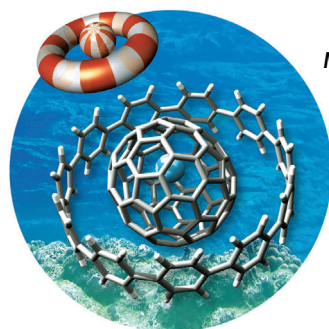
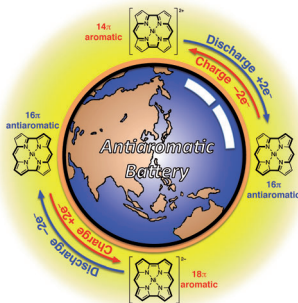


... ist ein weltweites Gesundheitsproblem. Metallo- β -lactamasen katalysieren die Hydrolyse von nahezu allen β -Lactam-Antibiotika. T. D. W. Claridge, C. J. Schofield et al. zeigen in ihrer Zuschrift auf S. 3193 ff., wie ^{19}F -NMR-Spektroskopie genutzt werden kann, um die Bindungsweise von Inhibitoren der New-Delhi-Metallo- β -lactamase I (NDM-1) zu untersuchen: Man markiert eine Schleife im aktiven Zentrum mit ^{19}F und kann dann Änderungen der lokalen chemischen Umgebung, die durch die Bindung des Inhibitors verursacht werden, NMR-spektroskopisch verfolgen.

Antiaromatische Batterien

Eine wiederaufladbare Batterie mit einem antiaromatischen Norcorrol-Nickel(II)-Komplex als aktives Kathodenmaterial und einer Anode aus Lithiummetall wird in der Zuschrift von H. Yoshikawa, K. Awaga, H. Shinokubo und Mitarbeitern auf S. 3160 ff. vorgestellt.

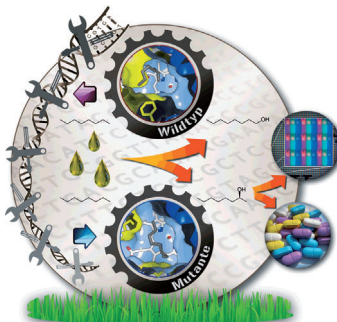


Metallofullerene

In ihrer Zuschrift auf S. 3166 ff. beschreiben K. Itami, H. Shinohara et al. eine neue Strategie zur nichtchromatographischen Extraktion von Metallofullerenen aus Lösungen von Lichtbogenruß.

C-H-Aktivierung

In ihrer Zuschrift auf S. 3184 ff. entwickeln Z. Li et al. ein Enzym zur regio- und enantioselektiven subterminalen Hydroxylierung von Alkanen durch die gerichtete Evolution terminal-selektiver P450pyr-Hydroxylase.



So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: chem-reprints@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-327

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: rights-and-licences@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-550

Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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

Erhältlich im
App Store

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

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



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

3114–3117



„Was mich besonders anzieht, ist ein Stück gute Schokolade.
Mein Lieblingsautor ist Sir Arthur Conan Doyle ...“
Dies und mehr von und über Burkhard Luy finden Sie auf Seite 3118.

Autoren-Profil

Burkhard Luy _____ 3118

Nachrichten



P. K. Chattaraj



X.-M. Chen



S. Gao



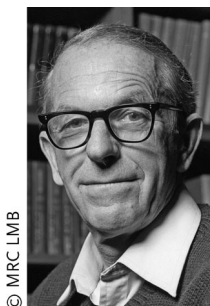
M. Poliakoff



H. Tian

Neue Mitglieder der World Academy of Sciences: P. K. Chattaraj, X. M. Chen, S. Gao, M. Poliakoff und H. Tian _____ 3119

Nachrufe



© MRC LMB

Frederick (Fred) Sanger starb am 19. November 2013 im Alter von 95 Jahren. Er hat als einziger zweimal den Chemie-Nobelpreis erhalten, 1958 und 1980, für die Entwicklung von Methoden zur Sequenzierung von Proteinen bzw. Nucleinsäuren. Er war eine Schlüsselfigur in der Wissenschaft des 20. Jahrhunderts, und die Anwendungen dessen, was er möglich gemacht hat, in der Medizin stehen noch ganz am Anfang.

Frederick Sanger (1918–2013)

A. Coulson _____ 3120

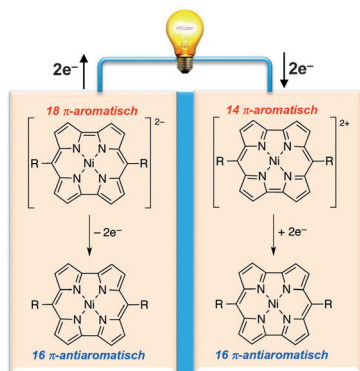
Zuschriften

Antiaromatische Batterien

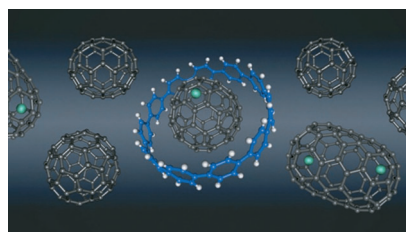
J.-Y. Shin,* T. Yamada, H. Yoshikawa,*
K. Awaga,* H. Shinokubo* – 3160–3165

An Antiaromatic Electrode-Active Material
Enabling High Capacity and Stable
Performance of Rechargeable Batteries

Frontispiz



Kräfte im Gleichgewicht: Entladungskapazitäten $> 200 \text{ mAh g}^{-1}$ über 100 Lade-Entlade-Zyklen wurden für eine Batterie mit einem antiaromatischen Norcorrol-Nickel(II)-Komplex (NiNC) als aktives Kathodenmaterial und einer Lithiummetallanode gemessen. Das bipolare Redoxverhalten von NiNC führte außerdem zu einer lithiiummetallfreien wiederaufladbaren Batterie mit hoher Entladungskapazität (siehe Schema) und Stabilität.



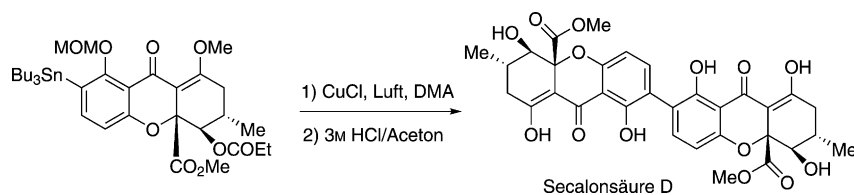
Komplexierung: Eine Methode zur nicht-chromatographischen Extraktion von Metallofullerenen aus Lösungen von Lichtbogen-erzeugtem Ruß basiert auf der gröÙenselektiven Komplexierung mit Cycloparaphenylen (CPP). [11]CPP hat eine hohe Affinität für $M_x@C_{82}$ ($x = 1, 2$); beispielsweise kann $Gd@C_{82}$ durch die Addition von [11]CPP selektiv aus einer Fulleren-Mischung extrahiert werden.

Metallofullerene

Y. Nakanishi, H. Omachi, S. Matsuura,
Y. Miyata, R. Kitaura, Y. Segawa, K. Itami,*
H. Shinohara* – 3166–3170

Size-Selective Complexation
and Extraction of Endohedral
Metallofullerenes with
Cycloparaphenylene

Innen-Rücktitelbild



Entscheidende Dimerisierung: Kurze Synthesewege für die natürlichen Secalonsäuren A und D nutzen eine Kupfer(I)-vermittelte Dimerisierung komplexer Arylstannan-Monomere zum Aufbau der gewünschten 2,2'-Biphenol-Verknüpfung.

Unter Homobenzotetramisol-Katalyse gelang die hoch effiziente kinetische Racematspaltung der monomeren Tetrahydroxanthon-Kernstrukturen. DMA = *N,N*-Dimethylacetamid, MOM = Methoxymethyl.

Naturstoffsynthese

T. Qin, J. A. Porco, Jr.* – 3171–3174

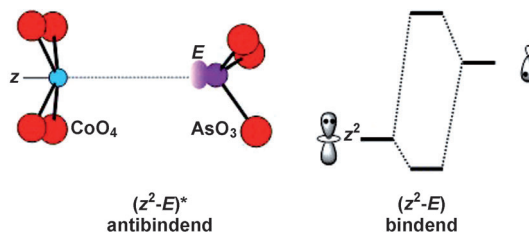
Total Syntheses of Secalonic Acids A
and D

Quadratisch-planares Cobalt(II)

R. David, H. Kabbour, A. Pautrat,
N. Touati, M.-H. Whangbo,
O. Mentré* — 3175–3178



Two-Orbital Three-Electron Stabilizing Interaction for Direct Co^{2+} – As^{3+} Bonds Involving Square-Planar CoO_4 in $\text{BaCoAs}_2\text{O}_5$



Nahezu quadratisch-planar und mit direkten Co^{2+} – As^{3+} -Bindungen (2.51 Å) sind die Co^{2+}O_4 -Einheiten in $\text{BaCoAs}_2\text{O}_5$. Der High-Spin-Charakter des Co^{2+} -Ions führt dazu, dass die As-Co-Bindung durch

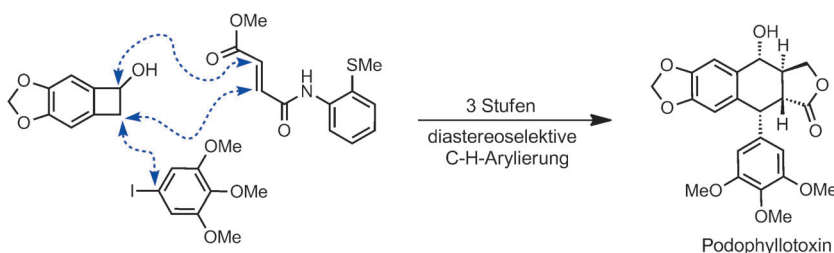
eine Zwei-Orbitale-drei-Elektronen-Wechselwirkung zwischen dem gefüllten d_{z^2} - Co^{2+} -Orbital und dem freien Elektronenpaar (E) von As^{3+} stabilisiert wird.

Totalsynthese

C. P. Ting, T. J. Maimone* — 3179–3183



C–H Bond Arylation in the Synthesis of Aryltetralin Lignans: A Short Total Synthesis of Podophyllotoxin



Neue Taktik auf dem Prüfstand: In einer kurzen Synthese von Podophyllotoxin mit einer palladiumkatalysierten Arylierung als Schlüsselschritt bestimmen kleinste konformative Effekte den Verlauf der

reduktiven Eliminierung vom hochvalenten Palladiumzentrum. Diese Route zu Aryltetralinlignan-Derivaten könnte für die Wirkstoff-Forschung interessant sein.

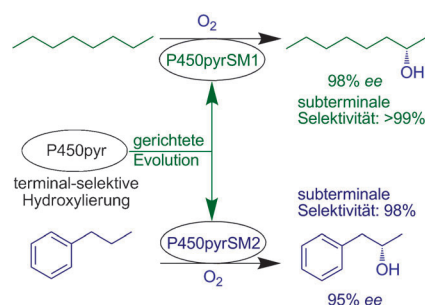
C-H-Aktivierung

Y. Yang, J. Liu, Z. Li* — 3184–3188



Engineering of P450pyr Hydroxylase for the Highly Regio- and Enantioselective Subterminal Hydroxylation of Alkanes

Umkehrprozess: P450-Enzyme, die durch gerichtete Evolution terminal-selektiver P450pyr-Hydroxylase erhalten wurden, bewirken die hoch regio- und enantio-selektive subterminale Hydroxylierung von *n*-Octan und Propylbenzol (siehe Schema). Die modifizierten Enzyme mit komplett veränderter Selektivität sind nützlich für die Funktionalisierung von Alkanen und die Herstellung von enantiomerenreinen Alkoholen.



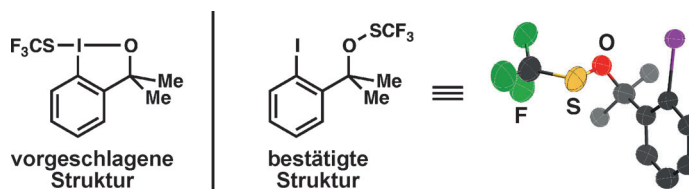
Rücktitelbild

Hypervalente Iodreagentien

E. V. Vinogradova, P. Müller,
S. L. Buchwald* — 3189–3192

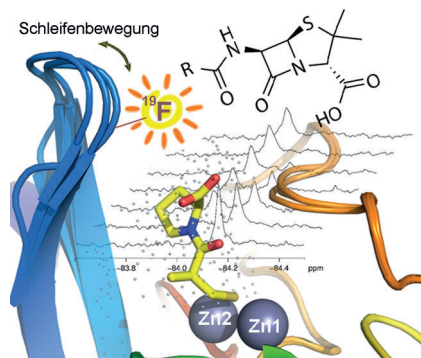


Structural Reevaluation of the Electrophilic Hypervalent Iodine Reagent for Trifluoromethylthiolation Supported by the Crystalline Sponge Method for X-ray Analysis



Gar nicht so hypervalentes Iod: Studien mit verschiedenen Benziodoxolthiolat-Derivaten zeigen, dass diesen Spezies kein hypervalentes Iodmotiv, sondern eine Thioperoxidkonfiguration aufweisen. Eine kristallographische Strukturanalyse eines

flüssigen Trifluormethylthiolierungsreagens im Inneren eines Metall-organischen Gerüsts belegt dieses Phänomen direkt. Die Thioperoxidreagentien sind überdies reaktiv in elektrophilen Substitutionen.



¹⁹Folge der Bewegung: ¹⁹F-NMR-Spektroskopie wurde genutzt, um Schleifenbewegungen im aktiven Zentrum der New-Delhi-Metallo-β-lactamase NDM-1 nach selektiver Cystein-Alkylierung mit CH₂COCF₃ zu untersuchen. Die Methode kann zwischen verschiedenen Arten von Inhibitionsmechanismen unterscheiden, ermöglicht die Bestimmung von Bindungskonstanten und kann helfen, Hemmstoffe für klinisch wichtige Metallo-β-lactamasen zu identifizieren.

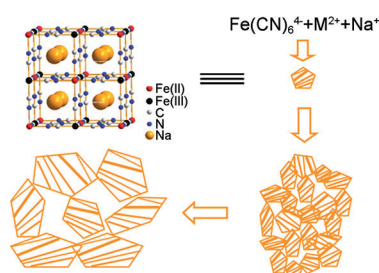
Metallo-β-lactamasen

A. M. Rydzik, J. Brem, S. S. van Berkel, I. Pfeffer, A. Makena, T. D. W. Claridge,* C. J. Schofield* 3193–3197

Monitoring Conformational Changes in the NDM-1 Metallo-β-lactamase by ¹⁹F NMR Spectroscopy

Titelbild

Elektrisches Blau: Poröse Preußischblau-Analoga mit einstellbarer Oberflächengröße und Porenstruktur wurden ohne Verwendung eines Templats bei Raumtemperatur synthetisiert. Die Methode könnte eine Alternative zu Herstellungsverfahren für kristalline mesoporöse Materialien mit harten oder weichen Templaten bieten. Poröse Preußischblau-Kathoden in Natriumionenbatterien waren ausgezeichnet stabil.

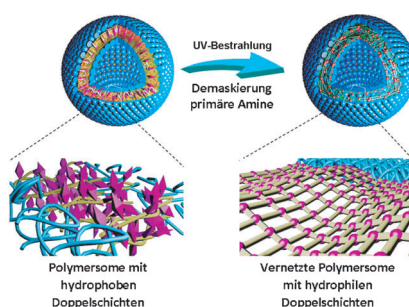


Poröse Materialien

Y. Yue, A. J. Binder, B. Guo,* Z. Zhang, Z.-A. Qiao, C. Tian, S. Dai* 3198–3201

Mesoporous Prussian Blue Analogues: Template-Free Synthesis and Sodium-Ion Battery Applications

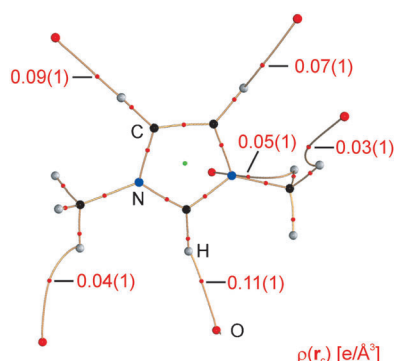
Zwei Prozesse in Einem: Eine induzierte stimulus Vernetzungsstrategie wurde entwickelt, um Blockcopolymer zu vernetzen und gleichzeitig permeabel zu machen. Nach dem Selbstorganisationsprozess der Polymersome (siehe Bild), setzten lichtausgelöste, selbstzerlegende Demaskierungsreaktionen primäre Amingruppen frei, die in Amidierungen reagieren können.



Polymersome

X. Wang, G. Liu, J. Hu, G. Zhang, S. Liu* 3202–3206

Concurrent Block Copolymer Polymersome Stabilization and Bilayer Permeabilization by Stimuli-Regulated „Traceless“ Crosslinking



Bei der Simulation ionischer Flüssigkeiten werden die Partialladungen in nichtpolarisierbaren Kraftfeldern üblicherweise (herab-)skaliert. Ladungsdichteanalysen der prototypischen ionischen Flüssigkeit [C₁MIM][C₁SO₄] mithilfe der Quantentheorie von Atomen in Molekülen rechtfertigen diese Vorgehensweise.

Ionische Flüssigkeiten

W. Beichel, N. Trapp, C. Hauf, O. Kohler, G. Eickerling, W. Scherer,* I. Krossing* 3207–3210

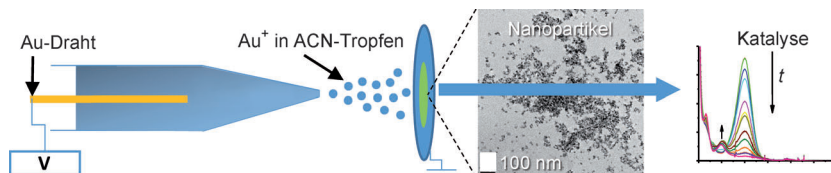
Charge-Scaling Effect in Ionic Liquids from the Charge-Density Analysis of N,N'-Dimethylimidazolium Methylsulfate

Nanopartikel durch Sprüh-Ionisierung

A. Li, Q. Luo, S. Park,
R. G. Cooks* — 3211 – 3214



Synthesis and Catalytic Reactions of Nanoparticles formed by Electrospray Ionization of Coinage Metals



Hohe katalytische Aktivität: Festes Kupfer, Silber und Gold wird durch Elektrospray in Acetonitril (ACN) in Ionen mit dem Oxidationszustand +1 überführt. Das Sammeln der solvatisierten Ionen führt

zur Bildung von Nanopartikeln, die Reaktionen im Makromaßstab katalysieren, z. B. die Reduktion von *p*-Nitrophenol durch NaBH_4 .

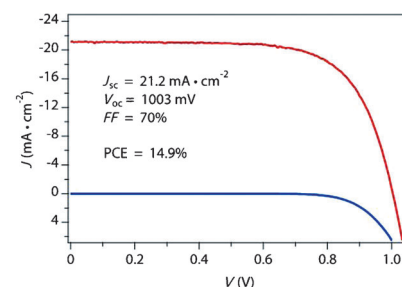
Perowskit-Solarzellen

N. Pellet, P. Gao, G. Gregori, T.-Y. Yang,
M. K. Nazeeruddin, J. Maier,
M. Grätzel* — 3215 – 3221



Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting

Produktive Partnerschaft: Perowskit-Solarzellen mit gemischten organischen Kationen könnten Systeme mit dem standardmäßigen Methylammoniumbleiiodid-Farbstoff überflügeln, da sie eine höhere Lichtabsorption und größere Ladungsträgerdiffusionslänge bieten. Tatsächlich zeigte eine Perowskit-Solarzelle mit Methylammonium- und Formamidinium-Kationen einen erstaunlichen Wirkungsgrad von 14.9% (rote Kurve: in simuliertem Sonnenlicht; blaue Kurve: im Dunkeln).

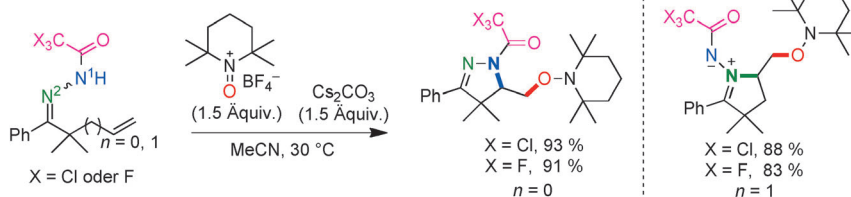


Radikalische Cyclisierung

X.-Y. Duan, N.-N. Zhou, R. Fang,
X.-L. Yang, W. Yu, B. Han* — 3222 – 3226



Transition from π Radicals to σ Radicals: Substituent-Tuned Cyclization of Hydrazonyl Radicals



Radikaler Wechsel: Die für ihren π -Charakter bekannten Hydrazonyl-Radikale können in σ -Radikale verwandelt werden, indem man eine Trifluoracetyl- oder Trichloracetylgruppe am N^1 -Atom anbringt und dadurch die Spindichte auf

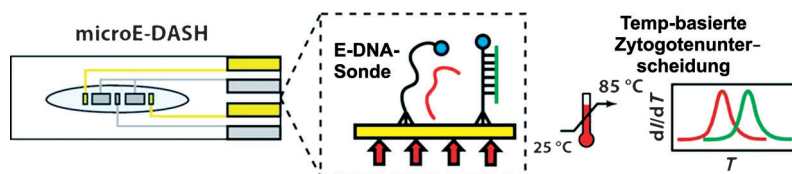
beide Stickstoffatome delokalisiert. Die von den entsprechenden *N*-Acyl-substituierten β,γ - und γ,δ -ungesättigten Hydrazonen abgeleiteten Hydrazonyl- σ -Radikale gingen 5-*exo-trig*-Cyclisierungen unter C- N^1 - bzw. C- N^2 -Kupplung ein.

Molekulare Diagnostik

A. H. J. Yang, K. Hsieh, A. S. Patterson,
B. S. Ferguson, M. Eisenstein,
K. W. Plaxco, H. T. Soh* — 3227 – 3231



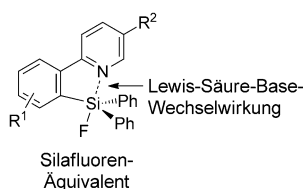
Accurate Zygote-Specific Discrimination of Single-Nucleotide Polymorphisms Using Microfluidic Electrochemical DNA Melting Curves



Schnelle Arbeit: Ein neuartiges elektrochemisches Mikrofluidiksystem für den Nachweis von Einzelnucleotidpolymorphie (SNPs) nutzt oberflächenimmobilisierte DNA-Sonden zur präzisen Unterscheidung von homo- und hetero-

zygoten Genotypen mithilfe einer Schmelzkurvenanalyse in Echtzeit. Zwei klinisch relevant SNPs im Apolipoprotein-E-Gen wurden charakterisiert, und alle sechs möglichen ApoE-Allelkombinationen konnten unterschieden werden.

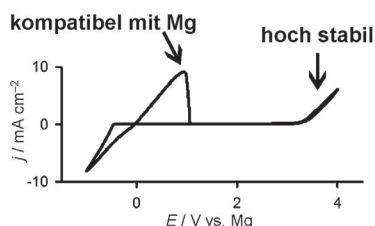
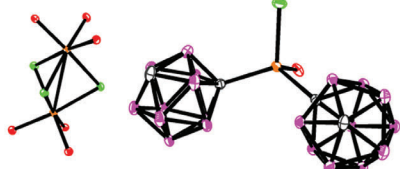
Amino(1,3,2-dioxaborolan-2-yl)diphenylsilan ist das Reagens in der Titelreaktion, die unter C-H-Aktivierung fluorsilylierte 2-Phenylpyridine in guten bis hervorragenden Ausbeuten ergibt. Die Produkte können als Silafluoren-Äquivalente betrachtet werden, in denen eine Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen dem Silicium- und dem Stickstoffatom vorliegt.



Fluoreszierende Heterocyklen

Q. Xiao, X. Meng, M. Kanai,*
Y. Kuninobu* 3232 – 3236

Palladium-Catalyzed C–H Fluorosilylation of 2-Phenylpyridines: Synthesis of Silafluorene Equivalents



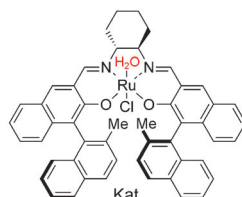
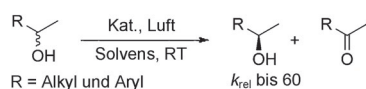
Ein b(o)rillantes Konzept: Ein Elektrolyt mit einem Magnesium-zentrierten Komplexanion wurde für den Einsatz in wiederaufladbaren Magnesiumbatterien entwickelt. Das Carboranyl-magnesium-halogenid (siehe Struktur; B lila, C weiß,

Cl grün, O rot, Mg orange) war mit Magnesiummetall-Anoden kompatibel und zeigte an verschiedenen Nichtedelmetall-Elektroden eine bemerkenswerte oxidative Stabilität (3.2 V gegen Mg).

Magnesiumbatterien

T. J. Carter, R. Mohtadi,* T. S. Arthur,
F. Mizuno, R. Zhang, S. Shirai,
J. W. Kampf 3237 – 3241

Boron Clusters as Highly Stable Magnesium-Battery Electrolytes



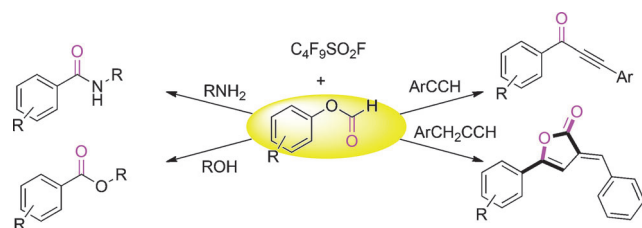
Zuviel des Guten: Die Titelreaktion mit einem (Aqua)ruthenium-Salen-Komplex als Katalysator verläuft effizient und ist verträglich mit Halogen-, Ether-, Silyl-

ether- und Estergruppen. Aufgrund einer Substratinhibition ist die Reaktion bei höheren Substratkonzentrationen verlangsamt.

Kinetische Racematspaltung

H. Mizoguchi, T. Uchida,
T. Katsuki* 3242 – 3246

Ruthenium-Catalyzed Oxidative Kinetic Resolution of Unactivated and Activated Secondary Alcohols with Air as the Hydrogen Acceptor at Room Temperature



CO raus, CO rein: Ein vielseitiges Carbonylierungsprotokoll nutzt die Kooperation zwischen Phenylformiat und Nonaflat, um CO in situ zu erzeugen. Das Verfahren ist mit funktionellen Gruppen gut verträglich

und für carbonylierende Kupplungen mit C-, N- und O-Nukleophilen geeignet. Amide, Alkinone, Furanone und Arylbenzoate werden in guten Ausbeuten erhalten.

Kreuzkupplungen

H. Li, H. Neumann, M. Beller,*
X.-F. Wu* 3247 – 3250

Aryl Formate as Bifunctional Reagent: Applications in Palladium-Catalyzed Carbonylative Coupling Reactions Using In Situ Generated CO

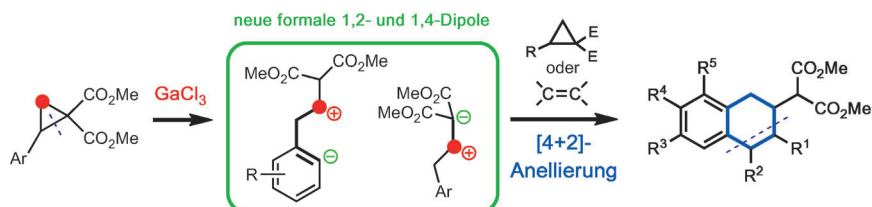


Carbocyclen

R. A. Novikov, A. V. Tarasova,
V. A. Korolev, V. P. Timofeev,
Y. V. Tomilov* — 3251 – 3255



A New Type of Donor–Acceptor
Cyclopropane Reactivity: The Generation
of Formal 1,2- and 1,4-Dipoles

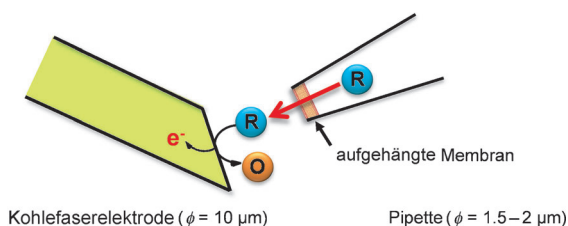


Lipidmembranen

P. Messina, F. Lemaître, F. Huet,
K. A. Ngo, V. Vivier, E. Labbé, O. Buriez,*
C. Amatore* — 3256 – 3260



Monitoring and Quantifying the Passive
Transport of Molecules Through Patch-
Clamp Suspended Real and Model Cell
Membranes



Durch die Membran zur Elektrode: Eine neue Kombination aus Patch-Clamp-Technik und Amperometrie ermöglicht es, molekulare Spezies, die aufgehängte Membranen durchqueren, elektroche-

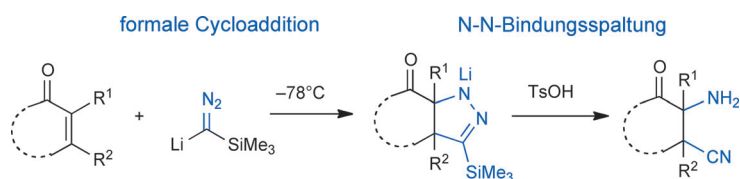
misch zu detektieren. Mithilfe dieses Ansatzes werden Flüsse von molekularen Spezies durch künstliche oder echte Zellmembranen in Echtzeit quantifizierbar.

Aminocyanierung

C. Sun, M. J. O'Connor, D. Lee,*
D. J. Wink, R. D. Milligan — 3261 – 3264



Formal Aminocyanation of α,β -
Unsaturated Cyclic Enones for the
Efficient Synthesis of α -Amino Ketones



Links gebunden, rechts gespalten: Im Zuge einer 1,2-Aminocyanierung wird zunächst über die formale dipolare Cycloaddition cyclischer α,β -ungesättigter Ketone mit Lithiumtrimethylsilyldiazomethan ein Pyrazolin erzeugt, das anschlie-

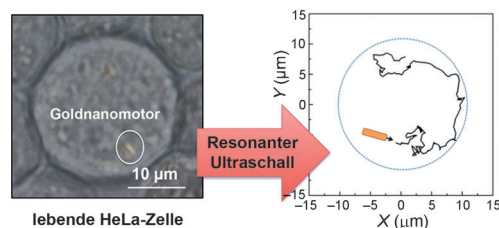
ßend einer Protonolyse unter N-N-Bindungsspaltung unterliegt. Die Sequenz führt in effizienter Weise zu vielfältigen neuartigen α -Aminoketonen mit komplexen Strukturen.

Nanomotoren

W. Wang, S. Li, L. Mair, S. Ahmed,
T. J. Huang,* T. E. Mallouk* — 3265 – 3268

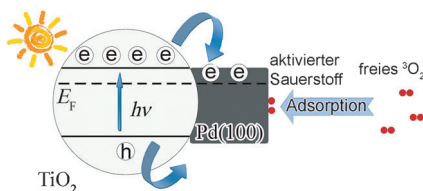


Acoustic Propulsion of Nanorod Motors
Inside Living Cells



Ultraschallantrieb: Metallische Nanomotoren können durch Inkubation über einen Zeitraum von mehr als 24 h in HeLa-Zellen eingeschlossen werden (siehe Bild). Sobald die Goldnanomoto-

ren in den Zellen sind, können sie durch resonanten Ultraschall im Bereich von 4 MHz aktiviert werden und einen axialen Antrieb sowie Drehbewegungen zeigen.

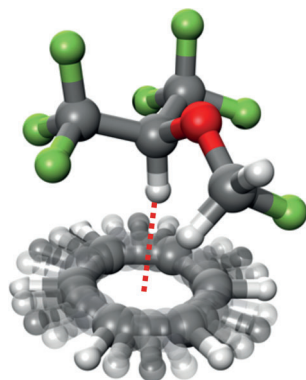


Der Ladungszustand der Pd-Oberfläche ist entscheidend für die Fähigkeit von Pd-Nanokristallen zur Sauerstoffaktivierung (siehe Bild). Somit kann die katalytische Aktivität von Pd-Nanokristallen in organischen Oxidationsreaktionen einfach über die Intensität des auf Palladium-Halbleiter-Hybridstrukturen eingestrahlt Lichts abgestimmt werden. Bei starker Bestrahlung kann ein plasmonischer Effekt eine umgekehrte Elektronenverschiebung von Pd auf TiO₂ verursachen.

Katalytische Materialien

R. Long, K. Mao, M. Gong, S. Zhou, J. Hu, M. Zhi, Y. You, S. Bai, J. Jiang, Q. Zhang,* X. Wu,* Y. Xiong* — 3269–3273

Tunable Oxygen Activation for Catalytic Organic Oxidation: Schottky Junction versus Plasmonic Effects

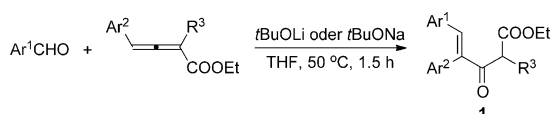


Gemeinsam mit mehreren schwachen C-H...F-Wechselwirkungen definiert eine primäre C-H... π -Wasserstoffbrücke die dynamische nichtbindende Aggregation von Sevofluran und Benzol. Struktur und innere Rotation des Komplexes wurden mit Breitband-Rotationsspektroskopie bestimmt.

Schwache Wasserstoffbrücken

N. A. Seifert, D. P. Zaleski, C. Pérez, J. L. Neill, B. H. Pate,* M. Vallejo-López, A. Lesarri,* E. J. Cocinero, F. Castaño, I. Kleiner — 3274–3277

Probing the C-H... π Weak Hydrogen Bond in Anesthetic Binding: The Sevoflurane–Benzene Cluster



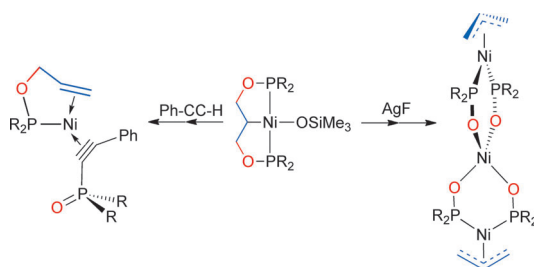
Aldehyd-Addition: Aldehyde reagieren mit 2,3-Allenaten in Gegenwart von *t*BuOM (M = Li oder Na) zu stereochemisch definierten, hoch funktionalisierten γ,δ -ungesättigten β -Ketoestern **1**, die *E*-stereoselektiv und in guten bis hervorragenden

Ausbeuten erhalten werden. Die Reaktivität von 5-Hydroxy-2,3-allenaten und die Isolierung von 3,4-Diaryloxetanen stützen ein Modell für den Mechanismus dieser Reaktion.

Synthesemethoden

M. Wang, Z. Fang, C. Fu, S. Ma* — 3278–3281

Metal Alkoxide Promoted Regio- and Stereoselective C=O and C=C Metathesis of Allenates with Aldehydes



Vorsicht, Bruchgefahr: Eine oder beide C-O-Verknüpfungen im Komplex [(POC_{sp3}OP)Ni(OSiMe₃)] brechen schon bei relativ milden Bedingungen unter Bildung neuartiger ein- und dreikerniger

Spezies. Die beobachteten Zersetzungsprozesse können als Modelle für die Vorhersage der Stabilitäten dieser Komplexe bei katalytischen Vorgängen fungieren.

Quasistabile Pinzettenliganden

J. Hao, B. Mougang-Soumé, B. Vabre, D. Zargarian* — 3282–3286

On the Stability of a POC_{sp3}OP-Type Pincer Ligand in Nickel(II) Complexes

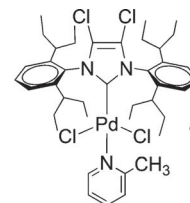


Aminierung

M. Pompeo, J. L. Farmer, R. D. J. Froese,
M. G. Organ* 3287–3290



Room-Temperature Amination of
Deactivated Aniline and Aryl Halide
Partners with Carbonate Base Using a
Pd-PEPPSI-IPent^{Cl}-o-Picoline Catalyst



Mit sanfter Gewalt: Der Palladium-komplex **1** mit einem N-heterocyclischen Carbenliganden wurde für eine Aminierung entwickelt, die stark desaktivierte Substrate (R^1 kann stark elektronenschiebend sein, R^2 stark elektronenzie-

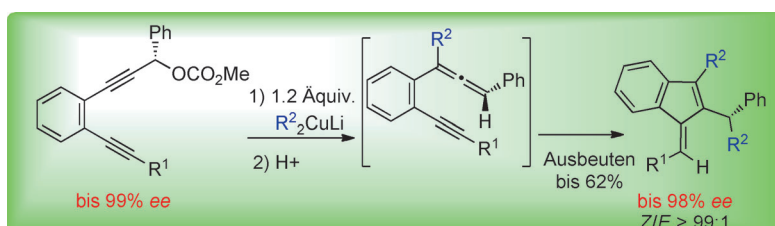
hend) mit der milden Base Carbonat bei Raumtemperatur umsetzt. Der Katalysator liefert hoch funktionalisierte Produkte für lebens- und materialwissenschaftliche Anwendungen.

Synthesemethoden

D. Campolo, T. Arif, C. Borie, D. Mouysset,
N. Vanthuyne J.-V. Naubron,
M. P. Bertrand,*
M. Nechab* 3291–3295



Double Transfer of Chirality in
Organocopper-Mediated bis(Alkylating)
Cycloisomerization of Eneidyne



Zentrum-Achse-Zentrum: Eine Synthesemethode für chirale Benzofulvene wurde entwickelt, die auf einem hoch chemo-, regio-, diastereo- und enantioselektiven doppelten Alkylgruppentransfer auf elek-

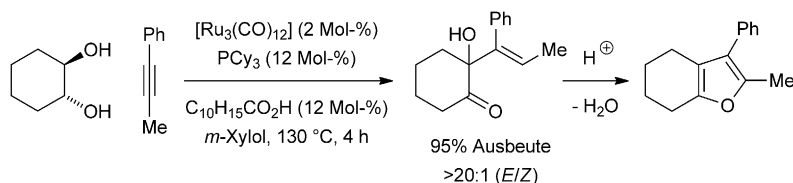
trophile Endiine beruht. Die durch Organokupferspezies ausgelöste Cycloisomerisierung verläuft unter doppeltem Chiralitätstransfer.

C-C-Kupplung

E. L. McInturff, K. D. Nguyen,
M. J. Krische* 3296–3299



Redox-Triggered C–C Coupling of Diols
and Alkynes: Synthesis of β,γ -Unsaturated
 α -Hydroxyketones and Furans by
Ruthenium-Catalyzed
Hydrohydroxyalkylation



Unter vollständiger Regioselektivität und Kontrolle der Doppelbindungskonfiguration bilden Diole und Alkine in einer Ruthenium(0)-katalysierten Hydrohydroxyalkylierung β,γ -ungesättigte

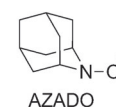
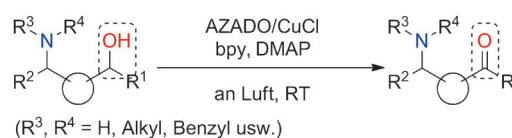
Ketone, die in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonylsäure eine Cyclodehydratisierung zu vierfach substituierten Furanen eingehen.

Chemoselektivität

Y. Sasano, S. Nagasawa, M. Yamazaki,
M. Shibuya, J. Park,
Y. Iwabuchi* 3300–3304

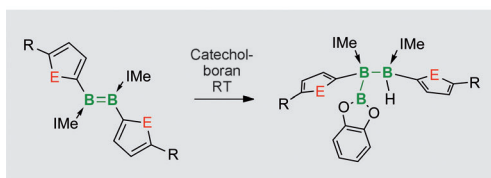


Highly Chemoselective Aerobic Oxidation
of Amino Alcohols into Amino Carbonyl
Compounds

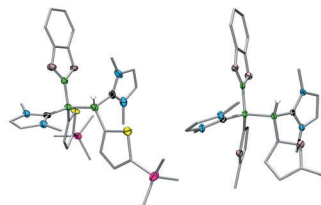


Luftige Sache: Die Titelreaktion wurde unter 2-Azaadamantan-N-oxyl (AZADO)-Kupfer-Katalyse erreicht. Diese Kombination oxidiert nicht nur ungeschützte Alkohole, die tertiäre Aminogruppen

tragen, sondern auch solche mit sekundären und primären Aminfunktionen in guten Ausbeuten bei Raumtemperatur an Luft. bpy = 2,2-Bipyridyl, DMAP = 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin.



H. C. Brown trifft auf Diborene: Die wenigen bekannten Strategien zum Aufbau elektronenpräziser Borketten setzen auf starke Reduktionsmittel oder Übergangsmetallkatalysatoren, beides mit individuellen Nachteilen. Nun wurde eine direkte Hydroborierung von Dibore-

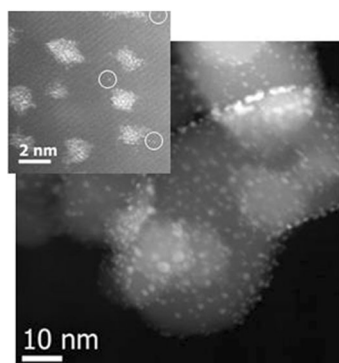


nen unter Bildung neuer B–B-Bindungen und B₃-Ketten entwickelt. Die Reaktion verläuft diastereoselektiv unter milden Bedingungen ohne starke Reduktionsmittel oder Katalysatoren. IMe = 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden; E = O, S.

Hydroborierung

H. Braunschweig,* R. D. Dewhurst,
C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner,
S. Ullrich _____ **3305–3308**

Direkte Hydroborierung von B=B-Bindungen: eine milde Methode zum Aufbau von B-B-Bindungen

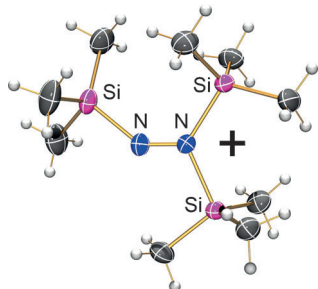


Ionisch oder metallisch: Au^{3+} -Ionen auf TiO_2 (siehe HAADF-STEM-Bild einer frisch bereiteten Probe) können die CO-Oxidation bei tiefen Temperaturen katalysieren. Die Reaktionsgeschwindigkeiten an Au^{3+} -enthaltenden Zentren sind ähnlich denen, die an metallischen Goldclustern gefunden werden, doch sind die scheinbaren Aktivierungsenergien sehr niedrig, vermutlich wegen der entgegengesetzten Einflüsse von wahrer Aktivierungsenergie und Adsorptionsenthalpie des CO an Au^{3+} -Zentren.

Heterogene Katalyse

W. Grünert,* D. Großmann, H. Noei,
M.-M. Pohl, I. Sinev, A. De Toni, Y. Wang,
M. Muhler _____ **3309–3313**

Tieftemperatur-CO-Oxidation mit Au^{3+} -Ionen auf TiO_2

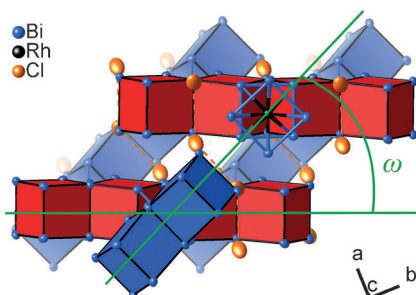


Kalt, blau und positiv: Das erste homoleptische Diazeniumkation bildet sich, wenn Quecksilber(II)-dihydrazid bei tiefen Temperaturen mit $\text{Ag}[\text{GaCl}_4]$ zur Reaktion gebracht wird. Während zahlreiche Versuche zur Direktsilylierung des Diazens scheiterten, führte diese Zwei-Elektronen-Oxidation des trisilylierten Hydrazidions zu dem blauen, extrem labilen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3]^+\text{-lon}$.

Diazeniumionen

W. Baumann, D. Michalik, F. Reiß,
A. Schulz,* A. Villinger* — **3314–3318**

Die Isolierung eines labilen homoleptischen Diazeniumkations



Die Chloridionen der dichtgepackten Struktur von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ wurden in einer heterogenen topochemischen Reaktion durch Bismutatome ersetzt. Der enorme Stofftransport durch den Kristall bei lediglich 70°C wird durch die Aufweitung des intermetallischen Netzwerks ermöglicht. Dabei werden unter Variation des Steigungswinkels ω (siehe Bild) Diffusionspfade geöffnet. Die vollständige Substitution führt zum metastabilen Supraleiter $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Bi}_2$.

Topochemie

M. Kaiser, B. Rasche,
M. Ruck* _____ **3319–3323**

Topochemische Pseudomorphose eines Chlorids in ein Bismutid

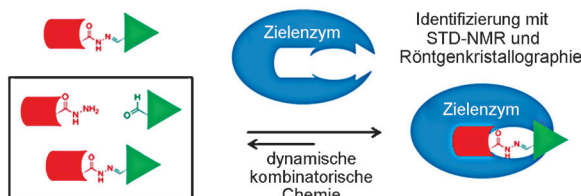
Innentitelbild

Enzymhemmstoffe

M. Mondal, N. Radeva, H. Köster, A. Park,
C. Potamitis, M. Zervou, G. Klebe,*
A. K. H. Hirsch* 3324–3328

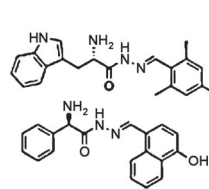


Strukturbasiertes Design von
Hemmstoffen der Aspartylprotease
Endothiapepsin mittels dynamischer
kombinatorischer Chemie



Training am Objekt: Die Kombination von strukturbasiertem De-novo-Design und dynamischer kombinatorischer Chemie wurde für die Identifizierung neuer acylhydrazonbasierter Hemmstoffe für die Aspartylprotease Endothiapepsin ange-

wendet. ^1H -STD-NMR-Spektroskopie identifiziert die Binder aus den dynamischen kombinatorischen Bibliotheken. Die vorgeschlagenen Bindungsmodi der stärksten Hemmstoffe wurden durch Röntgenkristallographie bestätigt.



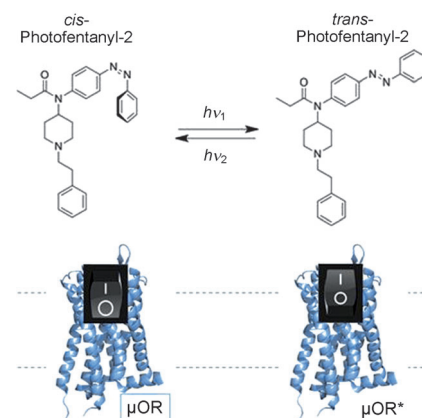
Photopharmakologie

M. Schönberger,
D. Trauner* 3329–3332



Ein photochromer Agonist für
 μ -Opioidrezeptoren

Es werde Schmerz: Photofentanyl-2, eine photochrome Version des Analgetikums Fentanyl, ist ein potenter Agonist im Dunkeln (oder unter Bestrahlung mit blauem Licht) und verliert seine Aktivität unter Bestrahlung mit UV-Licht. Es kann dazu genutzt werden, den μ -Opioidrezeptor optisch zu kontrollieren und damit einen „blinden“ G-Protein-gekoppelten Rezeptor (GPCR) in einen Photorezeptor umzuwandeln.



DOI: 10.1002/ange.201401087

Rückblick: Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Kautschuk ist nach den Worten von A. Holt aus Ludwigshafen ein Naturprodukt, „das in riesigen Mengen gewonnen und verbraucht wird und ohne welches unser heutiges Leben kaum mehr zu denken ist“, weshalb „kühn zugreifend“ die Synthese bereits versucht wurde, ohne die völlige theoretische Klärung seiner Konstitution abzuwarten. In seinem auf einem Vortrag basierenden Aufsatz findet man zwei Fließschemata für die Synthese von Butadien und Isopren sowie drei für die Wege von Butadien, Isopren und 2,3-Dimethylbutadien zu Kautschukderivaten. Doch trotz der sehr positiven Re-

sultate bei diesen Versuchen schließt er seinen Vortrag mit der Aussage: „So viel steht aber nach dem Gesagten fest, daß wir heute von dem gesteckten Ziel der künstlichen Darstellung des Kautschuks weiter entfernt sind, als bis vor kurzem angenommen werden durfte.“

Die restlichen zehn Seiten dieses Heftes nehmen „Gerichtliche und patentanwaltliche Entscheidungen, Verträge, Gesetze, Verordnungen, Bekanntmachungen, Statistiken usw. auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes im Jahre 1912“ ein, und der Text setzt

sich auch noch auf den ersten gut zehn Seiten des Folgehefts fort.

Lesen Sie mehr in Heft 22/1914

Ohne Taschenrechner war so manche Rechnung erheblich zeitaufwendiger als heute. Darum kam der Beitrag von M. Wendriner für einen einfachen Weg, ein Gasvolumen in das unter Normalbedingungen umzurechnen, sicherlich bei vielen „Herren Fachgenossen, welche viel mit Gasberechnungen zu tun haben“, gut an.

Lesen Sie mehr in Heft 24/1914

Letzten Endes

Carl Djerassi

J. I. Seeman* _____ 3334–3345

Carl Djerassi: In His Own Words



Zu Ehren des 90. Geburtstages von Professor Carl Djerassi versammelte J. I. Seeman Zitate und Auszüge aus Djerassis Schriften, die dessen bemerkenswertes Leben, seine Weltanschauungen und seine einzigartige Persönlichkeit ausdrücken.



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



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



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



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



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

Angewandte Addendum

Die Autoren dieser Zuschrift über die Analyse von HK97-Kapsidpartikeln mithilfe von nativer Elektrospray-Massenspektrometrie wurden auf eine frühere Studie aufmerksam gemacht, in der Kapsidpartikel von HK97 mit Kryodetektions-MALDI-TOF-Massenspektrometrie analysiert wurden. Die Autoren verweisen die Leser gerne auf diese Studie.^[1]

Untersuchung von 18 MDa großen Viruspartikeln mit nativer Massenspektrometrie

J. Snijder, R. J. Rose, D. Veessler, J. E. Johnson, A. J. R. Heck* 4112–4115

[1] D. M. Sipe, A. Ozdemir, B. Firek, R. W. Hendrix, M. E. Bier, *Analysis of Viral Capsid HK97 via Cryodetection MALDI TOF in the MegaDalton Mass Range*, 56th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Denver, CO, USA, 1–5 June, 2008. # 571.

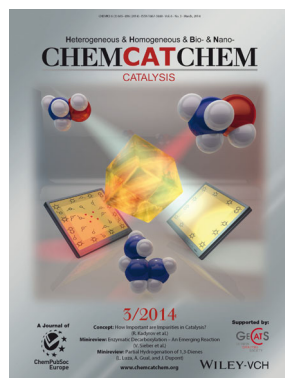
Angew. Chem. 2013, 125

DOI: 10.1002/ange.201210197

Weitere Informationen zu:



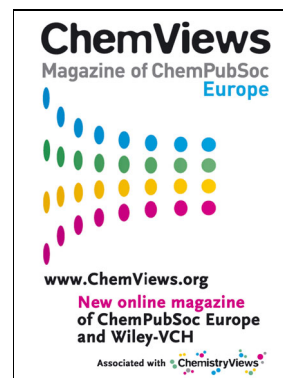
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org