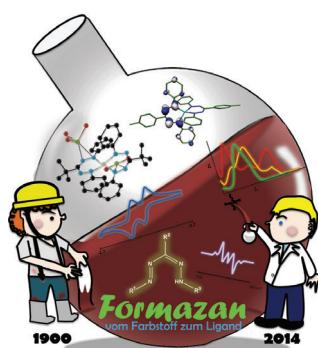
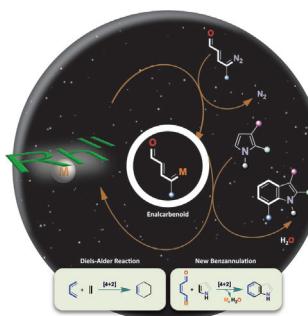


... illustrieren K. A. Jørgensen und Mitarbeiter die organokatalytische asymmetrische Steroidsynthese, die sie in ihrer Zuschrift auf S. 4221 ff. beschreiben, unter Verwendung eines Mosaikbilds. Der A- und B-Ring des Steroids (links) und der D-Ring (rechts) werden durch den grün dargestellten Organokatalysator verknüpft.

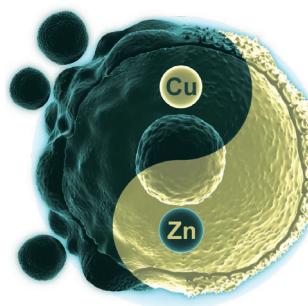
#### Anellierungsmethoden

S. Katukojvala et al. stellen in ihrer Zuschrift auf S. 4160 ff. die direkte [4+2]-Benzanellierung von Pyrrolen unter Bildung von Indolen vor. Dazu setzen sie Rhodium-Enalcarbenoide ein, die sie aus einem Rhodium(II)-Katalysator und Enaldiazoverbindungen erzeugen.



#### Redoxaktive Liganden

E. Otten und Mitarbeiter nutzen Formazanat-Anionen in ihrer Zuschrift auf S. 4202 ff. als Liganden in Koordinationsverbindungen. Dabei gelang es ihnen, Bis(formazanat)-Zinkkomplexe in drei Oxidationszuständen vollständig zu charakterisieren.



#### Enzyminhibition

In der Zuschrift auf S. 4182 ff. zeigen N. P. Farrell et al., dass Zinkionen das proapoptotische Protein Kaspase-3 durch eine Wechselwirkung mit dem Histidinrest im aktiven Zentrum hemmen.

#### 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.

## Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

4108 – 4111

## Autoren-Profile



„Meine größte Inspiration ist der Pazifik.  
Mein Rat für Studenten: Sonntags den Kopf sich erholen  
lassen ...“  
Dies und mehr von und über Masaya Sawamura finden  
Sie auf Seite 4112.

Masaya Sawamura 4112

## Nachrichten



M. Albrecht

S. P. Cramer

M. W. Hosseini

J. Li

M. Murakami

Humboldt- und  
Bessel-Forschungspreise 4113

## Bücher

Photochemically-Generated  
Intermediates in Synthesis

Angelo Albini, Maurizio Fagnoni

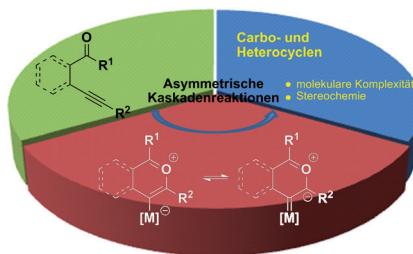
rezensiert von A. G. Griesbeck 4114

## Highlights

### Asymmetrische Katalyse

J.-R. Chen,\* X.-Q. Hu,  
W.-J. Xiao\* 4118–4120

Metallhaltige Carbonyllylide: vielseitige Reaktanten in enantioselektiven katalytischen Kaskadenreaktionen

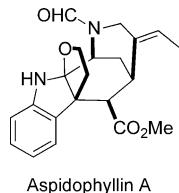


**Neue Mitspieler:** In situ erzeugte übergangsmetallhaltige Carbonyllylide sind eine besondere Klasse von Reaktanten, die in der asymmetrischen Katalyse in Form von Kaskadenreaktionen verbreitete Anwendung finden. Jüngste Fortschritte im Reaktionsdesign haben zu neuartigen Reaktivitäten dieser reaktiven Spezies geführt.

### Naturstoffe

E. Doris\* 4121–4122

Totalsynthese von (±)-Aspidophyllin A



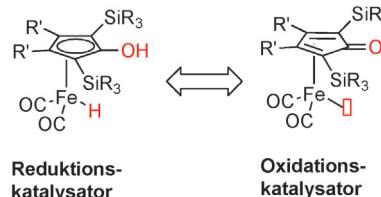
**Mehrere Wege führen zum Ziel:** Die Totalsynthese von Aspidophyllin A wurde erstmals 2011 von Garg und Mitarbeitern beschrieben. Zwei neue, effiziente Synthesen dieses Naturstoffs wurden kürzlich vorgestellt und werden hier im Kontext der ursprünglichen Synthese diskutiert.

## Kurzaufsätze

### Eisenkatalyse

A. Quintard,\* J. Rodriguez\* 4124–4136

Cyclopentadienon-Eisenkomplexe: Entdeckung, Eigenschaften und katalytische Reaktivität



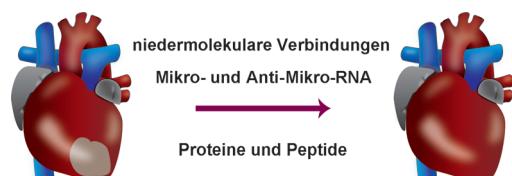
**Eine neue Eisenzeit?** Cyclopentadienon-Eisenkomplexe können leicht aus einfachen und kostengünstigen Materialien synthetisiert werden, sind stabil und zeichnen sich aufgrund ihres redoxaktiven Liganden durch einzigartige katalytische Reaktivitäten aus. Die Eigenschaften solcher Komplexe und ihre Anwendungen in racemischen und enantioselektiven Reaktionen werden diskutiert.

## Aufsätze

### Wirkstoff-Forschung

A. T. Plowright,\* O. Engkvist, A. Gill,  
L. Knerr, Q.-D. Wang 4138–4159

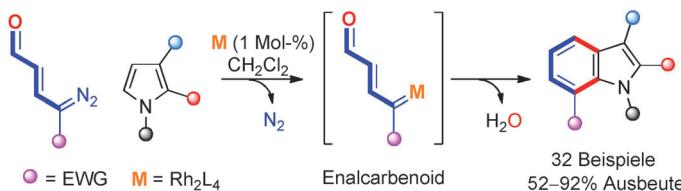
Herzregeneration: Chancen und Aufgaben für die Wirkstoff-Forschung mit neuartigen chemischen und therapeutischen Methoden oder Agentien



**Niedermolekulare Verbindungen**, RNA-Strategien, modifizierte Peptide und Proteine sind vielversprechend für die Regeneration von Herzgewebe durch Differenzierung von Stammzellen, Proliferation vorhandener Kardiomyozyten und Herzprogenitorzellen sowie Zellumprogram-

mierung zu Kardiomyozyten. Jüngste Fortschritte, darunter auch neuartige Screening-Strategien, und die zukünftigen Perspektiven für die Weiterentwicklung dieser Treffer hin zu Medikamenten werden zusammengefasst.

## Zuschriften



**Benzannellierung ohne Umschweife:** Als Zwischenstufe in der ersten übergangsmetallkatalysierten [4+2]-Benzannellierung von Pyrrolen zur Bildung von Indolen wird ein beispielloses Rhodiumenalcarenoid postuliert. Die Reaktion kam in den hoch

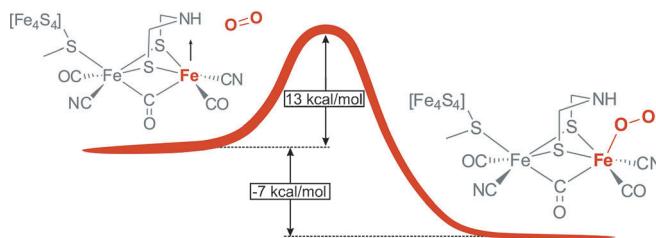
effizienten Synthesen des Naturstoffs Leiocarpon und eines wirksamen Inhibitors des Fettsäure-bindenden Proteins von Adipozyten zum Einsatz. EWG = elektronenziehende Gruppe.

## Heterocyclensynthese

S. G. Dawande, V. Kanchupalli, J. Kalepu, H. Chennamsetti, B. S. Lad, S. Katukojvala\* **4160–4164**

Rhodium Enalcarbenoids: Direct Synthesis of Indoles by Rhodium(II)-Catalyzed [4+2] Benzannulation of Pyrroles

## Frontispiz



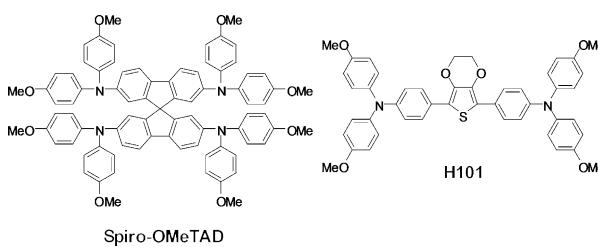
Die Energieprofile für die chemische Bindung von  $O_2$  an die aktiven Zentren der [FeFe]-Hydrogenasen aus *Clostridium pasteurianum* und *Desulfovibrio desulfuricans* wurden untersucht. Anhand der

Ergebnisse werden Angriffsstellen für zukünftige Mutationsstudien vorgeschlagen, um die Sauerstoffbindung und damit die Sauerstoffempfindlichkeit dieser Enzyme zu reduzieren.

## Enzymmodelle

A. Kubas, D. De Sancho, R. B. Best, J. Blumberger\* **4165–4168**

Aerobic Damage to [FeFe]-Hydrogenases: Activation Barriers for the Chemical Attachment of  $O_2$



**Heterocyclen-Power!** Eine Solarzelle auf Perowskit-Basis mit dem Lochtransportmaterial H101 mit 3,4-Ethylendioxythiophen-Rückgrat erzielt einen Wirkungsgrad von 13.8% unter AM-1.5G-Bestrahlung.

Das neue heterocyclische Material ist leichter und billiger herzustellen als Spiro-OMeTAD und könnte dieses in Solarzellen ersetzen.

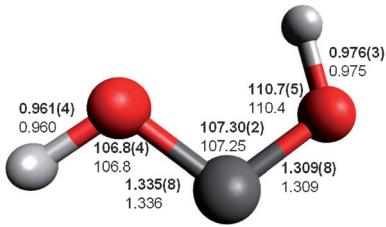
## Lochtransport

H. Li, K. Fu, A. Hagfeldt, M. Grätzel, S. G. Mhaisalkar,\* A. C. Grimsdale\* **4169–4172**

A Simple 3,4-Ethylendioxythiophene Based Hole-Transporting Material for Perovskite Solar Cells

Reaktive Zwischenstufen

C. C. Womack, K. N. Crabtree,  
L. McCaslin, O. Martinez, Jr., R. W. Field,  
J. F. Stanton,  
M. C. McCarthy\* 4173–4176



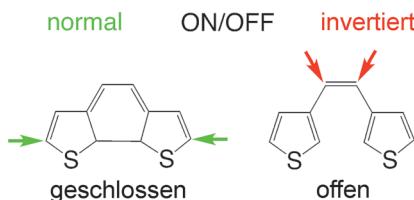
Gas-Phase Structure Determination of Dihydroxycarbene, One of the Smallest Stable Singlet Carbenes

**Ein kleines stabiles Singulett-Carben:** Die geometrische Struktur des Dihydroxycarbene ( $\text{HO}-\dot{\text{C}}-\text{OH}$ ) wird experimentell mittels Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie bestimmt. Dieses Carben, ein Strukturisomer der einfachsten Criegee-Zwischenstufe ( $\text{CH}_2\text{OO}$ ) und der Ameisensäure ( $\text{HCOOH}$ ), ist in verdünnter Gasphase aufgrund des stabilisierenden Effekts der beiden elektronenschiebenden Hydroxygruppen langlebig.

Molekulare Schalter

Y. Tsuji, R. Hoffmann\* 4177–4181

Frontier Orbital Control of Molecular Conductance and its Switching

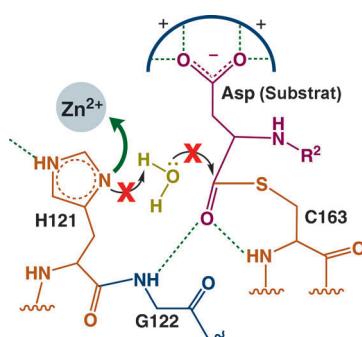


**Bei molekularen Schaltern zwischen Elektroden:** hängt die Elektronenleitung durch das  $\pi$ -System in entscheidender Weise von der Phase und Amplitude der Grenzorbitale an den Bindungsstellen zur Elektrode ab. Im Fall zweier Diarylethen-Schalter folgt aus der Theorie, dass das Schaltverhalten invertiert sein kann, die „offene“ Molekülform des Schalters also leitfähiger wird.

Inhibierung von Enzymen

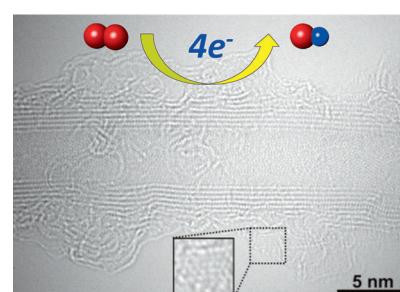
A. G. Daniel, E. J. Peterson,  
N. P. Farrell\* 4182–4185

The Bioinorganic Chemistry of Apoptosis: Potential Inhibitory Zinc Binding Sites in Caspase-3



**Die Inhibierung von Caspase-3 durch  $\text{Zn}^{2+}$ :** ist überwiegend nichtkompetitiv, und im submikromolaren Bereich bleibt die Substratbindung unbeeinflusst. Dies schließt aus, dass Zink an die katalytische Dyade, die allgemein angenommene Inhibierungsstelle, bindet. Basierend auf der Hypothese, dass Zink mit dem katalytischen His wechselwirkt, wird eine neue Inhibierungsstelle vorgeschlagen, die besser zu den experimentellen Befunden passt.

Rücktitelbild

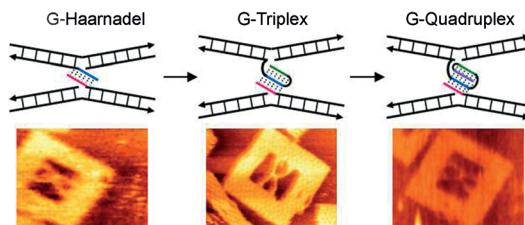


Elektrokatalysatoren

Y. J. Sa, C. Park, H. Y. Jeong, S.-H. Park,  
Z. Lee, K. T. Kim, G.-G. Park,  
S. H. Joo\* 4186–4190

Carbon Nanotubes/Heteroatom-Doped Carbon Core–Sheath Nanostructures as Highly Active, Metal-Free Oxygen Reduction Electrocatalysts for Alkaline Fuel Cells

Eine einfache skalierbare Route führt zur Synthese neuer Kern-Schale-Nanostrukturen aus Kohlenstoffnanoröhren und Heteroatom-dotiertem Kohlenstoff (CNT/HDC). Die CNT/HDC-Strukturen zeigen eine sehr hohe elektrokatalytische Aktivität in der Sauerstoffreduktion, sind ausgezeichnet stabil und schnitten auch als Kathodenkatalysatoren in alkalischen Brennstoffzellen gut ab.



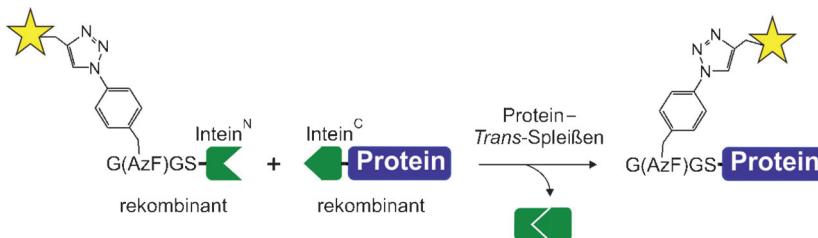
**DNA-Origami wurde verwendet**, um Lösungstrukturen von tetramolekularen antiparallelen und (3+1)-G-Quadruplex-Zwischenstufen in der G-Quadruplex-Fal-

tung einzufrieren. Die Strukturen, z. B. mit G-Haarnadel- und G-Triplexmotiv, wurden mit AFM in Nanometerauflösung auf Einzelmolekül niveau visualisiert.

## Einzelmolekülstudien

A. Rajendran, M. Endo,\* K. Hidaka, H. Sugiyama\* — 4191–4196

Direct and Single-Molecule Visualization of the Solution-State Structures of G-Hairpin and G-Triplex Intermediates



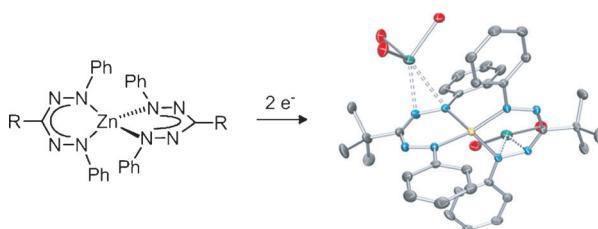
**Kurze Markierungssequenzen** aus nur wenigen Aminosäuren wurden in Fusion mit einem gespaltenen Inteinfragment rekombinant exprimiert, chemisch modifiziert und mittels Proteinspleißen *in trans* auf ein Zielprotein transferiert. Die vorgestellten Protokolle umgehen die Expo-

sition des Zielproteins mit Kupferionen (wie bei Klick-Reaktionen erforderlich) und die unerwünschte Modifikation von Lysinresten, obwohl klassische Biokonjugationsreagentien verwendet werden können.

## Proteinchemie

V. Schütz, H. D. Mootz\* — 4197–4201

Click-Tag and Amine-Tag: Chemical Tag Approaches for Efficient Protein Labeling In Vitro and on Live Cells using the Naturally Split *Npu* DnaE Intein



**N ist besser als C:** In Bis(formazanat)-Zink-Komplexen (siehe Bild; Zn gelb, N blau, O rot, Na grün) werden die Formazanat-Liganden schrittweise und reversibel unter Bildung von Metalla-verdazyl-Radikalen reduziert. Diese

Liganden sind den  $\beta$ -Diketiminaten sehr ähnlich, doch das stickstoffreiche NNCNN-Rückgrat der Formazanate bietet durch sein Redoxverhalten zusätzliche Perspektiven.

## Redoxaktive Liganden

M.-C. Chang, T. Dann, D. P. Day, M. Lutz, G. G. Wildgoose, E. Otten\* — 4202–4206

The Formazanate Ligand as an Electron Reservoir: Bis(Formazanate) Zinc Complexes Isolated in Three Redox States

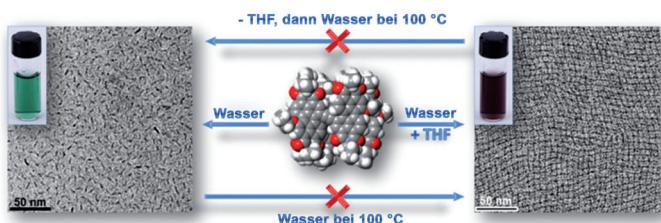


## Innen-Rücktitelbild



Supramolekulare Chemie

J. Baram, H. Weissman, Y. Tidhar,  
I. Pinkas, B. Rybtchinski\* — 4207–4210



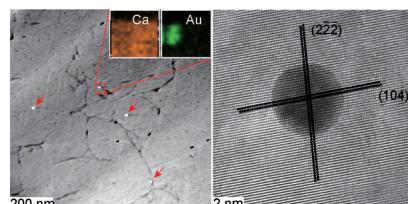
Hydrophobic Self-Assembly Affords  
Robust Noncovalent Polymer Isomers

**Starker Zusammenhalt:** Starke hydrophobe Wechselwirkungen führen zur Bildung von stabilen nichtkovalenten Polymerisomeren ausgehend von einer

einzigsten kovalenten Einheit. Diese Isomeren haben unterschiedliche elektronische und photonische Eigenschaften und sind sogar in siedendem Wasser stabil.

Biomineralisation

Y. J. Liu, W. T. Yuan, Y. Shi, X. Q. Chen,  
Y. Wang, H. Z. Chen,  
H. Y. Li\* — 4211–4215

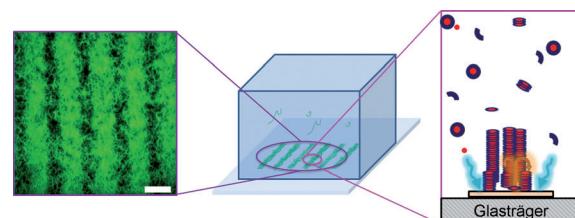


Functionalizing Single Crystals:  
Incorporation of Nanoparticles Inside  
Gel-Grown Calcite Crystals

**Funktionalisierte Kristalle:** Biogene Ein-Kristalle können Biomakromoleküle einlagern und Einkristallkomposite bilden. Dies führte zu der Idee, synthetische Kristalle mit nicht-intrinsischen Eigenschaften durch Modifizieren ihrer inneren Struktur herzustellen. Intrinsisch farblose und diamagnetische Calcit-Einkristalle werden durch eingelagerte Gold- und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel zu farbigen und paramagnetischen Festkörpern.

Oberflächenchemie

A. G. L. Olive, N. H. Abdullah,  
I. Ziemecka, E. Mendes, R. Eelkema,\*  
J. H. van Esch\* — 4216–4220

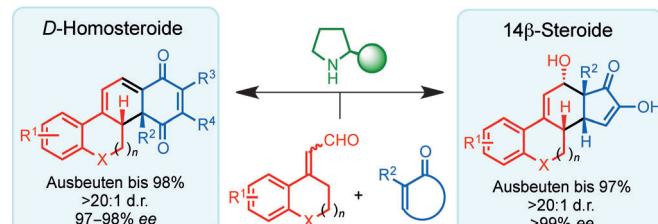


**Erkennbares Muster:** Die katalysatorge-stützte Selbstorganisation zur räumlich kontrollierten Strukturbildung ist in der Natur weit verbreitet. Bei der Erzeugung von Hydrogel-Mikromustern auf katalytischen Oberflächen führt ein für synthetische Systeme einmaliger Mechanismus der Faserbildung, nämlich die Anlagerung von Bausteinen an eine Grenzfläche, zu mikro- und nanoskalig organisierten Strukturen.

sche Systeme einmaliger Mechanismus der Faserbildung, nämlich die Anlagerung von Bausteinen an eine Grenzfläche, zu mikro- und nanoskalig organisierten Strukturen.

Synthesemethoden

K. S. Halskov, B. S. Donslund,  
S. Barfüsser,  
K. A. Jørgensen\* — 4221–4225



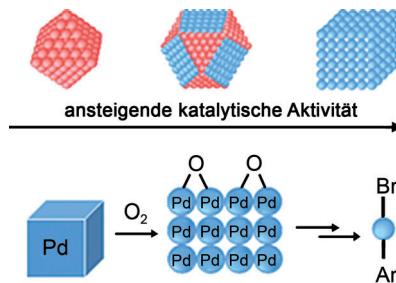
Organocatalytic Asymmetric Formation of  
Steroids

**Das Steroid-ABC:** 14 $\beta$ -Steroide mit ver-schiedenen Substituenten am A-Ring, Variationen des B-Rings, Hydroxy- oder Alkylsubstituenten in 12-Stellung am C-Ring und verschiedenen Substituenten an C13 können in einer Stufe erhalten

werden. Das vorgestellte Verfahren schließt Reaktionen mit Chinonen ein, die hoch stereoselektiv und in ausgezeich-neten Ausbeuten zu D-Homosteroiden führen.

**Titelbild**

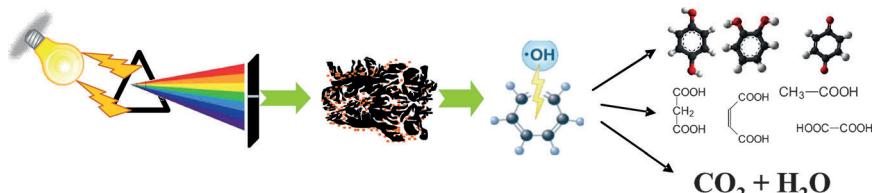
**Der Katalyse auf der Spur:** Die form-abhängige Selektivität von kubischen, kuboktaedrischen und oktaedrischen Pd-Katalysatoren in Suzuki-Miyaura-Kupplungen wurde untersucht. Pd-NCs mit {100}-Flächen zeigten eine höhere katalytische Reaktivität als solche mit {111}-Flächen. Die erhöhte Reaktivität der kubischen Morphologie wird mit dem stärkeren Auslaugen dieser Nanokristallform erklärt.



## Nanopartikelkatalyse

G. Collins, M. Schmidt, C. O'Dwyer,  
J. D. Holmes,\*  
G. P. McGlacken\* **4226–4229**

The Origin of Shape Sensitivity in Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross Coupling Reactions



## Nanoporöser Kohlenstoff

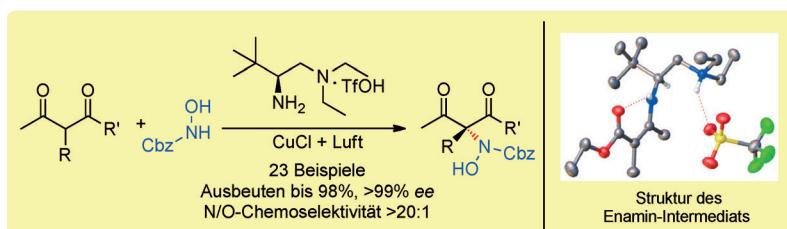
L. F. Velasco, J. C. Lima,  
C. Ania\* **4230–4232**

Visible-Light Photochemical Activity of Nanoporous Carbons under Monochromatic Light



**Auf einer Wellenlänge:** Halbleiterfreie nanoporöse Kohlenstoffe können energiearme Photonen von monochromatischem sichtbarem Licht absorbieren und für chemische Reaktionen nutzen (z. B. für die Photooxidation von Phenol). Die

Daten belegen eine starke Abhängigkeit der photochemischen Aktivität von der Wellenlänge und der chemischen Zusammensetzung des nanoporösen Kohlenstoffs.



## α-Aminierungen

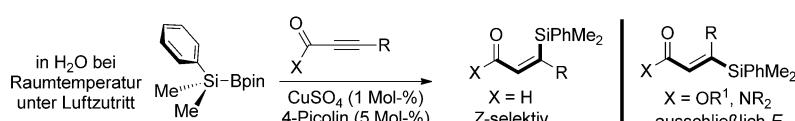
C. Xu, L. Zhang, S. Luo\* **4233–4237**

Merging Aerobic Oxidation and Enamine Catalysis in the Asymmetric  $\alpha$ -Amination of  $\beta$ -Ketocarbonyls Using  $N$ -Hydroxycarbamates as Nitrogen Sources



**Mit Amin und Metall:** Die enantioselektive Titelreaktion beruht auf einer Kombination von Enaminkatalyse und Cu<sup>1+</sup>-katalysierter aerober Oxidation von Hydroxycarbamaten, wobei ein einfaches primä-

res/tertiäres Diamin als Katalysator hervorragende Chemo- und Enantioselektivitäten ergibt. Auf diesem Weg sind chirale nichtnatürliche Aminosäuren zugänglich.



## Synthesemethoden

J. A. Calderone,  
W. L. Santos\* **4238–4242**

Copper(II)-Catalyzed Silylation of Activated Alkynes in Water: Diastereodivergent Access to *E*- or *Z*- $\beta$ -Silyl- $\alpha$ , $\beta$ -Unsaturated Carbonyl and Carboxyl Compounds



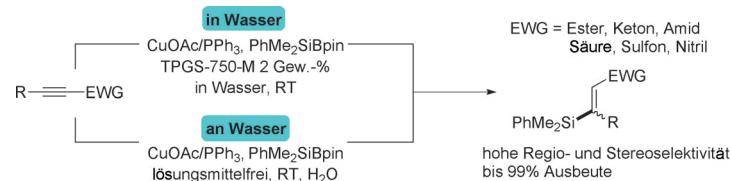
**Wichtiges Detail:** Me<sub>2</sub>PhSiBpin wird in Wasser bei Raumtemperatur in einem offenen Gefäß aktiviert, um carbonylkonjugierte Vinylsilane in hohen Ausbeuten zu erzeugen. Diese konjugierte Silyladdition erwies sich als überraschend diaste-

reodivergent bezüglich der Doppelbindungsconfiguration: Aldehyde wurden *Z*-selektiv umgesetzt, während Ester und Amide ausschließlich die *E*-konfigurierten Produkte ergaben.

Nachhaltige Chemie

R. T. H. Linstadt, C. A. Peterson,  
D. J. Lippincott, C. I. Jette,  
B. H. Lipshutz\* 4243–4247

 Stereoselective Silylcupration of Conjugated Alkynes in Water at Room Temperature

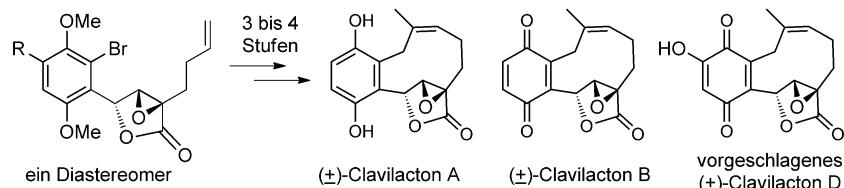


**Schnell, günstig und nachhaltig:** Micellare Katalyse ermöglicht die selektive Synthese von  $\beta$ -Silyl-substituierten Carbonylderivaten unter wässrigen Bedingungen. Die Reaktion wird durch geringe Mengen Cu<sup>1</sup> katalysiert, ist mit vielen elektronenziehenden Gruppen kompatibel und liefert hohe Produktausbeuten. Außerdem kann das Lösungsmittel wiedergewonnen werden, und die Auswirkungen auf die Umwelt, ausgedrückt durch den E-Faktor, sind sehr niedrig.

Naturstoffsynthese

L. Lv, B. Shen, Z. Li\* 4248–4251

 Total Synthesis of ( $\pm$ )-Clavilactones A, B, and Proposed D through Iron-Catalyzed Carbonylation–Peroxidation of Olefin



**Allgemein, effizient und direkt** ist der vorgestellte Syntheseansatz für die Clavilactone A, B und D. Die Schlüsselbausteine für diese Strategie –  $\alpha,\beta$ -Epoxy- $\gamma$ -butyrolactone – werden in drei Stufen aus

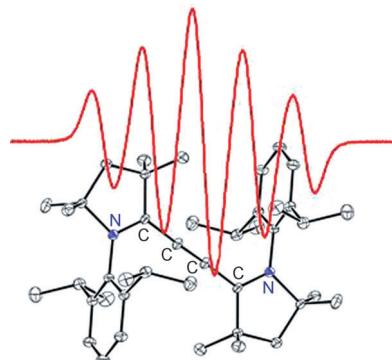
Aldehyden, 1,5-Dienen und tBuOOH aufgebaut. Ein weiteres Resultat dieser Studie ist eine Strukturrevision für Clavilacton D.

Cumulenstrukturen

Y. Li, K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. Zhu,\*  
C. M. Orben, S. Panneerselvam,  
B. Dittrich,\* B. Schwederski, W. Kaim,\*  
T. Mondal, D. Koley,\*  
H. W. Roesky\* 4252–4256

 C<sub>4</sub> Cumulene and the Corresponding Air-Stable Radical Cation and Dication

**Viererkette:** Käufliches CBr<sub>4</sub> liefert die beiden zentralen Kohlenstoffatome bei der Synthese eines C<sub>4</sub>-Cumulens mit einem cyclischen Alkyl(amino)carben (cAAC) unter Zusatz von Lithium oder Kalium als Reduktionsmittel. Das luftbeständige Radikalkation und Dikation des C<sub>4</sub>-Cumulens wurden ebenfalls synthetisiert, und ihre gegenseitige Umwandlung wurde cyclovoltammetrisch untersucht.

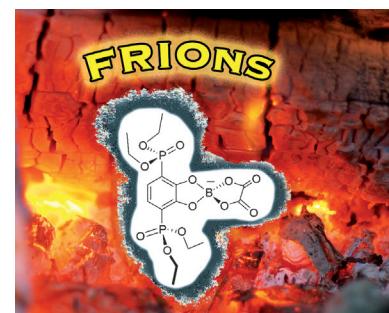


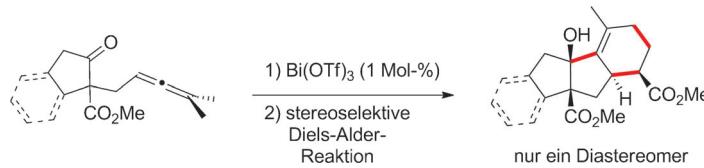
Funktionelle Materialien

M. F. Rectenwald, J. R. Gaffen,  
A. L. Rheingold, A. B. Morgan,  
J. D. Protasiewicz\* 4257–4260

 Phosphoryl-Rich Flame-Retardant Ions (FRIONs): Towards Safer Lithium-Ion Batteries

**Spiel mit dem Feuer:** Eine Serie von Borat- und Phosphat-Anionen (feuerhemmende Ionen; FRIONs) wurde ausgehend von einem einfach zugänglichen Diphosphinatocatechol in hohen Ausbeuten und Reinheiten hergestellt. Der phosphorylreiche Charakter der Anionen verleiht ihnen feuerhemmende Eigenschaften und bietet Potential für die Verwendung als Lithiumsalze in sichereren Lithiumionenbatterien.





**Schlicht kompliziert:** Die beschriebene katalytische Carbonyl-En-Reaktion führt unter milden Bedingungen mit nur 1 Mol-% Bismut(III)-triflat zu funktionalierten Molekülgerüsten. Stereoche-

misch definierte komplexe polycyclische Strukturen sind durch Hydroxygruppen-gesteuerte Diels-Alder-Reaktionen der Carbonyl-En-Produkte zugänglich.



**PdF anbei:** Eine Serie von benzyllischen Fluoriden wurde durch  $\text{Pd}^{\text{II/IV}}$ -katalysierte Hydrofluorierung hergestellt. Die Methode ist regioselektiv und zeichnet sich durch eine einzigartige *cis*-Stereo- spezifität aus. Mechanistisch unterschei-

det sie sich von früheren radikalischen Hydrofluorierungen. Das erste Beispiel einer enantioselektiven formalen HF-Addition an 2-Vinylnaphthalin wird beschrieben.

## Synthesemethoden

I. Diaf, G. Lemière,\*  
E. Duñach\* 4261–4264

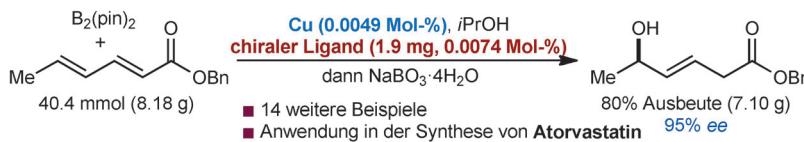
Metal-Triflate-Catalyzed Synthesis of Polycyclic Tertiary Alcohols by Cyclization of  $\gamma$ -Allenic Ketones



## Homogene Katalyse

E. Emer, L. Pfeifer, J. M. Brown,  
V. Gouverneur\* 4265–4269

*cis*-Specific Hydrofluorination of Alkenylarenes under Palladium Catalysis through an Ionic Pathway



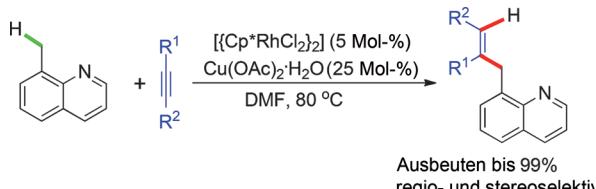
**1,6-Borierungen** elektronenärmer Diene mit Bis(pinakolato)dibor in Gegenwart von nur 0.0049 Mol-% Kupferkatalysator ergeben chirale Allylboronsäureester und nach Oxidation Allylalkohole mit hohen

Enantioselektivitäten und 1,6:1,4-Verhältnissen. Die Allylierung von Aldehyden mit diesen Allylboronsäureestern wurde in einer kurzen Synthese von Atorvastatin genutzt.

## Asymmetrische Katalyse

Y. Luo, I. D. Roy, A. G. E. Madec,  
H. W. Lam\* 4270–4274

Enantioselective Synthesis of Allylboronates and Allylic Alcohols by Copper-Catalyzed 1,6-Boration



**Hoch regio- und stereoselektive** Alkenylierungen von 8-Methylchinolinen mit Alkinen liefern 8-Allylchinoline in guten Ausbeuten. Diese Reaktionen werden von

$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) katalysiert und verlaufen über die Aktivierung einer  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindung.

## Homogene Katalyse

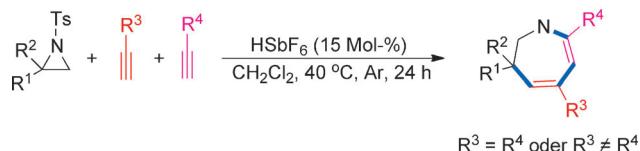
B. Liu, T. Zhou, B. Li, S. Xu, H. Song,  
B. Wang\* 4275–4279

Rhodium(III)-Catalyzed Alkenylation Reactions of 8-Methylquinolines with Alkynes by  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$  Activation



Heterocyclen

M.-B. Zhou, R.-J. Song,  
J.-H. Li\* **4280–4283**

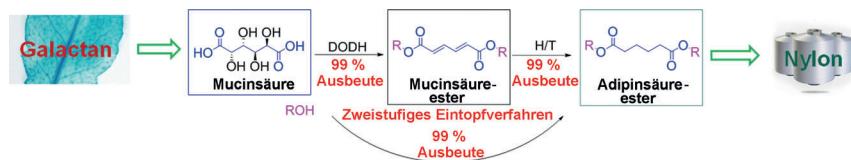


**Sauer? Super!** Die Titelreaktion zwischen nichtaktivierten Aziridinen und zwei (gleichen oder verschiedenen) terminalen Alkinkomponenten bietet einen Zugang zu siebengliedrigen Heterocyclen. Die

Transformation ist chemo- und regioselektiv, lässt sich einfach ausführen und liefert Azeplinderivate in Ausbeuten bis 78%. Ts = 4-Toluolsulfonyl.

Nachhaltige Chemie

X. Li, D. Wu, T. Lu, G. Yi, H. Su,\*  
Y. G. Zhang\* **4284–4288**



**Highly Efficient Chemical Process To Convert Mucic Acid into Adipic Acid and DFT Studies of the Mechanism of the Rhenium-Catalyzed Deoxydehydration**

**Legt Wert auf Vollständigkeit:** Mucinsäure kann durch Oxorheniumkomplex-katalysierte Desoxydehydratisierung und anschließende Pt/C-katalysierte Transfer-

hydrierung hoch effizient in Adipinsäure umgewandelt werden. Muconsäure- und Adipinsäureester werden in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten.

DOI: 10.1002/ange.201401126

## Rückblick: Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. nun schon im 125. Jahrgang. Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

**K**ochender Asphalt – ist eher etwas für Rennsportfreunde, drum geht die *Angewandte Chemie* nicht ganz so weit: In Heft 30 des Jahrgangs 1914 stellt der russische Ingenieur L. Schanin eine Untersuchung über die Bestimmung des Schmelzpunkts der Asphalte vor. Zum Anlass nimmt der Autor die mögliche Verwendung von Asphalten oder Teeren in der Fabrikation von Briketts. Er erläutert verschiedene Methoden zur Schmelzpunktbestimmung dieser chemisch heterogenen Substanzen und beschreibt schließlich eine Apparatur, die dem Experimentator das Erreichen des Schmelzpunkts durch eine

elektrisch betriebene Glocke akustisch anzeigt.

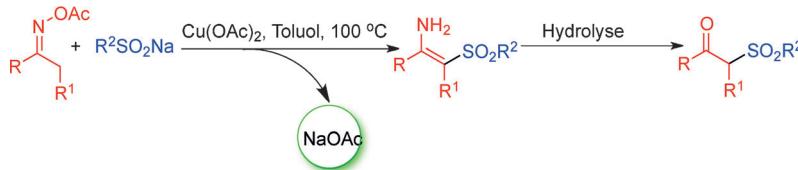
**Lesen Sie mehr in Heft 30/1914**

**J**in eigener Sache beginnt die *Angewandte Chemie* ihr 32. Heft des Jahrgangs 1914: Der Beitrag „Die Fachgruppen im Verein deutscher Chemiker“ ist als Rückblick auf die ersten 25 Jahre dieser Organisation angelegt und beschreibt die Herausbildung der ersten Fachgruppen zu Beginn des 20. Jahrhunderts als integrierende Elemente unter dem Schirm des Vereins. Diesem Herzensanliegen des Autors zuwider

läuft die Gründung einer „wilden“ Fachgruppe außerhalb des Vereins durch dreißig Kalichemiker, die er als Sezession beklagt und auf einen urdeutschen Partikularismus zurückführt.

Zurückblickend können wir die Bedenken des Autors aber zerstreuen: Der Nachfolger des Verein deutscher Chemiker – die GDCh – ist auch 100 Jahre später noch eine facettenreiche und lebhafte Organisation mit vielen Fachgruppen.

**Lesen Sie mehr in Heft 32/1914**



**Kupfer bringt uns zusammen:** Die Titelreaktion umfasst eine Kupfer-katalysierte N-O-Bindungsspaltung, die Aktivierung einer Vinyl-C-H-Bindung und eine C-S-Bindungsbildung. Aus einfachen Oxim-

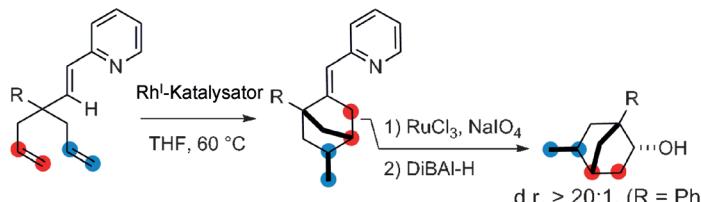
acetaten und Natriumsulfinaten werden Sulfonylvinylamine synthetisiert, ohne dass zusätzliche Oxidationsmittel oder Additive nötig wären. Durch Hydrolyse werden nützliche β-Ketosulfone erhalten.

## Synthesemethoden

X. Tang, L. Huang, Y. Xu, J. Yang, W. Wu, H. Jiang\* — 4289–4292

Copper-Catalyzed Coupling of Oxime Acetates with Sodium Sulfinates: An Efficient Synthesis of Sulfone Derivatives

## Innentitelbild



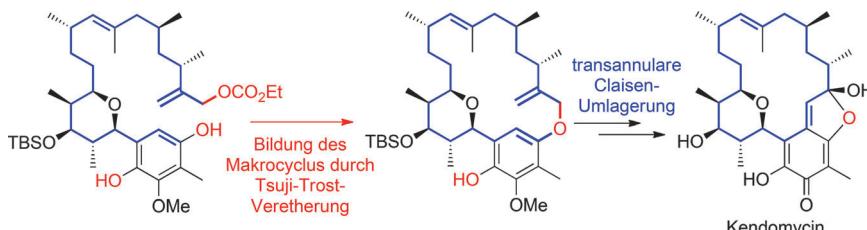
**Neu arrangiert:** Die erste Rhodium(I)-katalysierte Funktionalisierung einer olefinischen C-H-Bindung mit einem 1,6-Heptadien-Reagens wird beschrieben. Diese Carbocyclisierung ist vollständig

diastereoselektiv und erzeugt mindestens drei stereogene Zentren aus einfachen prochiralen Substraten. Die dirigierende Gruppe kann leicht in andere funktionelle Gruppen umgewandelt werden.

## C-H-Aktivierung

C. Aïssa,\* K. Y. T. Ho, D. J. Tetlow, M. Pin-Nó — 4293–4296

Diastereoselective Carbocyclization of 1,6-Heptadienes Triggered by Rhodium-Catalyzed Activation of an Olefinic C-H Bond



**Eine hoch stereokontrollierte** und konvergente asymmetrische Totalsynthese des Antibiotikums Kendomycin beruht auf dem Aufbau des 18-gliedrigen Carbocycles.

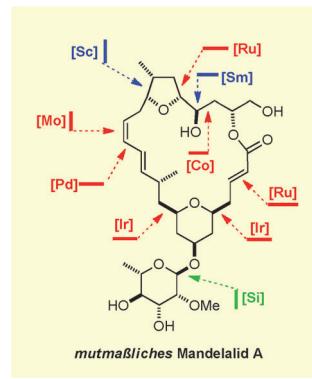
clus durch sequenzielle intramolekulare Tsuji-Trost-Veretherung und transannulare Claisen-Umlagerung. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

## Naturstoffe

T. Sengoku, S. Xu, K. Ogura, Y. Emori, K. Kitada, D. Uemura, H. Arimoto\* — 4297–4300

Total Synthesis of the Antibiotic Kendomycin: A Macrocyclization Using the Tsuji–Trost Etherification

**Bitter und süß:** Die Synthese der vorgeschlagenen Struktur des zytotoxischen Makrolids Mandelalid A bekräftigt, dass die Strukturaufklärung von komplexen Naturstoffen nicht immer verlässlich ist. Aus chemischer Perspektive belegt der gewählte Syntheseweg den Nutzen von (Übergangs)Metallen als Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese. Besonders bemerkenswert ist die erste Anwendung einer Metathese von terminalen Alkinen in der Naturstoffsynthese.



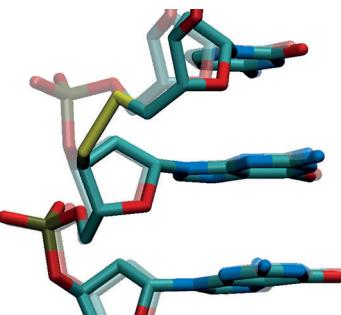
## Totalsynthese

J. Willwacher, A. Fürstner\* — 4301–4305

Catalysis-Based Total Synthesis of Putative Mandelalide A

Chemische DNA-Ligation

V. Patzke,\* J. S. McCaskill,  
G. von Kiedrowski \_\_\_\_\_ 4306–4310



DNA mit 3'-5'-Disulfid-Verknüpfung –  
schnelle chemische Ligation durch  
isosteren Ersatz

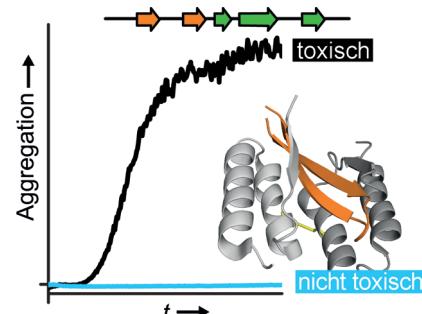
**Thioierte Oligonukleotide** zeigen höchste Reaktionsgeschwindigkeiten in chemischen Ligationsexperimenten. Mit einem zur Fluoreszenzanalyse konzipierten System wird der Temperatureinfluss auf die templatgesteuerte Reaktion gezeigt. Durch die Wahl der DNA-Modifikation und Aktivierung werden Nebenreaktionen und nicht templatgesteuerte Reaktionen effektiv unterdrückt.

Proteinaggregation

E. A. Mirecka, H. Shaykhalishahi,  
A. Gauhar, S. Akgül, J. Lecher, D. Willbold,  
M. Stoldt, W. Hoyer\* \_\_\_\_\_ 4311–4314

Steuerung der  $\alpha$ -Synuclein-Aggregation  
durch Bindung einer  $\beta$ -Haarnadel

**Umhüllte Haarnadel:** Mit NMR-Spektroskopie wurde eine  $\beta$ -Haarnadel-Konformation von  $\alpha$ -Synuclein im Komplex mit einem über Protein-Engineering gewonnenen  $\beta$ -Wrapin-Bindeprotein identifiziert. Das  $\beta$ -Wrapin hemmt die  $\alpha$ -Synuclein-Aggregation und -Toxizität bei substöchiometrischer Konzentration. Die Stabilisierung einer  $\beta$ -Haarnadel ist ein neuer Ansatz zum Eingriff in die ersten Schritte der Aggregationsreaktion.

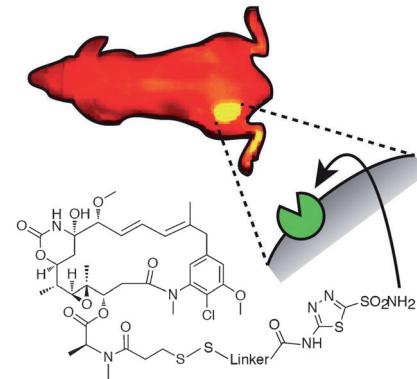


Krebstherapie

N. Krall, F. Pretto, W. Decurtins,  
G. J. L. Bernardes, C. T. Supuran,  
D. Neri\* \_\_\_\_\_ 4315–4320

Ein niedermolekulares Ligand-Wirkstoff-Konjugat zur Behandlung von Carboanhydrase IX exprimierenden Tumoren

**Klein zu sein, hat auch Vorteile:** Antikörper sind zurzeit die am weitesten verbreiteten Vehikel für den zielgerichteten Wirkstoff-Transport. Niedermolekulare Liganden dagegen haben möglicherweise eine vorteilhaftere Pharmakokinetik und können Gewebe leichter durchdringen. Wir beschreiben die Synthese, In-vitro-Charakterisierung und in-vivo-therapeutische Aktivität kleiner Wirkstoff-Konjugate gegen den Tumormarker Carboanhydrase IX.

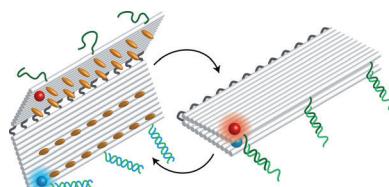


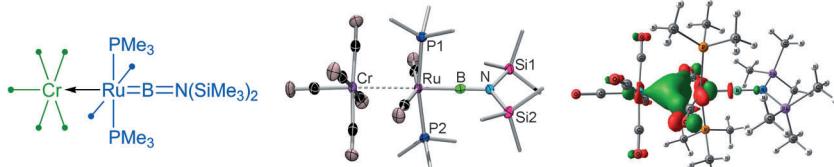
Bionanotechnologie

J. List, M. Weber,  
F. C. Simmel\* \_\_\_\_\_ 4321–4325

Hydrophobes Schalten einer doppelagigen DNA-Origami-Struktur

**Hydrophobe Wechselwirkungen** in cholesterolmodifizierten DNA-Origami-Strukturen können große Konformationsänderungen induzieren, die als Grundlage eines neuartigen molekularen Schaltmechanismus dienen können. Intramolekular gefaltete DNA-Strukturen entfalten sich in Gegenwart von Tensiden und Lipidmembranen. Hydrophobes Schalten kann mit einem DNA-basierten Schlüssel-Schloss-Mechanismus kombiniert werden, was auch eine konditionale Öffnung der DNA-Strukturen ermöglicht.





**Trennungsangst:** Durch Insertion eines nullwertigen Ru- oder Os-Komplexes in die Cr=B-Bindung eines Borylenkomplexes wurden neue rein metallische Lewis-Paare (Metal-Only Lewis Pairs, MOLPs; Ru→Cr und Os→Cr) von Borylenkomplexen erhalten.

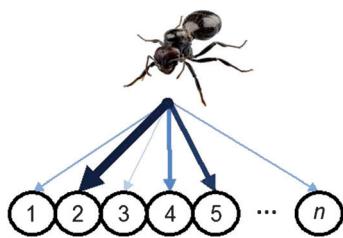
plexen in einer kristallisationskontrollierten Reaktion erhalten. Auf Basis von DFT-Rechnungen wird ein Mechanismus vorgeschlagen, und die ungewöhnlichen MOLPs werden quantenchemisch untersucht.

### Borylen-Austausch

S. Bertsch, R. Bertermann, H. Braunschweig,\* A. Damme, R. D. Dewhurst, A. K. Phukan, C. Saalfrank, A. Vargas, B. Wennemann, Q. Ye **4326–4329**



Rein metallische Lewis-Paare (MOLPs) durch reversible Insertion von Ruthenium- und Osmiumfragmenten in Metall-Bor-Doppelbindungen



**Von der Ameisenkolonie-Optimierung** inspiriert ist eine Moleküldesignmethode, die neue hochpotente, wirkstoffartige Liganden der Sigma-1- und Dopamin-D<sub>4</sub>-Rezeptoren erzeugte. Das Computerverfahren kann unmittelbar auf die kombinatorische Chemie angewendet werden und entwirft für gewünschte Target-Panels zugeschnittene Substanzbibliotheken. Kurze Rechenzeiten, niedrige Synthesekosten und die unmittelbare Zugänglichkeit der chemischen Strukturen zeichnen dieses neue Konzept aus.

### Kombinatorische Chemie

M. Reutlinger, T. Rodrigues, P. Schneider, G. Schneider\* **4330–4334**



Mehrdimensionales De-novo-Moleküldesign durch adaptive Fragmentauswahl



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.

## Angewandte Berichtigung

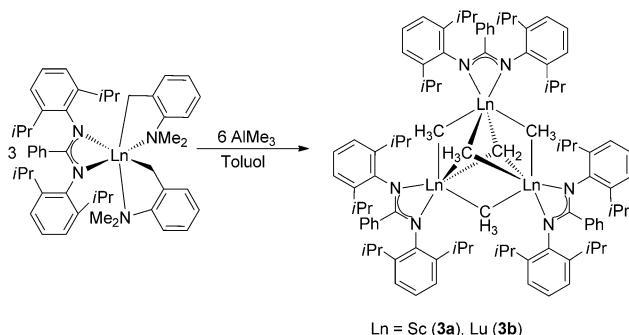
Methylenkomplexe der  
Seltenerdmetalle

J. Kratsch, P. W. Roesky\* — 384–391

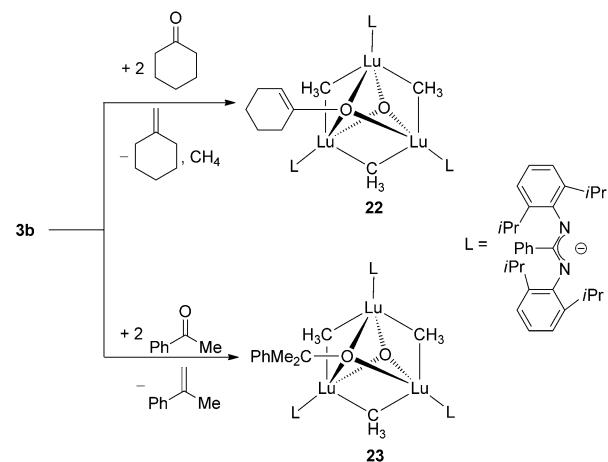
*Angew. Chem.* 2014, 126

DOI: 10.1002/ange.201303761

In diesem Kurzaufsatz wurden die dreikernigen Methylenkomplexe der Arbeitsgruppe Zhou et al. (**3a** und **3b**) beschrieben, das verwendete Ligandsystem wurde jedoch falsch wiedergegeben. Als Ligand wurde *N,N*'-Bis(diisopropylphenyl)benzamidinat verwendet. Dieser Fehler ist auch in den Schemata 3 und 14 vorhanden. Die korrigierten Schemata sind angefügt.



**Schema 3.**

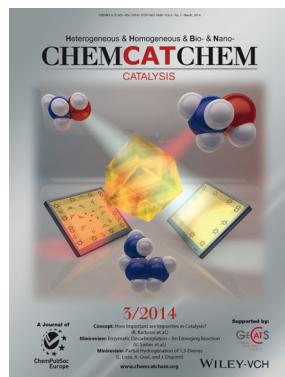


**Schema 14.**

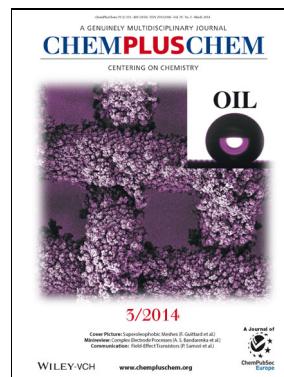
### Weitere Informationen zu:



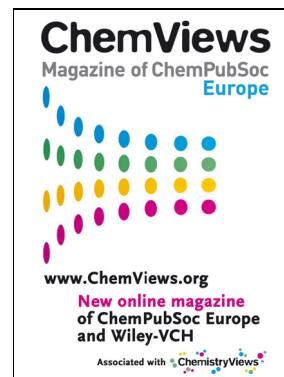
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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