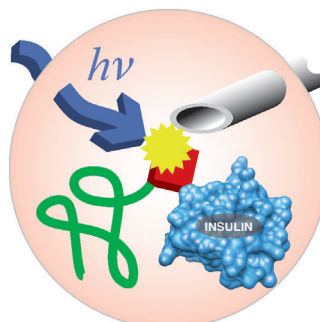


... können aus einfachen Pyrrolen durch Bestrahlung mit UV-Licht hergestellt werden. In der Zuschrift auf S. 1539 ff. zeigen K. I. Booker-Milburn et al., dass die Reaktion über eine zweistufige photochemische Sequenz verläuft, die aus einer [2+2]-Cycloaddition und einer Umlagerung besteht, und dass der Maßstab der Reaktion mithilfe eines maßgeschneiderten FEP-Durchflussreaktors vergrößert werden kann.

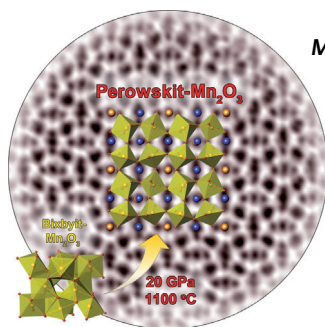
Insulin

Ein photospaltbares Verbindungsstück verknüpft Insulin mit einem unlöslichen Harz. In der Zuschrift auf S. 1444 ff. zeigen S. H. Friedman et al., dass Lichtpulse für die kontrollierte Freisetzung von Insulin genutzt werden können.



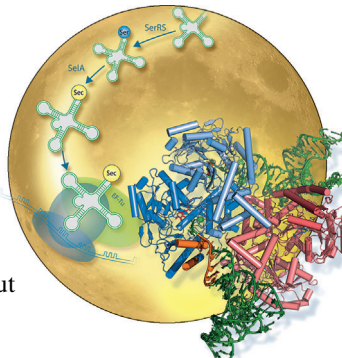
Manganoxide

In der Zuschrift auf S. 1534 ff. beschreiben S. V. Ovsyannikov et al. eine neue Perowskit-Struktur für Mn_2O_3 , die unter Hochtemperatur- und Hochdruckbedingungen erzeugt wurde. Die Struktur enthält Mn in drei Oxidationszuständen in einem verzerrten oktaedrischen Gerüst.



Protein-Engineering

In der Zuschrift auf S. 1481 ff. beschreiben D. Söll et al. eine synthetische tRNA, die vom *E. coli*-Ribosom akzeptiert wird. Diese Selenocystein-tRNA kann ortsspezifisch in Proteine eingebaut werden, um deren Funktion zu untersuchen.



So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-331
Telefon: (+49) 62 01-606-315

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner
E-Mail: chem-reprints@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-331
Telefon: (+49) 62 01-606-327

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke
E-Mail: rights-and-licences@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-332
Telefon: (+49) 62 01-606-280

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner
E-Mail: angewandte@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-331
Telefon: (+49) 62 01-606-315

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com
Telefax: (+49) 62 01-606-184
Telefon: 0800 1800536
(innerhalb Deutschlands)
+44(0) 1865476721
(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im
App Store

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

- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

1396 – 1398



„Meine Lieblingsmusik sind die Symphonien von Beethoven.
Wenn ich kein Wissenschaftler wäre, wäre ich Koch in einem Restaurant ...“
Dies und mehr von und über Hiroshi Shinokubo finden Sie auf Seite 1400.

Autoren-Profil

Hiroshi Shinokubo _____ 1400

Nachrichten

Preise des Chemical Institute of Canada und der Canadian Society for Chemistry _____ 1401 – 1402



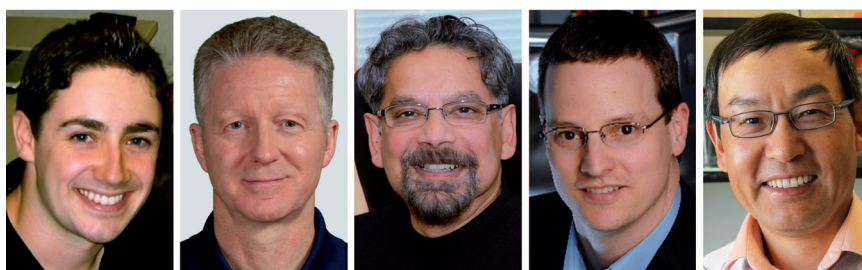
R. Andersen

F. van Veggel

T. Lowary

L. Barriault

J. Pawliszyn



P. T. Gunning

S. Loeb

B. M. Pinto

M. Stradiotto

Y. Li

Nachrufe



Ein Pionier der supramolekularen Photochemie und der Spinchemie – Nicholas J. Turro – ist im November 2012 verstorben. Seine Forschungsarbeiten reichten von der organischen Synthese über Kolloid- und Grenzflächenchemie, physikalische Chemie, Magnetresonanztheorie und Reaktionsmechanismen bis hin zur Materialchemie und biologischen Chemie.

Nicholas J. Turro (1938–2012)

V. Ramamurthy,* J. Mattay* 1403 – 1404

Bücher

Organic Chemistry Principles in Context

Mark M. Green

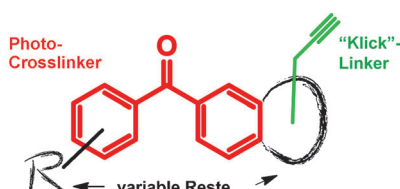
rezensiert von H. Hopf 1405

Highlights

Chemische Biologie

J. Oeljeklaus, F. Kaschani,
M. Kaiser* 1408 – 1410

„Vollständig funktionalisierte“
Verbindungsbibliotheken zur effizienteren
Targetidentifizierung nach
phänotypischen Screens



Vernetzt: Das Konzept des phänotypischen Screenings mit „vollständig funktionalisierten“ chemischen Sonden ist kürzlich erstmals vorgestellt worden. Dieser Ansatz ermöglicht es, die Effizienz und den Erfolg bei der Identifizierung von Targetproteinen nach einer Screening-Kampagne signifikant zu erhöhen.

Carbene

A. V. Gulevich,
V. Gevorgyan* 1411 – 1413

Rhodiumiminocarbene aus *N*-
Sulfonyltriazenen: vielseitig abstimmbare
Reaktivität



Ziel der Wanderung: Rh^{II}-Iminocarbene, die von *N*-Sulfonyl-1,2,3-triazolen abgeleitet wurden, konnten in verschiedenen, den Metallcarbenoiden inhärenten Transformationen eingesetzt werden. Das

Hauptaugenmerk liegt auf der Migration der Triazol-Substituenten zum Metall-Carbenzentrum, da sich hierüber die Reaktivität der Rh-Iminocarbene leicht abstimmen lässt.

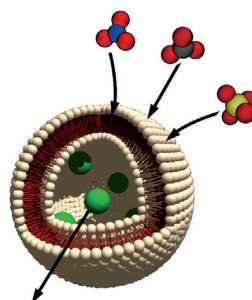
Kurzaufsätze

Anionentransport

N. Busschaert, P. A. Gale* 1414 – 1422

Niedermolekulare transmembranäre
Anionentransporter für biologische
Anwendungen

Hinein in die Zelle: Niedermolekulare transmembranäre Anionentransporter sind vielversprechende Spezies für zukünftige Anwendungen in der Kanalerersatztherapie zur Behandlung von Mukoviszidose und Krebs. Dieser Kurzaufsatz beleuchtet jüngste Fortschritte bei der Entwicklung solcher Wirkstoffe, mit besonderem Augenmerk auf ihrem Verhalten in biologischen Systemen.

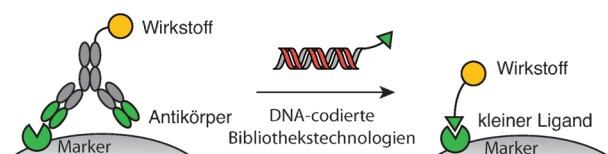


Aufsätze

Wirkstofftransport

N. Krall, J. Scheuermann,
D. Neri* 1424 – 1443

Entwicklung zielgerichteter
niedermolekularer zytotoxischer
Wirkstoffverbindungen mit DNA-
codierten chemischen Bibliotheken



Antikörper haben sich als vielversprechende Systeme für den Transport von Wirkstoffen in kranke Gewebe herausgestellt. In diesem Aufsatz wird analysiert, wie niedermolekulare organische Verbindungen für die Konstruktion von Wirk-

stoffkonjugaten mit verbesserten Eigenschaften verwendet werden können und wie DNA-codierte Bibliothekstechnologien helfen können, die dafür benötigten Liganden zu identifizieren (siehe Schema).

Zuschriften

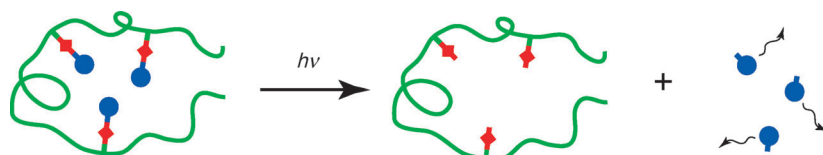
Protein-Transport

P. K. Jain, D. Karunakaran,
S. H. Friedman* 1444 – 1449

Construction of a Photoactivated Insulin Depot



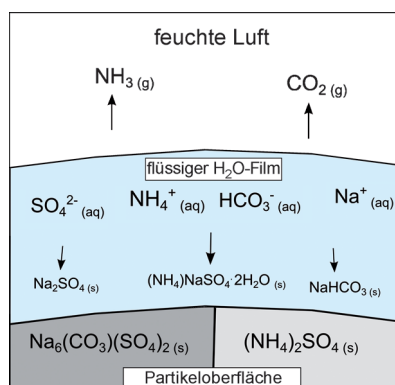
Frontispiz



Lichtgesteuert: Ein Material wurde entwickelt, das Insulin bei Bestrahlung mit Licht kontrolliert abgeben kann. Insulin (blau im Bild) wurde an ein unlösliches Harz (grün) über ein photospaltbares Verbindungsstück (rot) gebunden. Als

Antwort auf Lichtpulse von einer Leuchtdiode wird natives Insulin in einem Prozess erster Ordnung freigesetzt. Ein subkutaneres Reservoir aus diesem Material könnte die nichtinvasive Kontrolle des Blutzuckerspiegels ermöglichen.

Klimaforschung: Wenn verschiedene Salze in atmosphärischen Partikeln sich während eines Koagulationsprozesses verbinden und mit feuchter Luft in Kontakt kommen, können Reaktionen stattfinden, die die Zusammensetzung der Salze verändern (siehe Bild). Das hygroskopische Verhalten einiger Salze begünstigt die Bildung eines flüssigen Wasserfilms auf dem festen Material. Die Salze können sich partiell lösen, und die Ionen können miteinander reagieren.



Raman-Spektroskopie

P. Vargas Jentzsch, V. Ciobotă, P. Rösch,
J. Popp* 1450 – 1453

Reactions of Alkaline Minerals in the Atmosphere



Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte Fest-Symposium

GDCh
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Am Dienstag, den 12. März 2013

Henry-Ford-Bau / FU Berlin*

Eingeladene Redner:



Carolyn R.
Bertozzi



François
Diederich



Alois Fürstner



Roald Hoffmann
(Nobelpreis 1981)



Susumu
Kitagawa



Jean-Marie Lehn
(Nobelpreis 1987)



E.W. „Bert“
Meijer



Frank
Schirmacher
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert Schlögl



George M.
Whitesides



Ahmed Zewail
(Nobelpreis 1999)



 Jetzt
anmelden:

angewandte.org/symposium

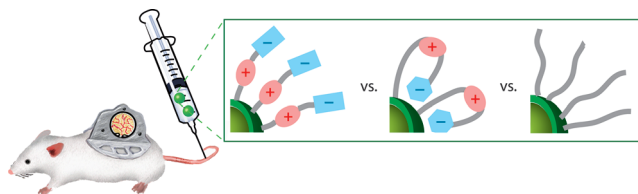
* Die Chemiedozententagung 2013
findet am 11. und 13. März 2013 an
gleicher Stelle statt.



WILEY-VCH



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



Genau arrangiert: Neue zwitterionische Quantenpunkte wurden synthetisiert und verwendet, um den Einfluss mikroskopischer Ladungsanordnungen auf das Verhalten von Nanopartikeln in vivo zu untersuchen. Experimente mit kultivierten

Zellen und lebenden Mäusen zeigten, dass die mikroskopische Anordnung von Oberflächenladungen unspezifische Bindung, Clearance und den In-vivo-Transport von Nanopartikeln beeinflusst.

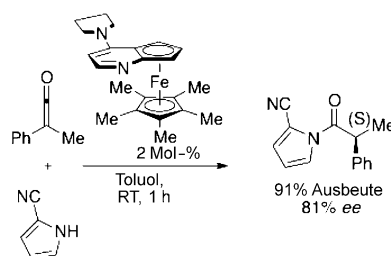
Zwitterionische Quantenpunkte

H.-S. Han, J. D. Martin, J. Lee,
D. K. Harris, D. Fukumura, R. K. Jain,
M. Bawendi* 1454 – 1459

Spatial Charge Configuration Regulates
Nanoparticle Transport and Binding
Behavior In Vivo



Unter Kontrolle: Die durch planar-chirales 4-(Pyrrolidino)pyridin katalysierte Titelreaktion wurde am Computer untersucht. Der Ruhezustand ist ein Komplex einer chiralen Brønsted-Säure, am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sich eine chirale Base. Der Katalysator steuert die Enantioselektivität durch eine Kombination aus stereoelektronischen Effekten und CH...O-Wechselwirkungen.



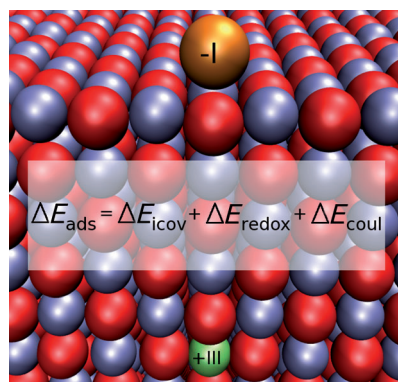
Computerchemie

O. Pattawong, T. J. L. Mustard,
R. C. Johnston,
P. H. Y. Cheong* 1460 – 1463

Mechanism and Stereocontrol:
Enantioselective Addition of Pyrrole to
Ketenes Using Planar-Chiral
Organocatalysts



Redox hat Potenzial! Für die Adsorptionsenergie von Gold auf hochvalentem dotiertem CaO wurden die ionisch-kovalenten, Redox- und Coulomb-Beiträge berechnet. Der größte Beitrag stammt überraschenderweise von Redoxprozessen zwischen der Dotierspezies und dem adsorbierten Au und nicht von der Coulomb-Wechselwirkung zwischen geladenen Spezies, wie vorher angenommen wurde.



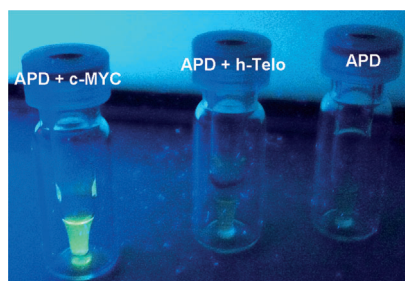
Gold-Redoxchemie

J. Andersin, J. Nevalaita, K. Honkala,*
H. Häkkinen 1464 – 1467

The Redox Chemistry of Gold with High-
Valence Doped Calcium Oxide



Leuchtend: Eine von einem G-Quartett inspirierte Fluoreszenzsonde (APD), die aus zwei acetylenverbrückten Purinen besteht, wurde synthetisiert. APD leuchtet in Gegenwart paralleler DNA- (z. B. c-MYC) oder RNA-G-Quadruplexe, während es keine Fluoreszenzverstärkung in Gegenwart von doppelsträngiger DNA, antiparallelen oder gemischten (z. B. h-Telo) G-Quadruplexen zeigt. APD wurde auch zur bevorzugten Anfärbung von G-Quadruplexen verwendet.



G-Quadruplexe

M. Nikan, M. Di Antonio, K. Abecassis,
K. McLuckie,
S. Balasubramanian* 1468 – 1471

An Acetylene-Bridged 6,8-Purine Dimer as
a Fluorescent Switch-On Probe for Parallel
G-Quadruplexes



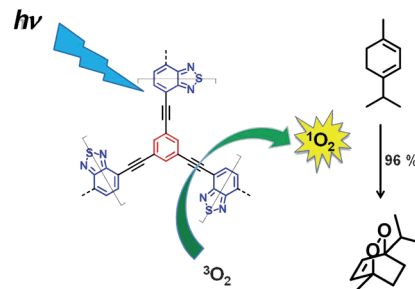
Mikroporöse Polymere

K. Zhang, D. Kopetzki, P. H. Seeberger,
M. Antonietti, F. Vilela* — **1472 – 1476**



Surface Area Control and Photocatalytic Activity of Conjugated Microporous Poly(benzothiadiazole) Networks

Konjugierte mikroporöse Polymere (CMPs) wurden mithilfe einer Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung in Gegenwart von Siliciumdioxid-Nanopartikeln als Template synthetisiert, wobei die spezifische Oberfläche kontrolliert werden konnte. Die CMPs sind heterogene Photosensibilisatoren für die Produktion von Singulett-Sauerstoff in einer kontinuierlichen Durchflusssynthese.



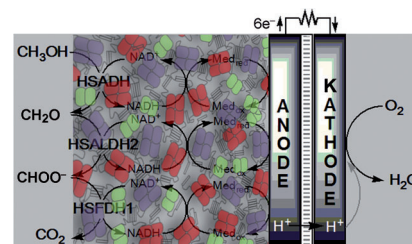
Protein-Engineering

Y. H. Kim, E. Campbell, J. Yu,
S. D. Minter, S. Banta* — **1477 – 1480**



Complete Oxidation of Methanol in Biobattery Devices Using a Hydrogel Created from Three Modified Dehydrogenases

Enzymkatalyse: Drei Dehydrogenasen wurden so hergestellt, dass sie sich zu einem Hydrogel organisieren, das ein synthetisches, metabolisches Netzwerk unterstützen kann. Das neue katalytische Biomaterial wurde zur Modifizierung der Anode in zwei enzymatischen Biobatterien verwendet, die Methanol vollständig zu CO₂ oxidieren (siehe Bild).



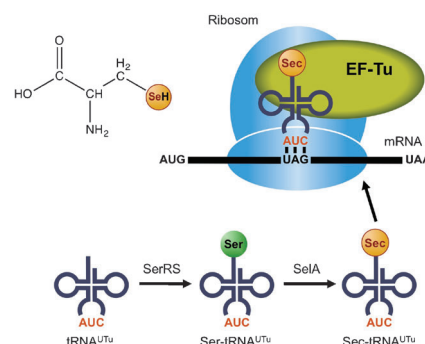
Protein-Engineering

C. Aldag, M. J. Bröcker, M. J. Hohn,
L. Prat, G. Hammond, A. Plummer,
D. Söll* — **1481 – 1485**



Rewiring Translation for Elongation Factor Tu-Dependent Selenocysteine Incorporation

Eine **synthetische tRNA** (tRNA^{UTu}) wurde als Substrat für drei *E. coli*-Proteine verwendet: Seryl-tRNA-Synthetase, die Ser-tRNA^{UTu} bildet, Selenocystein(Sec)-Synthase, die Sec-tRNA^{UTu} erzeugt, und EF-Tu für den Sec-tRNA^{UTu}-Transport zum Ribosom (siehe Schema). tRNA^{UTu} kann vom Ribosom verarbeitet werden, was die ortsspezifische Sec-Insertion in Proteine ermöglicht, darunter Formiat-Dehydrogenase H, Selenoglutarredoxin und Glutathion-Peroxidase.



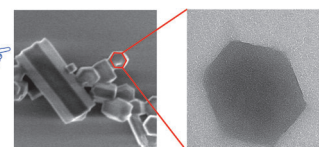
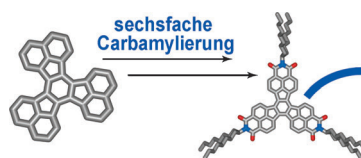
Rücktitelbild

Polycyclische Kohlenwasserstoffe

T. V. Pho, F. M. Toma, M. L. Chabiny,
F. Wudl* — **1486 – 1491**

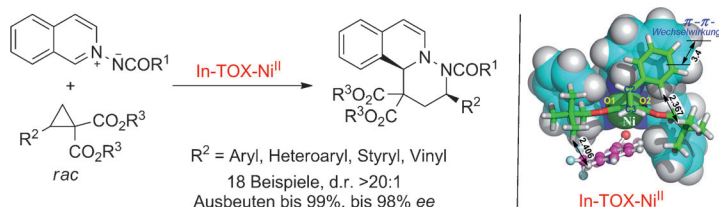


Self-Assembling Decacyclene Triimides Prepared through a Regioselective Hextuple Friedel-Crafts Carbamylation



Molekulare Elektronik: Über eine sechsfache Friedel-Crafts-Carbamylierung zur Synthese von elektroaktiven Decacyclen-triimiden wird berichtet (siehe Bild). Die Triimide ordnen sich je nach Modifikation

der Alkylsubstituenten zu verschiedenen Nanostrukturen an und sind vielversprechende n-Materialien für organische Halbleiterelemente.



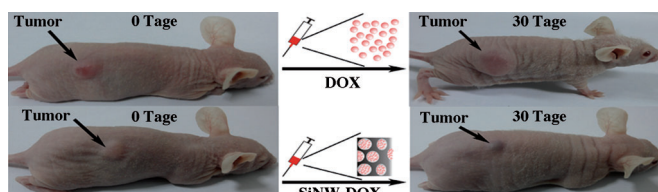
Reich an Armen: Der mit einem Seitenarm modifizierte In-TOX-Ni^{II}-Komplex wurde als hoch effizienter und stereoselektiver Katalysator der [3+3]-Cycloaddition von aromatischen Azomethin-Iminen an Cyclopropane identifiziert (siehe Bild).

Dichtefunktionalrechnungen und Kontrolllexperimente zeigen, dass der Seitenarm den stereochemischen Verlauf über π -Wechselwirkungen bestimmt.

Asymmetrische Katalyse

Y.-Y. Zhou, J. Li, L. Ling, S.-H. Liao, X.-L. Sun,* Y.-X. Li,* L.-J. Wang, Y. Tang* **1492 – 1496**

Highly Enantioselective [3+3] Cycloaddition of Aromatic Azomethine Imines with Cyclopropanes Directed by π - π Stacking Interactions



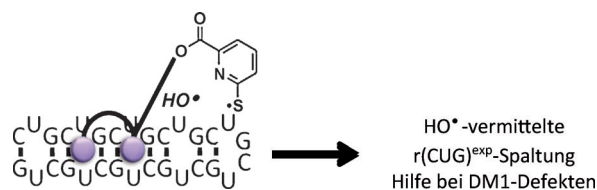
Ein praktisches Mittel gegen Krebs: Siliciumnanodrähte (SiNWs) wurden als Wirkstoff-Nanotransporter für einen Antikrebswirkstoff (DOX) mit hoher Ladekapazität verwendet.

In-vitro- und In-vivo-Experimente zeigen, dass die SiNW-basierten Nanoträger hochwirksam in der Krebstherapie sind (siehe Bild).

Wirkstofftransport

F. Peng, Y. Y. Su, X. P. Wei, Y. M. Lu, Y. F. Zhou, Y. L. Zhong, S. T. Lee,* Y. He* **1497 – 1501**

Silicon-Nanowire-Based Nanocarriers with Ultrahigh Drug-Loading Capacity for In Vitro and In Vivo Cancer Therapy



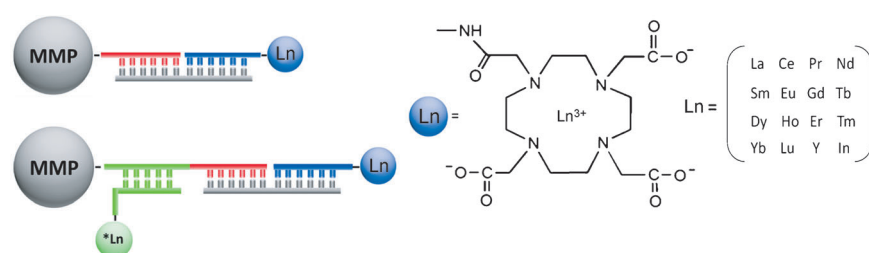
RNA im Visier: Bei einem Ansatz zur gezielten Spaltung von Ziel-RNA mithilfe niedermolekularer Substanzen in lebenden Zellen (siehe Schema) bewirkt ein difunktionelles kleines Molekül (blau), das eine spezifische Wiederholungs-

sequenz von drei Nucleotiden erkennt und auf Lichteinwirkung hin spaltet, den Abbau langer Wiederholungs-RNA-Sequenzen vom Myotone-Dystrophy-1-(DM1)-Typ.

RNA-Bindung

L. Guan, M. D. Disney* **1502 – 1505**

Small-Molecule-Mediated Cleavage of RNA in Living Cells



Multiplex-DNA-Assays

G. Han, S. Zhang, Z. Xing, X. Zhang* **1506 – 1511**

Absolute and Relative Quantification of Multiplex DNA Assays Based on an Elemental Labeling Strategy

Elemente und Quantifizierung: Ein Nucleinsäure-Assay, der auf einer Elementmarkierungsstrategie mit magnetischen Mikropartikeln (MMPs) beruht, ermöglicht die Quantifizierung mehrfacher DNA-Ziele. Seltenerdelemente,

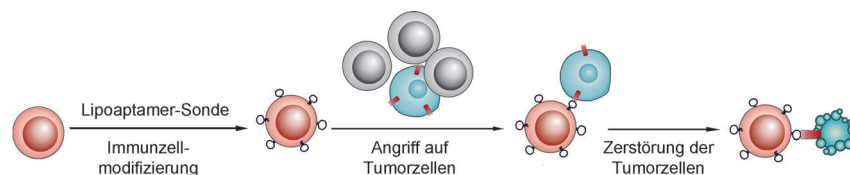
Indium und stabile Isotope konnten mit Oligonucleotiden, die als DNA-Sonden dienen, markiert werden. Die quantitative Analyse wurde dann mit den entworfenen Systemen (siehe Bild) und Massenspektrometrie durchgeführt.

Gezielter Angriff auf Zellen

X. Xiong, H. Liu, Z. Zhao, M. B. Altman,
D. Lopez-Colon, C. J. Yang,* L. J. Chang,
C. Liu, W. Tan* ————— 1512–1516



DNA Aptamer-Mediated Cell Targeting



Gelungene Modifizierung: Zelloberflächen können auf einfache Weise mit zielspezifischen Liganden wie DNA-Aptameren versehen werden, wobei die Auswirkungen auf die modifizierten Zellen

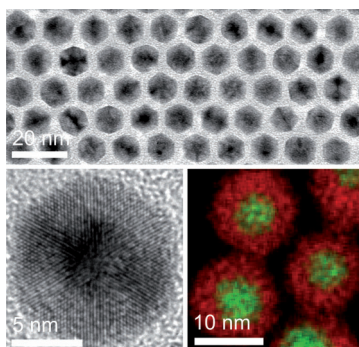
minimal gehalten werden. Nach Inkubation mit Lipoaptamer-Sonden erkennen Immunzellen (rot, siehe Schema) in einer Zellmischung Krebszellen (blau) und zerstören diese.

Nanopartikel

A. M. Henning, J. Watt, P. J. Miedziak,
S. Cheong, M. Santonastaso, M. Song,
Y. Takeda, A. I. Kirkland, S. H. Taylor,
R. D. Tilley* ————— 1517–1520



Gold–Palladium Core–Shell Nanocrystals with Size and Shape Control Optimized for Catalytic Performance



Größe, Form und Zusammensetzung sind Parameter beim Design möglichst leistungsfähiger Nanokatalysatoren. Die Schalendicke von Nanokristallen mit Kern-Schale-Strukturen lässt sich einstellen, was eine Kontrolle über die elektronische Struktur und ihre Eigenschaften in der Katalyse ermöglicht. Monodisperse ikosaedrische Au/Pd-Kern/Schale-Nanokristalle (siehe Bild) wurden synthetisiert und für die Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd optimiert.

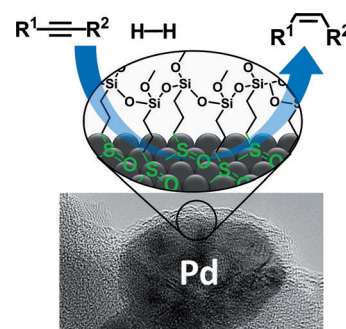
Heterogene Katalyse

T. Mitsudome, Y. Takahashi, S. Ichikawa,
T. Mizugaki, K. Jitsukawa,
K. Kaneda* ————— 1521–1525



Metal–Ligand Core–Shell Nanocomposite Catalysts for the Selective Semihydrogenation of Alkynes

Geschützte Katalyse: Neuartige Kern-Schale-Nanokatalysatoren bestehend aus einem aktiven Palladium-Nanopartikel als Kern und einer Schale aus Sulfoxid-Makroliganden wurden hergestellt. Die Schale schützt den Katalysator vor einer Koordination durch Alkene und ermöglicht die Blei-freie selektive Semihydrierung eines breiten Spektrums von Alkinen ohne jegliche Additive (siehe Schema).



Aminosäuren

A. N. Tkachenko, P. K. Mykhailiuk,
S. Afonin,* D. S. Radchenko,
V. S. Kubyshkin, A. S. Ulrich,*
I. V. Komarov* ————— 1526–1529

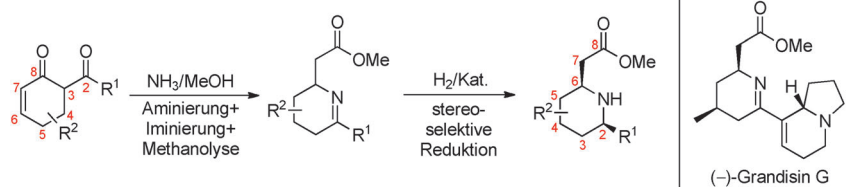


A ^{19}F NMR Label to Substitute Polar Amino Acids in Peptides: A CF_3 -Substituted Analogue of Serine and Threonine



Starr & polar: Das Cyclobutan-Gerüst wurde zum Aufbau einer starren CF_3 -substituierten Aminosäure (links im Bild) genutzt, die anstelle von Serin/Threonin in Peptide eingebaut werden kann. Diese Aminosäure imitiert die Geometrie,

Struktur und Funktion von Serin und Threonin, aber im Gegensatz zu diesen kann sie in Strukturuntersuchungen von membranaktiven Ser/Thr-enthaltenden Peptiden mit Festphasen- ^{19}F -NMR-Spektroskopie eingesetzt werden.



„Grandiose Route“: Ein Verfahren zur Überführung von 6-Acylcyclohexenonen in 2,6-disubstituierte 2,3,4,5-Tetrahydropyridine und, nach diastereoselektiver Reduktion, 2,6-*syn*-disubstituierte Piperidine wurde entwickelt. Die Synthese von

cis-2-Methoxycarbonylmethyl-6-pentylpiperidin und die erste Totalsynthese des Alkaloid (–)-Grandisin G aus *Elaeocarpus* belegen die Anwendungsbreite dieser Methode.

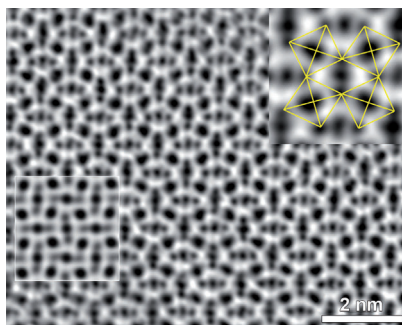
Naturstoffsynthese

J. D. Cuthbertson,
R. J. K. Taylor* _____ 1530 – 1533

A Telescoped Route to 2,6-Disubstituted 2,3,4,5-Tetrahydropyridines and 2,6-*syn*-Disubstituted Piperidines: Total Synthesis of (–)-Grandisine G



Korund-artiges ϵ -Mn₂O₃ und Perowskit-artiges ζ -Mn₂O₃, zwei neue Phasen von Mn₂O₃, wurden unter hohen Drücken bei hohen Temperaturen synthetisiert. Die Manganatome können vollständig die A- und B-Positionen der Perowskitstruktur besetzen. ζ -Mn₂O₃ (siehe Bild, A-Positionsordnung) enthält Mn in den drei Oxidationsstufen +II, +III und +IV.



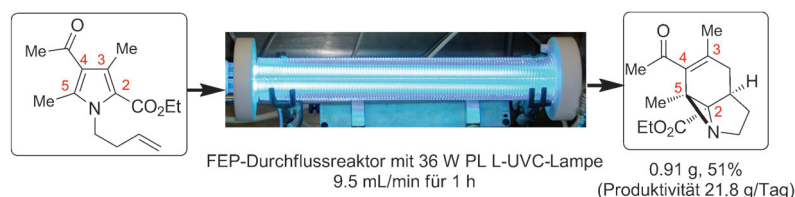
Hochdruck-Perowskite

S. V. Ovsyannikov,* A. M. Abakumov,
A. A. Tsirlin, W. Schnelle, R. Egoavil,
J. Verbeeck, G. Van Tendeloo,
K. V. Glazyrin, M. Hanfland,
L. Dubrovinsky _____ 1534 – 1538

Perovskite-like Mn₂O₃: A Path to New Manganites



Innen-Rücktitelbild



Molekulare Akrobatik: Die Bestrahlung von *N*-Butenyl-substituierten Pyrrolen mit elektronenziehenden Gruppen ergibt komplexe tricyclische Aziridine, die durch eine Photocycloadditions-Umlagerungs-

Sequenz entstehen. Durch Nutzung eines maßgeschneiderten Durchflussreaktors (siehe Bild, FEP = fluoriertes Ethylenpropylen) konnten komplexe Produkte im Gramm-Maßstab produziert werden.

Photochemische Synthese

K. G. Maskill, J. P. Knowles, L. D. Elliott,
R. W. Alder,
K. I. Booker-Milburn* _____ 1539 – 1542

Complexity from Simplicity: Tricyclic Aziridines from the Rearrangement of Pyrroles by Batch and Flow Photochemistry



Titelbild



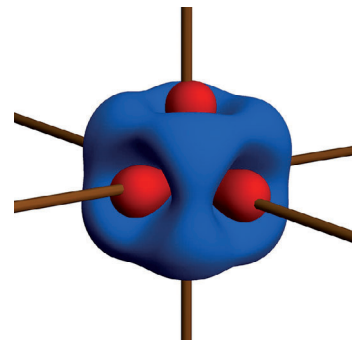
Elektronendichte

M. Stokkebro Schmökel, L. Bjerg,
J. Overgaard, F. Krebs Larsen,
G. K. Hellerup Madsen,
K. Sugimoto, M. Takata,
B. Brummerstedt Iversen* — 1543 – 1546



Pushing X-ray Electron Densities to the
Limit: Thermoelectric CoSb₃

Eine große Herausforderung: Die experimentelle Elektronendichte von CoSb₃ wurde basierend auf Einkristall-Synchrotronstrahlungsdaten (10 K, kurzwellige Strahlung) bestimmt und zeigt kovalent gebundene Co- und Sb-Atome mit nur kleinen negativen bzw. positiven Ladungen an. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zum konventionellen Bild der elektrostatischen Eigenschaften dieses thermoelektrischen Materials.

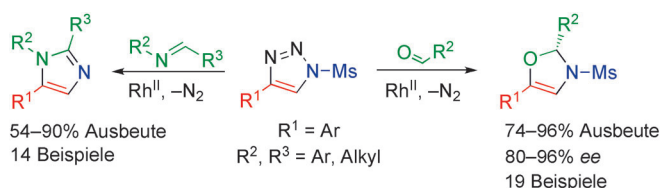


Heterocyklen

M. Zibinsky, V. V. Fokin* — 1547 – 1550



Sulfonyl-1,2,3-Triazoles: Convenient
Synthones for Heterocyclic Compounds



Einfache Übung: Leicht verfügbare, stabile 1-Sulfonyl-1,2,3-triazole reagieren mit Aldehyden und Aldiminen in Gegenwart

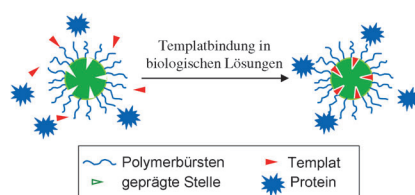
von Rh^{II}-Katalysatoren zu 4-Oxazolinen bzw. 1,2,5-trisubstituierten Imidazolen (siehe Schema).

Synthetische Rezeptoren

Y. Ma, G. Pan, Y. Zhang, X. Guo,
H. Zhang* — 1551 – 1554



Narrowly Dispersed Hydrophilic
Molecularly Imprinted Polymer
Nanoparticles for Efficient Molecular
Recognition in Real Aqueous Samples
Including River Water, Milk, and Bovine
Serum



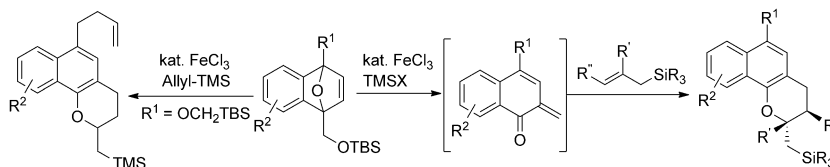
In Flusswasser, Milch und Rindereserum zeigten molekular geprägte Nanopartikel mit hydrophilen Polymerbürsten exzellente Proteinerkennungseigenschaften (siehe Bild). Die Nanopartikel werden leicht durch Fällungspolymerisation hergestellt und sind aufgrund ihrer guten Dispersions- und Bindungseigenschaften in biologischen Matrizen vielversprechende Alternativen zu Antikörpern.

Anellierungen

Y. Sawama,* Y. Shishido, T. Yanase,
K. Kawamoto, R. Goto, Y. Monguchi,
Y. Kita, H. Sajiki* — 1555 – 1559

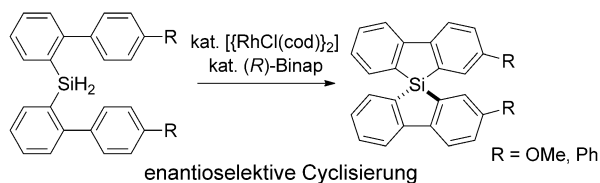


Efficient Generation of *ortho*-
Naphthoquinone Methides from
1,4-Epoxy-1,4-dihydronaphthalenes and
Their Annulation with Allyl Silanes



Pharmazeutisch nützliche Dihydronaphthopyrane wurden in guter Ausbeute durch die regio- und stereoselektive Anellierung von *ortho*-Naphthochinonmethiden mit Allylsilanen erhalten. Die *ortho*-Naphthochinonmethide wurden

in situ aus 1-Siloxymethyl-1,4-epoxy-1,4-dihydronaphthalinen unter FeCl₃-Katalyse erzeugt (siehe Schema; Allyl-TMS = Allyltrimethylsilan, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl, TMS = Trimethylsilyl).



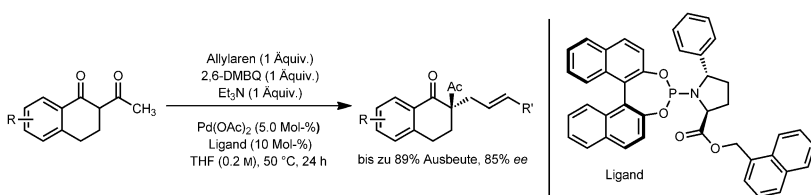
Si als Chiralitätszentrum: Die Behandlung eines Bis(biphenyl)silans mit einem katalytischen Rhodium-Komplex ergibt ein Spirosilabifluoren mit quartärem Siliciumatom. Verwendet man einen Katalysator

mit chiralem Phosphanliganden (siehe Schema), liefert die asymmetrische dehydrierende Cyclisierung chirale Derivate in guten Ausbeuten und Enantioselektivitäten.

Chiralität

Y. Kuninobu,* K. Yamauchi, N. Tamura, T. Seiki, K. Takai* 1560 – 1562

Rhodium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Spirosilabifluorene Derivatives



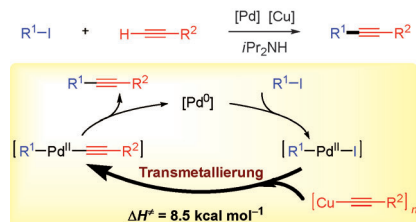
Neue Liganden: Die Titelreaktion wurde durch eine neue Klasse von Phosphoramiditliganden ermöglicht. Sterisch und elektronisch unterschiedliche Allylarene reagieren mit 2-Acetyl-1-tetralonen unter Bildung quartärer Kohlenstoffstereozentren.

tren. Diese Strategie unterscheidet sich konzeptuell und mechanistisch von der traditionellen Methode zur Synthese von enantiomerenangereicherten allylisch substituierten Produkten. 2,6-DMBQ = 2,6-Dimethylbenzochinon.

Synthesemethoden

B. M. Trost,* D. A. Thaisrivongs, E. J. Donckele 1563 – 1566

Palladium-Catalyzed Enantioselective Allylic Alkylations through C–H Activation



Geschwindigkeitsbestimmend: Für die Sonogashira-Kupplung wird gezeigt, dass die Transmetallierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Kreuzkupplung ist ein Pd- und Cu-katalysierter synergistischer Prozess, der bezüglich der [Pd]- und [Cu]-Katalysatoren nach einer Kinetik erster Ordnung verläuft.

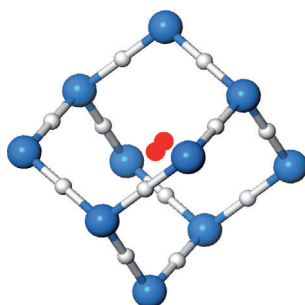
Kreuzkupplung

C. He, J. Ke, H. Xu, A. Lei* 1567 – 1570

Synergistic Catalysis in the Sonogashira Coupling Reaction: Quantitative Kinetic Investigation of Transmetalation



Ein Wasserstoffspeicher: Wenn aus Dampf abgeschiedenes amorphes Eis bei 140 °C einem geringen Wasserstoffdruck ausgesetzt wird, entsteht Wasserstoffgefülltes kubisches Eis (siehe Bild). Laut Berechnungen kann das amorphe Eis 10 Gew.-% Wasserstoff bei voller Beladung speichern.



Clathrathydrate

R. Kumar, D. D. Klug, C. I. Ratcliffe, C. A. Tulk, J. A. Ripmeester* 1571 – 1574

Low-Pressure Synthesis and Characterization of Hydrogen-Filled Ice Ic

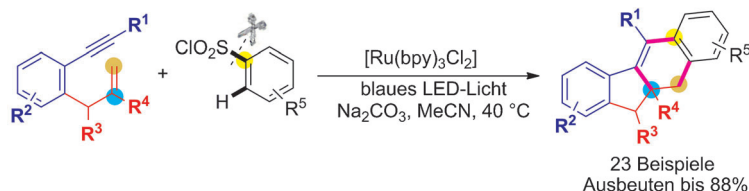


Photokatalyse mit sichtbarem Licht

G.-B. Deng, Z.-Q. Wang, J.-D. Xia,
P.-C. Qian, R.-J. Song, M. Hu, L.-B. Gong,
J.-H. Li* 1575–1578



Tandem Cyclizations of 1,6-Enynes with
Arylsulfonyl Chlorides by Using Visible-
Light Photoredox Catalysis



Synthese unter Blaulicht: 10*H*-benzo[*b*]fluorene sind durch die katalytische Titelreaktion unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zugänglich. Die

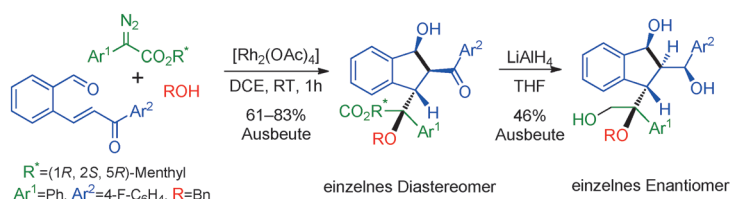
Methode stellt eine neue Anwendung von Arylsulfonylchloriden in der Synthese dar und erweitert das Spektrum von Enin-cyclisierungen.

Dominoreaktionen

J. Jiang, X.-Y. Guan, S.-Y. Liu, B.-Y. Ren,
X.-C. Ma, X. Guo, F.-P. Lv, X. Wu,
W.-H. Hu* 1579–1582



Highly Diastereoselective
Multicomponent Cascade Reactions:
Efficient Synthesis of Functionalized
1-Indanols



Abgefangen: Eine Michael-Aldol-artige Kaskadenreaktion, in der ein Oxoniumylid durch einen verzögerten Protonenshift abgefangen wird, führt zur Bildung mehrerer Stereozentren in einer milden

Eintopfsynthese. Mit dieser Methode wurden enantiomerenreine Indanolderivate mit vier Stereozentren und einem stereogenen quartären Stereozentrum in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten.

DOI: 10.1002/ange.201210135

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

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

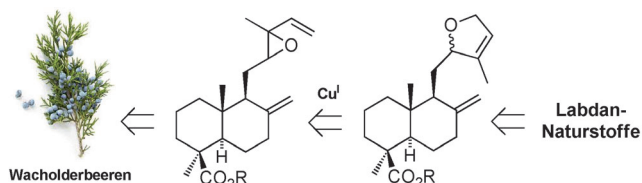
Im Aufsatz „Leitfähigkeit und Oberflächenchemie von Kristallen“ erläutert G.-M. Schwab den Zusammenhang zwischen der Dotierung von Metallen und Halbleitern und deren elektrischer Leitfähigkeit und katalytischer Wirkung. Wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer chemischen Reaktion am Festkörper bekannt ist, kann ein Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit des Festkörpers und den chemischen Eigenschaften hergestellt werden.

E. O. Fischer und S. Breitschaft berichten in einer Zuschrift über die „Sechs-

ringerweiterung an Cyclopentadienylbenzol-metall- π -Komplexen durch Acylierung“. Zehn Jahre später erhielt E. O. Fischer den Nobelpreis für die Erforschung der metallorganischen Sandwichkomplexe. Eine interessante Lektüre zum Thema ist der kürzlich in der *Angewandten Chemie* erschienene Essay von H. Werner (2012, 124, 6156–6162), der den historischen Hintergrund zur Entdeckung dieser Komplexe und zur Verleihung des Nobelpreises an E. O. Fischer und G. Wilkinson darstellt.

Aus seiner Habilitationszeit in Heidelberg stammt die Zuschift von R. W. Hoffmann mit dem Titel „Basenkatalysierte Fragmentierungen von Azoverbindungen, ein Weg zum o-Bromphenyl-Anion“. In seinem Essay in der *Angewandten Chemie* „Naturstoffsynthese im Wandel der Zeit“ (2013, 125, 133–140) beschreibt er, wie sich nicht nur die Komplexität der Zielstrukturen, sondern auch die Erwartungen an eine Naturstoffsynthese mit der Zeit geändert haben.

Lesen Sie mehr in Heft 3/1963



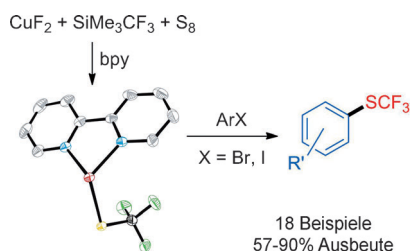
Wacholderbeeren dienen als billige Quelle chiraler Ausgangsstoffe in den ersten Synthesen mehrerer Labdan-Naturstoffe. Die nur eine bis fünf Stufen umfassenden Synthesen konnten die Strukturzuordnung für fünf Naturstoffe bestätigen und

für einen weiteren revidieren. Schlüssel-schritte sind eine Cu-katalysierte Vinyl-oxiran-Ringerweiterung sowie reagensge- steuerte Oxidationen und 1,3-Dien-Iso- merisierungen.

Totalsynthesen

D. J. Mack,
J. T. Njardarson* _____ 1583 – 1587

Syntheses and Structural Confirmations of Members of a Heterocycle-Containing Family of Labdane Diterpenoids

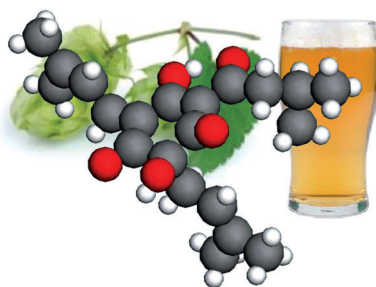


Eine Reihe von Kupfer(I)-Trifluormethyl- thiolat-Komplexen wurde durch Reaktion von CuF_2 mit Me_3SiCF_3 und S_8 syntheti- siert (siehe Schema; Cu rot, F grün, N blau, S gelb). Diese luftstabilen Rea- gentien wandeln vielfältige Arylhalogenide mit ausgezeichneten Ausbeuten in die entsprechenden Aryltrifluormethylthio- ether um.

Trifluormethylthiolierung

Z. Weng,* W. He, C. Chen, R. Lee, D. Tan, Z. Lai, D. Kong, Y. Yuan, K.-W. Huang* _____ 1588 – 1592

An Air-Stable Copper Reagent for Nucleophilic Trifluoromethylthiolation of Aryl Halides

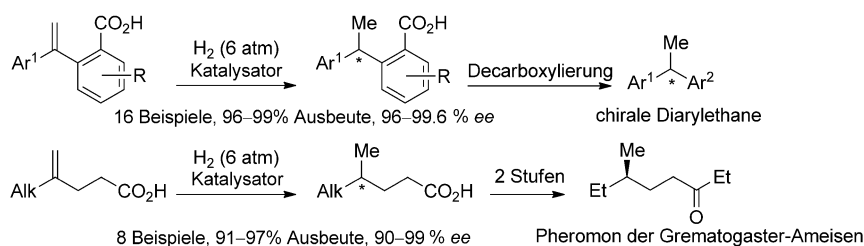


Während des Bierbrauens entstehen aus den α -Säuren des Hopfens bitter schmeckende *cis*- und *trans*-Iso- α -Säuren. Die absoluten Konfigurationen der α - Säure (–)-Humulon und einiger ihrer Derivate wurden nun mithilfe der Rönt- genstrukturanalyse bestimmt, was Jahr- zehnte an Verwirrung über den Humulon- Isomerisierungsmechanismus beendete.

Strukturaufklärung

J. Urban, C. J. Dahlberg, B. J. Carroll, W. Kaminsky* _____ 1593 – 1595

Absolute Configuration of Beer's Bitter Compounds



Breit einsetzbar ist die hier beschriebene carboxygesteuerte asymmetrische Hydrierung von 1,1-Diarylethenen und 1,1-Dialkylethenen mit chiralen Katalysa-

toren aus Iridium und einem Spiro-Phos- phan-Oxazolin. Sie liefert chirale Diaryl- ethane bzw. γ -Methylfettsäuren mit aus- gezeichneter Enantioselektivität.

Gesteuerte asymmetrische Hydrierung

S. Song, S.-F. Zhu, Y.-B. Yu, Q.-L. Zhou* _____ 1596 – 1599

Carboxy-Directed Asymmetric Hydrogenation of 1,1-Diarylethenes and 1,1-Dialkylethenes

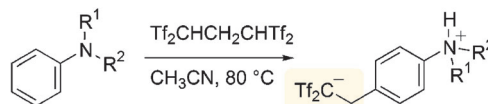


Säuren

H. Yanai,* T. Yoshino, M. Fujita,
H. Fukaya, A. Kotani, F. Kusu,
T. Taguchi* — 1600–1603



Synthesis, Characterization, and
Applications of Zwitterions Containing
a Carbanion Moiety



Minus und Plus: N-substituierte Aniline
reagieren mit 1,1,3,3-Tetrakis(triflyl)-
propan unter Bildung einer 2,2-Bis-
(triflyl)ethyl-Gruppe in der *para*-Position
des Rings. Das Produkt ist ein Zwitterion

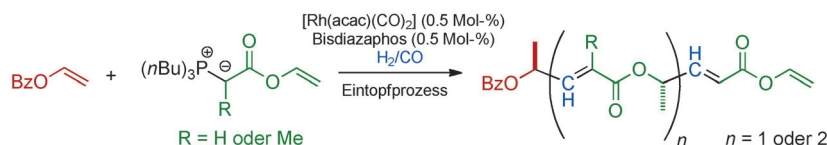
mit einer Carbanion- und einer Ammo-
nium-Gruppierung und kann als Säure-
katalysator für organische Reaktionen ge-
nutzt werden.

Asymmetrische Synthese

G. W. Wong, C. R. Landis* — 1604–1607



Iterative Asymmetric Hydroformylation/
Wittig Olefination Sequence



Wiederholung folgt: Verschiedene Alkene
ergaben in der Titelreaktion in Gegenwart
von Rhodium-Bis(diazaphospholan)-
Komplexen γ -chirale α,β -ungesättigte
Carbonylverbindungen in 46–96% Aus-
beute und mit 90–99% *ee*. Iterative

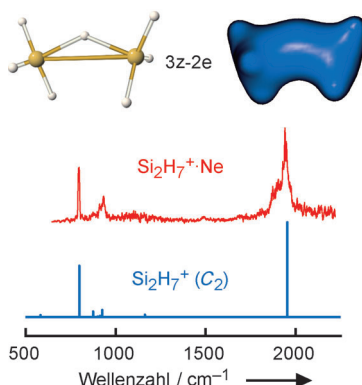
Sequenzen führten unter stereoselektiver
C-C-Kupplung zwischen achiralen Reak-
tanten zu Produkten mit mehreren
Stereozentren (siehe Schema, acac =
Acetylacetonat).

Gasphasenchemie

M. Savoca, J. Langer,
O. Dopfer* — 1608–1611



IR Spectrum and Structure of
a Protonated Disilane: Probing the
Si–H–Si Proton Bridge



Strukturaufklärung: Das IR-Spektrum des
protonierten Disilans Si_2H_7^+ wurde mit-
tels resonanter IR-Photodissoziations-
spektroskopie der schwach gebundenen
 $\text{Si}_2\text{H}_7^+\cdot\text{Ne}$ -Cluster erhalten (siehe Bild).
Eine Analyse der Spektren liefert die erste
Beschreibung dieses wichtigen Polysilan-
Kations und einen direkten Beweis für
eine nichtlineare Si–H–Si-Protonenbrücke
mit einer Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-
Bindung.

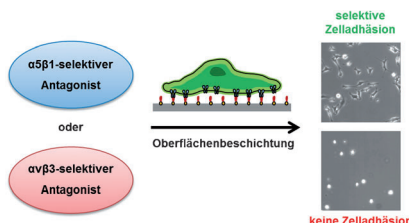
Innentitelbild

Selektive Zelladhäsion

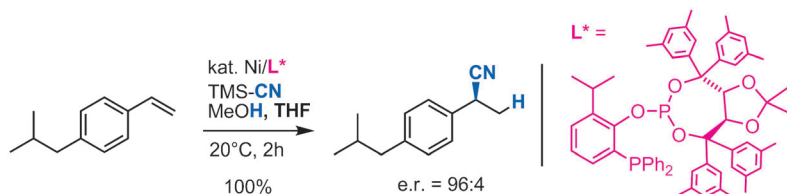
F. Rechenmacher, S. Neubauer, J. Polleux,
C. Mas-Moruno, M. De Simone,
E. A. Cavalcanti-Adam, J. P. Spatz,
R. Fässler, H. Kessler* — 1612–1616



Funktionalisierung $\alpha\text{v}\beta 3$ - oder $\alpha 5\beta 1$ -
selektiver Integrinantagonisten für die
Oberflächenbeschichtung: ein Hilfsmittel
zur Unterscheidung von Integrinsubtypen
in vitro



Am richtigen Typen kleben bleiben: $\alpha\text{v}\beta 3$ -
oder $\alpha 5\beta 1$ -selektive Integrinliganden
wurden für die Beschichtung von Ober-
flächen funktionalisiert, ohne an Aktivität
und Selektivität zu verlieren. Die Be-
schichtung nanostrukturierter Goldober-
flächen mit den Verbindungen induzierte
in vitro Subtyp-selektive Zelladhäsion ge-
netisch veränderter $\alpha\text{v}\beta 3$ oder $\alpha 5\beta 1$ ex-
primierender Fibroblasten.



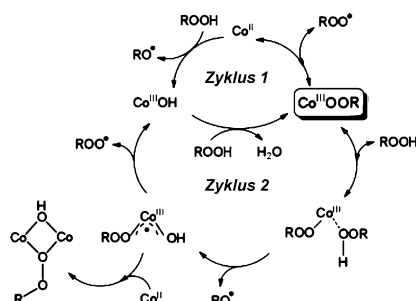
Chemie gegen Kopfschmerzen: In Anwesenheit eines maßgeschneiderten modularen P,P-Liganden erfolgt die Nickel-katalysierte Addition von HCN, das in situ aus Trimethylsilylcyanid (TMS-CN) er-

zeugt wird, an Styrolerivate mit einem unübertroffenen Maß an Stereokontrolle (bis 97% ee) und liefert 2-Arylacetonitrile, z. B. die hier gezeigte Vorstufe von Ibuprofen.

Hydrocyanierung

A. Falk, A.-L. Göderz,
H.-G. Schmalz* 1617 – 1621

Enantioselektive Nickel-katalysierte Hydrocyanierung von Vinylarenen unter Verwendung von chiralen Phosphin-Phosphit-Liganden und TMS-CN als Quelle von HCN



Auf der Grundlage einer quantenchemischen Studie wird $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$ als zentrale Zwischenstufe in der Titelreaktion vorgeschlagen. Je nach Koordinationsumgebung des Co^{II} sind zwei sehr unterschiedliche Katalysezyklen möglich. Irreversible Katalysatordesaktivierung findet über die Bildung eines inaktiven Dimers statt. Die Immobilisierung auf Aluminiumoxid führt zu einem stabilen Heterogenkatalysator, der nicht deaktiviert wird, da eine Dimerisierung unmöglich ist.

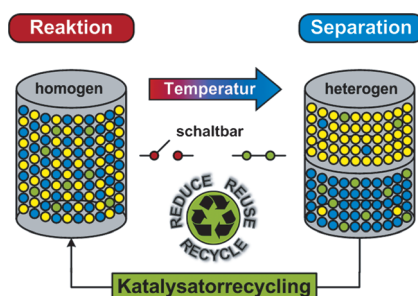
Cobaltkatalyse

E. Spier, U. Neuenschwander,
I. Hermans* 1622 – 1626

Einblicke in den Cobalt(II)-katalysierten Abbau von Peroxiden



Reduce-Reuse-Recycle! Eine Herausforderung in der angewandten Homogenkatalyse ist das effiziente Recycling des teuren Metalkatalysators. Das Katalysatorrecyclingkonzept der temperaturgesteuerten Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme wurde erfolgreich in der Hydroformylierung langkettiger Alkene angewendet. Erstmals wurde systematisch nachgewiesen, was das Katalysatorleaching signifikant beeinflusst und wie es effektiv minimiert werden kann.



Katalysatorrecycling

Y. Brunsch, A. Behr* 1627 – 1631

Temperaturgesteuertes Katalysatorrecycling in der homogenen Übergangsmetallkatalyse: Minimierung des Katalysatorleachings

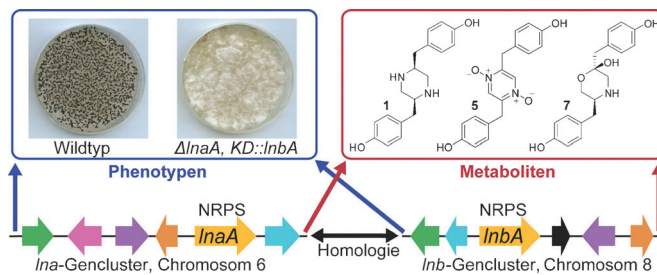


Naturstoffe

R. R. Forseth, S. Amaike, D. Schwenk,
K. J. Affeldt, D. Hoffmeister,
F. C. Schroeder,*
N. P. Keller* ————— **1632 – 1636**



Homologe NRPS-ähnliche Genloci
vermitteln eine redundante Naturstoff-
Biosynthese in *Aspergillus flavus*



Kommunikation durch Biosynthese:

Durch NMR-spektroskopische kompara-
tative Metabolomik wurden die Produkte
zweier stark homologer Loci unbekannter
Funktion in *Aspergillus flavus* identifiziert.
Diese beiden Loci codieren für partiell

redundante Biosynthesewege, welche
1) überlappende Gruppen neuer pilzlicher
Alkaloide herstellen, 2) Peptidsynthetasen
ungewöhnlicher Funktion umfassen und
3) die pilzliche Entwicklung regulieren.



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



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



Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access).



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

Angewandte
Berichtigung

Synthesis of Aromatic α -Aminoesters:
Palladium-Catalyzed Long-Range
Arylation of Primary C_{sp^3} -H Bonds

S. Aspin, A.-S. Goutierre, P. Larini,
R. Jazzar, O. Baudoin* — **10966–10969**

Angew. Chem. **2012**, 124

DOI: 10.1002/ange.201206237

Schema 4 dieser Zuschrift enthält zwei Fehler, die hiermit korrigiert werden: 1) Der Text
oberhalb der Strukturformel von **9a** muss „ γ arylation“ lauten anstelle von „ g arylation“,
und 2) das Isomerenverhältnis von **14a** beträgt „ $\beta/\gamma > 98:2$ “ und nicht „ $\gamma/\beta > 98:2$ “.