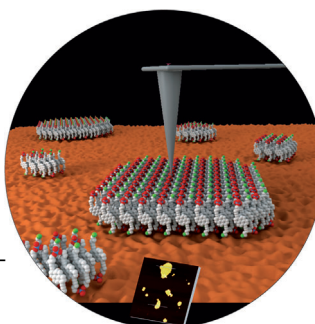


... einer Y-verzweigten RNA durch einen zylinderförmigen supramolekularen Dieisen(II)-Komplex werden von R. K. O. Sigel, B. Spingler, M. J. Hannon, E. Freisinger et al. in der Zuschrift auf S. 11727 ff. beschrieben. Der potenzielle Antikrebswirkstoff passt genau in den zentralen RNA-Hohlraum und stabilisiert die Architektur im Festkörper ebenso wie unter nativen Gelbedingungen. (Bild: Joachim Schnabl)

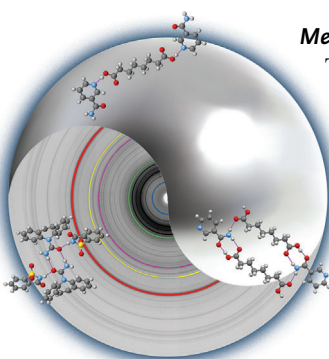
#### Supramolekulare Polymere

Rasterkraftmikroskopie zeigt, dass amphiphile Pyrentrimere supramolekulare 2D-Schichtstrukturen bilden. R. Häner et al. berichten in der Zuschrift auf S. 11702 ff. über die signifikanten Änderungen der Fluoreszenzeigenschaften, die dieser Selbstorganisationsprozess mit sich bringt.



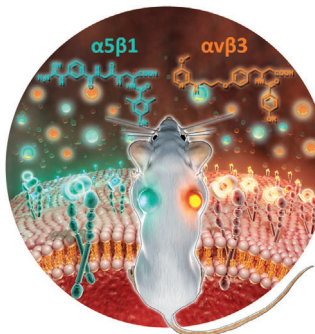
#### Mechanochemie

T. Friščić et al. beschreiben in der Zuschrift auf S. 11752 ff., wie Reaktionen organischer Pharmazeutika in einer Kugelmühle in situ und in Echtzeit mittels Röntgenbeugung verfolgt werden können. Die Ergebnisse lassen Rückschlüsse auf den Mechanismus mechanochemischer Prozesse zu.



#### Tumor-Bildgebung

$\alpha 5 \beta 1$ - und  $\alpha v \beta 3$ -selektive Integrinantagonisten lassen sich mit dem Chelatbildner NODAGA funktionalisieren. In der Zuschrift auf S. 11870 ff. demonstrieren H. Kessler et al., wie diese Peptidmimetika In-vivo-Tumorbidgebung durch Positronenemissionstomographie (PET) ermöglichen.



#### 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)

[jspiess@wiley-vch.de](mailto: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](http://www.gdch.de) oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.

GDCh

GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

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

Erhältlich im  
**App Store**

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

- 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

11660–11663



„Ich bewundere Menschen mit einem klaren Ziel und Hartnäckigkeit.  
Mein Lieblingsmusiker ist der Geiger Jascha Heifetz ...“  
Dies und mehr von und über Chi-Huey Wong finden Sie auf Seite 11664.

## Autoren-Profil

Chi-Huey Wong — 11664–11665

## Nachrichten

Ehrungen der Real Sociedad Española de Química — 11666–11667



T. Torres



M. Solà



F. P. Cossío



T. Rojo



J. Alemán



N. Crivillers



J. L. Delgado



J. Solla Gullón



G. Erker



J.-F. Nierengarten



A. J. L. Pombeiro



F. Zerbetto

## Bücher

Chemical Photocatalysis

Burkhard König

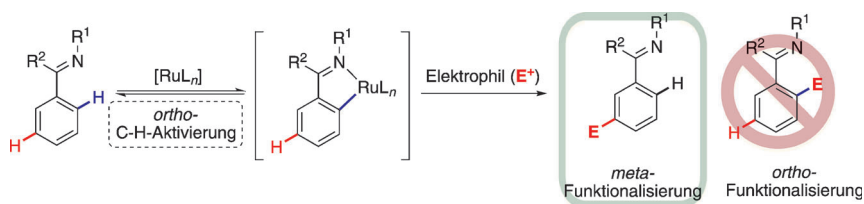
rezensiert von N. Hoffmann — 11668

## Highlights

### C-H-Aktivierung

F. Juliá-Hernández, M. Simonetti,  
I. Larrosa\* 11670–11672

Ferngesteuerte Regioselektivität durch  
Metallierung: Ruthenium-katalysierte  
*meta*-C-H-Funktionalisierung von Arenen



**Blockieren und steuern:** Die Titelreaktion ermöglicht die effektive Sulfonierung und Alkylierung von Arenen mit dirigierenden Substituenten. Das Substrat wird zunächst in *ortho*-Stellung metalliert, sodass im gebildeten Intermediat die

C-M-Bindung nicht weiter funktionalisiert werden kann. Stattdessen wirkt der Ruthenium-Katalysator als effizienter Elektronendonator, der den elektrophilen Angriff fernsteuert (siehe Schema).

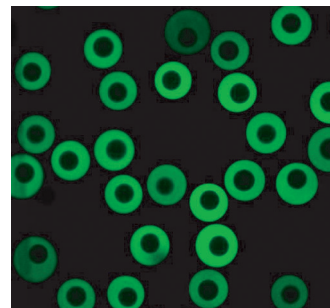
## Kurzaufsätze

### Mikrogele

S. Seiffert\* 11674–11680

Klein aber fein: sensitive Mikrogelkapseln

**Sensitive Mikrogele** bestehen aus mikrometerskaligen gequollenen Polymernetzwerken, die durch externe Reize selektiv aktuiert werden können. Um diese Partikel zur Verkapselung von Additiven maßzuschneidern, ist es notwendig, ihre Form und Größe gezielt einzustellen; dies ist mithilfe der Mehrphasenmikrofluidik möglich.



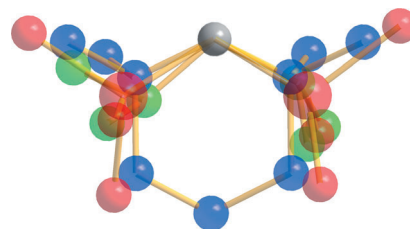
## Aufsätze

### Alkalimetallamide

R. E. Mulvey,\*  
S. D. Robertson\* 11682–11700

Nützliche Alkalimetallamide für die  
Synthese: Lithium-, Natrium- und Kalium-  
hexamethyldisilazide, -diisopropylamide  
und -tetramethylpiperidide

**Unverzichtbare Helfer:** Lithium-, Natrium- und Kaliumsalze von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazid (HMDS, rot), Diisopropylamid (DA, grün) und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidid (TMP, blau) bilden eine bedeutende Substanzklasse. Diese sperren sekundären Amide werden gemeinsam betrachtet, und ihre Effektivität als Reagentien wird auf der Grundlage ihres Verhalten in Lösung und ihrer Festkörperstrukturen bewertet.



## Zuschriften

### Supramolekulare 2D-Polymere

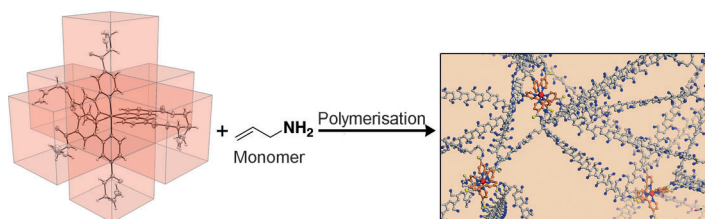
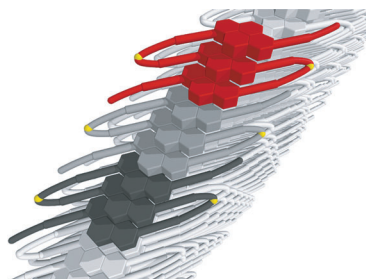
M. Vybornyi, A. V. Rudnev,  
S. M. Langenegger, T. Wandlowski,  
G. Calzaferri, R. Häner\* — 11702–11707

Formation of Two-Dimensional  
Supramolecular Polymers by Amphiphilic  
Pyrene Oligomers



Frontispiz

**Durch Selbstorganisation** bilden amphiphile Pyrentrimere in wässrigem Medium zweidimensionale supramolekulare Polymere. Die Faltungs- und Aggregationsprozesse führen zur Ausbildung von J- und H-Banden und zu signifikanten Änderungen der Fluoreszenzeigenschaften. Die Bildung von Nanoblatt-artigen Strukturen wird rasterkraftmikroskopisch belegt.



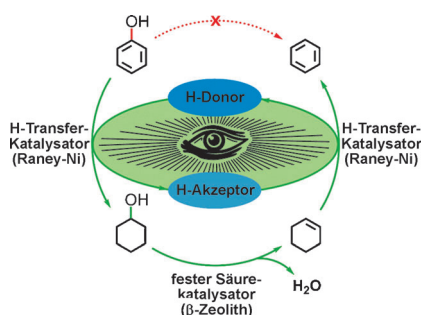
**Chemomechanische Reaktion:** Ein oktaedrischer Ruthenium-Bipyridin-Komplex, der sechs polymerisierbare Vinylgruppen trägt, wird erstmalig als aktiver Linker verwendet (siehe Schema, links). Dieser

ist ein wichtiger Baustein zur Entwicklung von Polymernetzwerken (rechts) und ermöglicht den Aufbau neuartiger molekularer Strukturen in chemomechanischen weichen Materialien.

### Aktive Linkergruppen

Y. Zhang, N. Zhou, S. Akella, Y. Kuang,  
D. Kim, A. Schwartz, M. Bezpalko,  
B. M. Foxman, S. Fraden, I. R. Epstein,\*  
B. Xu\* — 11708–11712

Active Cross-Linkers that Lead to Active  
Gels



**Ausweg gefunden:** Die Umwandlung von Lignin in niedrigsiedende Arene anstatt hochsiedender Phenole könnte eine enorme Vereinfachung konventioneller Raffinerieprozesse bedeuten. Ein neuer Prozess für die Depolymerisation von Lignin mit gleichzeitiger Umwandlung von Phenolen in Arene wird beschrieben. Die Methode bietet auch einen allgemeinen Zugang zur Veredelung von Bioölen zu Arenen unter milden Bedingungen.

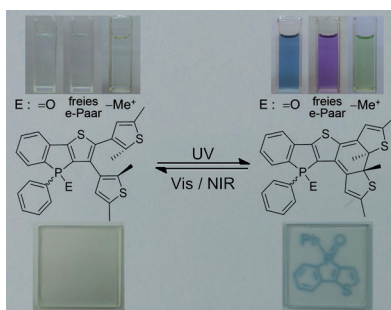
### Heterogene Katalyse

X. Wang, R. Rinaldi\* — 11713–11717

A Route for Lignin and Bio-Oil  
Conversion: Dehydroxylation of Phenols  
into Arenes by Catalytic Tandem Reactions



**Robuste Photoschalter:** Photophysikalische Eigenschaften und Photochromie einer Reihe robuster Phosphor-derivate mit Dithienylethen-Einheiten können durch einfache Modifizierungen am Phosphorzentrum eingestellt werden. Offene wie geschlossene Formen der Phosphorverbindungen sind als Benzollösung und als PMMA-Film im Dunkeln stabil.



### Photochrome Phosphole

J. C.-H. Chan, W. H. Lam, H.-L. Wong,  
W.-T. Wong,  
V. W.-W. Yam\* — 11718–11722

Tunable Photochromism in Air-Stable,  
Robust Dithienylethene-Containing  
Phospholes through Modifications at the  
Phosphorus Center

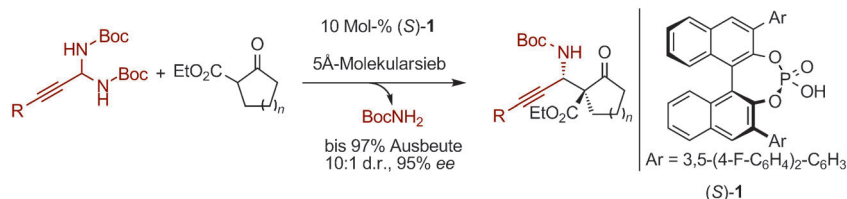


**Esst mehr Obst.  
Lest mehr  
Angewandte.**



[www.angewandte.de](http://www.angewandte.de)

**Angewandte**  
**125** **Chemie**  
JAHRE Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker GDCh



**Seite an Seite:** Die Titelreaktion wird durch eine chirale Brønsted-Säure (S)-1 katalysiert und ergibt bisher schwer zugängliche chirale Propargylamine mit

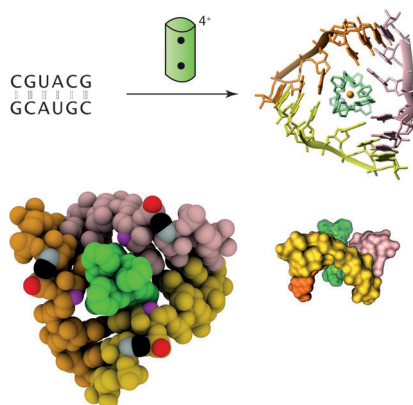
zwei benachbarten Stereozentren mit guten bis exzellenten Diastereo- und Enantioselektivitäten. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

## Asymmetrische Katalyse

T. Kano, T. Yurino,  
K. Maruoka\* 11723 – 11726

Organocatalytic Asymmetric Synthesis of Propargylamines with Two Adjacent Stereocenters: Mannich-Type Reactions of In Situ Generated C-Alkynyl Imines with  $\beta$ -Keto Esters

**Bei der Cokristallisation** einer Y-verzweigten RNA mit einem antitumoraktiven Di-(eisen(II))-Zylinder (grün) ergeben sich  $\pi$ -Stapelwechselwirkungen zwischen dem Zylinder und den zentralen Basenpaaren der RNA. Form, Größe und kationischer Charakter des Zylinders sind der Grund für dessen perfektes Einpassen. Native Gelelektrophorese bestätigt die Stabilisierung der Y-verzweigten RNA durch den Eisen(II)-Zylinder.

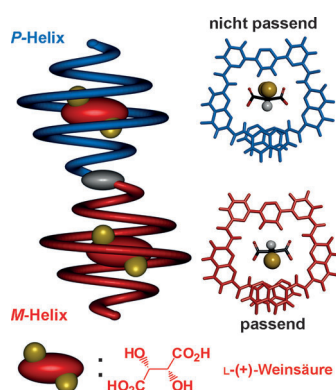


## RNA-Erkennung

S. Phongtongpasuk, S. Paulus, J. Schnabl,  
R. K. O. Sigel,\* B. Spingler,\*  
M. J. Hannon,\*  
E. Freisinger\* 11727 – 11730

Binding of a Designed Anti-Cancer Drug to the Central Cavity of an RNA Three-Way Junction

Titelbild

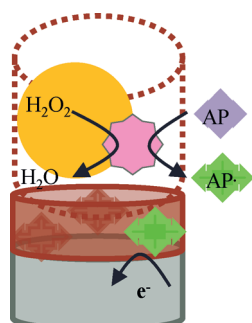


**Außen racemisch, innen nicht:** Wirte aus aromatischen Foldameren sind Enantiomere und ziehen es als solche vor, zu cokristallisieren, auch wenn ihre Gäste (z. B. L-Weinsäure, siehe Bild) nicht als Enantiomere vorliegen. Dieses Verhalten ermöglicht die Strukturaufklärung von diastereomeren und quasiracemischen Strukturen im Festkörper in einem Schritt.

## Quasiracemate

G. Lautrette, B. Kauffmann, Y. Ferrand,  
C. Aube, N. Chandramouli, D. Dubreuil,  
I. Huc\* 11731 – 11734

Structure Elucidation of Host-Guest Complexes of Tartaric and Malic Acids by Quasi-Racemic Crystallography



**Auf einfache Weise:** Ein katalytischer biomimetischer Sensor aus einem molekular geprägten Elektropolymer gekoppelt mit einem Enzym ermöglichte den interferenzfreien Nachweis des Wirkstoffs Aminopyrin (AP) in submikromolaren Konzentrationen in Gegenwart von Ascorbinsäure und Harnsäure innerhalb von 15 s. Die Funktion des Sensors basiert auf der Peroxid-abhängigen Umwandlung von AP in einer Schicht über dem Produkt-geprägten Elektropolymer auf einer Indikatorelektrode (siehe Bild).

## Biomimetische Sensoren

A. Yarman,  
F. W. Scheller\* 11735 – 11739

Coupling Biocatalysis with Molecular Imprinting in a Biomimetic Sensor

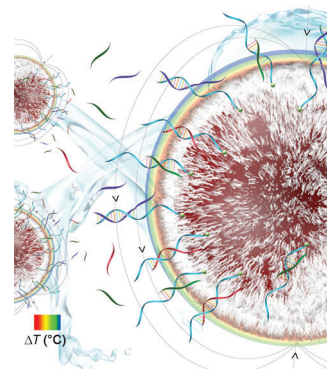
## Molekulare Temperaturfühler

J. T. Dias, M. Moros, P. del Pino, S. Rivera,  
V. Grazú,\*  
J. M. de la Fuente\* — 11740–11743



DNA as a Molecular Local Thermal Probe  
for the Analysis of Magnetic Hyperthermia

**Überhitzt:** Die Umgebung magnetischer Nanopartikel kann durch ein Magnetfeld erhitzt werden. Polymer-beschichtete magnetische Nanopartikel wurden mit Einzelstrang-DNA funktionalisiert, die wiederum an unterschiedliche Fluorophor-modifizierte DNA gebunden wurde. Durch Korrelation des Denaturierungsprofils der DNA mit der lokalen Temperatur konnten Temperaturgradienten in der unmittelbaren Umgebung der Nanopartikel bestimmt werden.



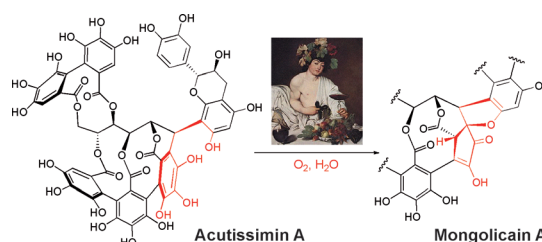
## Innentitelbild

## Pflanzliche Polyphenole

E. Petit, D. Lefevre, R. Jacquet,  
L. Pouységu, D. Deffieux,  
S. Quideau\* — 11744–11747



Remarkable Biomimetic Chemoselective  
Aerobic Oxidation of Flavano-  
Ellagitannins Found in Oak-Aged Wine



**Vor Bacchus' Augen:** Im Eichenfass gelagerter Wein bildet durch diastereoselektive Kondensation des Traubenbestandteils Catechin mit dem in der Eiche vorkommende Vescalagin Acutissimine. Diese

werden durch eine bemerkenswert chemoselektive aerobische Oxidation in die natürlichen Mongolicaine und in Analoga von Camelliatannin C umgesetzt.

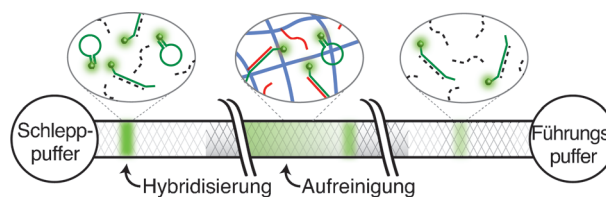


## Analytische Methoden

G. Garcia-Schwarz,  
J. G. Santiago\* — 11748–11751



Rapid High-Specificity microRNA  
Detection Using a Two-stage  
Isotachopheresis Assay



**Fokus auf die Kleinen:** Ein zweistufiger Assay zum Nachweis von microRNA nutzt elektrokinetische Fokussierung zur Beschleunigung der Hybridisierung und ein funktionalisiertes Hydrogel zur Affini-

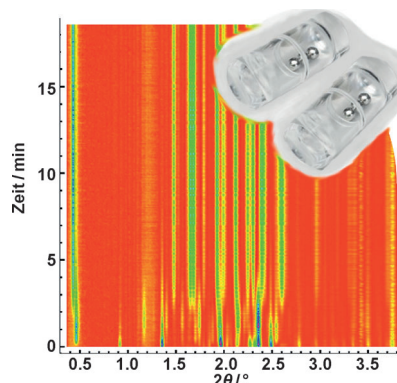
tätsaufreinigung. Die Methode kann einzelne microRNA-Nucleotide in 15 Minuten detektieren und benötigt nur 5 ng RNA.

## Mechanochemie

I. Halasz, A. Puškarić, S. A. J. Kimber,  
P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams,  
V. Honkimäki, R. E. Dinnebier, B. Patel,  
W. Jones, V. Štrukil,  
T. Friščić\* — 11752–11755

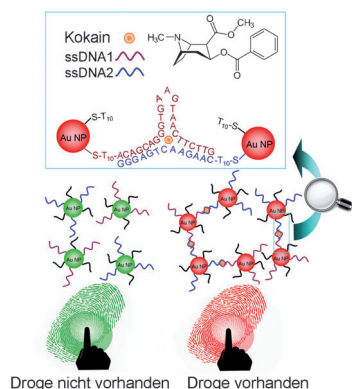


Real-Time In Situ Powder X-ray Diffraction  
Monitoring of Mechanochemical  
Synthesis of Pharmaceutical Cocrystals



**Die Durchdringungskraft** hochenergetischer Röntgenstrahlen macht es möglich, den Verlauf von Reaktionen fester organischer Pharmazeutika in einer Kugelmühle in situ und in Echtzeit zu verfolgen, indem kristalline Phasen detektiert und auf die Entwicklung ihrer Partikelgrößen hin ausgewertet werden. Wird beim Mahlen eine Flüssigkeit hinzugefügt, wird eine Cokristallbildung ermöglicht oder stark beschleunigt, während sich der Reaktionsverlauf ändert.

## Innen-Rücktitelbild

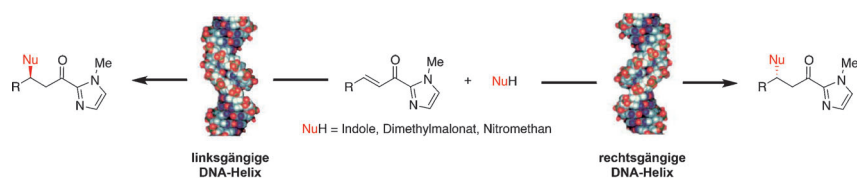


**Spurensuche:** Aptamer-gebundene Goldnanopartikel (Au-NPs) wurden für die hochauflösende Dunkelfeldmikroskopie latenter Fingerabdrücke (LFPs) mit Level-2- und Level-3-Details entwickelt. Die Kokain-induzierte Aggregation der Au-NPs führte zu einer echten Farbänderung des gestreuten Lichts von Grün nach Rot, womit die Methode für die Bestimmung des Kokaingehalts in LFPs praktisch quantitativ ist.

## Fingerabdrücke

K. Li, W. W. Qin, F. Li, X. Zhao, B. Jiang, K. Wang, S. H. Deng, C. Fan,\*  
D. Li\* 11756–11759

Nanoplasmonic Imaging of Latent Fingerprints and Identification of Cocaine



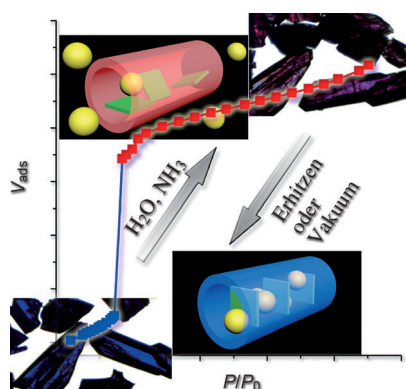
**Spieglein, Spieglein an der Wand:** Die einzigartigen Struktureigenschaften von L-DNA wurden genutzt, um die ersten Beispiele einer linkshelikal enantio-selektiven Induktion in der DNA-basierten

asymmetrischen Katalyse zu realisieren. Dieser Ansatz ist der einzige, der in den untersuchten Reaktionen einen verlässlichen und vorhersagbaren Zugang zu beiden Enantiomeren ermöglicht.

## Asymmetrische Katalyse

J. Wang, E. Benedetti, L. Bethge, S. Vonhoff, S. Klusmann, J.-J. Vasseur, J. Cossy, M. Smietana,\*  
S. Arseniyadis\* 11760–11763

DNA vs. Mirror-Image DNA: A Universal Approach to Tune the Absolute Configuration in DNA-Based Asymmetric Catalysis

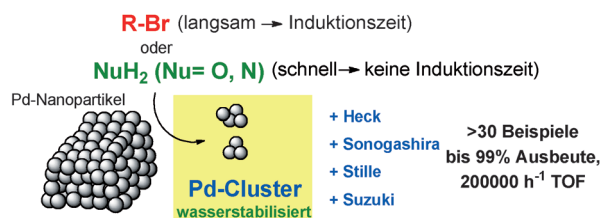


$H_2O$  oder  $NH_3$  bewirken die reversible Umwandlung des blauen Cobalt-haltigen Metall-organischen Gerüsts (MOF) BP in das rote RP. Entfernen/Anlagern von Terephthalatliganden resultiert dabei in einem Gattereffekt, der unter bestimmten Bedingungen die Verkapselung und Freisetzung kleiner Lösungsmittelmoleküle ermöglicht. Hier wurde erstmals für dreidimensionale MOFs die topologische Umwandlung eines selbstdurchdringenden in ein gegenseitig durchdringendes Netz beobachtet.

## Dynamische Gerüststrukturen

Q. Chen, Z. Chang, W.-C. Song, H. Song, H.-B. Song, T.-L. Hu, X.-H. Bu\* 11764–11767

A Controllable Gate Effect in Cobalt(II) Organic Frameworks by Reversible Structure Transformations



**Auf kleinstem Nenner:** Palladiumcluster mit drei oder vier Atomen erwiesen sich als katalytisch aktive Spezies in ligandenfreien palladiumkatalysierten C-C-Kuppelungen (siehe Bild). Die Cluster konnten

in Wasser stabilisiert und ohne Aktivitätseinbuße lange Zeit aufbewahrt werden. Hohe Produktausbeuten und Umsatzfrequenzen (TOF) bis 10<sup>5</sup> h<sup>-1</sup> wurden beobachtet.

## Palladium-Katalyse

A. Leyva-Pérez, J. Oliver-Meseguer, P. Rubio-Marqués, A. Corma\* 11773–11777

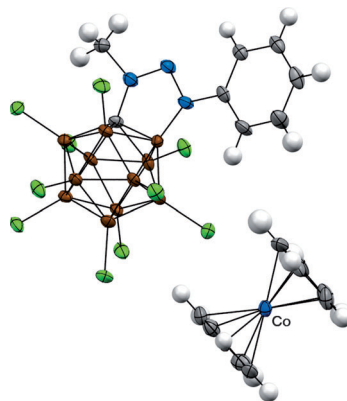
Water-Stabilized Three- and Four-Atom Palladium Clusters as Highly Active Catalytic Species in Ligand-Free C–C Cross-Coupling Reactions

### Carborancluster

M. Asay, C. E. Kefalidis, J. Estrada,  
D. S. Weinberger, J. Wright, C. E. Moore,  
A. L. Rheingold, L. Maron,\*  
V. Lavallo\* ————— 11774–11777



Isolation of a Carborane-Fused Triazole  
Radical Anion



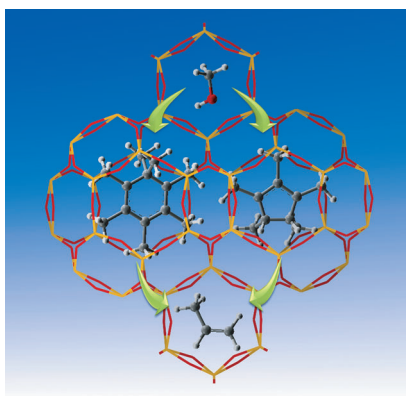
**Außerhalb des Käfigs:** Die Redox-eigenschaften eines Triazol-anellierten Carboran-Anions werden durch Methylierung und Zwitterionenbildung so verändert, dass die Verbindung eine einfache chemische Reduktion zu einem isolierbaren Triazol-Radikalanion eingeht (siehe Struktur: C grau, H weiß, N blau, B braun, Cl grün). Das Radikalanion ist durch kinetischen Schutz und die Delokalisierung der Spindichte über das  $\pi$ -System außerhalb des Clusters stabilisiert.

### Reaktive Zwischenstufen

S. Xu, A. Zheng, Y. Wei, J. Chen, J. Li,  
Y. Chu, M. Zhang, Q. Wang, Y. Zhou,  
J. Wang, F. Deng, Z. Liu\* — 11778–11782



Direct Observation of Cyclic Carbenium  
Ions and Their Role in the Catalytic Cycle  
of the Methanol-to-Olefin Reaction over  
Chabazite Zeolites



**Carbeniumionen in Zeolithen:** Mit  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie wurden erstmals zwei wichtige Carbeniumionen unter Bedingungen der Methanol-zu-Olefin-(MTO)-Reaktion über Chabazit-Zeolithen beobachtet. Die entscheidenden Rollen dieser Ionen im MTO-Zyklus wurden mithilfe kombinierter experimenteller und theoretischer Studien aufgezeigt.

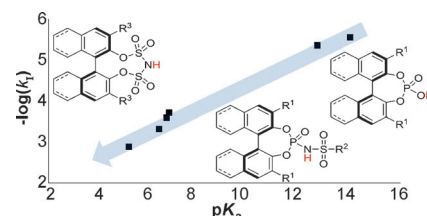
### Brønsted-Säuren

K. Kaupmees, N. Tolstoluzhsky, S. Raja,  
M. Rueping,\* I. Leito\* — 11783–11786



On the Acidity and Reactivity of Highly  
Effective Chiral Brønsted Acid Catalysts:  
Establishment of an Acidity Scale

**Starke Säure, schnelle Katalyse:** Die  $\text{pK}_\text{a}$ -Werte dreier Klassen von Brønsted-Säuren vom Binol-Typ wurden gemessen, und es wurde gefunden, dass sie direkt mit den katalytischen Eigenschaften der Säuren korrelieren: Acidere Brønsted-Säurekatalysatoren ergeben höhere Geschwindigkeitskonstanten (siehe Diagramm; Binol = 1,1'-Bi-2-naphthol).

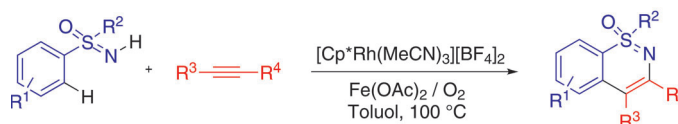


### C-H/N-H-Aktivierung

W. Dong, L. Wang, K. Parthasarathy,  
F. Pan, C. Bolm\* ————— 11787–11790



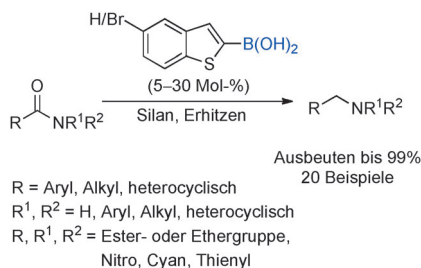
Rhodium-Catalyzed Oxidative Annulation  
of Sulfoximines and Alkynes as an  
Approach to 1,2-Benzothiazines



**Revitalisierung durch Sauerstoff:** Eine Rhodium(III)-katalysierte Sequenz aus oxidativer C-H/N-H-Aktivierung und Anellierung eröffnet den Zugang zu substituierten 1,2-Benzothiazinen ausgehend

von leicht verfügbaren NH-Sulfoximinen und Alkinen (siehe Schema;  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ). Das Oxidationssystem besteht aus molekularem Sauerstoff und einer katalytischen Menge  $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ .

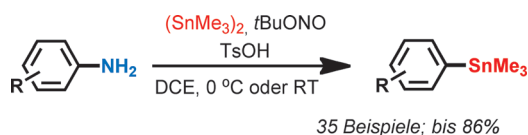
**Vielseitig und metallfrei:** Benzothiophen-Boronsäuren katalysieren die Reduktion tertiärer, sekundärer und primärer Amide durch ein Hydrosilan. In der Reaktion wird eine Vielzahl von funktionellen Gruppen toleriert.



## Homogene Katalyse

Y. Li, J. A. Molina de La Torre, K. Grabow, U. Bentrup, K. Junge, S. Zhou, A. Brückner, M. Beller\* — 11791 – 11794

Selective Reduction of Amides to Amines by Boronic Acid Catalyzed Hydrosilylation



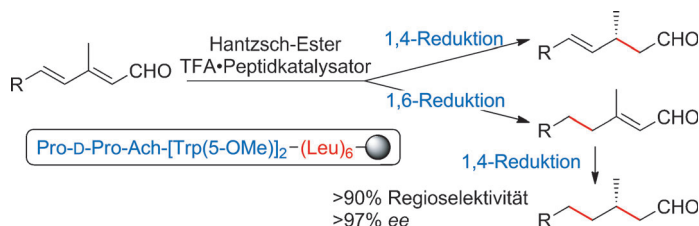
**Stannylierung vom Sandmeyer-Typ:** Die Stille-Kupplung ist eine der leistungsfähigsten Kupplungsreaktionen für den Aufbau von C-C-Bindungen; dagegen gibt es kaum Methoden für die Synthese von

Arylstannanen. Hier wird nun eine milde Stannylierung beschrieben, die auf einer der Sandmeyer-Reaktion analogen Umsetzung aromatischer Amine beruht. DCE: 1,2-Dichlorethan.

## Synthesemethoden

D. Qiu, H. Meng, L. Jin, S. Wang, S. Tang, X. Wang, F. Mo, Y. Zhang,\* J. Wang\* — 11795 – 11798

Synthesis of Aryl Trimethylstannanes from Aryl Amines: A Sandmeyer-Type Stannylation Reaction



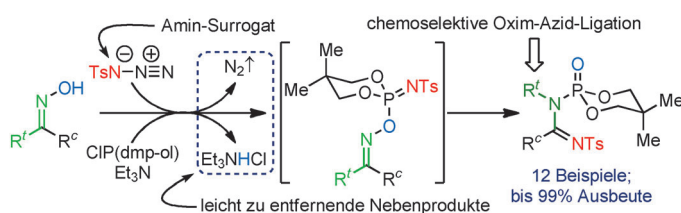
**Ein Peptidkatalysator** an fester Phase (abgebildet im Kasten) wurde in der Titelreaktion verwendet. Der Katalysator umgeht die inhärente Regioselektivität der Reaktion, sodass die 1,6- gegenüber der

1,4-Reduktion bevorzugt wird. Ausgehend von einem Gemisch geometrischer Isomere der eingesetzten Aldehyde wurde eine hohe Stereokonvergenz erzielt. Ach = 1-Amino-1-cyclohexancarbonsäure.

## Peptid-Katalyse

K. Akagawa, J. Sen, K. Kudo\* — 11799 – 11802

Peptide-Catalyzed Regio- and Enantioselective Reduction of  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Unsaturated Aldehydes



**Amin- und metallfrei:** Eine Chlorphosphit-vermittelte Beckmann-Ligation von Oximen mit *p*-Toluolsulfonylazid liefert *N*-Sulfonylphosphoramidine in guten bis exzellenten Ausbeuten. Die Reaktion läuft unter außergewöhnlich milden Bedingun-

gen ab und bietet einen bioorthogonalen Ansatz für die Amidin-Synthese unter Vermeidung von Aminen und Übergangsmetallkatalysatoren. dmp-ol = 3,3-Dimethylpropandiol.

## Synthesemethoden

L. M. Fleury, E. E. Wilson, M. Vogt, T. J. Fan, A. G. Oliver, B. L. Ashfeld\* — 11803 – 11807

Amine-Free Approach toward *N*-Toluenesulfonyl Amidine Construction: A Phosphite-Mediated Beckmann-Like Coupling of Oximes and *p*-Toluenesulfonyl Azide

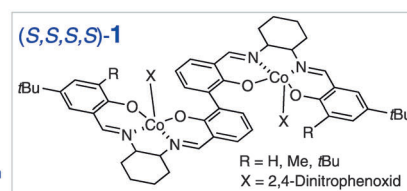
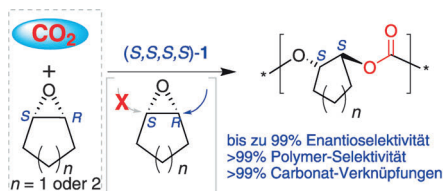


## Polymerisationen

Y. Liu, W.-M. Ren, J. Liu,  
X.-B. Lu\* 11808–11812



Asymmetric Copolymerization of CO<sub>2</sub> with *meso*-Epoxides Mediated by Dinuclear Cobalt(III) Complexes: Unprecedented Enantioselectivity and Activity



**Isotaktisch:** In der asymmetrischen Copolymerisation von CO<sub>2</sub> mit *meso*-Epoxiden (darunter das wenig reaktive Cyclopentenoxyd), die von dem zweikernigen Co<sup>III</sup>-Komplex (S,S,S,S)-1 unter milden

Bedingungen katalysiert wurde, wurde beispiellose Enantioselectivität und katalytische Aktivität beobachtet. Die Copolymere enthalten mehr als 99% Carbonat-einheiten und sind perfekt isotaktisch.

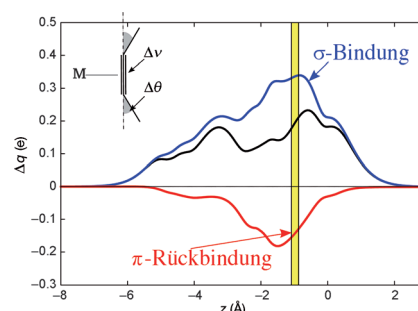
## Bindungstheorie

G. Bistoni, L. Belpassi,\*  
F. Tarantelli\* 11813–11816



Disentanglement of Donation and Back-Donation Effects on Experimental Observables: A Case Study of Gold–Ethyne Complexes

**Die Analyse von Ladungsverschiebungen** in Gold-Ethin-Komplexen zeigt die Existenz quantitativer Zusammenhänge zwischen messbaren Eigenschaften und den Bestandteilen chemischer Bindungen im Dewar-Chatt-Duncanson-Modell. Durch passende Experimente können diese Bestandteile voneinander separiert und somit entscheidende Erkenntnisse über die Natur von Koordinationsbindungen gewonnen werden.



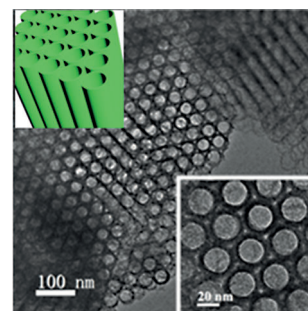
## Mesoporöse Materialien

C. Wang, J. Wei, Q. Yue, W. Luo, Y. H. Li,  
M. H. Wang, Y. H. Deng,\*  
D. Y. Zhao 11817–11820



A Shear Stress Regulated Assembly Route to Silica Nanotubes and Their Closely Packed Hollow Mesostructures

**Bereit zum Beladen:** Gepackte Siliciumdioxid-Nanoröhren, die mithilfe der Titelmethode assembliert wurden, dienten als Träger für die Beladung mit Goldnanopartikeln. Die erhaltenen Kompositmaterialien katalysieren die Epoxidierung von Styrol zu Styroxyd mit hohem Umsatz und hoher Selektivität.

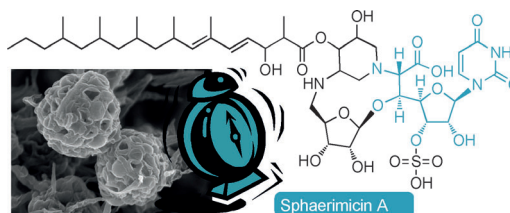


## Naturstoffe

M. Funabashi, S. Baba, T. Takatsu,  
M. Kizuka, Y. Ohata, M. Tanaka,  
K. Nonaka, A. P. Spork, C. Ducho,  
W.-C. L. Chen,  
S. G. Van Lanen\* 11821–11825

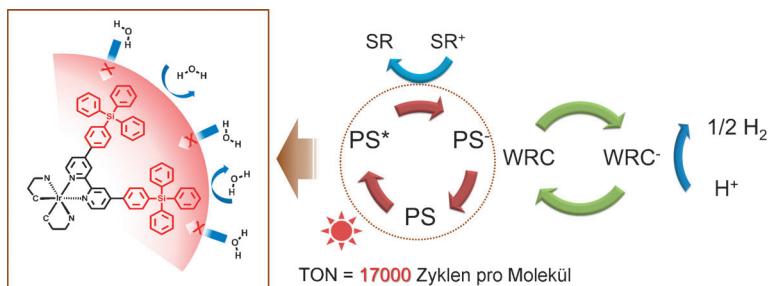


Structure-Based Gene Targeting Discovery of Sphaerimicin, a Bacterial Translocase I Inhibitor



**Ein neuer Pfeil im Köcher:** In einem Genmodifizierungsansatz, der auf die Identifizierung potenzieller L-Threonin: Uridin-5'-Transaldolasen abzielte, die die Bildung von (5'S,6'S)-C-Glycylyridin katalysieren, wurde nach Fermentationsoptimierung ein neuer Inhibitor der bakteriellen Translocase I aus Actinomyceten entdeckt.

lysieren, wurde nach Fermentationsoptimierung ein neuer Inhibitor der bakteriellen Translocase I aus Actinomyceten entdeckt.



## Wasserstoffherzeugung

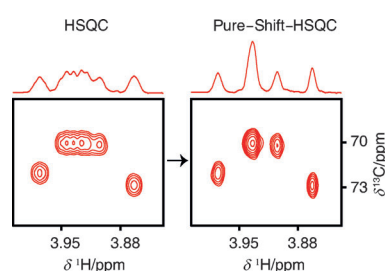
D. R. Whang, K. Sakai,  
S. Y. Park\* 11826–11829

Highly Efficient Photocatalytic Water  
Reduction with Robust Iridium(III)  
Photosensitizers Containing Arylsilyl  
Substituents

**Wasserdichte Komplexe:** Kationische Ir<sup>III</sup>-Photosensibilisatoren (PSs) mit 4,4'-Bis[4-(triphenylsilyl)phenyl]-2,2'-bipyridin-Liganden ermöglichen die Wasserstoffherzeugung aus Wasser mit hohen Umsatzzahlen (TONs; siehe Schema). Die Tri-

phenylsilylgruppen verhindern die Ligandensubstitution durch Lösungsmittelmoleküle wie Wasser und stabilisieren so die Komplexe. SR = Reduktionsmittel, WRC = Wasserreduktionskatalysator.

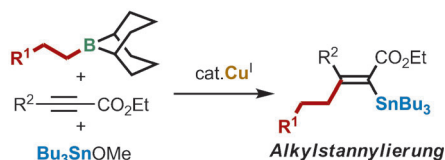
**BIRD-Perspektive:** Die Verwendung von periodischer BIRD-J-Refokusierung (BIRD = bilineare Rotationsentkopplung) bei der Datenerhebung eines HSQC-Experiments führt zu homonuclearer Breitbandentkopplung, sodass nur ein Signal für jede <sup>1</sup>H-chemische Verschiebung erhalten wird. Diese reine Verschiebungsmethode verbessert sowohl die Auflösung als auch das Signal-Rausch-Verhältnis, ohne dass eine besondere Datenverarbeitung notwendig wäre.



## HSQC-NMR ohne Multipletts

L. Paudel, R. W. Adams, P. Király,  
J. A. Aguilar, M. Foroozandeh, M. J. Cliff,  
M. Nilsson, P. Sándor, J. P. Waltho,  
G. A. Morris\* 11830–11833

Simultaneously Enhancing Spectral  
Resolution and Sensitivity in  
Heteronuclear Correlation NMR  
Spectroscopy



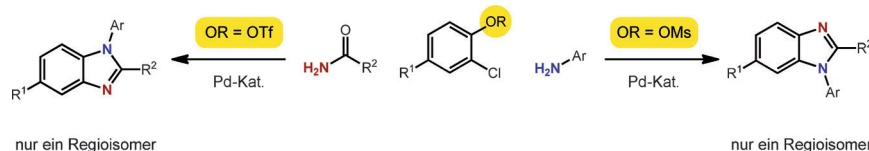
**Ein vielseitiger Weg** zu trisubstituierten Alkenylstannanen wird vorgestellt. Die Alkyl- und Sn-Einheiten werden am β- bzw. α-Kohlenstoffatom von Alkynoaten in einer formalen *syn*-Addition mit vollständiger

Regioselektivität eingeführt (siehe Schema). Dabei wird eine Vielzahl an funktionellen Gruppen im Alkylboran und im Alkynoat toleriert.

## Synthesemethoden

T. Wakamatsu, K. Nagao, H. Ohmiya,\*  
M. Sawamura\* 11834–11837

Synthesis of Trisubstituted  
Alkenylstannanes through Copper-  
Catalyzed Three-Component Coupling of  
Alkylboranes, Alkynoates, and Tributyltin  
Methoxide



**Nach Wahl:** Eine palladiumkatalysierte Reaktionskaskade baut *N*-Arylbenzimidazole direkt aus 2-Chlorarylsulfonaten, Arylaminen und Amidnucleophilen auf. Die Heterocyclen entstehen dabei

über eine chemoselektive oxidative Addition. Mit 2-Chloraryltriflaten (Tf) wird gezielt ein Regioisomer erhalten, mit den entsprechenden 2-Chlorarylmessylaten (Ms) das andere.

## Homogene Katalyse

N. T. Jui, S. L. Buchwald\* 11838–11841

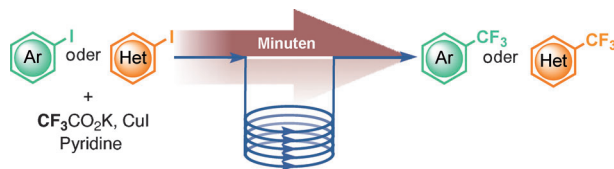
Cascade Palladium Catalysis:  
A Predictable and Selectable  
Regiocontrolled Synthesis of  
*N*-Arylbenzimidazoles

## Kreuzkupplungen

M. Chen, S. L. Buchwald\* 11842 – 11845



Rapid and Efficient Trifluoromethylation of Aromatic and Heteroaromatic Compounds Using Potassium Trifluoroacetate Enabled by a Flow System



**An die Quelle gegangen:** Durch die schnelle Trifluormethylierung von Aryl-iodiden in einem Strömungssystem sind vielfältige trifluormethylierte Produkte in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten

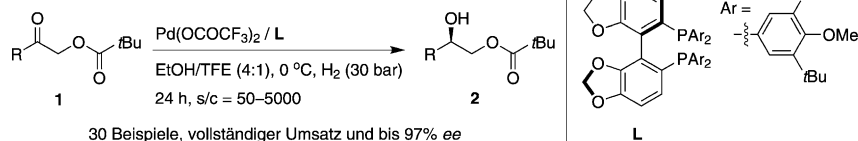
zugänglich. Der Prozess nutzt mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{K}$  eine bequeme Trifluormethylquelle und hat zusätzlich den Vorteil einer kurzen Reaktionsdauer.

## Homogene Katalyse

J. Chen, D. Liu, N. Butt, C. Li, D. Fan, Y. Liu, W. Zhang\* 11846 – 11850



Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of  $\alpha$ -Acyloxy-1-arylethanones



30 Beispiele, vollständiger Umsatz und bis 97% ee

**Aus erster Hand:** Die erste palladium-katalysierte asymmetrische Hydrierung von  $\alpha$ -Acyloxyketonen (1) ergibt effizient und hoch enantioselektiv die Hydrie-

rungsprodukte 2, die als Zwischenstufen in der Herstellung vieler Wirkstoffkandidaten nützlich sein könnten. TFE = 2,2,2-Trifluorethanol.

DOI: 10.1002/ange.201308336

# Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

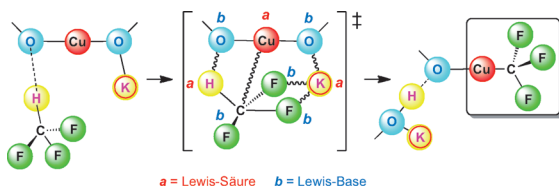
Zukunft braucht Herkunft – die Angewandte Chemie wird seit 1888 publiziert, d. h. nun schon im 125. Jahrgang! Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzurblicke, die abwechselnd auf Hefte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

Heft 21/1963 beginnt mit einem Aufsatz über Pteridine von Wolfgang Pfeleiderer, der sich in weit mehr als 100 Publikationen, darunter mehrere in der *Angewandten Chemie*, mit diesem heterocyclischen System beschäftigt hat. Richard Kuhn, Chemienobelpreisträger von 1938 und vor 50 Jahren Direktor des Max-Planck-Instituts für Medizinische Forschung in Heidelberg, ist Coautor eines weiteren Aufsatzes, der die Permethylierung von oligo- und polymeren Kohlenhydraten behandelt.

Im Zuschriftenteil wird erstmals die Chemie von Selentrioxid in Lösung beschrieben. Mit der „Zusammensetzung der aus Wolframbromid und Lithiumphenyl entstehenden metallorganischen Verbindung des Wolframs“ setzt sich eine andere Zeitschrift auseinander, die heute, wenn überhaupt, in der Rubrik Korrespondenz erscheinen würde, da lediglich Ergebnisse einer vier Jahre zuvor in der *Angewandten Chemie* erschienenen Arbeit korrigiert werden.

In der *Rundschau* wird die erste Synthese von Cyclotrimeratrylen (publiziert von A. S. Lindsey in *Chemistry & Industry*) erwähnt, das später zu einem beliebten Molekül der Wirt-Gast-Chemie wurde. Auf seine Rezeptoreigenschaften wird hier jedoch nicht eingegangen, vielmehr wird es als substituiertes Cyclonatrien beschrieben und sein „völlig neuartiges C-Ringsystem“ in den Vordergrund gestellt.

*Lesen Sie mehr in Heft 21/1963*



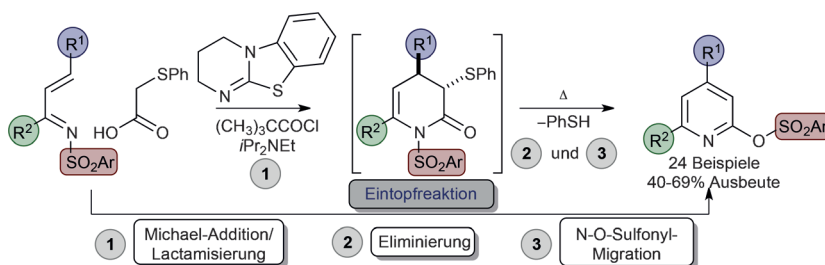
**Zuschauer oder Hauptdarsteller?** Das Alkalimetall-Gegenion ( $K^+$ ) spielt eine bemerkenswerte Schlüsselrolle in der kürzlich entdeckten Cuprierung von Fluoroform mit Dialkoxycuprat. Insgesamt acht synergistisch wechselwirkende

Lewis-Säure- und Lewis-Base-Zentren ordnen sich zu einem stabilen Übergangszustand, wodurch der niederenergetische Reaktionsweg dieser Umwandlung bedingt wird.

## Fluoroform-Aktivierung

A. I. Kononov, J. Benet-Buchholz, E. Martin, V. V. Grushin\* **11851 – 11855**

The Critical Effect of the Counteranion in the Direct Cupration of Fluoroform with  $[Cu(OR)_2]^-$



**Privilegiert:** 2,4,6-trisubstituierte Pyridine wurden aus Phenylthioessigsäure und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketimen synthetisiert. Die Reaktion verläuft über eine intermolekulare Michael-Addition/Lacta-

misierung, Thiophenol-Eliminierung und N-O-Sulfonyl-Migration. Die resultierenden 2-Sulfonat-substituierten Pyridine sind ein guter Ausgangspunkt für die Erzeugung von struktureller Diversität.

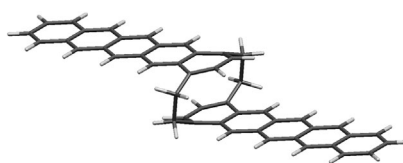
## Heterocyclen

D. G. Stark, L. C. Morrill, P.-P. Yeh, A. M. Z. Slawin, T. J. C. O'Riordan, A. D. Smith\* **11856 – 11860**

Isothiourea-Mediated One-Pot Synthesis of Functionalized Pyridines



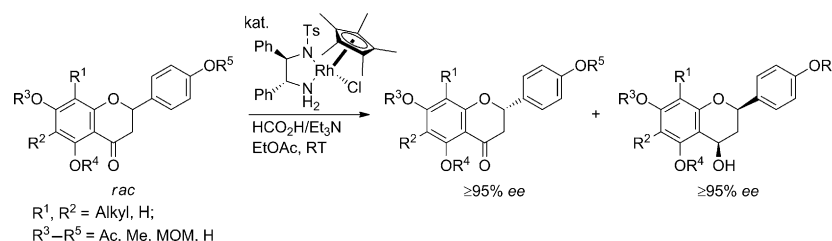
**Zwei in einer Reihe:** Ein Pentacendimer, dessen beide Einheiten kovalent durch eine [2.2]Paracyclophanbrücke verbunden sind, wurde hergestellt (siehe Struktur). Die Kombination aus experimentellen Analysetechniken und computerchemischen Modellen lieferte einen Einblick in seine elektronischen Eigenschaften. Solche Moleküle können zu Materialien führen, die verbesserte Ladungstransporteigenschaften aufweisen.



## Acenophane

R. Bula, M. Fingerle, A. Ruff, B. Speiser, C. Maichle-Mössner, H. F. Bettinger\* **11861 – 11864**

Anti-[2.2](1,4)Pentacenophan, ein kovalent verknüpftes Pentacendimer



**Eine überraschend selektive,** nichtenzymatische kinetische Racematspaltung von leicht erhältlichen, racemischen  $\beta$ -chiralen Ketonen ermöglichte den Titelprozess, mit dem die rasche Synthese einiger

bioaktiver Flavanone in nahezu enantiomerenreiner Form gelang (siehe Schema; MOM = Methoxymethyl, Ts = *p*-Toluolsulfonyl).

## Kinetische Racematspaltung

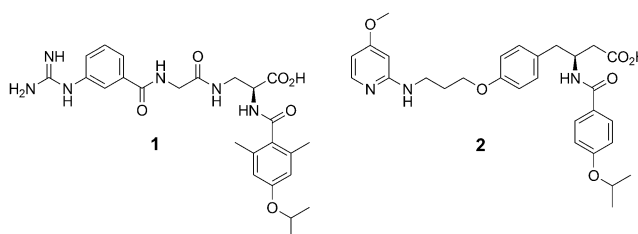
M.-K. Lemke, P. Schwab, P. Fischer, S. Tischer, M. Witt, L. Noehringer, V. Rogachev, A. Jäger, O. Kataeva, R. Fröhlich, P. Metz\* **11865 – 11869**

Ein praktischer Zugang zu hoch enantiomerenreinen Flavanonen durch katalytische asymmetrische Transferhydrierung



## Integrine

S. Neubauer, F. Rechenmacher, A. J. Beer,  
F. Curnis, K. Pohle, C. D'Alessandria,  
H.-J. Wester, U. Reuning, A. Corti,  
M. Schwaiger,  
H. Kessler\* 11870–11873



Selektive Bildgebung der angiogenetisch  
relevanten Integrine  $\alpha 5 \beta 1$  und  $\alpha v \beta 3$

**Diagnose und Therapie:** Derivate der für  
die beiden angiogenetisch relevanten  
Integrine  $\alpha 5 \beta 1$  und  $\alpha v \beta 3$  selektiven Anta-  
gonisten **1** bzw. **2** können Tumorzellen  
mit unterschiedlichen Integrinmustern  
in vivo selektiv ansprechen und das Tu-

morwachstum in vivo verzögern. Weiter-  
hin wurde der erste  $\alpha 5 \beta 1$ -selektive Inte-  
grinantagonist entwickelt, der die spezifi-  
sche molekulare Bildgebung mit Positro-  
nenmissionstomographie ermöglicht.

## Rücktitelbild

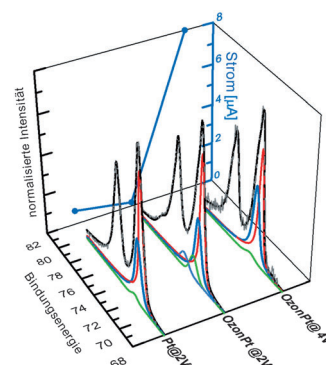
## Sauerstoffentwicklungsreaktion

R. Arrigo,\* M. Hävecker, M. E. Schuster,  
C. Ranjan, E. Stotz, A. Knop-Gericke,  
R. Schlögl 11874–11879



In-situ-Studie der Gasphasen-  
Wasserelektrolyse auf Platin mittels NAP-  
XPS

**Der Aktivität auf der Spur:** Umgebungs-  
druck-Röntgenphotoelektronenspektro-  
skopie wurde verwendet, um die Oberflä-  
che einer Platin-Elektrode während der  
Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) zu  
untersuchen. Nahe der Oberfläche wird  
eine hydratisierte Pt-Metallphase identi-  
fiziert, die OER-aktiv ist. Sie ist eine Vor-  
stufe des analytisch nachgewiesenen  
 $\text{PtO}_2$ , welches das Deaktivierungsprodukt  
der Elektrode ist.



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



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).



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

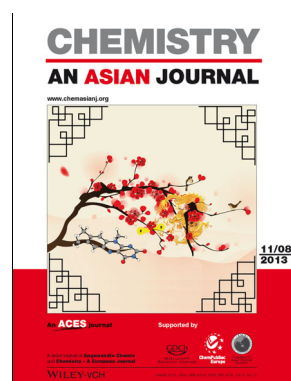


Die als Very Important Paper (VIP)  
gekennzeichneten Beiträge müssen  
von zwei Gutachtern unisono als  
„sehr wichtig“ eingestuft worden sein.

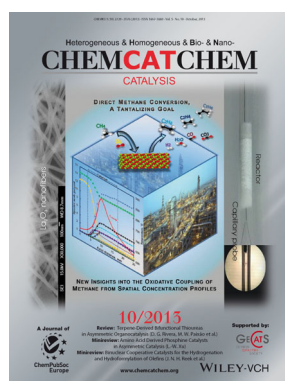


Hot Paper – von der Redaktion auf der  
Basis von Gutachten als von großer  
Bedeutung für ein besonders intensiv  
bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

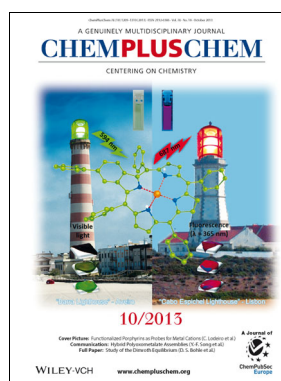
## Weitere Informationen zu:



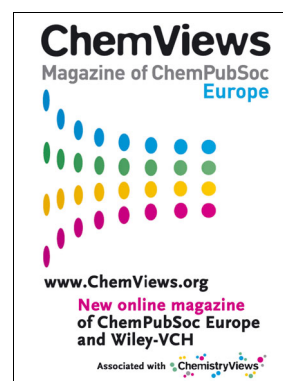
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



[www.chemcatchem.org](http://www.chemcatchem.org)



[www.chempluschem.org](http://www.chempluschem.org)



[www.chemviews.org](http://www.chemviews.org)