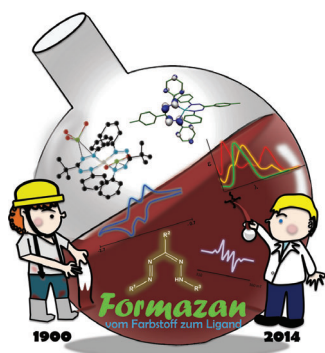
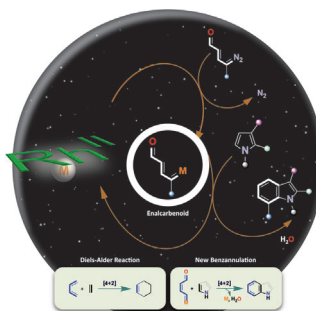


... illustrieren K. A. Jørgensen und Mitarbeiter die organokatalytische asymmetrische Steroidsynthese, die sie in ihrer Zuschrift auf S. 4221 ff. beschreiben, unter Verwendung eines Mosaikbilds. Der A- und B-Ring des Steroids (links) und der D-Ring (rechts) werden durch den grün dargestellten Organokatalysator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

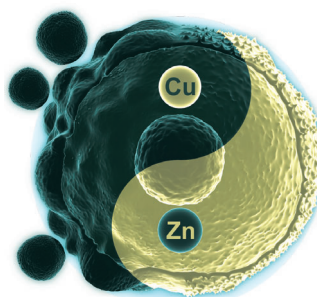
Anellierungsmethoden

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 Enaldiazo-Verbindungen 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

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**

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

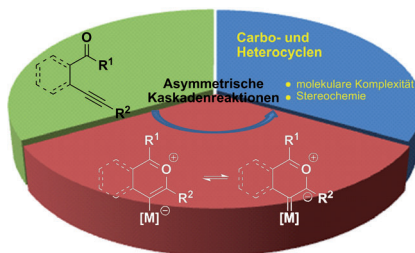
rezensiert von A. G. Griesbeck _____ 4114

Highlights

Asymmetrische Katalyse

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

Metallhaltige Carbonylylide: vielseitige
Reaktanten in enantioselektiven
katalytischen Kaskadenreaktionen

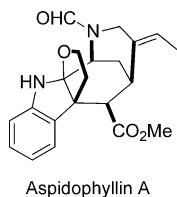


Neue Mitspieler: In situ erzeugte übergangsmetallhaltige Carbonylylide sind eine besondere Klasse von Reaktanten, die in der asymmetrischen Katalyse in Form von Kaskadenreaktionen verbreitete Anwendung finden. Jüngste Fortschritte im Reaktionsdesign haben zu neuartigen Reaktivitäten dieser reaktiven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

Naturstoffe

E. Doris* 4121–4122

Totalsynthese von (±)-Aspidophyllin A



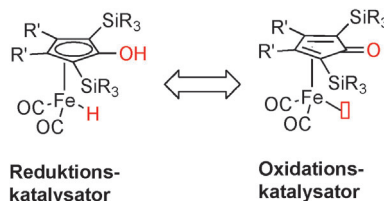
Mehrere Wege führen zum Ziel: Die Totalsynthese von Aspidophyllin A wurde erstmals 2011 von Garg und Mitarbeitern beschrieben. Zwei neue, effiziente Synthesen dieses Naturstoffs wurden kürzlich vorgestellt und werden hier im Kontext der ursprünglichen Synthese diskutiert.

Kurzaufsätze

Eisenkatalyse

A. Quintard,* J. Rodriguez* 4124–4136

Cyclopentadienon-Eisenkomplexe:
Entdeckung, Eigenschaften und
katalytische Reaktivität



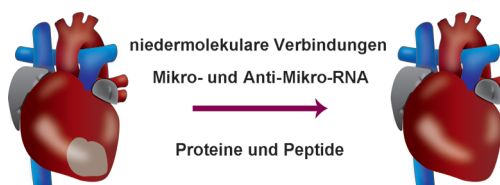
Eine neue Eisenzeit? Cyclopentadienon-Eisenkomplexe können leicht aus einfachen und kostengünstigen Materialien synthetisiert werden, sind stabil und zeichnen sich aufgrund ihres redoxaktiven Liganden durch einzigartige katalytische Reaktivitäten aus. Die Eigenschaften solcher Komplexe und ihre Anwendungen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

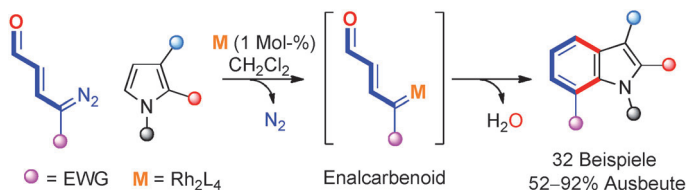
Zuschriften

Heterocyclensynthese

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

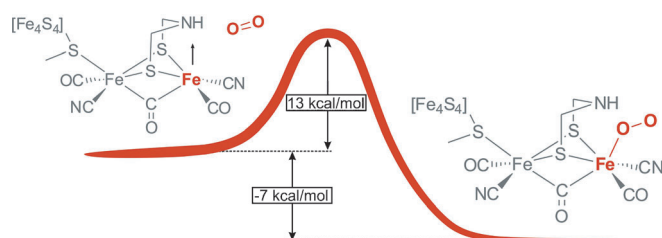
Rhodium Enalcarbenoids: Direct Synthesis of Indoles by Rhodium(II)-Catalyzed [4+2] Benzannulation of Pyrroles

Frontispiz



Benzanellierung ohne Umschweife: Als Zwischenstufe in der ersten übergangsmetallkatalysierten [4+2]-Benzanellierung von Pyrrolen zur Bildung von Indolen wird ein beispielloses Rhodiumenalcarbenoid 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.



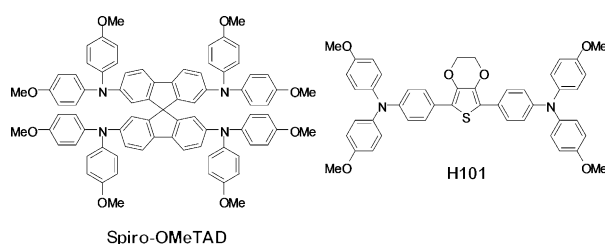
Die Energieprofile für die chemische Bindung von O₂ an die aktiven Zentren der [FeFe]-Hydrogenasen aus *Clostridium pasteurianum* und *Desulfovibrio desulfuricans* wurden untersucht. Anhand der

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 O₂



Heterocyclen-Power! Eine Solarzelle auf Perowskit-Basis mit dem Lochtransportmaterial H101 mit 3,4-Ethylenedioxythiophen-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**

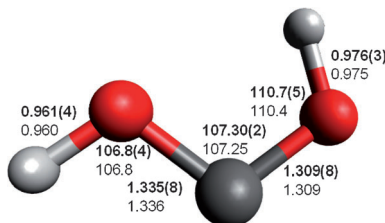
A Simple 3,4-Ethylenedioxythiophene Based Hole-Transporting Material for Perovskite Solar Cells

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



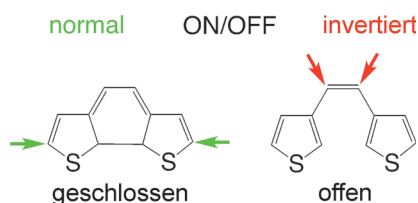
Ein kleines stabiles Singulett-Carben: Die geometrische Struktur des Dihydroxycarbens ($\text{HO}-\ddot{\text{C}}-\text{OH}$) wird experimentell mittels Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie bestimmt. Dieses Carben, ein Strukturisomer der einfachsten Criegee-Zwischenstufe (CH_2OO) und der Ameisensäure (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



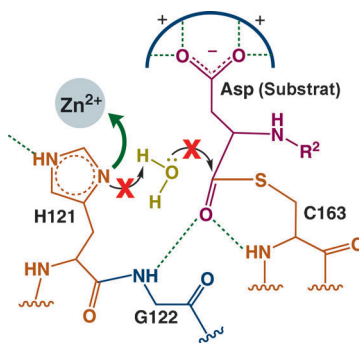
Bei molekularen Schaltern zwischen Elektroden hängt die Elektronenleitung durch das π -System in entscheidender Weise von der Phase und Amplitude der Grenzorbitale an den Bindungsstellen zur Elektrode ab. Im Fall zweier Diarylethenswitcher folgt aus der Theorie, dass das Schaltverhalten invertiert sein 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 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

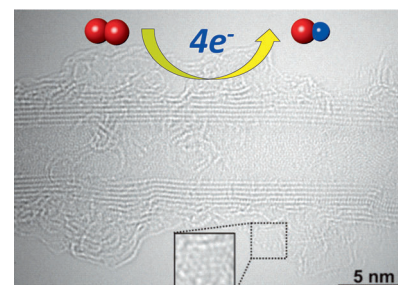
Elektrokatalysatoren

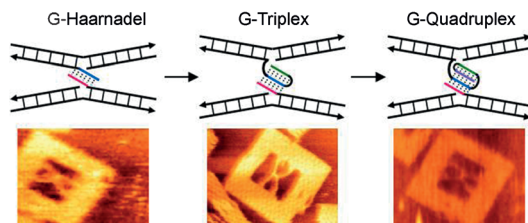
Y. J. Sa, C. Park, H. Y. Jeong, S.-H. Park,
Z. Lee, K. T. Kim, G.-G. Park,
S. H. Joo* ————— 4186–4190



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 schneiden auch als Kathodenkatalysatoren in alkalischen Brennstoffzellen gut ab.





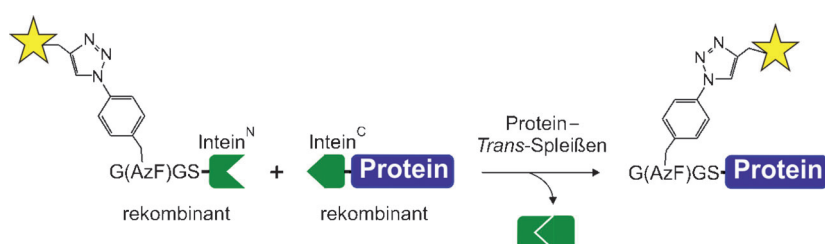
DNA-Origami wurde verwendet, um Lösungsstrukturen von tetramolekularen antiparallelen und (3 + 1)-G-Quadruplex-Zwischenstufen in der G-Quadruplex-Fal-

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



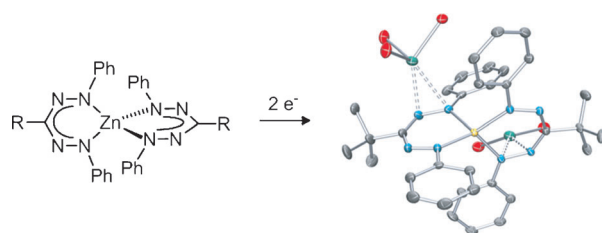
Kurze Markierungssequenzen aus nur wenigen Aminosäuren wurden in Fusion mit einem gespaltenen Inteinfragment rekombinant exprimiert, chemisch modifiziert und mittels Proteinspleißen *in trans* auf ein Zielprotein transferiert. Die vorgestellten Protokolle umgehen die Expo-

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 Metallavredazyl-Radikalen reduziert. Diese

Liganden sind den β -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

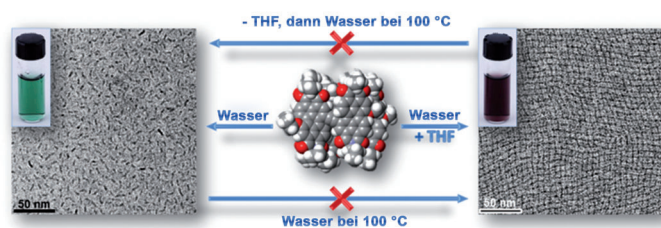


Supramolekulare Chemie

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

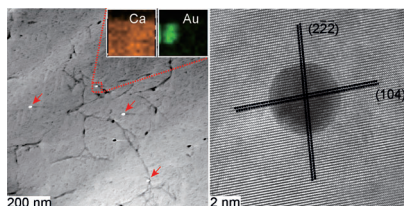
einzigsten kovalenten Einheit. Diese Isomere haben unterschiedliche elektronische und photonische Eigenschaften und sind sogar in siedendem Wasser stabil.

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



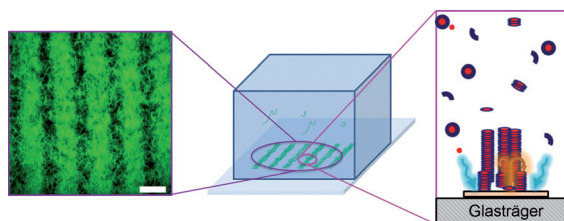
Funktionalisierte Kristalle: Biogene Einkristalle können Biomakromoleküle einlagern und Einkristallkomposite bilden. Dies führte zu der Idee, synthetische Kristalle mit nicht-intrinsischen Eigenschaften durch Modifizieren ihrer inneren Struktur herzustellen. Intrinsisch farblose und diamagnetische Calcit-Einkristalle werden durch eingelagerte Gold- und Fe_3O_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



Spatial and Directional Control over Self-
Assembly Using Catalytic Micropatterned
Surfaces



Erkennbares Muster: Die katalysatorgestützte Selbstorganisation zur räumlich kontrollierten Strukturierung ist in der Natur weit verbreitet. Bei der Erzeugung von Hydrogel-Mikromustern auf katalytischen Oberflächen führt ein für syntheti-

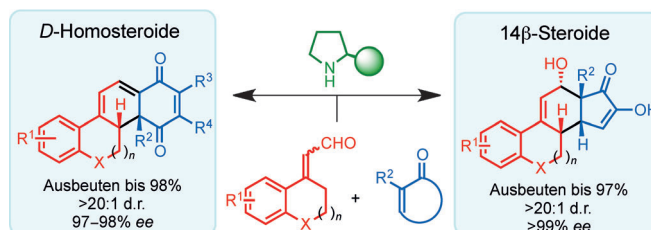
sche Systeme einmaliger Mechanismus der Faserbildung, nämlich die Anlagerung von Bausteinen an eine Grenzfläche, zu mikro- und nanoskalig organisierten Strukturen.

Synthesemethoden

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



Organocatalytic Asymmetric Formation of
Steroids

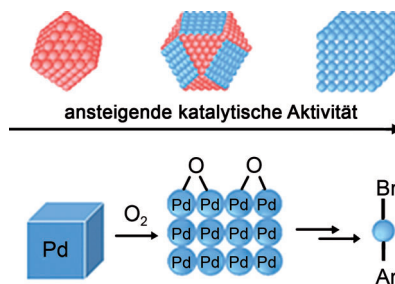


Das Steroid-ABC: 14β-Steroids mit verschiedenen Substituenten am A-Ring, Variationen des B-Rings, Hydroxy- oder Alkylsubstituenten in 12-Stellung am C-Ring und verschiedenen Substituenten an C13 können in einer Stufe erhalten

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

Titelbild

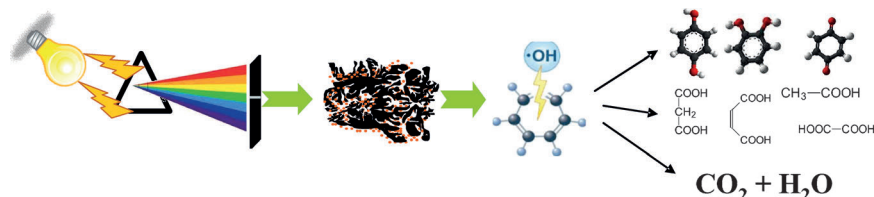
Der Katalyse auf der Spur: Die formabhängige Selektivität von kubischen, kuboktaedrischen und oktaedrischen Pd-Katalysatoren in Suzuki-Miyaura-Kuppelungen wurde untersucht. Pd-NCs mit {100}-Flächen zeigten eine höhere katalytische Reaktivität als solche mit {111}-Flächen. Die erhöhte Reaktivität der kubischen Morphologie wird mit dem stärkeren Auslagern 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



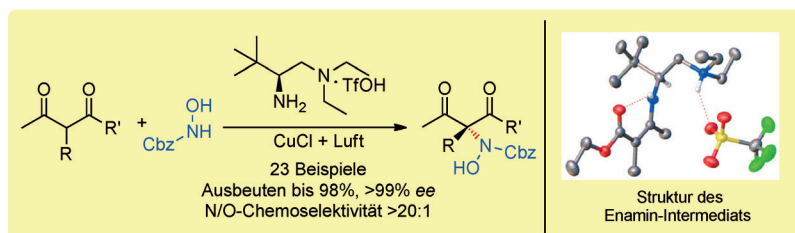
Auf einer Wellenlänge: Halbleiterfreie nanoporöse Kohlenstoffe können energiearme Photonen von monochromatischem sichtbarem Licht absorbieren und für chemische Reaktionen nutzen (z. B. für die Photooxidation von Phenol). Die

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

Nanoporöser Kohlenstoff

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

Visible-Light Photochemical Activity of Nanoporous Carbons under Monochromatic Light



Mit Amin und Metall: Die enantioselektive Titelreaktion beruht auf einer Kombination von Enaminkatalyse und Cu^I-katalysierter aerober Oxidation von Hydroxycarbamaten, wobei ein einfaches primä-

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

α -Aminierungen

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

Merging Aerobic Oxidation and Enamine Catalysis in the Asymmetric α -Amination of β -Ketocarbonyls Using *N*-Hydroxycarbamates as Nitrogen Sources



Wichtiges Detail: Me₂PhSiBpin 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 Doppelbindungskonfiguration: Aldehyde wurden Z-selektiv umgesetzt, während Ester und Amide ausschließlich die E-konfigurierten Produkte ergaben.

Synthesemethoden

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

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

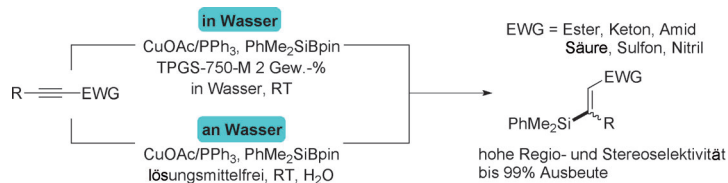


Nachhaltige Chemie

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 β -Silyl-substituierten Carbonylderivaten unter wässrigen Bedingungen. Die Reaktion wird durch geringe Mengen Cu^I katalysiert, ist mit vielen elektronenzie-

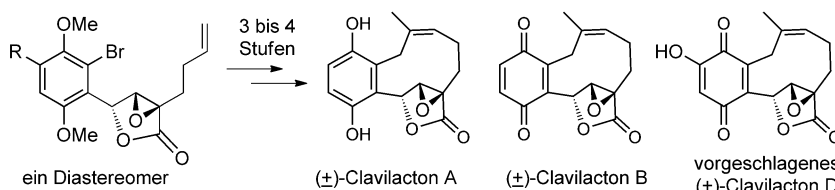
henden Gruppen kompatibel und liefert hohe Produktausbeuten. Außerdem kann das Lösungsmittel wiedergewonnen werden, und die Auswirkungen auf die Umwelt, ausgedrückt durch den E-Faktor, sind sehr niedrig.

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 – α,β -Epoxy- γ -butyrolactone – werden in drei Stufen aus

Aldehyden, 1,5-Dienen und $t\text{BuOOH}$ aufgebaut. Ein weiteres Resultat dieser Studie ist eine Strukturrevision für Clavilactone D.

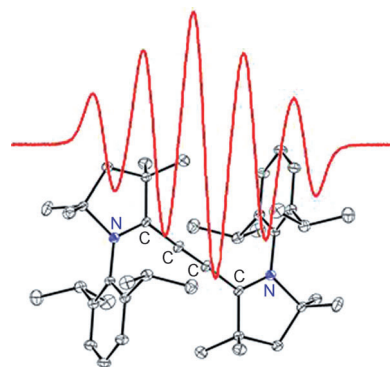
Cumulenstrukturen

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_4 Cumulene and the Corresponding Air-Stable Radical Cation and Dication

Viererkette: Käufliches CBr_4 liefert die beiden zentralen Kohlenstoffatome bei der Synthese eines C_4 -Cumulens mit einem cyclischen Alkyl(amino)carben (cAAC) unter Zusatz von Lithium oder Kalium als Reduktionsmittel. Das luftbeständige Radikalkation und Dikation des C_4 -Cumulens wurden ebenfalls synthetisiert, und ihre gegenseitige Umwandlung wurde cyclovoltammetrisch untersucht.



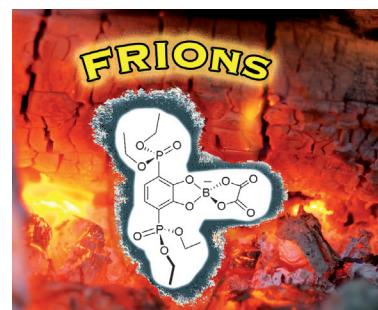
Funktionelle Materialien

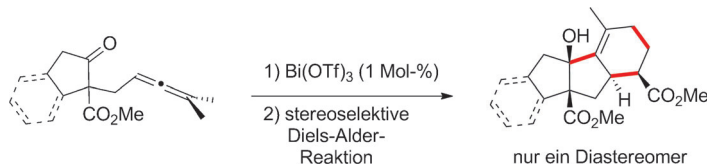
M. F. Rectenwald, J. R. Gaffen,
A. L. Rheingold, A. B. Morgan,
J. D. Protasiewicz* ————— 4257 – 4260



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.





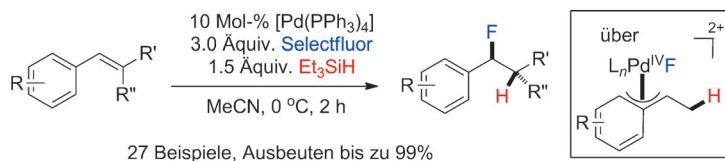
Schlicht kompliziert: Die beschriebene katalytische Carbonyl-En-Reaktion führt unter milden Bedingungen mit nur 1 Mol-% Bismut(III)-triflat zu funktionalisierten Molekülgerüsten. Stereoche-

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

Synthesemethoden

I. Diaf, G. Lemièrre,*
E. Duñach* 4261 – 4264

Metal-Triflate-Catalyzed Synthesis of Polycyclic Tertiary Alcohols by Cyclization of γ -Allenic Ketones



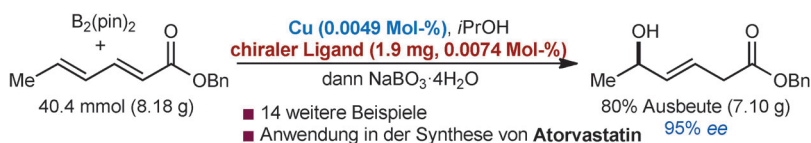
PdF anbei: Eine Serie von benzyliischen Fluoriden wurde durch $\text{Pd}^{\text{II/IV}}$ -katalysierte Hydrofluorierung hergestellt. Die Methode ist regioselektiv und zeichnet sich durch eine einzigartige *cis*-Stereo-spezifität aus. Mechanistisch unterschei-

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

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



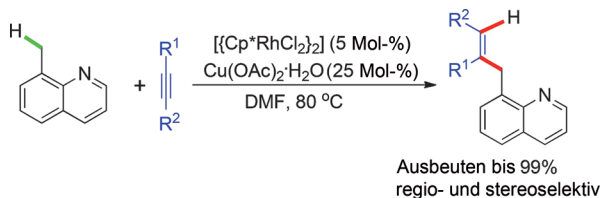
1,6-Borierungen elektronenarmer Diene mit Bis(pinakolato)dibor in Gegenwart von nur 0.0049 Mol-% Kupferkatalysator ergeben chirale Allylboronsäureester und nach Oxidation Allylkohole mit hohen

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

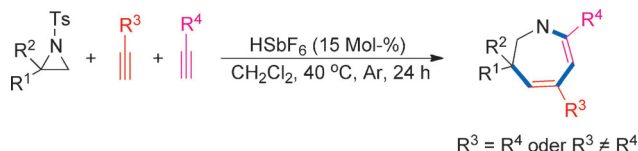
B. Liu, T. Zhou, B. Li, S. Xu, H. Song,
B. Wang* 4275 – 4279

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**



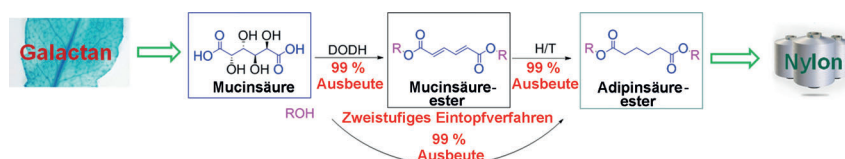
Hexafluoroantimonic Acid Catalysis:
Formal [3+2+2] Cycloaddition of
Aziridines with Two Alkynes

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 regio-selektiv, lässt sich einfach ausführen und liefert Azepinderivate 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. Mucinsäure- 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 Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Kochender 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.

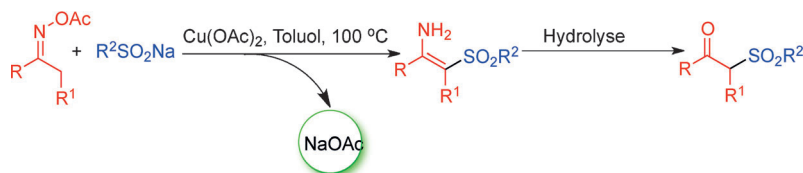
Lesen Sie mehr in Heft 30/1914

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 Vereins 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-

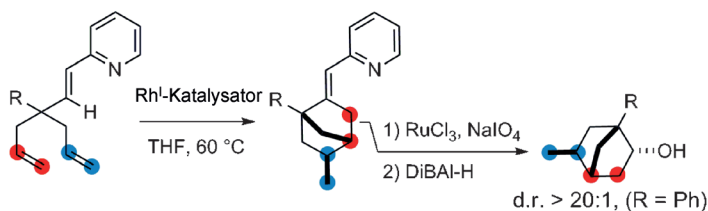
acetaten und Natriumsulfonaten werden Sulfonylvinylamine synthetisiert, ohne dass zusätzliche Oxidationsmittel oder Additive nötig wären. Durch Hydrolyse werden nützliche β -Ketosulfone erhalten.

Synthesemethoden

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

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

Innentitelbild



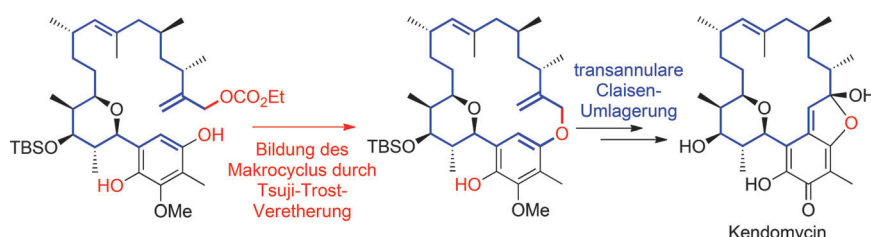
Neu arrangiert: Die erste Rhodium(I)-katalysierte Funktionalisierung einer olefinischen C-H-Bindung mit einem 1,6-Heptadien-Reagens wird beschrieben. Diese Carbocyclisierung ist vollständig

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 Carbocyc-

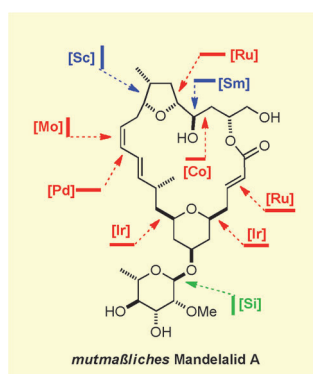
clus durch sequenzielle intramolekulare Tsuji-Trost-Veretherung und transannuläre Claisen-Umlagerung. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

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

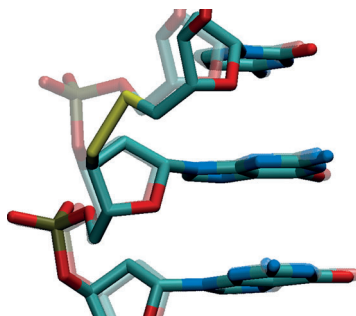
Catalysis-Based Total Synthesis of Putative Mandelalide A

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



Thiolierter 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.

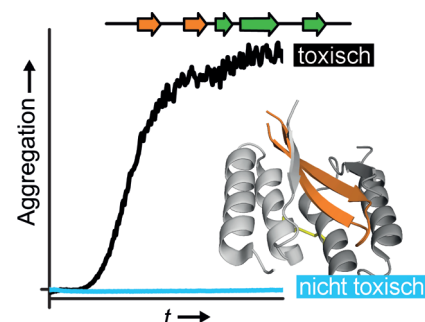
Proteinaggregation

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



Steuerung der α -Synuclein-Aggregation durch Bindung einer β -Haarnadel

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



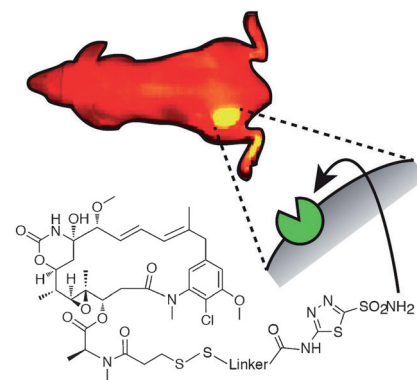
Krebstherapie

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.



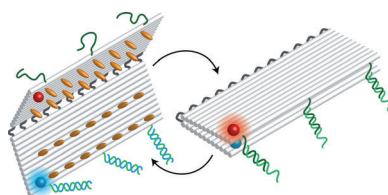
Bionanotechnologie

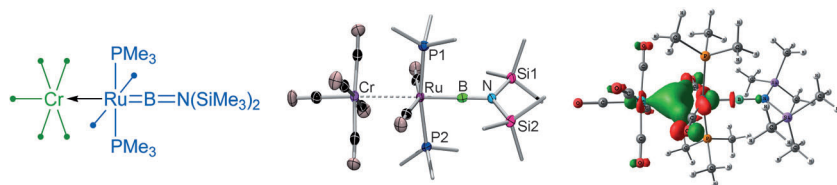
J. List, M. Weber,
F. C. Simmel* — 4321 – 4325



Hydrophobes Schalten einer doppelagigen DNA-Origami-Struktur

Hydrophobe Wechselwirkungen in cholesterinmodifizierten 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.





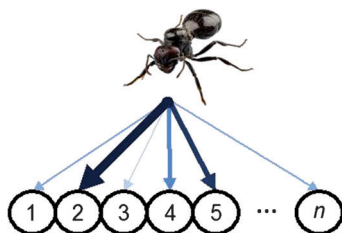
Trennungsangst: Durch Insertion eines nullwertigen Ru- oder Os-Komplexes in die Cr=B-Bindung eines Borylenkomplexes wurden neue rein metallische Lewis-Paare (Metal-Only Lewis Pairs, MOLPs; Ru→Cr und Os→Cr) von Borylenkom-

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-D₄-Rezeptoren erzeugt. 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 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.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

Angewandte Berichtigung

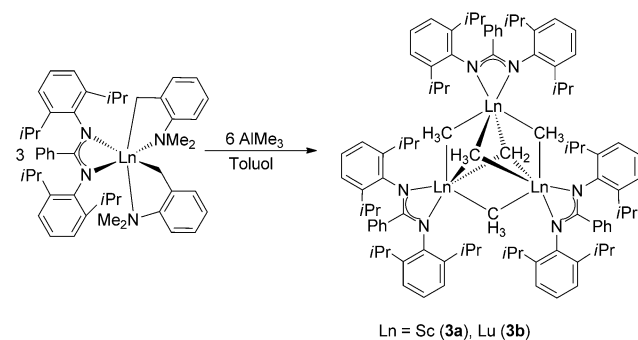
Methylenkomplexe der
Seltenerdmetalle

J. Kratsch, P. W. Roesky* — 384–391

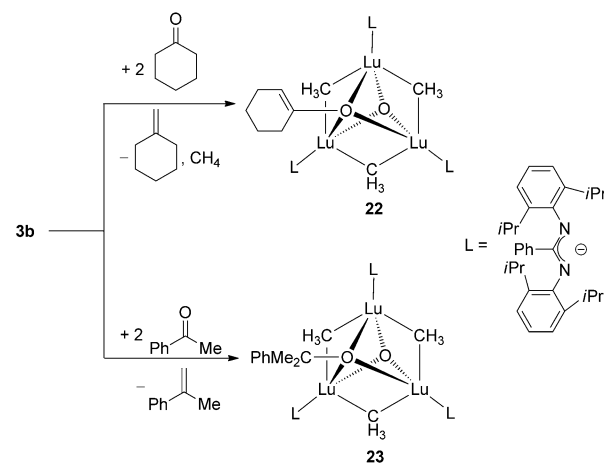
Angew. Chem. 2014, 126

DOI: 10.1002/ange.201303761

In diesem Kurzaufsatz wurden die dreikernigen Methylenkomplexe der Arbeitsgruppe Zhou et al. (**3a** und **3b**) beschrieben, das verwendete Ligandensystem 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.

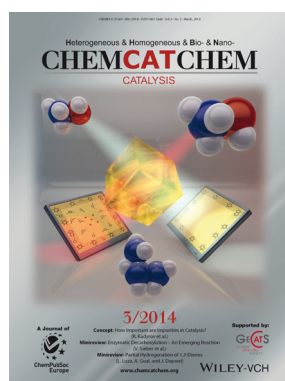


Schema 14.

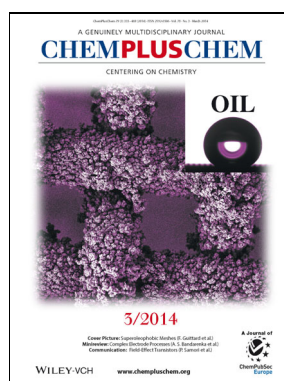
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org