

... in weichen Organen wie der Leber gelingen selbst unter hämorrhagischen Bedingungen schnell und effizient mit dem neuartigen Konzept der Nanobrückenbildung, das D. Letourneur, L. Leibler et al. in der *Zuschrift* auf S. 6487 ff. vorstellen. Das Konzept, das auf der Adhäsion von Nanopartikeln aus wässrigen Lösungen basiert, ermöglicht zudem ein bemerkenswert ästhetisches Heilen tiefer Hautwunden sowie die Fixierung von medizinischen „Hilfsmitteln“ an Gewebe, was neue Möglichkeiten für die Chirurgie und die regenerative Medizin eröffnet.

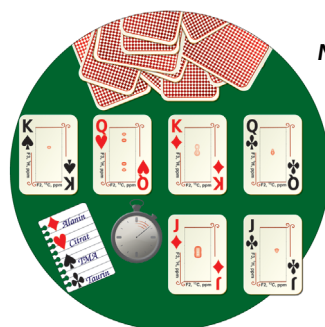
Proteinstrukturen

B. Song, X. Gao, F. Huang et al. beschreiben in ihrer *Zuschrift* auf S. 6476 ff., dass Al-Ionen die Bildung von Ringen im Rückgrat vielfältiger Peptide induzieren können – auch in Motiven mit Bezug zu neurodegenerativen Erkrankungen.



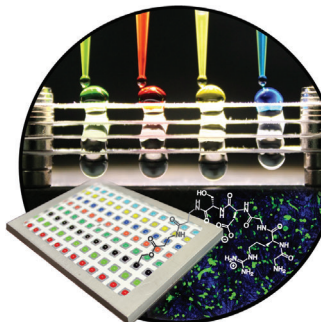
NMR-Spektroskopie

In der *Zuschrift* auf S. 6582 ff. beschreiben K. Kazimierczuk et al., wie diffusionsgeordnete mehrdimensionale NMR-Spektroskopie durch „Compressed-Sensing“-Verfahren beschleunigt werden kann.



Festphasensynthese

Mit einem Teflonmuster versehenes Papier stellen R. Derda et al. in der *Zuschrift* auf S. 6492 ff. vor. Das Material ermöglicht die parallele Durchflusssynthese von Peptiden und ist die Grundlage für zellenbasierte Assays.



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*

6416 – 6419

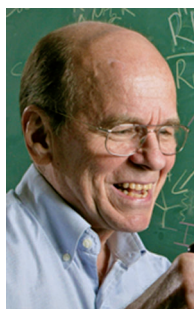
Autoren-Profil



„Meine größte Leistung bisher war der Erfolg meiner Studenten und Postdocs.
Das Spannendste an meiner Forschung ist die Möglichkeit, sich neuen Themen zuzuwenden und aufregendes Neuland zu erkunden ...“
Dies und mehr von und über Joseph Wang finden Sie auf Seite 6420.

Joseph Wang _____ 6420 – 6421

Nachrichten



K. B. Sharpless



E. A. Carter



J. F. Hartwig

F.-A.-Cotton-Medaille:
K. B. Sharpless _____ 6422

Remsen-Preis: E. A. Carter _____ 6422

Janssen-Pharmaceutica-Preis
für Kreativität in der organischen
Synthese: J. F. Hartwig _____ 6422

Bücher

Electrons in Molecules

Jean-Pierre Launay, Michel Verdaguer

rezensiert von R. Stadler _____ 6423

Kurzaufsätze

Carbonylierungen

L. Wu, Q. Liu, R. Jackstell,
M. Beller* _____ 6426 – 6436

Carbonylierungen von Alkenen mit CO-Alternativen

Suchen und Ersetzen

Suche Ersetze Gehe zu

Suchen: CO

Ersetzen durch: CO₂; HCHO; MeOH; HCOOH; HCOOMe; Formamid; Biomasse

Suchoptionen: Alken-Carbonylierung, geringere Toxizität, leichte Handhabung

Alle industriellen Carbonylierungsprozesse nutzen heutzutage Kohlenmonoxid, ein hochtoxisches und brennbares Gas. Weil diese Eigenschaften den breiten Einsatz in Industrie und Wissenschaft erschweren, ist die Durchführung von Carbonylierun-

gen mit CO-Alternativen wünschenswert – auch hinsichtlich einer weiteren Förderung der nachhaltigen Chemie. Dieser Kurzaufsatz fasst den Kenntnisstand bei Carbonylierungen von Alkenen mit CO-Alternativen zusammen.

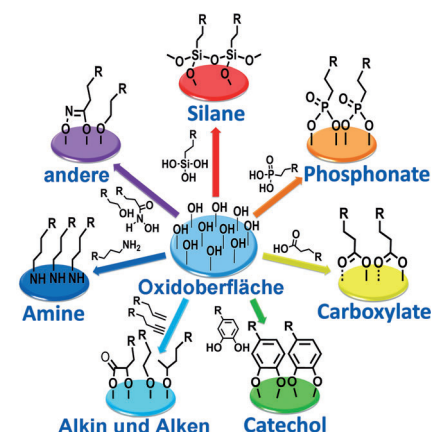
Aufsätze

Kovalente Monoschichten

S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis,
H. Zuilhof* _____ 6438 – 6474

Kovalente Oberflächenmodifikationen von Oxiden

Die Sahne auf dem Kuchen: In diesem Aufsatz werden kovalent auf Oxidoberflächen gebundene Monoschichten im Hinblick auf eine verbesserte Widerstandsfähigkeit, erhöhte Funktionalisierung, strukturelle Details und ihr Anwendungspotenzial diskutiert. Eine solche Modifizierung bietet die Möglichkeit, die Eigenschaften eines sterisch anspruchsvollen Substrats auf die eigenen Interessen abzustimmen.



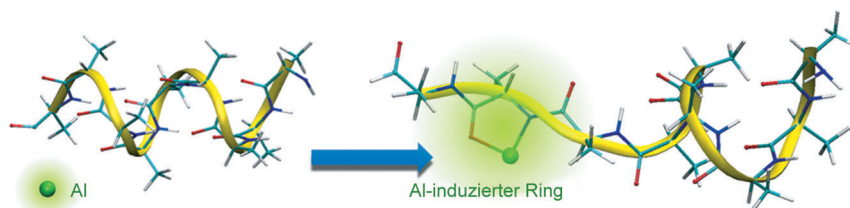
Zuschriften

Proteinstrukturen

B. Song,* Q. Sun, H. Li, B. Ge, J. S. Pan,
A. T. S. Wee, Y. Zhang, S. Huang, R. Zhou,
X. Gao,* F. Huang,*
H. Fang _____ 6476 – 6481



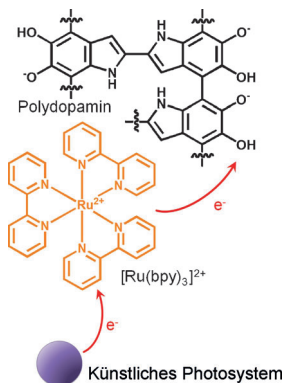
Irreversible Denaturation of Proteins through Aluminum-Induced Formation of Backbone Ring Structures



Krummes Rückgrat: Al-Ionen induzieren die Ringbildung im Rückgrat vieler Peptide, auch solcher mit Bezug zu neurodegenerativen Erkrankungen. Ein Al-Ion

bindet zugleich an ein Amidstickstoff- und ein Carbonylsauerstoffatom, destabilisiert dadurch das Protein und denaturiert es irreversibel.

Frontispiz



Natur als Vorbild: Vergleichbar mit Chino-
nen, die im natürlichen Photosystem II
Elektronen aus Chlorophyll extrahieren,
beschleunigt Polydopamin den Protonen-
gekoppelten Elektronentransfer und
ermöglicht somit die effiziente Ladungs-
trennung in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Die Einführung
von PDA als Elektronenschranke und
vielseitiges Adhäsiv erhöht die Effizienz
der photochemischen Wasseroxidation
erheblich.

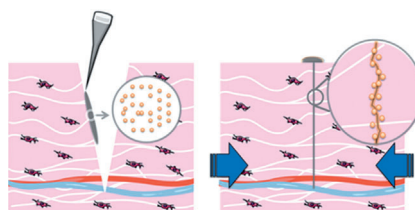
Biomimetische Materialien

J. H. Kim, M. Lee,
C. B. Park* 6482 – 6486

Polydopamine as a Biomimetic Electron
Gate for Artificial Photosynthesis

Innentitelbild

Nanobrücken entstehen, wenn ein Tropfen einer wässrigen Nanopartikellösung auf einen Wundrand gebracht wird. Auch in feuchten und dynamischen Umgebungen resultiert binnen weniger als einer Minute ein starker Wundverschluss, und eine Blutung kann gestillt werden. Mithilfe solcher Nanopartikellösungen lassen sich überdies medizinische Geräte an Organen verankern.



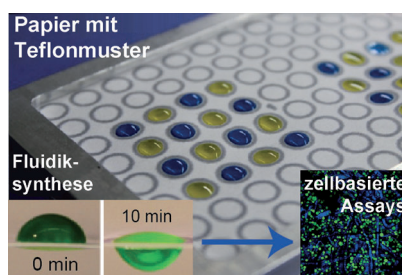
Organreparatur

A. Meddahi-Pellé, A. Legrand,
A. Marcellan, L. Louedec, D. Letourneur,*
L. Leibler* 6487 – 6491

Organ Repair, Hemostasis, and In Vivo
Bonding of Medical Devices by Aqueous
Solutions of Nanoparticles

Titelbild

Auf derselben Seite: In einer parallelen
Fluidiksynthese von 96 Peptiden werden
organische Lösungsmittel mit kontrol-
lierter Geschwindigkeit durch Teflon-
muster auf einem Blatt Papier geschleust.
Die erzeugten Peptidanordnungen
können in zellbasierten Assays zur Suche
nach 3D-Stützmaterialien für Zell-
adhäsion und -wachstum verwendet
werden.



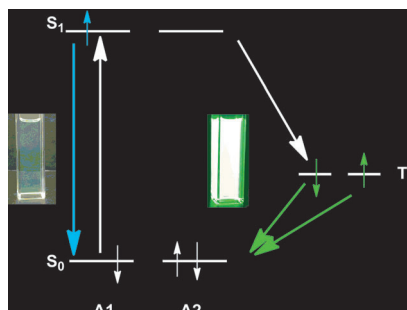
Festphasensynthesen

F. Deiss, W. L. Matochko,
N. Govindasamy, E. Y. Lin,
R. Derda* 6492 – 6495

Flow-Through Synthesis on Teflon-
Patterned Paper To Produce Peptide
Arrays for Cell-Based Assays

Rücktitelbild

Der Vorgang der Singulettspaltung wurde
genutzt, um effiziente Phosphoreszenz-
emitter basierend auf metall- und
schweratomfreien Borverbindungen zu
entwickeln. Durch geeignetes Kombinieren
von molekularem Grundgerüst und
elektronischen Eigenschaften der Substi-
tuenten konnte die Phosphoreszenz-
emission in Lösung, im reinen Festkörper
und in dotierten PMMA-Filmen gezielt
eingestellt werden.



Organische Phosphoreszenz

M. Koch, K. Perumal, O. Blacque,
J. A. Garg, R. Saiganesh, S. Kabilan,
K. K. Balasubramanian,
K. Venkatesan* 6496 – 6500

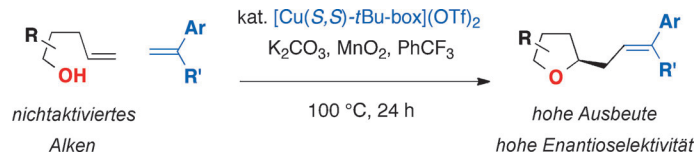
Metal-Free Triplet Phosphors with High
Emission Efficiency and High Tunability

Asymmetrische Katalyse

M. T. Bovino, T. W. Liwosz, N. E. Kendel,
Y. Miller, N. Tyminska, E. Zurek,*
S. R. Chemler* — 6501 – 6505



Enantioselective Copper-Catalyzed
Carboetherification of Unactivated
Alkenes



Eine universelle Methode: Eine hoch enantioselective Kupfer-katalysierte Veretherung von 4-Pentenolen wurde entwickelt. Sowohl intramolekulare (formale C-H-Funktionalisierung) als auch intermolekulare (Alkyl-Heck-Kupplung; siehe

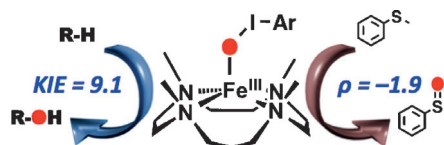
Schema) C-C-Bindungen können eintreten, sodass eine Reihe von chiralen funktionalisierten Tetrahydrofuranen zugänglich ist. DFT-Rechnungen liefern eine Erklärung für die beobachtete asymmetrische Induktion.

Enzymmodelle

S. Hong, B. Wang, M. S. Seo, Y.-M. Lee,
M. J. Kim, H. R. Kim, T. Ogura,
R. Garcia-Serres, M. Clémancey,
J.-M. Latour,* W. Nam* — 6506 – 6510



Highly Reactive Nonheme Iron(III)
Iodosylarene Complexes in Alkane
Hydroxylation and Sulfoxidation
Reactions



Aktivierendes Eisen: High-Spin-Fe^{III}-Iodosylarenkomplexe mit einem N-methylierten Cyclamliganden wurden hergestellt. Die Nichthäm-High-Spin-Fe^{III}-Iodosylarenintermediate sind hoch reaktive Oxi-

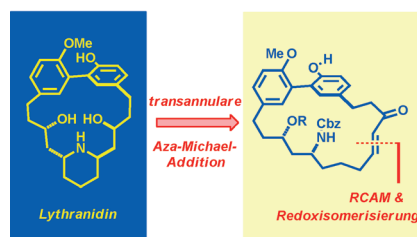
dantien, die starke C-H-Bindungen von Alkanen zu aktivieren vermögen. Der elektrophile Charakter der Komplexe wird in Sulfoxidationen demonstriert.

Naturstoffe

K. Gebauer, A. Fürstner* — 6511 – 6514



Total Synthesis of the Biphenyl Alkaloid
(-)-Lythranidine



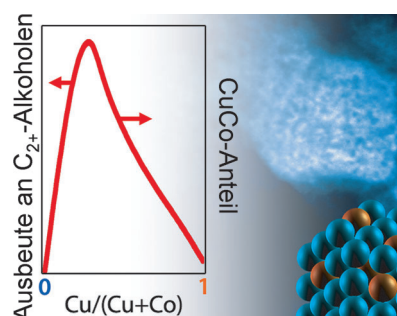
Tripel: Das charakteristische Piperidin-Metacyclophan-Gerüst des *Lythraceum*-Alkaloids Lythanidin wurde durch Ringschluss-Alkinmetathese (RCAM) eines propargylichen Alkoholderivats gefolgt von Redoxisomerisierung und einer Protonen-katalysierten transannularen Aza-Michael-Addition als Schlüsselschritte aufgebaut. Dieser direkte Zugang veranschaulicht die Möglichkeiten katalytischer Alkinchemie in Zielstruktur-orientierter Synthese.

Heterogene Katalyse

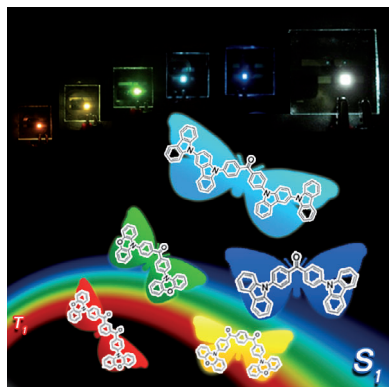
G. Prieto,* S. Beijer, M. L. Smith, M. He,
Y. Au, Z. Wang, D. A. Bruce, K. P. de Jong,
J. J. Spivey, P. E. de Jongh* — 6515 – 6519



Design and Synthesis of Copper–Cobalt
Catalysts for the Selective Conversion of
Synthesis Gas to Ethanol and Higher
Alcohols



Ein kombinierter Ansatz aus DFT-Simulationen, mikrokinetischer Modellierung und präparativen Verfahren ermöglichte die gezielte Entwicklung von trägerfixierten CuCo-Nanopartikeln als effiziente Katalysatoren für die selektive Umwandlung von Synthesegas (CO + H₂) in Ethanol und langkettige Alkohole. Wie von der Theorie vorhergesagt, führt eine Maximierung der gemischten CuCo-Zentren zu gesteigerten Ausbeuten an höheren Alkoholen, indem die Cu-Segregation unterdrückt wird.

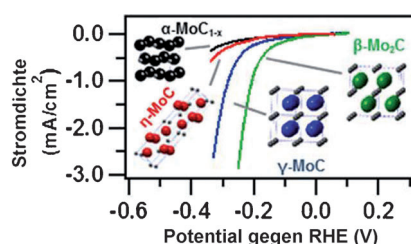


Schmetterlingsförmige Benzophenonderivate mit kleinen Energiedifferenzen für angeregte Singulett- und Triplettzustände zeigen eine effiziente verzögerte Fluoreszenz. Organische Leuchtdioden mit diesen Benzophenonen als Emittoren liefern Elektrolumineszenzen in großen Teilen des gesamten Farbspektrums, auch Weißlicht.

Hyperfluoreszenz

S. Y. Lee, T. Yasuda,* Y. S. Yang, Q. Zhang, C. Adachi* **6520–6524**

Luminous Butterflies: Efficient Exciton Harvesting by Benzophenone Derivatives for Full-Color Delayed Fluorescence OLEDs

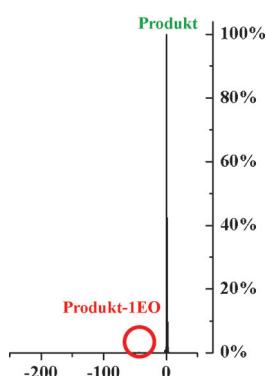


Vier Mo-C-Phasen, einschließlich γ -MoC, das erstmals als Nanomaterial stabilisiert wurde, wurden ausgehend von einem Amin-Metalloxid-Komposit synthetisiert und auf ihre katalytische Aktivität und Stabilität bei der Wasserstoffentwicklung untersucht. Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Valenzbandstudien wurden ebenfalls erstmals an γ -MoC durchgeführt.

Nanocarbide-Katalysatoren

C. Wan, Y. N. Regmi, B. M. Leonard* **6525–6528**

Multiple Phases of Molybdenum Carbide as Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction

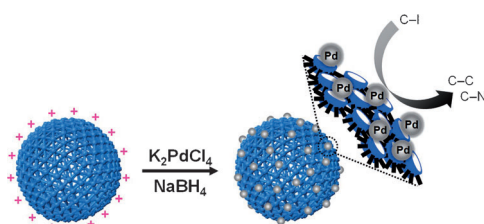


Eines der meistgenutzten Polymere ist Poly(ethylenoxid) (PEO), die Untersuchung seiner Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wird jedoch durch die Polydispersität der Proben behindert. Eine Synthesemethode wird beschrieben, die PEO mit bislang unerreicht niedriger Dispersität zugänglich macht. Darüber hinaus wird ein massenspektrometrisches Verfahren vorgestellt, mit dem sich derartig niedrige Dispersitäten messen lassen.

Monodisperse Polymere

K. Maranski, Y. G. Andreev, P. G. Bruce* **6529–6531**

Synthesis of Poly(ethylene oxide) Approaching Monodispersity



Maßgeschneidert: Verschiedene Metallnanopartikel wurden auf der Oberfläche von hohlen Polymernanokapseln (PNs) aus Cucurbit[6]uril (CB) synthetisiert. Die Nanokapseln verhindern die Selbstaggre-

gation der Partikel und bewirken eine hohe Stabilität und Dispergierbarkeit. Pd@CB-PNs zeigen in C-C- und C-N-Kupplungen in Wasser gute Eigenschaften als heterogene Katalysatoren.

Metallnanopartikel

G. Yun, Z. Hassan, J. Lee, J. Kim, N.-S. Lee, N. H. Kim, K. Baek, I. Hwang, C. G. Park, K. Kim* **6532–6536**

Highly Stable, Water-Dispersible Metal-Nanoparticle-Decorated Polymer Nanocapsules and Their Catalytic Applications



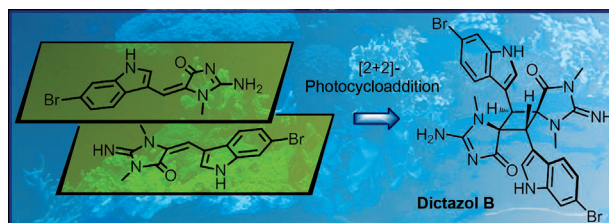


Biomimetische Synthese

A. Skiredj, M. A. Beniddir, D. Joseph,
K. Leblanc, G. Bernadat, L. Evanno,*
E. Poupon* — 6537 – 6542



Spontaneous Biomimetic Formation of
(±)-Dictazole B under Irradiation with
Artificial Sunlight



Sonnenklar? Biosynthetische Überlegungen begleiteten die erste Totalsynthese von Dictazole B. Gleichzeitig wurden Erkenntnisse über Biosynthesewege zu Aplysinopsin-Naturstoffen gewonnen,

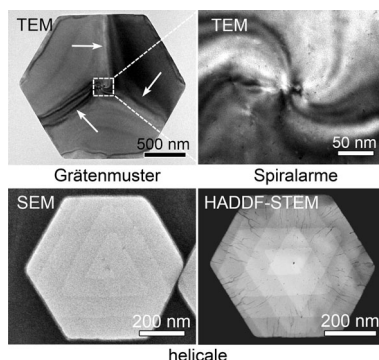
und ein Zugang zu anspruchsvollen Cyclobutan-Alkaloiden marinen Ursprungs, die oft als biosynthetische Vorstufen von komplexeren Strukturen postuliert werden, wurde entwickelt.

Nanokristallwachstum

A. Zhuang, J.-J. Li, Y.-C. Wang, X. Wen,
Y. Lin, B. Xiang, X. Wang,
J. Zeng* — 6543 – 6547



Screw-Dislocation-Driven Bidirectional
Spiral Growth of Bi₂Se₃ Nanoplates



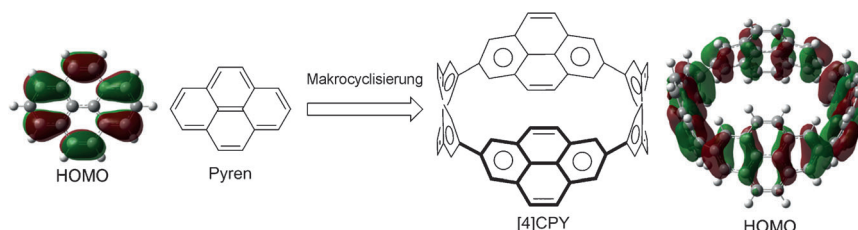
Ein bidirektionaler Wachstumsprozess wurde angewendet, um bipyramidale Bi₂Se₃-Strukturen aus spiralförmig angeordneten Nanoplättchen herzustellen, die durch zentrosymmetrische helikale Muster auf der Ober- und Unterseite charakterisiert sind. Andere Überstrukturen, die durch diesen Bildungsmechanismus erzeugt wurden, sind Grätenmuster, Spiralarme und hohle Kerne (siehe Bild).

Nanostrukturen

T. Iwamoto, E. Kayahara, N. Yasuda,
T. Suzuki, S. Yamago* — 6548 – 6552



Synthesis, Characterization, and
Properties of [4]Cyclo-2,7-pyrenylene:
Effects of Cyclic Structure on the
Electronic Properties of Pyrene Oligomers



Landschaft im Wandel: Das cyclische Pyrentetramer [4]Cyclo-2,7-pyrenylen ([4]CPY) wurde durch platinvermittelte Cyclotetramerisierung mit anschließender Dehydrierung synthetisiert. Dichtefunktionalrechnungen und elektrochemischen

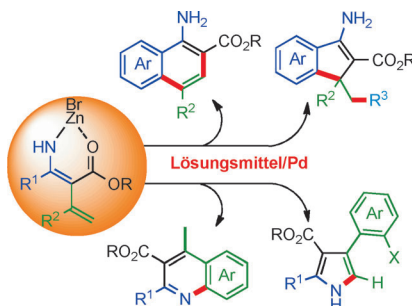
Analysen zufolge weicht die elektronische Struktur von [4]CPY von denjenigen von Pyren und linearen Oligopyrenen ab, da sich die Topologie der Molekülorbitale durch Bildung der cyclischen Struktur ändert.

Tandemreaktionen

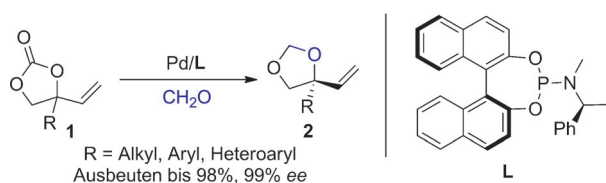
J. H. Kim, J. Bouffard,
S.-g. Lee* — 6553 – 6556



Formation of Four Different Aromatic
Scaffolds from Nitriles through Tandem
Divergent Catalysis



Vier Wege trennen sich: Zinkbromid-Komplexe, die durch sequenzielle Reaktionen von Nitrilen mit Reformatsky-Reagentien und 1-Alkinen aufgebaut werden, dienen als Intermediate in divergenten Palladium-katalysierten Reaktionen. Der Reaktionsweg ist von der Wahl des Lösungsmittels und Palladiumkatalysators abhängig. Die Methode bietet einen einfachen und effizienten Zugang zu vier unterschiedlichen Molekülgerüsten.



Ein effizienter Weg zum enantioselektiven Aufbau tertiärer Vinylglycole verläuft über die Titelreaktion. Aus $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{CHCl}_3$ und **L** entsteht ein Palladiumkomplex, der die Cycloaddition racemischer Substrate

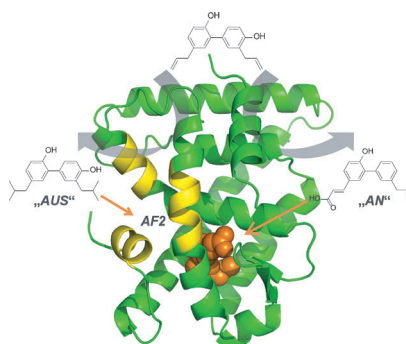
1 zu den entsprechenden 1,3-Dioxolanen **2** in hohen Ausbeuten und mit guten bis ausgezeichneten Enantioselektivitäten katalysiert. dba = Dibenzylidenacetone.

Asymmetrische Katalyse

A. Khan, R. Zheng, Y. Kan, J. Ye, J. Xing, Y. J. Zhang* 6557 – 6560

Palladium-Catalyzed Decarboxylative Cycloaddition of Vinyl ethylene Carbonates with Formaldehyde: Enantioselective Construction of Tertiary Vinylglycols

Die gezielte Aufspaltung der dual bindenden Eigenschaften eines Naturstoffs ergibt zwei mechanistisch verschiedene Liganden, die selektiv an gegenüberliegende Zentren einer dynamischen Proteinoberfläche binden (siehe Bild; AF2 = activation function 2). Diese Studie unterstreicht, wie nützlich das Screening von Naturstoffen gegen transiente Proteinkomplexe sein kann.

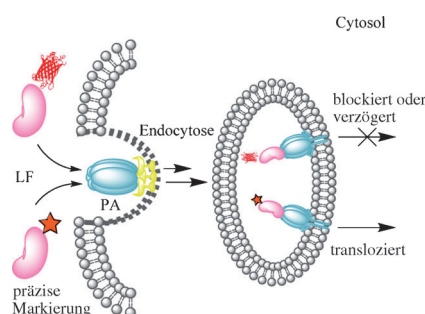


Protein-Protein-Wechselwirkungen

M. Scheepstra, L. Nieto, A. K. H. Hirsch, S. Fuchs, S. Leysen, C. V. Lam, L. in het Panhuis, C. A. A. van Boeckel, H. Wienk, R. Boelens, C. Ottmann, L.-G. Milroy,* L. Brunsveld* 6561 – 6566

A Natural-Product Switch for a Dynamic Protein Interface

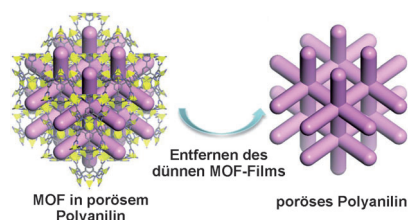
Toxintransport sichtbar gemacht: Die Kopplung von Strategien zur Erweiterung des genetischen Codes mit bioorthogonalen Reaktionen ermöglichte die ortsspezifische Fluoreszenzmarkierung des Anthrax-Letalfaktors (LF) mit nur geringer Störung seiner nativen Struktur und Funktion. Zeitrasterfilme des endocytotischen Transports eines präzise markierten LF offenbarten molekulare Einzelheiten des Virulenzmechanismus von LF in Zellen. PA = Protektives Antigen.



Proteinmarkierung

S. Zheng, G. Zhang, J. Li, P. R. Chen* 6567 – 6571

Monitoring Endocytic Trafficking of Anthrax Lethal Factor by Precise and Quantitative Protein Labeling



Mikroporös und leitfähig ist ein 3D-Polymer, das über die elektrochemische Synthese eines porösen Polyanilingerüsts mit einem dünnen MOF-Film aufgebaut wird. Das erhaltene mikroporöse Polyanilin mit definierten Mikroporen (0.84 nm) hat eine große BET-Oberfläche ($986 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und eine hohe elektrische Leitfähigkeit (0.125 S cm^{-1}) bei I_2 -Dotierung.

Leitfähige Polymere

C. J. Lu, T. Ben,* S. X. Xu, S. L. Qiu* 6572 – 6576

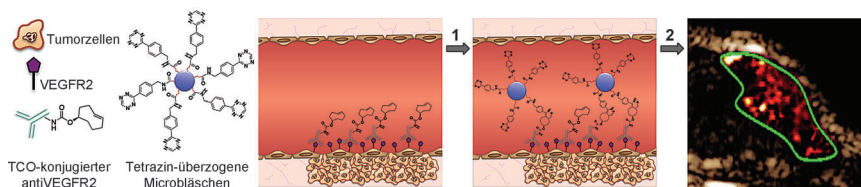
Electrochemical Synthesis of a Microporous Conductive Polymer Based on a Metal–Organic Framework Thin Film

Bildgebungssubstanzen

A. Zlitni, N. Janzen, F. S. Foster,
J. F. Valliant* 6577 – 6581



Catching Bubbles: Targeting Ultrasound Microbubbles Using Bioorthogonal Inverse-Electron-Demand Diels–Alder Reactions



Bläschen fangen: Tetrazin-funktionalisierte Mikrobläschen wurden für die Nutzung als Ultraschall-Kontrastmittel aufgebaut und lokalisierten selektiv Zellen, die mit TCO-derivatisierten Antikörpern gegen VEGFR2 markiert waren. Diese Abfangmethode basiert auf Mar-

kierung und bioorthogonaler Chemie, und wurde in einer Durchflusskammer und in vivo durch Ultraschallaufnahmen von VEGFR2-positiven und -negativen Mausemmodellen validiert. TCO = *trans*-Cycloocten.

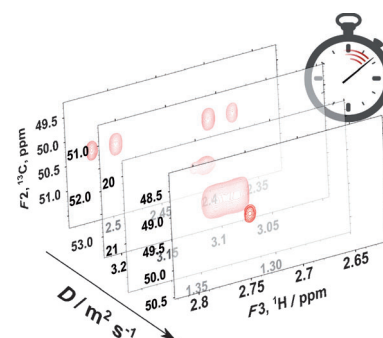
Stichprobenverfahren

M. Urbanczyk, W. Koźmiński,
K. Kazimierzczuk* 6582 – 6585



Accelerating Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy by Joint Sparse Sampling of Diffusion and Time Dimensions

Diffusionsgeordnete mehrdimensionale NMR-Spektroskopie ist eine wertvolle Methode zur Analyse von komplexen Mischungen, der Zeitaufwand für ein mehrdimensionales Signal kann jedoch sehr groß sein. Stichprobenverfahren können die Messung beschleunigen, aber diese waren bislang auf Frequenzdimensionen von NMR-Spektren beschränkt. Die Anwendung eines Stichprobenverfahrens für Diffusionsdimensionen wurde jetzt entwickelt.



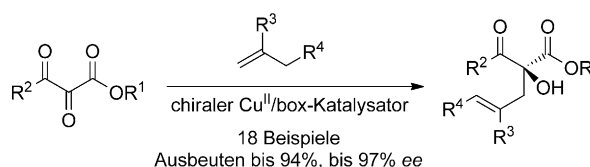
Innen-Rücktitelbild

Asymmetrische Katalyse

P. M. Truong, P. Y. Zavaliy,
M. P. Doyle* 6586 – 6590



Highly Enantioselective Carbonyl–Ene Reactions of 2,3-Diketoesters: Efficient and Atom-Economical Process to Functionalized Chiral α -Hydroxy- β -Ketoesters



Stereoselektivität durchgeboxt: Carbonyl–En-Reaktionen von 2,3-Diketoestern mit $[\text{Cu}\{(\text{S,S})\text{-}t\text{Bu-box}\}](\text{SbF}_6)_2$ als Katalysator (box = bis(oxazoline)) liefern α -funktionalisierte α -Hydroxy- β -ketoester in Aus-

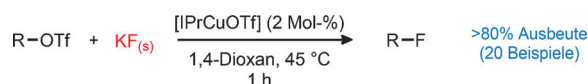
beuten bis 94% und mit bis zu 97% *ee*. Die 2,3-Diketoester werden bequem aus den entsprechenden α -Diazo- β -ketoestern erhalten, und der Einsatz von 1.0 Mol-% Katalysator ist ausreichend.

Phasentransferkatalyse

H. Dang, M. Mailig,
G. Lalic* 6591 – 6594



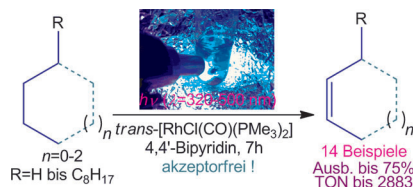
Mild Copper-Catalyzed Fluorination of Alkyl Triflates with Potassium Fluoride



Mit Kaliumfluorid als Fluoridquelle und dem Kupferkatalysator $[\text{IPrCuOTf}]$ liefert die Titelreaktion die gewünschten Alkylfluoride in hervorragenden Ausbeuten.

Die Methode könnte zur Herstellung von ^{18}F -markierten PET-Sonden geeignet sein. IPr = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden, Tf = Trifluormethansulfonyl.

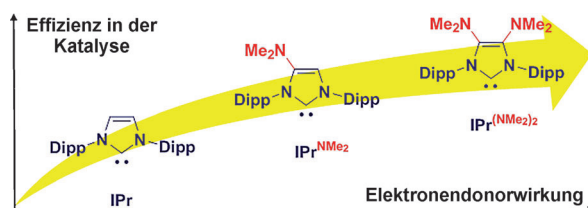
„Grün“ dank blauem Licht: Die effiziente lichtinduzierte atomökonomische Dehydrierung verschiedener linearer und cyclischer Alkane (einschließlich Erdgasbestandteilen und flüssigen organischen Wasserstoffträgern) gelang mit *trans*-[Rh(PMe₃)₂(CO)Cl] als Katalysator in Gegenwart eines stickstoffhaltigen Additivs. Die Methode bietet eine saubere Alternative zum direkten Einsatz von Alkanen als Olefinquelle.



Photokatalyse

A. D. Chowdhury, N. Weding, J. Julis, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller* 6595 – 6599

Towards a Practical Development of Light-Driven Acceptorless Alkane Dehydrogenation



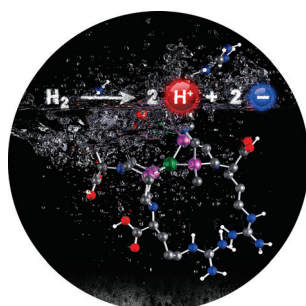
Mehr Power für PEPPSI: Durch rationale Modifizierung des N-heterocyclischen Standardcarbens (IMes oder IPr) – „einfaches“ Einführen von erst einem und dann zwei Dimethylaminosubstituenten – gelang eine stufenweise Erhöhung der

Aktivität des NHC-basierten PEPPSI-Palladium-Präkatalysators für die Buchwald-Hartwig-Aminierung. Diese Befunde unterstreichen die Vorteile von Substituenten am NHC-Gerüst in C-N-Kreuzkupplungen.

Carbenchemie

Y. Zhang, V. César,* G. Storch, N. Lugan, G. Lavigne* 6600 – 6604

Skeleton Decoration of NHCs by Amino Groups and its Sequential Booster Effect on the Palladium-Catalyzed Buchwald-Hartwig Amination

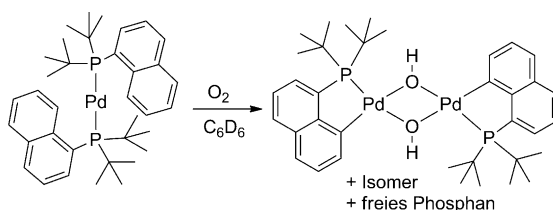


Von der Natur lernen: Ein Aminosäureligand in der äußeren Koordinationssphäre führt zu dem homogenen [Ni(PCy₂NArg₂)]⁸⁺-Komplex, der H₂ in Wasser mit einer Wechselzahl von 210 s⁻¹ im sauren pH-Bereich elektrochemisch oxidieren kann. Die äußere Koordinationssphäre erleichtert die H₂-Addition sowie die Wegbewegung von H⁺ vom aktiven Zentrum.

Bioinspirierte Katalysatoren

A. Dutta, J. A. S. Roberts,* W. J. Shaw* 6605 – 6609

Arginine-Containing Ligands Enhance H₂ Oxidation Catalyst Performance



Peroxo greift an: [Pd(P(Ar)(tBu)₂)₂] (Ar = Naphthyl) reagiert mit molekularem Sauerstoff unter C-H- und O-O-Bindungsspaltung. Bei tiefen Temperaturen wird die anfängliche Bildung eines Superoxo-Komplexes beobachtet, der vor

dem C-H-Aktivierungsschritt in einen Peroxo-Komplex übergeht. Eine energetisch plausible C-H-Aktivierung durch die Pd-Peroxo-Bindung wurde rechnerisch identifiziert.

C-H-Aktivierung mit O₂

M. L. Scheuermann, D. W. Boyce, K. A. Grice, W. Kaminsky, S. Stoll, W. B. Tolman, O. Swang, K. I. Goldberg* 6610 – 6613

Oxygen-Promoted C–H Bond Activation at Palladium

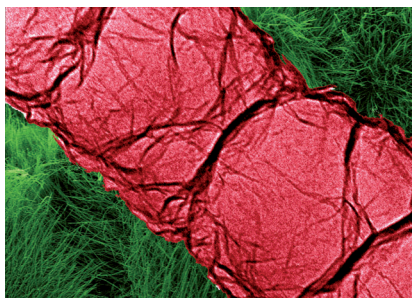


Kohlenstoffnanomaterialien

Z. Wen, S. Ci, Y. Hou,
J. Chen* — 6614–6618



Facile One-Pot, One-Step Synthesis of a Carbon Nanoarchitecture for an Advanced Multifunctional Electrocatalyst



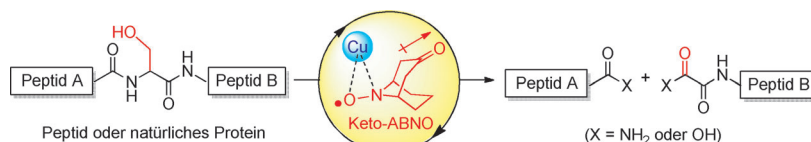
Stickstoffdotierte Graphen-Kohlenstoff-nanoröhren(CNT)-Hybride, bei denen die Graphenschichten in den CNTs eingeschlossen sind, zeigen hohe elektrokatalytische Aktivitäten in einer Reihe von wichtigen elektrochemischen Reaktionen. Die Hybride werden durch eine preiswerte Methode ausgehend von festen Ausgangsmaterialien hergestellt.

Spaltung von Peptidbindungen

Y. Seki, K. Tanabe, D. Sasaki, Y. Sohma,
K. Oisaki,* M. Kanai* — 6619–6623



Serine-Selective Aerobic Cleavage of Peptides and a Protein Using a Water-Soluble Copper–Organoradical Conjugate



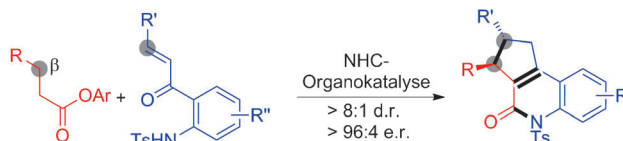
Peptide und Proteine können unter milden (Raumtemperatur, annähernd neutraler pH), aeroben Bedingungen durch ein wasserlösliches Kupfer-Organoradikal-Konjugat selektiv an Serinresten gespalten werden. Die Methode ist anwendbar auf die ortsspezifische Spal-

tung von Polypeptiden mit verschiedenen funktionellen Gruppen, D-Aminosäuren oder empfindlichen Disulfidpaaren. Das System wurde außerdem für die ortsspezifische Spaltung eines natürlichen, aus über 70 Aminosäuren bestehenden Proteins verwendet.

Heterocyclen

Z. Fu, K. Jiang, T. Zhu, J. Torres,
Y. R. Chi* — 6624–6628

Access to Oxoquinoline Heterocycles by N-Heterocyclic Carbene Catalyzed Ester Activation for Selective Reaction with an Enone



Ein einstufiger enantioselektiver Zugang zu Multicyclen mit Oxochinolinmotiv profitiert von einem einzigartigen Reaktionsmuster von Estern in Gegenwart eines N-heterocyclischen Carbens (NHC)

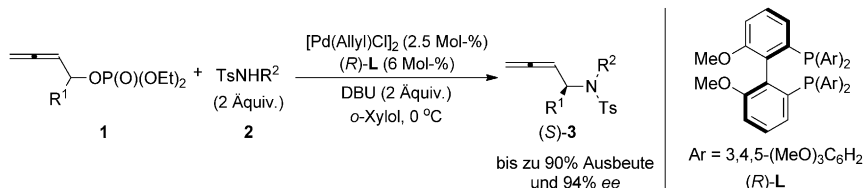
als Katalysator. Auf die Aktivierung des Ester-β-Kohlenstoffatoms folgt eine chemoselektive Reaktionskaskade mit Aminoenen. Ts = 4-Toluolsulfonyl.

Asymmetrische Katalyse

Q. Li, C. Fu, S. Ma* — 6629–6632

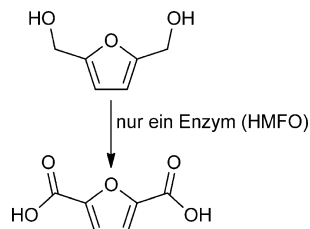


Palladium-Catalyzed Asymmetric Amination of Allenyl Phosphates: Enantioselective Synthesis of Allenes with an Additional Unsaturated Unit



Chirale 2,3-Allenylamine mit oder ohne zusätzliche C-C-Doppel- oder C-C-Dreifachbindung(en) können durch asymmetrische Pd-katalysierte Aminierung von Allenylphosphaten aufgebaut werden. Unter optimierten Bedingungen, die die

Verwendung von (R)-3,4,5-(MeO)₃-MeO-BIPHEP als Ligand und die Durchführung der Reaktionen bei 0 °C beinhalten, wurden die Produkte mit Ausbeuten von bis zu 90% und 88–94% ee erhalten.

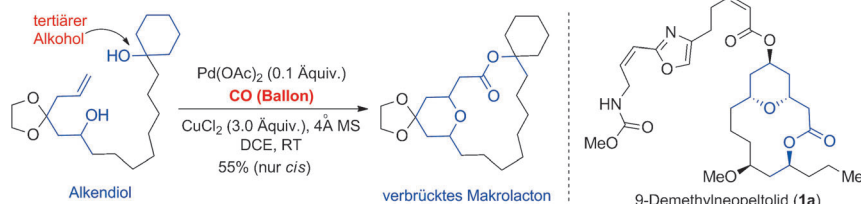


Vierfacherfolg: Die kürzlich entdeckte 5-Hydroxymethylfurfural-Oxidase (HMFO) vermittelt eine vierfache Oxidation von [5-(Hydroxymethyl)furan-2-yl]methanol (siehe Schema). HMFO kann außerdem genutzt werden, um 5-Hydroxymethylfurfural in Furan-2,5-dicarbonsäure umzuwandeln, womit ein biologischer Katalysator für die Herstellung von Polymeren bereitsteht. Die Oxidase wirkt nur auf OH-Gruppen und ist daher auf die Hydratisierung der Aldehydgruppen angewiesen.

Biokatalyse

W. P. Dijkman, D. E. Groothuis, M. W. Fraaije* 6633 – 6636

Enzyme-Catalyzed Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to Furan-2,5-dicarboxylic Acid



CO für verbrückte Makrolide: Eine effiziente Pd-katalysierte alkoxy-carbonylierende Makrolactonisierung liefert in einem Schritt Tetrahydropyran/Tetrahydrofuran-Makrolactone aus relativ einfachen Alkendiolen. Auch schwierige

Makrolactone wie tertiäre Alkohole werden glatt synthetisiert. Die Methode wurde zur Synthese des Tumortheraeutikums 9-Demethylnepeltolid verwendet. DCE = 1,2-Dichlorethan.

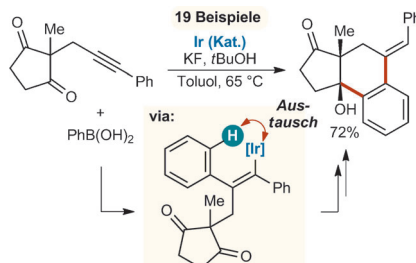
Makrolidsynthese

Y. Bai, D. C. Davis, M. Dai* 6637 – 6640

Synthesis of Tetrahydropyran/Tetrahydrofuran-Containing Macrolides by Palladium-Catalyzed Alkoxy-carbonylative Macrolactonizations



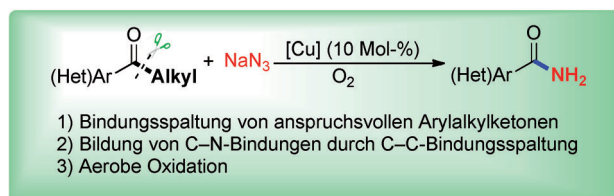
Wanderung zum Iridium: Iridium-Katalyse ermöglicht die arylierende Cyclisierung von Alkinonen mit Arylboronsäuren zu komplexen Polycyclen mit hohen Stereoselektivitäten. Diese Reaktionen sind die ersten Beispiele für eine 1,4-Iridium-Migration.



C-H-Aktivierung

B. M. Partridge, J. Solana González, H. W. Lam* 6641 – 6645

Iridium-Catalyzed Arylative Cyclization of Alkynones by 1,4-Iridium Migration



Die kupferkatalysierte aerobe oxidative C(CO)-C(Alkyl)-Bindungsspaltung von Arylalkylketonen zur Bildung von C-N-Bindungen verläuft mit hoher Chemoselektivität. Eine Reihe von Acetophenon-Derivaten sowie anspruchsvollere Aryl-

ketone mit langen Alkylketten konnten effizient gespalten werden, um die entsprechenden Amide zu erhalten, welche häufig in biologisch aktiven Verbindungen vorkommen.

C-C-Bindungsspaltung

C. Tang, N. Jiao* 6646 – 6650

Copper-Catalyzed Aerobic Oxidative C-C Bond Cleavage for C-N Bond Formation: From Ketones to Amides



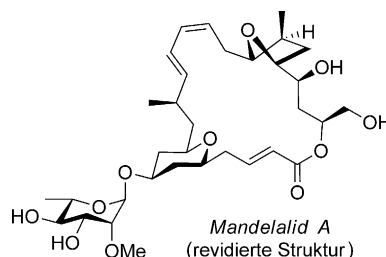


Totalsynthese

H. Lei, J. Yan, J. Yu, Y. Liu, Z. Wang,
Z. S. Xu,* T. Ye* — 6651 – 6655



Total Synthesis and Stereochemical
Reassignment of Mandelalide A



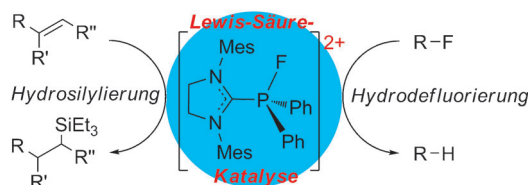
Strukturrevision: Eine revidierte Konfigurationszuordnung des marinen Makrolids Mandelalid A wurde vorgeschlagen und durch Totalsynthese bestätigt. Diese Studie ist eines von mehreren neueren Beispielen, die falsch zugeordnete Strukturen von Naturstoffen durch stereokontrollierte Totalsynthese korrigieren.

P-Dikationen

M. H. Holthausen, M. Mehta,
D. W. Stephan* — 6656 – 6659



The Highly Lewis Acidic Dicationic
Phosphonium Salt: [(SIMes)PFPh₂]
[B(C₆F₅)₄]₂



Vielseitiges Phosphoniumsalz: Das Dikation [(SIMes)PFPh₂][B(C₆F₅)₄]₂ wird durch Oxidation eines NHC-basierten kationischen Phosphans mit anschließender Fluoridabstraktion erhalten. Diese Spezies zeigt sowohl in stöchio-

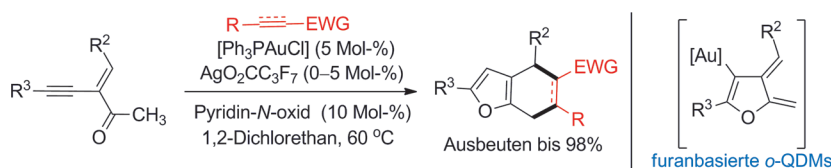
metrischen Reaktionen als auch in Lewis-Säure-katalysierten Hydrodefluorierungen von Fluoralkanen und der Hydrosilylierung von Olefinen und Acetylen eine beachtliche Lewis-Azidität.

Heterocyclensynthese

L. Zhou, M. Zhang, W. Li,
J. Zhang* — 6660 – 6663



Furan-Based *o*-Quinodimethanes by Gold-Catalyzed Dehydrogenative Heterocyclization of 2-(1-Alkynyl)-2-alken-1-ones: A Modular Entry to 2,3-Furan-Fused Carbocycles



Doppelte Ringbildung: Mithilfe der Titelreaktion in situ erzeugte furanbasierte *ortho*-Chinodimethane (*o*-QDMs) wurden durch elektronenarme Olefine und Alkine abgefangen. Die so zugänglichlichen 2,3-

furananellierten Carbocyclen wurden in guten Ausbeuten und mit hohen Diastereo- und Regioselektivitäten erhalten. EWG = elektronenziehende Gruppe.

DOI: 10.1002/ange.201405220

Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

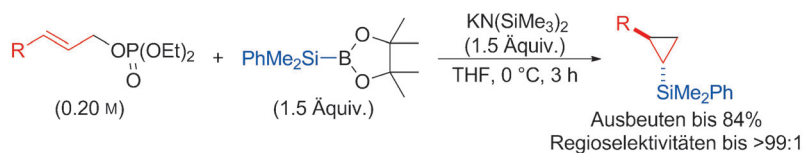
Schon vor 50 Jahren war die Themenbreite der in der *Angewandten Chemie* veröffentlichten Beiträge äußerst groß. In Heft 12/1964 findet sich einerseits ein Aufsatz über die Strukturen von Protonen und Neutronen, die durch Streuung schneller Elektronen untersucht wurden, und andererseits ein Aufsatz von Mitarbeitern der CIBA (heute BASF) über intramolekulare Radikalreaktionen. In

die Kategorie analytisch-technische Untersuchungen fällt ein Bericht über ein besonders einfaches und sicheres Verfahren zur quantitativen Fluorbestimmung.

Als ersten einfachen Vertreter der Oxepine synthetisierten Emanuel Vogel und Mitarbeiter 1964 2,7-Dimethyloxepin durch die Dehydrohalogenierung von

4,5-Dibrom-1,2-dimethylepoxycyclohexan. Auch Versuche zur Synthese des unsubstituierten Oxepins, die bisher an der Bildung von Phenol gescheitert waren, wurden wiederaufgenommen – und das mit Erfolg: Man erhielt reines Oxepin im Gleichgewicht mit valenzisomerem Benzoloxid.

Lesen Sie mehr in Heft 12/1964



β-Angriff! Kalium-bis(trimethylsilyl)amid vermittelt die Cyclopropanierung von Allylphosphaten mit Silylboronaten. Anders als bei kupferkatalysierten allylischen Substitutionen greift das Nukleophil unter den vorgestellten Bedingungen

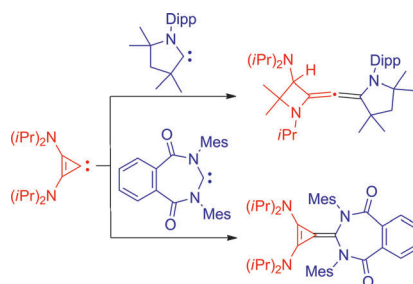
die Allylsubstrate selektiv in β-Stellung an. Mechanistische Untersuchungen sprechen für die Beteiligung einer Silylkaliumspezies als aktive nukleophile Komponente.

Kleinringsysteme

R. Shintani,* R. Fujie, M. Takeda, K. Nozaki* 6664 – 6667

Silylative Cyclopropanation of Allyl Phosphates with Silylboronates

Gemischte Produkte: Stabile Carbene mit niedrig liegenden LUMOs gehen Kreuzkupplungen mit dem stabilen und nukleophilen Diaminocyclopropenyliden ein. Dabei wurden zwei Vertreter der seltenen Verbindungsklasse der gebogenen Allene erhalten, und das erste Carben-Carben-Heterodimer wurde isoliert. Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃, Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂.

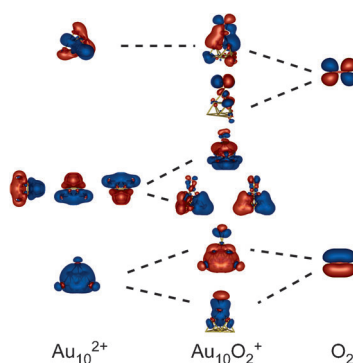


Dimerisierungen

C. M. Weinstein, C. D. Martin, L. Liu, G. Bertrand* 6668 – 6671

Cross-Coupling Reactions between Stable Carbenes

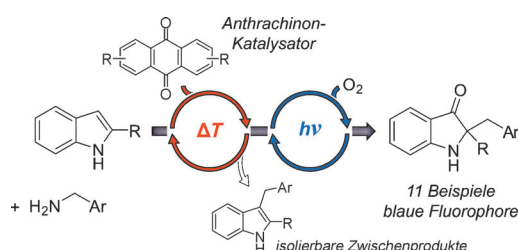
Positive Aktivitäten: Kationische Goldcluster reagieren mit molekularem Sauerstoff und aktivieren diesen unter Bildung von Superoxiden (O₂⁻), wie durch Schwingungsspektroskopie nachgewiesen wurde. Dieser Vorgang erfolgt spontan für Cluster, die dadurch einen Schalenabschluss innerhalb des sphärischen Jellium-Modells erzielen, während andere Clustergrößen eine selbstverstärkende Reaktivität zeigen, die das Vorliegen mehrerer Sauerstoffliganden für die Aktivierung erfordert.



O₂-Aktivierung

A. P. Woodham, A. Fielicke* 6672 – 6675

Bildung von Superoxiden an isolierten kationischen Goldclustern



Orthogonale Reaktivitäten: Anthrachinonderivate katalysieren die thermische C3-Alkylierung von Indolen mit Benzylaminen in Sequenz mit einer durch sichtbares Licht induzierten Photooxidation/1,2-Umlagerung, wodurch neue fluores-

zierende 2,2-disubstituierte Indolin-3-one zugänglich werden. Chinone fungieren als H₂-Überträger in der Indol-C3-Alkylierung, und die Photooxidation der 3-Arylmethyl-1H-Indole verläuft mit unerwarteter Selektivität.

Tandemkatalyse

S. Lerch, L.-N. Unkel, M. Brasholz* 6676 – 6680

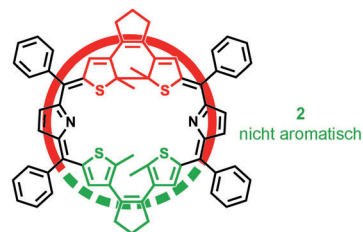
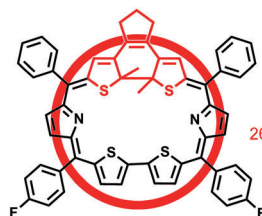
Tandem-Organokatalyse und -Photokatalyse: eine Anthrachinon-katalysierte sequenzielle Indol-C3-Alkylierung/Photooxidation/1,2-Umlagerung

Heteroporphyrine

Z. Zhou, Y. Chang, S. Shimizu, J. Mack,
C. Schütt, R. Herges, Z. Shen,*
N. Kobayashi* ————— 6681–6685



Durch Dithienylethen-Einheiten
modifizierte Rubyrine



Im Kern verschieden: Zwei kernmodifizierte Rubyrine, die eine (**1**) oder zwei (**2**) Dithienylethen(DTE)-Einheiten enthalten, wurden synthetisiert. In der geschlossenen Form hat **1** ein cyclisch durchkonjugiertes System aus 26π-Elektronen-Aromatizität, während **2** aufgrund der Gegenwart einer offenen DTE-Einheit einen nichtaromatischen Charakter erhält.

giertes System aus 26π-Elektronen-Aromatizität, während **2** aufgrund der Gegenwart einer offenen DTE-Einheit einen nichtaromatischen Charakter erhält.



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.



Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access).

Angewandte Berichtigung

Intakte P_4 -Tetraeder als terminale und
verbrückende Liganden in neutralen
Mangankomplexen

S. Heintl, E. V. Peresyphkina,
A. Y. Timoshkin, P. Mastorilli, V. Gallo,
M. Scheer* ————— 11087–11091

Angew. Chem. **2013**, 125

DOI: 10.1002/ange.201303515

Abbildung 3 dieser Zuschrift zeigt leider das EXSY-NMR-Spektrum von Verbindung **3** und nicht das von **2**. Die korrekte Abbildung 3 mit dem Spektrum von Verbindung **2** ist hier abgebildet.

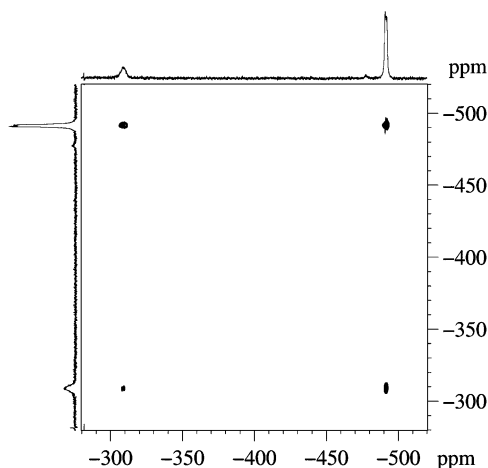


Abbildung 3. $^{31}P\{^1H\}$ -EXSY-Spektrum von **2** ($[D_8]Toluol$, 298 K).