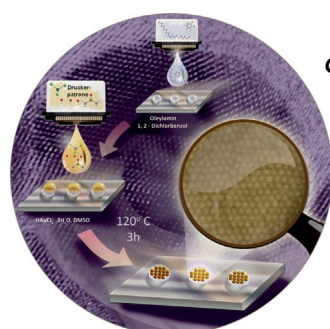
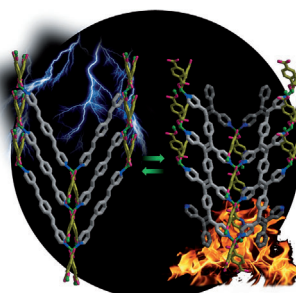


... mit einer neuen Variante der Biokatalyse an der Phasengrenze wird von S. Minko, A. Voronov et al. in der Zuschrift auf S. 493 ff. vorgestellt. Die Enzymogelpartikel vereinen die Enzymkatalyse im Partikel mit der reizausgelösten extrakapsulären Biokatalyse – der biokatalytischen Umwandlung von Substraten, die mit dem Enzymogel in Kontakt stehen, wenn das Enzym das Substrat einhüllt – und der reizausgelösten Wiederaufnahme der freigesetzten Enzyme zur Wiederverwertung (Titelbild: Ella Marushchenko).

Polymere Metall-organische Gerüste

In der Zuschrift auf S. 424 ff. berichten S. S. Lee, M. J. Zaworotko, J. J. Vittal et al. über die Einkristall-Einkristall-Umwandlung eines Zn^{II} -Koordinationspolymers. Die Umwandlung ist photochemisch und thermisch reversibel.

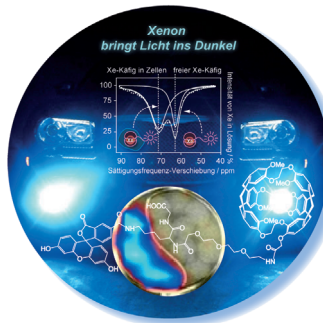


Goldnanopartikel

In der Zuschrift auf S. 430 ff. beschreiben G. E. Jabbour et al. die In-situ-Synthese von Goldnanopartikeln direkt über einer Substratoberfläche durch Tintenstrahldrucken und anschließendes Erhitzen auf 120°C.

Bildgebungsagentien

In der Zuschrift auf S. 503 ff. gelingt L. Schröder et al. die empfindliche kernspintomographische Zellverfolgung mit schaltbarem Kontrast durch den Einsatz von Cryptophanen als Xenon-Wirtverbindungen.



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 Kontinentaleuropa. 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.

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



Stöbern und lesen Sie in der Angewandten mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad

- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

360–363



„In einer freien Stunde spiele ich Saxophon.
Mein Lieblingsspruch ist: Hmm, haben Sie schon versucht,
HMPA oder AIBN zuzugeben? ...“
Dies und mehr von und über Adriaan J. Minnaard
finden Sie auf Seite 366.

Autoren-Profil

Adriaan J. Minnaard _____ 364



T. Aida



J. Caro



M. Tsapatsis

Nachrichten

Van't-Hoff-Vorlesung:
T. Aida _____ 365

Breck-Preis:
J. Caro und M. Tsapatsis _____ 365

Bücher

Handbook of Polymer Synthesis,
Characterization and Processing

Enrique Saldívar-Guerra, Eduardo
Vivaldo-Lima

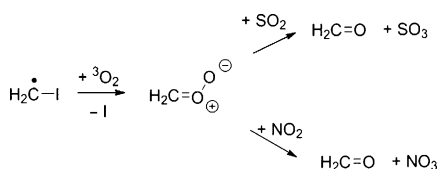
rezensiert von A. Schmidt _____ 366

Highlights

Criegee-Intermediat

W. Sander* ————— 370–372

Carbonyloxide – Shootingstars in der Troposphärenchemie



Sind die X-Akten bald geschlossen?

Formaldehyd-Oxid, das „Criegee-Intermediat“, wurde spektroskopisch in der Gasphase beobachtet. Feldmessungen liefern Hinweise, dass das Criegee-Intermediat als so genannter „X-Faktor“ eine entscheidende Rolle bei der troposphärischen Oxidation spielt (siehe Schema).

Weißlichtemitter

V. K. Praveen, C. Ranjith,
N. Armaroli* ————— 373–376

Weißlichtemittierende supramolekulare Gele

Es werde Licht, und es sei weiß: Neueste Entwicklungen bei der Anwendung von Chromophor-basierten Gelmatrizen für die Anordnung weißlichtemittierender Materialien werden vorgestellt. Der Hauptvorteil dieses Ansatzes ist die einfache, gezielte Unterbringung von lumineszierenden Komponenten im Gel, wodurch sich der Transfer von Anregungsenergien zwischen den Komponenten und dadurch die gewünschte Emissionsfarbe leicht regulieren lassen.



Essays

Bindungsmodelle

D. Himmel, I. Krossing,*
A. Schnepf ————— 378–382

Dative Bindungen bei Hauptgruppenelementverbindungen: ein Plädoyer für weniger Pfeile

Eine riskante Mode? Die Beschreibung der elektronischen Struktur von Hauptgruppenelementverbindungen mithilfe dativer Bindungen ist in den letzten Jahren in Mode gekommen. Wo aber sind die Grenzen? Wann ist eine Beschreibung als dative Bindung sinnvoll und wann führt uns dieser Blickwinkel nur in die Irre? Dieser Essay befasst sich mit diesen Fragen anhand aktueller Beispiele.

D:→ A dativ

oder

$^{\oplus}\text{D}-\text{A}^{\ominus}$ zwitterionisch?

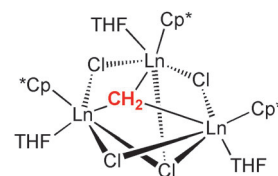
Kurzaufsätze

Carbenchemie

J. Kratsch, P. W. Roesky* — 384–391

Methylenkomplexe der Seltenerdmetalle

Übergangsmetallcarbene sind bereits seit 50 Jahren bekannt und haben eine breite Anwendung als Reagentien und Katalysatoren in der organischen Synthese gefunden. Die Carbenchemie der Seltenerdmetalle ist dagegen noch recht wenig untersucht und erst in den letzten Jahren in den Fokus der Forschung gerückt. Vor allem Seltenerdmetallalkylenverbindungen, insbesondere Methylenkomplexe, sind eine aufstrebende Verbindungsklasse.

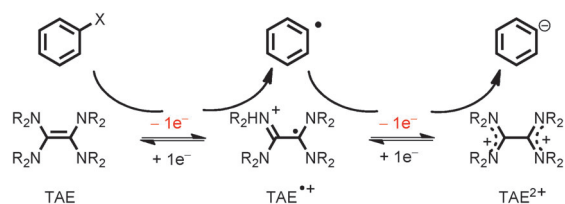


Aufsätze

Elektronentransfer

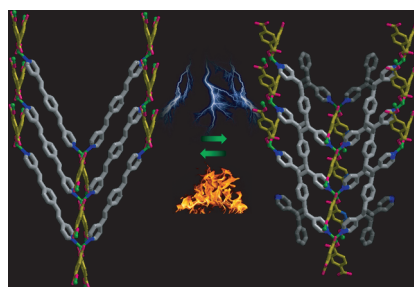
J. Broggi,* T. Terme,*
P. Vanelle* 392–423

Organische Elektronendonoren als leistungsfähige Ein-Elektronen-Reduktionsmittel in der organischen Synthese



Viele Wege führen zu Radikalen, unter anderem die Ein-Elektronen-Reduktion, bei der schrittweise ein oder zwei Elektronen von einem Donor auf ein organisches Substrat übertragen werden. Neben

den metallischen Reagentien haben sich neutrale organische Reduktionsmittel (siehe Schema) als eine attraktive neue Quelle für reduzierende Elektronen herausgebildet.



Eine Verkettung von Liganden: Eine 3D-Struktur aus einem Zn^{II}-Koordinationspolymer und einem organischen Polymer mit Cyclobutanringen als Ligand wurde über eine photochemische Dimerisierung erhalten. Einkristalline Metallkomplexe des organischen Polymerliganden waren bislang unbekannt. Das organische Polymer lässt sich durch Öffnen der Cyclobutanringe in einer Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlung depolymerisieren.

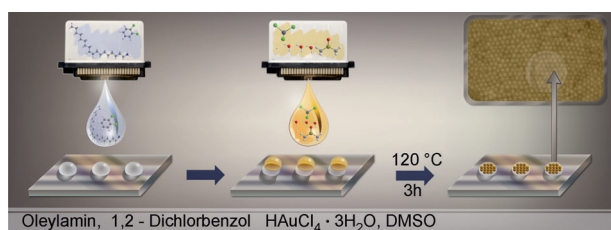
Zuschriften

Polymere Metall-organische Gerüste

I.-H. Park, A. Chanthapally, Z. Zhang,
S. S. Lee,* M. J. Zaworotko,*
J. J. Vittal* 424–429

Metal–Organic Organopolymeric Hybrid Framework by Reversible [2+2] Cycloaddition Reaction

Frontispiz



Kostengünstige Herstellungsverfahren für Nanopartikel sind entscheidend für ihren Einsatz in vielen Anwendungen. Mithilfe des reaktiven Tintenstrahldrucks mit einer gut gewählten Kombination aus Vorstufe

und Lösungsmittel gelang die Synthese relativ einheitlicher Anordnungen von kristallinen Goldnanopartikeln mit Durchmessern von nur (8 ± 2) nm auf einer Oberfläche.

Nanofabrikation

M. Abulikemu, E. H. Da'as, H. Haverinen,
D. Cha, M. A. Malik,
G. E. Jabbour* 430–433

In Situ Synthesis of Self-Assembled Gold Nanoparticles on Glass or Silicon Substrates through Reactive Inkjet Printing

Innen-Rücktitelbild

Blättern,
wischen,
scrollen,
wissen!

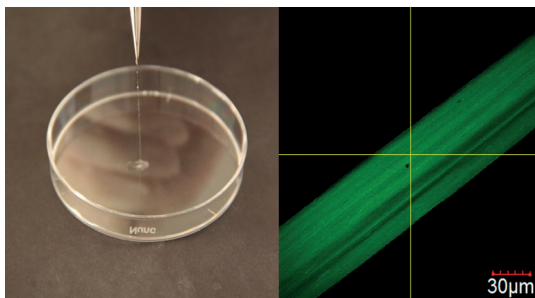


www.angewandte.org



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER





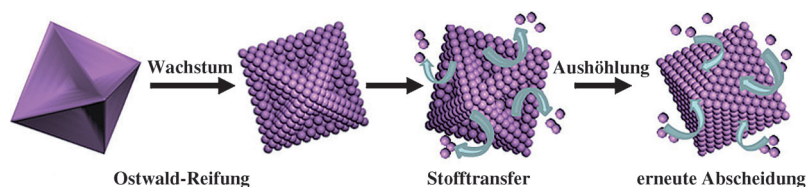
Künstliche Spinnenseide: Kationische konjugierte Polymere (CCPs) wurden verwendet, um aus DNA und Histon-Proteinen fluoreszierende Mikrofasern (siehe

Bild) herzustellen. Die Farbe der Fasern konnte eingestellt werden, indem das molekulare Verhältnis der drei verschiedenen CCPs verändert wurde.

Selbstorganisierte Fasern

F. Wang, Z. Liu, B. Wang, L. Feng, L. Liu,*
F. Lv, Y. Wang,* S. Wang* — 434–438

Multi-Colored Fibers by Self-Assembly of DNA, Histone Proteins, and Cationic Conjugated Polymers



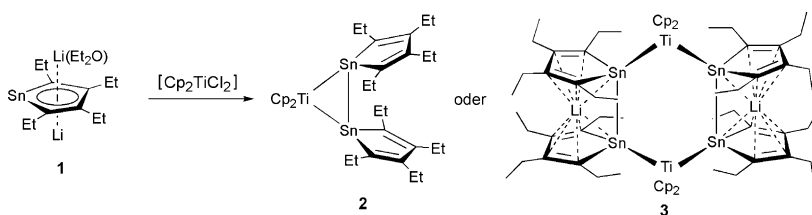
Anorganisch-organische Hybride: Eine Reihe definierter Metall-organischer Gerüste und hohler Fe^{III} -ICP-Nanokäfige (siehe Bild; ICP = infinites Koordinationspolymer) wurde durch Solvother-

malsynthese hergestellt. Ein durch die Oberflächenenergie gesteuerter Mechanismus könnte für die Bildung dieser hohlen Nanokäfige verantwortlich sein.

Hohle Nanostrukturen

Z. C. Zhang, Y. F. Chen, X. B. Xu,
J. C. Zhang, G. L. Xiang, W. He,
X. Wang* — 439–443

Well-Defined Metal–Organic Framework Hollow Nanocages



Viele Gesichter: Je nach Stöchiometrie führt die Reaktion von Dilithiostannol **1** mit $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ entweder zu dem TiSn_2 -Dreiring-Komplex **2** oder zu dem Ti_2Sn_4 -Sechsring-Komplex **3**. Der neuartige Distannen-Komplex **2** kann als Bis-

(stannylen)-Komplex, als $\text{Sn-Sn-}\sigma$ -Komplex und als eine neuartige Resonanzstruktur mit Delokalisierung des σ -Orbitals über den TiSn_2 -Dreiring betrachtet werden.

Distannen-Komplex

T. Kuwabara, J. D. Guo, S. Nagase,
M. Saito* — 444–448

Diversity of the Structures in a Distannene Complex and its Reduction to Generate a Six-Membered Ti_2Sn_4 Ring Complex

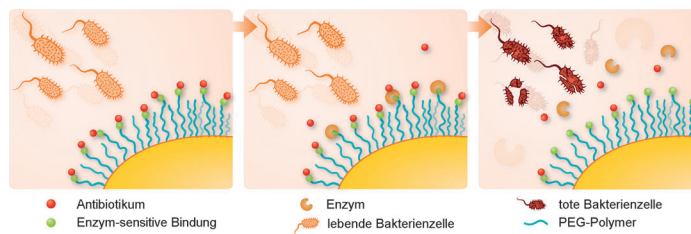


Antimikrobielle Oberflächen

V. V. Kornatnyy, W.-C. Chiang,
T. Tolker-Nielsen, M. Givskov,
T. E. Nielsen* — 449–451



Bacteria-Triggered Release of
Antimicrobial Agents



Bakterien-responsive Materialien: Ein neuer Ansatz zum Aufbau von antimikrobiellen polymeren Materialien wird vorgestellt. Optimierte Festphasensyntheseprotokolle bieten einen Zugang zu Wirkstoffhybriden mit Lipase-labilen chemi-

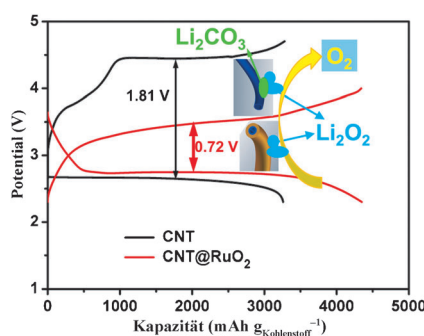
schen Bindungen. Die Spaltung dieser labilen Bindung durch eine genetisch verwandte bakterielle Lipase leitet die Freisetzung von antimikrobiellen Verbindungen ein (siehe Bild).

Lithium-Luft-Batterien

Z. L. Jian, P. Liu, F. J. Li, P. He, X. W. Guo,
M. W. Chen, H. S. Zhou* — 452–456



Core-Shell-Structured CNT@RuO₂
Composite as a High-Performance
Cathode Catalyst for Rechargeable
Li–O₂ Batteries



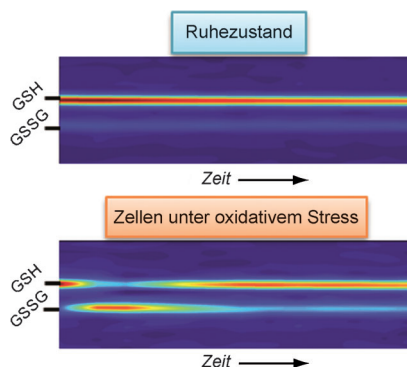
Schutzmaßnahme: CNT@RuO₂ mit Kern-Schale-Struktur, ein guter Katalysator für Sauerstoffreduktion und Sauerstoffentwicklung, wurde zum Aufbau einer Li–O₂-Batterie mit niedrigem Überpotential (0.72 V) und hoher Gesamteffizienz (79%) verwendet. Die RuO₂-Schicht verhindert den direkten Kontakt von Li₂O₂ mit der Kohlenstoffnanoröhre (CNT) und somit die schädliche Bildung von Li₂CO₃ (siehe Bild).

Zelluläre Redoxchemie

S. Y. Rhieu,* A. A. Urbas, D. W. Bearden,
J. P. Marino, K. A. Lipa,
V. Reipa* — 457–460



Probing the Intracellular Glutathione
Redox Potential by In-Cell NMR
Spectroscopy



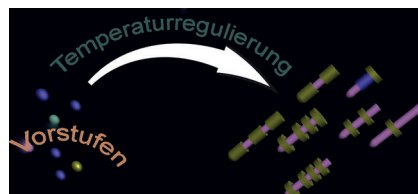
Innewohnendes Potential: Für die nicht-invasive Echtzeitanalyse von zellulären Redoxprozessen mangelte es bislang an geeigneten Messtechniken. Eine NMR-Methode für die Messung des intrazellulären Redoxpotentials von Glutathion wurde entwickelt, die auf der direkten und quantitativen Messung von isotoopenmarkiertem, exogen in lebende Hefe eingeführtem Glutathion beruht (siehe Bild; GSH und GSSG: reduzierte bzw. oxidierte Form von Glutathion).

Kolloidwachstum

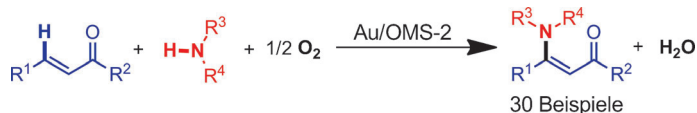
P. Datskos, J. Sharma* — 461–464



Synthesis of Segmented Silica Rods by
Regulation of the Growth Temperature



Die Kontrolle des lokalen Durchmessers von segmentierten Silicatstäbchen gelang durch Regulierung der Reaktionstemperatur während des Wachstums. Somit konnten segmentierte Silicatstäbchen mit kontrollierter lokaler Dicke (wie dick-dünn-dick, dünn-dick-dünn oder dünn-dick-dicker) aufgebaut werden.



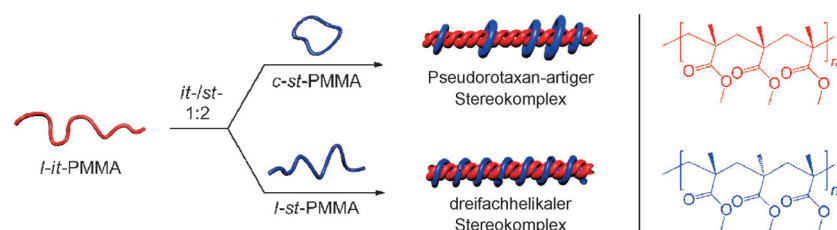
Goldene Siebe: In Gegenwart von Goldnanopartikeln auf dem oktaedrischen Manganoxid-basierten Molekularsieb OMS-2 (Au/OMS-2) ergibt die dehydrierende Aminierung von α,β -ungesättigten

Aldehyden die entsprechenden Enamine in 50–97% Ausbeute. Die Katalyse ist rein heterogen, und der Katalysator Au/OMS-2 konnte wiederverwendet werden.

Heterogene Goldkatalyse

X. Jin, K. Yamaguchi,
N. Mizuno* _____ **465–468**

Gold-Catalyzed Heterogeneous Aerobic Dehydrogenative Amination of α,β -Unsaturated Aldehydes to Enaminals



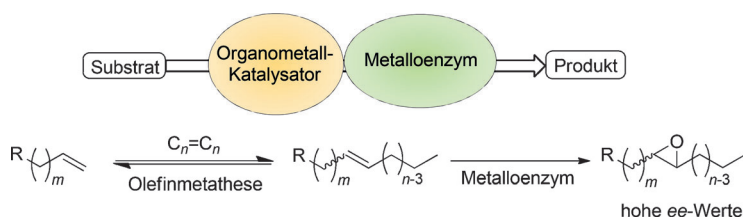
Kontrollhierarchie: Ein cyclisches syndio-taktisches Poly(methylmethacrylat) (*c-st*-PMMA, blau im Bild) wurde mit gleichzeitiger Kontrolle des Molekulargewichts, der Taktizität und der Topologie synthetisiert. Dank der feinen Mikro-

strukturkontrolle kann *c-st*-PMMA mit komplementärem linearem isotaktischem *l-it*-PMMA (rot) einen neuartigen supra-molekularen dreifachhelikalen Stereokomplex bilden.

Stereokomplexe

J. M. Ren, K. Satoh, T. K. Goh,
A. Blencowe, K. Nagai, K. Ishitake,
A. J. Christofferson, G. Yiapanis,
I. Yarovsky, M. Kamigaito,*
G. G. Qiao* _____ **469–474**

Stereospecific Cyclic Poly(methyl methacrylate) and Its Topology-Guided Hierarchically Controlled Supramolecular Assemblies



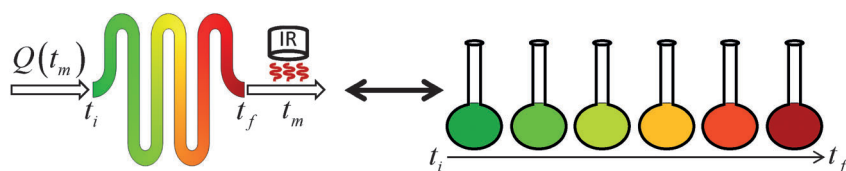
Teamarbeit: Ein Organometallkatalysator und ein Metalloenzym reagieren kooperativ und ermöglichen so die hoch substratspezifische und regioselektive Synthese von Epoxiden über ein dynamisches

Alkengleichgewicht. Die Ausführung als Eintopfprozess liefert höhere Produktausbeuten als eine sequenzielle Reaktionsabfolge.

Enzymkatalyse

C. A. Denard, H. Huang, M. J. Bartlett,
L. Lu, Y. Tan, H. Zhao,*
J. F. Hartwig* **475–479**

Cooperative Tandem Catalysis by an Organometallic Complex and a Metalloenzyme



Mit dem Strom: Unter kontinuierlicher Regulierung der Durchflussgeschwindigkeit und Temperatur wurden in einem Strömungsreaktor mit Inline-IR-Spektroskopie Zeitreihendaten wie in einem klassischen Batch-Reaktor gemessen. Diese

Messtechnik ist deutlich schneller, verbraucht weniger Startmaterial als einzelne Strömungsexperimente und ermöglicht somit die schnelle Gewinnung kinetischer Daten.

Reaktionskinetik

J. S. Moore, K. F. Jensen* — 480–483

„Batch“ Kinetics in Flow: Online IR Analysis and Continuous Control

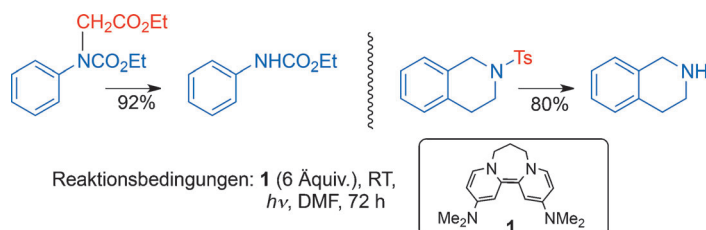
Radikationen



S. O'Sullivan, E. Doni, T. Tuttle,*
J. A. Murphy* 484–488



Metal-Free Reductive Cleavage of C–N
and S–N Bonds by Photoactivated
Electron Transfer from a Neutral Organic
Donor



Ein radikaler Bruch: Ein Elektronentransfer
von dem photochemisch aktivierten
neutralen Elektronendonator **1** überführt
eine Reihe von stickstoffhaltigen Spezies
in hohen Ausbeuten in S–N- und C–N-

Spaltungsprodukte. Die Reaktionen
laufen bei Raumtemperatur unter milden
Bedingungen in Abwesenheit von Metall-
reagentien ab. DMF = *N,N*-Dimethyl-
formamid, Ts = 4-Toluolsulfonyl.

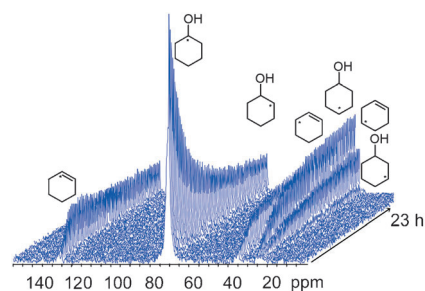
Heterogene Katalyse

A. Vjunov, M. Y. Hu, J. Feng,
D. M. Camaioni, D. Mei, J. Z. Hu, C. Zhao,
J. A. Lercher* 489–492



Following Solid-Acid-Catalyzed Reactions
by MAS NMR Spectroscopy in Liquid
Phase—Zeolite-Catalyzed Conversion of
Cyclohexanol in Water

Heiße Analyse: Die katalytische Umset-
zung von Cyclohexanol mit dem Zeolith
HBEA in heißem flüssigem Wasser führt
zu Dehydratations- und Alkylierungspro-
dukten. Mithilfe eines Mikroautoklaven,
der für die Aufnahme von NMR-Spektren
mit Probenrotation um den magischen
Winkel (magic angle spinning = MAS)
geeignet ist, wurden Kenntnisse über den
mechanistischen Verlauf der Reaktion
unter den gewählten experimentellen
Bedingungen gewonnen.

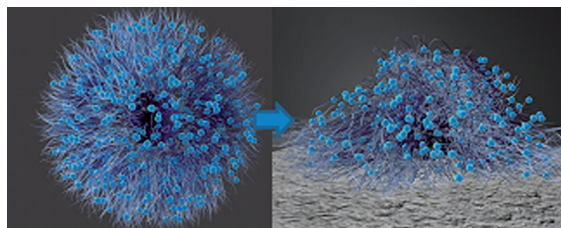


Biokatalyse

O. Kudina, A. Zakharchenko,
O. Trotsenko, A. Tokarev, L. Ionov,
G. Stoychev, N. Puretskiy, S. W. Pryor,
A. Voronov,* S. Minko* 493–497



Highly Efficient Phase Boundary
Biocatalysis with Enzymogel
Nanoparticles



Mobile Enzyme: Ein Enzymogel, in dem
ein Enzym in ein Polymerbürsten tragen-
des Kern-Schale-Nanopartikel eingebaut
wurde, zeigt eine neue Art der Biokatalyse
an der Phasengrenze, bei der das unlös-
liche Substrat gebunden und eingehüllt

wird (siehe Bild). Die bürstenartige
Architektur begünstigt die Wechselwir-
kungen zwischen den Grenzflächen, wenn
das Enzymogel über dem Substrat verteilt
ist, und liefert eine ausgedehnte Reak-
tionsfläche.

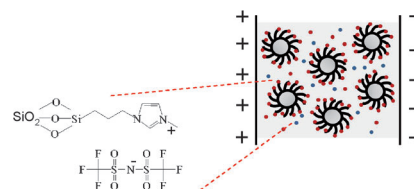
Elektrochemie

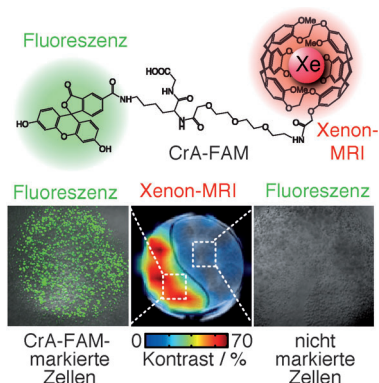
Y. Lu, K. Korf, Y. Kambe, Z. Tu,
L. A. Archer* 498–502



Ionic-Liquid–Nanoparticle Hybrid
Electrolytes: Applications in Lithium
Metal Batteries

Hybridelektrolyte, die durch Verankerung
von ionischen Flüssigkeiten an Nanopar-
tikel erhalten wurden (siehe Bild), über-
treffen nicht-verankerte ionische Flüssig-
keiten bezüglich ihrer elektrochemischen
Stabilität und bei Anwendungen in der
Li/Li₄Ti₅O₁₂-Zelle. Mit Lithium-Metall als
Anode kann die Bildung von Dendriten
10000-fach oder stärker unterdrückt
werden, als man anhand der mechani-
schen Eigenschaften erwarten würde.





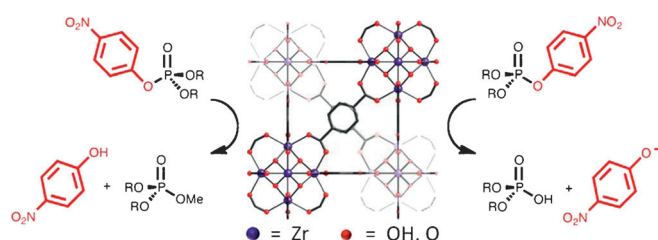
Cryptophane (CrA) werden als Xenon-Wirte für MRI mit zusätzlicher Fluoreszenzdetektion an lebenden Zellen eingeführt. Die Aufnahme der lipophilen Käfige in Zellen, eindeutig erkennbar anhand einer chemischen Verschiebung, wird mithilfe von hyperpolarisiertem ^{129}Xe und Sättigungstransfer durch chemischen Austausch bestimmt. Markierte Zellen können in einer einzigen Aufnahme mit CrA-Konzentrationen im niedrigen mikromolaren Bereich lokalisiert werden.

Bildgebungsagentien

S. Klippel, J. Döpfert, J. Jayapaul, M. Kunth, F. Rossella, M. Schnurr, C. Witte, C. Freund, L. Schröder* **503 – 506**

Cell Tracking with Caged Xenon: Using Cryptophanes as MRI Reporters upon Cellular Internalization

Rücktitelbild



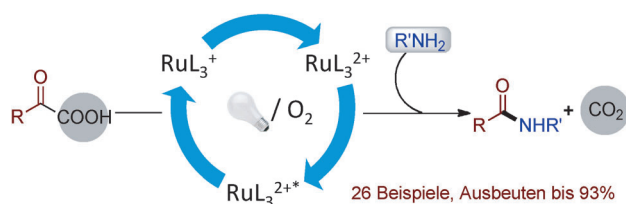
Nervengas-Zusammenbruch: UiO-66, ein biomimetisches Metall-organisches Gerüst auf der Basis eines Zirkonium-Oxoclusters, katalysiert den schnellen

Abbau von Modellverbindungen für Phosphat-Nervengase, z. B. in der hoch effizienten Methanolyse und Hydrolyse von Methylparaaxon (siehe Bild, $\text{R} = \text{CH}_3$).

Heterogene Katalyse

M. J. Katz, J. E. Mondloch, R. K. Totten, J. K. Park, S. T. Nguyen,* O. K. Farha,* J. T. Hupp* **507 – 511**

Simple and Compelling Biomimetic Metal–Organic Framework Catalyst for the Degradation of Nerve Agent Simulants



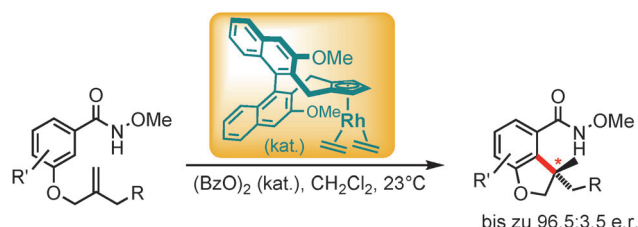
Licht und Sauerstoff – was will man mehr? Ein neuer Ansatz zur oxidativen Decarboxylierung mit O_2 unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht wurde entwickelt, der kompatibel mit vielen funktionellen

Gruppen ist. Der Reaktionsmechanismus wurde mit EPR-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie und theoretischen Methoden untersucht.

Photochemie

J. Liu, Q. Liu, H. Yi, C. Qin, R. Bai, X. Qi, Y. Lan,* A. Lei* **512 – 516**

Visible-Light-Mediated Decarboxylation/Oxidative Amidation of α -Keto Acids with Amines under Mild Reaction Conditions Using O_2



Dihydrofurane, die Methyl-substituierte quartäre Stereozentren aufweisen, wurden durch Rhodium(III)-katalysierte enantio-selektive Hydroacylierung und C-H-Funktionalisierung unter milden

Bedingungen erhalten. Die Verwendung chiraler Cyclopentadienylliganden mit einem Biaryl-Rückgrat führte zu sehr guten Enantioselektivitäten.

C-H-Aktivierung

B. Ye, P. A. Donets, N. Cramer* **517 – 521**

Chiral Cp-Rhodium(III)-Catalyzed Asymmetric Hydroarylations of 1,1-Disubstituted Alkenes



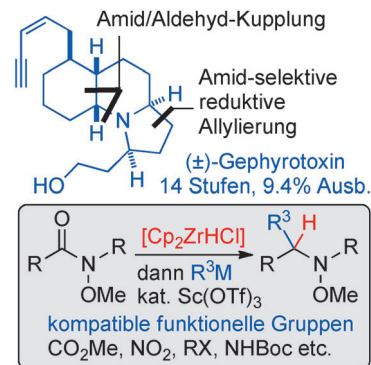
Totalsynthesen

K. Shirokane, T. Wada, M. Yoritate,
R. Minamikawa, N. Takayama, T. Sato,*
N. Chida* 522–526



Total Synthesis of (±)-Gephyrotoxin by
Amide-Selective Reductive Nucleophilic
Addition

Selektivität als Ziel: Eine chemoselektive Methode unter Verwendung von *N*-Methoxyamiden wurde zur Totalsynthese von (±)-Gephyrotoxin entwickelt. Die *N*-Methoxy-Gruppe ermöglichte die direkte Kupplung des Amids mit einem Aldehyd sowie die Amid-selektive reduktive Allylierung in der Anwesenheit eines elektrophilen Methylesters, was zu der bislang kürzesten und effizientesten Totalsynthese von (±)-Gephyrotoxin führte.

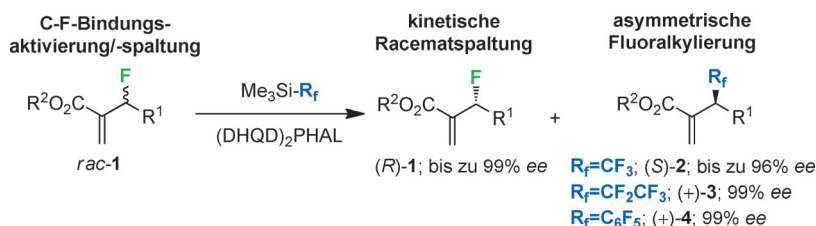


C-F-Bindungsaktivierung

T. Nishimine, K. Fukushi, N. Shibata,
H. Taira, E. Tokunaga, A. Yamano,
M. Shiro, N. Shibata* 527–530



Kinetic Resolution of Allyl Fluorides by
Enantioselective Allylic
Trifluoromethylation Based on
Silicon-Assisted C–F Bond Cleavage



Zwei Fliegen mit einer Klappe! Die erste kinetische Racematspaltung von Allylfluoriden wurde durch die Entwicklung einer organokatalysierten enantioselektiven allylischen Trifluormethylierung

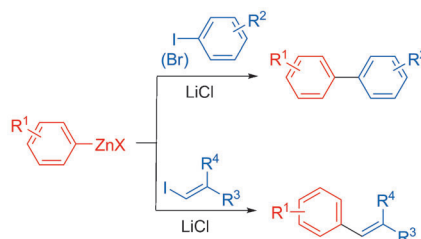
ermöglicht. Zwei unterschiedliche chirale fluorierte Verbindungen, die C*-F- oder C*-CF₃-Einheiten beinhalten, können somit durch eine einzige Umsetzung erhalten werden.

C-C-Kupplung

E. Shirakawa,* F. Tamakuni, E. Kusano,
N. Uchiyama, W. Konagaya, R. Watabe,
T. Hayashi 531–535



Single-Electron-Transfer-Induced
Coupling of Arylzinc Reagents with
Aryl and Alkenyl Halides



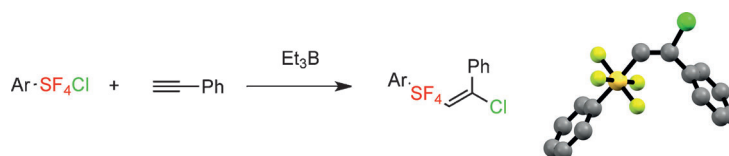
Arylzinkreagentien koppeln mit Aryl- und Alkenylhalogeniden zu Biaryl- bzw. Styryl-derivaten. Diese mit vielen funktionellen Gruppen kompatible Kreuzkupplung folgt einem Einelektronentransfermechanismus und ist daher nicht auf den Einsatz von Übergangsmetallkatalysatoren angewiesen.

Strukturaufklärung

L. Zhong, P. R. Savoie, A. S. Filatov,
J. T. Welch* 536–539



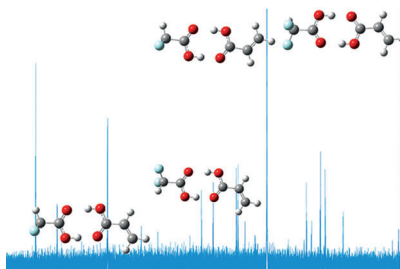
Preparation and Characterization of
Alkenyl Aryl Tetrafluoro-λ⁶-sulfanes



Die direkte Addition leicht verfügbarer Chlortetrafluorsulfanylarene an primäre Alkine führt zu den Titelverbindungen. Durch Substitution des apikalen Fluor-substituenten der Pentafluorsulfanylgruppe kann die Reaktivität dieser funk-

tionellen Gruppe verändert werden; außerdem gelingt dadurch eine direkte Untersuchung der Effekte des Arylsubstituenten auf die Aryltetrafluorsulfanyl-substituierten Produkte.

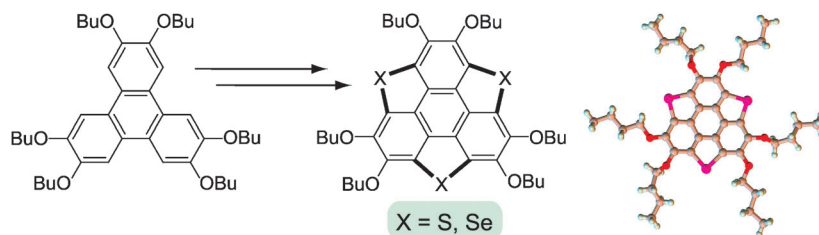
Konformere molekularer Addukte: Das Fourier-Transform-Mikrowellenspektrum des Acrylsäure-Difluoressigsäure-Addukts zeigt vier Konformere (siehe Bild). Das Spektrum liefert Information über den Ubbelohde-Effekt, die Dissoziationsenergien, die Potentialenergiefunktionen und den Informationstransfer im π -System des achtatomigen, aus zwei Carbonsäure gebildeten Aggregats.



Rotationsspektroskopie

G. Feng, Q. Gou, L. Evangelisti, W. Caminati* 540–544

Frontiers in Rotational Spectroscopy: Shapes and Tunneling Dynamics of the Four Conformers of the Acrylic Acid–Difluoroacetic Acid Adduct



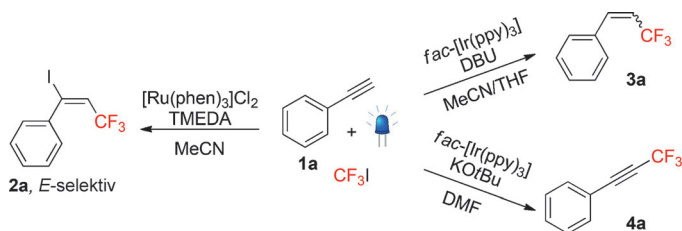
Im Multigramm-Maßstab konnten Trichalkogenasumanene synthetisiert werden. Der zweistufige Ansatz beruht auf einer nichtpyrolytischen Cyclisierung und einer Ringverengung ohne Einsatz von

Lösungsmittel. Studien der photophysikalischen Eigenschaften zeigen, dass die Titelverbindungen vielversprechende Kandidaten für elektronische Materialien sind.

Synthesemethoden

X. Li, Y. Zhu, J. Shao, B. Wang, S. Zhang, Y. Shao, X. Jin, X. Yao, R. Fang, X. Shao* 545–548

Non-Pyrolytic, Large-Scale Synthesis of Trichalkogenasumanene: A Two-Step Approach



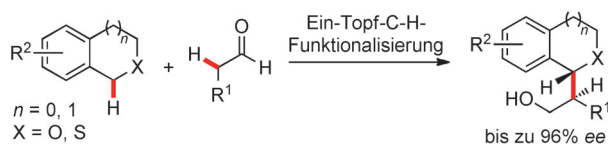
Vielfalt durch Selektivität: Wertvolle trifluormethylierte Alkenyliodide, Alkene und Alkine wurden aus den entsprechenden Alkinen und CF_3I durch umweltschonende und effiziente Photoredoxkatalyse

mit sichtbarem Licht erhalten. Die richtige Wahl des Katalysators, der Base und des Lösungsmittels war entscheidend, um die Reaktivität und Selektivität dieser Reaktionen gezielt zu steuern.

Trifluormethylierung

N. Iqbal, J. Jung, S. Park, E. J. Cho* 549–552

Controlled Trifluoromethylation Reactions of Alkynes through Visible-Light Photoredox Catalysis



In einem Rutsch: Ein Ein-Topf-Verfahren zur enantioselektiven oxidativen Kuppelung von cyclischen Benzylethern mit Aldehyden wurde entwickelt. Eine Vielzahl an Benzylethern konnte mit dieser

Methode umgesetzt werden, und die entsprechenden Sauerstoffheterocyclen wurden mit hoher Enantioselektivität erhalten.

Synthesemethoden

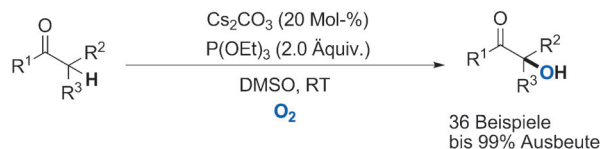
Z. Meng, S. Sun, H. Yuan, H. Lou,* L. Liu* 553–557

Catalytic Enantioselective Oxidative Cross-Coupling of Benzylic Ethers with Aldehydes



Hydroxylierung mit Disauerstoff

Y.-F. Liang, N. Jiao* 558–562



Highly Efficient C–H Hydroxylation of Carbonyl Compounds with Oxygen under Mild Conditions

Eine **übergangsmetallfreie** Cs_2CO_3 -katalysierte α -Hydroxylierung von Carbonylverbindungen mit O_2 lieferte eine Vielzahl von tertiären α -Hydroxycarbonylprodukten (siehe Schema), die in der chemischen und pharmazeutischen Industrie

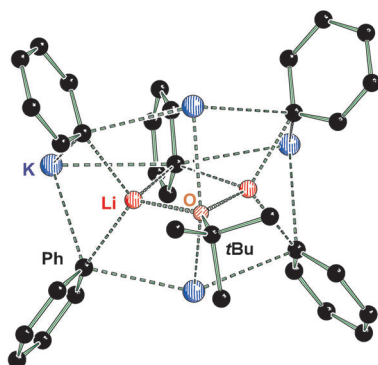
breit eingesetzt werden. Die einfachen Bedingungen und die Verwendung von molekularem Sauerstoff zugleich als Oxidationsmittel und Sauerstoffquelle macht dieses Verfahren sehr effizient und praxistauglich.

Metallierungsreaktionen

C. Unkelbach, D. F. O'Shea, C. Strohmann* 563–567



Zur Metallierung von Benzol und Toluol durch die Schlosser-Base: ein superbasischer Li_2K_4 -Cluster unter Beteiligung von PhK, PhLi und $t\text{BuOLi}$



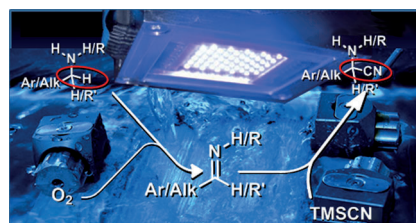
Die **Metallierung von Benzol** durch die Schlosser-Base ($n\text{BuLi}/t\text{BuOK}$) läuft in THF glatt bei niedrigen Temperaturen unter Bildung eines diskreten, gemischt-metallischen Li_2K_4 -Clusters ab, der neben *tert*-Butoxid auch Phenylanionen enthält (siehe Bild). Das Aggregat selbst weist mit der Metallierung von Toluol superbasische Reaktivität auf. Das auf diesem Weg erhaltene Benzylanion zeigt π -Wechselwirkungen zum Kaliumgegenion unter Bildung eines 2D-Koordinationspolymers.

Photooxidative Cyanierung

D. B. Ushakov, K. Gilmore, D. Kopetzki, D. T. McQuade, P. H. Seeberger* 568–572



Kontinuierliche oxidative Cyanierung primärer und sekundärer Amine mit Singulett-Sauerstoff

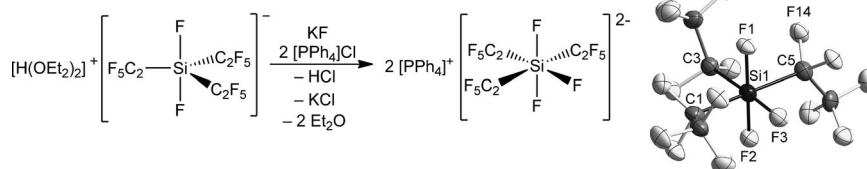


Die **milde Synthese** von Iminen ermöglicht den Zugang zu Aminonitrilen und Aminosäuren: Aerobe Oxidation primärer und sekundärer Amine durch in einem kontinuierlichen Photoreaktor in situ hergestellten Singulett-Sauerstoff liefert Imine, die quantitativ in α -Aminonitrile überführt werden können (siehe Schema; TMS = Trimethylsilyl). Benzyliche und primäre α -Aminonitrile, Vorstufen von Aminosäuren, lassen sich effizient in drei Minuten herstellen.

Perfluoralkylsilicium-Verbindungen

S. Steinhauer, H.-G. Stammer, B. Neumann, N. Ignat'ev, B. Hoge* 573–575

Penta- und hexakoordinierte Tris(pentafluorethyl)fluorosilicate



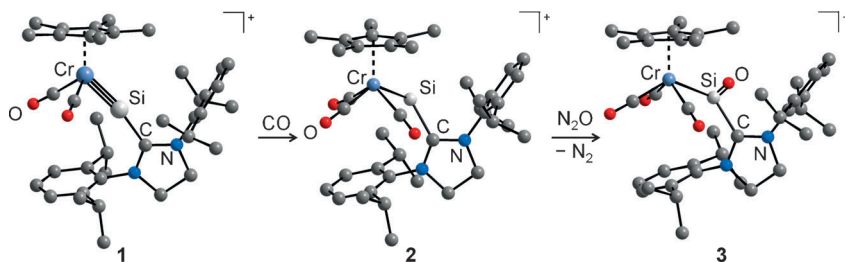
Fluorarbeiten: Die Chemie der Perfluoralkylsilane ist noch in ihren Anfängen. Nun gelang die Herstellung und vollständige Charakterisierung von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]$

(siehe Schema und Struktur) und $[\text{PPh}_4][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]$ sowie der Vorstufe $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]$ ausgehend von SiCl_4 und LiC_2F_5 .

Hauptgruppenchemie

A. C. Filippou,* B. Baars, O. Chernov,
Y. N. Lebedev,
G. Schnakenburg _____ 576–581

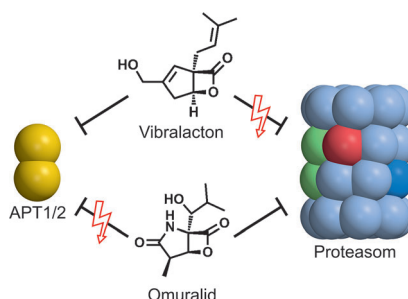
Silicium-Sauerstoff-Doppelbindungen:
ein stabiles Silanon mit einem trigonal
planar koordinierten Siliciumzentrum



Si=O im Komplex: Das erste bei Raumtemperatur stabile Silanon, **3**, wird in zwei Stufen durch Carbonylierung des Silyl-dinkomplexes **1** zum Chromosilylen **2** und anschließende Oxidation mit N₂O erhalten. Silanon **3** enthält eine kurze

polare Si-O-Doppelbindung (1.526(3) Å) zu einem trigonal-planar koordinierten Siliciumzentrum und reagiert mit Wasser unter Bildung eines Dihydroxysilylkomplexes.

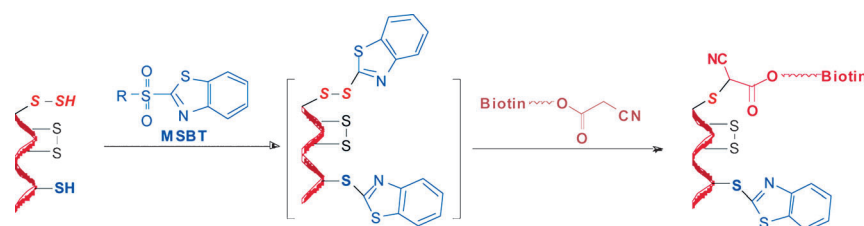
Yin und Yang der β -Lactone: Trotz der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Naturstoffe Omuralid und Vibrallacton zeigen sich unerwartete Unterschiede in den Präferenzen ihrer jeweiligen Zielenzyme. Während Omuralid das Chymotrypsin-ähnliche aktive Zentrum des Proteasoms mit IC₅₀ = 47 nM inhibiert, hat Vibrallacton auch bei Konzentrationen bis 1 mM keinen Effekt auf diese Protease. Aktivitätsbasiertes Protein-Profilierung in HeLa-Zellen identifizierte APT1 und APT2 als zelluläre Angriffsziele von Vibrallacton.



Zielmolekül-Identifizierung

A. List, E. Zeiler, N. Gallastegui, M. Rusch,
C. Hedberg, S. A. Sieber,*
M. Groll* _____ 582–585

Omuralid und Vibrallacton: Unterschiede
im Proteasom- β -Lacton- γ -Lactamgerüst
verändern die Zielmolekülpräferenz



Die erste selektive „Tag-Switch“-Methode, mit der Protein-Persulfidreste direkt markiert werden können, um stabile Thioether-Konjugate zu bilden, wurde entwickelt. Zudem wurde nachgewiesen, dass H₂S allein nicht zur Persulfidbildung

führen kann und dass die zwei möglichen physiologischen Mechanismen über eine Reaktion mit Protein-Sulfensäuren (P-SOH) oder unter Beteiligung von Metallzentren verlaufen, wodurch die Oxidation von H₂S zu HS[•] ermöglicht wird.

Protein-Persulfidbildung

D. Zhang, I. Macinkovic,
N. O. Devarie-Baez, J. Pan, C.-M. Park,
K. S. Carroll, M. R. Filipovic,*
M. Xian* _____ 586–592

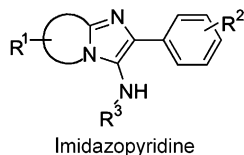
Detektion von Persulfidbildung an
Proteinen (S-Sulfhydrierung) mithilfe
einer Tag-Switch-Technik





Kombinatorische Chemie

M. Reutlinger, T. Rodrigues, P. Schneider,
G. Schneider* ————— 593 – 596



Kombination von On-Chip-Synthese einer
fokussierten kombinatorischen Bibliothek
mit computergestützter Vorhersage der
biologischen Aktivität enthüllt
Imidazopyridine als GPCR-Liganden

Gut kombiniert! Die Kombination von Mikroflusssynthese mit computergestützter Targetvorhersage führte zu neuartigen Imidazopyridinderivaten (siehe allgemeine Struktur), die mit antagonistischen Eigenschaften an humane Adenosin-A_{1/2B}- und adrenerge α_{1A/B}-Rezeptoren binden. Die Studie demonstriert das Potenzial von Polypharmakologie-getriebenem Bibliotheksdesign und miniaturisierter Flusssynthese für die Wirkstoffforschung und chemische Biologie.

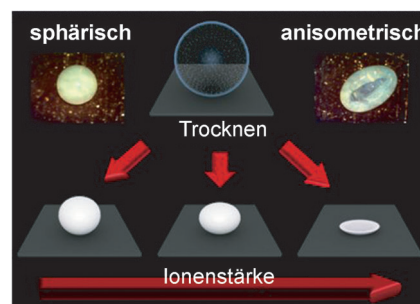
Asymmetrische Suprapartikel

M. Sperling, O. D. Velev,*
M. Gradzielski* ————— 597 – 601



Kontrolle der Form verdunstender Tropfen
über die Ionenstärke: Bildung
anisometrischer SiO₂-Suprapartikel

Einfaches Verdunsten von Tropfen einer Suspension von pyrogenem Siliciumdioxid auf superhydrophoben Oberflächen kann anisometrische SiO₂-Suprapartikel liefern. Ihre Form lässt sich durch die NaCl-Anfangskonzentration kontrollieren, wobei ab einer gewissen Schwellenkonzentration anisometrische Strukturen gebildet werden. Mit dieser Methode sind direkt Hybridsuprapartikel zugänglich, indem weitere, auch funktionale, Kolloide eingebaut werden.



DOI: 10.1002/ange.201310685

Rückblick: Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Unter der Überschrift „Einiges über Kunststoffe“ berichtet Gustav Bonwitt das wenige, das damals über Ersatz für Naturstoffe wie Horn und Elfenbein bekannt war: Celluloid war trotz seiner Feuergefährlichkeit populär, nicht zuletzt beim Film (siehe O. Krätz, *Chem. Unserer Zeit* **2007**, 41, 86). Weitere Materialien waren Acetylcelluloid und Gallalith, „wie das Celluloid eine Zufallserfindung“ auf der Basis von Casein.

Gabriel Klinger (Universität Zürich) diskutiert die Ergebnisse von Raschig und Lunge bzgl. der Bildung von N₂O₃ bei der Reaktion von NO mit O₂ und untermauert sie mit eigenen Experi-

menten ganz klassisch „naßchemisch“ – ohne Spektroskopie oder Mikroskopie.

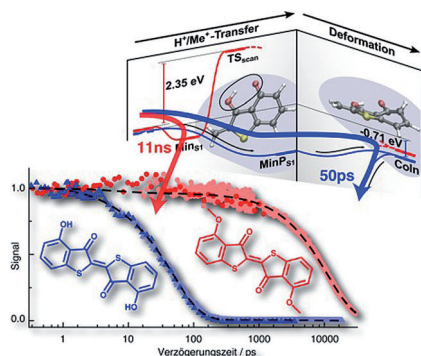
[Lesen Sie mehr in Heft 2/1914](#)

Unter den Personalmeldungen findet sich die knappe Meldung, dass Albert Einstein zum ordentlichen Mitglied der Berliner Königlich-Preussischen Akademie der Wissenschaften gewählt wurde. Die damit verbundene hauptamtliche Stelle, die er 1914 antrat, verschaffte ihm die Freiheit, die allgemeine Relativitätstheorie zu vollenden.

[Lesen Sie mehr in Heft 3/1914](#)

Die Analytische Chemie bestimmt die Themen von Heft 4/1914: Eisenerzanalyse, Ätzkali in Seifen, Albumin im Harn. Der Jurist R. Kauter aus Darmstadt kritisiert den seinerzeit geplanten Übergang des Rechts auf ein Patent vom Anmelder auf den Erfinder selbst. Die Kritik verhallte wohl, jedenfalls langfristig, denn das aktuelle deutsche Patentrecht stellt den Erfinder in den Vordergrund.

[Lesen Sie mehr in Heft 4/1914](#)

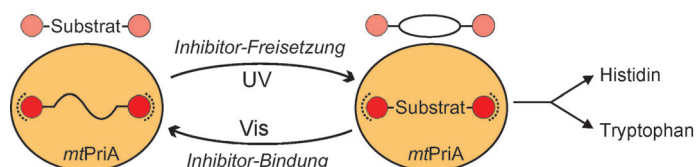


Die sehr verschiedene Photochemie von 4,4'-Dihydroxythioindigo und seinen Methoxyderivaten zeigt, dass bereits der Protonentransfer im angeregten Zustand innerhalb eines starren Ringsystems nur einer Hemithioindigohälfte die Photostabilität klar verbessert. Der Wirkungsmechanismus, ein Protonentransfer im angeregten Zustand, ist der gleiche wie für Indigo und viele UV-Stabilisatoren. Dieses Konzept könnte eine Strategie hin zu neuen photostabilen Farbstoffen im sichtbaren Spektrum liefern.

Indigomimetikum

M. Dittmann, F. F. Graupner, B. Maerz, S. Oesterling, R. de Vivie-Riedle, W. Zinth,* M. Engelhard,*
W. Lüttke _____ **602–605**

Photostabilität von
4,4'-Dihydroxythioindigo: ein Mimetikum
des Indigo



Lichtschalter: Die Aktivität des metabolischen Schlüsselenzyms PriA aus *Mycobacterium tuberculosis* (mtPriA) kann reversibel durch Licht kontrolliert werden. Auf der Grundlage des Dithienylethen-Gerüsts wurden entsprechend der zweifachen Rotationssymmetrie des Proteins

symmetrische Inhibitoren mit terminalen Ankern entworfen. Durch Schalten vom flexiblen, offenen Isomer zur starren, geschlossenen Form wurde die Inhibitionsaktivität um eine Größenordnung reduziert.

Lichtregulierte Enzymaktivität

B. Reisinger, N. Kuzmanovic, P. Löffler, R. Merkl, B. König,*
R. Sterner* _____ **606–609**

Nutzung natürlicher Proteinsymmetrie
zum Design lichtschtbarer
Enzyminhibitoren



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



Diesen Artikel begleitet eines der Titel-
bilder dieses Hefts (Front- und Rück-
seite, 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.



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

Angewandte Berichtigung

After consultation with the authors, the editorial office has been made aware of incongruities in the spectra in the Supporting Information for this Communication in which ethical standards were not adhered to by the first author. A revised version of the Supporting Information is provided that is in compliance. The changes do not affect any of the conclusions of the Communication.

Enantioselektive Allylthioethersynthese:
Einfluss von Phosphorsäuredibutylester
auf die Iridium-katalysierte
enantiokonvergente allylische
Substitution

M. Roggen, E. M. Carreira* **8780–8783**

Angew. Chem. **2012**, 124

DOI: 10.1002/ange.201202092