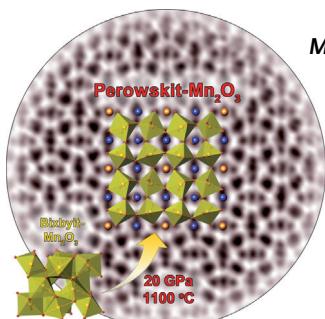
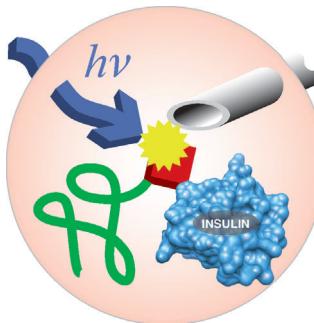


... können aus einfachen Pyrrolen durch Bestrahlung mit UV-Licht hergestellt werden. In der Zuschrift auf S. 1539 ff. zeigen K. I. Booker-Milburn et al., dass die Reaktion über eine zweistufige photochemische Sequenz verläuft, die aus einer [2 + 2]-Cycloaddition und einer Umlagerung besteht, und dass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

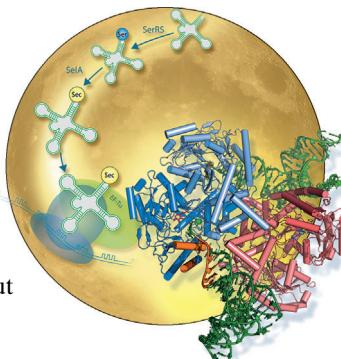
### Insulin

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  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 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](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, Carmen Leitner

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)

[jpiess@wiley-vch.de](mailto:jpiess@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01–606-550

Telefon: (+49) 62 01–606-565

#### Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

#### Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinental-europa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter [www.gdch.de](http://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

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 Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

1396 – 1398

## Autoren-Profile



„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.

Hiroshi Shinokubo 1400

## Nachrichten



R. Andersen

F. van Veggel

T. Lowary

L. Barriault

J. Pawliszyn



P. T. Gunning



S. Loeb



B. M. Pinto



M. Stradiotto



Y. Li

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

## 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

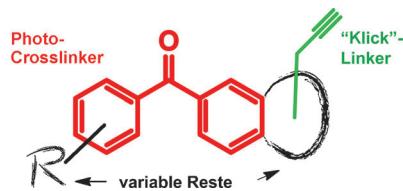
rezensiert von H. Hopf 1405

## 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-Sulfonyltriazolen: vielseitig abstimmbare Reaktivität



**Ziel der Wanderung:** RhII-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.

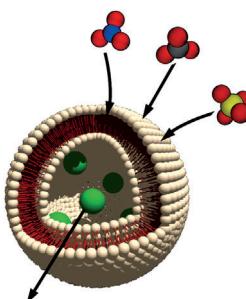
## Kurzaufsätze

### Anionentransport

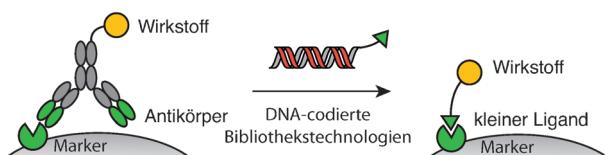
N. Busschaert, P. A. Gale\* 1414–1422

Niedermolekulare transmembranäre Anionentransporter für biologische Anwendungen

**Hinein in die Zelle:** Niedermolekulare transmembranäre Anionentransporter sind vielversprechende Spezies für zukünftige Anwendungen in der Kanalersatztherapie 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



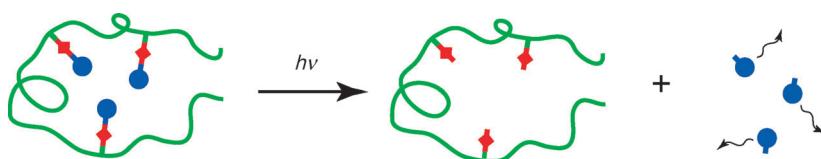
**Antikörper** haben sich als vielversprechende Systeme für den Transport von Wirkstoffen in kranke Gewebe herausgestellt. In diesem Aufsatz wird analysiert, wie niedermolekulare organische Verbindungen für die Konstruktion von Wirk-

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

### Wirkstofftransport

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

Entwicklung zielgerichteter niedermolekularer zytotoxischer Wirkstoffverbindungen mit DNA-codierten chemischen Bibliotheken



**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 subkutanes Reservoir aus diesem Material könnte die nichtinvasive Kontrolle des Blutzuckerspiegels ermöglichen.

## Zuschriften

### Protein-Transport

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

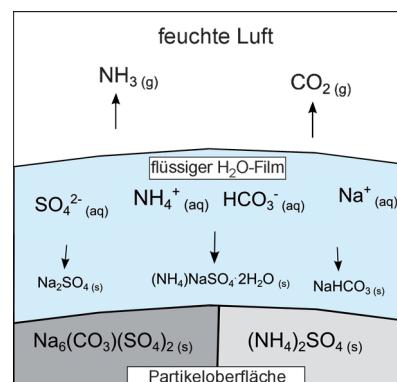
Construction of a Photoactivated Insulin Depot



### Frontispiz



**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 hygrokopische 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

125 JAHRE 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  
Schirrmacher  
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert Schlögl



George M.  
Whitesides



Ahmed Zewail  
(Nobelpreis 1999)



Jetzt  
anmelden:

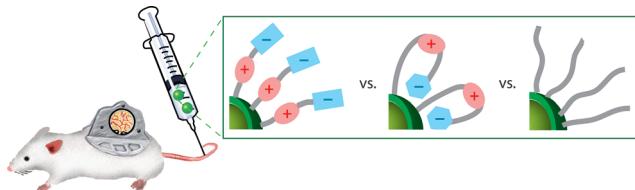
[angewandte.org/symposium](http://angewandte.org/symposium)

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



WILEY-VCH

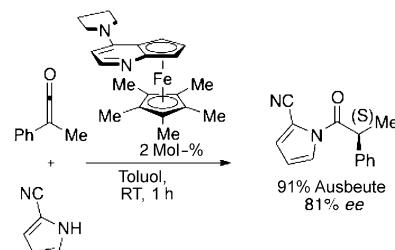
GDCh  
GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER



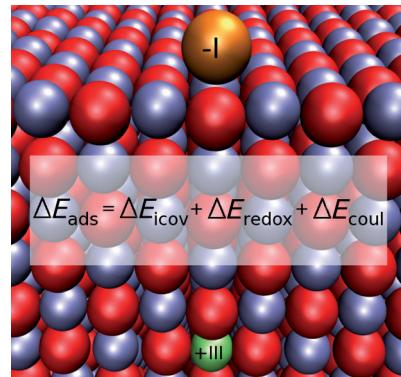
**Genau arrangiert:** Neue zwitterionische Quantenpunkte wurden synthetisiert und verwendet, um den Einfluss mikroskopischer Ladungsanordnungen auf das Verhalten von Nanopartikeln in vivo zu untersuchen. Experimente mit kultivierten

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

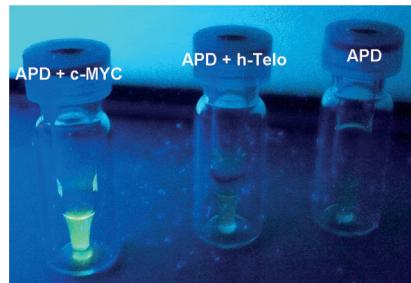
**Unter Kontrolle:** Die durch planar-chirale 4-(Pyrrolidino)pyridin katalysierte Titelreaktion wurde am Computer untersucht. Der Ruhezustand ist ein Komplex einer chiralen Brønsted-Säure, am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sich eine chirale Base. Der Katalysator steuert die Enantioselektivität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



**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.



**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-Quadruplexen, 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.



## 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



## 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



## Gold-Redoxchemie

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

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



## G-Quadruplex

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

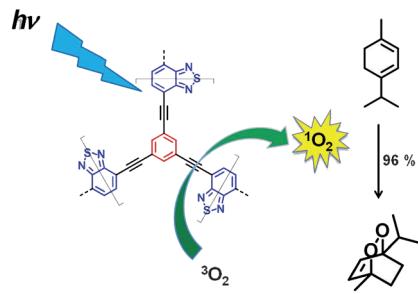


## Mikroporöse Polymere

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 Singulettssauerstoff in einer kontinuierlichen Durchflusssynthese.

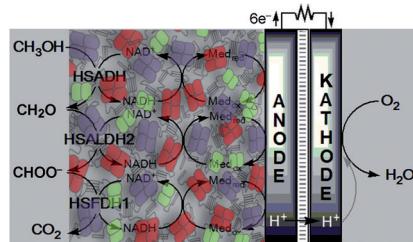


## Protein-Engineering

Y. H. Kim, E. Campbell, J. Yu,  
S. D. Minteer, 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  $CO_2$  oxidieren (siehe Bild).

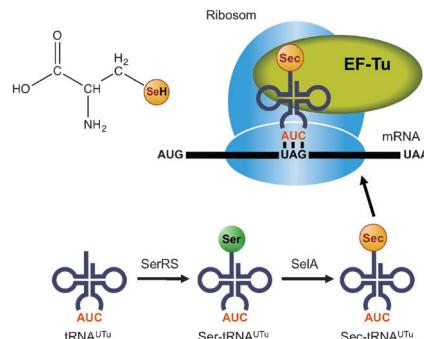


## Protein-Engineering

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, Selenoglutaredoxin und Glutathion-Peroxidase.

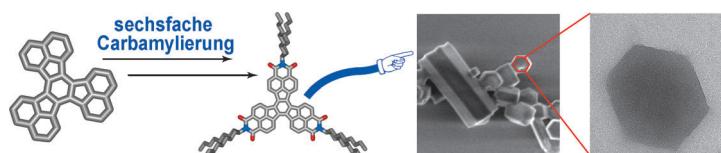


## Polycyclische Kohlenwasserstoffe

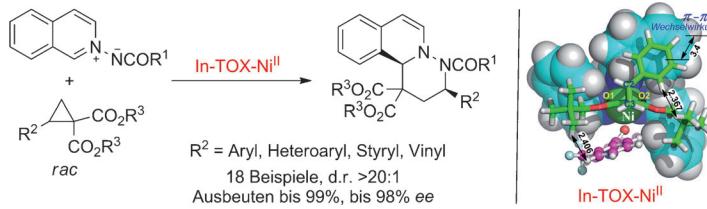
T. V. Pho, F. M. Toma, M. L. Chabiny, F. Wudl\* — 1486–1491

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

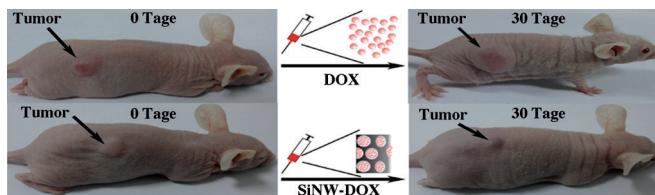


der Alkylsubstituenten zu verschiedenen Nanostrukturen an und sind vielversprechende n-Materialien für organische Halbleiterelemente.



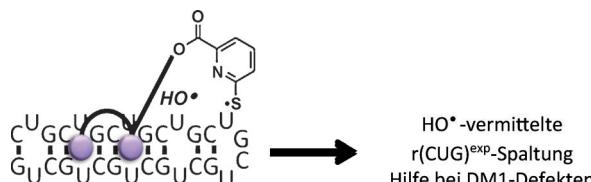
**Reich an Armen:** Der mit einem Seitenarm modifizierte In-TOX-Ni<sup>II</sup>-Komplex wurde als hoch effizienter und stereoselektiver Katalysator der [3+3]-Cycloaddition von aromatischen Azomethin-Iminen an Cyclopropane identifiziert (siehe Bild).

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



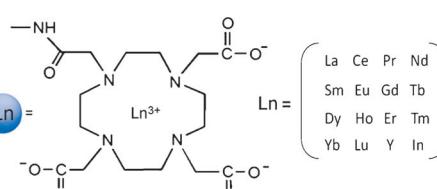
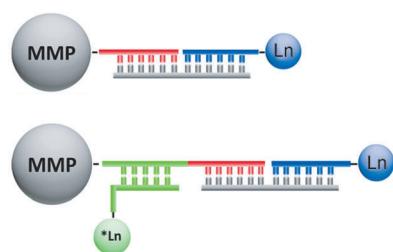
**Ein praktisches Mittel gegen Krebs:** Siliciumnanodrähte (SiNWs) wurden als Wirkstoff-Nanotransporter für einen Anti-krebswirkstoff (DOX) mit hoher Ladekapazität verwendet.

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



**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.



**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 Oligonukleotiden, die als DNA-Sonden dienen, markiert werden. Die quantitative Analyse wurde dann mit den entworfenen Systemen (siehe Bild) und Massenspektrometrie durchgeführt.

## 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

## 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-Bindung

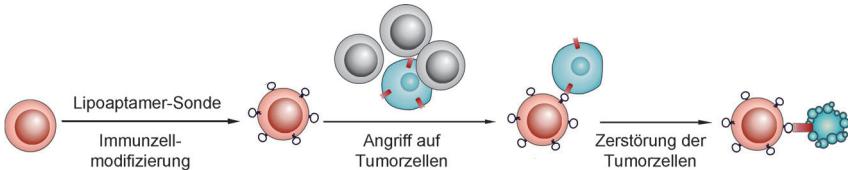
L. Guan, M. D. Disney\* **1502–1505**  
Small-Molecule-Mediated Cleavage of  
RNA in Living Cells

## 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

### 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**



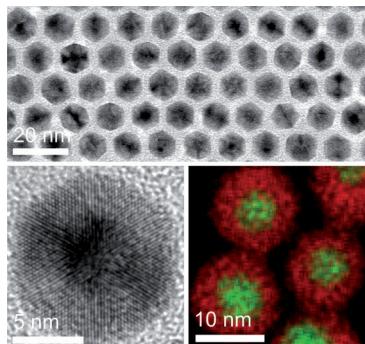
### DNA Aptamer-Mediated Cell Targeting

**Gelungene Modifizierung:** Zelloberflächen können auf einfache Weise mit zielspezifischen Liganden wie DNA-Aptamern 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

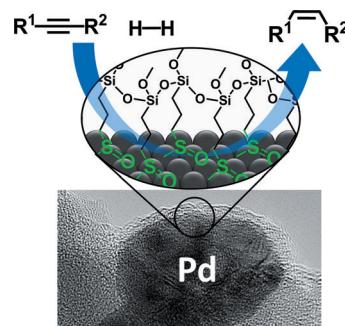
**Größe, Form und Zusammensetzung** sind Parameter beim Design möglichst leistungsfähiger Nanokatalysatoren. Die Schalendicke von Nanokristallen mit Kern-Schale-Strukturen lässt sich einstellen, was eine Kontrolle über die elektronische Struktur und ihre Eigenschaften in der Katalyse ermöglicht. Monodisperse 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

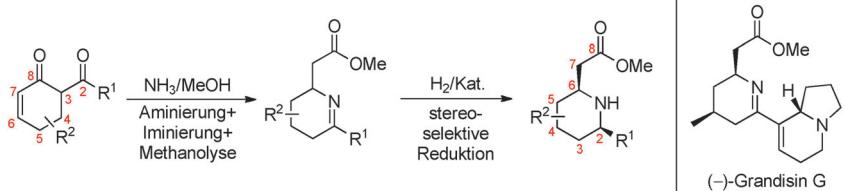
A. N. Tkachenko, P. K. Mykhailiuk,  
S. Afonin,\* D. S. Radchenko,  
V. S. Kubyshkin, A. S. Ulrich,\*  
I. V. Komarov\* **1526–1529**

### A $^{19}\text{F}$ NMR Label to Substitute Polar Amino Acids in Peptides: A $\text{CF}_3$ -Substituted Analogue of Serine and Threonine



**Starr & polar:** Das Cyclobutan-Gerüst wurde zum Aufbau einer starren  $\text{CF}_3$ -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- $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie eingesetzt werden.



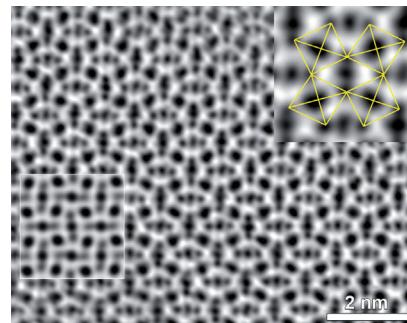
## Naturstoffsynthese

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  $\epsilon$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Perowskit-artiges  $\zeta$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zwei neue Phasen von Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wurden unter hohen Drücken bei hohen Temperaturen synthetisiert. Die Manganatome können vollständig die A- und B-Positionen der Perowskitstruktur besetzen.  $\zeta$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (siehe Bild, A-Positionenordnung) enthält Mn in den drei Oxidationsstufen +II, +III und +IV.



## Hochdruck-Perowskite

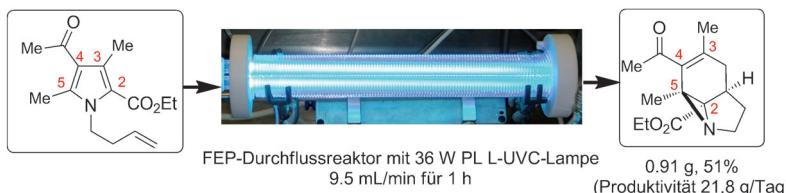


S. V. Ovsyannikov,\* A. M. Abakumov,  
A. A. Tsirlin, W. Schnelle, R. Egoavil,  
J. Verbeeck, G. Van Tendeloo,  
K. V. Glazyrin, M. Hanfland,  
L. Dubrovinsky ————— 1534–1538

Perovskite-like Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 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

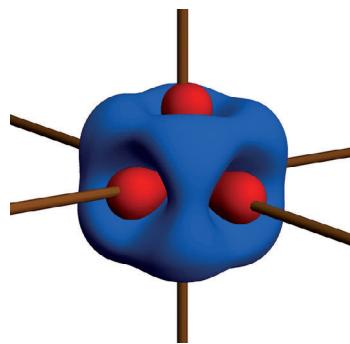


## Elektronendichte

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 CoSb<sub>3</sub>

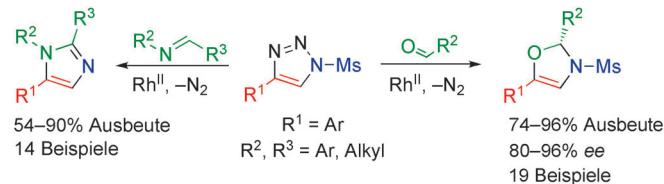
**Eine große Herausforderung:** Die experimentelle Elektronendichte von CoSb<sub>3</sub> wurde basierend auf Einkristall-Synchrotrondaten (10 K, kurzwellige Strahlung) bestimmt und zeigt kovalent gebundene Co- und Sb-Atome mit nur kleinen negativen bzw. positiven Ladungen an. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zum konventionellen Bild der elektrostatischen Eigenschaften dieses thermoelektrischen Materials.



## Heterocyclen

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

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



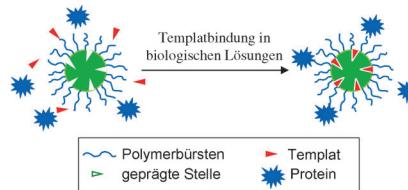
**Einfache Übung:** Leicht verfügbare, stabile 1-Sulfonyl-1,2,3-triazole reagieren mit Aldehyden und Aldiminien in Gegenwart

von Rh<sup>II</sup>-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

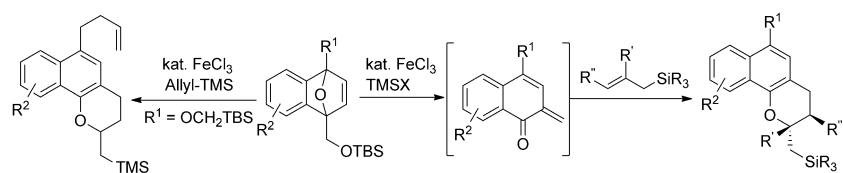


**In Flusswasser, Milch und Rinderserum** zeigten molekular geprägte Nanopartikel mit hydrophilen Polymerbürsten exzellente Proteinerkennungseigenschaften (siehe Bild). Die Nanopartikel werden leicht durch Fällungspolymerisation hergestellt und sind aufgrund ihrer guten Dispersions- und Bindungseigenschaften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

## Anellierungen

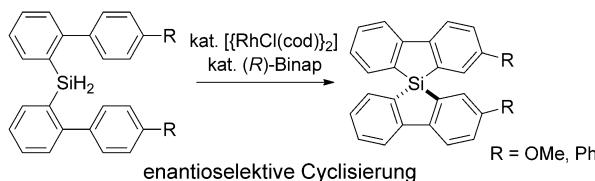
Y. Sawama,\* Y. Shishido, T. Yanase,  
K. Kawamoto, R. Goto, Y. Monguchi,  
Y. Kita, H. Sajiki\* — **1555 – 1559**

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



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

in situ aus 1-Siloxymethyl-1,4-epoxy-1,4-dihydronephthalinen unter FeCl<sub>3</sub>-Katalyse erzeugt (siehe Schema; Allyl-TMS = Allyltrimethylsilan, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl, TMS = Trimethylsilyl).



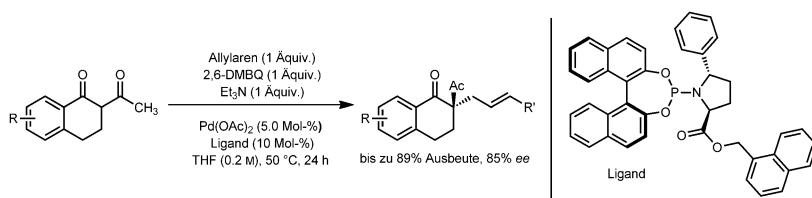
**Si als Chiralitätszentrum:** Die Behandlung eines Bis(biphenyl)silans mit einem katalytischen Rhodium-Komplex ergibt ein Spirosilabifluoren mit quartärem Siliciumatom. Verwendet man einen Katalysator

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



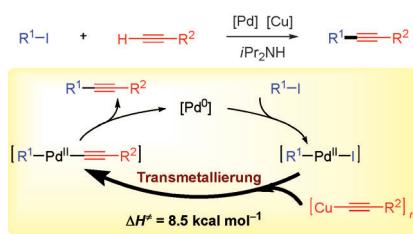
**Neue Liganden:** Die Titelreaktion wurde durch eine neue Klasse von Phosphoramiditliganden ermöglicht. Sterisch und elektronisch unterschiedliche Allylarene reagieren mit 2-Acetyl-1-tetralonen unter Bildung quartärer Kohlenstoffstereozoen-

ten. 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 Alkylation 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.

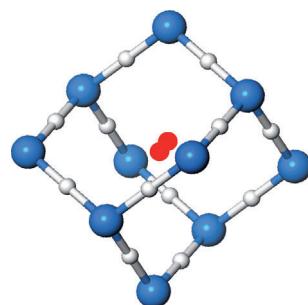
## Kreuzkupplung

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 Wasserstoff gefülltes kubisches Eis (siehe Bild). Laut Berechnungen kann das amorphe Eis 10 Gew.-% Wasserstoff bei voller Beladung speichern.



## Clathrathydrate

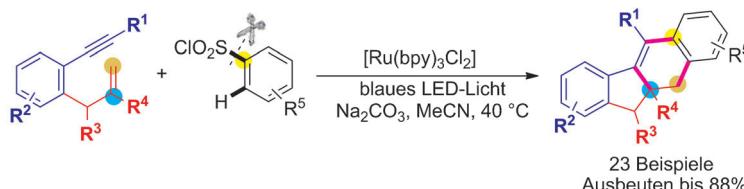
R. Kumar, D. D. Klug, C. I. Ratcliffe,  
C. A. Tulk, J. A. Ripmeester\* 1571–1574

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



23 Beispiele  
Ausbeuten bis 88%

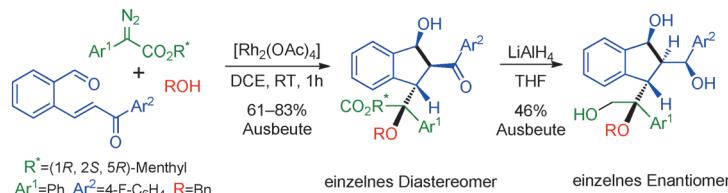
Tandem Cyclizations of 1,6-Enynes with Arylsulfonyl Chlorides by Using Visible-Light Photoredox Catalysis

**Synthese unter Blaulicht:** 10a,11-Dihydro-10H-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 Oxoniumyl 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 hervorrufen: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

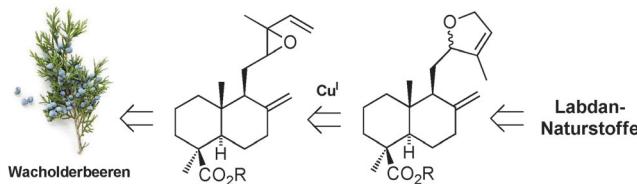
**J**m Aufsatz „Leitfähigkeit und Oberflächenchemie von Kristallen“ erläutert G.-M. Schwab den Zusammenhang zwischen der Dotierung von Metallen und Halbleitern und deren elektrischer Leitfähigkeit und katalytischer Wirkung. Wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer chemischen Reaktion am Festkörper 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- $\pi$ -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 Zuschrift 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*



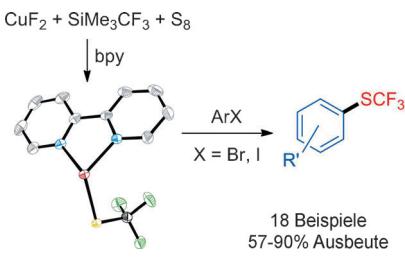
**Wacholderbeeren** dienen als billige Quelle chiraler Ausgangsstoffe in den ersten Synthesen mehrerer Labdan-Naturstoffe. Die nur eine bis fünf Stufen umfassenden Synthesen konnten die Strukturzuordnung für fünf Naturstoffe bestätigen und

für einen weiteren revidieren. Schlüsselschritte sind eine Cu-katalysierte Vinyl-oxiran-Ringerweiterung sowie reagensgesteuerte 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

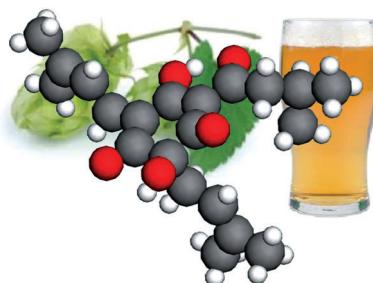


Eine Reihe von Kupfer(I)-Trifluormethylthiolat-Komplexen wurde durch Reaktion von  $\text{CuF}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  und  $\text{S}_8$  synthetisiert (siehe Schema; Cu rot, F grün, N blau, S gelb). Diese luftstabilen Reagenzien wandeln vielfältige Arylhalogenide mit ausgezeichneten Ausbeuten in die entsprechenden Aryltrifluormethylthioether 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

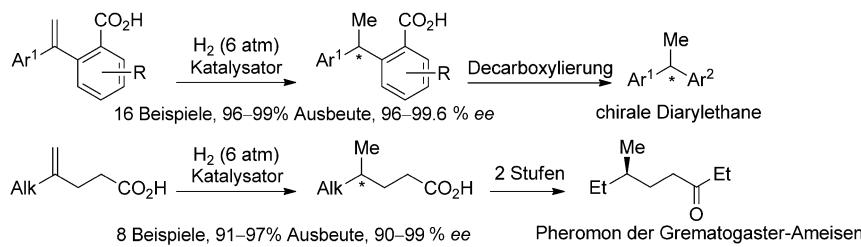


**Während des Bierbrauens** entstehen aus den  $\alpha$ -Säuren des Hopfens bitter schmeckende *cis*- und *trans*-Iso- $\alpha$ -Säuren. Die absoluten Konfigurationen der  $\alpha$ -Säure (–)-Humulon und einiger ihrer Derivate wurden nun mithilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt, was Jahrzehnte an 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-Phosphan-Oxazolin. Sie liefert chirale Diarylethane bzw.  $\gamma$ -Methylfettsäuren mit ausgezeichneter Enantioselektivität.

## Gesteuerte asymmetrische Hydrierung

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

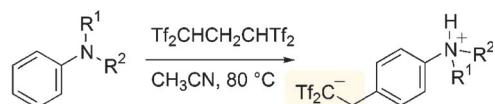
Carboxy-Directed Asymmetric Hydrogenation of 1,1-Diarylethenes and 1,1-Dialkylethenes



## 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



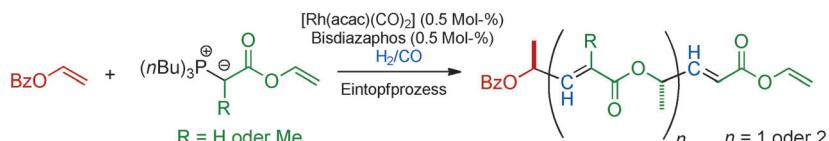
**Minus und Plus:** N-substituierte Aniline reagieren mit 1,1,3,3-Tetrakis(triflyl)-propan unter Bildung einer 2,2-Bis-(triflyl)ethyl-Gruppe in der *para*-Position des Rings. Das Produkt ist ein Zwitterion

mit einer Carbanion- und einer Ammonium-Gruppierung und kann als Säurekatalysator für organische Reaktionen genutzt werden.

## Asymmetrische Synthese

G. W. Wong, C. R. Landis\* **1604–1607**

Iterative Asymmetric Hydroformylation/Wittig Olefination Sequence



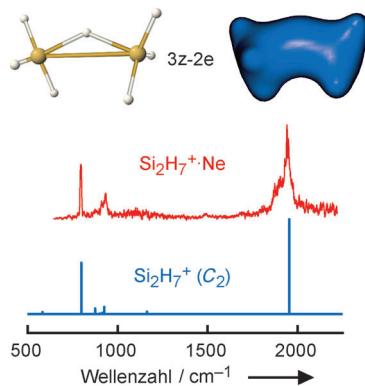
**Wiederholung folgt:** Verschiedene Alkene ergaben in der Titelreaktion in Gegenwart von Rhodium-Bis(diazaphospholan)-Komplexen  $\gamma$ -chirale  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen in 46–96% Ausbeute und mit 90–99% ee. Iterative

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

## Gasphasenchemie

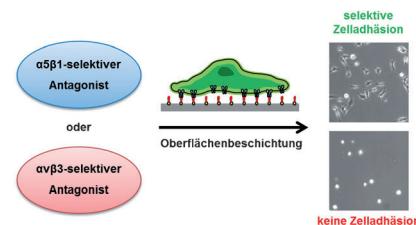
M. Savoca, J. Langer,  
O. Dopfer\* **1608–1611**

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



**Strukturaufklärung:** Das IR-Spektrum des protonierten Disilans  $\text{Si}_2\text{H}_7^+$  wurde mittels resonanter IR-Photodissociationspektroskopie 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

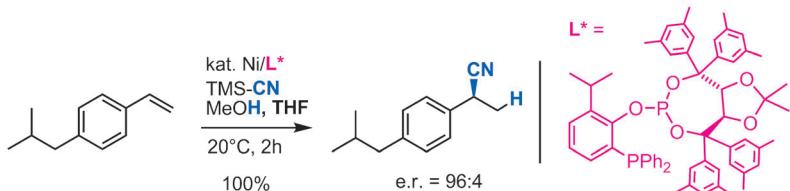


## Selektive Zelladhäsion

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  $\alpha v \beta 3$ - oder  $\alpha 5 \beta 1$ -selektiver Integrinantagonisten für die Oberflächenbeschichtung: ein Hilfsmittel zur Unterscheidung von Integrin subtypen in vitro

**Am richtigen Typen kleben bleiben:**  $\alpha v \beta 3$ - oder  $\alpha 5 \beta 1$ -selektive Integrinliganden wurden für die Beschichtung von Oberflächen funktionalisiert, ohne an Aktivität und Selektivität zu verlieren. Die Beschichtung nanostrukturierter Goldoberflächen mit den Verbindungen induzierte *in vitro* Subtyp-selektive Zelladhäsion genetisch veränderter  $\alpha v \beta 3$  oder  $\alpha 5 \beta 1$  exprimierender Fibroblasten.



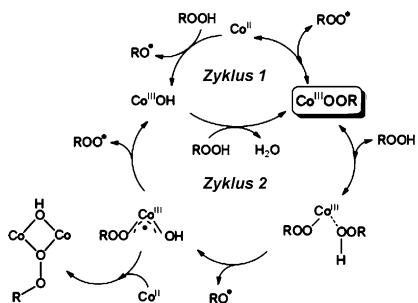
**Chemie gegen Kopfschmerzen:** In Anwesenheit eines maßgeschneiderten modularen P,P-Liganden erfolgt die Nickel-katalysierte Addition von HCN, das *in situ* aus Trimethylsilylcyanid (TMS-CN) er-

zeugt wird, an Styrolderivate 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 Co<sup>III</sup>OOR als zentrale Zwischenstufe in der Titelreaktion vorgeschlagen. Je nach Koordinationsumgebung des Co<sup>II</sup> 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 desaktiviert wird, da eine Dimerisierung unmöglich ist.

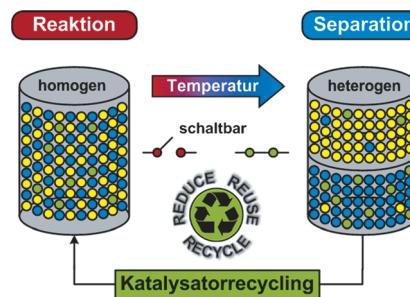
## Cobaltkatalyse

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 Metallkatalysators. Das Katalysatorrecyclingkonzept der temperaturgesteuerten Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme wurde erfolgreich in der Hydroformylierung langketiger Alkene angewendet. Erstmals wurde systematisch nachgewiesen, was das Katalysator-leaching signifikant beeinflusst und wie es effektiv minimiert werden kann.



## Katalysatorrecycling

Y. Brunsch, A. Behr\* **1627–1631**

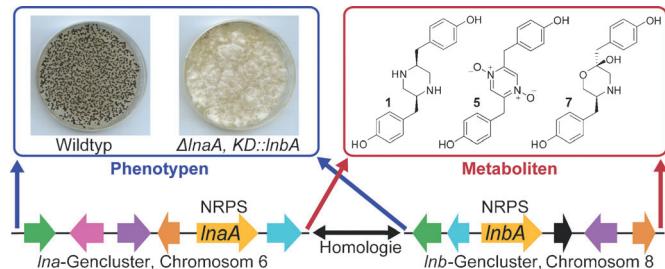
Temperaturgesteuertes Katalysatorrecycling in der homogenen Übergangsmetallkatalyse: Minimierung des Katalysatorleachings



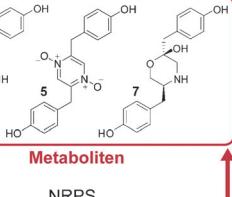
**Naturstoffe**

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*



**Phänotypen**



**Metaboliten**

**Kommunikation durch Biosynthese:**  
Durch NMR-spektroskopische komparative 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](http://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](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

## Angewandte Berichtigung

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

S. Aspin, A.-S. Goutierre, P. Larini,  
R. Jazza, 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 „ $\gamma$  arylation“ lauten anstelle von „ $\beta$  arylation“, und 2) das Isomerenverhältnis von **14a** beträgt „ $\beta/\gamma > 98:2$ “ und nicht „ $\gamma/\beta > 98:2$ “.