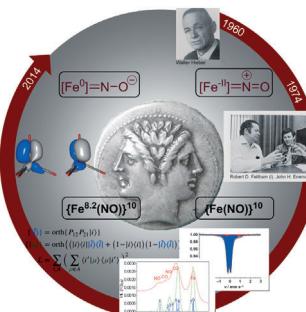


... lässt sich mithilfe einer neuen massenspektrometrischen Technik ermitteln. L. Tan und Mitarbeiter beurteilen in ihrer Zuschrift auf S. 1918 ff. die Beständigkeit von bioorganischen Kohlenstoffradikalen anhand der Dissoziation von Sulfanyl-Radikalionen in der Gasphase. Das Ausmaß der  $\text{CH}_2\text{SO}$ -Abspaltung korreliert dabei mit der Beständigkeit der Radikalspezies, die auf molekularer Ebene über elektronische Effekte benachbarter Gruppen einstellbar ist.

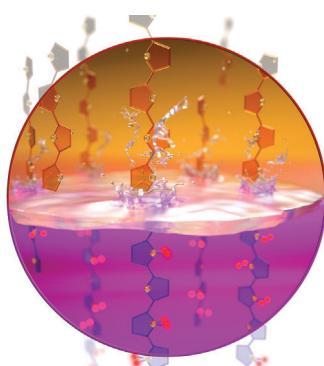
## $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$

Mit spektroskopischen und theoretischen Studien belegen B. Plietker et al. in der Zuschrift auf S. 1820 ff., dass  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$  weder eine  $\text{Fe}^{+2}$ -Spezies noch eine  $\text{Fe-N-}\sigma$ -Bindung enthält.



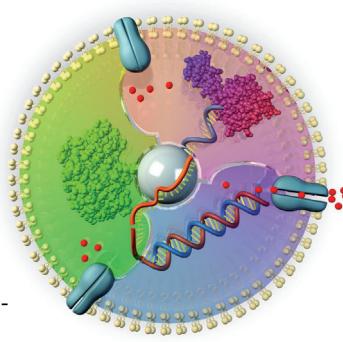
## Polymerchemie

Die selektive Oxidation thiophenhaltiger Polymere mit  $\text{HOF-CH}_3\text{CN}$  ergibt Produkte mit modifizierten elektronischen Eigenschaften, wie L. M. Campos et al. in der Zuschrift auf S. 1863 ff. berichten.



## Biomimetika

In der Zuschrift auf S. 2028 ff. stellen X. Chen, M. Yang et al. synthetische RISC-imitierende Nano-komplexe für die sequenzspezifische Genstummenschaltung vor, die entwickelt wurden, um Multiresistenzen gegen Wirkstoffe zu brechen.



## So erreichen Sie uns:

### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://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](mailto:mschulz@wiley-vch.de)

[jspiess@wiley-vch.de](mailto: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](http://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.



„... Welche stabilste Molekülstruktur gehört zur Summenformel  $C_6H_{12}O_6$ ? Niemand weiß das so genau, aber Traubenzucker ist es bestimmt nicht ... Die Gewinner – und es gibt für jede akzeptable Summenformel genau einen – könnte man Guinness-Moleküle nennen ...“  
Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Martin Suhm.

## Editorial

M. A. Suhm\* 1742–1743

Kristallographie und Chemie –  
eine fruchtbare Liaison

## Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

1762–1765

## Autoren-Profile

Ashraf Brik 1766



„Der schlechteste Rat, der mir je gegeben wurde, war nicht Chemie zu studieren.  
Mein Lieblingssong ist jedes Stück von Fairuz. ...“  
Dies und mehr von und über Ashraf Brik finden Sie auf Seite 1766.



S. R. Waldvogel



F. Neese



G. Centi

## Nachrichten

Zukunftspreis Pfalz:  
S. R. Waldvogel 1767

In die Leopoldina gewählt:  
F. Neese 1767

Preis „Frontiers of Chemical Energy Science“: G. Centi 1767

## Bücher

More Dead Ends and Detours

Miguel A. Sierra, María C. de la Torre,  
Fernando P. Cossío

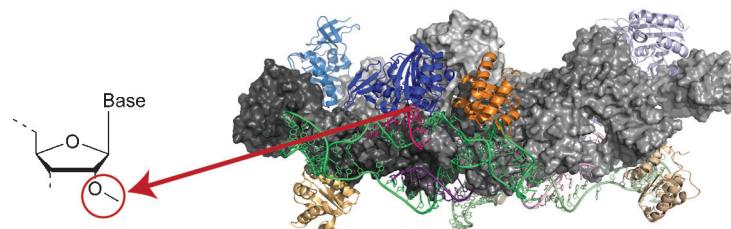
rezensiert von S. McKrell, P. Baran 1768

## Highlights

### RNA-Modifizierung

M. Hengesbach,  
H. Schwalbe\* 1770–1772

Strukturelle Grundlage der Regulation der  
2'-O-Methylierung ribosomaler RNA



**Die Kombination macht's:** Methoden, mit denen unterschiedliche, aber überlappende Strukturgrößenbereiche analysiert werden, wurden verknüpft, um hochauflöste Strukturdaten des Box-C/D-Ribonucleoprotein-Komplexes aus Archaeen

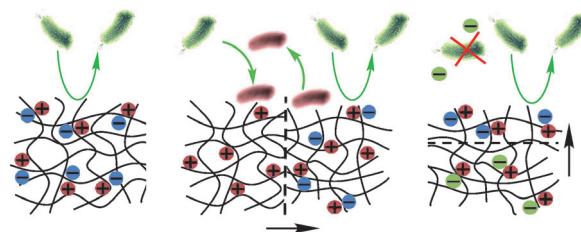
zu erhalten. Dabei stellte sich heraus, dass die vier eigenständigen Methyltransferasen dieses Komplexes RNA-Substrate in einer fest definierten Reihenfolge an der 2'-O-Position methylieren.

## Kurzaufsätze

### Funktionelle Materialien

L. Mi, S. Jiang\* 1774–1782

Zwitterionische Polymere mit  
antimikrobiellen und Nonfouling-  
Eigenschaften



**Kampf den Keimen:** Ein molekulares Design liefert zwitterionische Polymere mit bakteriziden Oberflächen und einer großen Zahl antimikrobieller Funktionalitäten (im Bild skizziert), die eine vielver-

sprechende Alternative zu und einen Fortschritt gegenüber den herkömmlichen abweisenden Polyethylenglycol-Materialien (PEG) darstellen.

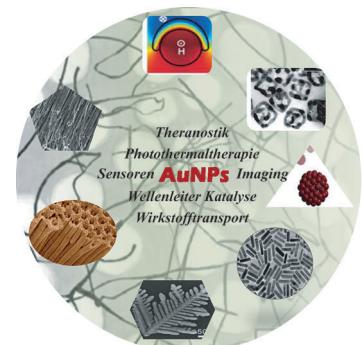
## Aufsätze

### Nanopartikel

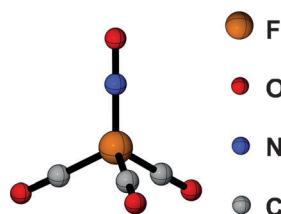
N. Li, P. Zhao,\* D. Astruc\* 1784–1818

Anisotrope Gold-Nanopartikel: Synthese,  
Eigenschaften, Anwendungen und  
Toxizität

**Funktion folgt Form:** Anisotrope Gold-Nanopartikel (AuNPs) ziehen seit einem Jahrhundert das Interesse der Wissenschaftler auf sich. Vor allem im letzten Jahrzehnt hat sich das Gebiet rasant entwickelt, einhergehend mit der Synthese unzähliger ein-, zwei- und dreidimensionaler massiver und hohler AuNP-Strukturen. Die Synthesemethoden, Morphologien, Anwendungen und Toxizitätseigenschaften dieser Klasse von Nanomaterialien werden hier zusammengefasst und diskutiert.

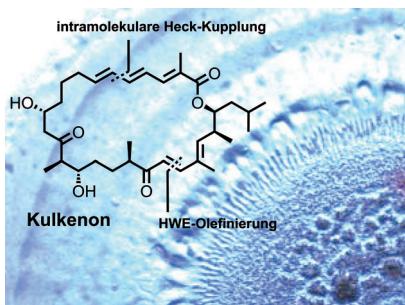


## Zuschriften

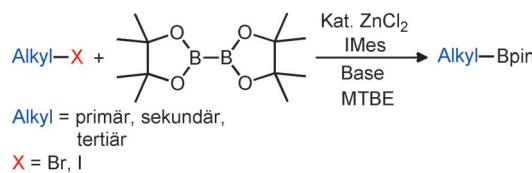


**Komplexer als gedacht:** Spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen zeigen, dass das komplexe Ferrat  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$  nicht wie angenommen als eine  $\text{Fe}^{+II}$ -Spezies, sondern vielmehr

als eine  $\text{Fe}^0$ -Spezies, in der das Metall kovalent über zwei  $\pi$ -Bindungen an ein  $\text{NO}^-$  gebunden ist, aufgefasst werden sollte. Eine Metall-N- $\sigma$ -Bindung wird nicht beobachtet.



**Gleich und doch nicht identisch:** Die verwandten Naturstoffe Sulfangolid und Kulkonen haben unterschiedliche Konfigurationen, die erst nach der Synthese von Kulkonen und dem Vergleich der Spektren von synthetischer und authentischer Verbindung offensichtlich wurden. Eine Kombination aus NOE-Experimenten und einer computerunterstützten Konformationssuche lieferte schließlich die korrekte Konfiguration von Kulkonen.



**Kupplungen a la carte:** Ein katalytisches System basierend auf einer Zink(II)-Vorstufe mit einem N-heterocyclischen Liganden wurde für die Kreuzkupplungsreaktion von Alkylhalogeniden mit Dibororeagentien entwickelt (siehe Schema). Die

Reaktion ist ein neuartiger Ansatz für die Verwendung eines Gruppe-12-Katalysators zur C-X-Borylierung. IMes = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden.

## Eisenkatalyse

J. E. M. N. Klein, B. Miehlich, M. S. Holzwarth, M. Bauer, M. Milek, M. M. Khusniyarov, G. Knizia, H.-J. Werner, B. Plietker\* — 1820 — 1824

Der elektronische Grundzustand von  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ : eine spektroskopische und theoretische Studie

## Frontispiz



## Naturstoffsynthese

G. Symkenberg, M. Kalesse\* — 1825 — 1828

Strukturaufklärung und Totalsynthese von Kulkonen



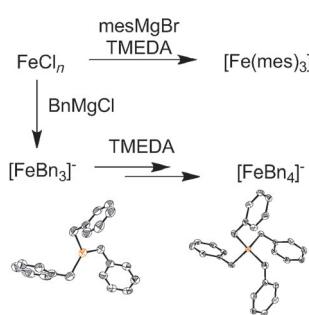
## Zink-katalysierte Borylierung

S. K. Bose, K. Fucke, L. Liu, P. G. Steel, T. B. Marder\* — 1829 — 1834

Zink-katalysierte Borylierung von primären, sekundären und tertiären Alkylhalogeniden mit Alkoxydibororeagentien bei Raumtemperatur



**Ferrückt, ferrdreht, ferrstellt – die neuen Katalyseregeln:** In eisenkatalysierten Kupplungsreaktionen von Grignard-Reagentien werden üblicherweise chelatisierende Diaminliganden wie TMEDA (Tetramethylethylendiamin) eingesetzt. Unter katalyserelevanten Bedingungen gibt es jedoch kaum Hinweise für deren Koordination an die Eisenzentren, vielmehr werden homoleptische Organoeisenverbindungen erhalten.



## Homoleptische Eisenkomplexe

R. B. Bedford,\* P. B. Brenner, E. Carter, P. M. Cogswell, M. F. Haddow, J. N. Harvey, D. M. Murphy, J. Nunn, C. H. Woodall — 1835 — 1839

TMEDA in der Eisen-katalysierten Kumada-Kupplung: homoleptische at-Komplexe statt Diaminaddukte



# Highly attractive 2014 Rates\* for members of ChemPubSoc Europe societies

\*{without local VAT}



IF 2012: 5.831



IF 2012: 3.344



IF 2012: 3.120



NEW to the family



Open-Access Journal



IF 2012: 3.740



IF 2012: 2.835



IF 2012: 7.475



IF 2012: 5.181



IF 2012: 3.349

## Online ordering:

Simply visit the journal's homepage at

[www.onlinelibrary.wiley.com](http://www.onlinelibrary.wiley.com)

GET ACCESS  
Subscribe / Renew

Choose on the left-hand menu and complete your order.

KNCV

GDCh

PTC

MKE

New! Starting 2014

SCF  
Société Chimique de France

KWV

GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

GÖH

ACM

ACM

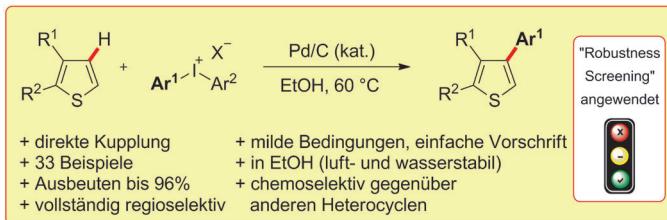
SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE QUÍMICA

Real  
Sociedad  
Española de  
Química

[www.chempubsoc.eu](http://www.chempubsoc.eu)



ChemPubSoc  
Europe



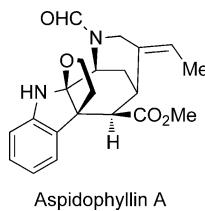
## C-H-Funktionalisierungen

D.-T. D. Tang, K. D. Collins, J. B. Ernst,  
F. Glorius\* — 1840–1844

Pd/C als Katalysator für die vollständig regioselektive und milde C-H-Funktionalisierung von Thiophenen

**I+(C-H) kann es besser!** Ohne Ligand und Additiv katalysiert Pd/C die vollständig C3-selektive Arylierung verschieden substituierter Thiophene und Benzo[*b*]thiophene unter milden Bedingungen. Untersuchungen zur physikalischen Natur des aktiven Katalysators sowie erste mecha-

nistische Studien wurden durchgeführt. Darüber hinaus wurden aus einem „Robustness Screening“ abgeleitete relative Reaktionsgeschwindigkeiten verwendet, um chemoselektive sequenzielle Funktionalisierungen eines komplexen Substrats zu konzipieren.

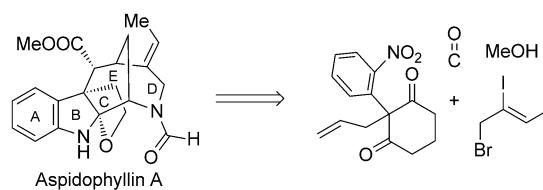


**Kurz und bündig:** In einer 15-stufigen Totalsynthese von ( $\pm$ )-Aspidophyllin A wurden eine intramolekulare oxidative Kupplung zum Aufbau des tetracyclischen Furoindolin-Motivs und eine  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ -vermittelte Cyclisierung zur Erzeugung des verbrückenden Piperidinrings genutzt. Der simultane Aufbau zweier Ringe des pentacyclischen Naturstoffs durch oxidative Kupplung war der Schlüssel für die Effizienz der Reaktion.

## Naturstoffsynthese

M. Teng, W. Zi, D. Ma\* — 1845–1848

Total Synthesis of the Monoterpene Indole Alkaloid ( $\pm$ )-Aspidophylline A



## Naturstoffsynthese

W. Ren, Q. Wang, J. Zhu\* — 1849–1852

Total Synthesis of ( $\pm$ )-Aspidophylline A

**Mit einfachen Mitteln zu Komplexität:** In einer effizienten Totalsynthese von Aspidophyllin A bot die Desymmetrisierung eines 2,2-disubstituierten Cyclohexan-1,3-dions raschen Zugang zu einem vollständig funktionalisierten Dihydrocarbazol (siehe Schema). Ein weiterer Schlüssel-

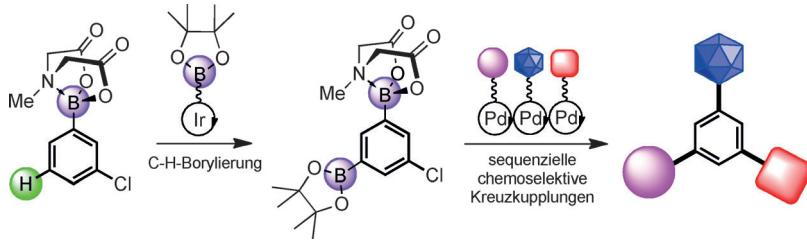
schritt war die intramolekulare Azidoalkoxylierung eines Encarbamats zum Aufbau des konjugierten Furoindolin-system und zur Einführung einer Azido-gruppe. Der letzte Ring wurde durch eine intramolekulare Michael-Addition erzeugt.

## Innentitelbild

Chemoselektive Kupplung

L. Xu, S. Ding, P. Li\* — 1853 – 1857

Site-Differentiated Polyboron Arenes  
Prepared by Direct C–H Borylation and  
Their Highly Selective Suzuki–Miyaura  
Cross-Coupling Reactions



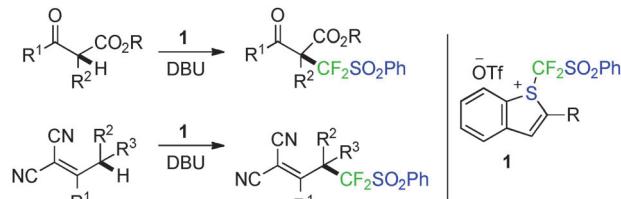
**Wie am Fließband:** Die Titelreaktion ermöglicht die Synthese von Arenen und Heteroarenen mit zwei oder mehr Borosubstituenten unterschiedlicher Art ausgehend von leicht zugänglichen Aryl-*N*-methyliminodessigsäureboronaten.

Anschließende chemoselektive Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungen führen zügig, effizient und in flexibler Weise zu mehrfach funktionalisierten Poly(hetero)arenen.

Synthesemethoden

X. Wang, G. Liu, X.-H. Xu, N. Shibata,  
E. Tokunaga, N. Shibata\* — 1858 – 1862

S-((Phenylsulfonyl)difluoromethyl)-thiophenium Salts: Carbon-Selective Electrophilic Difluoromethylation of  $\beta$ -Ketoesters,  $\beta$ -Diketones, and Dicyanoalkylidenes



**S und F mit vereinten Kräften:** Die Titelverbindungen **1** wurden durch Trifluormethansulfansäure-katalysierte intramolekulare Cyclisierung von *ortho*-Ethinylaryldifluormethylsulfanen hergestellt. Sie sind effiziente Reagenzien zur Einführung

von CHF<sub>2</sub>-Gruppen sp<sup>3</sup>-hybridisierter Kohlenstoffnukleophile. Auch enantioselektive elektrophile Difluormethylierungen wurden untersucht. DBU = 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-en, Tf = Trifluormethansulfonyl.

Polymerchemie

S. Wei, J. Xia, E. J. Dell, Y. Jiang, R. Song,  
H. Lee, P. Rodenbough, A. L. Briseno,  
L. M. Campos\* — 1863 – 1867

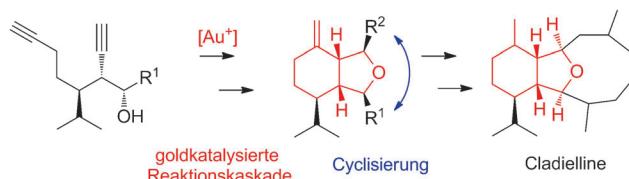
Bandgap Engineering through Controlled Oxidation of Polythiophenes



**Kunststoff-Rost:** Das Rozen-Reagens (HOF·CH<sub>3</sub>CN) wandelt Polythiophene in Polythiophen-1,1-dioxide um und eignet sich zur kontrollierten orthogonalen Oxidation thiophenhaltiger Polymere unter milden Bedingungen, wie hier auf tele-

chele Polythiophene angewendet. Indem das Rückgrat wohldefinierter Polymere variiert wird, und nicht die Monomere, öffnet sich ein Weg zur effizienten Einstellung der elektronischen Eigenschaften.

Innen-Rücktitelbild



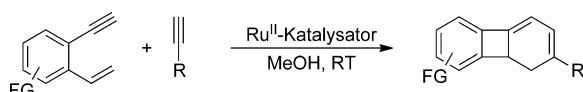
**Eine goldkatalysierte Tandemreaktion** von 1,7-Diinen zum Aufbau der 6,5-bicyclischen Systeme zahlreicher Naturstoffe kam in den Totalsynthesen von neun Mitgliedern der Cladiellin-Familie zum

Einsatz. Der effiziente, modulare, enantio- und stereoselektive Ansatz eignet sich auch für die Synthese anderer Cladielline und ihrer Analoga.

## Naturstoffsynthese

G. Yue, Y. Zhang, L. Fang, C.-c. Li, T. Luo,\*  
Z. Yang\* — 1868–1871

Collective Synthesis of Cladiellins Based on the Gold-Catalyzed Cascade Reaction of 1,7-Diynes



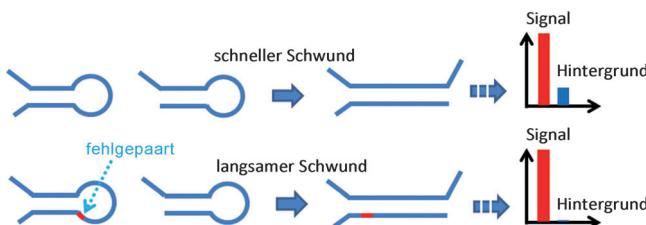
**Eine neuer Syntheseweg** zu Dihydrobiphenylenen beinhaltet eine milde Ru<sup>II</sup>-katalysierte [2+2+2]-Dimerisierung von *ortho*-Alkenylarylacetilenen oder deren vielseitige Variante, die Ru-katalysierte

[2+2+2]-Cycloaddition von *ortho*-Ethynylstyrolen mit Alkinen. Die mechanistischen Aspekte dieser [2+2+2]-Cycloaddition werden ebenfalls diskutiert.

## Biphenylene

S. García-Rubín, C. González-Rodríguez,  
C. García-Yebra, J. A. Varela,  
M. A. Esteruelas,\* C. Saá\* — 1872–1875

Dihydrobiphenylenes through Ruthenium-Catalyzed [2+2+2] Cycloadditions of *ortho*-Alkenylarylacetilenes with Alkynes



**Katalytische Haarnadel-Assemblierung** (CHA) ist eine nützliche Amplifizierungsmethode zur Detektion von Nukleinsäuren. CHA-Zyklen können jedoch auch ohne Katalysator unspezifisch ablaufen, was die Quantifizierung kleinerer Aus-

gangskonzentrationen erschwert. Durch die Einführung zweier fehlgepaarter Basen in eine spezifische Domäne konnte das Signal-Hintergrund-Verhältnis von unter 10:1 auf über 100:1 verbessert werden.

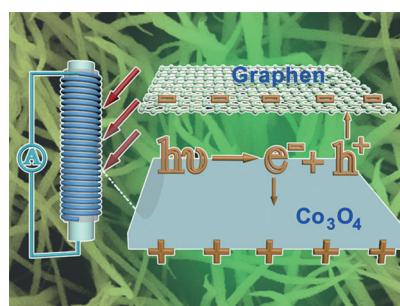
## Bioanalytik

Y. Jiang, S. Bhadra, B. Li,  
A. D. Ellington\* — 1876–1879

Mismatches Improve the Performance of Strand-Displacement Nucleic Acid Circuits



**Alles auf einer Faser:** Unsymmetrische Festkörper-Superkondensatoren auf Ni- oder Ti-Fasern wurden hergestellt. Die Kombination eines solchen Superkondensators und eines Photodetektors (basierend auf Graphen auf einer Kohlenstofffaser) als lichtempfindliches Material ergab ein flexibles integriertes System für Energiespeicherung und Photodetektion auf einer einzigen Faser.



## Integrierte Systeme

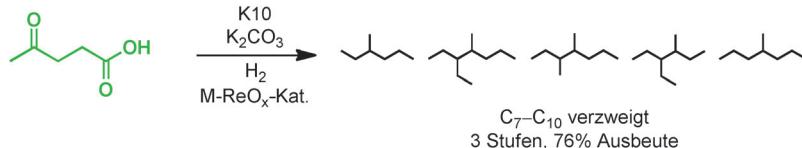
X. F. Wang, B. Liu, R. Liu, Q. F. Wang,  
X. J. Hou, D. Chen,\* R. M. Wang,\*  
G. Z. Shen\* — 1880–1884

Fiber-Based Flexible All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors for Integrated Photodetecting System



Erneuerbare Chemikalien

M. Mascal,\* S. Dutta,  
I. Gandarias — 1885 – 1888



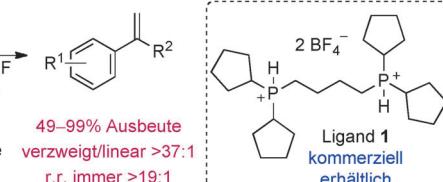
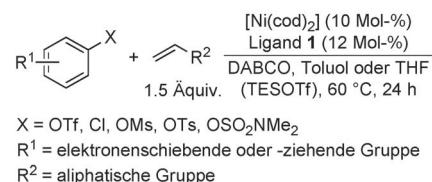
Hydrodeoxygenation of the Angelica  
Lactone Dimer, a Cellulose-Based  
Feedstock: Simple, High-Yield Synthesis  
of Branched C<sub>7</sub>–C<sub>10</sub> Gasoline-like  
Hydrocarbons

**Benzin aus Biomasse:** Aus Biomasse  
erhaltene Lävulinsäure kann mit einer  
Katalysatorkombination aus oxophilem  
Metall und Edelmetall in drei einfachen

Schritten und in hoher Ausbeute über das  
Angelicolacton-Dimer in verzweigte Koh-  
lenwasserstoffe der Benzinfaktion über-  
führt werden (siehe Schema).

Mizoroki-Heck-Reaktionen

S. Z. Tasker, A. C. Gutierrez,  
T. F. Jamison\* — 1889 – 1892

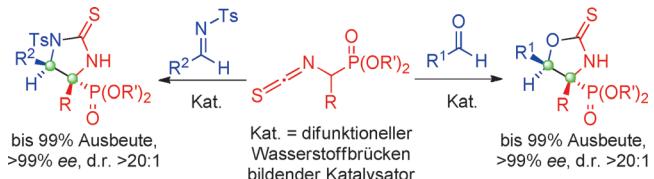


**Lieber verzweigt:** Eine nickelkatalysierte Heck-Reaktion führt zu 1,1-disubstituierten Alkenen, wobei terminale Olefine ohne elektronischen Einfluss hoch selek-

tiv und mit gleichbleibend hoher Regioselektivität ( $\geq 19:1$ ) die verzweigten Produkte liefern. TESOTf = Triethylsilyl-trifluormethansulfonat.

Asymmetrische Synthese

Y.-M. Cao, F.-F. Shen, F.-T. Zhang,  
J.-L. Zhang, R. Wang\* — 1893 – 1897

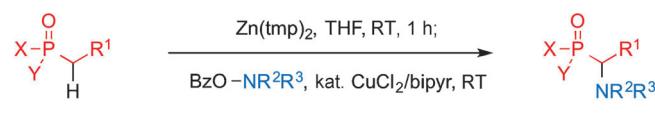


**Organokatalytische asymmetrische** Aldol- und Mannich-Reaktionen von  $\alpha$ -Iothiocyanatophosphonaten wurden ausgeführt. Unter denselben Bedingungen gelangen auch katalytische Michael-Addi-

tionen. Der vielseitige Ansatz öffnet einen neuen Zugang zu hoch enantiomerenreichen funktionalsierten  $\alpha$ -Amino-phosphonsäure-Derivaten.

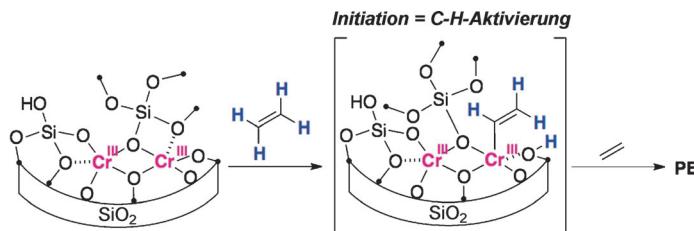
Synthesemethoden

S. L. McDonald, Q. Wang\* — 1898 – 1902



**Eine direkte Synthese** von wichtigen  $\alpha$ -Aminophosphonsäuren gelingt durch die kupferkatalysierte elektrophile Aminierung von  $\alpha$ -Phosphonatzinkaten mit O-Acylhydroxylaminen. Diese Aminierung ist das erste Beispiel einer C-N-Bindungsbil-

dung mit direkter Einführung von acyclischen und cyclischen Aminen in die  $\alpha$ -Position von Phosphonaten in einem Schritt. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur ab und benötigt nur 0.5 Mol-% Katalysator.



**Drei ist besser als zwei:** Cr<sup>III</sup>-Silicate sind effiziente Ethylenpolymerisationskatalysatoren, die die Reaktion ohne Cokatalysator durch die heterolytische Spaltung einer Ethylen-C-H-Bindung direkt über einer Cr-O-Bindung auslösen

(siehe Bild). Die analogen Cr<sup>II</sup>-Spezies sind hierzu nicht in der Lage. Diese Studie gibt Aufschluss über die aktiven Zentren und den Initiationsmechanismus des industriellen Phillips-Katalysators.

## Polymerisationsmechanismen

M. P. Conley, M. F. Delley, G. Siddiqi, G. Lapadula, S. Norsic, V. Monteil, O. V. Safonova, C. Copéret\* 1903–1907

Polymerization of Ethylene by Silica-Supported Dinuclear Cr<sup>III</sup> Sites through an Initiation Step Involving C–H Bond Activation



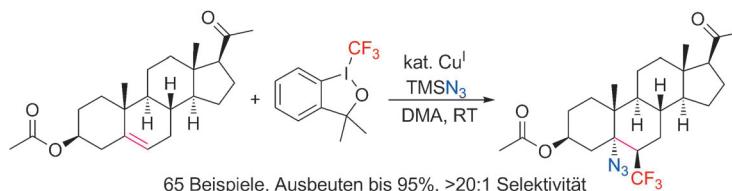
**Manchmal genügt ein Klick:** Eine Iridium-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (IrAAC) von elektronenreichen internen Alkinen wird beschrieben. Diese Reaktion – die erste effiziente intermolekulare AAC

von Thioalkinen – ist hoch regioselektiv, läuft unter milden Bedingungen ab und kann an der Luft und in einem breiten Spektrum von organischen und wässrigen Lösungsmitteln durchgeführt werden.

## Klick-Chemie

S. Ding, G. Jia,\* J. Sun\* 1908–1911

Iridium-Catalyzed Intermolecular Azide–Alkyne Cycloaddition of Internal Thioalkynes under Mild Conditions



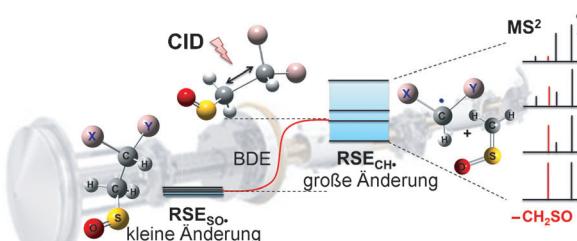
**Unter milden Bedingungen** überführt die Titelreaktion mit einem CF<sub>3</sub><sup>+</sup>-Reagens ein breites Spektrum an aktivierten oder nichtaktivierten Olefinen direkt in CF<sub>3</sub>-haltige organische Azide. Die Produkte

dieses mit funktionellen Gruppen verträglichen Prozesses können leicht in die entsprechenden Amine umgewandelt werden.

## Synthesemethoden

F. Wang, X. Qi, Z. Liang, P. Chen, G. Liu\* 1912–1917

Copper-Catalyzed Intermolecular Trifluoromethylazidation of Alkenes: Convenient Access to CF<sub>3</sub>-Containing Alkyl Azides



**Die Dissoziation** von Sulfhydrylradikalionen in der Gasphase führt zu einem massenspektrometrischen Ansatz zur Untersuchung der Stabilität von Glycylradikalen.

CID = stoßinduzierte Dissoziation, BDE = Bindungsdissoziationsenergie, RSE = Radikalstabilisierungsenergie.

## Radikale

L. Tan, H. Hu, J. S. Francisco,\* Y. Xia\* 1918–1921

A Mass Spectrometric Approach for Probing the Stability of Bioorganic Radicals

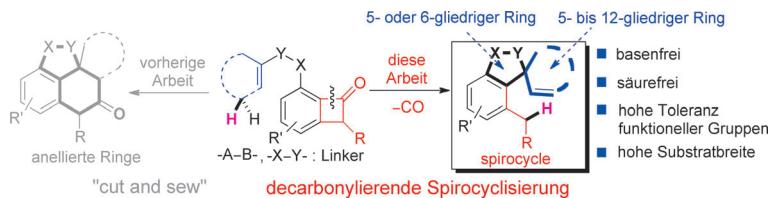


## Titelbild

C-C-Aktivierung

T. Xu, N. A. Savage,  
G. Dong\* 1922–1926

 Rhodium(I)-Catalyzed Decarbonylative Spirocyclization through C–C Bond Cleavage of Benzocyclobutenones: An Efficient Approach to Functionalized Spirocycles



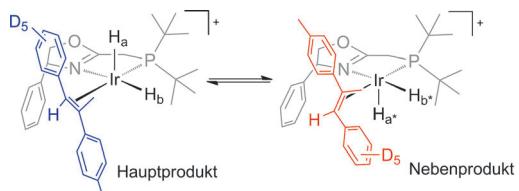
**Rein Kohlenstoff-substituierte Spirozentren** wurden durch decarbonylierende Kupplung von trisubstituierten cyclischen Olefinen und Benzocyclobutenonen unter C-C-Aktivierung aufgebaut. Die Metall-

Ligand-Kombination  $[\{Rh(CO)_2Cl\}_2]/P(C_6F_5)_3$  katalysiert diese Umwandlung am effizientesten; eine Reihe spirocyclischer Ringe wurde so in guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten.

Reaktive Zwischenstufen

S. Gruber, A. Pfaltz\* 1927–1931

 Asymmetric Hydrogenation with Iridium C,N and N,P Ligand Complexes: Characterization of Dihydride Intermediates with a Coordinated Alkene



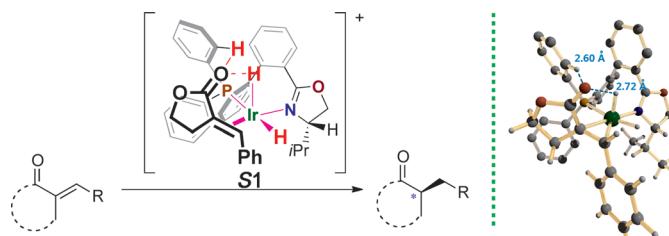
**Bisher unzugängliche** Iridium-Dihydrid-Alken-Komplexe (siehe Schema) wurden mit NMR-Spektroskopie in Lösung charakterisiert. Reaktivitätsstudien zufolge sind diese Komplexe katalytisch kompetente Zwischenstufen. Zusätzliches  $H_2$

wird benötigt, um das katalysatorgebundene Alken in das Hydrierungsprodukt zu überführen, was für einen  $Ir^{III}/Ir^V$ -Zyklus mit einer  $[Ir^{III}(H)_2(\text{Alken})(H_2)(L)]^+$ -Zwischenstufe spricht.

Strukturaufklärung

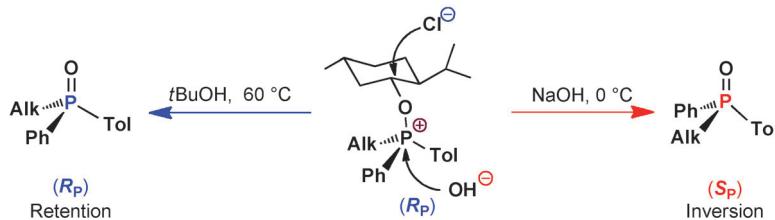
Y. Liu, I. D. Gridnev,\*  
W. Zhang\* 1932–1936

 Mechanism of the Asymmetric Hydrogenation of Exocyclic  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds with an Iridium/BiphPhox Catalyst: NMR and DFT Studies



**Die Wege des H sind ergründlich:** Nach der Hydrierung eines Präkatalysators liegen zweikernige Iridiumhydride bei tiefen Temperaturen im Gleichgewicht vor. Berechnungen der möglichen R- und S-Reaktionspfade beleuchten den Mecha-

nismus der Enantioselektion und führen zu vergleichbaren ee-Werten wie Experimente. Die Struktur S1 zeigt eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Katalysator und der Carbonylgruppe des Substrats.



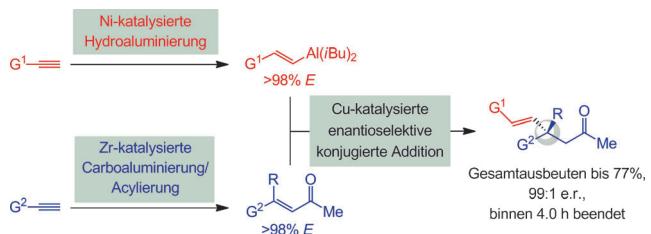
**Weichenstellung:** Beide Enantiomere von *n*-Alkylphenyl-*o*-tolylphosphinoxid wurden aus einem gemeinsamen Intermediat synthetisiert, welches als stereochemische „Weiche“ agiert. Die Konfiguration am Phosphoratom wird während einer

Arbusov-Reaktion von (*R*<sub>P</sub>)-Alkoxyphosphoniumchlorid und C-O-Bindungsspaltung beibehalten, während alkalische Hydrolyse und P-O-Bindungsspaltung das *S*<sub>P</sub>-Enantiomer liefern.

### Asymmetrische Synthese

K. Nikitin,\* K. V. Rajendran,  
H. Müller-Bunz,  
D. G. Gilheany\* 1937–1940

Turning Regioselectivity into  
Stereoselectivity: Efficient Dual  
Resolution of P-Stereogenic Phosphine  
Oxides through Bifurcation of the  
Reaction Pathway of a Common  
Intermediate



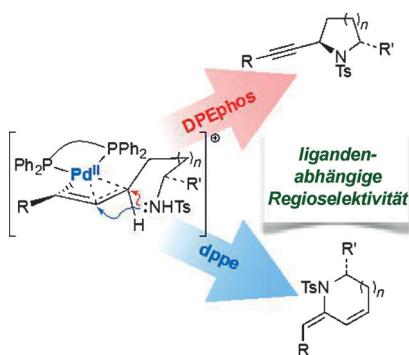
**Zügig zu Alkenen:** Ni-katalysierte Hydroaluminierung von Alkinen, Zr-katalysierte Carbometallierung von Alkinen mit anschließender Aclyierung und Cu-katalysierte enantioselektive konjugierte Addition bieten in Kombination einen Zugang zu acyclischen organischen Ver-

bindungen mit alkensubstituierten quartären Kohlenstoffstereozentren. Der gesamte Prozess dauert weniger als vier Stunden und liefert die Produkte in Ausbeuten bis 77% und Enantiomerenverhältnissen bis 99:1.

### Mehrkomponentenkatalyse

K. P. McGrath,  
A. H. Hoveyda\* 1941–1945

A Multicomponent Ni-, Zr-, and Cu-Catalyzed Strategy for Enantioselective Synthesis of Alkenyl-Substituted Quaternary Carbons



**Der Bisswinkel** des zweizähnigen Phosphanliganden bestimmt den Verlauf der palladiumkatalysierten Cyclisierung von Propargylcarbonaten mit Sulfonamid-Nukleophilen. Ein kleiner Bisswinkel begünstigt den Angriff am zentralen C-Atom der Allenylpalladium-Zwischenstufe, ein großer Bisswinkel führt zur Bildung von Alkylnylazacyclen durch Angriff am äußeren C-Atom.

### Stickstoff-Heterocyclen

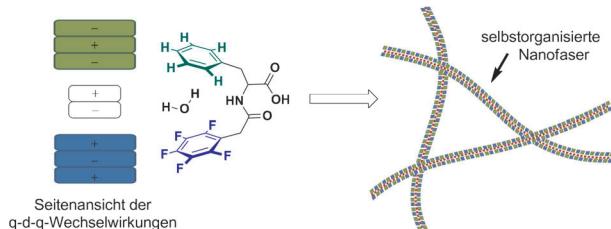
D. S. B. Daniels, A. S. Jones,  
A. L. Thompson, R. S. Paton,\*  
E. A. Anderson\* 1946–1951

Ligand Bite Angle-Dependent Palladium-Catalyzed Cyclization of Propargylic Carbonates to 2-Alkynyl Azacycles or Cyclic Dienamides

Nichtkovalente Wechselwirkungen

S.-M. Hsu, Y.-C. Lin, J.-W. Chang, Y.-H. Liu,  
H.-C. Lin\* **1952–1958**

█ Intramolecular Interactions of a Phenyl/  
Perfluorophenyl Pair in the Formation of  
Supramolecular Nanofibers and  
Hydrogels



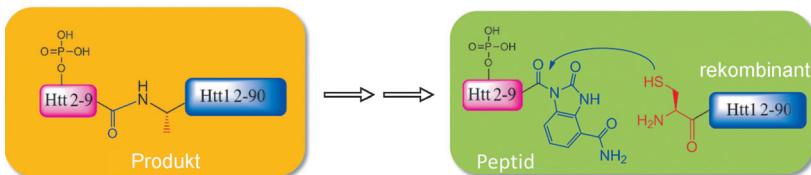
**Intramolekulare Bindung:** Die Einführung eines Phenyl-Perfluorophenyl-Paars in die Struktur eines peptidischen Hydrogelbildners führt zu supramolekularen Nanofasern. Quadrupol-Dipol-Quadrupol(q-d-q)-Wechselwirkungen zwi-

schen den aromatischen Ringen erleichtern die Selbstorganisation. Dies zeigt den Einfluss der Struktur auf die Hydrogelierung und liefert neue Einblicke für das Design selbstorganisierter Nanobiomaterialien.

Proteinmodifizierung

A. Ansaloni, Z. M. Wang, J. S. Jeong,  
F. S. Ruggeri, G. Dietler,  
H. A. Lashuel\* **1959–1964**

█ One-Pot Semisynthesis of Exon 1 of the Huntingtin Protein: New Tools for Elucidating the Role of Posttranslational Modifications in the Pathogenesis of Huntington's Disease



**Maßgeschneidert:** Ein Eintopfsemisynthesestrategie ermöglicht die ortsspezifische Einführung posttranslationaler Modifikationen in den N-Terminus von Exon 1 des Huntingtin-Proteins (Httex1). Auf diese Weise wurden unmarkiertes

Wildtyp- und T3-phosphoryliertes Httex1 erzeugt. Httex1 mit PolyQ-Wiederholungseinheiten unterhalb der Pathogenitätsgrenze (Httex1-23Q) aggregiert in vitro; dieser Prozess wird durch die Phosphorylierung an T3 verlangsamt.

DOI: 10.1002/ange.201400399

## Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

„Ein besonderer Dank gilt Nachbarn des Institutes für das verständnisvolle Ertragen der Geruchsbelästigung“ – so endet ein Aufsatz von Roland Mayer über aliphatische Thioketone in Heft 4/1964. Mayer, der im vergangenen Jahr im Alter von 84 Jahren verstarb, verbrachte den Großteil seines Forscherlebens an der Technischen Universität Dresden. Nach der deutschen Wiedervereinigung arbeitete er intensiv an der Erneuerung der Wissenschaftslandschaft in Ostdeutschland und insbesondere im

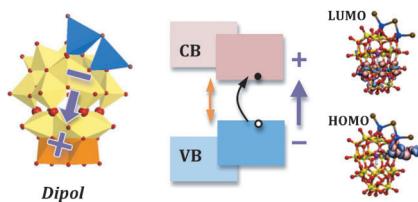
Dresdner Raum. Der zweite Aufsatz des Heftes, von K. Niedenzu, ist den Aminoboranen gewidmet, eine Verbindungsgruppe, die heute auch in Zusammenhang mit der Wasserstoffspeicherung diskutiert wird.

Im gleichen Heft finden sich außerdem zwei Beiträge von Rolf Huisgen über 1,3-dipolare Cycloadditionen von Azlactonen und ihren mesoionischen Derivaten mit Acetylenderivaten; dabei entstehen unter  $\text{CO}_2$ -Freisetzung Pyrro-

le. Organokatalytische enantioselektive 1,3-dipolare Cycloadditionen von Azlactonen mit Methylenindolinonen, die über Münchnon-Intermediate verlaufen und zu spirocyclischen Oxindolverbindungen führen, wurden erst kürzlich beschrieben (Angewandte Chemie 2013, 125, 8795).

*Lesen Sie mehr in Heft 4/1964*

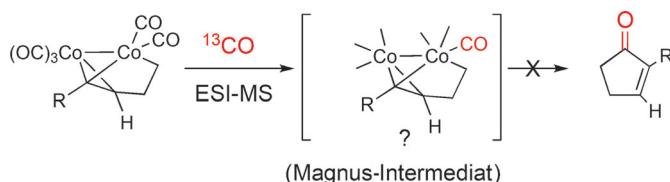
**Energetische Annäherungsversuche:** Bandstrukturberechnungen für eine Reihe von nano- und subnanoskaligen Cobalt(II)-Polyoxotitan-Käfigen belegen, dass das molekulare Dipolmoment unerwartete Auswirkungen auf die Bandlücke haben kann (siehe Schema; CB = Leitungsband, VB = Valenzband). Daraus ergibt sich eine Strategie zur Verkleinerung der Bandlücke von Käfigverbindungen.



### Polyoxotitan-Käfige

Y. Lv, J. Cheng,\* A. Steiner, L. Gan,  
D. S. Wright\* **1965 – 1969**

Dipole-Induced Band-Gap Reduction in an Inorganic Cage



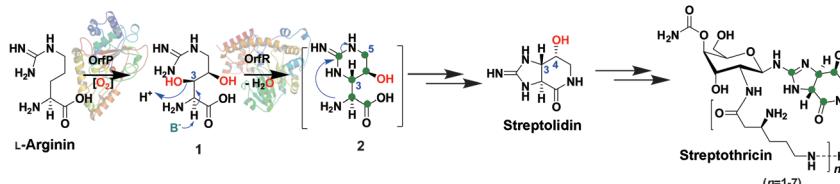
**CO & Co.** Die Existenz eines allgemein anerkannten Magnus-Intermediats in der Pauson-Khand-Reaktion wurde dadurch widerlegt, dass in massenspektrometrischen Experimenten mit  $^{13}\text{CO}$  das

erwartete markierte Cyclopentenon ausblieb. Auf der Grundlage theoretischer Studien werden alternative Reaktionspfade vorgeschlagen.

### Reaktionsmechanismen

D. Lesage, A. Milet, A. Memboeuf, J. Blu,  
A. E. Greene, J.-C. Tabet,  
Y. Gimbert\* **1970 – 1973**

The Pauson–Khand Mechanism Revisited: Origin of CO in the Final Product



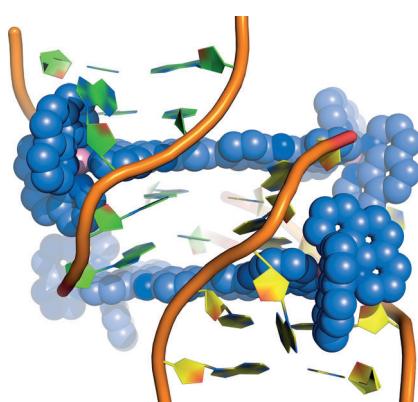
**Eingebaut statt verdaut:** In der Biosynthese von Streptolidin katalysiert OrfR die Fe<sup>II</sup>-abhängige doppelte Hydroxylierung von L-Arg zu **1**, dessen anschließende PLP-vermittelte Cyclisierung zu **2** von OrfR

katalysiert wird. Das Rätsel der Streptolidin-Biosynthese wurde durch den Einbau von  $^{13}\text{C}_6$ -**2** ( $^{13}\text{C}$ : grüne Punkte) in Streptothricin im Zuge eines Fütterungsexperiments gelöst.

### Biosynthesepfade

C. Y. Chang, S. Y. Lyu, Y. C. Liu, N. S. Hsu,  
C. C. Wu, C. F. Tang, K. H. Lin, J. Y. Ho,  
C. J. Wu, M. D. Tsai, T. L. Li\* **1974 – 1979**

Biosynthesis of Streptolidine Involved Two Unexpected Intermediates Produced by a Dihydroxylase and a Cyclase through Unusual Mechanisms



**Eingekeilt:** Die Kristallstruktur des Komplexes zwischen Doppelstrang-DNA und  $[\mu\text{-}(11,11\text{-bidppz})(1,10\text{-Phenanthrolin})_4\text{-Ru}_2]^{4+}$  (**1**, blau; bidppz = Bis(dipyrido-phenazin) zeigt, dass eine Hälfte des bidppz-Liganden in einen DNA-Duplex eingeschoben ist, während die andere Hälfte auf das glatte Ende eines benachbarten DNA-Duplex stapelt. Zwei Moleküle von **1** können zwei DNA-Doppelstränge effektiv vernetzen.

### DNA-Metallocinsertoren

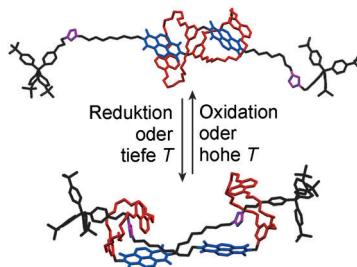
D. R. Boer, L. Wu, P. Lincoln,\*  
M. Coll\* **1980 – 1983**

Thread Insertion of a Bis(dipyridophenazine) Diruthenium Complex into the DNA Double Helix by the Extrusion of AT Base Pairs and Cross-Linking of DNA Duplexes

Molekulare Schalter

C. J. Bruns, J. Li, M. Frasconi,  
S. T. Schneebeli, J. Lehl,  
H.-P. Jacquot de Rouville, S. I. Stupp,  
G. A. Voth,\* J. F. Stoddart\* 1984–1989

■ An Electrochemically and Thermally Switchable Donor–Acceptor [c2]Daisy Chain Rotaxane

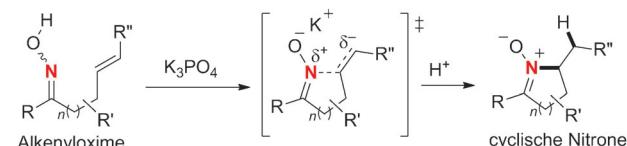


Mit Klick-Chemie wird ein bistabiles [c2]-verkettetes Rotaxan mit  $\pi$ -assoziierten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen Naphthalindiimid- und Dioxynaphthalin-Erkennungseinheiten erhalten. Experimentelle Daten und Moleküldynamiksimulationen zeigen, dass Ausdehnen und Zusammenziehen dieser Struktur redoxchemisch (durch einen thermodynamisch getriebenen Prozess) oder über die Temperatur (durch einen entropiegetriebenen Prozess) gesteuert werden können.

Hydroaminierungen

X. Peng, B. M. K. Tong, H. Hirao,\*  
S. Chiba\* 1990–1993

■ Inorganic-Base-Mediated Hydroamination of Alkenyl Oximes for the Synthesis of Cyclic Nitrones



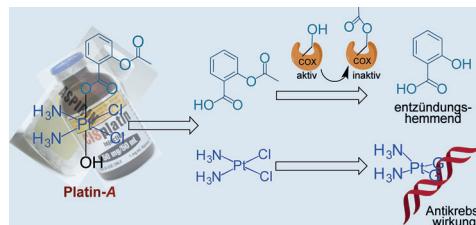
**Basischer Ringschluss:** Eine Synthesemethode für cyclische Nitrone ausgehend von Alkenyloximen beruht auf einer Hydroaminierung, die durch eine anorganische Base vermittelt wird. Nach DFT-Rechnungen läuft diese Hydroaminierung

über eine nukleophile Aminierung des nichtaktivierten Alkens durch das Oxim-Stickstoffatom ab, deren Übergangszustand durch Wechselwirkungen mit einem Metallkation wie  $K^+$  stabilisiert ist.

Tumorthерапеutика

R. K. Pathak, S. Marrache, J. H. Choi,  
T. B. Berding, S. Dhar\* 1994–1998

■ The Prodrug Platin-A: Simultaneous Release of Cisplatin and Aspirin



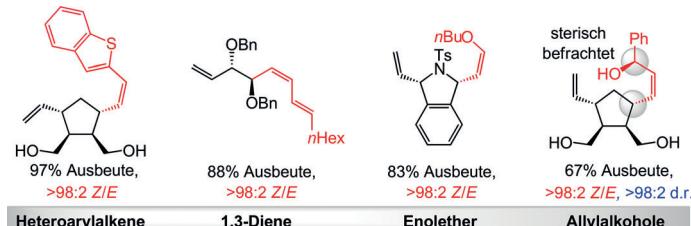
**Schmerzmittel immer dabei:** Platin-A ist eine Vorstufe von Cisplatin, die zugleich auch Aspirin freisetzt, um die Nebenwirkungen des Cisplatsins zu mildern. Die Antikrebs- und entzündungshemmende

Wirkung von Platin-A ist besser als beim kombinierten Einsatz von Cisplatin und Aspirin, was die Vorteile einer gemeinsamen Vorstufe unterstreicht.

Olefinmetathese

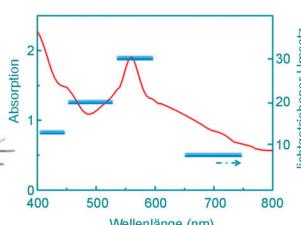
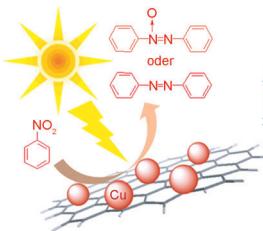
M. J. Koh, R. K. M. Khan, S. Torker,  
A. H. Hoveyda\* 1999–2003

■ Broadly Applicable Z- and Diastereoselective Ring-Opening/Cross-Metathesis Catalyzed by a Dithiolate Ru Complex



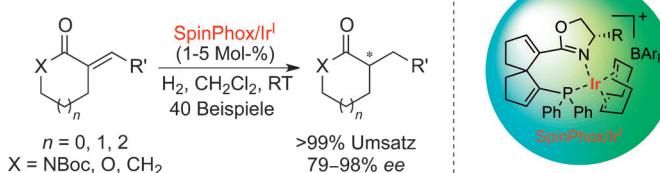
**Das ganze Spektrum:** Ru-katalysierte Olefinmetathesen mit Heteroarylalkenen, 1,3-Dienen, Enolethern sowie Allyl- und Homoallylalkoholen gelangen erstmals effizient und in vielen Fällen mit > 98 % Z-

Selektivität. Wasserstoffbrücken mit dem Dithiolatligand erleichtern vermutlich die Ringöffnungs-/Kreuzmetathesereaktionen der Allylalkohole.



**Grüne Katalyse mit Licht:** Auf Graphen fixierte Kupfernano partikel wurden als Photokatalysatoren verwendet, die unter Einstrahlung von sichtbarem Licht kon-

trölt Nitroarene zu den entsprechenden Azoxy- und Azoverbindungen reduzieren (siehe Bild).



**Spin ist in:** SpinPhox-Iridium(I)-Komplexe sind effizient und vielseitig in der enantioselektiven Hydrierung exocyclischer  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen, namentlich auch der schwierigen  $\alpha$ -Alkylidenlactame mit sechs- oder siebenglie-

drigen Ringen. Der vorgestellte Ansatz erwies sich als nützlich in der asymmetrischen Synthese biologisch bedeutsamer Loxoprofen- und  $\varepsilon$ -Aminocapronsäure-Derivate.

## Photochemie

X. N. Guo, C. H. Hao, G. Q. Jin,  
H. Y. Zhu,\* X. Y. Guo\* — 2004–2008

Copper Nanoparticles on Graphene Support: An Efficient Photocatalyst for Coupling of Nitroaromatics in Visible Light



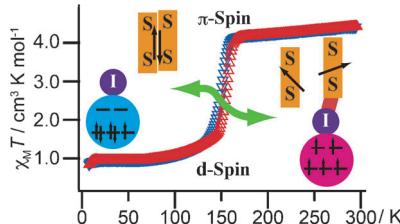
## Asymmetrische Katalyse

X. Liu, Z. Han, Z. Wang,  
K. Ding\* — 2009–2013

SpinPhox/Iridium(I)-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Cyclic  $\alpha$ -Alkylidene Carbonyl Compounds



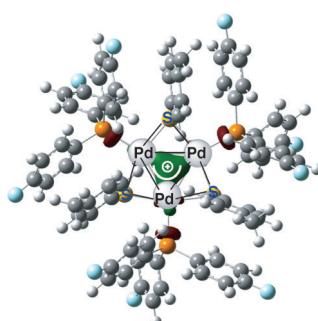
**Ein Fe<sup>III</sup>-Komplex mit iodsubstituierten Liganden und einem paramagnetischen Nickeledithiolen-Anion als Gegenion zeigt Spin-Crossover und Spin-Peierls-artige Singulettbildung in synergistischer Weise.** Die Halogenbrücken zwischen den Iod- und Schwefelatomen stabilisieren den paramagnetischen Zustand der  $\pi$ -Spins und sind signifikant an dem synergistischen magnetischen Übergang zwischen d- und  $\pi$ -Spins beteiligt.



## Spin-Crossover

K. Fukuroi, K. Takahashi,\* T. Mochida,  
T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto,  
Y. Einaga, H. Mori — 2014–2017

Synergistic Spin Transition between Spin Crossover and Spin-Peierls-like Singlet Formation in the Halogen-Bonded Molecular Hybrid System:  $[\text{Fe}(\text{Iqsal})_2 \cdot \text{Ni}(\text{dmit})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}]$



**Edle Dreiecke:** Die  $C_3$ -symmetrischen kationischen Palladium-Dreieckscluster  $[(\text{SAr}')(\text{PAr}_3)\text{Pd}]_3^+$  wurden durch Aktivierung der C-S-Bindung von Isothiocyaniden hergestellt. Diese Komplexe sind die ersten Edelmetallanaloga des  $\pi$ -aromatischen Cyclopropenylkations  $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$ .

## Aromatizität

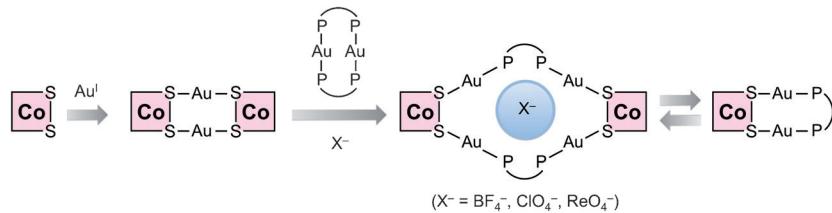
S. Blanchard, L. Fensterbank, G. Gontard,  
E. Lacôte, G. Maestri,\*  
M. Malacia — 2018–2022

Synthesis of Triangular Tripalladium Cations as Noble-Metal Analogues of the Cyclopropenyl Cation



**Metallaliganden**

K. Oji, A. Igashira-Kamiyama,  
N. Yoshinari, T. Konno\* — **2023 – 2027**



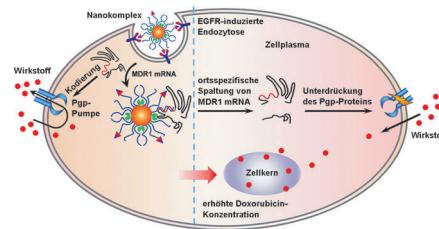
**Der achtgliedrige  $\text{Au}_2\text{Co}^{\text{III}}_2$ -Metallcyclus** in  $[\text{Au}_2\text{Co}_2(\text{d-nmp})_4]$  ( $\text{d-nmp} = N\text{-Methyl-d-penicillaminat}$ ) wurde ausgehend von  $[\text{Co}(\text{d-nmp})_2]^-$  und einer Gold(I)-Vorstufe synthetisiert. Durch die Hinzugabe von

$[\text{Au}_2(\text{dppe})_2]^{2+}$  ( $\text{dppe} = 1,2\text{-Bis(diphenylphosphanyl)ethan}$ ) wurde dieser Ring zu dem achtzehngliedrigen  $\text{Au}_4\text{Co}^{\text{III}}_2$ -Ring in  $[\text{Au}_4\text{Co}_2(\text{dppe})_2(\text{d-nmp})_4]^{2+}$  erweitert, der zudem ein tetraedrisches Anion umfasst.

**Biomimetik**

Z. Wang, Z. Wang, D. Liu, X. Yan, F. Wang,  
G. Niu, M. Yang,\* X. Chen\* — **2028 – 2032**

**Biomimetic RNA-Silencing**  
Nanocomplexes: Overcoming Multidrug Resistance in Cancer Cells



**RISC-Management:** Synthetische RISC-imitierende Nanokomplexe für die sequenzspezifische Genstummschaltung wurden entwickelt, um Mehrfachresistenzen zu begegnen. Die Nanokomplexe

unterdrücken effizient die Pgp-Expression, sodass OVCAR8/ADR-Zellen wieder empfindlich auf Pgp-transportable Zellgifte reagieren.



**Rücktitelbild**



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://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](http://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.

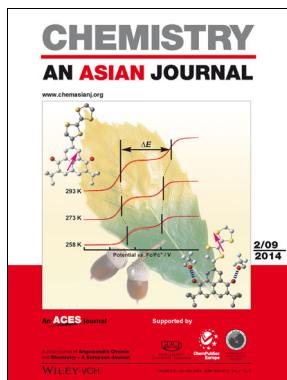


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

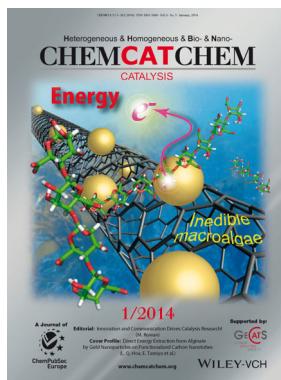


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

**Weitere Informationen zu:**



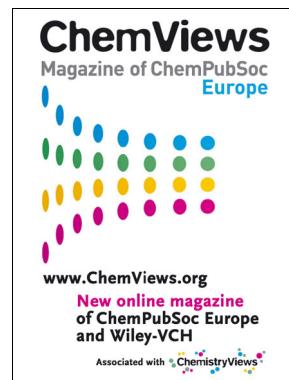
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



[www.chemcatchem.org](http://www.chemcatchem.org)



[www.chempluschem.org](http://www.chempluschem.org)



[www.chemviews.org](http://www.chemviews.org)