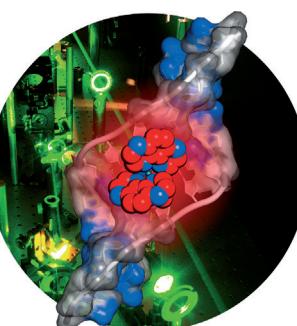


... trifft ein Alken auf Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) und bildet einen Aldehyd. Seit dieser Entdeckung im Jahr 1938 hat die Wissenschaft der Hydroformylierung kontinuierlich „zugelegt“ und ist endlich ausgewachsen genug, um die Reaktion in die andere Richtung zu schieben. Die erste Retro-Hydroformylierung, also die Umwandlung eines Aldehyds in das entsprechende Alken und Synthesegas, wird von K. Nozaki et al. in der Zuschrift auf S. 8578 ff. beschrieben.

DNA-Photooxidation

Kleine Änderungen in der DNA-Sequenz können große biologische Auswirkungen haben. P. M. Keane, C. J. Cardin, J. M. Kelly, et al. zeigen in der Zuschrift auf S. 8484 ff., dass sich das Vertauschen einer einzelnen Basenpaarstufe drastisch auf die Photooxidation von Guanin durch einen DNA-interkalierenden Ru^{II} -Komplex auswirkt.



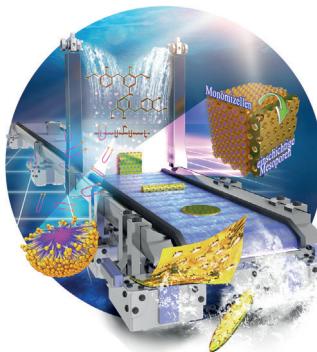
Naturstoffsynthese

Machaerole und Cannabinoide wurden von A. Studer und F. Klotter über einen divergenten Syntheseweg mit effizienten stereoselektiven Umsetzungen aus einer gemeinsamen Vorstufe, (*S*)-Perillasäure, erhalten, wie sie in der Zuschrift auf S. 8667 ff. beschreiben.



Mesoporöse Schichtstrukturen

In der Zuschrift auf S. 8545 ff. stellen G. F. Zheng, D. Y. Zhao et al. einen neuen Ansatz für die Synthese von einlagigen mesoporösen Kohlenstoff-Filmen auf Trägermaterialien mit unterschiedlicher Oberflächenzusammensetzung und Morphologie vor.



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

jpiess@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01–606-550

Telefon: (+49) 62 01–606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



Stöbern und lesen Sie in der *Angewandten* mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad oder iPhone

- 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.



„... Die anorganische Chemie hat sich von Grundlagenstudien hin zu interdisziplinärer Forschung entwickelt. Was früher für unmöglich oder schwer erreichbar angesehen wurde, ist heute machbar. Auch wenn wir unsere Identität als Anorganiker nicht aufgeben, die scharfe Abgrenzung zwischen den unterschiedlichen Disziplinen und Teilgebieten spielt keine Rolle mehr ...“

Lesen Sie mehr im Editorial von Vivian W.-W. Yam.

Editorial

V. W.-W. Yam* ————— 8422–8423

Anorganische Chemie: ruhmreiche Geschichte, vielversprechende Zukunft

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der *Angewandten*

8442–8445



„Ich bekomme Ratschläge von meinem Vater und meinen Kollegen.

Mit achtzehn wollte ich Mathematiker werden ...“

Dies und mehr von und über Mercouri G. Kanatzidis finden Sie auf Seite 8446.

Autoren-Profile

Mercouri G. Kanatzidis ————— 8446–8447

Nachrichten



G. A. Ozin



S. Ashbrook



A. N. Khlobystov



S. T. Liddle



M. G. Kanatzidis



A. B. Chaplin

Preise der Royal Society of

Chemistry für 2015

8448



R. S. Paton



D. O. Scanlon



M. Bradley



Y. Lu



J. S. Clark

Bücher

Modern Alkyne Chemistry

Barry M. Trost, Chao-Jun Li

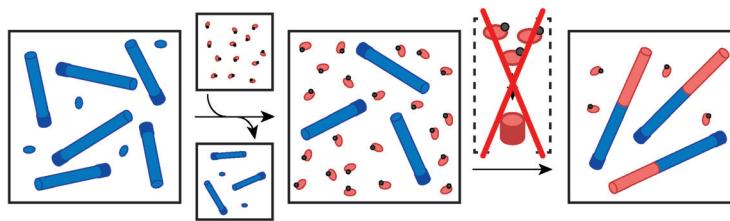
rezensiert von M. M. Haley* 8450

Highlights

Supramolekulare Polymerisation

D. van der Zwaag, T. F. A. de Greef,
E. W. Meijer* 8452–8454

Programmierbare supramolekulare
Polymerisationen



Das rationale Design von Selbstorganisationswegen wurde bei supramolekularen Polymeren demonstriert. Durch Steuerung der Konzentration eines aggregationsfähigen Monomers über intramolekulare Wechselwirkungen wurden Bedin-

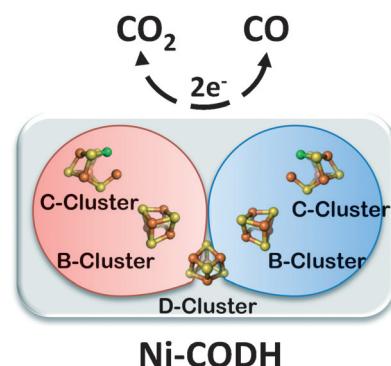
gungen einer lebenden supramolekularen Polymerisation erreicht. Dieser allgemeine Ansatz kann genutzt werden, um Aggregate mit eindeutig definierter Länge und enger Dispersität zu erhalten.

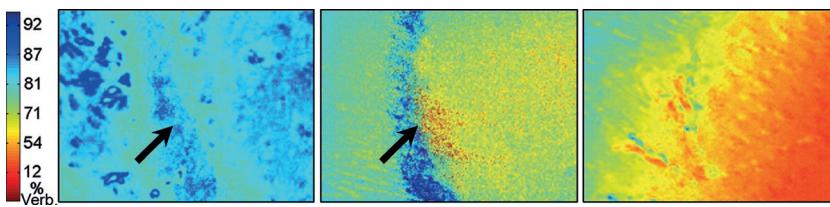
Enzymstrukturen

M. W. Ribbe* 8455–8457

Atomare Einblicke in den Mechanismus
der Kohlenmonoxid-Dehydrogenase

Unvermutete Ähnlichkeiten: Atomar aufgelöste Strukturen der CO₂- und NCO⁻-gebundenen Nickel-haltigen Kohlenmonoxid-Dehydrogenase (Ni-CODH) offenbaren ein durch Zwei-Elektronen-Reduktion erzeugtes Zwischenprodukt im Reaktionsmechanismus dieses Enzyms.



Aufsätze

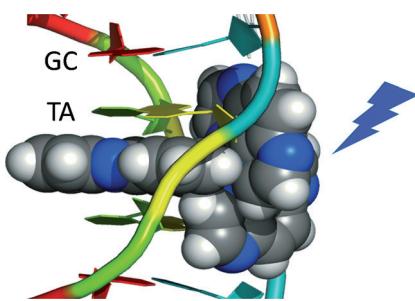
Verfolgte Spezies: Zur Aufklärung der Rolle von Sauerstoff in der Biochemie wurden Techniken zum Verfolgen seiner physiologischen Dynamik in verschiedenen Umgebungen entwickelt. Dank Fortschritten bei Instrumentierung und Methodenentwicklung können moderne

Techniken Informationen über die Sauerstoffanreicherung von der subzellulären Ebene bis hin zu makroskopischem Gewebe liefern [Bild: Verlauf des Sauerstoffverbrauchs (Verb.) bei einer Verbrennung dritten Grades].

Sauerstoffmessung

E. Roussakis, Z. Li, A. J. Nichols,
C. L. Evans* — **8458–8483**

Sauerstoffmessung in der Biomedizin – von der Makro- zur Mikrobene



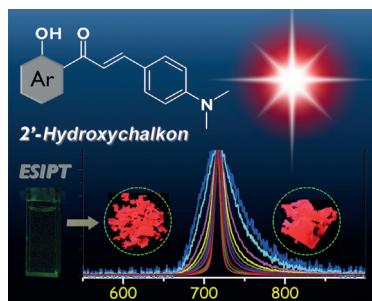
Kleine Änderung, große Wirkung: Das Vertauschen einer einzelnen Basenpaarstufe hat einen drastischen Einfluss auf die Geschwindigkeit und Ausbeute der Photooxidation von Guanin durch einen DNA-Ru^{II}-Intercalatkomplex. Die zeitaufgelösten IR-Spektren ermöglichen es, zwischen der Bindung in GC- und AT-Stellen zu unterscheiden und zu zeigen, dass ein effizienter Elektronentransfer in diesen Systemen nur zu den Guaninen stattfindet.

Zuschriften**DNA-Photooxidation**

P. M. Keane,* F. E. Poynton, J. P. Hall,
I. V. Sazanovich, M. Towrie,
T. Gunnlaugsson, S. J. Quinn,
C. J. Cardin,* J. M. Kelly* — **8484–8488**

Reversal of a Single Base-Pair Step Controls Guanine Photo-Oxidation by an Intercalating Ruthenium(II) Dipyridophenazine Complex

Frontispiz



Hoch effiziente organische Nahinfrarot-fluoreszenzkristalle mit verstärkter spontaner Emission wurden in großen Mengen aus strukturell einfachen organischen Molekülen hergestellt. Diese Ergebnisse zeigen auch, dass die optischen Eigenschaften von organischen Kristallen rational und effizient durch Kontrolle der Molekülpackung und der Molekülkonformation beeinflusst werden können.

Nahinfrarotspektroskopie

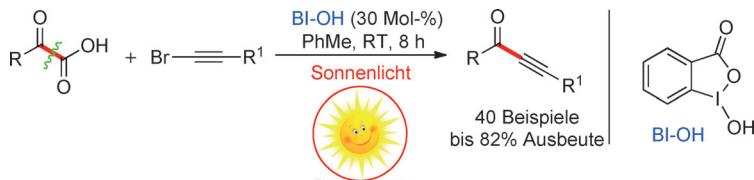
X. Cheng, K. Wang, S. Huang, H. Zhang,
H. Zhang,* Y. Wang — **8489–8493**

Organic Crystals with Near-Infrared Amplified Spontaneous Emissions Based on 2'-Hydroxychalcone Derivatives: Subtle Structure Modification but Great Property Change



Photochemie

H. Tan, H. Li,* W. Ji,
L. Wang* **8494–8497**



- Icon:** Sunlight-Driven Decarboxylative Alkylation of α -Keto Acids with Bromoacetylenes by Hypervalent Iodine Reagent Catalysis: A Facile Approach to Ynones

Unter der Sonne: Ein neuartiges, praktisches hypervalentes Iod(III)-Reagens katalysiert die decarboxylierende Alkylierung von α -Ketosäuren mit Bromacetylenen unter Einwirkung von Sonnenlicht

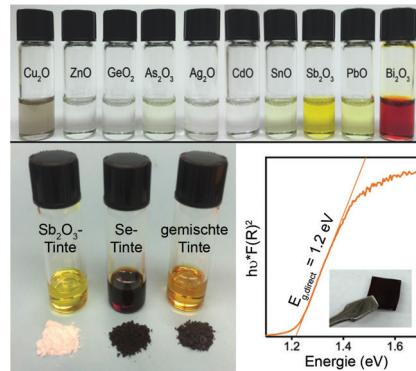
bei Raumtemperatur. Die Inon-Produkte entstehen in guten Ausbeuten, und mechanistische Studien zeigen, dass die Reaktion über einen Radikalprozess verläuft.

Metallchalkogenide

C. L. McCarthy, D. H. Webber,
E. C. Schueller,
R. L. Brutchey* **8498–8501**

- Icon:** Solution-Phase Conversion of Bulk Metal Oxides to Metal Chalcogenides Using a Simple Thiol–Amine Solvent Mixture

Die Mischung macht's: Eine Methode für die Umwandlung von Festkörperperoxiden in Chalkogenide in Lösung wurde entwickelt. Sulfide werden durch Tieftemperaturbehandlung von Festkörperperoxid-Tinten in Thiol-Amin-Mischungen als Lösungsmittel erhalten, während Selenide und Telluride aus gemischten Tinten aus dem gelösten Oxd und Se oder Te synthetisiert werden. Photoresponsive dünne Filme und Legierungen mit einstellbaren Bandlücken wurden hergestellt.

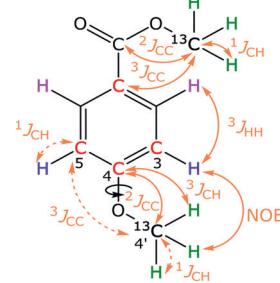


NMR-Spektroskopie

N. G. A. Bell, A. A. L. Michalchuk,
J. W. T. Blackburn, M. C. Graham,
D. Uhrín* **8502–8505**

- Icon:** Isotope-Filtered 4D NMR Spectroscopy for Structure Determination of Humic Substances

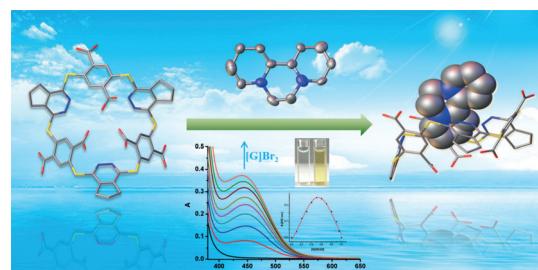
Die Zusammensetzung von chromatographisch nicht trennbaren Mischungen ist nach wie vor eine analytische Herausforderung. Hier wird die Strukturaufklärung von phenolischen Arylgruppen einer Fulvinsäure aus Torfboden mit *n*-dimensionaler NMR-Spektroskopie gezeigt. Diese Methode nutzt Isotopenmarkierungen zur direkten Identifizierung der markierten Moleküle.



Wirt-Gast-Komplexe

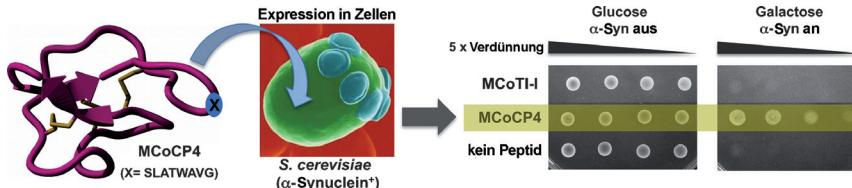
Q.-H. Guo, L. Zhao,
M.-X. Wang* **8506–8509**

- Icon:** Synthesis and Molecular Recognition of Water-Soluble S_6 -Corona[3]arene[3]pyridazines



Wasserauglich: Neuartige wasserlösliche S_6 -Corona[3]aren[3]pyridazine wurden über eine effiziente vierstufige Reaktionssequenz synthetisiert. Sie wirken als

selektive makrocyclische Werte für die Bildung von 1:1-Komplexen mit elektronenarmen Gästen mit K_a -Werten bis $(1.18 \pm 0.06) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ in Wasser.



Bioaktive gefaltete Cyclotide können durch Protein-Transspleißen mit hoch effizienten getrennten Inteinen in eukaryotischen Mikroorganismen wie der Hefe *S. cerevisiae* hergestellt werden. Diese

Methode wurde für die Herstellung eines neuen Cyclotids (MCoCP4) verwendet, das die α -syn-induzierte Zytotoxizität in lebenden Hefezellen inhibieren kann.

Protein-Expression

K. Jagadish, A. Gould, R. Borra,
S. Majumder, Z. Mushtaq, A. Shekhtman,
J. A. Camarero* **8510–8514**

Recombinant Expression and Phenotypic Screening of a Bioactive Cyclotide Against α -Synuclein-Induced Cytotoxicity in Baker's Yeast



Innentitelbild



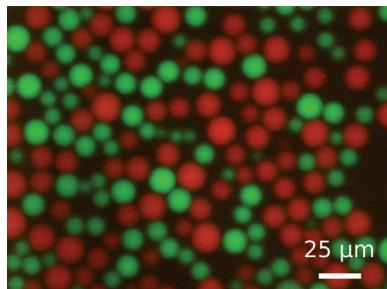
Vier Zutaten: Eine Vierkomponentenreaktion verbindet ein Hydrazid, einen α -Hydroxyaldehyd und zwei Boronsäuren mit orthogonaler Reaktivität in hohen Ausbeuten zu enantio- und diastereome-

renreinen bicyclischen Boronaten mit Dioxadiazaborocin-Struktur und mehreren Stereozentren. Dabei reagiert eine Boronsäure als Kohlenstoffnukleophil, die andere als Borelektrophil.

Mehrkomponentenreaktionen

T. Flagstad, M. T. Petersen,
T. E. Nielsen* **8515–8517**

A Four-Component Reaction for the Synthesis of Dioxadiazaborocines



Stabile Dispersionen von Polymer/Nukleotid- oder Polymer/Polysaccharid-Koazervattropfen wurden mittels mikrofluidischer Flussfokussierung in Wasser erzeugt. Zwei Arten kolokalierter Koazervattropfen mit unterschiedlichen DNA-Oligonukleotiden wurden gleichzeitig hergestellt. Die Tropfen können über sechs Tage in direkter Nachbarschaft ohne Austausch von genetischer Information koexistieren.

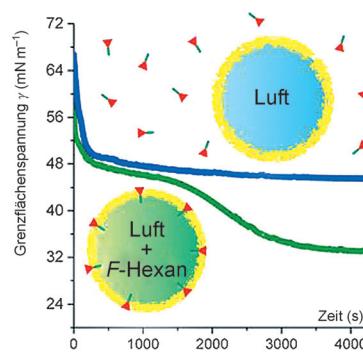
Mikrofluidik

D. van Swaay, T.-Y. D. Tang, S. Mann,*
A. de Mello* **8518–8521**

Microfluidic Formation of Membrane-Free Aqueous Coacervate Droplets in Water



Perfluorhexan-Gas kann eine C_2F_5 -markierte Verbindung (rote Dreiecke mit grünem Anhängsel) über eine Phospholipid-Monoschicht hin anziehen und dadurch in der Phospholipidschicht rekrutieren und immobilisieren. Dieses neue Phänomen wurde genutzt, um stabile, mit einem C_2F_5 -markierten Hypoxie-Biomarker beladene Mikrobläschen zu erzeugen.



Molekulare Erkennung über Membranen

G. Yang, M. O'Duill, V. Gouverneur,
M. P. Kraft* **8522–8526**

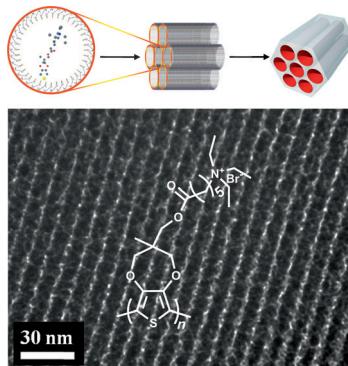
Recruitment and Immobilization of a Fluorinated Biomarker Across an Interfacial Phospholipid Film using a Fluorocarbon Gas



Leitfähige Materialien

J. Kim, B. Kim, C. Anand, A. Mano,
J. S. M. Zaidi, K. Ariga, J. You, A. Vinu,*
E. Kim* — **8527–8530**

 A Single-Step Synthesis of Electroactive Mesoporous ProDOT-Silica Structures

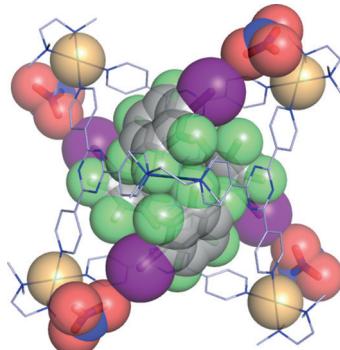


Große Poren: Hybridnanokomposite auf der Grundlage von hoch geordnetem mesoporösem Siliciumdioxid wurden in einem Schritt ohne Hochtemperaturkalzinieren oder Waschschrifte synthetisiert. Der Einsatz eines neuartigen kationischen Tensids mit sperriger 3,4-Propylenedioxythiophen(ProDOT)-Schwanzgruppe führt zu Produkten mit großen Poren und hoher Leitfähigkeit.

Wirt-Gast-Komplexe

H. Takezawa, T. Murase, G. Resnati,*
P. Metrangolo,* M. Fujita* — **8531–8534**

 Halogen-Bond-Assisted Guest Inclusion in a Synthetic Cavity

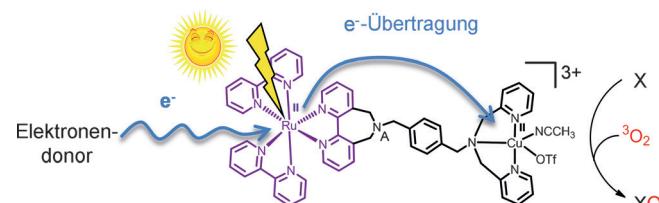


Eng, aber komfortabel: Iodoperfluorkohlenstoffe wurden durch die Wirkung von Halogenbrücken mit NO_3^- -Ionen oder H_2O -Molekülen in einem selbstorganisierten Käfig eingeschlossen (siehe Bild: C grau, N blau, O rot, F grün, I violett, Pd braun). Der beengte Hohlraum des Käfigs verstärkt die Halogenbrücken, wie durch NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallographie nachgewiesen wurde. Paarweise selektive Halogenbrücken zwischen $\text{C}_6\text{F}_3\text{I}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NMe}_2$ wurden ebenfalls beobachtet.

Photokatalyse

W. Iali, P.-H. Lanoe, S. Torelli,*
D. Jouvenot, F. Loiseau, C. Lebrun,
O. Hamelin,* S. Ménage — **8535–8539**

 A Ruthenium(II)–Copper(II) Dyad for the Photocatalytic Oxygenation of Organic Substrates Mediated by Dioxigen Activation



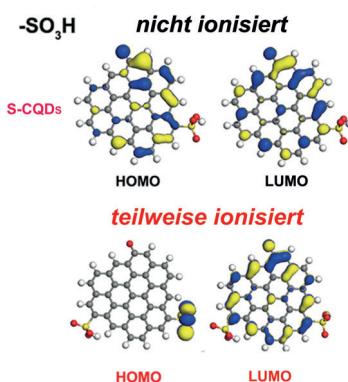
O₂ wird zur Oxidation aktiviert: Eine Ru-Cu-Diade erwies sich als effizient in der photokatalytischen Oxygenierung organischer Substrate. Mechanistische Untersuchungen bestätigen eine lichtinduzierte

Elektronenübertragung vom Photosensibilisator auf das katalytische Kupferzentrum im Vorfeld der O₂-Aktivierung. (X = Substrat: Sulfide, Alkene, Phosphane).

Photokatalyse

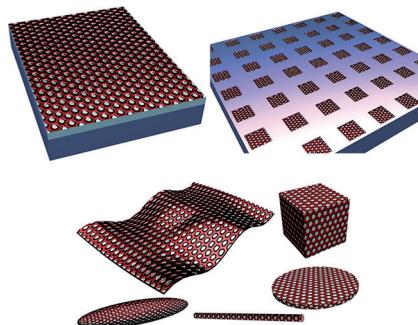
H. Li, C. Sun, M. Ali, F. Zhou, X. Zhang,
D. R. MacFarlane* — **8540–8544**

 Sulfated Carbon Quantum Dots as Efficient Visible-Light Switchable Acid Catalysts for Room-Temperature Ring-Opening Reactions



Kohlenstoffquantenpunkte (CQDs) mit wenigen Hydrogensulfatgruppen sind Photosäuren für die hoch effiziente katalytische Ringöffnung von Epoxiden mit Methanol und anderen primären Alkoholen. Die reversible, durch Licht schaltbare Acidität ist eine Folge der photochemischen Anregung und Ladungstrennung in den CQDs, die eine elektronenziehende Wirkung auf die aciden Gruppen ausüben.

Hauchdünn und durchsichtig: Einschichtige zweidimensionale ultradünnen mesoporösen Polymer- und Kohlenstoff-Filme wuchsen in einem Selbstorganisationsprozess von Monomizellen an den Grenzflächen verschiedener Trägermaterialien (siehe Bild). Diese Methode ist eine grundsätzliche und umfassende Modifikationsstrategie für eine Vielzahl von Trägermaterialien und kann für die Herstellung von dünnen Filmen im Zollbis hin zum Nanometermaßstab verwendet werden.

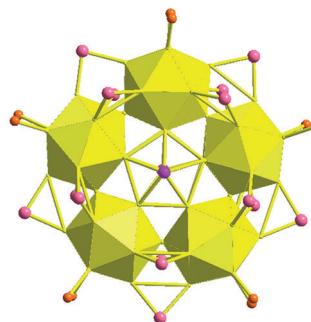


Mesoporöse Kohlenstoffmaterialien

Y. Fang, Y. Y. Lv, J. Tang, H. Wu, D. S. Jia, D. Feng, B. Kong, Y. Wang, A. A. Elzatahry, D. Al-Dahyan, Q. Zhang, G. F. Zheng,* D. Y. Zhao* **8545–8549**

Growth of Single-Layered Two-Dimensional Mesoporous Polymer/Carbon Films by Self-Assembly of Monomicelles at the Interfaces of Various Substrates

Rücktitelbild

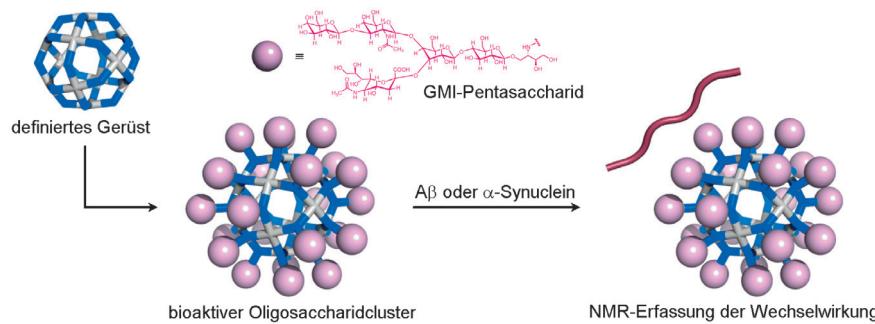


Die Kristallstruktur des $[Au_{60}Se_2(SePh)_{15-}(Ph_3P)_{10}]^+$ -Nanoclusters zeigt einen geschlossenen Goldring, der fünf ikosaedrische Au_{13} -Bausteine enthält, die durch Au-Se-Au-Bindungen zusammengehalten werden. Das Material hat Anwendungspotenzial als optischer Begrenzer, und die Studien geben Aufschluss über die gezielte Organisation von Clustern zur Gewinnung maßgeschneiderter Funktionen.

Oberflächenchemie

Y. Song, F. Fu, J. Zhang, J. Chai, X. Kang, P. Li, S. Li, H. Zhou, M. Zhu* **8550–8554**

The Magic Au_{60} Nanocluster: A New Cluster-Assembled Material with Five Au_{13} Building Blocks



Selbstorganisation

S. Sato,* Y. Yoshimasa, D. Fujita, M. Yagi-Utsumi, T. Yamaguchi, K. Kato,* M. Fujita* **8555–8559**

A Self-Assembled Spherical Complex Displaying a Gangliosidic Glycan Cluster Capable of Interacting with Amyloidogenic Proteins



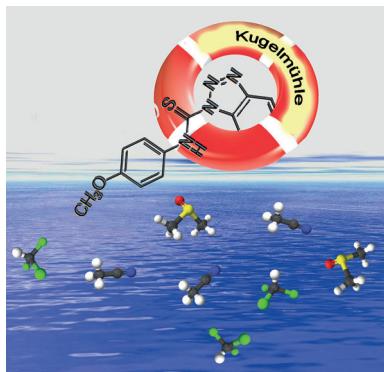
Ein Pentasaccharidcluster natürlicher Ganglioside wurde durch chemische Modifikation von selbstorganisierten kugelförmigen Gerüsten erhalten. Der Cluster demonstriert seine inhärente Erkennungsfähigkeit bei der Wechselwirkung mit amyloidogenen Proteinen, Amy-

loid β ($A\beta$) oder α -Synuclein. Dieser einzelne Cluster ermöglicht die NMR-spektroskopische Charakterisierung des frühen Zusammentreffens bei medizinisch relevanten biomolekularen Wechselwirkungen.

Mechanochemistry

V. Štrukl,* D. Gracin, O. V. Magdysuk,
R. E. Dinnebier, T. Friščić* — 8560–8563

- Trapping Reactive Intermediates by Mechanochemistry: Elusive Aryl *N*-Thiocarbamoylbenzotriazoles as Bench-Stable Reagents

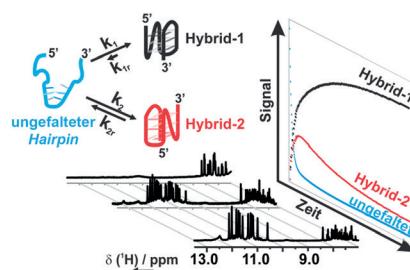


Sicher im Trockenen: Ein Wechsel von Lösungs- zu Mechanochemie ermöglichte die Isolierung und strukturelle Charakterisierung aromatischer (*N*-Thiocarbamoyl)benzotriazole. Diese reaktiven Zwischenstufen von Thiocarbamoylierungen wurden bislang für nicht isolierbar gehalten.

DNA-Strukturen

I. Bessi, H. R. A. Jonker, C. Richter,
H. Schwalbe* — 8564–8568

- Involvement of Long-Lived Intermediate States in the Complex Folding Pathway of the Human Telomeric G-Quadruplex

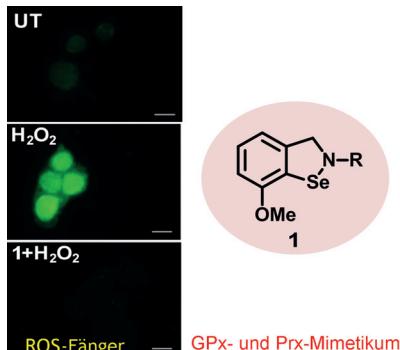


Durch NMR-Spektroskopie wurden drei langlebige Zustände während der K⁺-induzierten Faltung von humaner telomerer DNA nachgewiesen: eine Hauptkonformation (Hybrid-1), eine bisher uncharakterisierte Nebenkonformation (Hybrid-2), die schneller gebildet wird als das stabilere Hybrid-1, und ein partiell entfalteter Zwischenzustand (siehe Bild). Der Zwischenzustand kann als ein Ensemble von Hairpin-Strukturen beschrieben werden.

Zellschutz

D. Bhowmick, S. Srivastava, P. D'Silva,*
G. Muges* — 8569–8573

- Highly Efficient Glutathione Peroxidase and Peroxiredoxin Mimetics Protect Mammalian Cells against Oxidative Damage

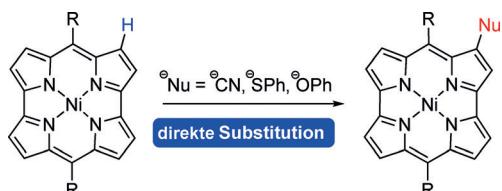


Isoselenazole zeichnen sich durch hohe Glutathionperoxidase(GPx)- und Peroxiredoxin(Prx)-Aktivitäten aus und schützen humane Zellen, hauptsächlich indem sie die Reduktion von H₂O₂ in Gegenwart von zellulären Thiolen katalysieren. Die Verbindungen können möglicherweise als Therapeutika von durch reaktive Sauerstoffspezies (ROS) ausgelösten Krankheiten eingesetzt werden (UT = nicht behandelt).

Porphyrinoide

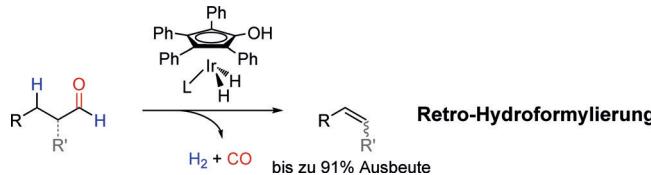
R. Nozawa, K. Yamamoto, J.-Y. Shin,
S. Hiroto, H. Shinokubo* — 8574–8577

- Regioselective Nucleophilic Functionalization of Antiaromatic Nickel(II) Norcorroles



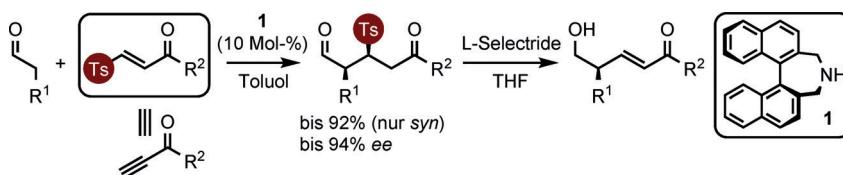
Zum Kern der Sache: Cyanid-, Phenylthiolat- und Phenoxid-Anionen reagieren mit einem antiaromatischen Nickel(II)-Norcorrol-Komplex ohne Zugabe eines Katalysators zu den Substitutionsprodukten. Die Reaktion erfolgt regioselektiv in β-Stellung in der Nähe der meso-Substituenten. Die Antiaromatizität des Norcorrol-Systems bleibt in den funktionalisierten Produkten erhalten.

Die Reaktion erfolgt regioselektiv in β-Stellung in der Nähe der meso-Substituenten. Die Antiaromatizität des Norcorrol-Systems bleibt in den funktionalisierten Produkten erhalten.



Retro-Design: Die Rückreaktion der Hydroformylierung – die Retro-Hydroformylierung – wurde entwickelt. Mit einem Iridium-Katalysator werden aliphatische Aldehyde mit Ausbeuten bis zu 91 % in die entsprechenden Alkene überführt,

zugleich wird eine quantitative Menge an Synthesegas freigesetzt. Mechanistische Studien belegen, dass die Reaktion tatsächlich über einen Retro-Hydroformylierungsmechanismus abläuft.



Ein guter Ersatz: Die regio-, diastereo- und enantioselektive konjugierte Addition von Aldehyden an β -Tosylenone, die als Inon-Surrogate dienen, wird durch einen einfachen axial-chiralen Aminkatalysator vermittelt. Die konjuguierten Addukte

wurden durch β -Eliminierung der Tosyl(Ts)-Gruppe leicht in Enone mit einem γ -Stereozentrum umgewandelt (siehe Schema) und konnten auf diese Weise in einer weiteren konjugierten Addition eingesetzt werden.

Iridium-Katalyse

S. Kusumoto, T. Tatsuki,
K. Nozaki* **8578–8581**

The Retro-Hydroformylation Reaction

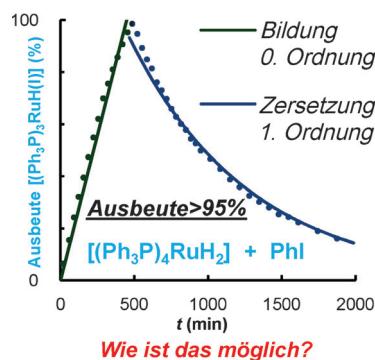
Titelbild



Asymmetrische Katalyse

T. Kano, H. Sugimoto, H. Maruyama,
K. Maruoka* **8582–8585**

Regio- and Stereoselective Conjugate Addition of Aldehydes to β -Tosyl Enones under the Catalysis of a Binaphthyl-Modified Chiral Amine

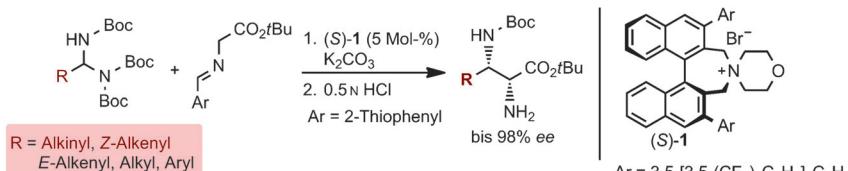


Einfache Ru^{II} - Ph_3P -Komplexe aktivieren PhX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) bereits bei Raumtemperatur. Die Aktivierung von PhI durch $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RuH}_2]$ zeigt ein erstaunliches kinetisches Profil (siehe Schema), das für einen anfänglichen Prozess nullter Ordnung spricht. Dieses Verhalten beruht jedoch auf einer verdeckten Autokatalyse, die sorgfältig untersucht und im Detail aufgeklärt wurde.

Reaktionsmechanismen

F. M. Miloserdov, D. McKay, B. K. Muñoz,
H. Samouei, S. A. Macgregor,*
V. V. Grushin* **8586–8590**

Exceedingly Facile $\text{Ph}-\text{X}$ Activation ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) with Ruthenium(II): Arresting Kinetics, Autocatalysis, and Mechanisms



Boc-geschützte Aminale sind vielseitige Iminvorstufen für phasentransferkatalysierte Mannich-Reaktionen mit Glycin- und Alanin-Schiff-Basen. Auch

ansonsten weniger gut zugängliche alkenyierte und alkinyierte Imine konnten dadurch umgesetzt werden. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

Asymmetrische Katalyse

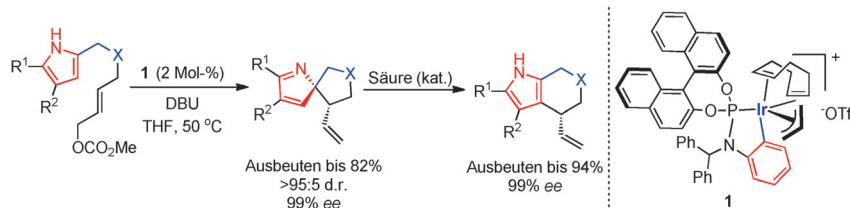
T. Kano, R. Kobayashi,
K. Maruoka* **8591–8594**

Versatile In Situ Generated *N*-Boc-Imines: Application to Phase-Transfer-Catalyzed Asymmetric Mannich-Type Reactions



Asymmetrische Desaromatisierung

C.-X. Zhuo, Q. Cheng, W.-B. Liu, Q. Zhao,
S.-L. You* **8595–8599**

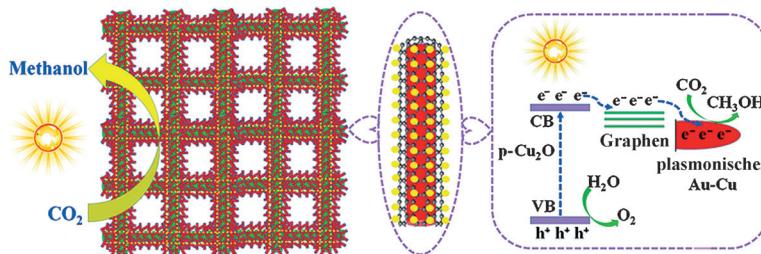


Nicht säurefest: Die hoch diastereo- und enantioselektive Synthese von spirocyclischen 2H-Pyrrol-Derivaten gelang durch Ir-katalysierte asymmetrische allylische Desaromatisierung. Die Produkte reagieren unter Säurekatalyse bereitwillig und in hervorragenden Ausbeuten durch eine stereospezifische Allylverschiebung zu polycyclischen Pyrrolderivaten.

Photoreduktion von Kohlendioxid

J. G. Hou,* H. J. Cheng, O. Takeda,
H. M. Zhu* **8600–8604**

Three-Dimensional Bimetal-Graphene-Semiconductor Coaxial Nanowire Arrays to Harness Charge Flow for the Photochemical Reduction of Carbon Dioxide



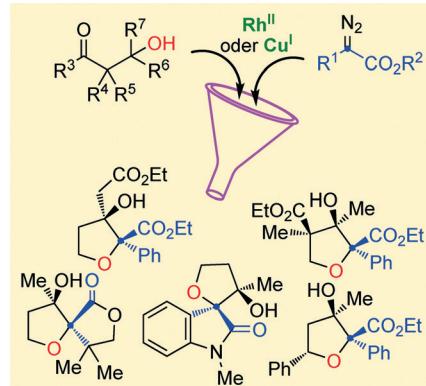
Eine Kupfer-Gold-Nanolegierung auf einem dünnen dreidimensionalen Träger – einer Anordnung von p-Cu₂O-Nanodrähten mit koaxialer Graphenhülle – vermittelt die photochemische Reduktion

von CO₂ zu Methanol. Die stabile Katalyse zeigt eine Synergie zwischen Grenzflächenmodulation und dem Design der Ladungstransferkanäle.

Tetrahydrofurane

S. M. Nicolle, W. Lewis, C. J. Hayes,
C. J. Moody* **8605–8609**

Stereoselective Synthesis of Highly Substituted Tetrahydrofurans through Diverted Carbene O–H Insertion Reaction

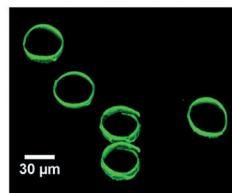
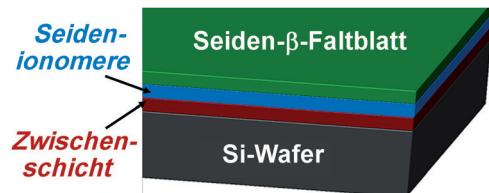


Auf Abwegen: Kupfer- oder Rhodium-katalysierte Reaktionen von Diazocarbonylverbindungen mit β-Hydroxyketonen ergeben hoch substituierte Tetrahydrofurane mit exzellenten Diastereoselektivitäten. Unter milden Reaktionsbedingungen beginnt die einstufige Reaktion als Carben-O-H-Insertionsreaktion, wird dann jedoch zur intramolekularen Aldolreaktion umgeleitet.

Biomaterialien

C. Ye, S. V. Nikolov, R. Calabrese,
A. Dindar, A. Alexeev, B. Kippelen,
D. L. Kaplan, V. V. Tsukruk* **8610–8613**

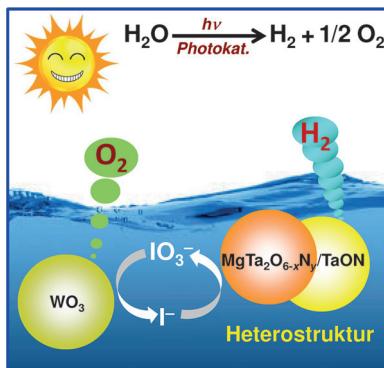
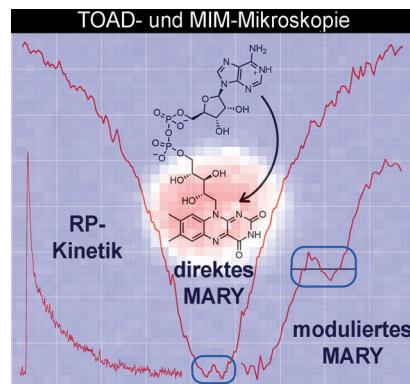
Self-(Un)rolling Biopolymer Microstructures: Rings, Tubules, and Helical Tubules from the Same Material



Seiden-Accessoires: Selbstfaltende Strukturen entstehen durch Stapelung von Seide-Nanofilmen mit leicht einstellbarer Morphologie und reversibler Faltung/Entfaltung bei pH-Änderungen. Die Formen

der resultierenden Strukturen ergeben sich aus der genauen Filmgeometrie. Mikroskopische Ringe und (helikale) Röhrchen wurden erhalten.

Radikale Anschauung: Die direkte räumliche Abbildung von photochemisch erzeugten Radikalen mit Submikrometerauflösung wird für die photoangeregte Elektronentransferreaktion von Flavinadenindinukleotid demonstriert, einhergehend mit der selektiven Abbildung von magnetfeldempfindlichen spinkorrelierten Radikalpaaren. Ein Tieffeldeffekt auf diese Photoreaktion wird klar erkennbar, woraus sich wichtige Auswirkungen für den biologischen Magnetsinn ergeben.

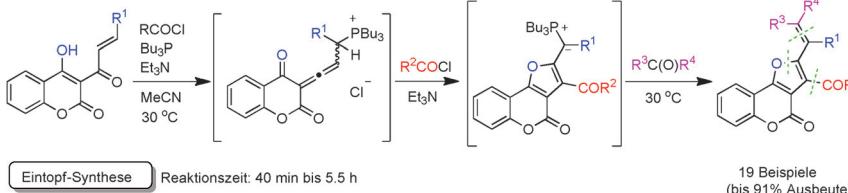


Eine MgTa₂O_{6-x}N_y/TaON-Heterostruktur wurde mithilfe einer Eintopf-Nitridierungsstrategie erhalten. Sie verhindert die Ladungsträgerrekombination durch räumliche Trennung und vermindert die Defektdichte. Mit Pt-beladenem MgTa₂O_{6-x}N_y/TaON als Photokatalysator der H₂-Entwicklung konnte ein Wasserspaltungssystem mit einer apparenten Quanteneffizienz (AQE) von 6.8% bei 420 nm konstruiert werden.

Photokatalyse

S. Chen, Y. Qi, T. Hisatomi, Q. Ding,
T. Asai, Z. Li, S. Ma, F. Zhang,* K. Domen,
C. Li* ————— 8618–8621

Efficient Visible-Light-Driven Z-Scheme Overall Water Splitting Using a MgTa₂O_{6-x}N_y/TaON Heterostructure Photocatalyst for H₂ Evolution



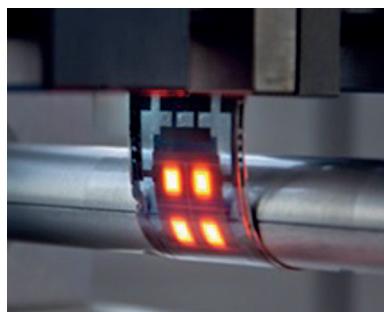
Ringschluss: Die Titelreaktion verläuft über die elektrophile Addition eines Acylchlorids und eine Bu₃P-vermittelte Cyclisierung als Schlüsselschritt. Die

in situ erzeugten Ylid-Zwischenstufen können effizient mit Carbonyl-Elektrophilen zu Alkenyl-substituierten Furo[3,2-c]coumarinen umgesetzt werden.

Heterocyclen

C.-J. Lee, C.-C. Tsai, S.-H. Hong,
G.-H. Chang, M.-C. Yang, L. Möhlmann,
W. Lin* ————— 8622–8625

Preparation of Furo[3,2-c]coumarins from 3-Cinnamoyl-4-hydroxy-2H-chromen-2-ones and Acyl Chlorides: A Bu₃P-Mediated C-Acylation/Cyclization Sequence



Flexibel und transparent: Polyanionen wurden für die Stabilisierung von PEDOT in wässrigen Lösungen verwendet. Die äußerst viskosen PEDOT-Polyanion-Dispersionen lassen sich leicht in dünne, leitende und transparente Filme verarbeiten, die als transparente Elektroden in flexiblen organischen elektronischen Bauteilen dienen können.

Leitende Polymere

A. I. Hofmann, W. T. T. Smaal,
M. Mumtaz, D. Katsigianopoulos,
C. Brochon, F. Schütze, O. R. Hild,
E. Cloutet,*
G. Hadzioannou* ————— 8626–8630

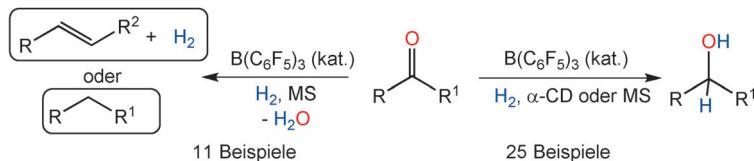
An Alternative Anionic Polyelectrolyte for Aqueous PEDOT Dispersions: Toward Printable Transparent Electrodes



Frustrierte Lewis-Paare

T. Mahdi, D. W. Stephan* — 8631–8634

Facile Protocol for Catalytic Frustrated Lewis Pair Hydrogenation and Reductive Deoxygenation of Ketones and Aldehydes



11 Beispiele

25 Beispiele

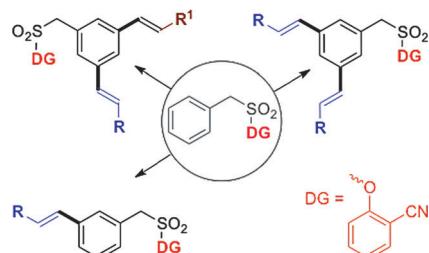
O bleibt oder geht: Eine Serie von Ketonen und Aldehyden wurde in Toluol unter H₂ in Gegenwart von 5 Mol-% $B(C_6F_5)_3$ und entweder Cyclodextrin (CD) oder Molekularsieb (MS) reduziert, woraus sich ein einfaches metallfreies Protokoll für die

Reduktion zu Alkoholen ableitet. Eine ähnliche Behandlung von Arylketonen resultierte in der metallfreien Desoxygierung unter Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe.

C-H-Aktivierung

M. Bera, A. Maji, S. K. Sahoo,
D. Maiti* — 8635–8639

Palladium(II)-Catalyzed *meta*-C–H Olefination: Constructing Multisubstituted Arenes through Homo-Diolefination and Sequential Hetero-Diolefination

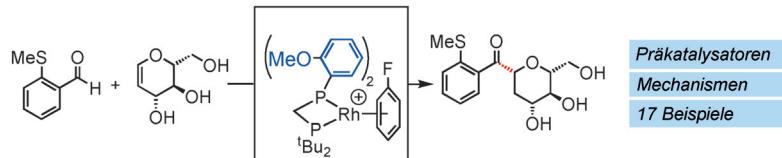


Sequentielle Olefinierung: Die palladiumkatalysierte *meta*-C–H-Olefinition von Benzylsulfonen führt zu Mono- und Divinylbenzolen. Positionsselektive sequentielle Olefinierungen öffnen eine neue Route zu unsymmetrisch dialkenyierte Produkten, die ansonsten schwer zugänglich sind. DG = dirigierende Gruppe.

Hydroacylierung

A. Prades, M. Fernández, S. D. Pike,
M. C. Willis,* A. S. Weller* — 8640–8644

Well-Defined and Robust Rhodium Catalysts for the Hydroacylation of Terminal and Internal Alkenes



Präkatalysatoren
Mechanismen
17 Beispiele

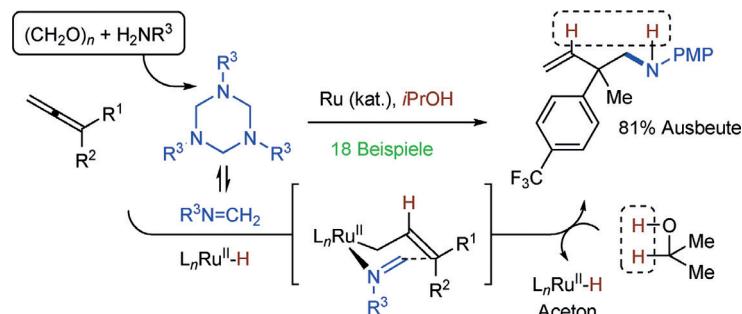
Der asymmetrische Ligand $^t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})_2$ in einem Rh-Katalysesystem katalysiert die Hydroacylierung von schwierigen internen Alkenen mit β -sub-

stituierten Aldehyden. Mechanistische Studien deuten auf die stabilisierende Rolle sowohl eines Überschusses Alken als auch der OMe-Gruppe hin.

Synthesemethoden

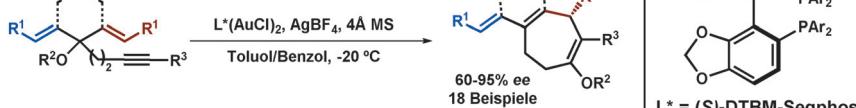
S. Oda, B. Sam,
M. J. Krische* — 8645–8648

Hydroaminomethylation Beyond Carbonylation: Allen–Imine Reductive Coupling by Ruthenium-Catalyzed Transfer Hydrogenation



Ohne CO: Ein Ruthenium(II)-katalysierter Wasserstofftransfer von 2-Propanol ermöglicht eine reduktive Kupplung 1,1-disubstituierter Allene mit Formaldiminen, die selektiv zu den verzweigten Pro-

dukten führt. Diese Reaktion stellt eine Alternative zur klassischen Hydroaminomethylierung durch Hydroformylierung/reduktive Aminierung dar.



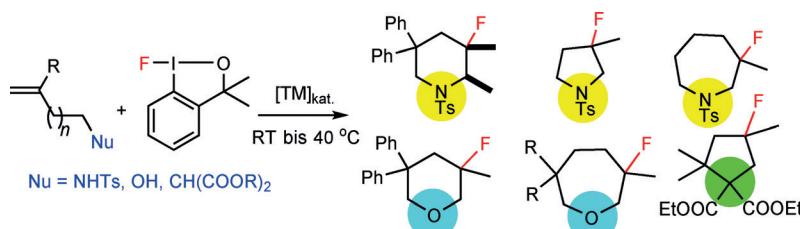
Eine enantioselektive Gold(I)-katalysierte Alkoxylierung/Claisen-Umlagerung von Dieninen wurde entwickelt. Diese Methode liefert durch die Desymme-

trisierung von 1,4-Dienen substituierte Cycloheptene in hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten.

Asymmetrische Synthese

H. Wu, W. Zi, G. Li, H. Lu,*
F. D. Toste* ————— 8649–8652

Gold(I)-Catalyzed Desymmetrization of 1,4-Dienes by an Enantioselective Tandem Alkoxylation/Claisen Rearrangement



Ringschluss mit Fluor als Extra: Übergangsmetallkatalysierte Cyclisierungen in Gegenwart eines neuen hypervalenten Fluoriodreagens führen über Aminofluo-

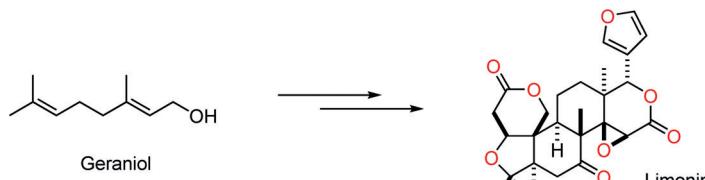
rierung, Oxyfluorierung oder Carbofluorierung zu hetero- bzw. isocyclischen Produkten mit tertiärem Fluorosubstituenten.
Ts = 4-Toluolsulfonyl.

Homogene Katalyse

W. Yuan, K. J. Szabó* ————— 8653–8657



Catalytic Intramolecular Aminofluorination, Oxyfluorination, and Carbofluorination with a Stable and Versatile Hypervalent Fluoroiodine Reagent



Limonin, nicht Limonen: Das Aushängeschild der Limonoid-Naturstofffamilie, Limonin, wurde erstmals synthetisiert. Geraniol wurde als Startmaterial eingesetzt, und Schlüsselschritte für den effi-

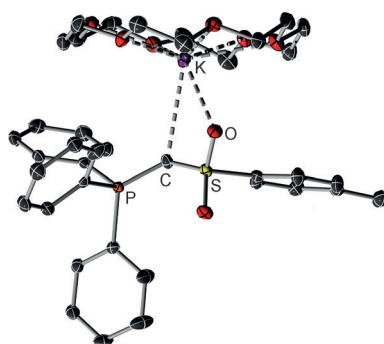
zienten Aufbau des Limonin-Gerüsts waren eine radikalische Tandemcyclisierung, eine Cycloaddition von Singulett-sauerstoff, eine Baeyer-Villiger-Oxidation und eine Suárez-Reaktion.

Totalsynthese

S. Yamashita,* A. Naruko, Y. Nakazawa,
L. Zhao, Y. Hayashi,
M. Hirama ————— 8658–8661



Total Synthesis of Limonin



Metallierung macht den Unterschied: Die zusätzliche Metallierung eines stabilisierten Phosphorylids liefert das isolierbare Ylidium $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}-\text{SO}_2\text{Tol}]^-$ mit unterschiedlichen Alkalimetall-Gegenionen. Seine elektronische Struktur zeigt eine klare Verbindung zu anderen divalenten Kohlenstoffverbindungen, wie Bisyliden. Reaktivitätsstudien belegen die starke Nukleophilie des Ylidiums und seine außergewöhnliche Fähigkeit, als σ - und π -Donor zu fungieren.

Ylid-Liganden

T. Scherpf, R. Wirth, S. Molitor,
K.-S. Feichtner,
V. H. Gessner* ————— 8662–8666

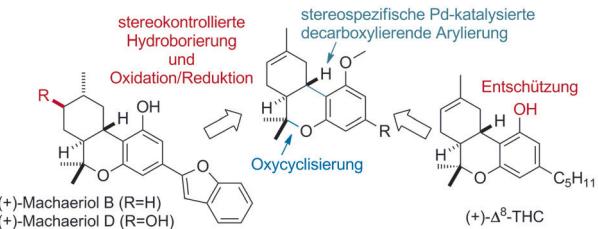


Das Bindeglied zwischen Bisyliden und Methandiiden: Isolierung, Reaktivität und elektronische Struktur eines Ylidiums

Naturstoffsynthese

F. Klötter, A. Studer* — 8667–8670

- Eine kurze und divergente Totalsynthese von (+)-Machaeriol B, (+)-Machaeriol D, (+)- Δ^8 -THC und zugehörigen Analoga



Innen-Rücktitelbild

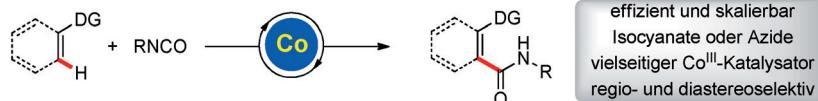
In 4 bis 5 Schritten zum Ziel: Ein kurzer und divergenter Syntheseweg mit hoch effizienten stereoselektiven Umsetzungen liefert Machaeriole und Cannabinoide ausgehend von kommerziell erhältlicher (S)-Perillasäure als gemeinsamer Vorstu-

fe. Eine fünfstufige Synthese führt zu (+)-Machaeriol B, (+)-Machaeriol D und zugehörigen Analoga, während (+)- Δ^8 -THC und eines seiner Derivate über eine vierstufige Sequenz zugänglich sind.

C-H-Aktivierung

J. Li, L. Ackermann* — 8671–8674

- Cobalt(III)-katalysierte C-H-Aminocarbonylierung von Arenen und Alkenen mit Isocyanaten und Acylaziden



Für Arene und Alkene: C-H-Aminocarbonylierungen von (Hetero)Arenen und Alkenen wurden mithilfe eines benutzerfreundlichen Cobalt(III)-Katalysators mit

exzellenten Chemo-, Regio- und Diastereoselektivitäten realisiert. Die Umwandlung zeichnet sich durch eine große Substratbreite aus.

Photolyse

N. Kretschy, A.-K. Holik, V. Somoza, K.-P. Stengelle, M. M. Somoza* — 8675–8679

- α -Nitrobenzyl-photolabile Gruppen der nächsten Generation in der lichtgesteuerten Chemie und der Synthese von Mikroarrays

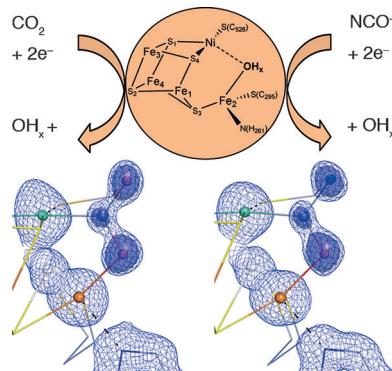
Hochgeschwindigkeitsphotolyse: Die hoch lichtempfindlichen Gruppen Benzoyl- und Thiophenyl-NPPOC (NPPOC = 2-(2-Nitrophenyl)propoxycarbonyl) wurden für die lichtinduzierte, räumlich kontrollierte Synthese eingesetzt und steigerten die Photolyseeffizienz in der Mikroarray-synthese um den Faktor 2 bzw. 12.



VIP Biokatalyse

J. Fesseler, J.-H. Jeoung, H. Dobbek* — 8680–8684

- Wie der [NiFe₄S₄]-Cluster der CO-Dehydrogenase CO₂ und NCO⁻ aktiviert



Zwei Verbindungen, eine Strategie: Kohlendioxid und Cyanat werden aktiviert und binden als verbrückende Liganden zwischen Ni und Fe2 der CO-Dehydrogenase. Die Einblicke aus atomar aufgelösten Strukturen zeigen ein deutliches Bild der chemischen Natur beider Liganden: Beide Zustände enthalten die Zweiselektronen-reduzierte Form von Substrat und Inhibitor, nämlich Carboxylat und Formamid.



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



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



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

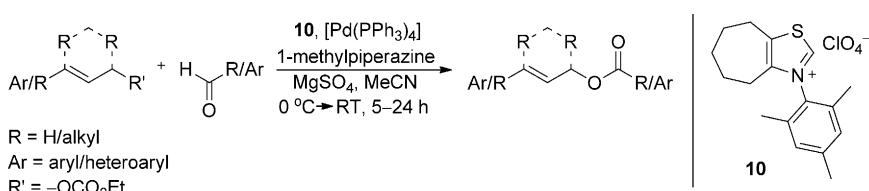


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

Angewandte Berichtigung

Die Autoren dieser Zuschrift wurden auf einen Fehler bei der Strukturzuordnung hingewiesen. Eine erneute Prüfung der Daten ergab, dass es sich bei den isolierten Hauptprodukten nicht, wie beschrieben, um die erwarteten Allylketone, sondern um Allylester handelt (siehe Schema). Vermutlich entstanden zunächst Acyanionen, die unter den Reaktionsbedingungen zu den entsprechenden Carboxylaten oxidiert wurden, sodass die Ester als Hauptprodukte entstanden. Das zusätzliche Sauerstoffatom im Produkt wurde aufgrund einer Fehlinterpretation der analytischen (HRMS: als $M+K$ zugeordnetes Signal entspricht in Wirklichkeit M (für Ester)+Na) und spektroskopischen Daten (wenig unterschiedliche δ -Werte in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren) sowie eines Vergleichs mit Daten für eine falsche bekannte Verbindung nicht erkannt. Von diesem Fehler unberührt bleiben alle Ausbeuten, Daten und Spektren sowie die Experimentalteile im Manuskript und in den Hintergrundinformationen.

Die Autoren danken Professor T. Rovis und Professor R. Lundgren für den Hinweis auf dieses Problem, und sie entschuldigen sich für das ernste Versehen.



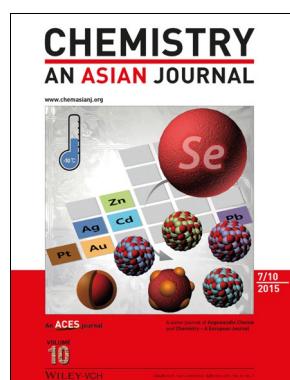
Direct Allylation of In Situ Generated Aldehyde Acyl Anions by Synergistic NHC and Palladium Catalysis

M. M. Ahire, S. B. Mhaske* 7158–7162

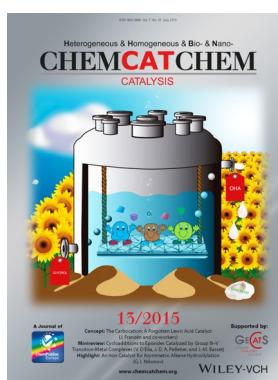
Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, *126*

DOI: 10.1002/ange.201400623

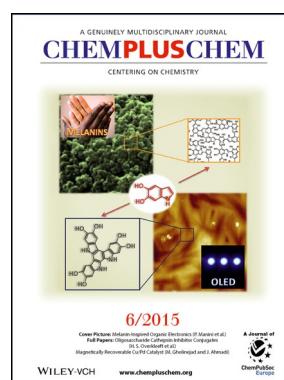
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org