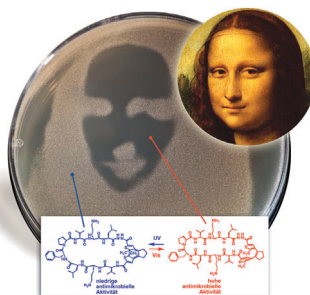
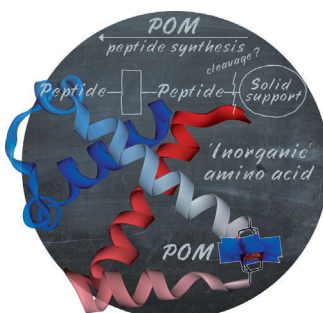


... können Rutheniumkomplexe, die an die Kern-DNA fixierter oder lebender Zellen binden, im optischen Fenster biologischer Proben angeregt werden. In ihrer Zuschrift auf S. 3435 ff. zeigen J. A. Thomas und Mitarbeiter, dass die langlebige ³MLCT-Emission diese „Lichtschalter“-Komplexe (> 100 ns) auch als Sonden für die bildgebende Phosphoreszenzlebensdauer-Mikroskopie geeignet macht.

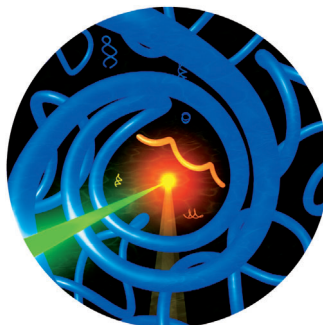
POM-Peptid-Hybride

In ihrer Zuschrift auf S. 3404 ff. beschreiben L. Cronin et al., wie sich Polyoxometallate (POMs) mittels Flüssig- oder Festphasensynthese in Peptidketten einbinden lassen. Der Trick ist die Verwendung aktivierter Vorstufen.



Photoschalter

A. S. Ulrich, I. V. Komarov und Mitarbeiter stellen auf S. 3460 ff. ein photoschaltbares Analogon des antimikrobiellen cyclischen Peptids Gramicidin S mit einem reversibel isomerisierbaren Diarylethen-motiv vor.



Einzelmolekül-Thermometrie

In ihrer Zuschrift auf S. 3538 ff. beschreiben H. Mao und Mitarbeiter eine Methode, um Temperaturänderungen in einem Yoctoliter-Volumen in Echtzeit zu messen. Das Verfahren nutzt die mechanochemischen Eigenschaften einer einzelnen DNA-Haarnadel.

So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

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

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

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

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

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

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

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

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

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

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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

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 Schwesterzeitschriften der Angewandten

3368 – 3371

Autoren-Profil



„Mein Motto ist ‚Man bekommt im Leben nichts geschenkt‘.
Mein Lieblingsgetränk ist grüner Tee ...“
Dies und mehr von und über Markus Zweckstetter
finden Sie auf Seite 3372.

Markus Zweckstetter — 3372

Nachrichten



R. Nolte



L. F. Tietze



A. B. Holmes



W. B. Tolman



M. Mauduit

Preise der indischen Chemical Research Society: R. Nolte, L. F. Tietze, A. B. Holmes, W. B. Tolman — 3373

Preis der Division de Chimie Industrielle der SCF: M. Mauduit und F. Caijo — 3373

Hans-Fischer-Preis: S. Huber — 3373

In die Académie des Sciences gewählt: A. Bousseksou und O. Eisenstein — 3374



F. Caijo



S. Huber



A. Bousseksou



O. Eisenstein

Nachrufe



Peter L. Pauson verstarb am 10. Dezember 2013 im Alter von 88 Jahren. Er war weltweit bekannt als einer der Entdecker des Ferrocens und der Pauson-Khand-Reaktion.

Peter Ludwig Pauson (1925–2013)

H. Werner* _____ 3375

Bücher

Polymer Electronics

Mark Geoghegan, Georges Hadziioannou

rezensiert von P. J. Skabara,

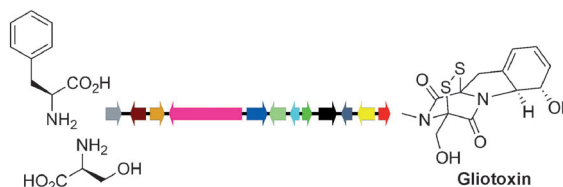
N. J. Findlay _____ 3376

Highlights

Gliotoxin-Biosynthese

T. Amatov, U. Jahn* _____ 3378–3380

Gliotoxin: wie die Natur Epidithiobrücken knüpft



Ein detailliertes Bild der Schlüsseltransformationen der Biosynthese von Gliotoxin wurde jetzt gezeichnet. Fast jedes Intermediat und die für die Transformationen zuständige Enzymmaschinerie

wurden isoliert und charakterisiert; damit wurden die einzigartige Einführung der Schwefelatome sowie die Bildung der Disulfidbrücke und ihre Konsequenzen ins Rampenlicht gerückt.

Ferngesteuerte Stereokontrolle

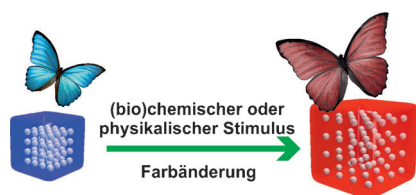
C. P. Johnston,
M. D. Smith* _____ 3381–3383

Ferngesteuerte Stereokontrolle durch helikale Strukturen



Nah...fern...wo auch immer Du bist! Zwei chirale Reste am N-Terminus eines helikalen Foldamers reichen aus, um eine signifikante Präferenz für eine spezifische Helizität zu erzeugen. Die Fähigkeit dieser

Helix, stereochemische Information zu übermitteln, wird anhand hoch stereoselektiver Umwandlungen dargelegt, die über Nanometerdistanzen beeinflusst werden.



Die Natur kannte sie seit Millionen von Jahren, bevor sie durch die Menschheit wiederentdeckt wurden: photonische Kristalle. Manche Schmetterlinge und Käfer nutzen sie zur Kommunikation und zum eigenen Schutz, um z. B. ihre Feinde zu täuschen. Dieser Aufsatz beschreibt die Funktionsweise photonischer Kristalle sowie ihren Einsatz in der Sensorik chemischer und biochemischer Analyte mit einem Fokus auf den verwendeten Materialien.

Aufsätze

Sensormaterialien

C. Fenzl, T. Hirsch,
O. S. Wolfbeis* 3384–3402

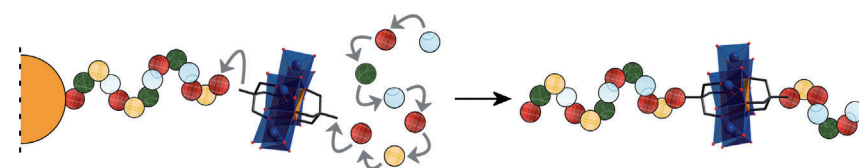
Photonische Kristalle für die Chemo- und Biosensorik

Zuschriften

POM-Peptid-Hybride

C. Yvon, A. J. Surman, M. Hutin, J. Alex,
B. O. Smith, D.-L. Long,
L. Cronin* 3404–3409

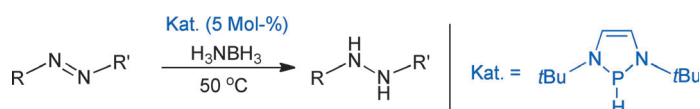
Polyoxometalate Clusters Integrated into Peptide Chains and as Inorganic Amino Acids: Solution- and Solid-Phase Approaches



Aufgepeppte POMs: Die Einbindung von Polyoxometallaten (POMs) in Peptidketten gelang durch die Kupplung von Peptiden an Metalloxid-Cluster mittels Flüssigphasensynthese. Mit einer abgewan-

delten Festphasensynthese gelingt es sogar, die Cluster, die als hybride nicht-natürliche Aminosäuren aufgefasst werden können, direkt während der Peptidsynthese einzubinden.

Frontispiz



Im Eiltempo: Diazaphospholene katalysieren die Transferhydrierung einer N=N-Bindung unter milden Reaktionsbedingungen und bieten damit Zugang zu Hydrazinderivaten. Der Katalysezyklus umfasst die Hydrogenolyse der exo-

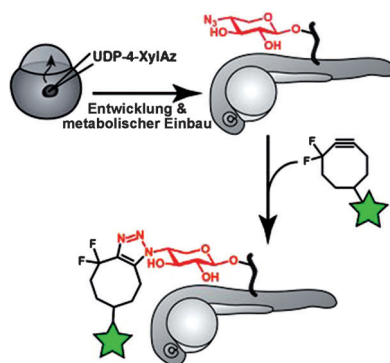
cyclischen P-N-Bindung des Intermediats durch Ammoniak-Boran und verläuft über einen konzertierten doppelten Wasserstofftransfer; der Katalysator behält dabei die ganze Zeit den P^{III}-Oxidationszustand bei.

Wasserstofftransfer

C.-C. Chong, H. Hirao,*
R. Kinjo* 3410–3414

A Concerted Transfer Hydrogenolysis: 1,3,2-Diazaphospholene-Catalyzed Hydrogenation of N=N Bond with Ammonia-Borane

Hemmwirkung sichtbar gemacht: Der metabolische Einbau eines azidmodifizierten Xylose-Restes hemmt die Glykanbildung. Die Azidgruppe ermöglicht außerdem die schnelle Visualisierung der Hemmstellen in vivo im Verlauf der Zebrafisch-Entwicklung mithilfe von Cu-freier Klick-Chemie.



Glykosylierungshemmer

B. J. Beahm, K. W. Dehnert, N. L. Derr,
J. Kuhn, J. K. Eberhart, D. Spillmann,
S. L. Amacher,
C. R. Bertozzi* 3415–3420

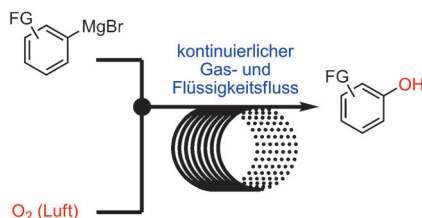
A Visualizable Chain-Terminating Inhibitor of Glycosaminoglycan Biosynthesis in Developing Zebrafish

Synthesemethoden

Z. He, T. F. Jamison* — 3421 – 3425



Continuous-Flow Synthesis of Functionalized Phenols by Aerobic Oxidation of Grignard Reagents



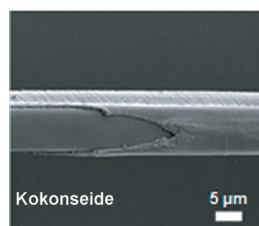
Aerobics: Die Oxidation von (Hetero)Aryl-Grignard-Reagentien mit Druckluft in einem Gas-Flüssigkeits-Fließsystem bietet einen Zugang zu funktionalisierten Phenolen. Durch Kombination der ArMgBr-Erzeugungs- und Oxidations-schritte lassen sich *ortho*-funktionalisierte Phenole aufbauen. Die Methode ist gut verträglich mit funktionellen Gruppen (FG) und erfordert milde Bedingungen und kurze Reaktionszeiten.

Faserverbünde

M. X. Wu, H. Shuai, Q. F. Cheng,*
L. Jiang — 3426 – 3429



Bioinspired Green Composite Lotus Fibers



von der Natur
inspiriert



Inspiziert von der Struktur der Kokonseide wurde ein Faserverbund aus Lotusfasern und Poly(vinylalkohol) gesponnen. Dessen mechanische Eigenschaften sind

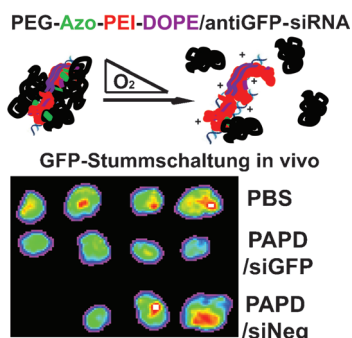
besser als die von Kokonseide und anderen natürlichen Fasern, wie etwa Jute, Baumwolle, Sisal oder Ramie.

Tumorerkennung

F. Perche, S. Biswas, T. Wang, L. Zhu,
V. P. Torchilin* — 3430 – 3434



Hypoxia-Targeted siRNA Delivery



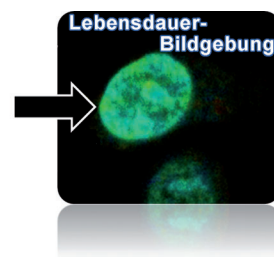
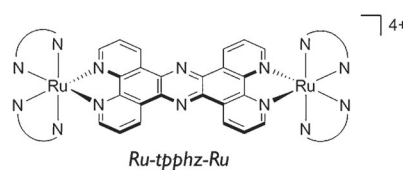
Selbstorganisierte Nanoformulierungen wie PEG-Azobenzol-PEI-DOPE/siRNA (PAPD/siRNA) bewirken eine hypoxie-spezifische Stummschaltung von GFP in vitro sowie, nach intravenöser Verabreichung und Kontakt mit elektrischer Ladung, von GFP in GFP-exprimierenden Tumoren in vivo (siehe Bild). Mit den nichtresponsiven PEG-PEI-DOPE/siRNA-Komplexen wurde hingegen keine Hypoxiespezifität beobachtet.

DNA-Bildgebung

E. Baggageley, M. R. Gill, N. H. Green,
D. Turton, I. V. Sazanovich,
S. W. Botchway, C. Smythe, J. W. Haycock,
J. A. Weinstein,*
J. A. Thomas* — 3435 – 3439



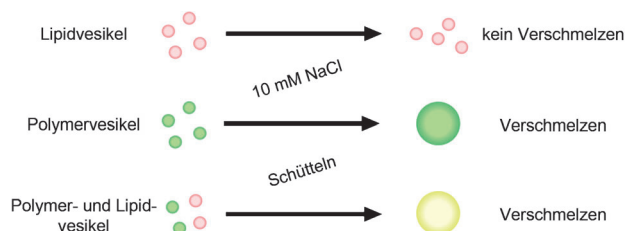
Dinuclear Ruthenium(II) Complexes as Two-Photon, Time-Resolved Emission Microscopy Probes for Cellular DNA



Eine Stoppuhr für DNA: Zweikernige Ruthenium(II)-Luminophore fungieren als Sonden für die Zweiphotonenphosphoreszenz-Lebensdauer-mikroskopie. DNA

und sogar einzelne Chromosomen in Zellen können spezifisch abgebildet werden.

Titelbild



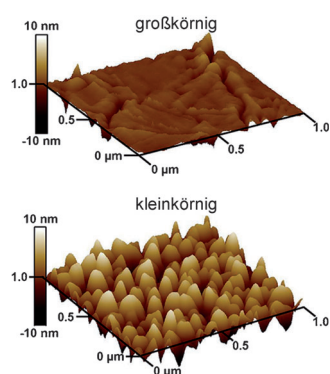
Leicht gesalzen: Vesikel aus Polyethylenoxid-*b*-polybutadien verschmelzen in verdünnter NaCl-Lösung bei leichtem Schütteln. Während DOPC-Liposomen unter den gleichen Bedingungen nicht fusio-

nieren, lassen sich auf diesem Weg sehr einfach riesige Polymer/Lipid-Hybridvesikel erzeugen, was den Weg zu mechanisch reagierenden Nanoreaktoren und Wirkstofftransport-Vehikeln bereitet.

Polymersome

I. M. Henderson,
W. F. Paxton* 3440–3444

Salt, Shake, Fuse—Giant Hybrid Polymer/Lipid Vesicles through Mechanically Activated Fusion



Die Körnigkeit entscheidet: Der Abklingkoeffizient des Tunnelleffekts β in Tunnelübergängen mit selbstorganisierten *n*-Alkanthiolat-Monolagen kann über die Topographie der Bodenelektroden verändert werden. Raue Oberflächen mit großen Bereichen an exponierten Korngrenzen ergeben $\beta = 0.4\text{--}0.5\text{ nC}^{-1}$, glatte Oberflächen mit kleinen Bereichen an exponierten Korngrenzen $\beta = 1.0\text{ nC}^{-1}$ (siehe Bild).

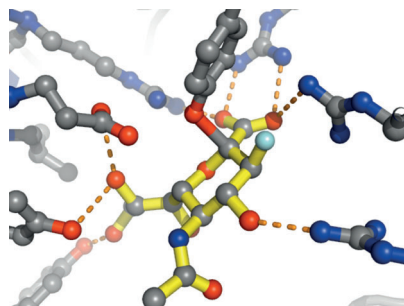
Molekulare Elektronik

L. Yuan, L. Jiang, B. Zhang,
C. A. Nijhuis* 3445–3449

Dependency of the Tunneling Decay Coefficient in Molecular Tunneling Junctions on the Topography of the Bottom Electrodes



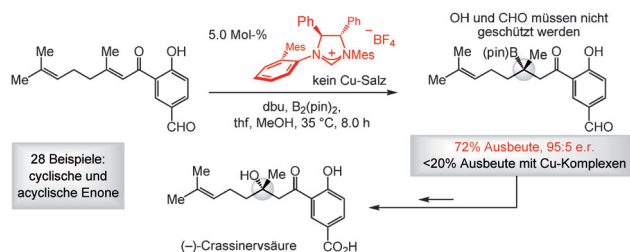
Reaktivität und Selektivität verstehen: Die mechanistische Basis für die überraschend verschiedenen Geschwindigkeiten der Inaktivierung und Aktivierung von menschlicher Sialidase und *Trypanosoma cruzi*-Sialidase durch die beiden 3-Fluor-epimere der 2,3-Difluorsialinsäure wurde mittels spontaner Hydrolysekinetik, numerischer Analyse und Röntgenkristallographie untersucht.



Biochemie

S. Buchini, F.-X. Gallat, I. R. Greig,
J.-H. Kim, S. Wakatsuki, L. M. G. Chavas,*
S. G. Withers* 3450–3454

Tuning Mechanism-Based Inactivators of Neuraminidases: Mechanistic and Structural Insights



Ohne Kupfer keine Probleme: Lewis-Basenkatalysierte enantioselective konjugierte Additionen von (Pinakolato)bor-Einheiten an cyclische oder acyclische Enone ergeben Produkte mit B-substituierten quartären C-Stereozentren. Die durch ein

leicht zugängliches chirales Carben vermittelten Reaktionen ergänzen bezüglich Reaktivität und Selektivität entsprechende Cu-katalysierte Varianten. Eine solche Reaktion bildete den Schlüsselschritt in einer Synthese von (–)-Crassinervsäure.

Enantioselective Katalyse

S. Radomkit,
A. H. Hoveyda* 3455–3459

Enantioselective Synthesis of Boron-Substituted Quaternary Carbon Stereogenic Centers through NHC-Catalyzed Conjugate Additions of (Pinacolato)boron Units to Enones



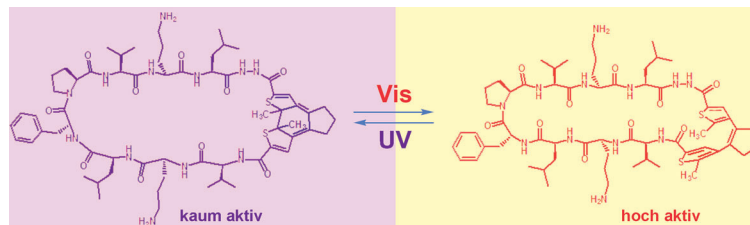


Photoschalter

O. Babii, S. Afonin, M. Berditsch,
S. Reißer, P. K. Mykhailiuk,
V. S. Kubyshkin, T. Steinbrecher,
A. S. Ulrich, I. V. Komarov* **3460–3463**



Controlling Biological Activity with Light:
Diarylethene-Containing Cyclic
Peptidomimetics



Antibiotische Lichtschalter: Ein Aminosäureanalogon mit reversibel photoisomerisierbarem Diarylethengerüst wurde in das cyclische Rückgrat des antimikrobiellen Peptids Gramacidin S eingebaut.

Die biologische Aktivität der resultierenden Peptidmimetika lässt sich durch Bestrahlung mit sichtbarem bzw. ultraviolett Licht effizient an- und abschalten.



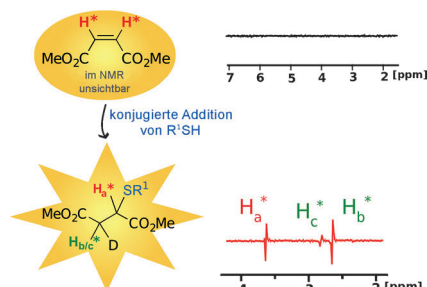
Innen-Rücktitelbild

Langlebige Spinzustände

Y. Zhang, P. C. Soon, A. Jerschow,*
J. W. Canary* **3464–3467**



Long-Lived ^1H Nuclear Spin Singlet in
Dimethyl Maleate Revealed by Addition of
Thiols



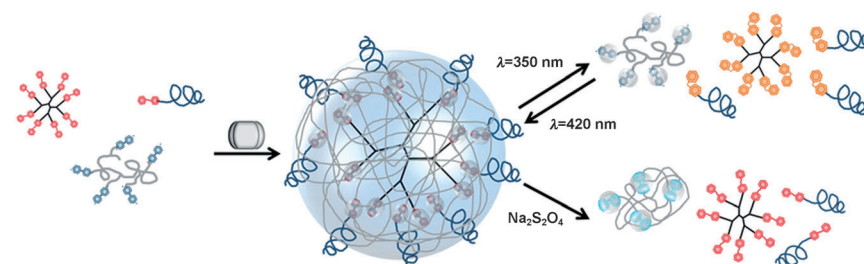
Hyperpolarisierte Singulett-Zustände sind gut von der Umgebung isoliert und besitzen deshalb lange Lebensdauern. Die konjugierte Addition eines Thiols wurde genutzt, um den hyperpolarisierten langlebigen Singulett-Zustand in deuteriertem Dimethylmaleat sichtbar zu machen (siehe Bild). In dem System werden Singulett-Lebensdauern von 4.7 min für ^1H -Spins in $[\text{D}_4]\text{MeOH}$ beobachtet.

Selbstorganisierte Systeme

C. Stoffelen, J. Voskuhl, P. Jonkheijm,
J. Huskens* **3468–3472**



Dual Stimuli-Responsive Self-Assembled
Supramolecular Nanoparticles



UV/Vis-Bestrahlung und chemische Reduktion bewirken den reversiblen Ab- und Aufbau bzw. die irreversible Zerlegung supramolekularer Nanopartikel, die durch ternäre Wirt-Gast-Komplexe stabilisiert werden (siehe Bild). Beim Abbau

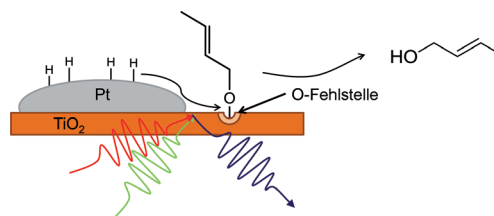
kommt es anfangs zu einer Aggregationsphase, die auf unterschiedliche Antwortzeiten des multivalenten Kerns und der monovalenten Schale beim Photoschalten zurückgeführt wird.

Heterogene Katalyse

G. Kennedy, L. R. Baker,
G. A. Somorjai* **3473–3476**



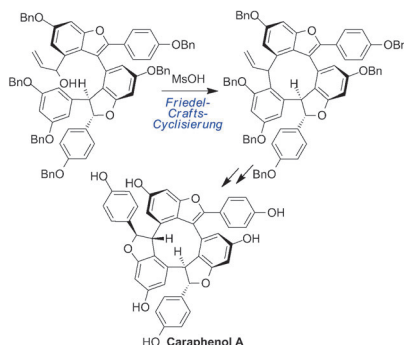
Selective Amplification of $\text{C}=\text{O}$ Bond
Hydrogenation on Pt/TiO_2 : Catalytic
Reaction and Sum-Frequency Generation
Vibrational Spectroscopy Studies of
Crotonaldehyde Hydrogenation



Oberflächlich aktiv: Mithilfe von Summenfrequenzerzeugungs-Schwingungsspektroskopie wurde die Rolle von Oxidträgern in der platin-katalysierten Hydrierung von Crotonaldehyd untersucht. Die

Beobachtung einer einzigartigen Spezies auf Pt/TiO_2 -Katalysatoren begründet die großen Aktivitäts- und Selektivitätsunterschiede im Vergleich zu Pt/SiO_2 .

Spaß mit Friedel-Crafts: Studien zum Aufbau neungliedriger Carbocyclen führten zum ersten 9-*exo*-dig-Ringschluss, der über eine Au^{III}-vermittelte Reaktion zwischen einem Alkin und einem Arylring einhergehend mit mehreren zusätzlichen Friedel-Crafts-Cyclisierungen verläuft. Eine der Ringschlussreaktionen bot Zugang zu einer effizienten und skalierbaren (600 mg) Synthese des Resveratroltrimers Caraphenol A in einer mittleren Ausbeute von 89 % pro Stufe.

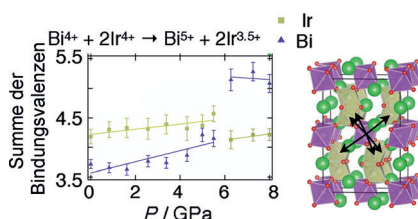


Naturstoffsynthese

N. E. Wright, S. A. Snyder* – 3477 – 3481

9-Membered Carbocycle Formation: Development of Distinct Friedel-Crafts Cyclizations and Application to a Scalable Total Synthesis of (±)-Caraphenol A

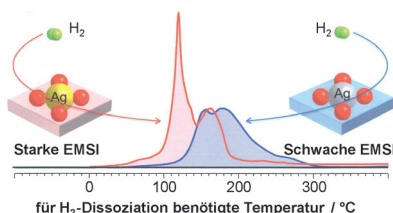
Der druckinduzierte Ladungstransfer von einem Element auf das andere in drei hexagonalen Perowskiten liefert das erste Beispiel für derartige Prozesse mit 4d- oder 5d-Metallen. Elektronen können aus der 6s-Schale von Bi „herausgepresst“ und von den 4d- oder 5d-Schalen von Ru/Ir aufgenommen werden. Die damit einhergehende Volumenverringerung um 1 % ist oberhalb 5 GPa von Vorteil.



Metalloxide

Z. Huang, J. E. Auckett, P. E. R. Blanchard, B. J. Kennedy, W. Müller, Q. Zhou, M. Avdeev, M. R. Johnson, M. Zbiri, G. Garbarino, W. G. Marshall, Q. Gu, C. D. Ling* – 3482 – 3485

Pressure-Induced Intersite Bi–M (M = Ru, Ir) Valence Transitions in Hexagonal Perovskites



Elektronische Metall-Träger-Wechselwirkungen (EMSI): Ein trägerfixierter Einzelatom-Silberkatalysator mit kontrollierbarer elektronischer Struktur wurde entwickelt. Eine elektronische Störung der katalytisch aktiven Zentren, die durch geringfügige Veränderungen in der Struktur des Trägermaterials ausgelöst wird, hat einen starken Einfluss auf die intrinsische Reaktivität des Katalysators.

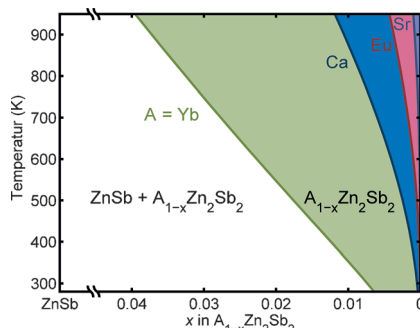
Metall-Träger-Wechselwirkungen

P. Hu, Z. Huang, Z. Amghouz, M. Makkee, F. Xu, F. Kapteijn, A. Dikhtiarenko, Y. Chen, X. Gu, X. Tang* – 3486 – 3489

Electronic Metal-Support Interactions in Single-Atom Catalysts

Innentitelbild

Experimentell wird gefunden, dass AZn₂Sb₂-Proben (A = Ca, Sr, Eu, Yb) hohe Ladungsträgerkonzentrationen aufweisen, die mit steigender Elektronegativität von A zunehmen. DFT-Rechnungen bestätigen nun, dass die Defektenergien von A-Leerstellen dem gleichen Trend folgen. Somit sind Kationenleerstellen wohl die Hauptursache für die variierenden Ladungsträgerkonzentrationen in nominell valenzpräzisen AZn₂Sb₂-Verbindungen.



Defekte in Zintl-Verbindungen

G. S. Pomrehn, A. Zevalkink, W. G. Zeier, A. van de Walle, G. J. Snyder* – 3490 – 3494

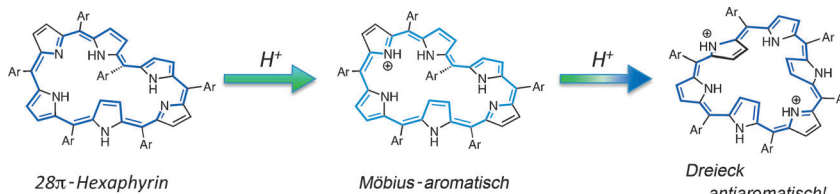
Defect-Controlled Electronic Properties in AZn₂Sb₂ Zintl Phases

Porphyrinoide

S. Ishida, T. Higashino, S. Mori, H. Mori,
N. Aratani, T. Tanaka, J. M. Lim, D. Kim,*
A. Osuka* 3495–3499



Diprotonated
[28]Hexaphyrins(1.1.1.1.1.1): Triangular
Antiaromatic Macrocycles



Die Protonierung von [28]Hexaphyrinen(1.1.1.1.1.1) mit Trifluoressigsäure führt zu monoprotonierten Möbius-aromatischen Strukturen, die Protonierung mit Methansulfonsäure ergibt dagegen

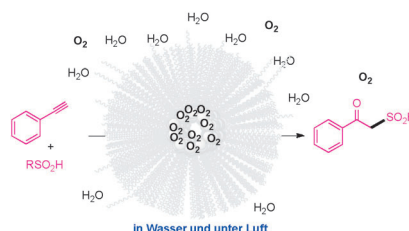
diprotonierte trianguläre antiaromatische Strukturen. Ein peripher hexaphenyliertes [28]Hexaphyrin wurde gezielt entworfen, um nach Diprotonierung eine trianguläre antiaromatische Spezies zu bilden.

Micellare Reaktionen

S. Handa, J. C. Fennewald,
B. H. Lipshutz* 3500–3503



Aerobic Oxidation in Nanomicelles of Aryl
Alkynes, in Water at Room Temperature



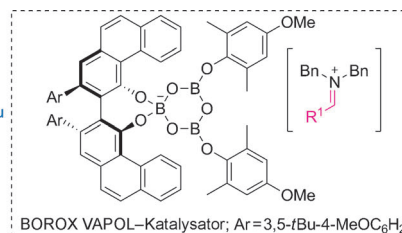
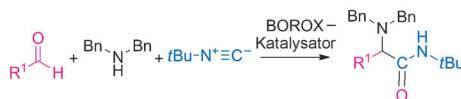
Es passiert alles in der Micelle! Die stark bevorzugte Lösung von Sauerstoffgas in den lipophilen Kernen von Nanomicellen führt zu einem effizienten Abfang von in situ erzeugten Vinylradikalen. Diese kurzlebigen Radikale, die aus Arylalkinen und Sulfinsäuren gebildet werden, bilden β-Ketosulfone unter besonders schonenden Bedingungen: keine Metalle, kein Erhitzen oder Kühlen, ein rezyklierbares wässriges Medium und niedrige E-Faktoren.

Asymmetrische Katalyse

W. Zhao, L. Huang, Y. Guan,
W. D. Wulff* 3504–3509



Three-Component Asymmetric Catalytic
Ugi Reaction—Concinnity from Diversity
by Substrate-Mediated Catalyst Assembly



Zusammenspiel in Harmonie: Ein Screening von BOROX-Katalysatoren, die in situ aus 13 verschiedenen Liganden und 47 Alkoholen hergestellt wurden, ermöglichte die Identifizierung eines effektiven Katalysatorsystems für die

asymmetrische Dreikomponenten-Ugi-Reaktion. Offenbar agiert ein chirales Polyborat-Anion als Katalysator; dieses bildet dann ein Ionenpaar mit dem Iminium-Kation, das aus Aldehyd und sekundärem Amin erhalten wird.

Synthesemethoden

Y. Dong, B. Liu, P. Chen, Q. Liu,*
M. Wang* 3510–3514

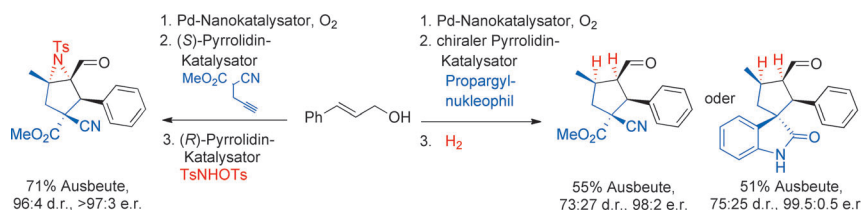


Palladium-Catalyzed C–S Activation/
Aryne Insertion/Coupling Sequence:
Synthesis of Functionalized
2-Quinolinones



Breit anwendbar: Unter Palladiumkatalyse bildet eine Vielzahl an α-Carbamoylketendithioacetalen in der Titelsequenz unter neutralen Reaktionsbedingungen mit Arinen einfach, selektiv und in hoher

Ausbeute 2-Chinolinone (siehe Schema). Besonders vielversprechend an dieser neuen Strategie sind auch die nützlichen Umsetzungen der Alkylthio-substituierten Chinolinone.



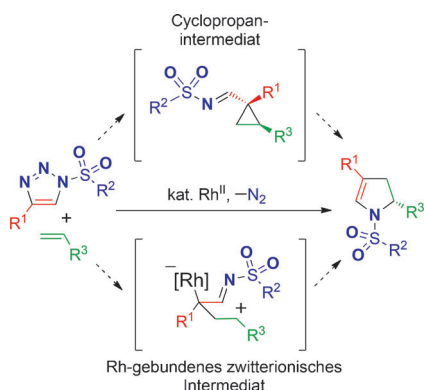
Katalytischer Staffellauf: Eine vielseitige und hoch enantioselektive Synthesestrategie liefert wertvolle Substanzen mit bis zu drei quartären Stereozentren ausgehend von einfachen Alkoholen. Die

Methode nutzt eine Staffel aus heterogener Metallkatalyse und chiraler Aminkatalyse sowie O₂/Luft als stöchiometrisches Oxidationsmittel.

Synthesemethoden

L. Deiana, Y. Jiang, C. Palo-Nieto, S. Afewerki, C. A. Incerti-Pradillos, O. Verho, C.-W. Tai, E. V. Johnston,* A. Córdova* **3515–3519**

Combined Heterogeneous Metal/Chiral Amine: Multiple Relay Catalysis for Versatile Eco-Friendly Synthesis



Enantiomerenangereicherte Dihydropyrrole resultieren aus einer Rhodium(II)-katalysierten asymmetrischen Ringtransformation zwischen Sulfonyl-1,2,3-triazolen und elektronenreichen Styrolen. Mechanistische Studien sprechen für die Bildung von Cyclopropanintermediaten, deren Ringerweiterung in Gegenwart eines chiralen Brønsted-Säure-Katalysators zu 2,3-Dihydropyrrolen führt.

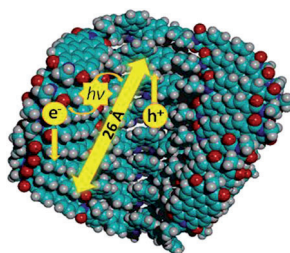
Azavinylcarbene

S. W. Kwok, L. Zhang, N. P. Grimster, V. V. Fokin* **3520–3524**

Catalytic Asymmetric Transannulation of NH-1,2,3-Triazoles with Olefins



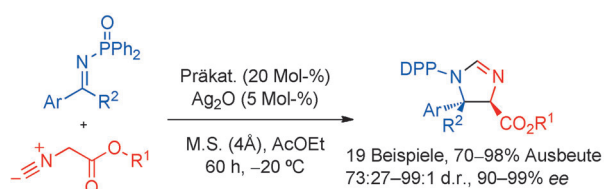
Zinktetraabenzotetraphenylporphyrin (ZnTBTPP) mit vier kovalent angeordneten Perylendiimid (PDI)-Akzeptoren bildet eine π -gestapelte, segregierte kolumnare Suprastruktur. Photoanregung der ZnTBTPP-Stapel erzeugt ein langlebiges Elektron-Loch-Paar mit einem mittleren Abstand von 26 Å, was sehr viel länger ist, als wenn das Paar im kovalenten Monomer lokalisiert wäre. Die Ladungen müssen demnach innerhalb der segregierten ZnTBTPP- und PDI-Leiterbahnen mobil sein.



Selbstorganisierte Leiterbahnen

V. V. Roznyatovskiy, R. Carmeli, S. M. Dyar, K. E. Brown, M. R. Wasielewski* **3525–3529**

Photodriver Charge Separation and Transport in Self-Assembled Zinc Tetraabenzotetraphenylporphyrin and Perylene diimide Charge Conduits



Binäres Katalysatorsystem: Die katalytische asymmetrische Synthese von Imidazolidinen mit einem quartären β -Kohlenstoffatom gelang durch eine Mannich-Addition und Cyclisierung von Isocyanoacetat-Pronucleophilen und *N*-Diphenyl-

phosphinoylketimin. Mit einem Cinchona-abgeleiteten Aminophosphin-Präkatalysator und Silberoxid als binärem Katalysatorsystem wurden gute Ausbeuten und sehr gute Diastereo- und Enantioselektivitäten erzielt.

Asymmetrische Synthese

I. Ortín, D. J. Dixon* **3530–3533**

Direct Catalytic Enantio- and Diastereoselective Mannich Reaction of Isocyanoacetates and Ketimines

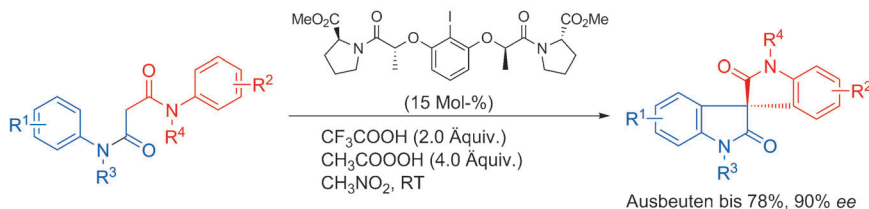


C-H-Funktionalisierung

H. Wu, Y. P. He, L. Xu, D. Y. Zhang,
L. Z. Gong* 3534–3537



Asymmetric Organocatalytic Direct
C(sp²)-H/C(sp³)-H Oxidative Cross-
Coupling by Chiral Iodine Reagents



Spielerisch zu Spirocyclen: Die Titelreaktion nutzt chirale Organoiodverbindungen als Katalysatoren, um *N*¹,*N*³-Diphenylmalonamide durch stereoselektive Ak-

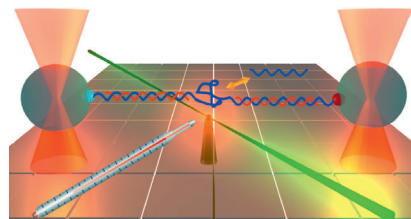
tivierung von vier C-H-Bindungen in Spirooxindole zu überführen. Die Produkte werden hoch enantioselektiv und in guten Ausbeuten erhalten.

Einzelmolekül-Thermometrie

D. Koirala, J. A. Punnoose, P. Shrestha,
H. Mao* 3538–3542



Yoctoliter Thermometry for Single-
Molecule Investigations: A Generic Bead-
on-a-Tip Temperature-Control Module



Binnen Millisekunden erzielt ein einfaches Temperaturregelsystem große Temperatursprünge, indem ein Laser mit niedriger Intensität auf schwarze Mikropartikel fokussiert wird. Die mechanochemischen Eigenschaften einzelner Moleküle, beispielsweise einer DNA-Haarnadel, werden verwendet, um die Temperatur in einem Yoctoliter-Volumen in Echtzeit zu messen.

Rücktitelbild

DOI: 10.1002/ange.201401108

Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Die Synthese und Eigenschaften von Amiden der Alkali- und Erdalkalimetalle werden von Robert Juza in einem Aufsatz in Heft 7/1964 beschrieben. Wie es in der anorganischen Chemie im Vergleich zur organischen Chemie wohl üblich ist, spielt die Synthese eine eher untergeordnete Rolle und wird nur kurz umrissen; die Strukturen dieser Amide werden jedoch in einem viermal so langen Abschnitt beschrieben. Schließlich wird auf das Verhalten dieser Amide in Gegenwart von überschüssigem Am-

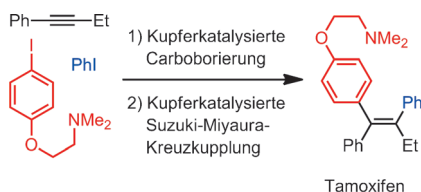
moniak und bei Ammoniak-Entzug eingegangen.

In den Versammlungsberichten zum Thema Organozinnverbindungen erläutern L. Grün und H. H. Fricker, dass beispielsweise Tributylzinnbenzoat zur Abtötung von Keimen, wie Gram-negativen Bakterien, verwendet werden kann. K. Härtel berichtete, dass Triphenylzinnacetat unter dem Namen Brestan zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten in der Landwirtschaft eingesetzt wurde.

Dieses Fungizid wurde besonders beim Anbau von Kartoffeln zur Bekämpfung der Kraut- und Knollenfäule verwendet und führte zu einer hohen Ertragssteigerung und Qualitätsverbesserung. Obwohl man Brestan bereits damals aufgrund toxikologischer Untersuchungen als mäßig giftig einstufte, blieb es bis 2001 im Handel, bevor es von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft verboten wurde.

Lesen Sie mehr in Heft 7/1964

Anders als Pd: Die Titelreaktion bietet eine orthogonale Reaktivität zu palladiumkatalysierten Prozessen mit vielen substituierten Aryliodiden und Arylboronsäureestern. Ausgehend von Alkynen oder Allenen liefert die Carboborierung hoch substituierte und stereochemisch definierte Vinylboronsäureester. Als Anwendungsbeispiel für die Alkincarboborierung wird eine einfache Eintopfsynthese von Tamoxifen vorgestellt.



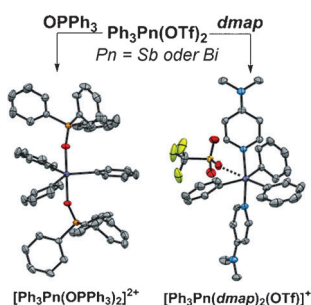
Kreuzkupplungen

Y. Zhou, W. You, K. B. Smith, M. K. Brown* 3543–3547

Copper-Catalyzed Cross-Coupling of Boronic Esters with Aryl Iodides and Application to the Carboboration of Alkynes and Allenes



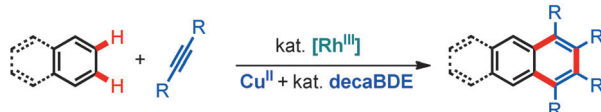
Koordiniertes Bemühen: Die Synthese und Charakterisierung von OPPh_3^- , dmap - (4-(Dimethylamino)pyridin) und bipy-Komplexen (2,2'-Bipyridin) von Sb^{V} und Bi^{V} wird beschrieben. Die Festkörperstrukturen richten sich nach den sterischen Ansprüchen und dem Typ des Liganden.



Hauptgruppenelemente

A. P. M. Robertson, N. Burford,* R. McDonald, M. J. Ferguson 3548–3551

Coordination Complexes of $\text{Ph}_3\text{Sb}^{2+}$ and $\text{Ph}_3\text{Bi}^{2+}$: Beyond Pnictonium Cations



Ein Ring geht noch ... Die Homologisierung nichtfunktionalisierter, schutzgruppenfreier Arene mit internen Alkynen gelingt mit einem Rhodium(III)-Katalysator und geeigneten Oxidationsmitteln. Die Methode ist auch mit zahlreichen funk-

tionellen Gruppen kompatibel und kann hoch substituierte, gut lösliche kondensierte Arene hervorbringen. Die Produkte ebnen den Weg zu Azenstrukturen mit wünschenswerten elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften.

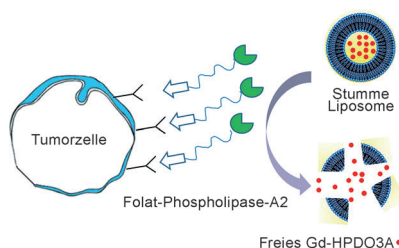
C-H-Aktivierung

M. V. Pham, N. Cramer* 3552–3555

Aromatic Homologation by Non-Chelate-Assisted Rh^{III} -Catalyzed C–H Functionalization of Arenes with Alkynes



Personalisierte Medizin: Um personalisierte Arzneimitteltherapien an Patienten anwenden zu können, werden neue, empfindliche und quantitative Methoden zur Messung klinisch relevanter Marker benötigt. Eine neue NMR-Methode (R-ELISA) wurde verwendet, um den Folatzeptor auf humanen Ovarialkrebszellen (siehe Bild) mittels einer Phospholipase zu detektieren, die die Freigabe paramagnetischer Substanzen von Liposomen auslöst.



Bioanalytische Methoden

D. Alberti, M. van't Erve, R. Stefania, M. R. Ruggiero, M. Tapparo, S. Geninatti Crich,* S. Aime 3556–3559

A Quantitative Relaxometric Version of the ELISA Test for the Measurement of Cell Surface Biomarkers

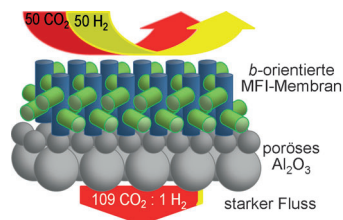




Zeolithmaterialien

M. Zhou,* D. Korelskiy, P. Ye, M. Grahn,
J. Hedlund _____ 3560 – 3563

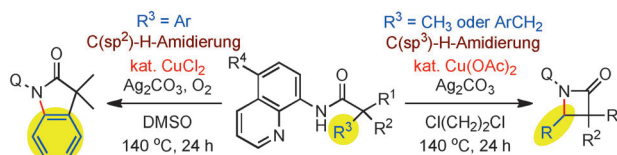
A Uniformly Oriented MFI Membrane for
Improved CO₂ Separation



Nur CO₂ kommt durch: Eine 0.5 µm dünne MFI-Membran mit einheitlich orientierter *b*-Achse wurde durch Bildung einer MFI-Monoschicht in einem Tetrapropylammoniumfluoridgel auf einem porösen Al₂O₃-Substrat erzeugt. Die MFI-Membran trennt CO₂/H₂ mit einem Selektivitätsfaktor von 109 und verfügt über eine CO₂-Permeabilität von $51 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.

C-H-Aktivierung

Z. Wang, J. Ni, Y. Kuninobu,*
M. Kanai* _____ 3564 – 3567



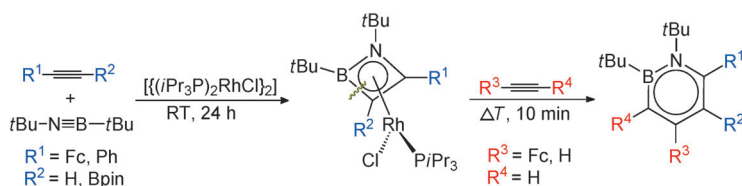
Copper-Catalyzed Intramolecular C(sp³)-
H and C(sp²)-H Amidation by Oxidative
Cyclization

Lösungsmittelabhängig: Mit einem Cu(OAc)₂-Katalysator und Ag₂CO₃ als Oxidationsmittel fand in Dichlorethan eine C(sp³)-H-Amidierung an einer terminalen Methylgruppe sowie an der internen benzyllischen Position einer Alkylkette statt. Die Reaktion hat einen großen

Substratbereich, und verschiedene β-Lactame wurden in sehr guten Ausbeuten erhalten. Mit CuCl₂ und Ag₂CO₃ unter einer O₂-Atmosphäre erhielt man 2-Indolinone durch C(sp²)-H-Amidierung. DMSO = Dimethylsulfoxid.

BN-Heterocyclen

H. Braunschweig,* K. Geetharani,
J. O. C. Jimenez-Halla,
M. Schäfer _____ 3568 – 3572



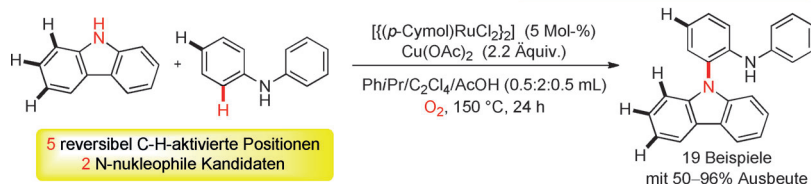
Direkte Synthese von funktionalisierten
1,2-Azaborininen

2+2+2: Ein direkter Zugang zu den ersten Ferrocen- und Pinakolatoboran-funktionalisierten 1,2-Azaborininderivaten

wurde durch Tandem-[2+2]/[2+4]-Cycloadditionen von Di-*tert*-butyliminoboranen und Alkinen entwickelt.

Dehydrierende C-N-Kreuzkupplung

M.-L. Louillat, A. Biafora, F. Legros,
F. W. Patureau* _____ 3573 – 3577

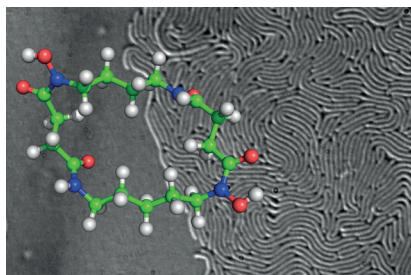


Ruthenium-katalysierte gekreuzte
dehydrierende *ortho*-N-Carbazolierung
von Diarylaminen: ein vielseitiger Zugang
zu unsymmetrischen Diaminen

O-O-O: Ohne Voraktivierung beider Reaktionspartner, ohne chelatisierende dirigierende Gruppen, ohne C-H-acide Protonen für die C-N-Bindungsknüpfung. Die dehydrierende C-N-Kreuzkupplung durch *ortho*-N-Carbazolierung ungeschützter,

sekundärer Aniline gelang mithilfe eines Ru-Katalysators und mit O₂ als terminalem Oxidationsmittel. Die intermolekulare Reaktion erfolgt selektiv an der *ortho*-Position zu den entsprechenden Heterokupplungsprodukten.

Der Kampf ums Eisen: Die Verbindung Avaroferrin, die von einem *Shewanella*-Stamm produziert wird, wurde als ein potenter Inhibitor des Schwarmverhaltens von *Vibrio*-Bakterien identifiziert. Avaroferrin hemmt das Schwärmen, ohne die Zellen abzutöten, indem es die Piraterie von Eisen durch *Vibrio* unterbindet.



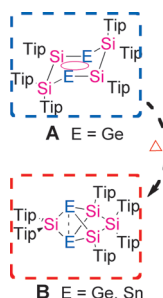
Bakterielles Schwärmen

T. Böttcher, J. Clardy* — 3578–3582

Ein chimärer Siderophor stoppt das Schwarmverhalten von *Vibrio*



Der Einbau von Ge und Sn in schwerere Benzolisomere gelingt durch Reduktion des Produkts aus Disilenid und GeCl_2 -Dioxan bzw. SnCl_2 -Dioxan. Bei Ge ergibt dies das dismutative Isomer eines 1,4-Digermatetrasilabenzols (**A**; Tip = 2,4,6- $i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$), dessen thermische Umlagerung zum vermutlich globalen Minimumisomer **B** führt. Bei Sn wird **B** direkt erhalten. Präzedenzlose Tieffeldverschiebungen im ^{29}Si -NMR-Spektrum resultieren aus paramagnetischen Beiträgen zum Abschirmungsterm.



Gruppe-14-Verbindungen

A. Jana, V. Huch, M. Repisky,
R. J. F. Berger,*
D. Scheschkewitz* — 3583–3588

Dismutatives und globales Minimumisomer der schwereren 1,4-Dimetalltetrasilabenzole der Gruppe 14



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.

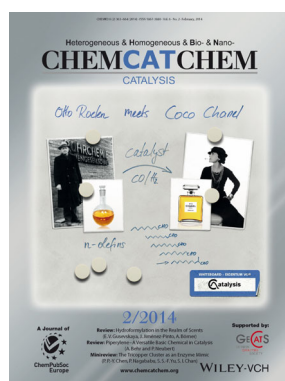


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

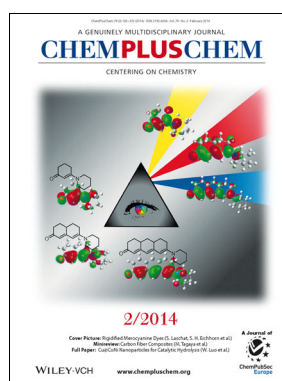
Weitere Informationen zu:



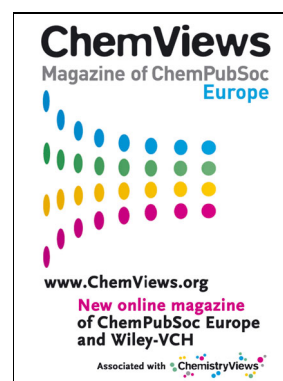
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org