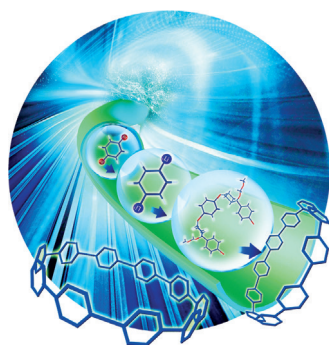
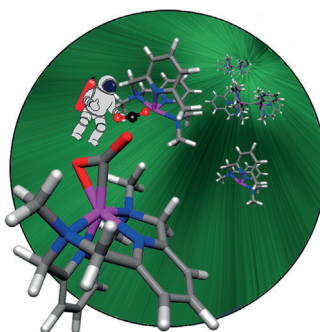


... gleicht die Kopplung der Katalysezyklen in der difunktionellen Metall-Ligand- oder in der kooperativen Katalyse. In ihrer Zuschrift auf S. 1546 ff. zeigen A. Gansäuer et al., dass Amide durch amidsubstituierte Titanocen(III)-Katalysatoren oder durch kooperative Katalyse mit Titanocen und Crabtree's Katalysator für die radikalische Reduktion aktiviert werden können (Graphik: Dina Schwarz G. Henriques).

## CO<sub>2</sub>-Aktivierung

In der Zuschrift auf S. 1304 ff. beschreiben M. A. Johnson et al. die Aktivierung von CO<sub>2</sub> durch einen kationischen Nickel(I)-Einkernkomplex. Der resultierende Komplex enthält ein stark gebogenes (148°), η<sup>2</sup>-koordiniertes CO<sub>2</sub>-Molekül.

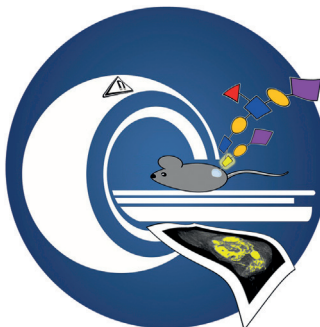


## Mikroreaktoren

In der Zuschrift auf S. 1444 ff. stellen D.-P. Kim et al. ein flussgestütztes System für die effiziente Synthese des Cycloparaphenylen(CPP)-Derivats [10]CPP unter milden Bedingungen vor.

## Magnetresonanztomographie

Die Darstellung von Zelloberflächenglykanen in lebenden Mäusen durch Magnetresonanztomographie nach metabolischer Markierung und bioorthogonaler Reaktion wird von A. A. Neves et al. in der Zuschrift auf S. 1308 ff. beschrieben.



## 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

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)

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](http://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 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.



„... Lösungsmittel werden oft als inerte (passive) Medien verstanden, in denen Reaktionen ablaufen können. Eine Bottom-up-Beschreibung der Solvation auf der Molekülebene ist nun zum Greifen nahe, mit der die Eigenschaften neuer Lösungsmittelsysteme – auch für industrielle Anwendungen – vorhersagbar werden. Lösungsmittel werden zunehmend als aktive Teilnehmer in chemischen Prozessen erkannt ...

Lesen Sie mehr im Editorial von Martina Havenith.

## Editorial

M. Havenith-Newen\* — 1236 – 1237

Solvationsforschung: ein interdisziplinärer Problemlöser

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

1258 – 1261

## Service



„Meine größte Motivation sind unerwartete Ergebnisse. Ich verliere mein Zeitgefühl beim Experimentieren. ...“  
Dies und mehr von und über Akira Harada finden Sie auf Seite 1262.

## Autoren-Profil

Akira Harada — 1262

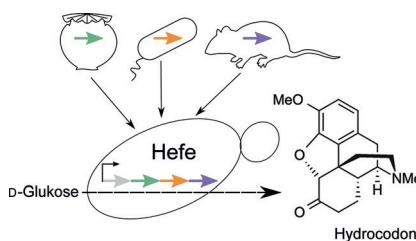
## Highlights

### Wirkstoff-Synthese

M. Höhne, J. Kabisch\* — 1266 – 1268

Schmerzmittel brauen: Eine Hefe-Zellfabrik produziert Opiate aus Zucker

Die biotechnologische Modifizierung der Hefe *Saccharomyces cerevisiae* ermöglichte die Produktion von Opioiden aus Glukose. Diese anspruchsvolle Erweiterung des Hefemetabolismus benötigte über zehn Jahre und umfasste die konzertierte Expression von Genen aus Pflanzen, Bakterien, Ratten und der Hefe selbst. Dieser Durchbruch wurde möglich durch Anwendung von Designprinzipien der synthetischen Biologie, der Systembiologie und des Protein-Engineering.

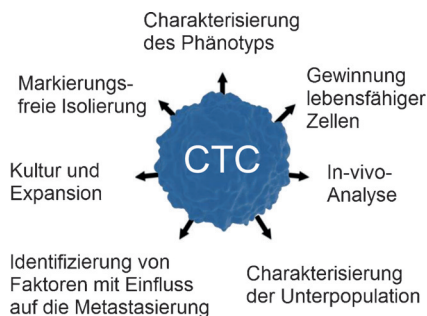


## Kurzaufsätze

### Tumorprofilierung

B. J. Green, T. Saberi Safaei, A. Mephram,  
M. Labib, R. M. Mohamadi,  
S. O. Kelley\* ————— 1270 – 1284

Profilierung zirkulierender Tumorzellen  
mit Apparaturen und Materialien der  
nächsten Generation



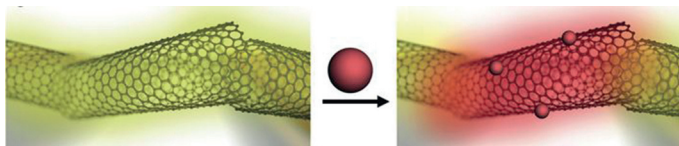
**Tödlicher Fang:** Die Erfassung zirkulierender Tumorzellen (CTCs) aus dem Blut von Krebspatienten ist eine entscheidende Voraussetzung für die nichtinvasive Tumorprofilierung. In diesem Kurzaufsatz wird beschrieben, wie neue Apparaturen und Materialien dieses Feld weit über das Stadium des reinen Zellzählens hinweg zu einer umfassenden Charakterisierung der CTCs vorangebracht haben.

## Aufsätze

### Sensoren

J. F. Fennell, Jr., S. F. Liu, J. M. Azzarelli,  
J. G. Weis, S. Rochat, K. A. Mirica,  
J. B. Ravnsbæk,  
T. M. Swager\* ————— 1286 – 1302

Nanodrähte in Chemo- und Biosensoren:  
aktueller Stand und Fahrplan für die  
Zukunft



**Heißer Draht:** Sensoren auf Basis von chemischen Widerständen lassen sich leicht in elektronische Bauteile integrieren, und sie sind im Vergleich zu herkömmlichen Analysegeräten preisgünstig. Dieser Aufsatz zeigt die Vorteile solcher

Sensoren, bei denen ein Bindungsereignis oder eine andere Aktion eines Analyten auf einem Nanodraht oder einer Nanodrahtanordnung in ein Signal umgewandelt wird.

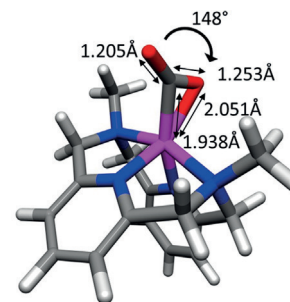
## Zuschriften

### CO<sub>2</sub>-Aktivierung

F. S. Menges, S. M. Craig, N. Tötsch,  
A. Bloomfield, S. Ghosh, H.-J. Krüger,  
M. A. Johnson\* ————— 1304 – 1307

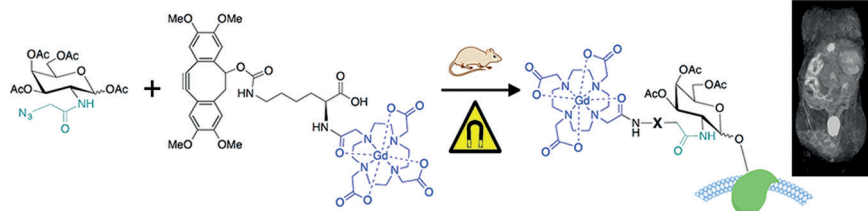
Capture of CO<sub>2</sub> by a Cationic Nickel(I)  
Complex in the Gas Phase and  
Characterization of the Bound, Activated  
CO<sub>2</sub> Molecule by Cryogenic Ion  
Vibrational Predissociation Spectroscopy

**Stark verzerrt:** Ein CO<sub>2</sub>-Molekül wird in der Gasphase von einem kationischen Nickel(I)-Einkernkomplex mit einem tetraazamakrocyclischen Liganden aktiviert. Die Charakterisierung des resultierenden Komplexes mithilfe von massenselektierter Schwingungsprädissoziationspektroskopie zeigt ein stark verzerrtes CO<sub>2</sub>-Molekül, das im η<sup>2</sup>-C,O-Koordinationsmodus an das Metallzentrum bindet.



### Frontispiz





**Glykane** wurden in lebenden Mäusen nach metabolischer Markierung mit einem Azidozucker und Zugabe eines an ein Gadolinium-Kontrastmittel gebundenen gespannten Cyclooctins durch

Magnetresonanztomographie dargestellt. Ein deutlicher Azidozucker-abhängiger Kontrast wurde zwei Stunden nach Gabe des Kontrastmittels in verschiedenen Geweben beobachtet.

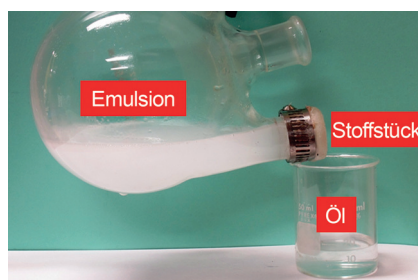
### Magnetresonanztomographie

A. A. Neves,\* Y. A. Wainman, A. Wright, M. I. Kettunen, T. B. Rodrigues, S. McGuire, D.-E. Hu, F. Bulat, S. Geninatti Crich, H. Stöckmann, F. J. Leeper, K. M. Brindle — **1308–1312**

Imaging Glycosylation In Vivo by Metabolic Labeling and Magnetic Resonance Imaging

**Rücktitelbild**

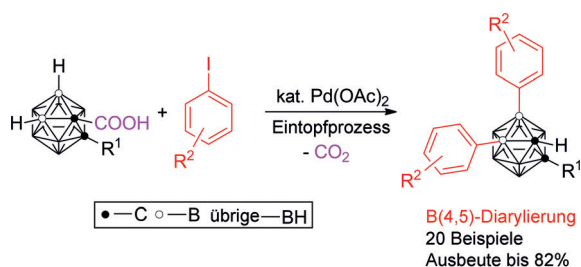
Eine **superhydrophobe** und eine **polyaminhaltige Oberfläche** ergeben den hier vorgestellten Janus-köpfigen Baumwollstoff. Wird er als Filter verwendet, bewirkt die polyaminhaltige Seite das Koaleszieren von mikrometergroßen Öltröpfchen. Auf diese Art gelingt eine rasche Ölabtrennung, und das abgetrennte Öl ist sehr rein: Der Hexadecanengehalt von Wasser kann mit dieser Methode auf weniger als  $0.03 \pm 0.03$  Vol.-% gesenkt werden.



### Öl-Wasser-Trennung

Z. Wang, Y. Wang, G. Liu\* — **1313–1316**

Rapid and Efficient Separation of Oil from Oil-in-Water Emulsions Using a Janus Cotton Fabric



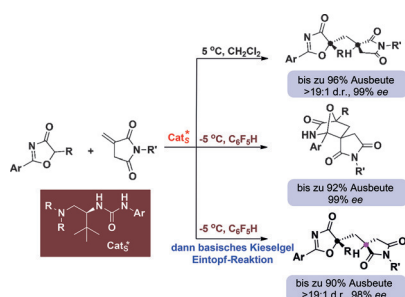
**Palladiumkatalysierte Kupplungen** von Arenen mit *o*-Carboranen unter direkter B-H-Aktivierung ergeben eine Reihe von B(4,5)-diarylierten *o*-Carboranen hoch regioselektiv und in hohen Ausbeuten.

Positionselektivität und Multiplizität der doppelten Substitution werden durch eine spurlos abspaltbare dirigierende COOH-Gruppe geregelt.

### Carboran-Funktionalisierung

Y. Quan, Z. Xie\* — **1317–1320**

Palladium-Catalyzed Regioselective Diarylation of *o*-Carboranes By Direct Cage B-H Activation



**Getrennte Wege:** Die erste asymmetrische Reaktion von 5*H*-Oxazol-4-onen mit Itaconimiden fußt auf einem chiralen Katalysator, der aus einem tertiärem Amin und Harnstoff gebildet wird. Die Substrate konnten entweder hintereinander Addition und Protonierung oder eine [4+2]-Cycloaddition mit exzellenter Enantio- und Diastereoselektivität unter kontrollierten experimentellen Bedingungen durchlaufen.

### Organokatalyse

B. Zhu, R. Lee, J. Li, X. Ye, S.-N. Hong, S. Qiu, M. L. Coote,\*  
Z. Jiang\* — **1321–1325**

Chemoselective Switch in the Asymmetric Organocatalysis of 5*H*-Oxazol-4-ones and *N*-Itaconimides: Addition–Protonation or [4+2] Cycloaddition

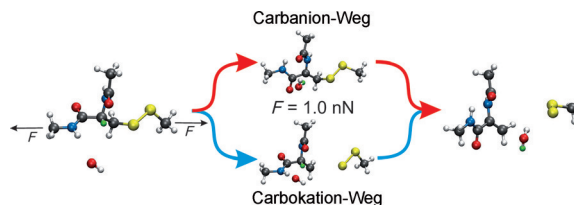


## Mechanochemie

P. Dopieralski,\* J. Ribas-Arino,\*  
P. Anjukandi, M. Krupicka,  
D. Marx\* 1326 – 1330



Force-Induced Reversal of  $\beta$ -Eliminations:  
Stressed Disulfide Bonds in Alkaline  
Solution



**Mechanischer Stress** beeinflusst den Mechanismus der Disulfid-Spaltung durch  $\beta$ -Eliminierung. Der geschwindigkeitsbestimmende erste Schritt, die Abstraktion des  $\beta$ -Protons, ist externen Kräften gegenüber unempfindlich. Kräfte

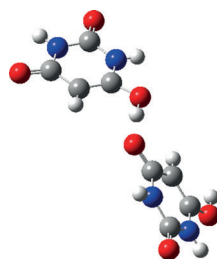
stärker als 1 nN verändern jedoch die Freie-Energie-Landschaft, wodurch die Reihenfolge der elementaren Reaktionsschritte umgekehrt und die  $\beta$ -Deprotonierung ein barrierefreier Folgeprozess der C-S-Bindungsspaltung wird.

## Polymorphie

M. G. Marshall, V. Lopez-Diaz,  
B. S. Hudson\* 1331 – 1334



Single-Crystal X-ray Diffraction Structure of the Stable Enol Tautomer Polymorph of Barbituric Acid at 224 and 95 K



**Tautomer-Lektion:** Der Enol-Polymorph von Barbitursäure wurde kristallisiert und seine Struktur bei 95 K bestimmt (N blau, O rot, C grau, H weiß). Das Triketotautomer von Barbitursäure ist in Lösung und laut Rechnungen um ca.  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  stabiler als das Enol, im Festkörper ist jedoch das Enol das stabile Tautomer. Der Austausch der vier H-Atome gegen D kehrt die Reihenfolge der Stabilität der Tautomere um.

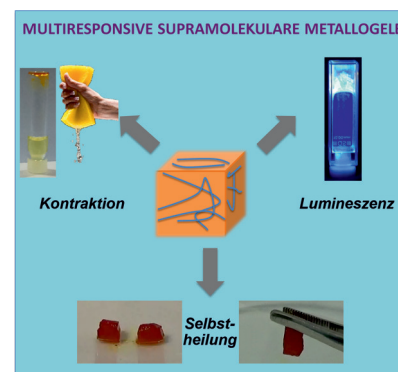
## Supramolekulare Metallogele

E. Borré, J.-F. Stumbé,  
S. Bellemin-Lapponnaz,\*  
M. Mauro\* 1335 – 1339



Light-Powered Self-Healable  
Metallosupramolecular Soft Actuators

**Spot an!** Eine Reihe von Metallopolymere mit  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Terpyridin-Knoten und photoisomerisierbaren und/oder lumineszierenden Einheiten wird vorgestellt. Die Polymere gelieren bei sehr niedrigen kritischen Konzentrationen zu multiresponsiven Organogelen, die Lumineszenz, lichtvermittelte mechanische Bewegung und eine schnelle Selbstheilung zeigen.

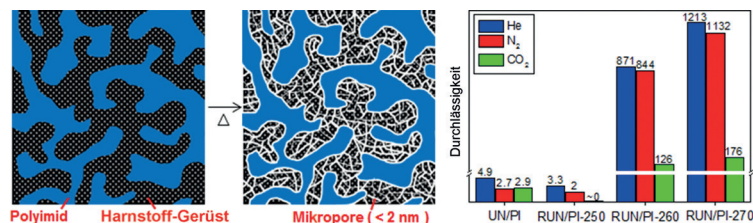


## Poröse Membranen

E. Jeon, S.-Y. Moon, J.-S. Bae,  
J.-W. Park\* 1340 – 1345

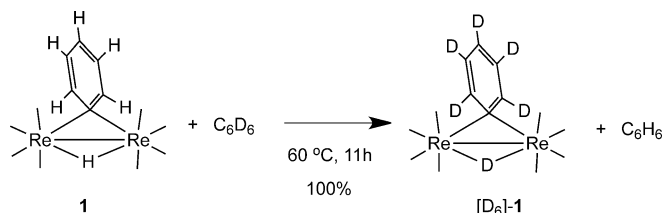


In situ Generation of Reticulate Micropores through Covalent Network/Polymer Nanocomposite Membranes for Reverse-Selective Separation of Carbon Dioxide



**Vernetzte mikroporöse Kanäle** entstehen in einem Harnstoff-basierten Film durch selektives Austreiben von Molekülfragmenten in einem thermischen Behand-

lungsschritt. Die Nanoverbundmembranen transportieren verschiedene Gase, nicht aber Kohlendioxid.



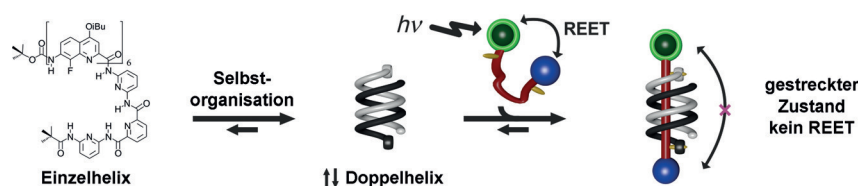
**Doppeltes Rhenium:** Der elektronisch ungesättigte Dirheniumkomplex  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-Ph})]$  (**1**) reagiert mit  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  unter C-H-Aktivierung in guten Ausbeuten zu  $[\text{D}_6]\text{-1}$ . Dichtefunktionalrechnungen zufolge handelt es sich dabei

um eine C-H-Bindungsaktivierung unter Beteiligung beider Metallzentren. Die Reaktionen von *N,N*-Diethylanilin und Naphthalin mit **1** liefern  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^1\text{-NEt}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$  bzw.  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^2\text{-1,2-C}_{10}\text{H}_7)]$ .

### C-H-Aktivierung

R. D. Adams,\* V. Rassolov,\*  
Y. O. Wong ————— **1346–1349**

Binuclear Aromatic C–H Bond Activation at a Dirhenium Site



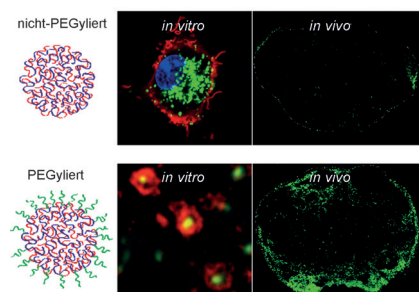
**Eine supramolekulare abiotische Doppelhelix,** die einen Dichromophor umschlingt, bestimmt dessen Aktivität: Im freien Zustand bewirkt ein reversibler elektronischer Energietransfer zwischen den Chromophoren nach der Anregung

eine langanhaltende Emission, im Komplex mit der Doppelhelix ist die Lumineszenzlebensdauer hingegen verkürzt. Eine solche abstandsempfindliche Emission kann in Konformationssonden genutzt werden.

### Foldamere

S. A. Denisov, Q. Gan, X. Wang,  
L. Scarpantonio, Y. Ferrand,\*  
B. Kauffmann, G. Jonusauskas, I. Huc,  
N. D. McClenaghan\* ————— **1350–1355**

Electronic Energy Transfer Modulation in a Dynamic Foldaxane: Proof-of-Principle of a Lifetime-Based Conformation Probe



**Lymphatischer Transport:** PEGylierung ist ein Schlüsselparameter für den lymphatischen Transport von Hydrogel-nanopartikeln. PEGylierte Nanopartikel bewirken eine starke Assoziation mit dendritischen Zellen und B-Zellen sowie eine verstärkte T-Zell-Antwort, was für einen verbesserten Impf- und Wirkstofftransport zu den Lymphknoten genutzt werden könnte.

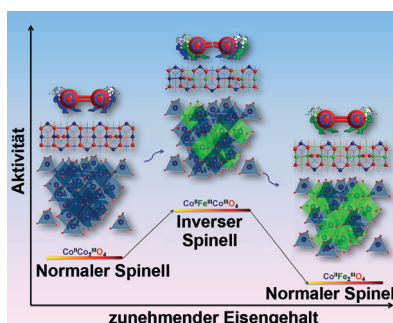
### Wirkstofftransport

S. De Koker, J. Cui, N. Vanparijs,  
L. Albertazzi, J. Grooten, F. Caruso,\*  
B. G. De Geest\* ————— **1356–1361**

Engineering Polymer Hydrogel Nanoparticles for Lymph Node-Targeted Delivery



**Zeit zur Umkehr:** Die Leistungsfähigkeit von Co-Fe-Spinellen in der elektrokatalytischen Sauerstoffreduktion kann durch Strukturinversion deutlich verbessert werden. Die Ursache ist ein Dissimilaritätseffekt von Fe und Co in den oktaedrischen Zentren, der die Sauerstoff-Adsorptionsenergie ( $E_{\text{ad}}$ ) moduliert und die O-O-Bindung verglichen mit normalem Spinell verlängert.



### Elektrokatalyse

G. Wu, J. Wang, W. Ding,\* Y. Nie, L. Li,\*  
X. Qi, S. Chen, Z. Wei\* ————— **1362–1366**

A Strategy to Promote the Electrocatalytic Activity of Spinels for Oxygen Reduction by Structure Reversal



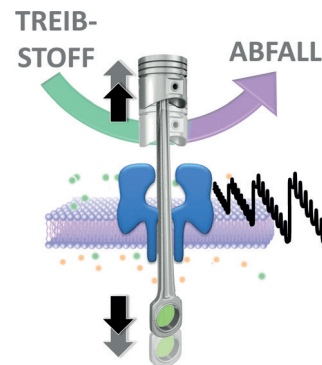
**Molekulare Maschinen**

M. A. Watson,  
S. L. Cockcroft\* \_\_\_\_\_ **1367 – 1371**



An Autonomously Reciprocating  
Transmembrane Nanoactuator

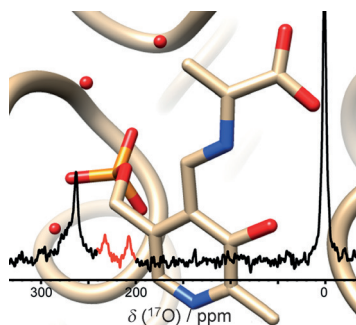
**Machina trans membrana:** Ein Transmembran-Nanoaktuator verwendet chemischen Treibstoff zum Antrieb autonomer nanomechanischer Bewegung. Die reziproke Bewegung eines DNA-PEG-Copolymers, das durch eine einzelne  $\alpha$ -Hämolysin-Pore gefädelt worden war, wurde durch DNA-Strang-Verdrängungsprozesse und enzymkatalysierte Reaktionen ausgelöst.

**NMR-Spektroskopie**

R. P. Young, B. G. Caulkins, D. Borchardt,  
D. N. Bulloch, C. K. Larive, M. F. Dunn,  
L. J. Mueller\* \_\_\_\_\_ **1372 – 1376**



Solution-State  $^{17}\text{O}$  Quadrupole Central-  
Transition NMR Spectroscopy in the  
Active Site of Tryptophan Synthase



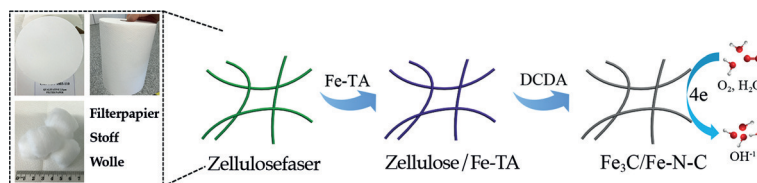
**Enzymatische Reaktionen:** Mehrere Intermediate des Tryptophan-Synthase-Reaktionszyklus wurden mittels  $^{17}\text{O}$ -Quadrupol-Zentralübergangs-NMR-Spektroskopie untersucht. Das Bild zeigt das  $^{17}\text{O}$ -Lösungs-NMR-Spektrum des kinetisch kompetenten  $\alpha$ -Aminoacrylatintermediats dem aktiven Zentrum der  $\beta$ -Untereinheit überlagert.

**Sauerstoffreduktion**

J. Wei, Y. Liang, Y. Hu, B. Kong,  
G. P. Simon, J. Zhang, S. P. Jiang,  
H. Wang\* \_\_\_\_\_ **1377 – 1381**



A Versatile Iron–Tannin–Framework Ink  
Coating Strategy to Fabricate Biomass-  
Derived Iron Carbide/Fe–N–Carbon  
Catalysts for Efficient Oxygen Reduction



**Katalysator aus Biomasse:** Eine vielseitige Beschichtungsstrategie mit einer Eisen-Tannin(TA)-Tinte wurde zur Herstellung von hochleistungsfähigen  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe-N-C}$ -Katalysatoren der Sauerstoffreduktion

(ORR) genutzt. Die Methode verwendet preiswerte Zellulosefasermaterialien (Filterpapier, Stoff, Wolle) oder sogar Polyurethanschaum als Kohlenstoffquelle.

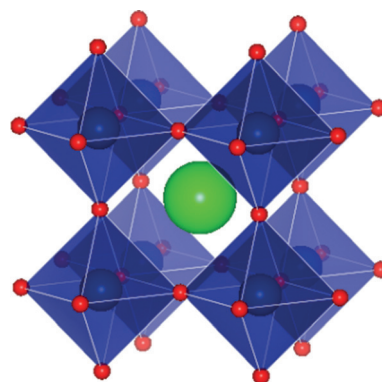
**Perowskit-Phasen**

H. Seki, Y. Hosaka, T. Saito, M. Mizumaki,  
Y. Shimakawa\* \_\_\_\_\_ **1382 – 1385**

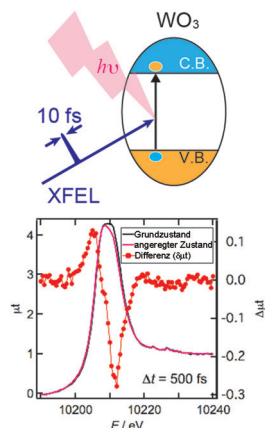


Ferromagnetism Induced by Substitution  
of the Iron(IV) Ion by an Unusual High-  
Valence Nickel(IV) Ion in  
Antiferromagnetic  $\text{SrFeO}_3$

**Hochdrucksynthesen** liefern kubische Perowskit-Derivate  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) mit ungewöhnlichen hochvalenten  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ - und  $\text{Ni}^{\text{IV}}$ -Ionen. In diesen Verbindungen zeigt das intrinsisch nichtmagnetische  $\text{Ni}^{\text{IV}}$ -Ion ein substantielles magnetisches Moment, und ein Ferromagnetismus mit einer Übergangstemperatur ( $T_c$ ) oberhalb Raumtemperatur wird induziert.





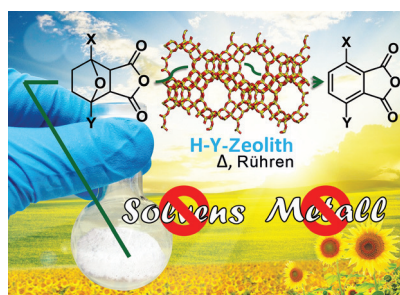


**Mit einer „Blitzkamera“ erwischt:** Angeregte Zustände von  $\text{WO}_3$  wurden durch Femtosekunden-Röntgen-Absorptionsspektroskopie mithilfe eines Röntgen-Freie-Elektronen-Lasers (XFEL) studiert. Ein lokaler Strukturübergang von W als Folge des geänderten elektronischen Zustands setzte binnen 200 ps nach der Anregung ein.

### Photoanregung

Y. Uemura, D. Kido, Y. Wakisaka, H. Uehara, T. Ohba, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, K. Ichihayagi, R. Fukaya, S.-i. Adachi, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, K. Ogawa, M. Yabashi, K. Hatada, S. Takakusagi, T. Yokoyama, B. Ohtani, K. Asakura\* — **1386–1389**

Dynamics of Photoelectrons and Structural Changes of Tungsten Trioxide Observed by Femtosecond Transient XAFS

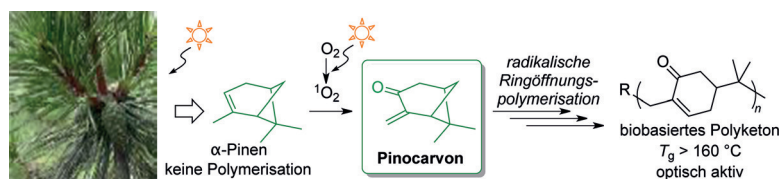


**Trocken erhitzt:** Hydrierte Diels-Alder-Addukte können ausgehend von Furanen erhalten und über sauren Zeolithen bequem in aromatische Verbindungen umgewandelt werden. In einer Festphasenstrategie erwies sich H-Y-Zeolith als am besten geeigneter Katalysator, der nach Kalzinieren zudem leicht wiederverwendet werden kann.

### Arene

S. Thiagarajan, H. C. Genuino, J. C. van der Waal, E. de Jong,\* B. M. Weckhuysen, J. van Haveren, P. C. A. Bruijninx,\* D. S. van Es\* — **1390–1393**

A Facile Solid-Phase Route to Renewable Aromatic Chemicals from Biobased Furans



**Polymere aus  $\alpha$ -Pinen:** Das am häufigsten vorkommende natürliche Terpen,  $\alpha$ -Pinen, wurde unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht quantitativ in Pinocarvon überführt, das eine reaktive *exo*-Methylen-Gruppe enthält. Das bicyclische Vinylketon wurde

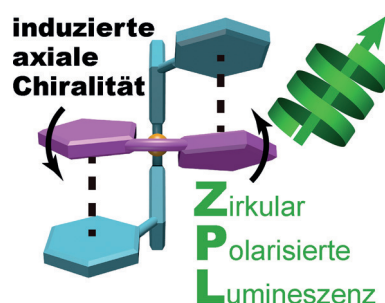
durch selektive radikalische Ringöffnungspolymerisation quantitativ polymerisiert, wodurch biobasierte Polymere mit guten thermischen Eigenschaften und optischer Aktivität erhalten wurden.

### Polymerisation

H. Miyaji, K. Satoh,\* M. Kamigaito\* — **1394–1398**

Bio-Based Polyketones by Selective Ring-Opening Radical Polymerization of  $\alpha$ -Pinene-Derived Pinocarvone

**Indirekter Einfluss:** Heteroleptische Zink(II)-Komplexe mit achiralen Dipyrinato- (magenta) und chiralen Bis(oxazolin)-Liganden (türkis) zeigen eine starke Fluoreszenz der Dipyrinato-Einheit mit Quantenausbeuten bis zu 0.70. Der Bis(oxazolin)-Ligand induziert axiale Chiralität am Dipyrinato-Liganden, sodass das emittierte Licht zirkuläre Polarisation aufweist.



### Photophysik

J. F. Kögel, S. Kusaka, R. Sakamoto,\* T. Iwashima, M. Tsuchiya, R. Toyoda, R. Matsuoka, T. Tsukamoto, J. Yuasa,\* Y. Kitagawa, T. Kawai,\* H. Nishihara\* — **1399–1403**

Heteroleptic [Bis(oxazoline)](dipyrinato)zinc(II) Complexes: Bright and Circularly Polarized Luminescence from an Originally Achiral Dipyrinato Ligand

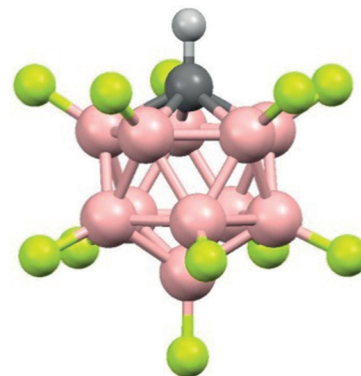
## Supersäuren

S. Cummings, H. P. Hratchian,  
C. A. Reed\* 1404 – 1408



The Strongest Acid: Protonation of  
Carbon Dioxide

**Stocksauer:** Die fluoridierte Carboransäure  $\text{H}(\text{CHB}_{11}\text{F}_{11})$  protoniert  $\text{CO}_2$  unter Bildung des Protonen-Disolvats  $\text{H}(\text{CO}_2)_2^+$ . Da dies mit herkömmlichen Supersäuregemischen nicht gelingt, können Carboransäuren als die stärksten bekannten Säuren betrachtet werden.

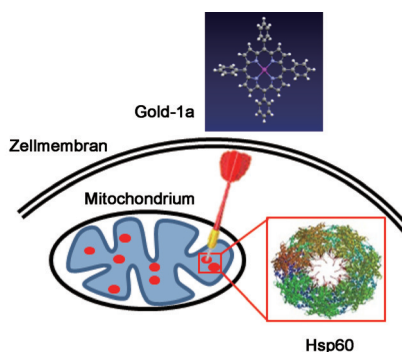


## Metallhaltige Wirkstoffe

D. Hu, Y. Liu, Y.-T. Lai, K.-C. Tong,  
Y.-M. Fung, C.-N. Lok,  
C.-M. Che\* 1409 – 1413



Anticancer Gold(III) Porphyrins Target  
Mitochondrial Chaperone Hsp60



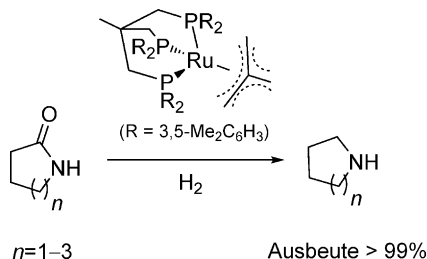
**Eine Schwäche für Gold** hat das Hitzeschockprotein Hsp60, denn es ist ein direktes molekulares Ziel der Antitumorverbindung Gold(III)-*meso*-tetraphenylporphyrin (Gold-1a) unter In-vitro- ebenso wie unter zellulären Bedingungen. Dies ergaben chemisch-biologische Studien, bei denen unter anderem Photoaffinitätsmarkierung, Klick-Chemie, chemische Proteomik und NMR-Spektroskopie zum Einsatz kamen.

## Hydrierkatalysatoren

M. Meuresch, S. Westhues, W. Leitner,  
J. Klankermayer\* 1414 – 1417



Tailor-Made Ruthenium-Triphos Catalysts  
for the Selective Homogeneous  
Hydrogenation of Lactams



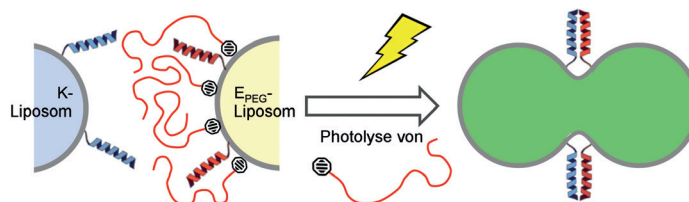
**Sperrige Katalysatoren:** Ein dreizähliger Ligand mit maßgeschneidertem Raumbedarf ermöglicht die Synthese molekularer Ruthenium-Triphos-Katalysatoren, da eine Desaktivierung durch Dimerbildung ausgeschlossen wird. Die Katalysatoren vermitteln die schwierige Hydrierung von Lactamen mit beispielloser Aktivität und Selektivität.

## Photoaktivierung

L. Kong, S. H. C. Askes, S. Bonnet,  
A. Kros,\* F. Campbell\* 1418 – 1422

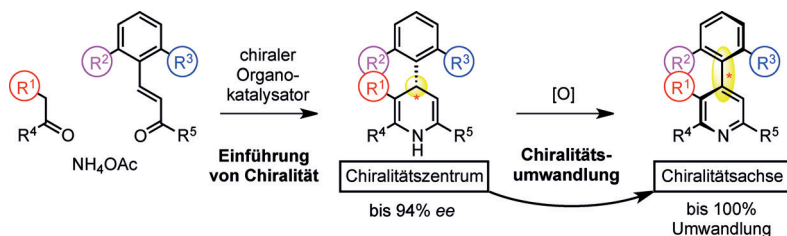


Temporal Control of Membrane Fusion  
through Photolabile PEGylation of  
Liposome Membranes



**Membranfusion** kann durch fusogene Liposome mit photolabilem sterischem Schutz zeitlich gesteuert werden. Eine analoge Methode wurde zur räumlichen und zeitlichen Kontrolle der Liposom-

Akkumulation an Zellmembranen in vitro entwickelt. Vektorbasierter Wirkstoff- und Gentransport ist so in vitro und in vivo auf nichtinvasive und benutzerdefinierte Weise möglich.



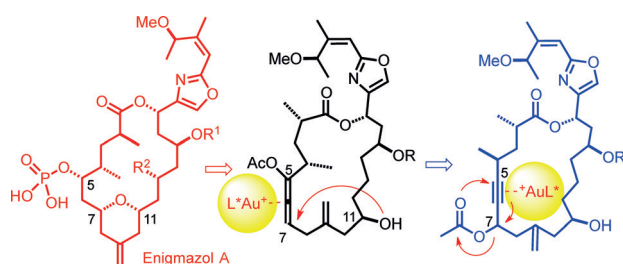
**Enantiomerenangereicherte** 4-Aryl-1,4-dihydropyridin-Derivate sind durch eine enantioselective Michael-Addition zugänglich. Anschließende Oxidation mit  $\text{MnO}_2$  überführt sie in axial-chirale

4-Arylpyridine. Diese Chiralitätsumwandlung verläuft in mäßiger bis vollständiger Weise. Ein Modell für den Prozess wird diskutiert.

### Enantioselective Reaktionen

O. Quinonero, M. Jean, N. Vanthuyne, C. Roussel, D. Bonne, T. Constantieux, C. Bressy,\* X. Bugaut,\* J. Rodriguez\* 1423 – 1427

Combining Organocatalysis with Central-to-Axial Chirality Conversion: Atroposelective Hantzsch-Type Synthesis of 4-Arylpyridines



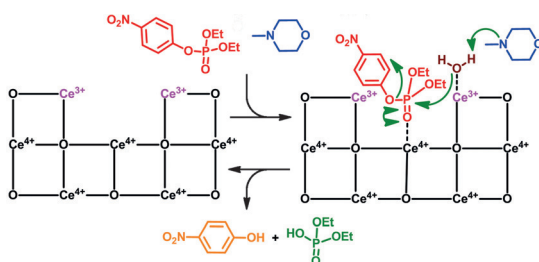
**Eine Gold-katalysierte Kaskade** von bemerkenswerter Komplexität ebnete den Weg zum phosphorylierten Stamm-Makrolid der Enigmazol-Familie, das ein vielversprechendes, jedoch wenig ver-

standenes biologisches Profil aufweist. Nur wenn die  $\pi$ -Säure selbst chiral ist, wird die [3,3]-sigmatrope Umlagerung beendet, bevor die Hydroxygruppe über den makrocyclischen Ring greift.

### Naturstoffe

A. Ahlers, T. de Haro, B. Gabor, A. Fürstner\* 1428 – 1433

Concise Total Synthesis of Enigmazole A



**Leerstellen auf Cerdioxid-Nanopartikeln** bieten Enzym-imitierende Zentren für den schnellen Abbau von Nervengasen. In diesem Nanomaterial mit modulierten

Leerstellen sind die beiden Oxidationsstufen der Metallionen entscheidend für die Hydrolyseaktivität.

### Nanokatalyse

A. A. Vernekar, T. Das, G. Muges\* 1434 – 1438

Vacancy-Engineered Nanoceria: Enzyme Mimetic Hotspots for the Degradation of Nerve Agents



**Raus mit dem F:** Eine Reihe von Arenen wurde in Benzylierungen oder Alkylierungen mit Trifluormethyl-substituierten Aryl- und Alkylsubstraten in Gegenwart des elektrophilen Organofluorophosphonium-Katalysators  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  und eines Silans umgesetzt. Es findet eine schnelle Hydrodefluorierung statt, die netto die  $\text{CF}_3$ -Gruppe in ein  $\text{CH}_2$ -Aryl-Fragment überführt (siehe Schema).

### Synthesemethoden

J. Zhu, M. Pérez, C. B. Caputo, D. W. Stephan\* 1439 – 1443

Use of Trifluoromethyl Groups for Catalytic Benzylation and Alkylation with Subsequent Hydrodefluorination



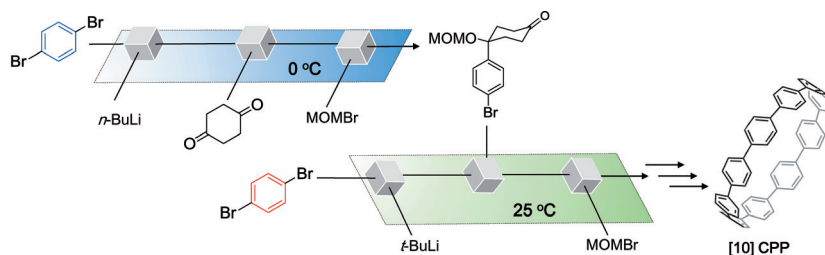


## Mikroreaktoren

H. Kim, H.-J. Lee,  
D.-P. Kim\* 1444 – 1448



Flow-Assisted Synthesis of  
[10]Cycloparaphenylene through Serial  
Microreactions under Mild Conditions



## Innen-Rücktitelbild

**Fließende Synthese:** Das Cycloparaphen-  
nylen [10]CPP wurde in vier Stufen unter  
milden Bedingungen mithilfe eines  
Flussreaktors synthetisiert, um die Reak-  
tionszeiten genau zu regulieren. Die

selektive nukleophile Addition eines  
lithiierten Benzolderivats an ein Diketon  
gelang in hohen Ausbeuten ohne Einsatz  
von Schutzgruppen.

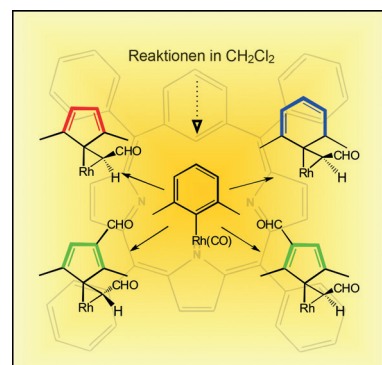
## Porphyrine

K. Hurej, M. Pawlicki, L. Szterenber,  
L. Latos-Grażyński\* 1449 – 1453



A Rhodium-Mediated Contraction of  
Benzene to Cyclopentadiene:  
Transformations of Rhodium(III)  
*m*-Benziporphyrin

**Ein C muss raus:** Der *m*-Phenylen-Ring in  
Rhodium(III)-*m*-Benziporphyrin verengt  
sich zu einem Cyclopentadienylfragment,  
sodass schließlich ein Rhodium(III)-21-  
Carbaporphyrin-Derivat entsteht. Die  
ungewöhnliche Koordinationsumgebung  
in diesem System stabilisiert bemerkens-  
werte Struktur motive, z. B. ein formylier-  
tes Rhodacyclopropan.

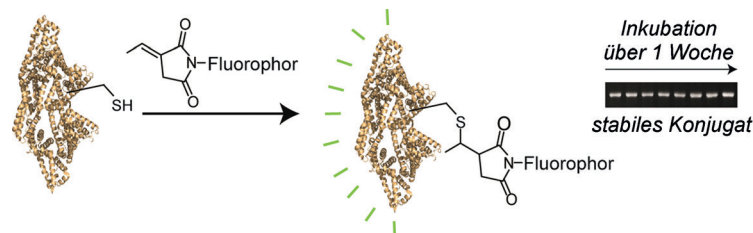


## Biokonjugation

D. Kalia,\* P. V. Malekar,  
M. Parthasarathy 1454 – 1457



Exocyclic Olefinic Maleimides: Synthesis  
and Application for Stable and Thiol-  
Selective Bioconjugation



**Fest am S:** Mit 4-Nitrophenol als Kataly-  
sator wurden Maleimide mit einer exo-  
cyclischen Olefineinheit aus endocycli-  
schen Vorstufen in lösungsmittelfreien  
Reaktionen erhalten. Diese Strukturen  
bilden unter physiologischen Bedingun-

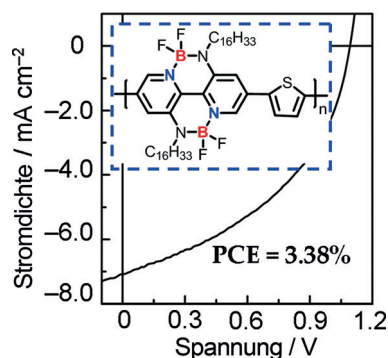
gen mit Thiolen selektiv Verknüpfungen,  
die einem Abbau durch Thiolaustausch  
widerstehen. Dadurch verfügen sie über  
das Potenzial zu einer stabilen Thiol-Bio-  
konjugation.

## Konjugierte Polymere

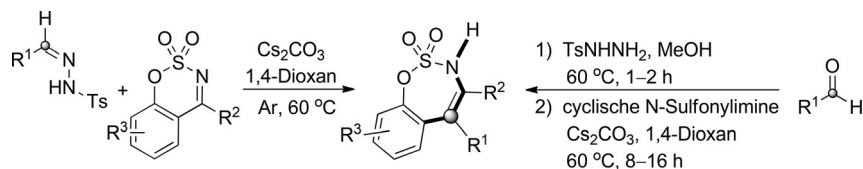
C. Dou, X. Long, Z. Ding, Z. Xie, J. Liu,\*  
L. Wang 1458 – 1462



An Electron-Deficient Building Block  
Based on the B←N Unit: An Electron  
Acceptor for All-Polymer Solar Cells



**Ein elektronenarmer Baustein** aus einer  
doppelt B←N-verbrückten Bipyridyl-  
(BNBP)-Einheit wurde entwickelt. Das aus  
dieser BNBP-Einheit konstruierte Polymer  
zeigt eine hohe Elektronenmobilität, nie-  
drige LUMO- und HOMO-Energieniveaus  
und eine starke Absorbance im sichtbaren  
Bereich. Eine Solarzelle mit dem Polymer  
als Elektronenakzeptor weist exzellente  
Leistungsdaten auf.



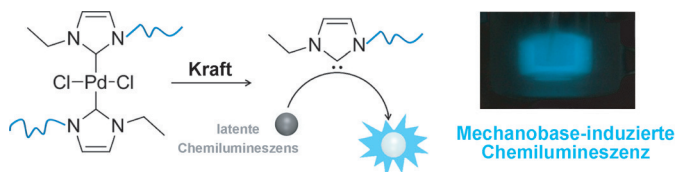
**Aus 6 wird 7:** In der Titelreaktion reagieren cyclische N-Sulfonylimine mit Diazoverbindungen, die in situ aus N-Tosylhydrazonen erzeugt werden, in Ausbeuten bis 95 % zu siebengliedrigen Sulfonamiden.

Die einfache und mit funktionellen Gruppen verträgliche Reaktion kann auch als Eintopfprozess ausgehend von Arylaldehyden ausgeführt werden, ohne die N-Tosylhydrazone zu isolieren (rechts).

### Diazoverbindungen

A.-J. Xia, T.-R. Kang,\* L. He,\* L.-M. Chen, W.-T. Li, J.-L. Yang,\* Q.-Z. Liu\* **1463 – 1466**

Metal-Free Ring-Expansion Reaction of Six-membered Sulfonylimines with Diazomethanes: An Approach toward Seven-Membered Enesulfonamides



**Mechanophore**, die zur Freisetzung von N-heterocyclischen Carbenen befähigt sind, wurden mit aktivierbaren chemilumineszierenden Substraten zu einem neuartigen System für mechanisch induzierte Chemilumineszenz kombiniert. Die Mechanophore sind in Poly(tetrahydro-

furan) eingebettete Palladium-Bis(NHC)-Komplexe. Chemilumineszenz wird durch Ultraschallbehandlung von Lösungen des Polymerkomplexes und Adamantylphenoldioxetan oder einem Cumaranderivat ausgelöst.

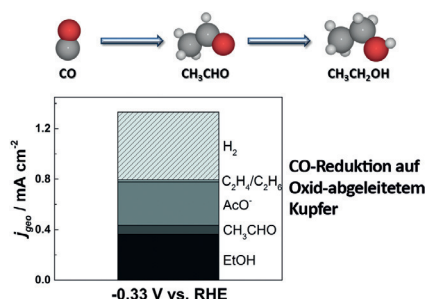
### Mechanochemie

J. M. Clough, A. Balan, T. L. J. van Daal, R. P. Sijbesma\* **1467 – 1471**

Probing Force with Mechanobase-Induced Chemiluminescence



**Kupfer & CO:** Acetaldehyd wurde als ein Produkt und Schlüsselintermediat der Reduktion von CO zu Ethanol auf Oxid-abgeleitetem Kupfer identifiziert. Die Detektion von Acetaldehyd mit NMR-Spektroskopie in alkalischer Lösung erwies sich als anspruchsvoll und erforderte den Einsatz komplementärer Techniken.



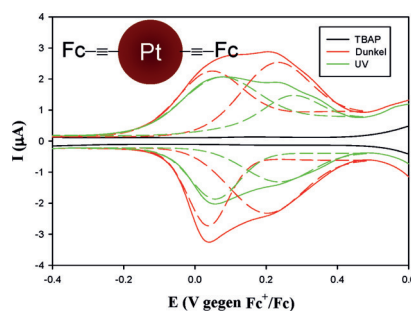
### Elektrochemie

E. Bertheussen, A. Verdaguer-Casadevall, D. Ravasio, J. H. Montoya, D. B. Trimarco, C. Roy, S. Meier, J. Wendland, J. K. Nørskov, I. E. L. Stephens,\* I. Chorkendorff\* **1472 – 1476**

Acetaldehyde as an Intermediate in the Electroreduction of Carbon Monoxide to Ethanol on Oxide-Derived Copper



**UV-Bestrahlung** verstärkt den Intervallenz-Ladungstransfer zwischen Ferrocen-einheiten auf der Oberfläche eines subnanometergroßen Pt-Clusters. TBAP = Tetra-*n*-butylammoniumperchlorat.



### Platin-Nanopartikel

P. Hu, L. Chen, C. P. Deming, X. Kang, S. Chen\* **1477 – 1481**

Nanoparticle-Mediated Intervalence Charge Transfer: Core-Size Effects

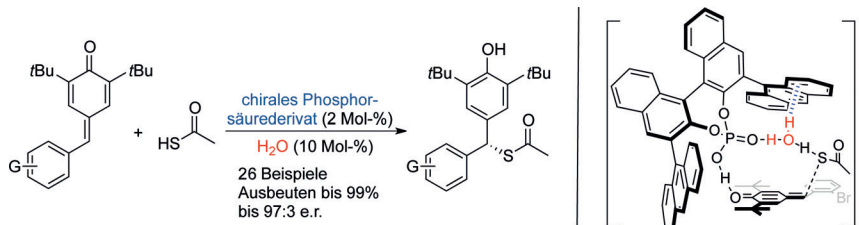


## Organokatalyse

N. Dong, Z.-P. Zhang, X.-S. Xue, X. Li,\*  
J.-P. Cheng 1482 – 1486



Phosphoric Acid Catalyzed Asymmetric  
1,6-Conjugate Addition of Thioacetic Acid to  
*para*-Quinone Methides



In Gegenwart von Wasser meistert die  
Titelreaktion die Herausforderung einer  
stereochemischen Fernsteuerung an *para*-  
Chinonmethid-Substraten. Theoretische  
Studien belegen die entscheidende  
Bedeutung eines Protonentransfers über

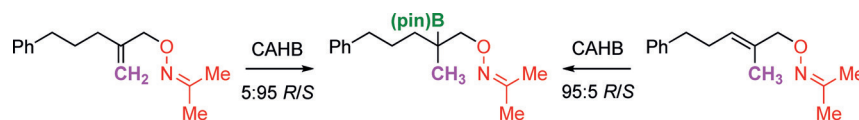
eine Wasserbrücke und einer beispiellosen  
O-H... $\pi$ -Wechselwirkung zwischen  
Wasser und der aromatischen Einheit  
eines chiralen Phosphorsäurederivats im  
Übergangszustand.

## Asymmetrische Katalyse

V. M. Shoba, N. C. Thacker, A. J. Bochat,  
J. M. Takacs\* 1487 – 1491



Synthesis of Chiral Tertiary Boronic Esters  
by Oxime-Directed Catalytic Asymmetric  
Hydroboration



**Richtungsweisend:** Methyliden- und tri-  
substituierte Alkene wurden durch Oxim-  
dirigierte katalytische asymmetrische  
Hydroborierung (CAHB) mit einem ein-  
fachen Rhodiumkatalysator in chirale ter-  
tiäre Boronsäureester umgewandelt (bis

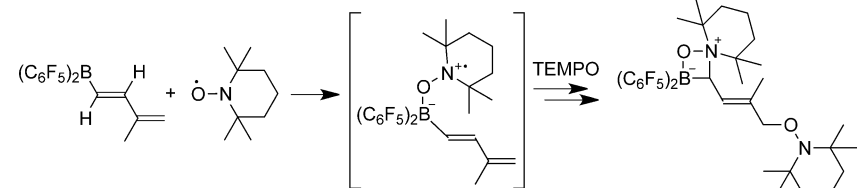
87% Ausbeute und 96:4 e.r.). Folgereak-  
tionen ermöglichten den Aufbau eines  
quartären Stereozentrums sowie die Bil-  
dung von chiralen Diolen, O-substituierten  
Hydroxylaminen und Isoxazolinen.

## Nitroxidradikale

F. Türkyilmaz, G. Kehr, J. Li, C. G. Daniliuc,  
M. Tesch, A. Studer,\*  
G. Erker\* 1492 – 1495



Selective N,O-Addition of the TEMPO  
Radical to Conjugated Boryldienes



**B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-substituierte Diene** reagierten  
mit zwei Moläquivalenten Tetramethyl-  
piperidin-1-oxyl (TEMPO) zu N,O-Addi-  
tionsprodukten mit viergliedrigem  
B,O,N,C-Heterocyclus (siehe Beispiel). Es

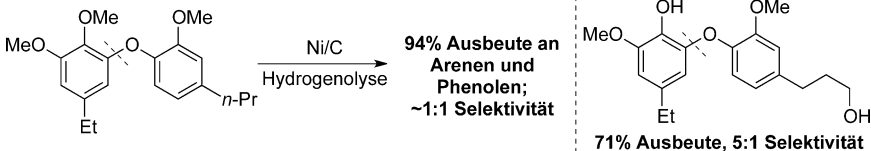
wird angenommen, dass die Reaktion die  
Addition von TEMPO an das Boratom zur  
Bildung eines N-zentrierten Radikals be-  
inhaltet, das dann eine schnelle C-N-  
Bindungsbildung eingeht.

## C-O-Bindungsspaltung

F. Gao, J. D. Webb,  
J. F. Hartwig\* 1496 – 1500



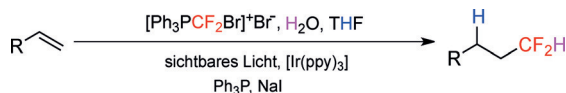
Chemo- and Regioselective  
Hydrogenolysis of Diaryl Ether C–O  
Bonds by a Robust Heterogeneous Ni/C  
Catalyst: Applications to the Cleavage of  
Complex Lignin-Related Fragments



**Robust:** Ein Heterogenkatalysator be-  
stehend aus Nickelpartikeln auf Aktiv-  
kohle vermittelt die effiziente chemo- und  
regioselective Hydrogenolyse von C-O-  
Bindungen in Di-*ortho*-substituierten Di-  
arylethern zu Arenen und Phenolen ohne

Hydrierung (siehe Schema). Die hohe  
thermische Stabilität der eingebetteten  
Metallpartikel ermöglicht es, dass hoch  
substituierte Diarylether – ähnlich wie sie  
in Lignin vorliegen – gespalten werden  
können.





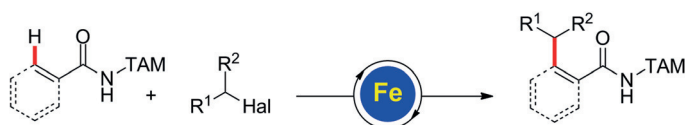
**Eine Photoredoxkatalyse** mit sichtbarem Licht und H<sub>2</sub>O und THF als Wasserstoffquelle koppelt Alkene mit einem Bromdifluormethylphosphoniumbromid in mäßigen bis sehr guten Ausbeuten zu

hydrodifluormethylierten Alkanen. Das in situ erzeugte Difluormethylphosphonium-Salz und ein CF<sub>2</sub>H-Radikal sind an der Umsetzung beteiligt. ppy = 2-Phenylpyridin.

### Photochemie

Q.-Y. Lin, X.-H. Xu, K. Zhang,  
F.-L. Qing\* 1501 – 1505

Visible-Light-Induced Hydrodifluoromethylation of Alkenes with a Bromodifluoromethylphosphonium Bromide



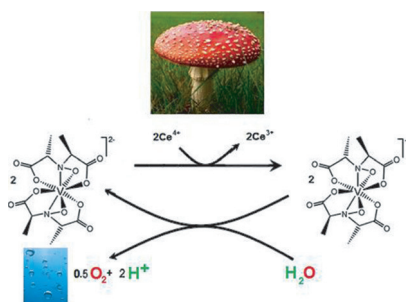
**Einer für alles:** Eine einheitliche Strategie für Eisen-katalysierte C-H-Allylierungen und -Alkylierungen wurde unter Verwendung einer dirigierenden Triazolgruppe entwickelt, die unter außerordentlich milden Bedingungen abgespalten werden

konnte. Der preiswerte Katalysator fördert die regioselektive Funktionalisierung von Arenen, Heteroarenen und Alkenen mit einer Bandbreite von primären und sekundären Allyl- und Alkylgruppen.

### Eisen-Katalyse

G. Cera, T. Haven,  
L. Ackermann\* 1506 – 1510

Expedient Iron-Catalyzed C–H Allylation/Alkylation by Triazole Assistance with Ample Scope

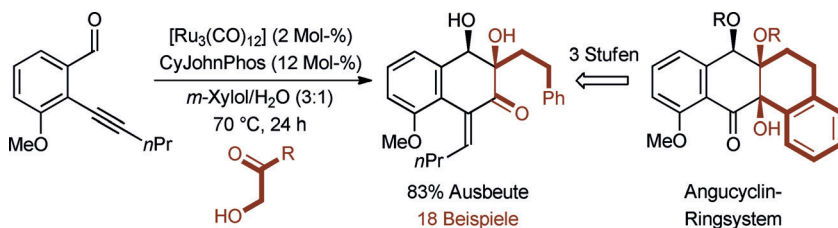


**Es bleibt im Dunkeln:** Amavadin und verwandte einkernige Vanadiumkomplexe vermitteln die Wasseroxidation über einen nicht-photochemischen Mechanismus mit Metall-Ligand-Kooperation.

### Übergangsmetallkatalyse

M. Domarus, M. L. Kuznetsov, J. Marçalo,  
A. J. L. Pombeiro,\*  
J. A. L. da Silva\* 1511 – 1514

Amavadin and Homologues as Mediators of Water Oxidation



**Ein Ring nach dem anderen:** Ruthenium(0)-Komplexe von CyJohnPhos oder RuPhos katalysieren die stufenweise C-C-Kupplung von Alkin-Aldehyden mit  $\alpha$ -Ketolen, die einzelne Diastereomere der

[4+2]-Cycloaddukte liefert. Die Methode eignet sich für den konvergenten Aufbau von Typ-II-Polyketid-Ringsystemen der Angucyclin-Klasse.

### Cycloadditionen

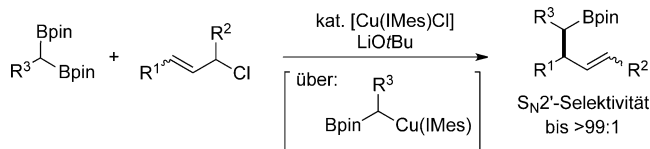
A. Saxena, F. Perez,  
M. J. Krische\* 1515 – 1519

Ruthenium(0)-Catalyzed [4+2] Cycloaddition of Acetylenic Aldehydes with  $\alpha$ -Ketols: Convergent Construction of Angucyclin Ring Systems



## Allylverbindungen

J. Kim, S. Park, J. Park,  
S. H. Cho\* — 1520 – 1523



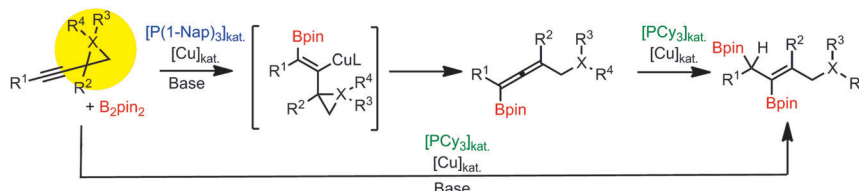
Synthesis of Branched Alkylboronates by Copper-Catalyzed Allylic Substitution Reactions of Allylic Chlorides with 1,1-Diborylalkanes

**Leicht erhältliche** 1,1-Diborylalkane dienen als Alkylquelle in der Titelreaktion. Die Methode zeichnet sich durch ein breites Substratspektrum und eine hohe

Regioselektivität für das  $S_N2'$ -Produkt aus. IMes = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden, pin = Pinakolato.

## Homogene Katalyse

J. Zhao, K. J. Szabó\* — 1524 – 1528



Catalytic Borylative Opening of Propargyl Cyclopropane, Epoxide, Aziridine, and Oxetane Substrates: Ligand Controlled Synthesis of Alkenyl Boronates and Alkenyl Diboronates

**Zum Brechen gespannt:** Eine kupferkatalysierte Reaktion zur stereo- und regioselektiven Synthese von Alkenyldiboronaten und Allenylboronaten wird vorgestellt, in der Propargyl-derivate mit gespannten

Drei- oder Vierringen als Substrate und  $B_2pin_2$  als Boronatquelle dienen. Je nach eingesetztem Phosphanligand werden selektiv die Alkenyldiboronate oder die Allenylboronate gebildet.

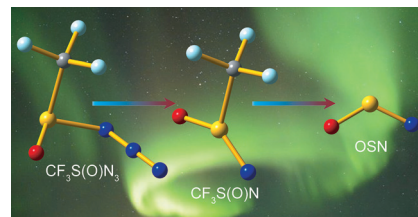
## IR-Spektroskopie

Z. Wu, D. Q. Li, H. M. Li, B. F. Zhu,  
H. L. Sun, J. S. Francisco,  
X. Q. Zeng\* — 1529 – 1532



Gas-Phase Generation and Decomposition of a Sulfinylnitrene into the Iminyl Radical OSN

**Das dreiatomige Molekül OSN** wurde durch stufenweisen Abbau von gasförmigem  $CF_3S(O)N_3$  über das Sulfinylnitren  $CF_3S(O)N$  erzeugt. IR-Spektroskopie und Dichtefunktionalrechnungen identifizieren und charakterisieren die in einer Matrix isolierten Zersetzungsprodukte und beleuchten den Reaktionsmechanismus.

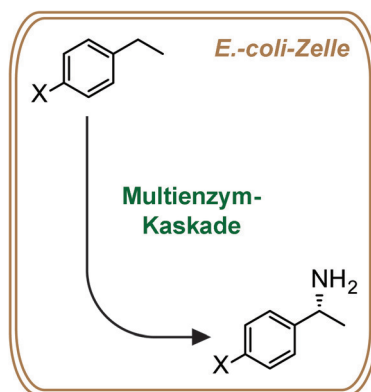


## Biokatalyse

P. Both, H. Busch, P. P. Kelly, F. G. Mutti,  
N. J. Turner, S. L. Flitsch\* — 1533 – 1536



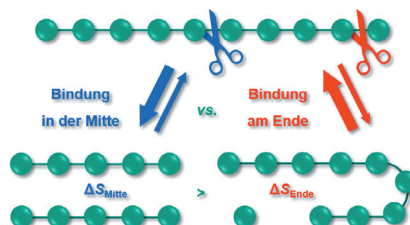
Ganzzellen-Biokatalysator für stereoselektive C-H-Aminierungen



**Enantiomerenreine**, chirale Amine sind unentbehrliche Bausteine in bioaktiven Pharmazeutika, und ihre Synthese aus einfachen Startmaterialien ist daher von großem Interesse. Eine Strategie ist die stereoselektive Synthese chiraler Amine durch C-H-Aminierung. Eine Multienzym-Kaskade, generiert in einer einzelnen bakteriellen Ganzzelle, ermöglicht es, stereoselektive Aminierungen in Benzylposition mit 97.5 % ee zu katalysieren.

## Innentitelbild

**Mitte oder Ende?** Es wird gezeigt, dass ein Bindungsbruch in der Mitte eines Moleküls entropisch wesentlich bevorzugter abläuft als an seinem Ende. Experimentelle und theoretische Ansätze wurden genutzt, um die Selektivität des Bindungsbruchs oder der Dissoziation von kovalenten wie supramolekularen Addukten zu bestimmen. Die weitreichenden Auswirkungen auf andere Bereiche der Chemie werden diskutiert.



### Polymerkettenspaltung

K. Pahnke, J. Brandt, G. Gryn'ova,  
C. Y. Lin, O. Altintas, F. G. Schmidt,  
A. Lederer,\* M. L. Coote,\*  
C. Barner-Kowollik\* — 1537 – 1541

Entropisch bedingte Selektivität der Kettenspaltung oder: Wo Makromoleküle sich trennen



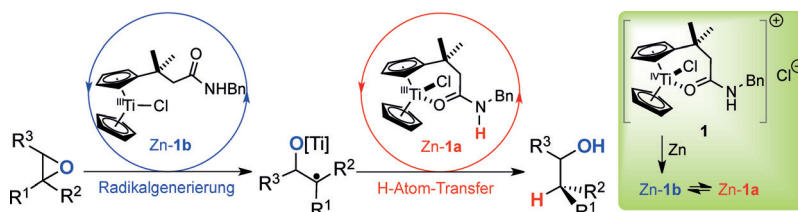
**Der nukleophile Eisen-Komplex**  $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  ( $\text{TBA}[\text{Fe}]$ ) katalysiert die selektive intramolekulare  $\text{C}(\text{sp}^2_{\text{aryl,vinyl}})\text{-H}$ -Aminierung von Arylaziden zu substituierten Carbazol- oder Indolderivaten in

guten bis exzellenten Ausbeuten. Kinetische Isotopeneffekte belegen die mechanistische Ähnlichkeit zu nichtkatalytischen thermischen oder auch zu Rhodium-katalysierten Protokollen.

### Heterocyclensynthese

I. T. Alt, B. Plietker\* — 1542 – 1545

Die Eisen-katalysierte intramolekulare  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ -Aminierung



**Zum Tango gehören immer zwei!** Die Verknüpfung zweier Katalysezyklen ermöglicht die Aktivierung von N-H-Amidbindungen für Radikalreduktionen. Dies gelingt entweder mit einem difunktionellen, Amid-substituierten Katalysator oder

durch kooperative Katalyse mit Amid-substituierten Titanocenen und Crabtree-Katalysator. Diese Ergebnisse ebnen den Weg für Peptide als Katalysatoren in der H-Atom-Transfer-Katalyse.

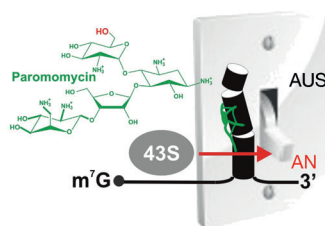
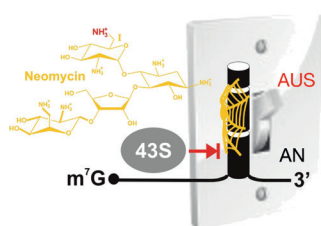
### Radikalische Katalyse

Y.-Q. Zhang, V. Jakoby, K. Stainer,  
A. Schmer, S. Klare, M. Bauer, S. Grimme,  
J. M. Cuerva, A. Gansäuer\* — 1546 – 1550

Amid-substituierte Titanocene für die H-Atom-Transfer-Katalyse



**Titelbild**



**Feinheiten:** Ein synthetischer Neomycin-RNA-Schalter bindet auch Paromomycin, das sich von Neomycin nur durch die Substitution einer Amino- durch eine Hydroxygruppe unterscheidet, wird von diesem Liganden aber nicht geschaltet, da

der Verlust einiger weniger wichtiger intermolekularer Wechselwirkungen an einer einzigen Position des Paromomycin-Komplexes zu globalen Änderungen in der Konformationsdynamik der RNA führt.

### RNA-Schalter

E. Duchardt-Ferner,  
S. R. Gottstein-Schmidtke, J. E. Weigand,  
O. Ohlenschläger, J.-P. Wurm,  
C. Hammann, B. Suess,  
J. Wöhnert\* — 1551 – 1554

Eine OH-Gruppe ändert alles: konformative Dynamik als Grundlage für die Ligandenspezifität des Neomycin-bindenden RNA-Schalters

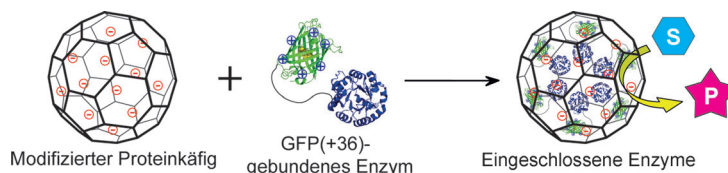


**Protein-Engineering**

Y. Azuma, R. Zschoche, M. Tinzl,  
D. Hilvert\* 1555 – 1558



Quantitative Beladung eines Proteinkäfigs  
mit aktiven Enzymen



**Gastproteine**, die mit einer super-positiv geladenen Variante des grün fluoreszierenden Proteins verbunden wurden,

können quantitativ von Lumazin-Synthase-Kapsiden eingeschlossen werden, deren Innenfläche negativ geladen ist.

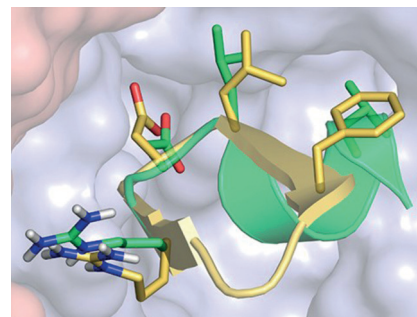
**Integrinliganden (1)**

O. V. Maltsev, U. K. Marelli, T. G. Kapp,  
F. S. Di Leva, S. Di Maro, M. Nieberler,  
U. Reuning, M. Schwaiger, E. Novellino,  
L. Marinelli, H. Kessler\* 1559 – 1563



Stabile Peptide statt „gestapelte Peptide“:  
hochaffine  $\alpha\beta6$ -selektive  
Integrinliganden

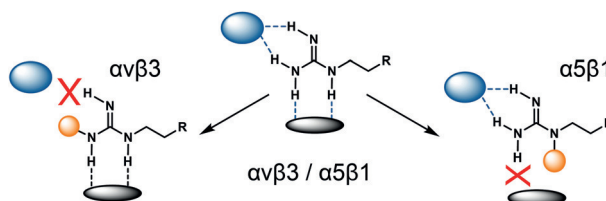
**Suche nach Bindung:** Das Integrin  $\alpha\beta6$  bindet mit hoher Selektivität an das die RGD-Sequenz enthaltende Peptid des Maul-und-Klauenseuche-Virus. Die lange, für die Bindung dieses Liganden wichtige Helix wurde systematisch zu einem enzymatisch stabilen cyclischen Peptid verkleinert, welches subnanomolare Bindungsaktivität für den  $\alpha\beta6$ -Rezeptor und eine bemerkenswerte Selektivität gegenüber anderen Integrinrezeptoren besitzt.

**Integrinliganden (2)**

T. G. Kapp, M. Fottner, O. V. Maltsev,  
H. Kessler\* 1564 – 1568



Kleine Ursache, große Wirkung:  
Modifikation der Guanidiniumgruppe im  
RGD-Motiv reguliert die  
Integrinsubtypselektivität



**Durch einfache Modifikationen** der Guanidiniumgruppe des Integrinliganden Cilgintide kann die Subtypspezifität in zwei unterschiedliche Richtungen beeinflusst werden. Die erhaltenen Verbindungen, die

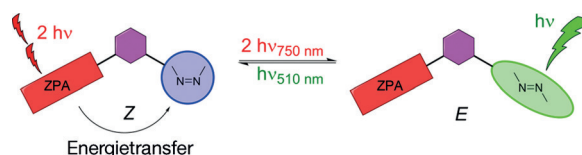
sich nur in der Position der Methylgruppe am Guanidiniumrest unterscheiden, zeigen ein exakt entgegengesetztes Selektivitätsprofil gegenüber  $\alpha\beta$ - und  $\alpha5$ -enthaltenden Subtypen.

**Photoschalter**

J. Moreno, M. Gerecke, L. Grubert,  
S. A. Kovalenko,\* S. Hecht\* 1569 – 1573



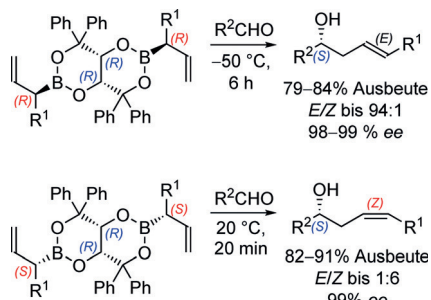
Sensibilisierte Zwei-NIR-Photonen- $Z \rightarrow E$ -  
Isomerisierung eines im sichtbaren  
Spektralbereich ansprechbaren und  
bistabilen Azobenzolderivats



**Eine Photoschaltung mit zwei NIR-Photonen** wurde durch die kovalente Bindung einer zwei-Photonen-absorbierenden Triarylaminantenne (ZPA) an ein thermisch stabiles Azobenzolderivat erreicht. Dieser

neue Photoschalter kann ausschließlich mit sichtbarem und NIR-Licht unter Verwendung von Ein- bzw. Zwei-Photonen-Anregung adressiert werden.



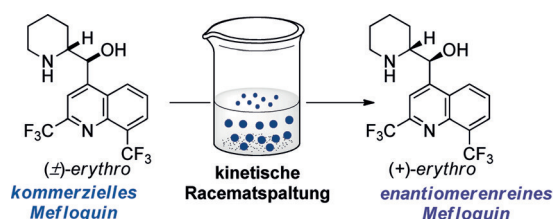


**Alle Isomere** von Homoallylalkoholen sind auf einfache Weise zugänglich. Die benötigten enantiomerenreinen Allylboronsäureester können in einer kurzen und praktischen Synthese in nur 3 Schritten hergestellt werden. Diborverbindungen zeigen dabei eine unerwartet hohe Reaktivität. Die beobachteten Selektivitäten und Reaktivitäten wurden mittels quantenmechanischer Rechnungen untersucht.

### Asymmetrische Synthese

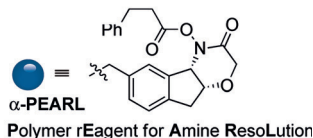
M. Brauns, F. Müller, D. Gülden, D. Böse, W. Frey, M. Breugst,\*  
J. Pietruszka\* ————— 1574–1578

Enantioselektive Katalysatoren zur Synthese von  $\alpha$ -substituierten Allylboronsäureestern – ein effizienter Zugang zu isomerenreinen Homoallylalkoholen



**Das neuartige ROMPGel-fixierte Reagens** PEARL ermöglicht die Herstellung von enantiomerenreinem (+)-*erythro*-Mefloquin, ausgehend von dessen Racemat, im Dekagramm-Maßstab. Die Synthese des Monomers benötigt keine chromatogra-

phische Säuberung, und die Polymerisation kann auf einer Skala von > 30 g sicher durchgeführt werden. PEARL ist leicht rückgewinnbar und konnte für die Racematspaltung einer Reihe von N-Heterocyclen eingesetzt werden.

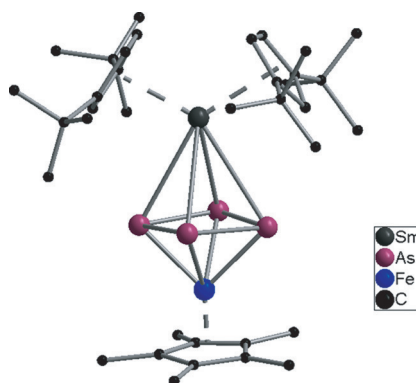


### Kinetische Racematspaltung

I. Kreituss, K.-Y. Chen, S. H. Eitel, J.-M. Adam, G. Wuitschik, A. Fettes, J. W. Bode\* ————— 1579–1582

Ein robustes und wiedergewinnbares Polymer für die Dekagramm-Racematspaltung von ( $\pm$ )-Mefloquin und anderen, chiralen N-Heterocyclen

**Sandwich mit Arsenbelag:** Es wird über die ersten Polyarsenide der Seltenerd-elemente berichtet,  $[(Cp^*_2Sm)(\mu, \eta^4:\eta^4-As_4)(Cp^*_2Fe)]$  (siehe Bild) und  $[(Cp^*_2Sm)_2As_7(Cp^*_2Fe)]$  ( $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$ ,  $Cp'' = \eta^5-1,3-tBu_2C_5H_3$ ). Das erstgenannte ist zudem der erste d/f-Tripeldeckersandwichkomplex mit einem planaren rein anorganischen Mitteldeck.



### Polyarsenide

N. Arleth, M. T. Gamer, R. Köppe, S. N. Konchenko, M. Fleischmann, M. Scheer, P. W. Roesky\* — 1583–1586

Molekulare Polyarsenide der Seltenerd-elemente

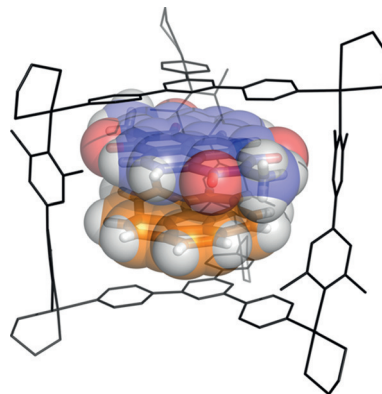
## Wirt-Gast-Systeme

B. M. Schmidt, T. Osuga, T. Sawada,  
M. Hoshino, M. Fujita\* — 1587–1590



Corannulen komprimiert in einem  
molekularen Käfig

**Molekularer Kompressor:** Ein selbstorga-  
nisierter molekularer Käfig komprimiert  
die schalenförmige Verbindung Corannu-  
len in seinem Inneren. Unsubstituiertes  
Corannulen wird nur zusammen mit  
Naphthalindiimid komplexiert, Bromcor-  
annulen hingegen unter Bildung eines  
Homodimers.



Hintergrundinformationen  
sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de)  
erhältlich (siehe Beitrag).



Diesen Artikel begleitet eines der Titel-  
bilder dieses Hefts (Front- und Rück-  
seite, 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.



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

## Angewandte Berichtigung

Synthesis of 3,4,5-Trisubstituted  
Isoxazoles from Morita–Baylis–Hillman  
Acetates by an  $\text{NaNO}_2/\text{I}_2$ -Mediated  
Domino Reaction

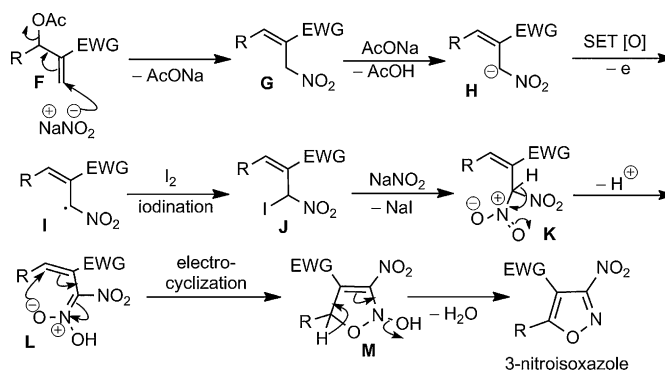
S. U. Dighe, S. Mukhopadhyay, S. Kolle,  
S. Kanojiya, S. Batra\* — 11076–11080

Angew. Chem. 2015, 127

DOI: 10.1002/ange.201504529

In dieser Zuschrift muss die Behauptung „analogous nucleophilic addition on the C–H bond  $\alpha$  to the nitro group is unprecedented“ (S. 11077, erster Absatz, Zeile 6–7) zurückgezogen werden, nachdem die Autoren durch einen aufmerksamen Leser auf zwei vorhergehende Veröffentlichungen<sup>[1,2]</sup> zur oxidativen Nitrierung von Nitroalkanen hingewiesen wurden.

In Anbetracht dieser Veröffentlichungen wird ein alternativer Mechanismus vorgeschlagen, der die Bildung der beobachteten Produkte auf logischere Weise zu erklären scheint (Schema 3). Diese Berichtigung ändert jedoch nichts an den Schlussfolgerungen des Manuskripts.



**Schema 3.** Plausible mechanism for the transformation of MBH acetates into 3,4,5-trisubstituted isoxazoles. SET = single-electron transfer.

[1] N. A. Petrova, M. B. Shcherbinin, A. G. Bazanov, I. V. Tselinskii, *Russian J. Org. Chem.* 2007, 43, 640–651.

[2] K. Baum, D. A. Lerdal, J. S. Horn, *J. Org. Chem.* 1978, 43, 203–209.