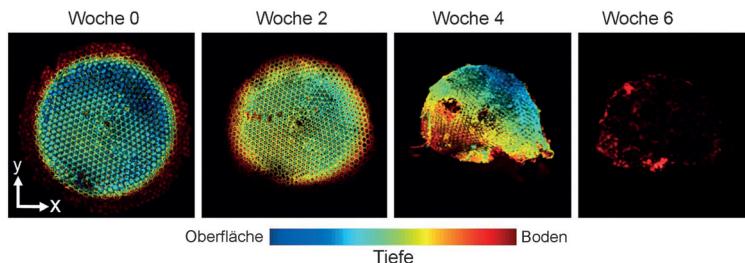
Die verstärkte π -Konjugation bei panchromatischen Ru^{II}-Sensibilisatoren vom Typ 1, die eine 6-Chinolin-8-yl-2,2'-bipyridin- statt der klassischen 2,2':6',2"-Terpyridin-Ankergruppe (Struktur 2) enthalten, führt zu einer bemerkenswerten Steigerung der Absorption über den gesamten UV/Vis/NIR-Spektralbereich. Ein voluminöser *tert*-Butylsubstituent am Chinolinylfragment unterdrückt die Aggregation der Farbstoffmoleküle und bewirkt so einen Anstieg des Kurzschlussstroms.



Panchromatische Sensibilisatoren

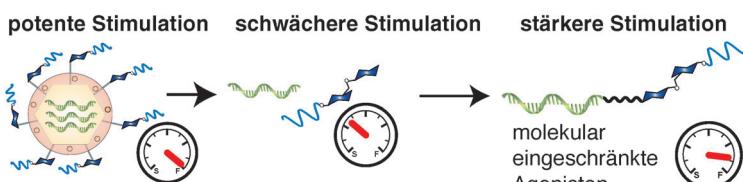
C.-C. Chou, F.-C. Hu, H.-H. Yeh, H.-P. Wu,
Y. Chi,* J. N. Clifford,* E. Palomares,
S.-H. Liu, P.-T. Chou,*
G.-H. Lee ————— 182–187

Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on Panchromatic Ruthenium Sensitizers with Quinolinylbipyridine Anchors



Man sieht's: Ein mit einem Absorptionskontrastmittel dotiertes Polymergerüst ermöglichte die nichtinvasive Überwachung und Quantifizierung des Abbaus dieses Gerüsts mit volumetrischer pho-

toakustischer Mikroskopie (siehe Bild). Zweifrequenzbildgebung ermöglichte ferner die gleichzeitige Aufzeichnung von vaskulärer Remodellierung und Gerüstabbau *in vivo*.



Photoakustische Bildgebung

Y. S. Zhang, X. Cai, J. Yao, W. Xing,
L. V. Wang,* Y. Xia* ————— 188–192

Non-Invasive and In Situ Characterization of the Degradation of Biomaterial Scaffolds by Volumetric Photoacoustic Microscopy



Viele Vakzine präsentieren den Immunzellrezeptoren räumlich organisierte Agonisten, bezeichnet als pathogenassoziierte molekulare Muster (PAMPs, links im Bild). In einer Analyse der Immunzellaktivierung mit Beteiligung mehrerer

Rezeptoren wurde beobachtet, dass Heterodimere kovalent verknüpfter Immunstimulanten eine stärkere Stimulation von dendritischen Zellen bewirken als eine Mischung der beiden nichtkonjugierten Immunstimulanten.

Immunologie

R. J. Mancini, J. K. Tom,
A. P. Esser-Kahn* ————— 193–196

Covalently Coupled Immunostimulant Heterodimers



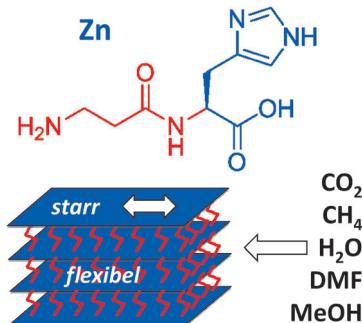
Metall-organische Gerüste



A. P. Katsoulidis, K. S. Park, D. Antypov, C. Martí-Gastaldo, G. J. Miller, J. E. Warren, C. M. Robertson, F. Blanc, G. R. Darling, N. G. Berry, J. A. Purton, D. J. Adams, M. J. Rosseinsky* **197–202**



Guest-Adaptable and Water-Stable Peptide-Based Porous Materials by Imidazolate Side Chain Control



Ein Peptid-basiertes poröses Gerüst

(ZnCar-DMF), das aus Zn und Carnosin aufgebaut ist, weist eine permanente Mikroporosität auf und hat chiral geformte Poren. Zn-Imidazolat-Bindungen zu Histidin-Seitenketten sorgen für die chemische Stabilität des Gerüsts in Wasser, die His- β -Ala-Hauptkette verleiht dem Gerüst Flexibilität und strukturelle Anpassungsfähigkeit in Gegenwart verschiedener Gastmoleküle.



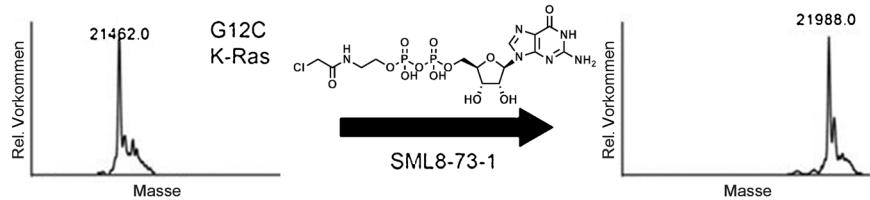
Wirkstoffentwicklung



S. M. Lim, K. D. Westover, S. B. Ficarro, R. A. Harrison, H. G. Choi, M. E. Pacold, M. Carrasco, J. Hunter, N. D. Kim, T. Xie, T. Sim, P. A. Jänne, M. Meyerson, J. A. Marto, J. R. Engen, N. S. Gray* **203–208**



Therapeutic Targeting of Oncogenic K-Ras by a Covalent Catalytic Site Inhibitor



Ras im Griff: Zwei neue selektive kovalente Inhibitoren der K-Ras-G12C-Mutante mit direktem Wirkmodus werden beschrieben. Studien zufolge führt die Modifizierung von K-Ras mit SML-8-73-1 zu einem inaktiven Protein. Die kova-

lenten Inhibitoren identifizieren den irreversiblen Angriff an der Guaninnukleotid-Bindestelle von K-Ras als mögliche therapeutische Strategie zur Hemmung von Ras-Signalwegen.

Wasseroxidation

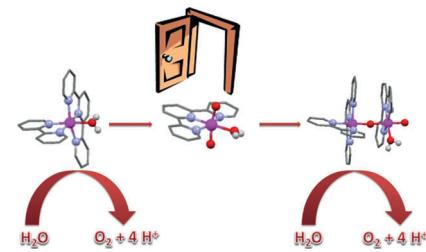


I. López, M. Z. Ertem, S. Maji, J. Benet-Buchholz, A. Keidel, U. Kuhlmann, P. Hildebrandt, C. J. Cramer,* V. S. Batista,* A. Llobet* **209–213**



A Self-Improved Water-Oxidation Catalyst: Is One Site Really Enough?

Zweifach hält länger: Die Umwandlung eines hoch aktiven einkernigen Aquaruthenium-Wasseroxidationskatalysators in einen zweikernigen Komplex im Verlauf der Sauerstoffentwicklungsreaktion führt zur gemeinsamen Existenz von zwei Katalyzyklen (siehe Bild; Ru rosa, N blau, O rot). Der zweikernige Komplex ist robuster als der einkernige und bleibt daher länger als der aktive Katalysator in der Wasseroxidation bestehen.



Photochemie

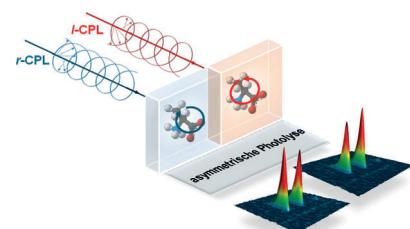


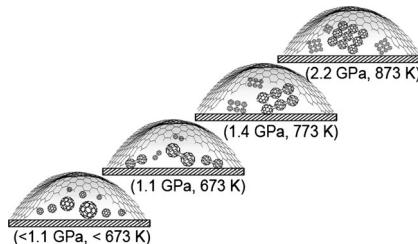
C. Meinert,* S. V. Hoffmann, P. Cassam-Chenaï, A. C. Evans, C. Giri, L. Nahon,* U. J. Meierhenrich **214–218**



Photonenergy-Controlled Symmetry Breaking with Circularly Polarized Light

Lichtinduzierte Chiralität: Die Behandlung von *rac*-Alanin mit einstellbarem zirkular polarisiertem Licht (CPL) ergab die höchsten optischen Reinheiten, die bisher für einen Vertreter dieser Verbindungsfamilie durch asymmetrische Photolyse erhalten wurden. Das Ausmaß der Enantiomerenanreicherung hängt von der Helizität und der Energie des CPL ab.



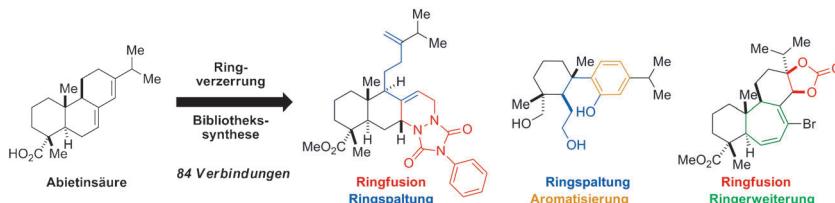


Graphen drückt den Stempel auf: Graphenblasen können als Stempelzellen für Hochdruckprozesse am Labortisch dienen. Druckempfindliche Moleküle, die Konformationsänderungen eingehen, wurden verwendet, um den Innendruck der Blasen zu ermitteln; dieser liegt bei 0.5–1 GPa bei Temperaturen bis 673 K. Die druckinduzierte Oligomerisierung von C₆₀-Molekülen in bestimmten P-T-Bereichen wurde FTIR-spektroskopisch verfolgt.

Hochdruckchemie

C. H. Y. X. Lim, M. Nesladek,
K. P. Loh* ————— 219–223

Observing High-Pressure Chemistry in Graphene Bubbles



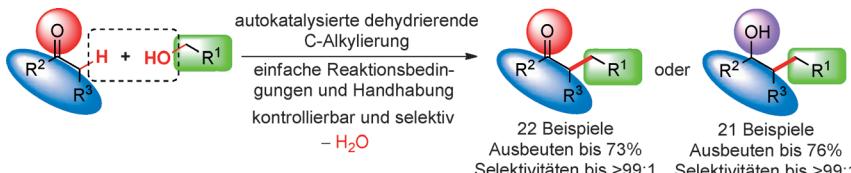
Abietinsäure wurde als Ausgangspunkt für die Synthese von 84 komplexen und vielfältigen kleinen Molekülen genutzt. Ihre Komplexität wurde über ihren Anteil an sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen und ihre Zahl an stereogenen Zentren

bestimmt, und ihre Diversität durch eine Tanimoto-Analyse bewertet. Die 84 hier erzeugten Verbindungen, sowie ähnliche Bibliotheken, sollten sich für eine Vielzahl biologischer Screenings eignen.

Molekulare Vielfalt

R. J. Rafferty, R. W. Hicklin, K. A. Maloof,
P. J. Hergenrother* ————— 224–228

Synthesis of Complex and Diverse Compounds through Ring Distortion of Abietic Acid



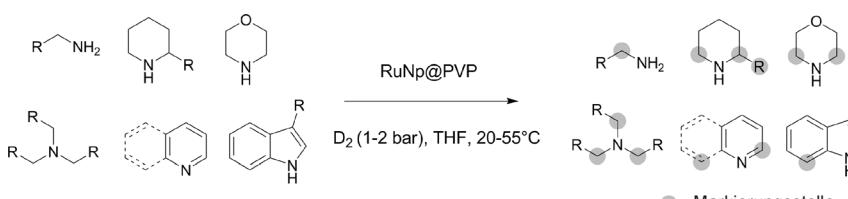
... und sonst nichts: Die Titelreaktion, ein praktisches Eintopfverfahren ohne Zusatz externer Katalysatoren, liefert im großen Maßstab alkylierte Ketone oder Alkohole als Produkte. An eine C=C-Bindungsbil-

dung zwischen in situ erzeugten Intermediaten schließt sich ein kontrollierbarer, selektiver Meerwein-Pondorf-Verley-Oppenauer-Redoxprozess an.

Synthesemethoden

Q. Xu,* J. Chen, H. Tian, X. Yuan, S. Li,
C. Zhou, J. Liu ————— 229–233

Catalyst-Free Dehydrative α -Alkylation of Ketones with Alcohols: Green and Selective Autocatalyzed Synthesis of Alcohols and Ketones



Eine regioselektive und stereospezifische Methode zur Deuterierung von Stickstoffhaltigen Verbindungen wurde auf der Grundlage einer durch Ru-Nanopartikel (RuNPs) katalysierten C-H-Aktivierung entwickelt. Dieser allgemeine und effi-

ziente Ansatz zur Deuteriummarkierung wurde auf 22 Verbindungen angewendet, darunter 8 biologisch aktive Substanzen (siehe Schema; PVP = Polyvinylpyrrolidon).

Isotopenaustausch

G. Pieters, C. Taglang, E. Bonnefille,
T. Gutmann, C. Puente, J.-C. Berthet,
C. Dugave, B. Chaudret,*
B. Rousseau* ————— 234–238

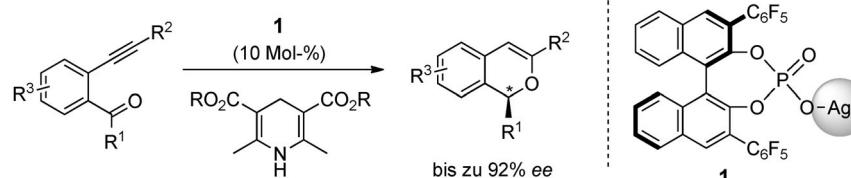
Regioselective and Stereospecific Deuteration of Bioactive Aza Compounds by the Use of Ruthenium Nanoparticles



Asymmetrische Katalyse

M. Terada,* F. Li, Y. Toda — 239–243

 Chiral Silver Phosphate Catalyzed Transformation of *ortho*-Alkynylaryl Ketones into 1*H*-Isochromene Derivatives through an Intramolecular-Cyclization/Enantioselective-Reduction Sequence



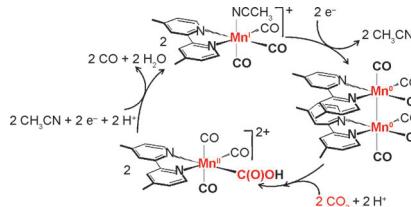
Der Anhang entscheidet: Die Titelreaktion von *ortho*-Alkynylarylketonen in der Gegenwart eines Silberkatalysators mit einem chiralen Gegenion lieferte 1*H*-Isochromenderivate in hoher Ausbeute mit guter bis hoher Enantioselektivität (siehe Schema); R¹ = Alkyl, Aryl; R² = Aryl; R³ = H, F). Eine asymmetrische Synthese des in biologisch aktiven Molekülen vorkommenden 9-Oxabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien-Gerüsts belegt den präparativen Nutzen dieser Methode.

Schema; R¹ = Alkyl, Aryl; R² = Aryl; R³ = H, F). Eine asymmetrische Synthese des in biologisch aktiven Molekülen vorkommenden 9-Oxabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien-Gerüsts belegt den präparativen Nutzen dieser Methode.

Elektrokatalyse

M. Bourrez, M. Orio,* F. Molton, H. Vezin, C. Duboc, A. Deronzier, S. Chardon-Noblat* — 244–247

 Pulsed-EPR Evidence of a Manganese(II) Hydroxycarbonyl Intermediate in the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by a Manganese Bipyridyl Derivative

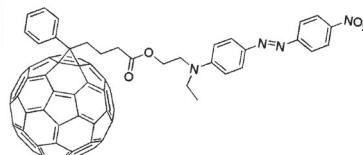
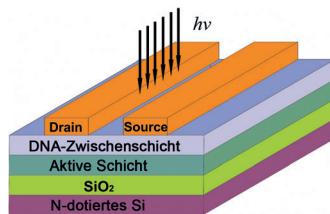


Neue Erkenntnisse über den Mechanismus der selektiven elektrokatalytischen Reduktion von CO₂ zu CO durch einen Mangan(I)-Carbonyl-Komplex wurden mittels gepulster EPR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen erhalten. Die Ergebnisse belegen die Bildung eines Metall(II)-Carbonsäure-CO₂-Adduks (siehe Bild) nach oxidativer Addition von CO₂ und H⁺ an ein Mangan(0)-Carbonyl-Dimer.

Photoresponsive Materialien

Y. Zhang, M. Wang, S. D. Collins, H. Zhou, H. Phan, C. Proctor, A. Mikhailovsky, F. Wudl, T.-Q. Nguyen* — 248–253

 Enhancement of the Photoresponse in Organic Field-Effect Transistors by Incorporating Thin DNA Layers



Eine dünne DNA-Schicht, die unterhalb der Source- und Drain-Elektroden einge-fügt ist, führt zu einer bemerkenswerten Verstärkung des Photostroms von PCBDR-basierten n-Feldeffekttransistoren (siehe Struktur im Bild) bei niedriger

Gate-Vorspannung. Der Effekt ist primär der verbesserten Excitonendissoziation zuzuschreiben, die durch den an der DNA/PCBDR-Grenzfläche gebildeten Grenzflächendipol unterstützt wird.

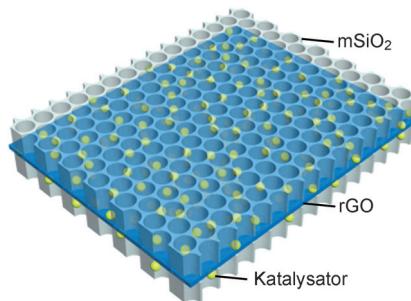


Oxidationskatalysatoren

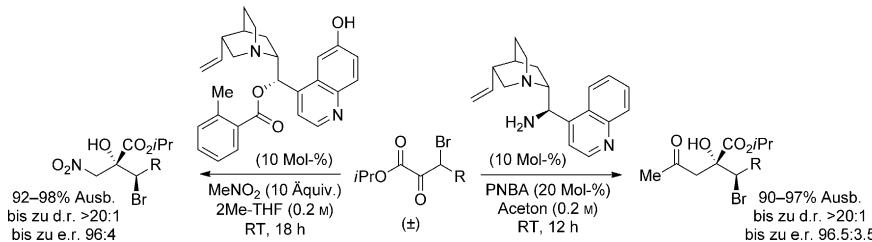
L. Shang, T. Bian, B. H. Zhang, D. H. Zhang, L.-Z. Wu, C.-H. Tung, Y. Yin,* T. R. Zhang* — 254–258

 Graphene-Supported Ultrafine Metal Nanoparticles Encapsulated by Mesoporous Silica: Robust Catalysts for Oxidation and Reduction Reactions

Aktiv und wiederverwendbar: Auf Graphen-Nanoblättern wurden kleine Metallnanopartikel synthetisiert und unter einer dünnen mesoporösen Siliciumdioxidschicht (mSiO₂) ver kapselt (siehe Schema; rGO = reduziertes Graphenoxid). Die so erhaltenen Katalysatoren sind hoch aktiv, stabil bei hohen Temperaturen und hervorragend wiederverwendbar in Gasphasen- und Lösungreaktionen.



Innentitelbild



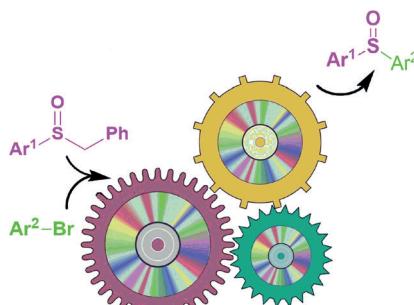
Asymmetrische Katalyse

M. T. Corbett, J. S. Johnson* — 259–263

Dynamic Kinetic Asymmetric Transformations of β -Stereogenic α -Ketoesters by Direct Aldolization

Dynamisch und effizient: Dynamische kinetische asymmetrische Transformationen von racemischen β -Brom- α -ketostern durch direkte Aldolisierung von Nitromethan und Aceton bieten Zugang zu vollständig substituierten α -Glycolsäurederivaten mit einem β -Ste-

rezentrum (siehe Schema; PNBA = *p*-Nitrobenzoësäure). Die Aldol-Addukte wurden unter milden Reaktionsbedingungen in sehr guten Ausbeuten mit hoher relativer und absoluter Stereokontrolle erhalten.

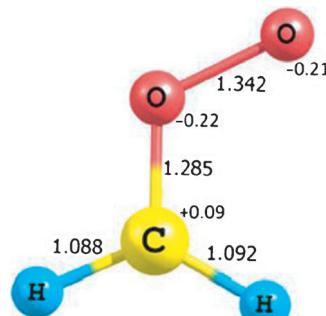


Wie ein Uhrwerk: Das Katalysatorsystem $[\text{Pd}(\text{dba})_2]/\text{NiXantPhos}$ (dba = Dibenzylidenaceton) vermittelt eine Sequenz aus Sulfoxid- α -Arylierung, C-S-Bindungsspaltung und C-S-Verknüpfung, die letztlich Diarylsulfoxide liefert (siehe Bild). Arylbenzylsulfoxide und Alkylbenzylsulfoxide konnten mit verschiedenen (Hetero)Arylbromiden umgesetzt werden.

Homogene Katalyse

T. Jia, A. Bellomo, S. Montel, M. Zhang, K. EL Bain, B. Zheng, P. J. Walsh* — 264–268

Diaryl Sulfoxides from Aryl Benzyl Sulfoxides: A Single Palladium-Catalyzed Triple Relay Process

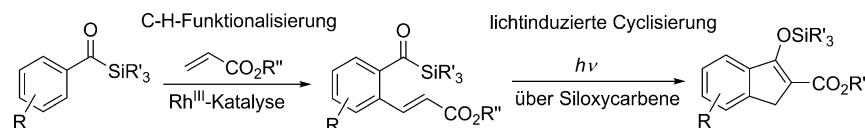


Im Inneren der Wellenfunktion: Die Dynamik von Isomerisierung und Zerfall des einfachsten Criegee-Intermediats, CH_2OO , wurde in klassischen Trajektoriensimulationen mit dem Ab-initio-MR-T2-Multireferenzpotential studiert (siehe Bild; angegeben sind Bindungslängen in Å und Partialalladungen). Die Beiträge der verschiedenen Konfigurationen zu der gesamten elektronischen Wellenfunktion variieren im Verlauf der Trajektorien erheblich.

Moleküldynamiksimulationen

J. Kalinowski,* M. Räsänen, P. Heinonen, I. Kilpeläinen, R. B. Gerber — 269–272

Isomerization and Decomposition of a Criegee Intermediate in the Ozonolysis of Alkenes: Dynamics Using a Multireference Potential



Licht cyclisiert: Eine Rhodium(III)-katalysierte Olefinierung führt über eine C-H-Funktionalisierung in hohen Ausbeuten zu *ortho*-olefinierten Aroylsilanen, deren lichtinduzierte Cyclisierung Indanon-Silyl-

ether in ausgezeichneten Ausbeuten ergibt (NMR-spektroskopisch bestimmt). Was den Mechanismus betrifft, verläuft die Cyclisierung über Siloxycarbene-Intermediate.

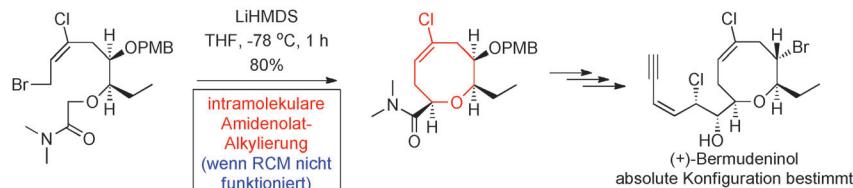
Photochemie

P. Becker, D. L. Priebbenow, R. Pirweddjan, C. Bolm* — 273–275

Acylsilanes in Rhodium(III)-Catalyzed Directed Aromatic C–H Alkenylations and Siloxycarbene Reactions with C–C Double Bonds

Naturstoffsynthese

G. Kim, T. Sohn, D. Kim,*
R. S. Paton ————— 276–280



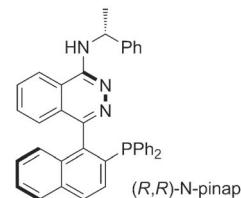
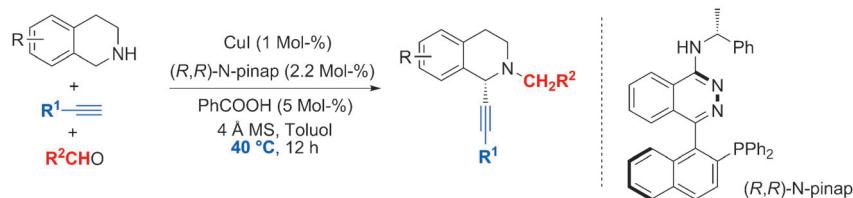
Asymmetrische Total Synthesis of (+)-Bermudeninol, a C₁₅ Laurencia Metabolite with a Vinyl Chloride Containing Oxocene Skeleton, through Intramolecular Amide Enolate Alkylation

Bermuda-Oktagon: Eine substratgesteuerte asymmetrische Totalsynthese der Titelverbindung wurde entwickelt. Der Oxocenkern (in Rot), der eine Vinylchlorideinheit enthält, wurde mithilfe einer effizienten und hoch stereoselektiven

intramolekularen Amidenolat-Alkylierung (IAEA) erhalten. Diese Arbeit belegt den Nutzen der IAEA-Methode als gute Alternative in den Fällen, in denen die Ringschlussmetathese (RCM) ineffizient ist.

Asymmetrische Katalyse

W. Lin, T. Cao, W. Fan, Y. Han, J. Kuang, H. Luo, B. Miao, X. Tang, Q. Yu, W. Yuan, J. Zhang, C. Zhu, S. Ma* ————— 281–285



Enantioselective Double Manipulation of Tetrahydroisoquinolines with Terminal Alkynes and Aldehydes under Copper(I) Catalysis

Zwei Gruppen zum Preis von einer: Eine milde Kupfer-katalysierte α -Alkylierung von unsubstituierten Tetrahydroisoquinolinen mit Aldehyden und terminalen Alkinen liefert hoch chemo- und enantioselektiv die Kernstruktur einer großen Klasse

von Alkaloiden (siehe Schema). Die Reaktion benötigt nur geringe Katalysatormengen und bietet Zugang zu vielfältigen Alkaloidvorstufen mit N-Benzylgruppe und C-C-Dreifachbindung.

Aminokatalyse

B. List,* I. Čorić, O. O. Grygorenko, P. S. J. Kaib, I. Komarov, A. Lee, M. Leutzsch, S. Chandra Pan, A. V. Tymtsunik, M. van Gemmeren ————— 286–289



Die katalytische asymmetrische α -Benzylierung von Aldehyden

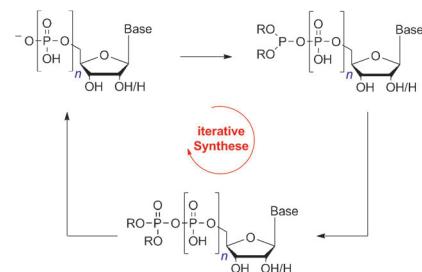
Ein sterisch anspruchsvolles Prolinderivat vermittelt die erste aminokatalytische α -Alkylierung von α -verzweigten Aldehyden mit Benzylbromiden als Alkylierungsmittel. Racemische α -verzweigte Aldehyde

reagierten mit Alkylierungsmitteln in einem DYKAT-Prozess mit guten Ausbeuten und hohen Enantioselektivitäten zu den entsprechenden α -alkylierten Aldehyden mit quartären Stereozentren.

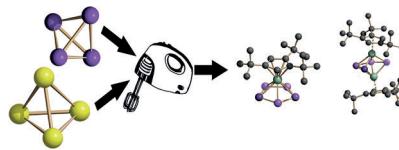
Nukleotidsynthese

G. S. Cremosnik, A. Hofer, H. J. Jessen* ————— 290–294

Omne trium perfectum: Nukleosidtriphosphate können durch einen iterativen Ansatz aus Kupplung, Oxidation und Entschützung synthetisiert werden, der auf Phosphoramidit-Chemie basiert. Die Reaktion läuft unter Standardbedingungen ohne Trocknen der Lösungsmittel oder Reagentien ab. Der Vorgang ist praktisch, schnell und funktioniert mit allen kanonischen Nukleosiden. Eine Erweiterung dieses Ansatzes ist die iterative Nucleotidoligophosphat-Synthese auf fester Phase.



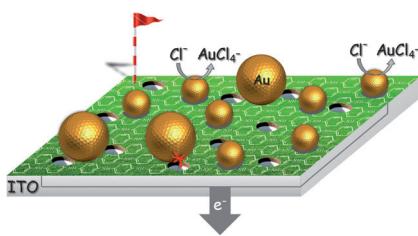
Vermischtes: Die Reaktion des P₄-Butterfly-Komplexes mit gelbem Arsen führt zu den größten bisher synthetisierten gemischten P_nAs_m-Ligandkomplexen. Massenspektrometrie, NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse liefern klare Belege bezüglich der Besetzung der E-Positionen innerhalb der *cyclo-E₅*- und E₄-Einheiten der Produkte. Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen stimmen mit den experimentellen Befunden überein.



Gemischte Elementliganden

C. Schwarzmaier, M. Bodensteiner,
A. Y. Timoshkin, M. Scheer* — 295–299

Der Zugang zu gemischten P_nAs_m-Ligandkomplexen



Passende Leerstellen im Angebot: Goldnanopartikel, die zusammen mit Monolagen aus Polyanilin auf eine leitfähige Unterlage übertragen wurden, hinterlassen nach ihrer Elektrooxidation Kavitäten einheitlicher Größe im Polymerfilm. Diese Kavitäten zeigen Größenausschluss-eigenschaften und können als analytisches Hilfsmittel für die Erkennung von Nanopartikeln Anwendung finden.

Detektion von Nanopartikeln

S. Kraus-Ophir, J. Witt, G. Wittstock,
D. Mandler* — 300–304

Nanopartikular geprägte Polymere für die größenselektive Erkennung von Nanopartikeln



DOI: 10.1002/ange.201310661

Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Fast so viele Aufsätze wie Zuschriften – 7 bzw. 8 – enthält das erste Heft des Jahres 1964. Thematisch reicht die Bandbreite der Aufsätze von der Chemie des Technetiums über Lysozym bis zur Theorie der Glaselektrode, und gleich zwei behandeln Cyclooctatetraen: Während sich der erste von beiden jedoch unter der Überschrift „Koordinationschemie und Katalyse“ mit der Cyclooctatetraensynthese nach Reppe

beschäftigt, berichtet Huisgen im zweiten über die Valenztautomerie der Verbindung.

In den *Versammlungsberichten* werden eine Tagung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und das 6. Europäische Peptidsymposium abgedeckt, doch auch Konferenzen wie die Physikertagung und sogar die Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher

Metallhütten- und Bergleute e. V. Immerhin ist hier einiges über Zinkstaubanalyse und dauerstandfeste Zinklegierungen zu erfahren, die Berichte sind also nicht so chemiefremd, wie es auf den ersten Blick erscheinen mag.

Lesen Sie mehr in Heft 21/1964

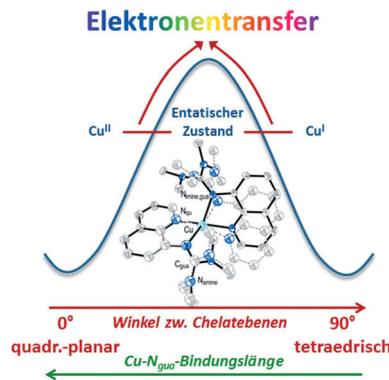
Elektronentransfer

A. Hoffmann, S. Binder, A. Jesser,
R. Haase, U. Flörke, M. Gnida,
M. Salomone Stagni, W. Meyer-Klaucke,
B. Lebsanft, L. E. Grünig, S. Schneider,
M. Hashemi, A. Goos, A. Wetzel,
M. Rübhausen,
S. Herres-Pawlits* ————— 305–310



Den entatischen Zustand im Griff – ein
Duo von Kupfer-Komplexen

Zwei Arten von Guanidin-Chinolin-Kupferkomplexen wurden mit spektroskopischen Methoden und DFT-Rechnungen untersucht. Unabhängig vom Oxidationszustand weisen beide Strukturen sowohl im Festkörper als auch in Lösung nahezu die gleiche Struktur auf und können durch einen reversiblen Elektronentransfer bei 0.33 V ineinander überführt werden. Eine resonante Anregung der beiden Kupferkomplexe ermöglicht die Untersuchung des Übergangszustands des Elektronentransfers über die Schwingungsmoden.



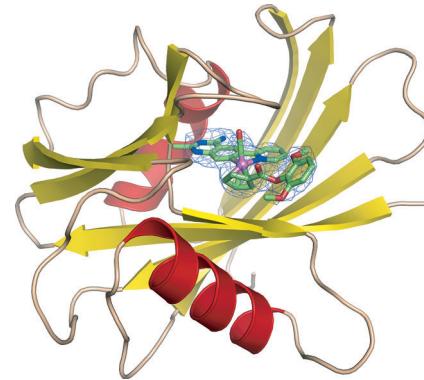
Metallhaltige Wirkstoffe

M. Streib, K. Kräling, K. Richter, X. Xie,
H. Steuber,* E. Meggers* ————— 311–315



Ein metallorganischer Inhibitor des
humanen Reparaturenzyms 7,8-Dihydro-8-
oxoguanosin-Triphosphatase

Kein gewöhnlicher Inhibitor: Ein Rutheniumkomplex inhibiert im niedrigen nanomolaren Bereich selektiv ein Reparaturenzym, das oxidierte Purinnukleosid-triphosphate hydrolysiert, und skizziert eine Anleitung für die Entdeckung und Entwicklung metallorganischer Inhibitoren weiterer Purinnukleotid-bindender Proteine unter Verwendung von metallkoordinierten Adenin- und Chinazolinderivaten mit maßgeschneiderten Ligandenphärenen.

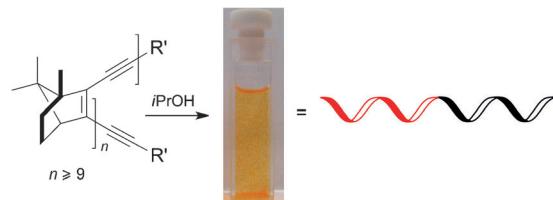


Oligodiacetylene

E. T. Chernick, G. Börzsönyi, C. Steiner,
M. Ammon, D. Gessner, S. Frühbeißer,
F. Gröhn, S. Maier,
R. R. Tykwiński* ————— 316–320

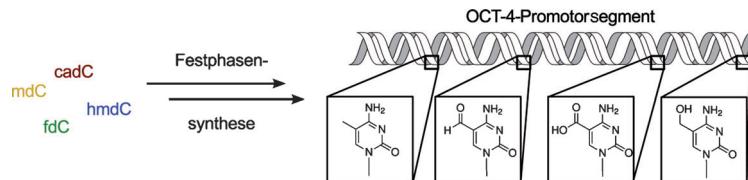


Optisch reine, monodisperse *cis*-
Oligodiacetylene: Chiralitätsverstärkung
durch Aggregation



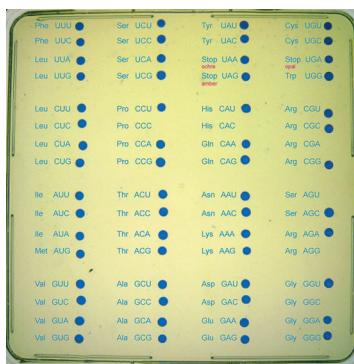
Lösungsmittelleffekte: Die Synthese und Charakterisierung von optisch reinen, monodispersen *cis*-ODAs basierend auf D-Campher-Bausteinen wird beschrieben. Die Reihe der Oligomere wurde bis zur Länge des Tridecamers synthetisiert, welches zugleich das längste bisher bekannte

cis-ODA darstellt. Mit optischer Spektroskopie und STM/AFM-Messungen wurde nachgewiesen, dass die Oligomere in THF gelöst eine lineare planare Konformation annehmen. Umgekehrt bilden die ODAs in *i*PrOH chirale Aggregate, sobald $n \geq 9$.



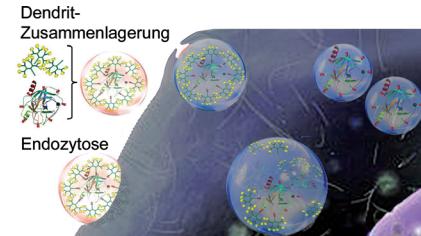
Biologisch relevante Promotorsegmente
mit allen vier epigenetischen Nukleosiden sind nun durch Festphasensynthese zugänglich. Mit dem hier vorgestellten fdC-Phosphoramidit werden keine Nebenreaktionen an 5-Formylcytosin beobachtet.

Zusätzlich vermeiden milde Entschüttungsbedingungen Oxidationen oder Reduktionen, was mit einer detaillierten massenspektrometrischen Analyse nachgewiesen werden konnte.



Molekulargenetische Modifikationen am bakteriellen Selenocystein(Sec)-Translationsapparat ermöglichen die Umkodierung zahlreicher Sense-Codons zu Selenocystein. Dies wird anhand zweier Reporterenzyme beschrieben: *Escherichia coli*-Formiatdehydrogenase (FDH_H) und humane Thioredoxinreduktase. Abgebildet ist der gesamte genetische Code, repräsentiert als Codon an Position 140 der FDH_H. Violette Kolonien zeigen Enzymaktivität und damit Sec-Einbau an.

Tarnkleid für aggressive Enzyme: Durch die pH-schaltbare Selbstorganisation einer dendritischen Hülle konnten sowohl die Aktivität von Enzymen gesteuert als auch die Zellaufnahme und Freisetzung des aktiven Proteins in lebenden Zellen induziert werden. Die hier dargestellten definierten Hybrid-Protein-Zymogene eröffnen neue Wege zu intelligenten Proteintherapeutika.



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.



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



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

Epigenetik

A. S. Schröder, J. Steinbacher,
B. Steigenberger, F. A. Gnerlich,
S. Schiesser, T. Pfaffeneder,
T. Carell* [321–324](#)

Synthese eines DNA-Promotorsegments mit allen vier epigenetischen Nukleosiden: 5-Methyl-, 5-Hydroxymethyl-, 5-Formyl- und 5-Carboxy-2'-Desoxycytidin

Genetische Konstruktion von RNA

M. J. Bröcker, J. M. L. Ho, G. M. Church,
D. Söll,* P. O'Donoghue* [325–330](#)

Umkodierung des genetischen Codes mit Selenocystein

Titelbild



Supramolekulare Enzymhybride

D. Y. W. Ng, M. Arzt, Y. Wu, S. L. Kuan,
M. Lamla, T. Weil* [331–335](#)

Hybrid-Protein-Zymogene durch Selbstorganisation dendritischer Schutzgruppen

Innen-Rücktitelbild



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

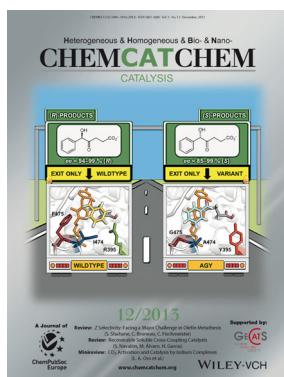


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

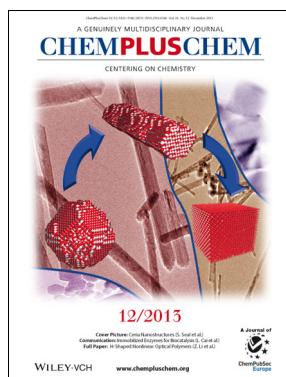
Weitere Informationen zu:



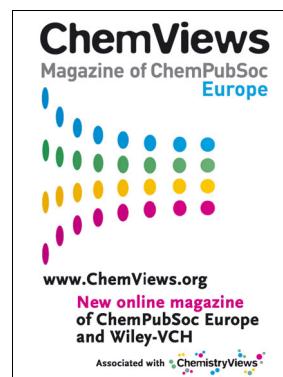
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.ChemViews.org

REPRINTS & POSTERS

To do
Order Now!
E-MAIL:
CHEM-REPRINTS@WILEY.COM

WILEY-VCH

- Reprints of your article
- High resolution PDF
- Personalized reprints and PDF
- Posters – available of all the published covers in A1 or A2