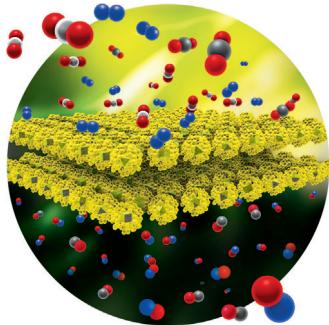


... mithilfe von Massenspektrometrie beruht auf dem Einsatz nanostrukturierter Substrate. In ihrer Zuschrift auf S. 4558 ff. offenbaren A. Vertes et al. mittels Laserdesorptionsionisation von einer Siliciumnanostangen-Anordnung (NAPA) die Metaboliten- und Lipidverteilungen in biologischen Geweben. Im Bild produziert die Wechselwirkung des Laserpulses mit einem auf der Nanostruktur aufliegenden Mausnieren-Gewebeschnitt die Ionen für die massenspektrometrische Bildgebung (MSI).

Totalsynthese

Die Einführung einer dirigierenden SPh-Gruppe am migratorischen Kohlenstoff des Vorstufenmoleküls war entscheidend in der ersten Totalsynthese der tetracyclischen Diterpene der Cyclopian-Klasse. Y.-Q. Tu et al. beschreiben die Umsetzung in der Zuschrift auf S. 4532 ff.



Kern-Schale-Nanopartikel

In ihrer Zuschrift auf S. 4618 ff. nutzen H. J. Zhang, R. Jin, S. Song et al. das Biomolekül L-Arginin, um hochqualitative Pd@CeO₂-Kern@-Schale-Nanopartikel mit einstellbarer Größe und Form des Pd-Kerns herzustellen.



Wirkstofftransport

In der Zuschrift auf S. 4658 ff. berichten J.-H. Choy et al. über einen anorganischen Nanovektor aus einem schichtförmigen Doppelhydroxid und einer mit Folsäure konjugierten Oberfläche, der SiRNA-basierte Antitumorwirkung zeigte.

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
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:

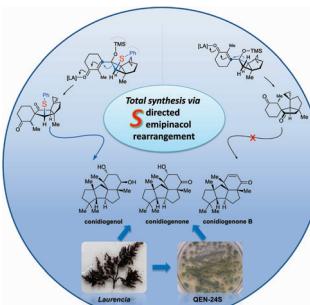
Marion Schulz
E-Mail: mschulz@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-550
Telefon: (+49) 62 01-606-565

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 Ihrem Smartphone oder Tablet

- 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 Erzeugung robuster Biokatalysatoren mit gewünschten Eigenschaften war früher eine Herausforderung. Heute sind Kenntnisse in Bioinformatik, Protein-Engineering, Hochdurchsatz-Screening, Molekularbiologie – neben Biokatalyse und Erfahrung in der organischen Synthese – die Schlüsselkompetenzen zum Auffinden, Entwickeln und Etablieren neuer Syntheserouten ...“
Lesen Sie mehr im Editorial von Uwe T. Bornscheuer.

Editorial

U. T. Bornscheuer* ————— 4446–4447

Biokatalyse: ein erfolgreicher Blick über den Tellerrand

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der *Angewandten*

4462–4465



„Mein Lieblingsautor ist Louis Paul Boon.
Der Nachteil meines Jobs ist, dass ich zu viel von zu Hause weg bin ...“
Dies und mehr von und über Geert-Jan Boons finden Sie auf Seite 4466.

Autoren-Profile

Geert-Jan Boons ————— 4466



C. Yu



J. G. Shapter



C. J. Jackson



M. G. Kanatzidis

Nachrichten

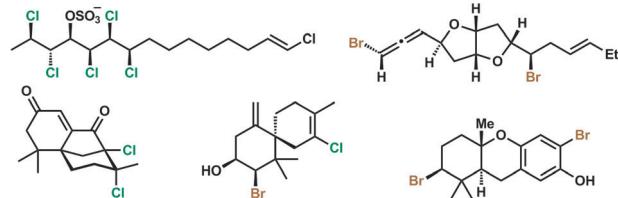
Preise des Royal Australian Chemical Institute:
C. Yu, J. G. Shapter und
C. J. Jackson ————— 4467

Wilhelm-Manchot-Forschungsprofessur:
M. G. Kanatzidis ————— 4467

Aufsätze**Synthesemethoden**

W.-j. Chung,*
C. D. Vanderwal* **4470–4510**

Stereoselektive Halogenierungen in der Naturstoffsynthese



Mit Tausenden von Naturstoffen mit halogenierten stereogenen Zentren wurde eine Fülle von Methoden für deren stereokontrollierte Einführung im Zusammenhang der Totalsynthese entwickelt.

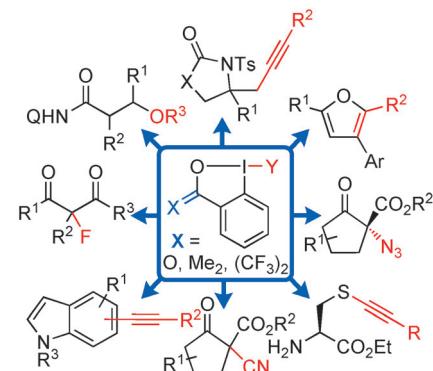
Dieser Aufsatz fasst die kreativen Ansätze zusammen, die von Synthesechemikern entwickelt wurden, um den Herausforderungen stereochemisch komplexer, halogenierter Naturstoffe gerecht zu werden.

Hypervalente Iodverbindungen

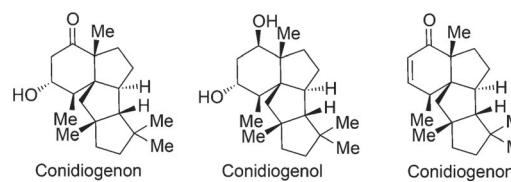
Y. Li, D. P. Hari, M. V. Vita,
J. Waser* **4512–4531**

Cyclische hypervalente Iodreagentien für Atomtransferreaktionen – jenseits der Trifluormethylierung

Dank ihrer außergewöhnlichen Reaktivität nehmen hypervalente Iodverbindungen als Reagenzien in der organischen Synthese eine Sonderstellung ein. Unter ihnen ragen cyclische Derivate wegen ihrer erhöhten Stabilität heraus. Während die Verwendung von Benziodoxol(on)en zur Trifluormethylierung weitgehend anerkannt ist, fanden kürzlich auch andere Transformationen große Beachtung. Dieser Aufsatz diskutiert die Fortschritte seit 2011. Q=8-Aminochinolin.

**Zuschriften****Naturstoffsynthese**

S.-H. Hou, Y.-Q. Tu,* S.-H. Wang,
C.-C. Xi, F.-M. Zhang,
S.-H. Wang, Y.-T. Li, L. Liu **4532–4536**



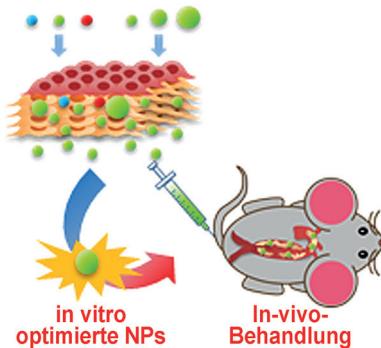
- gespanntes 6/5/5-tetracyclisches Grundgerüst
- 6–8 konsekutive Stereozentren
- 4 quartäre Zentren

Total Syntheses of the Tetracyclic Cyclopiane Diterpenes Conidiogenone, Conidiogenol, and Conidiogenone B

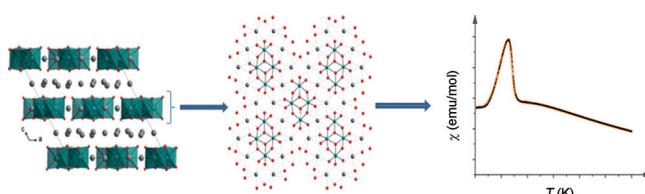
Die tetracyclischen Diterpene Conidiogenon, Conidiogenol und Conidiogenon B (siehe Schema) wurden durch eine effiziente Strategie mit einer intramolekularen [2+2]-Cyclisierung, einer Semipina-

kolumlagerung und einer intramolekularen Aldolcyclisierung als Schlüsselschritte hergestellt. Die Synthese führte zur Korrektur der absoluten Konfiguration von natürlichem Conidiogenon B.

Frontispiz

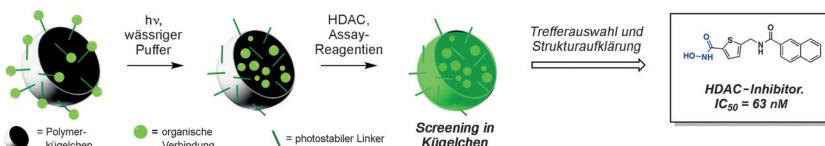


Alternative zu Tierversuchen: Dreidimensionale Modelle von menschlichen Arterien ermöglichen es, das In-vivo-Verhalten nanopartikulärer Wirkstofftransporter in vitro vorherzubestimmen. In-vivo-Experimente mit atherosklerotischen Mäusen bestätigen starke biologische Charakteristika und potenzielle Behandlungseffekte von in vitro optimierten Nanopartikeln (siehe Bild). Dieser Ansatz könnte Tierversuche ersetzen.



Magnetische Anziehung: Die Kristallstruktur von $\beta\text{-Ag}_3\text{RuO}_4$ basiert auf einer hexagonal dichten Packung von Sauerstoff und weist tetramere $[\text{Ru}_4\text{O}_{16}]^{12-}$ -Polyoxoanionen in einer trigonalen Umgebung auf. Die Ru_4 -Rauten sind durch Silber getrennt, dies hebt die Frus-

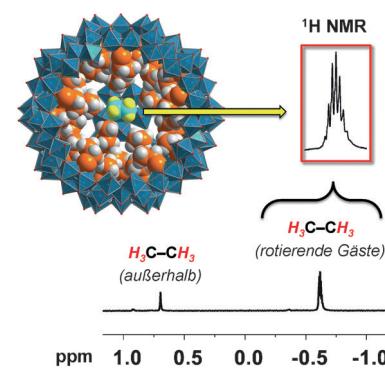
tration des antiferromagnetischen Austauschs auf, der bei trigonalen Gittern normalerweise beobachtet wird. Stattdessen dominieren starke interanionische antiferromagnetische Wechselwirkungen. Ag grau, Ru cyan, O rot.



Screening in Kügelchen: Ein Screeningformat mit jeweils einer Verbindung pro Polymerkügelchen wurde entwickelt. Eine kombinatorische Bibliothek aus 55 800

Hydroxamsäuren wurde synthetisiert und in dieser Weise durchmustert, um HDAC-Inhibitoren mit IC_{50} -Werten im nanomolekularen Bereich zu identifizieren.

In der porösen Metalloxid-Kapsel
 $\{[\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})]_{12}\} \cdot \{(\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4)_{30}(\text{L})_{29}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{41-}$ (L = Propionat) bilden die Ethylketten der endohedral koordinierten Liganden eine hydrophobe Schale, während die Methylgruppen einen hydrophoben Hohlraum im Kapselzentrum erzeugen. C₇- bis C₃-Alkane werden zwischen den Ethylketten eingelagert, wohingegen sich zwei oder drei schnell rotierende Ethanmoleküle im zentralen Hohlraum befinden.



Nanomaterialien

P. Chetprayoon, M. Matsusaki,
U. Yokoyama, T. Tejima, Y. Ishikawa,*
M. Akashi* **4537 – 4542**

Use of Three-Dimensional Arterial Models
To Predict the In Vivo Behavior of
Nanoparticles for Drug Delivery



Antiferromagnetische Materialien

B. E. Prasad, P. Kazin, A. C. Komarek,
C. Felser, M. Jansen* **4543 – 4547**

$\beta\text{-Ag}_3\text{RuO}_4$, a Ruthenate(V) Featuring Spin Tetramers on a Two-Dimensional Trigonal Lattice



Wirkstoffsuche

K. Qvortrup, T. E. Nielsen* **4548 – 4551**

In-Bead Screening of Hydroxamic Acids
for the Identification of HDAC Inhibitors



Poröse Kapseln

S. Kopilevich, H. Gottlieb,
K. Keinan-Adamsky, A. Müller,
I. A. Weinstock* **4552 – 4557**

The Uptake and Assembly of Alkanes
within a Porous Nanocapsule in Water:
New Information about Hydrophobic Confinement



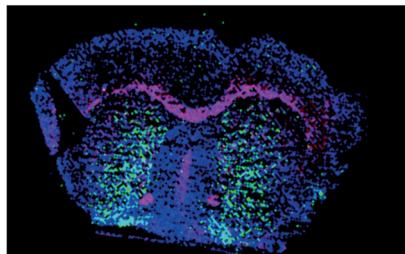
Massenspektrometrische Bildgebung

S. A. Stopka, C. Rong, A. R. Korte,
S. Yadavilli, J. Nazarian, T. T. Razunguzwa,
N. J. Morris, A. Vertes* — **4558–4562**



Molecular Imaging of Biological Samples on Nanophotonic Laser Desorption Ionization Platforms

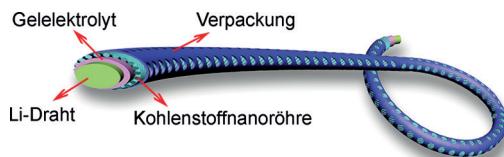
Masse ist klasse! Ein matrixfreies massenspektrometrisches Bildgebungsverfahren beruht auf der Laserdesorptionionisation auf einer einheitlichen Siliciumnanostab-Anordnung. In Gewebeschnitten aus Maushirn und Mausnieren konnte die Verteilung von über 80 molekularen Spezies mit einer Auflösung von $40\text{ }\mu\text{m}$ ermittelt werden.

**Titelbild****Elektronische Textilien**

Y. Zhang, L. Wang, Z. Guo, Y. Xu, Y. Wang,
H. Peng* — **4563–4567**



High-Performance Lithium–Air Battery with a Coaxial-Fiber Architecture



Biegsame Batterien: Eine flexible faserförmige Lithium-Luft-Batterie wurde aus einem Gelpolymerelektrolyten und einer Luftelektrode aus einer Kohlenstoffnanoröhrenschicht entwickelt. Die Batterie liefert eine hohe spezifische Kapazität

von $12\,470\text{ mAh g}^{-1}$ und konnte über 100 Zyklen betrieben werden. Die elektrochemischen Eigenschaften bleiben beim Biegen erhalten, und die Fasern können verwoben werden.

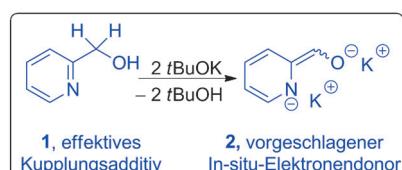
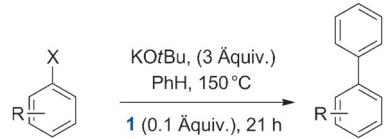
Reaktionsmechanismen

J. P. Barham, G. Coulthard, R. G. Kane,
N. Delgado, M. P. John,
J. A. Murphy* — **4568–4572**



Double Deprotonation of Pyridinols Generates Potent Organic Electron-Donor Initiators for Haloarene–Arene Coupling

Übergangsmetallfreie Kupplungen von Iodarenen mit Arenen werden durch Alkalimetallalkoxide in Gegenwart eines organischen Additivs vermittelt. Das von Verbindung **1** abgeleitete Dianion **2** löst die Reaktionen als Elektronendonator aus. Wege werden vorgeschlagen, wie elektronenarme Benzoylderivate zu diesem Zweck in Elektronendonoren umgewandelt werden können.

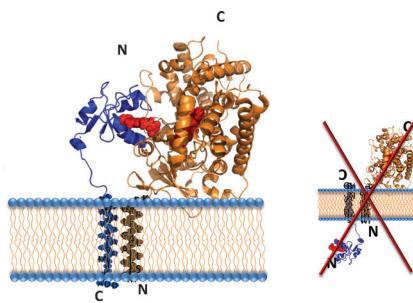
**Membranproteine**

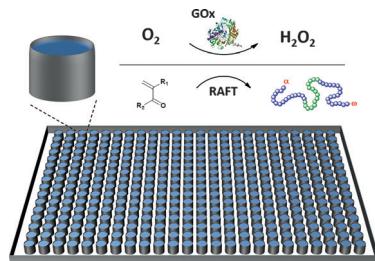
M. Zhang, R. Huang, R. Ackermann, S. Im,
L. Waskell, A. Schwendeman,
A. Ramamoorthy* — **4573–4575**



Reconstitution of the Cytb₅–CytP450 Complex in Nanodiscs for Structural Studies using NMR Spectroscopy

Auf der richtigen Seite: Der CytP450–Cytb₅-Komplex kann ohne Einsatz von denaturierenden Tensiden in einer Lipidmembran rekonstituiert werden, indem man Peptid-basierte Nanoscheiben einsetzt, die eine planare Lipiddoppelschicht bereitstellen. NMR-Experimente belegen die Wechselwirkungen zwischen den beiden Proteinen und die Bildung produktiver Komplexe mit der korrekten relativen Orientierung.





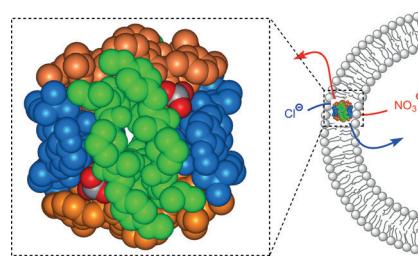
Mikro-RAFTing: Unter Einsatz von Glucose-Oxidase (GOx) zur effizienten Entfernung von Sauerstoff wurden auf hoch kontrollierte Weise Polymere in kleinen Volumina unter Umgebungsbedingungen auf 384-Loch-Platten hergestellt. Diese Methode ermöglicht die kombinatorische Synthese von Polymerbibliotheken für Screening-Anwendungen bei hohem Durchsatz. RAFT = reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragung.

Hochdurchsatz-Screening

R. Chapman, A. J. Gormley, M. H. Stenzel, M. M. Stevens* ————— 4576–4579

Combinatorial Low-Volume Synthesis of Well-Defined Polymers by Enzyme Degassing

Ein cyclisches Octapeptid nimmt eine V-förmige Konformation ein und erkennt dadurch selektiv Anionen wie Chlorid, Nitrat und Carbonat. Der Erkennungsprozess umfasst die Aggregation von sechs cyclischen Peptiduntereinheiten und vier Anionen zu einem supramolekularen Cluster, der den Transport der Anionen durch Membranen erleichtert.

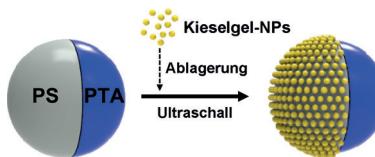


Anionenerkennung

N. Rodríguez-Vázquez, M. Amorín, I. Alfonso, J. R. Granja* ————— 4580–4584

Anion Recognition and Induced Self-Assembly of an α,γ -Cyclic Peptide To Form Spherical Clusters

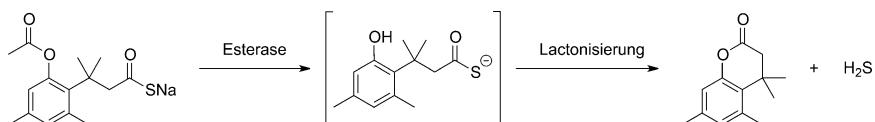
Kolloidale Anisotropien: Janus-Mikropartikel wurden durch geimpfte Polymerisation synthetisiert. Die selektive Ablagerung von Kieselgel-Nanopartikeln auf einer der Kugelseiten ermöglicht es den Janus-Partikeln, sich mit einem definierten Grad an Adhäsion an der Öl-Wasser-Grenzfläche anzurichten und strukturell stabile Pickering-Emulsionen zu bilden.



Kolloidale Grenzflächen

J. W. Kim, J. Cho, J. Cho, B. J. Park,* Y. J. Kim, K. H. Choi, J. W. Kim* ————— 4585–4589

Synthesis of Monodisperse Bi-Compartmentalized Amphiphilic Janus Microparticles for Tailored Assembly at the Oil–Water Interface



H₂S-Depot: Neuartige Prodrugs wurden entwickelt, die Schwefelwasserstoff durch Esterase-vermittelte Spaltung einer Estergruppe und anschließende Lactonisierung freisetzen (siehe Beispiel). Durch Modifizierung der Estergruppe und damit der

Esterase-Reaktivität kann die Geschwindigkeit der H₂S-Freisetzung justiert werden. Die entzündungshemmende Wirkung eines der Prodrugs wurde anhand der Inhibition der TNF- α -Produktion in RAW264.7-Zellen untersucht.

H₂S-Freisetzung

Y. Zheng, B. Yu, K. Ji, Z. Pan, V. Chittavong, B. Wang* ————— 4590–4594

Esterase-Sensitive Prodrugs with Tunable Release Rates and Direct Generation of Hydrogen Sulfide



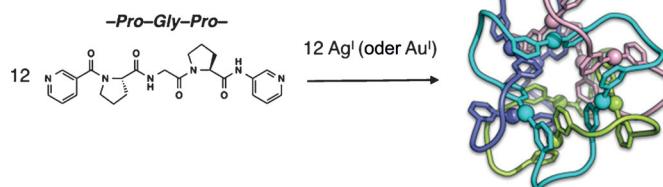


Makrocyclen

T. Sawada,* M. Yamagami, K. Ohara,
K. Yamaguchi, M. Fujita* — 4595–4598



Peptide [4]Catenane by Folding and Assembly



Peptid-Knoten: Bei der Komplexierung mit Silber(I) faltet sich der Tripeptidligand (Pro-Gly-Pro) in eine Ω -Schleife-Konformation und bildet ein diskretes Peptid-[4]Catenan mit 12 Kreuzungen. Jeder der

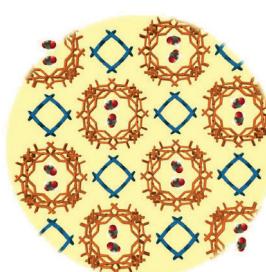
vier äquivalenten M_3L_3 -Makrocyclen eines [4]Catenans ist mit den übrigen drei Ringen symmetrisch zu einem Tetraeder verknüpft.

CO₂-Adsorption

R. S. Patil, D. Banerjee, C. Zhang,
P. K. Thallapally,
J. L. Atwood* — 4599–4602



Selective CO₂ Adsorption in a Supramolecular Organic Framework



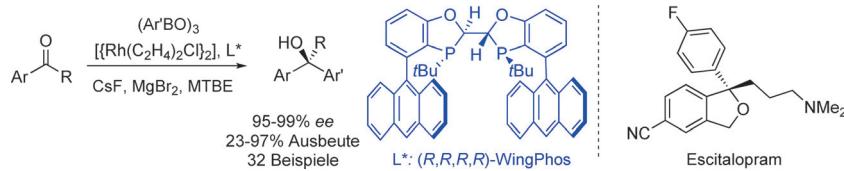
Zwei supramolekulare organische Gerüste (SOFs) auf der Basis von C-Pentylpyrogallol[4]aren (PgC₅) und Abstandshaltermolekülen wie 4,4'-Bipyridin wurden hergestellt. Optimale symmetrische intermolekulare Wasserstoffbrücken stabilisieren die ausgedehnten Netzwerke. Nach Evakuieren zeigt eines der Gerüste eine hohe Affinität für Kohlendioxid gegenüber anderen Gasen.

Asymmetrische Katalyse

L. Huang, J. Zhu, G. Jiao, Z. Wang, X. Yu,
W.-P. Deng,* W. Tang* — 4603–4607



Highly Enantioselective Rhodium-Catalyzed Addition of Arylboroxines to Simple Aryl Ketones: Efficient Synthesis of Escitalopram



Beflügelte Synthese: Die Titelreaktion wurde erstmals mit einem Rh/(R,R,R,R)-WingPhos-Katalysator realisiert und lieferte eine Serie von chiralen Diarylalkylcarbinolen mit exzellenten ee-Werten und

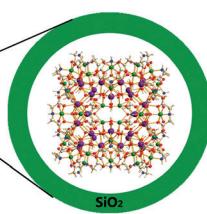
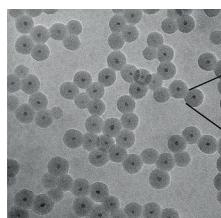
Ausbeuten. Die Methode wurde für eine kurze Synthese des Antidepressivums Escitalopram genutzt. MTBE = *tert*-Butylmethylether.

Magnetische Cluster

D.-P. Liu, X.-P. Lin, H. Zhang, X.-Y. Zheng,
G.-L. Zhuang,* X.-J. Kong,* L.-S. Long,*
L.-S. Zheng — 4608–4612

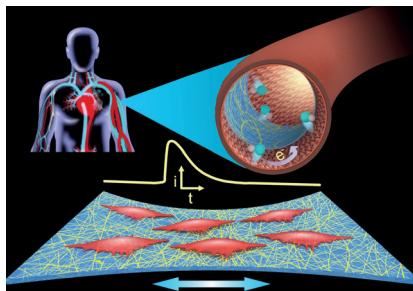


Magnetic Properties of a Single-Molecule Lanthanide–Transition-Metal Compound Containing 52 Gadolinium and 56 Nickel Atoms



Molekularer Magnet: Die Einzelmolekül-metallverbindung $[Gd_{52}Ni_{56}(IDA)_{48}(\text{OH})_{154}(\text{H}_2\text{O})_{38}]^{18+}$ ($\text{IDA}=\text{Iminodiacetat}$) wurde mithilfe einer einfachen Eintopf-mikroemulsionsmethode in einer Quarz-

nanokugel verkapselt (siehe Bild). Die große Lanthanoid–Übergangsmetall-Einzelmolekülverbindung zeigte sowohl experimentell als auch theoretisch magnetische Wechselwirkungen.



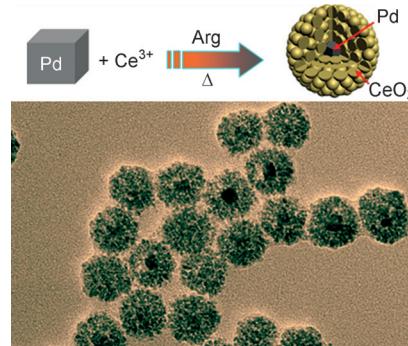
Biomedizinischer Sensor: Eine Strategie für die gezielte Synthese von Gold-Nano-röhren mit hohen Aspektverhältnissen wurde entwickelt. Die Nanoröhren wurden zur Herstellung eines streckfähigen elektrochemischen Sensors verwendet, der die Echtzeitüberwachung von mechanisch empfindlichen Zellen und Geweben ermöglicht.

Biosensoren

Y.-L. Liu, Z.-H. Jin, Y.-H. Liu, X.-B. Hu,
Y. Qin, J.-Q. Xu, C.-F. Fan,
W.-H. Huang* ————— 4613–4617

Stretchable Electrochemical Sensor for Real-Time Monitoring of Cells and Tissues

Strikt strukturiert: L-Arginin vermittelt die CeO_2 -Kristallbildung auf Pd-Nanopartikeln. Nach der anfänglichen Bildung von Cer-L-Arginin-Vorstufen auf der Pd-Oberfläche führt eine Wärmebehandlung zur Entstehung definierter Pd/ CeO_2 -Nanostrukturen (siehe Bild). Über die Synthesebedingungen können die Form und Größe, Nanostruktur und Schichtdicke der resultierenden Nanokugeln gezielt abgestimmt werden.

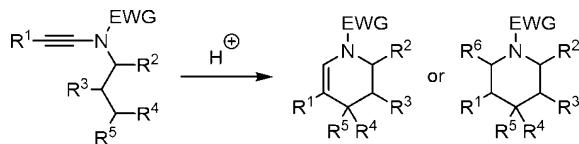


Kern-Schale-Nanopartikel

X. Wang, Y. Zhang, S. Song,* X. Yang,
Z. Wang, R. Jin,*
H. J. Zhang* ————— 4618–4622

L-Arginine-Triggered Self-Assembly of CeO_2 Nanosheaths on Palladium Nanoparticles in Water

Innen-Rücktitelbild



Leistungsfähige Elektrophile: Geeignet substituierte Keteniminiumionen, die durch Säurebehandlung der entsprechenden Inamide leicht zugänglich sind, können eine bemerkenswert effiziente [1,5]-Hybridverschiebung von nichtaktivierten C-H-Bindungen einleiten. Die anschließende kationische Cyclisierung zur Bildung hoch funktionalisierter Tetrahydropyridine und Piperidine ist binnen Minuten abgeschlossen.

erten C-H-Bindungen einleiten. Die anschließende kationische Cyclisierung zur Bildung hoch funktionalisierter Tetrahydropyridine und Piperidine ist binnen Minuten abgeschlossen.

Heterocyclensynthese

M. Lecomte, G. Evano* ————— 4623–4627

Harnessing the Electrophilicity of Keteniminium Ions: A Simple and Straightforward Entry to Tetrahydro-pyridines and Piperidines from Ynamides



Zwei Varianten einer intermolekularen Cycloaddition führen zu den Produkten der Titelreaktion. Diphenylsulfid-verbrückte oder 2-Phenylsulfanylbenzol-verbrückte Diine werden unter milden Bedingungen mit Monoalkinen hoch

enantioselektiv und in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten zu chiralen mehrfach substituierten Tribenzothiepinen umgesetzt. Auch ein chirales Tribenzoselenepin konnte erhalten werden.

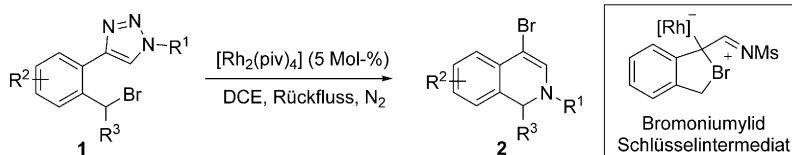
Heterocyclen

Y. Tahara, R. Matsubara, A. Mitake, T. Sato,
K. S. Kanyiva, T. Shibata* ————— 4628–4632

Catalytic and Enantioselective Synthesis of Chiral Multisubstituted Tribenzothiepins by Intermolecular Cycloadditions

Synthesemethoden

J. He, Y. Shi, W. Cheng, Z. Man, D. Yang,
C.-Y. Li* — **4633 – 4637**



Rhodium-Catalyzed Synthesis of 4-Bromo-1,2-dihydroisoquinolines: Access to Bromonium Ylides by the Intramolecular Reaction of a Benzyl Bromide and an α -Imino Carbene

Illustre Ylide: 4-Brom-1,2-dihydroisoquinoline wurden aus 4-(2-(Brommethyl)-phenyl)-1-sulfonyl-1,2,3-triazolen **1** über die Bildung von Bromoniumyliden aus α -Iminorhodiumcarben-Zwischenstufen und anschließende Umlagerung herge-

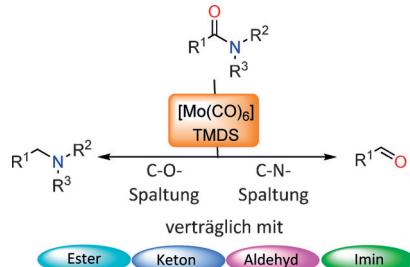
stellt (siehe Schema). Die vielseitigen Produkte nahmen als Zwischenstufen in verschiedenen Ein-Topf-Reaktionen teil und wurden in wertvolle polycyclische Systeme umgewandelt.

Reduktion

F. Tinnis,* A. Volkov, T. Slagbrand,
H. Adolfsson* — **4638 – 4642**

Chemosselective Reduction of Tertiary Amides under Thermal Control: Formation of either Aldehydes or Amines

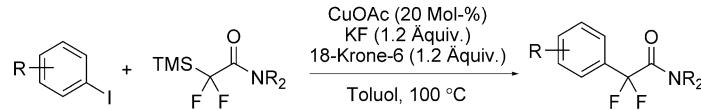
Sie haben die Wahl: $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ katalysiert die chemoselektive Reduktion tertiärer Amide in Gegenwart zahlreicher reduzierbarer Gruppen, darunter auch Imin- und Aldehydmotive. Die Reaktion lässt sich durch Variation der Temperatur einstellen, sodass das Amid entweder in ein Amin oder in einen Aldehyd als Hauptprodukt umgewandelt wird. TMDS = 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan.

**Kreuzkupplung**

S. I. Arlow, J. F. Hartwig* — **4643 – 4648**

Synthesis of Aryldifluoroamides by Copper-Catalyzed Cross-Coupling

(Hetero)Aryl- und Vinyliodide wurden unter Kupferkatalyse mit α -Silyldifluoramiden gekuppelt. Elektronenreiche, elektronenarme und sterisch gehinderte Aryliodide mit verschiedenen funktionel-



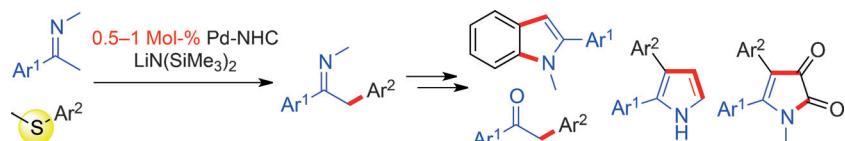
len Gruppen ergeben α,α -Difluor- α -arylamide in hohen Ausbeuten. Ausgehend von den Produkten sind diverse Difluoralkylarene zugänglich. TMS = Trimethylsilyl.

Palladium-Katalyse

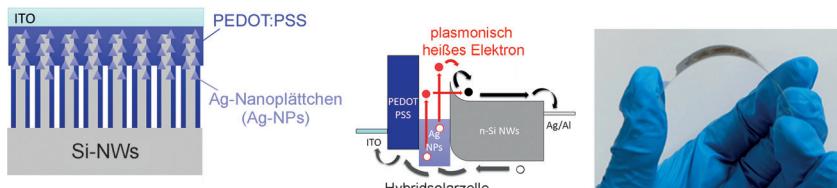
K. Gao, H. Yorimitsu,*
A. Osuka — **4649 – 4652**

α -Arylation of Ketimines with Aryl Sulfides at a Low Palladium Catalyst Loading

Arylsulfide vergiften Übergangsmetallkatalysatoren in der Regel, sie können aber als Arylektrophile in der katalytischen α -Arylierung von Ketiminen eingesetzt werden. Bereits 0.5 Mol-% eines Pd-NHC-

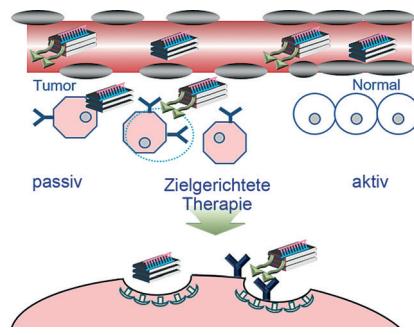


Komplexe können für eine effiziente Arylierung ausreichen. Die α -arylierten Ketimine wurden in verschiedene aromatische Stickstoffheterocyclen umgewandelt, darunter auch 2,3-Diarylpyrrole.

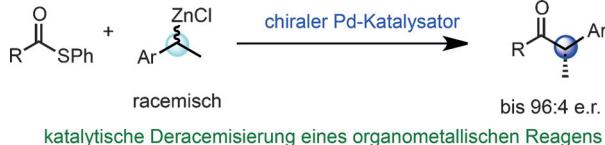


Flexibel bleiben: Die Quanteneffizienz elastischer Photovoltaikelemente im Nahinfrarot-Bereich wird durch kombinierte Anordnung von Si-Nanodrähten und plasmonischen Ag-Nanoplatzchen erhöht. Die Ag-Nanoplatzchen sammeln

NIR-Licht und wandeln es direkt in plasmonisch heiße Elektronen um, die in das Si injiziert werden, während die Si-Nanodraht-Anordnung das Licht einfängt. Die Folien können 50 Verbiegezyklen unterzogen werden. NW = Nanodraht.



Krebstherapie: Ein anorganischer Nanovektor aus einem schichtförmigen Doppelhydroxid (LDH) und einer mit Folsäure (FA) konjugierten Oberfläche zeigt SiRNA-basierte Antitumorwirkung in vivo durch receptorvermitteltes aktives Targeting (siehe Bild). Eine 1.2-fach höhere Akkumulation des Wirkstoffs im Tumorgewebe wurde erzielt, was in einer 3.0-fach höheren Suppression des Tumorenkels resultierte.



Schonprozess: Die erste enantio-konvergente Palladium-katalysierte Fukuyama-Kreuzkupplung von racemischen benzylischen Organozinkreagenten mit Thioestern wurde entwickelt. Die Reaktion liefert acyclische α,α -disubsti-

tuierte Ketone in guten Ausbeuten und hohen Enantioselektivitäten. Milde Reaktionsbedingungen verhindern die Racemisierung am potentiell labilen tertiären Stereozentrum.

Lichtsammelsysteme

D. Liu, D. Yang, Y. Gao, J. Ma, R. Long, C. Wang, Y. Xiong* ————— 4653–4657

Flexible Near-Infrared Photovoltaic Devices Based on Plasmonic Hot-Electron Injection into Silicon Nanowire Arrays

Wirkstofftransport

D.-H. Park, J. Cho, O.-J. Kwon, C.-O. Yun, J.-H. Choy* ————— 4658–4662

Biodegradable Inorganic Nanovector: Passive versus Active Tumor Targeting in siRNA Transportation

Rücktitelbild



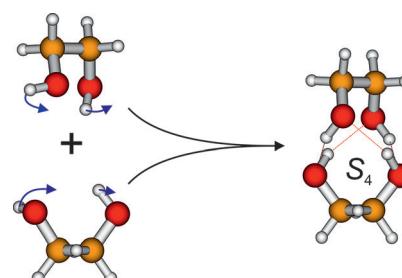
Kreuzkupplung

R. Oost, A. Misale, N. Maulide* ————— 4663–4666

Enantioconvergent Fukuyama Cross-Coupling of Racemic Benzyllic Organozinc Reagents



Einrasten und verriegeln: Durch Verdrehen der OH-Gruppen können ein Ethylenglykolmolekül und sein Spiegelbild über eine vierfache Wasserstoffbrückenkoordination ein außerordentlich stabiles Dimer bilden, das bisher weder theoretisch noch experimentell gefunden wurde.



Schwingungsspektroskopie

F. Kollipost, K. E. Otto, M. A. Suhm* ————— 4667–4671

A Symmetric Recognition Motif between Vicinal Diols: The Fourfold Grip in Ethylene Glycol Dimer





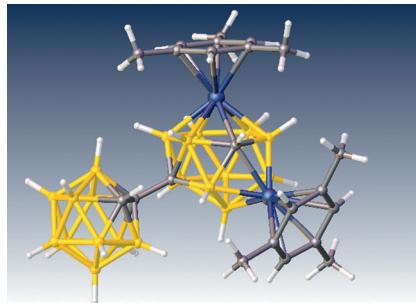
Bis(carborane)

W. Y. Man, D. Ellis, G. M. Rosair,
A. J. Welch* 4672–4675



Carborane Substituents Promote Direct Electrophilic Insertion over Reduction–Metalation Reactions

Nimm zwei: Zwei-Elektronen-Reduktion von 1,1'-Bis(*o*-carboran) mit $[\text{Ru}(\text{mes})]^{2+}$ und anschließende Metallierung ergeben eine 4,1,8-RuC₂B₁₀-Spezies. Eine weitere Zwei-Elektronen-Reduktion ermöglicht die Anlagerung eines zweiten Metallfragments durch direkte elektrophile Insertion unter Bildung einer 1,13,2,9-Ru₂C₂B₁₀-Spezies. Ein Mechanismus wird vorgeschlagen, um das fluxionale Verhalten der Produkte zu erklären.

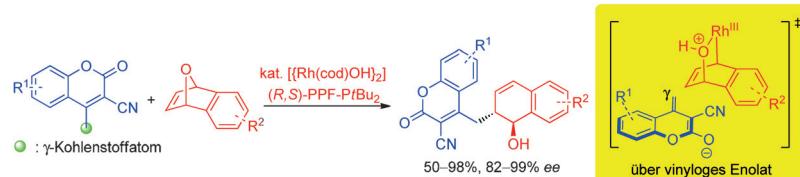


Heterocyclen

C. C. J. Loh, M. Schmid, B. Peters, X. Fang,
M. Lautens* 4676–4680



Exploiting Distal Reactivity of Coumarins:
A Rhodium-Catalyzed Vinylogous Asymmetric Ring-Opening Reaction



γ -Funktionalisierungen sind in Aldol-, Mannich- und Michael-Reaktionen wohlbekannt, ansonsten wird γ -Reaktivität aber selten beobachtet. Mithilfe der nun beschriebenen vinylogen Reaktivität unter Abbau von Ringspannung in der rho-

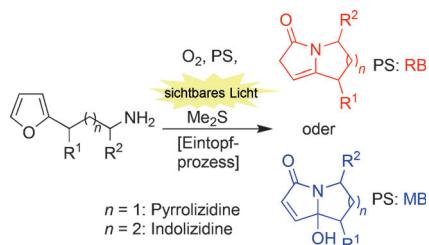
diumkatalysierten asymmetrischen Ringöffnung (ARO) von Oxabicyclen mit Cyancumarinen kann das privilegierte Cumarin-Motiv enantioselektiv am Hydronaphthalin-Gerüst eingeführt werden.

Synthesemethoden

D. Kalaitzakis, M. Triantafyllakis,
M. Sofiadis, D. Noutsias,
G. Vassilikogiannakis* 4681–4685



Photooxygenation of Furylalkylamines:
Easy Access to Pyrrolizidine and Indolizidine Scaffolds



Singulett-Sauerstoff formt ungeschützte primäre Furylalkylamine in die wichtigen Pyrrolizidin- und Indolizidin-Gerüste um, wobei das Ergebnis der Eintopfsequenzen über die Wahl des Sensibilisators variiert werden kann. Der allgemeine Nutzen dieses Ansatzes wird durch seine Anwendung in einfachen und schnellen Synthesen von fünf Naturstoffen illustriert. MB = Methylenblau, RB = Bengalrosa, PS = Photosensibilisator.



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.