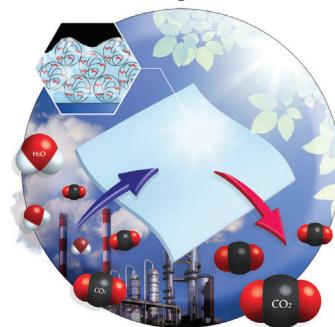
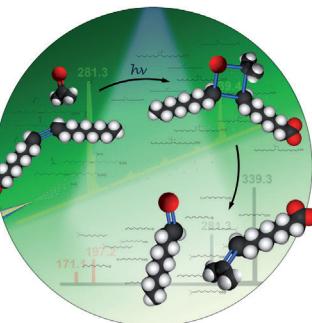


... kolloidaler Analoga von molekularen Copolymeren kann grundlegende Erkenntnisse für die Gebiete der molekularen Copolymerisation und der Nanotechnologie liefern. In ihrer Zuschrift auf S. 2686 ff. präsentieren K. Liu, E. Kumacheva et al. eine mikroskopische und spektroskopische Analyse, mit deren Hilfe sie Design-Regeln und ein kinetisches Modell für das Wachstum kolloidaler Zufalls- und Blockcopolymere aus plasmonischen Nanostäben unterschiedlicher Länge und Zusammensetzung formulieren.

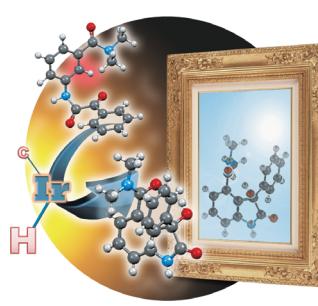
Lipidanalyse

In der Zuschrift auf S. 2630 ff. beschreiben Y. Xia und X. Ma einen Ansatz zur schnellen Bestimmung der Lage von C=C-Bindungen in Lipiden aus komplexen Mischungen. Die Methode basiert auf der Kopplung von Paternò-Büchi-Reaktionen mit Tandemmassenspektrometrie.



CO₂-Abscheidung

Y. Hoshino et al. berichten in ihrer Zuschrift auf S. 2692 ff. über Hydrogelfilme aus temperaturresponsiven, Amingruppen enthaltenden Mikrogelpartikeln, die eine hohe Aufnahmekapazität für CO₂ aufweisen.



Asymmetrische C-H-Funktionalisierung

Mithilfe eines in situ gebildeten chiralen kationischen Iridiumkomplexes synthetisieren Y. Yamamoto et al. in ihrer Zuschrift auf S. 2696 ff. optisch aktive Oxindole. Die Reaktionen verlaufen vollständig regioselektiv, hoch enantioselektiv und liefern hohe Ausbeuten.

So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: chem-reprints@wiley-vch.de

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

Telefon: (+49) 62 01-606-327

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: rights-and-licences@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-550

Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinental-europa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter www.gdch.de oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die Angewandte App

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im
App Store**Stöbern und lesen Sie in der Angewandten mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad**

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

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten

2564 – 2567

Autoren-Profile

„Meine liebste Tageszeit ist der Sonnenaufgang.
Ich bewundere Spontaneität ...“

Dies und mehr von und über Dirk M. Guldi finden Sie
auf Seite 2568.

Dirk M. Guldi 2568 – 2569

2564 – 2567

Nachrichten

T. Junkers



J. Streuff



R. Marschall



S. Seiffert



M. Groß



G. S. Fischer



A. Doyle



J. A. Dumesic



F. Kraus



R. Eisenberg



C. J. Chang

Carl-Duisberg-Gedächtnispreis:

T. Junkers 2570

ADUC-Preise: J. Streuff, R. Marschall
und S. Seiffert 2570GDCh-Preis für Journalisten und
Schriftsteller: M. Groß 2570

Cothenius-Medaille: G. S. Fischer 2570

Bayer Early Excellence in Science Award:

A. Doyle 2571

Wilhelm-Manchot-Forschungsprofessur:
J. A. Dumesic 2571

Hoechst-Dozentenpreis: F. Kraus 2571

Ralph & Helen Oesper Award:

R. Eisenberg 2571

Leo Hendrik Baekeland Award:

C. J. Chang 2571

Bücher

A Tale of 7 Elements

Eric Scerri

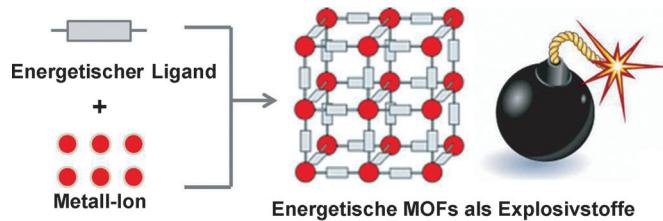
rezensiert von A. Kästner, J. Kästner 2572

Highlights

Energetische Materialien

Q. Zhang, J. M. Shreeve* — 2574–2576

Metall-organische Gerüstverbindungen als Explosivstoffe: ein neues Konzept für energetische Materialien



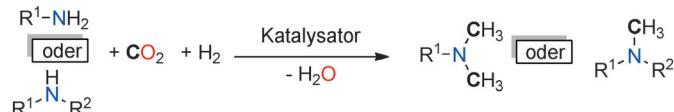
Explosive Festkörper: Energetische MOFs mit 1D-, 2D- und 3D-Strukturen wurden durch Selbstorganisation von nichttoxischen Metallzentren mit energetischen organischen Linkern synthetisiert. Dieses

neuartige Konzept für energetische MOFs schafft Perspektiven für die gezielte Entwicklung von Primärexplosivstoffen der nächsten Generation.

CO₂-Aktivierung

A. Tlili, X. Frogneux, E. Blondiaux, T. Cantat* — 2577–2579

Wertschöpfung aus einem Abfallstoff: Methylierung von Aminen mit CO₂ und H₂



Eine neuartige Methode setzt auf CO₂ als Kohlenstoffquelle bei der Methylierung von Aminen mit Wasser als Nebenprodukt. Diese Strategie ermöglicht eine nachhaltige Herstellung von Methylaminen durch Umwandlung von CO₂ zu

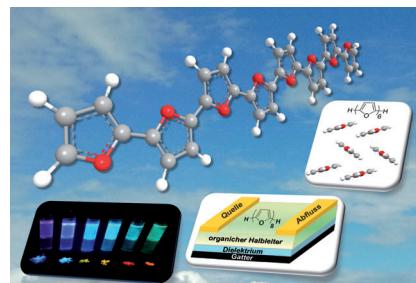
hochwertigen Chemikalien mithilfe molekularen Wasserstoffs als preiswertes und erneuerbares Reduktionsmittel. Die Methode könnte neuartige Anwendungen für die Wiederaufbereitung von CO₂ zu Grund- und Feinchemikalien ermöglichen.

Kurzaufsätze

Organische Elektronik

O. Gidron,* M. Bendikov — 2580–2589

α-Oligofurane: eine aufstrebende Klasse konjugierter Oligomere für die organische Elektronik



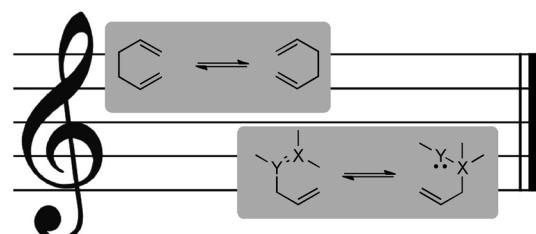
Nachhaltige Alternative: Eine neue Klasse π -konjugierter Materialien, lange Oligofurane, wird aus der Perspektive ihrer Synthese, molekularen Eigenschaften, chemischen Reaktivität und Verwendung in elektronischen Bauelementen präsentiert.

Aufsätze

Moleküle und Musik

A. C. Jones,* J. A. May, R. Sarpong, B. M. Stoltz* — 2590–2628

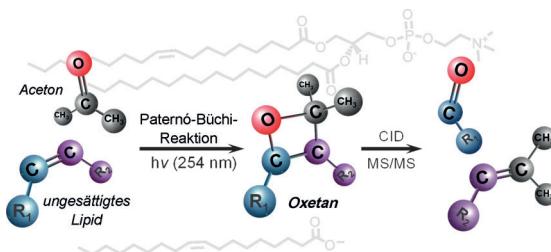
Bis hin zu einer Symphonie der Reaktivität: Kaskaden mit Katalysen und sigmatropen Umlagerungen



Unvollendete Symphonien: Die Entwicklung von Tandemprozessen hatte einen tiefgreifenden Einfluss auf die organische Synthese. Dieser Aufsatz behandelt katalysierte Kaskadentransformationen, an denen sigmatrope Umlagerungen betei-

ligt sind. Solche Transformationen, die hier im Sinne einer musikalischen Orchestrierung als Duett, Trio, Quartett usw. von Reaktionen bezeichnet werden, eröffnen vielfältige Möglichkeiten für eine kreative Syntheseplanung.

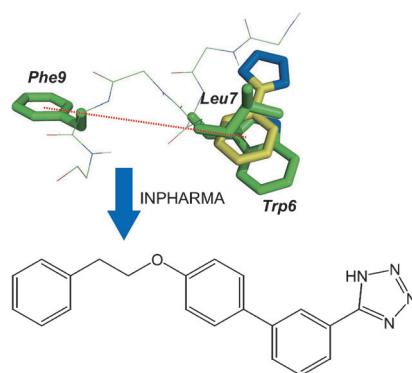
Zuschriften



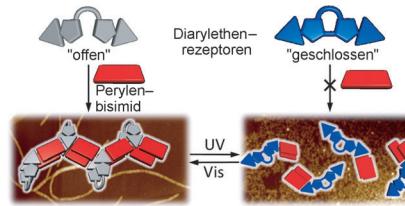
Wo ist die Doppelbindung? Die Paternò-Büchi(P-B)-Reaktion wurde genutzt, um die Doppelbindung in Lipiden zu lokalisieren. Die P-B-Reaktion wird durch UV-Bestrahlung eines Nanoelektrosprays aus Lipiden und Aceton ausgelöst. Tandem-

massenspektrometrie der Reaktionsprodukte unter Kollisionsaktivierung führt zur Spaltung des Oxetanrings und Bildung von diagnostischen Ionen, die für die Position der Doppelbindung spezifisch sind (siehe Bild).

Das beste aus zwei Welten: Der Titelansatz nutzt einen kompetitiven Peptidliganden und ermöglichte die Unterscheidung zwischen überlappenden und nicht-überlappenden Peptid-Inhibitor-Pharmakophoren durch INPHARMA-NMR-Spektroskopie. Das machte die gezielte Entwicklung einer neuen Verbindung (siehe Struktur) mit erhöhter Affinität für das Blutplättchenrezeptorglycoprotein VI möglich.



Eine Frage der Lichtverhältnisse: Photoresponsive Farbstoffaggregate wurden durch Komplexierung des parallelen Konformers eines Diarylethenenrezeptors mit dimeren Stapeln von Perylenbisimid über mehrere Wasserstoffbrücken erhalten. Die Aggregate zeigen ein reversibles Umschalten ihrer Morphologie zwischen helicalen Nanofasern und körnigen Nanoaggregaten unter Bestrahlung mit sichtbarem bzw. UV-Licht.

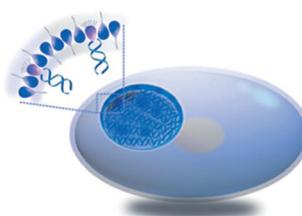


Strukturbasiertes Wirkstoffdesign

K. Ono, K. Takeuchi, H. Ueda, Y. Morita, R. Tanimura, I. Shimada,*
H. Takahashi* **2635–2639**

Structure-Based Approach To Improve a Small-Molecule Inhibitor by the Use of a Competitive Peptide Ligand

Diskontinuierliche hydrophobe Führungsgruppen (LHGs) wurden an ein Grundgerüst gebunden, um auf diese Weise den Rahmen der zu synthetisierenden Struktur zu definieren. Das Gerüst führt andere amphiphile Moleküle in die Lücken zwischen den LHGs, was letztlich in der Bildung von Heterovesikeln mit einstellbarer Form und Größe resultiert.



Photoresponsive Aggregate

S. Yagai,* K. Iwai, M. Yamauchi, T. Karatsu, A. Kitamura, S. Uemura, M. Morimoto, H. Wang, F. Würthner **2640–2644**

Photocontrol Over Self-Assembled Nanostructures of π – π Stacked Dyes Supported by the Parallel Conformer of Diarylethene

Selbstorganisierte Vesikelbildung

Y. Dong, Y. Sun, L. Wang, D. Wang, T. Zhou, Z. Yang, Z. Chen, Q. Wang, Q. Fan, D. Liu* **2645–2648**

Frame-Guided Assembly of Vesicles with Programmed Geometry and Dimensions

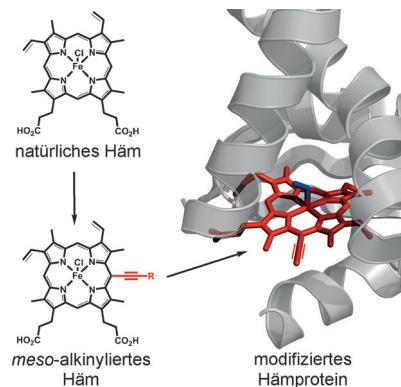
Hämprotein-Engineering

A. Nierth, M. A. Marletta* — 2649–2652



Direct *meso*-Alkynylation of Metalloporphyrins Through Gold Catalysis for Hemoprotein Engineering

Metalloporphyrine können unter Austausch der Methinprotonen an den *meso*-Positionen direkt alkyiniert werden. Dieser einstufige goldkatalysierte Prozess mit hypervalenten Iodreagentien wurde auf Häm *b* angewendet, und das Produkt wurde in ein Gassensor-Hämprotein eingebaut. Die endständige Alkinfunktion ermöglicht die Markierung mit Fluorophoren über Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition.

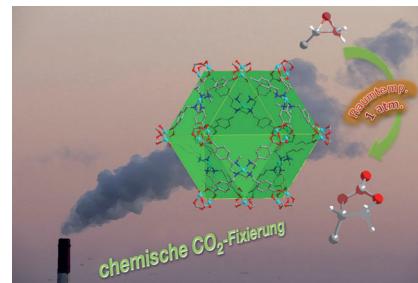


Kristall-Engineering

W.-Y. Gao, Y. Chen, Y. Niu, K. Williams, L. Cash, P. J. Perez, L. Wojtas, J. Cai, Y.-S. Chen, S. Ma* — 2653–2657



Crystal Engineering of an *nbo* Topology Metal–Organic Framework for Chemical Fixation of CO₂ under Ambient Conditions



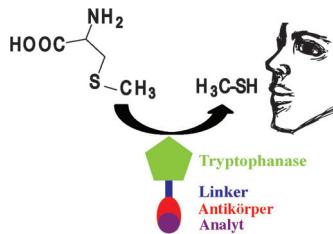
Eine hohe katalytische Aktivität für die chemische CO₂-Fixierung in Form cyclischer Carbonate unter Umgebungsbedingungen zeichnet das Metall-organische Gerüst (MOF) MMCF-2 aus (siehe Bild: C grau, O rot, N blau, Cu hellblau). Die kuboktaedrischen Käfige dieses MOF enthalten Lewis-saure aktive Zentren in hoher Dichte und guter Orientierung.

Biosensoren

Y. Xu, Z. Zhang, M. M. Ali, J. Sauder, X. Deng, K. Giang, S. D. Aguirre, R. Pelton, Y. Li,* C. D. M. Filipe* — 2658–2660



Turning Tryptophanase into Odor-Generating Biosensors



Immer der Nase nach: Tryptophanase (TPase), ein Enzym, das *S*-Methyl-L-cystein in das stark riechende Methylmercaptan umwandelt, wurde mit einer molekularen Erkennungsfunktion (im Beispiel mit einem Antikörper) zu einem geruchsbasierter Biosensor vereint. Die Kombination von biotinylierter TPase mit verschiedenen biotinmarkierten Erkennungselementen eröffnet dem System zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten.

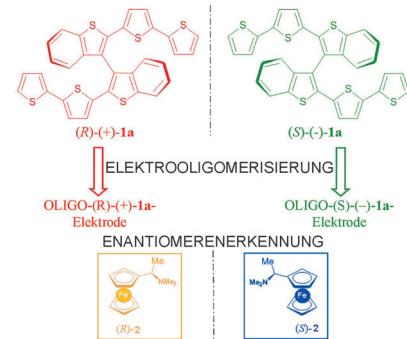
Chiroptische Materialien

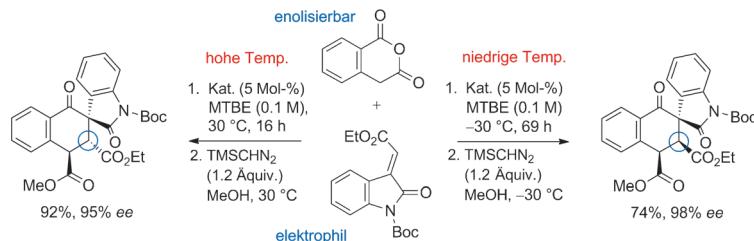
F. Sannicolò,* S. Arnaboldi, T. Benincori, V. Bonometti, R. Cirilli, L. Dunsch, W. Kutner, G. Longhi, P. R. Mussini, M. Panigati, M. Pierini, S. Rizzo — 2661–2665



Potential-Driven Chirality Manifestations and Impressive Enantioselectivity by Inherently Chiral Electroactive Organic Films

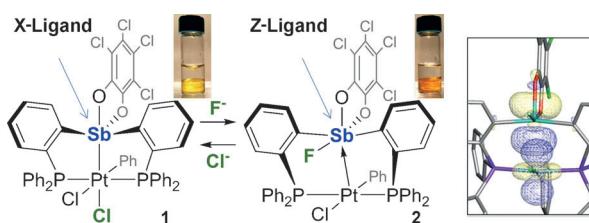
Scharfes Auge: Die Rückgratverdrillung eines elektroaktiven Polyheterocyclus verleiht Filmen der Verbindung eine hohe chiroptische Aktivität, die sich reversibel über das elektrische Potential einstellen lässt, und eine herausragende Fähigkeit zur Enantiomerenerkennung mit 100 mV Unterschied für zwei enantiomere Ferrocenylamine – in beliebiger Folge, alternierend oder als Racemat.





Die erste Strategie für enantioselektive Tamura-Reaktionen wird beschrieben. In Gegenwart eines Squaramid-basierten Katalysators reagieren enolisierbare Anhydride unter exzellenter Enantio- und

Diastereokontrolle mit Alkylidenoxindolen zu Spirooxindol-Produkten. Die Methode hat eine große Bandbreite und führt zu strukturell diversen Produkten.



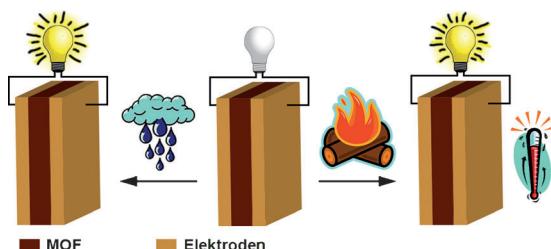
Nicht unschuldig: Ein Austausch von Chlorid gegen Fluorid verwandelt einen Stiboranyl-X-Liganden in einen Stiboranyl-Z-Liganden. Das nichtunschuldige Koordinationsverhalten des Antimonliganden

manifestiert sich in der Spaltung der kovalenten Sb-Pt-Bindung in **1** und der Bildung einer längeren, schwächeren Pt→Sb-Wechselwirkung in **2**, begleitet von einem Farbwechsel.

Organokatalyse

F. Manoni, S. J. Connolly* — 2666–2670

Catalytic Asymmetric Tamura Cycloadditions



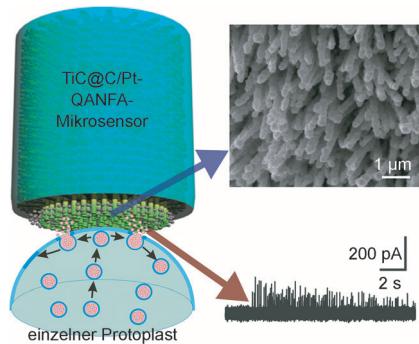
Zwei in eins: Ein dreidimensionales protonenleitendes Metall-organisches Gerüst (MOF) mit Säure-Base-Paaren im Koordinationsraum wurde entwickelt. Im Gegensatz zu anderen MOFs, die Pro-

tonen entweder unter wasserfreien oder unter feuchten Bedingungen leiten, zeigt dieses Material bei beiden Bedingungen Protonenleitfähigkeit.

Stiboranyl-Liganden

I.-S. Ke, J. S. Jones,
F. P. Gabbaï* — 2671–2675

Anion-Controlled Switching of an X Ligand into a Z Ligand: Coordination Non-innocence of a Stiboranyl Ligand



Auxin(IAA)-Efflux wird durch einen Vesikelzyklierungsmechanismus vermittelt, bisher war jedoch keine direkte Detektion der IAA-Freisetzung aus einzelnen Pflanzenzellen in Echtzeit möglich. Ein neuer, mikroelektrochemischer TiC@C/Pt-QANFA-Sensor ist hochempfindlich für IAA und ermöglicht die Echtzeitverfolgung und Quantifizierung der Auxinfreisetzung aus einzelnen Pflanzenprotoplasten durch Exozytose.

Protonenleitende Materialen

S. S. Nagarkar, S. M. Unni, A. Sharma,
S. Kurungot, S. K. Ghosh* — 2676–2680

Two-in-One: Inherent Anhydrous and Water-Assisted High Proton Conduction in a 3D Metal-Organic Framework



Bioanalyse

J. T. Liu, L. S. Hu, Y. L. Liu, R. S. Chen,
Z. Cheng, S. J. Chen, C. Amatore,
W. H. Huang,* K. F. Huo* — 2681–2685

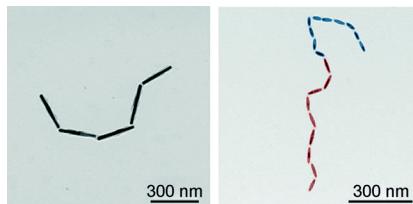
Real-Time Monitoring of Auxin Vesicular Exocytotic Efflux from Single Plant Protoplasts by Amperometry at Microelectrodes Decorated with Nanowires





Plasmonische Copolymerne

K. Liu,* A. Lukach, K. Sugikawa, S. Chung, J. Vickery, H. Therien-Aubin, B. Yang, M. Rubinstein, E. Kumacheva* — 2686–2691



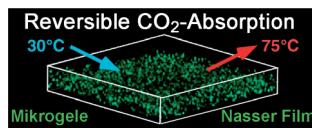
Copolymerization of Metal Nanoparticles: A Route to Colloidal Plasmonic Copolymers

Titelbild



Grüne Chemie

M. Yue, Y. Hoshino,* Y. Ohshiro, K. Imamura, Y. Miura — 2692–2695



Temperature-Responsive Microgel Films as Reversible Carbon Dioxide Absorbents in Wet Environment

Innen-Rücktitelbild

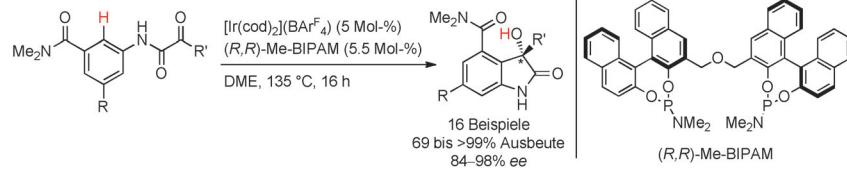
Goldketten (auch mit Palladium):

Goldnanostäbchen unterschiedlicher Abmessungen (siehe Bild: rote und blaue Stäbchen) aggregieren unter Bildung von kolloidalen Zufalls- und Blockcopolymerstrukturen wie in einer stufenweisen molekularen Copolymerisation. Dieser Ansatz liefert auch Copolymere aus Gold- und Palladiumnanostäbchen.

Kohlendioxidabscheidung: Mit Amingruppen funktionalisierte Hydrogelfilme aus temperaturresponsive Mikrogelpartikeln (GP) zeigen bei der reversiblen Absorption von Kohlendioxid eine hohe, von der Temperatur (30–75 °C) abhängige Aufnahmefähigkeit (siehe Bild). Ein schnelles Ansprechverhalten der GP-Filme auf den thermischen Reiz ermöglicht eine tiefe und schnelle Diffusion der Bicarbonationen in die Filme.

Asymmetrische C-H-Funktionalisierung

T. Shirai, H. Ito, Y. Yamamoto* — 2696–2699



Vollständig regioselektiv und hoch enantioselektiv liefert die Titelreaktion optisch aktive 3-substituierte 3-Hydroxy-2-oxindole in hohen Ausbeuten (siehe Schema).

Entscheidend dafür ist ein *in situ* gebildeter chiraler kationischer Iridiumkomplex.

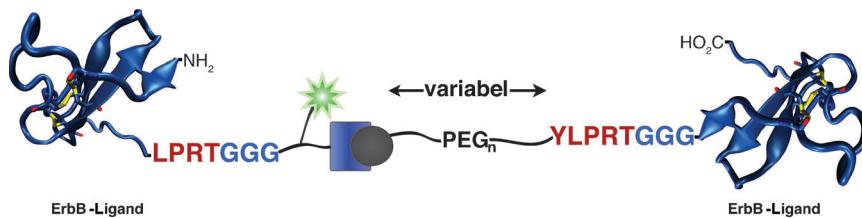
Rücktitelbild

Proteine

A. T. Krueger, C. Kroll, E. Sanchez, L. G. Griffith, B. Imperiali* — 2700–2704

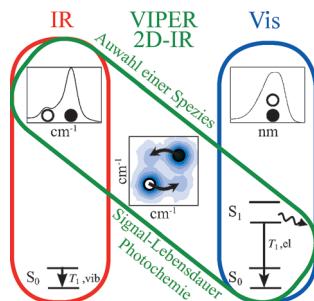


Tailoring Chimeric Ligands for Studying and Biasing ErbB Receptor Family Interactions



Signal eingestellt: Mithilfe einer Semisyntesestrategie wurden einstellbare Funktionalitäten in rekombinante Proteinchimären eingeführt. Das Verfahren lieferte bivalente Proteinliganden, welche die Signalgebung in der ErbB-Rezeptorfamilie beeinflussen. Der Einsatz eines

bivalente EGF erschwert die EGFR-HER2-Dimerisierung und senkte in Abhängigkeit vom Intraligandabstand die Zellmotilität, sodass sich dieser Ansatz für Struktur-Funktions-Studien eignen könnte.

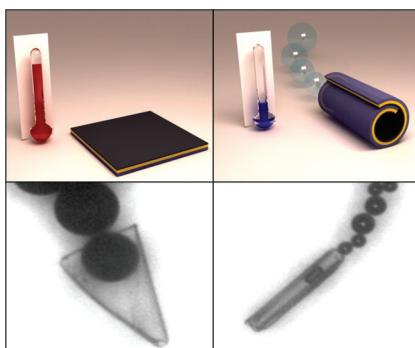


Das VIPER-2D-IR-Experiment wählt in Mischungen eine Spezies anhand ihres IR-Spektrums aus und regt sie elektro-nisch an. Die Relaxationsbarriere für die 2D-IR-Austauschspektroskopie kann dadurch überwunden und ein chemischer Austausch auf längeren Zeitskalen verfolgt werden. Zusätzlich lassen sich photochemische Eigenschaften der ausgewählten Spezies, etwa bestimmter Konformere, in Gegenwart anderer Spezies mit praktisch identischen UV/Vis-Spektrien untersuchen.

2D-IR-Spektroskopie

L. J. G. W. van Wilderen, A. T. Messmer,
J. Bredenbeck* 2705–2710

Mixed IR/Vis Two-Dimensional Spectroscopy: Chemical Exchange beyond the Vibrational Lifetime and Sub-ensemble Selective Photochemistry

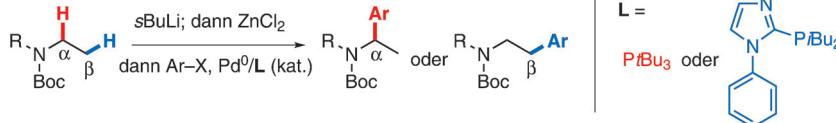


Flexibel und temperaturresponsiv: Flexible Mikrodüsenantriebe aus aufgerollten Polymerschichten ändern ihren Durchmesser bei Temperaturveränderungen. Dieser Effekt wird genutzt, um die Antriebe wiederholt starten und anhalten zu lassen.

Mikromotoren

V. Magdanz, G. Stoychev, L. Ionov,*
S. Sanchez,* O. G. Schmidt 2711–2715

Stimuli-Responsive Microjets with Reconfigurable Shape



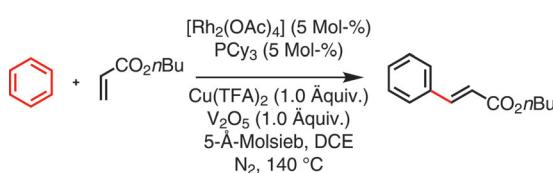
Abhängig vom Liganden werden α -zinkierte acyclische Amine mit Boc-Schutzgruppe selektiv in α - oder β -Stellung aryliert. Die α -Arylierung erfolgt durch direkte reduktive Eliminierung aus dem α -

palladierten Intermediat, wohingegen die β -Arylierung eine Palladiumverschiebung entlang der Alkylketten erfordert. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

Kreuzkupplungen

A. Millet, D. Dailler, P. Larini,
O. Baudoin* 2716–2720

Ligand-Controlled α - and β -Arylation of Acyclic N-Boc Amines



- 1 Äquivalent des Arens
- hohe Selektivität auch bei mehrfach substituierten Arenen

Nicht mehr als nötig: Eine C-H-Alkenylierung von einfachen Arenen ohne den Bedarf eines Überschusses an Arenen gelang mit einem dimetallischen Rh^{II}-Katalysator (siehe Schema). Ein Phosphanligand sowie eine Kombination der

Oxidantien Cu(TFA)₂ und V₂O₅ erwiesen sich als essenziell, um gute Selektivität für die monoalkenylierten Produkte zu erzielen, insbesondere bei di- und trisubstituierten Arensubstraten. Cy = Cyclohexyl, DCE = 1,2-Dichlorethan.

C-H-Funktionalisierung

H. U. Vora, A. P. Silvestri, C. J. Engelin,
J.-Q. Yu* 2721–2724

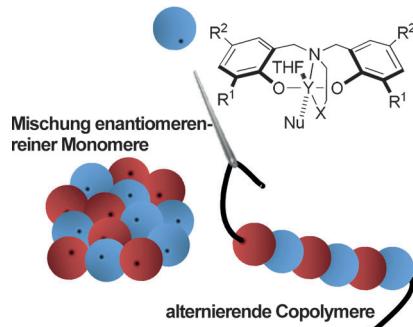
Rhodium(II)-Catalyzed Nondirected Oxidative Alkenylation of Arenes: Arene Loading at One Equivalent

Polymere

C. G. Jaffredo, Y. Chapurina,
S. M. Guillaume,*
J.-F. Carpentier* **2725–2729**

From Syndiotactic Homopolymers to Chemically Tunable Alternating Copolymers: Highly Active Yttrium Complexes for Stereoselective Ring-Opening Polymerization of β -Malolactonates

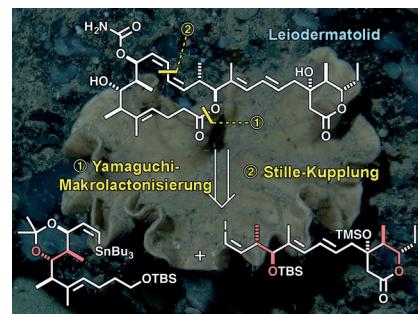
Alternierende Verknüpfungen: Ein Katalysator für die schnelle, kontrollierte und syndioselektive Polymerisation von β -Lactonen mit Ester-Seitenarmen wird beschrieben. Der Katalysator verknüpft Mischungen von β -Lactonen gegensätzlicher Konfiguration in alternierender Weise und bietet damit Zugang zu einer neuen Klasse von funktionalisierten alternierenden Copolymeren.



Naturstoffsynthese

I. Paterson,* K. K.-H. Ng, S. Williams,
D. C. Millican, S. M. Dalby **2730–2733**

Total Synthesis of the Antimitotic Marine Macrolide (–)-Leiodermatolide

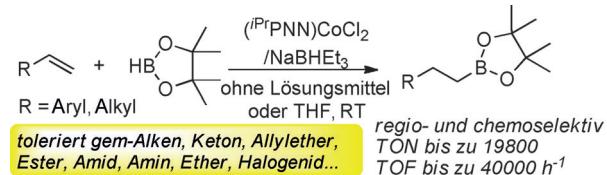


Nachschub gesichert: Die Art der Tubulin-Erkennung durch das marine Makrolid Leiodermatolide führt zu einer neuartigen Leitstruktur für Tumortherapeutika. Mit dem Ziel der Herstellung größerer Mengen des Naturstoffs wurde eine konvergente Synthese auf der Grundlage einer Palladium-vermittelten Fragmentkupplung und einer Makrolactonierung entwickelt (siehe Schema). Bor-vermittelte Aldolreaktionen installierten sechs der neun Stereozentren.

Synthesemethoden

L. Zhang, Z. Zuo, X. Leng,
Z. Huang* **2734–2738**

A Cobalt-Catalyzed Alkene Hydroboration with Pinacolborane



Ein PNN-Pinzenetten-Cobaltkomplex (siehe Bild) wurde für die katalytische Hydroborierung von Alkenen mit Pinacolboran entwickelt. Das Katalysatorsystem ist

hoch aktiv, toleriert viele funktionelle Gruppen und weist exzellente Regio- und Chemoselективitäten in der Hydroborierung von α -Olefinen auf.

Heterocyclen

H. Gao, Q.-L. Xu, M. Yousufuddin,
D. H. Ess,* L. Kürti* **2739–2743**

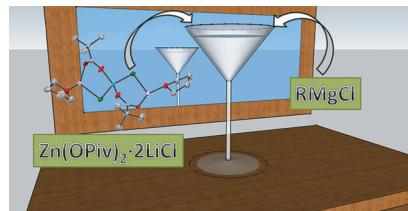
Rapid Synthesis of Fused N-Heterocycles by Transition-Metal-Free Electrophilic Amination of Arene C–H Bonds



Kontrolliert anelliert: Eine übergangsmetallfreie, bei niedriger Temperatur ablaufende, regioselektive intramolekulare Aminierung aromatischer $C(sp^2)$ -H-Bindungen ergibt anellierte N-Heterocyclen. Die Reaktion ist technisch einfach und

skalierbar (1–10 mmol), und das Substratspektrum ist breit (siehe Schema). DFT-Rechnungen zufolge könnte die Reaktion über eine stufenweise elektrophile aromatische Cyclisierung ablaufen.

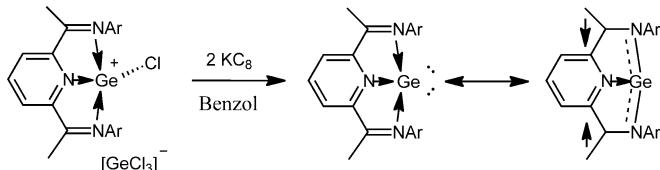
Die geheime Zutat für komplizierte Mischungen von Organozinkverbindungen in Lösung ist Magnesiumpivalat: Es erhöht die Luftbeständigkeit von Zn-C-Bindungen, indem es deren „Widersacher“ OH^- oder O^{2-} entfernt und H_2O -Moleküle einfängt. Auf diese Weise lassen sich die Organozinkspezies gegen Hydrolyse durch diese Verunreinigungen schützen.



Organozinkreagentien

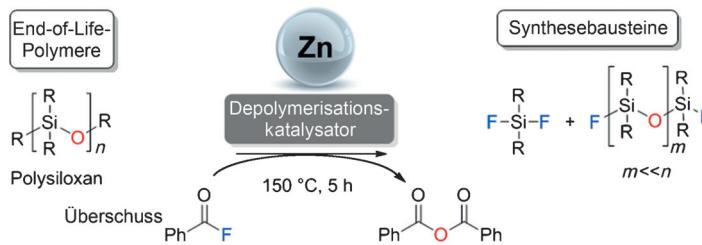
A. Hernán-Gómez, E. Herd, E. Hevia,
A. R. Kennedy, P. Knochel,*
K. Koszinowski, S. M. Manolikakes,
R. E. Mulvey,*
C. Schnegelsberg ————— 2744–2748

Organozinc Pivalate Reagents:
Segregation, Solubility, Stabilization, and Structural Insights



Ein kationischer Ge^{II}-Komplex wurde zu einem Komplex aus einem neutralen Ge-Atom und einem dreizähnigen Diiminopyridinatliganden reduziert. Der Ge^{II}-Komplex hat gemäß NMR-, IR- und EPR-

Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalyse und DFT-Rechnungen einen Singulett-Grundzustand und einen partiellen Mehrfachbindungscharakter zwischen dem Ge-Atom und den Imin-N-Atomen.



Rohstoff-Recycling: Die effiziente Zink-katalysierte Depolymerisation verschiedener Polysiloxane lieferte Difluordimethylsilane und 1,3-Difluor-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane als geeignete Ausgangsverbin-

dungen für neue Polymere. In Gegenwart einfacher Zinksalze wurden außergewöhnliche Aktivitäten und Selektivitäten bei niedriger Temperatur erzielt (siehe Schema).

Germanium(0)-Verbindungen

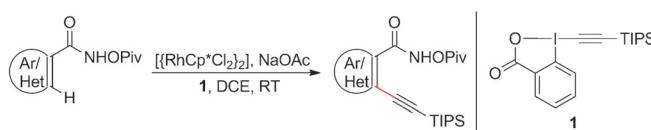
T. Chu, L. Belding, A. van der Est,
T. Dudding, I. Korobkov,
G. I. Nikonorov* ————— 2749–2753

A Coordination Compound of Ge⁰ Stabilized by a Diiminopyridine Ligand

Depolymerisation

S. Enthaler* ————— 2754–2759

Zinc-Catalyzed Depolymerization of End-of-Life Polysiloxanes



Verkehrte Sonogashira-Welt: Die rhodiumkatalysierte elektronisch inverse Sonogashira-Reaktion zwischen Arenen und dem hypervalenten Iodreagens **1** unter C–H-Aktivierung öffnet einen

neuen und effizienten Zugang zu funktionalisierten Alkinen. $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, DCE = 1,2-Dichlorethan, Piv = Pivaloyl, TIPS = Triisopropylsilyl.

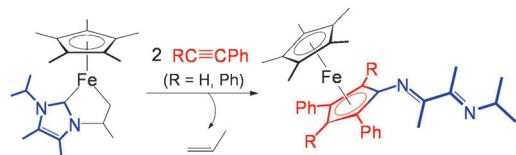
Kreuzkupplungen

C. Feng, T.-P. Loh* ————— 2760–2764

Rhodium-Catalyzed C–H Alkylation of Arenes at Room Temperature

Eisencarbenchemie

T. Hatanaka, Y. Ohki,*
K. Tatsumi* **2765–2767**

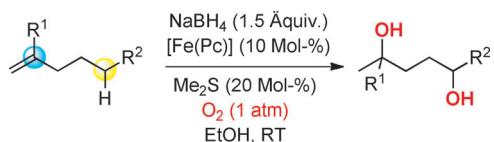


Eisensandwich mit Diiminseite: Ein cyclometallierter N-heterocyclischer Carbenligand in einem Eisen-Halbsandwichkomplex kuppelt mit Alkinen, was zu

einer einzigartigen Ringöffnung des Carbenliganden und der Bildung von Ferrocenyl-Diimin-Komplexen führt.

Synthesemethoden

T. Hashimoto, D. Hirose,
T. Taniguchi* **2768–2772**



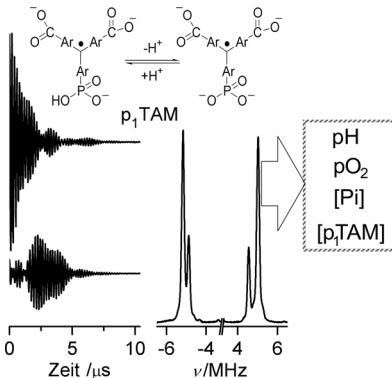
Noch eine Hydroxygruppe: Eine Methode zur Synthese von 1,4-Diolen aus einfachen Olefinen wird beschrieben. Die Umsetzung umfasst eine Eisen-katalysierte aerobe Hydratisierung und wird mit einfachen Reagentien, wie z.B. molekularem

Sauerstoff, durchgeführt. Entscheidend für die C(sp³)-H-Hydroxylierung ist die Bildung eines intermedien Alkoxyradikals, das anschließend eine [1,5]-Wasserstoffverschiebung eingeht. Pc = Phthalocyanin.

EPR-Spektroskopie

A. A. Bobko, I. Dhimitruka, J. L. Zweier,
V. V. Khrantsov* **2773–2776**

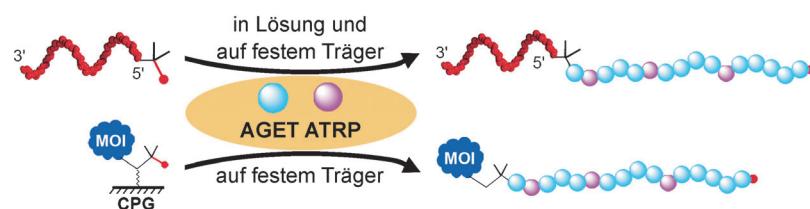
Gewebeuntersuchung mit EPR: Mit Fourier-Transform-EPR-Spektroskopie können unter Verwendung einer Phosphonat-tragenden Trityl-Sonde (p₁TAM) vier Parameter der Mikroumgebung, die mit der Physiologie von lebendem Gewebe in Verbindung stehen, zeitgleich bestimmt werden: pO₂, pH sowie die Konzentrationen von anorganischem Phosphat (Pi) und der Sonde (siehe Bild). Die Tritylsonde hat lange Relaxationszeiten.



Innentitelbild

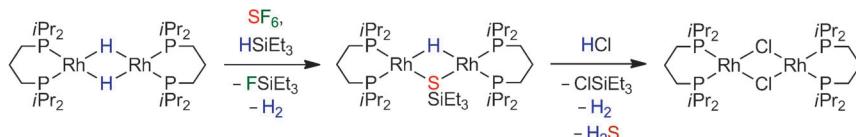
Festphasen-ATRP

S. E. Averick, S. K. Dey, D. Grahacharya,
K. Matyjaszewski,*
S. R. Das* **2777–2782**



Polymerbiohybride an fester Phase: Ein Initiator für die radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP) wurde durch Festphasen-Phosphoramiditchemie an DNA oder Biotin konjugiert

und lieferte wohldefinierte Polymere, sowohl in Lösung als auch an festen Trägern. MOI = interessierendes Molekül; AGET = durch Elektronentransfer erzeugter Aktivator.



Aktivierung des stabilen Treibhausgases SF₆: Der Rhodium-Hydridokomplex $[\{Rh_2(\mu-H)(\mu-Cl)(dipppe)\}_2]$ bewirkt die Defluorierung von SF₆ und organischen SF₅-Verbindungen unter milden Bedingungen. Die Reduktion von SF₆ in Gegenwart von

HSiEt₃ führte selektiv zu dem Thiolato-Komplex $[Rh_2(\mu-H)(\mu-SiEt_3)(dipppe)]$ und FSiEt₃ (siehe Schema). Ein Kreisprozess für die Umwandlung von SF₆ in H₂S wurde entwickelt.

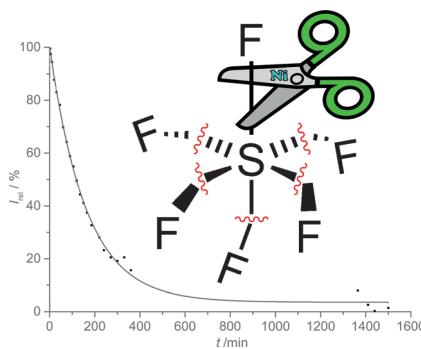
S-F-Aktivierung

L. Zámostrná, T. Braun,*

B. Braun ————— 2783–2787



S–F and S–C Activation of SF₆ and SF₅ Derivatives at Rhodium: Conversion of SF₆ into H₂S



SF₆ in seine Einzelteile zerlegt: Ein reduzierter β -Diketiminato-Nickel-Komplex konnte SF₆, das gemeinhin als Inertgas und Dielektrikum in Hochspannungsschaltern genutzt wird, unter Standardbedingungen zu fluorid- und sulfidhaltigen Verbindungen umsetzen. Der gebildete Fluorido-Komplex besitzt eine präzedenzlose [NiF]⁺-Einheit, in der das Nickelatom dreifach koordiniert wird. Der ebenfalls niedervalente Nickel-Sulfido-Komplex besitzt eine seltene, annähernd lineare [Ni(μ-S)Ni]²⁺-Anordnung.

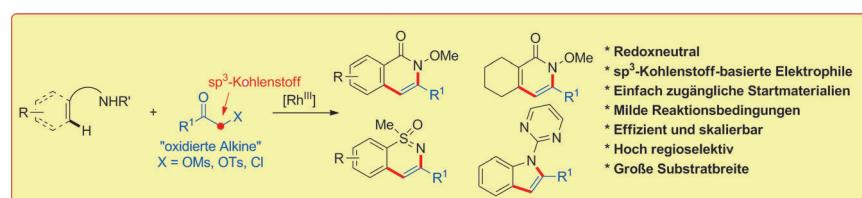
S-F-Aktivierung

P. Holze, B. Horn, C. Limberg,*

C. Matlachowski, S. Mebs ————— 2788–2791



Aktivierung von Schwefelhexafluorid an hoch reduzierten niedrig koordinierten Nickel-Distickstoff-Komplexen



Wer braucht Alkine? α -Halogenierte und pseudohalogenierte Ketone (als sp³-Kohlenstoff-Elektrophile) wurden in der Rh^{III}-katalysierten redoxneutralen Anellierung als oxidierte Alkin-Äquivalente zur Syn-

these diverser N-Heterocyclen verwendet. Durch die milden Reaktionsbedingungen wird ein breites Spektrum von funktionellen Gruppen toleriert.

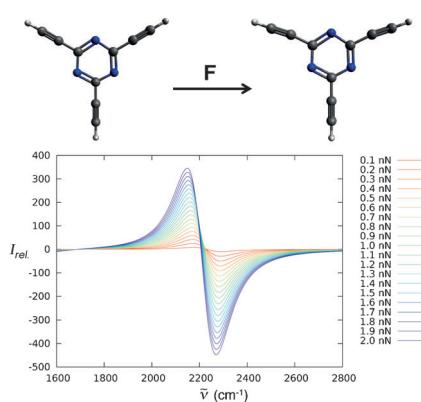
C-H-Aktivierung

D.-G. Yu, F. de Azambuja,

F. Glorius* ————— 2792–2796



α -MsO/TsO/Cl-Ketone als oxidierte Alkin-Äquivalente: redoxneutrale Rhodium(III)-katalysierte C-H-Aktivierung zur Synthese von N-Heterocyclen



Ein quantitativer Zusammenhang zwischen spektroskopischen Eigenschaften und einer mechanischen Kraft, die auf Moleküle wirkt und deren Punktgruppensymmetrie infolge der Deformation reduziert, wurde durch moderne theoretische Methoden hergestellt. Dies ermöglicht das Design neuartiger Kraftsonden am Computer.

Moleküldynamik

T. Stauch, A. Dreuw* ————— 2797–2800



Kraft-Spektrum-Beziehungen molekularer optischer Kraftsonden

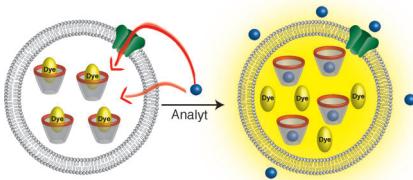
**Supramolekulare Chemie**

G. Ghale, A. G. Lanctôt, H. T. Kreissl,
M. H. Jacob, H. Weingart,
M. Winterhalter,
W. M. Nau* **2801–2805**



Chemosensorische Ensembles zur
Echtzeitdetektion von Transportprozessen
durch Biomembranen

Eine direkte Echtzeitdetektion des Analyt-
transports durch eine Lipiddoppelschicht-
Membran gelingt durch den Einschluss
eines Makrocyclus und eines Fluores-
zenzfarbstoffs in Liposomen. Sobald der
Analyt die Membran passiert hat, wird der
Farbstoff aus dem Makrocyclus verdrängt,
was mittels Fluoreszenz verfolgt werden
kann. Eine Studie der Translokation eines
stark argininhaltigen Peptids durch ein
bakterielles Membranprotein belegt den
Nutzen der Methode.

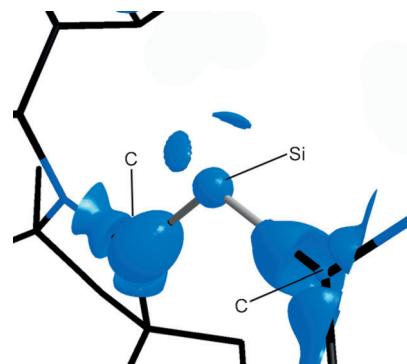
**Silylone**

B. Niepötter, R. Herbst-Irmer, D. Kratzert,
P. P. Samuel, K. C. Mondal,
H. W. Roesky,* P. Jerabek, G. Frenking,*
D. Stalke* **2806–2811**



Experimentelle Elektronendichte-
untersuchung eines Silylons

Zwei „freie“ VSCCs im Silylon entdeckt:
Eine experimentelle und theoretische Un-
tersuchung der Elektronendichte zeigt,
dass die Interpretation der Bindungs-
situation im $(cAAC)_2Si$ als die eines Sily-
lons korrekt ist. Es konnten zwei deutlich
voneinander getrennte VSCCs in einer
Region des Siliciums gefunden werden,
die in keinerlei chemische Bindung invol-
viert ist. Dies ist ein deutlicher Hinweis
auf das Vorliegen zweier freier Elektrone-
nenpaare.



DOI: 10.1002/ange.201401093

Rückblick: Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

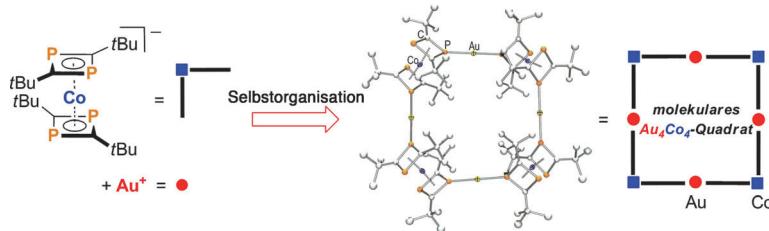
Über die Ursache der Oxidation von Schriftmetallen, d.h. Lettern für den Schriftsatz, berichten Richard Meyer und Siegfried Schuster von der Technischen Hochschule Braunschweig. Detaillierte chemische Analysen der Zusammensetzung von zehn Proben aus mehreren Setzereien werden auf sechs Seiten ausführlich diskutiert. Hauptbestandteil dieser Legierungen sind Blei und Antimon; in Spuren kommen Zinn, Arsen, Kupfer, Eisen, Cobalt und Nickel vor. Am Ende der Abhandlung kommen die Autoren zu dem Schluss, dass die Zusammensetzung der Proben keinen

Einfluss auf den Verfall der Lettern hat. Vielmehr seien Guss und Pflege entscheidend: Blasen und Poren begünstigen ebenso die Oxidation wie feuchte Lagerung und die Reinigung mit Wasser oder gar Natronlauge. Empfohlen wird die Pflege mit Terpentin oder Petroleum. Die „Lettern“ der *Angewandten* werden schon lange für jede Seite im Offsetdruck mit frischen Photonen neu erzeugt; Leser der Printausgabe müssen sich um die Qualität keine Sorgen machen.

Lesen Sie mehr in 18/1914.

Im wirtschaftlichen Teil werden Bedenken hinsichtlich der Dimensionierung und Wasserversorgung des Panama-kanals geäußert, der im August 1914 eröffnet wurde. Der Wasserstand war nur dreimal in hundert Jahren Anlass zur Schließung; an der Erweiterung wird seit 2007 gebaut. Ähnlich lange dauerte die Übergabe des Kanals von den USA an Panama (2000).

Lesen Sie mehr in Heft 20/1914.



Ein Quadrat aus Au- und Co-Atomen: Die Verbindung $[\text{Au}(\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)_2)_4]$ (**1**) bildet sich durch Selbstorganisation phosphorhaltiger Sandwich-Anionen und Gold(I)-Kationen. Die Röntgenstrukturanalyse und NMR-Untersuchungen belegen die C_4 -symmetrische Anordnung der Metallatome in der Molekülstruktur. Die Synthese von **1** unterstreicht das Potential von phosphorhaltigen Sandwichkomplexen als Baueinheiten für supramolekulare Strukturen.

gen die C_4 -symmetrische Anordnung der Metallatome in der Molekülstruktur. Die Synthese von **1** unterstreicht das Potential von phosphorhaltigen Sandwichkomplexen als Baueinheiten für supramolekulare Strukturen.

Multimetallische Strukturen

J. Malberg, M. Bodensteiner, D. Paul, T. Wiegand, H. Eckert, R. Wolf* **2812–2816**

Synthese eines metallorganischen molekularen Quadrats durch Selbstorganisation phosphorhaltiger Baueinheiten



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



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



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



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

Angewandte Berichtigung

Die Hintergrundinformationen zu dieser Zuschrift enthalten für Verbindung **21** ein inkorrektes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit Wertetabelle. Eine korrigierte Fassung der Hintergrundinformationen ist als Teil dieser Berichtigung online zugänglich.

A Concise Synthesis of (–)-Apolyviolene Facilitated by a Strategic Tertiary Radical Conjugate Addition



M. J. Schnermann,
L. E. Overman* **9714–9718**

Angew. Chem. **2012**, *124*

DOI: 10.1002/ange.201204977