



**Die folgenden Zuschriften wurden von mindestens zwei Gutachtern als sehr wichtig (very important papers) eingestuft und sind in Kürze unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) verfügbar:**

I. Garcia-Bosch, A. Company, C. W. Cady, S. Styring, W. R. Browne, X. Ribas, M. Costas\*  
**Evidence for a Precursor Complex in C–H**

**Hydrogen-Atom-Transfer Reactions Mediated by a Manganese(IV) Oxo Complex**

G. N. Newton, S. Yamashita, K. Hasumi, J. Matsuno, N. Yoshida, M. Nihei, T. Shiga, M. Nakano, H. Nojiri, W. Wernsdorfer, H. Oshio\*  
**Redox-Controlled Optimization of the Magnetic Properties of Keggin-Type  $\{\text{Mn}_{13}\}$  Clusters**

J. M. Lee, W. Shim, J.-S. Noh, W. Lee\*  
**Highly Mobile Thin Films on an Elastomeric Substrate as Gas Sensors: Palladium-Based Nanogap Hydrogen-Gas Sensors**

C. C. Lee, Y. Hu,\* M. W. Ribbe\*  
**Tracing the Hydrogen Source of Hydrocarbons Formed by Vanadium Nitrogenase**

S. R. Waldvogel,\* J. Kulisch, M. Nieger, F. Stecker, A. Fischer  
**Effiziente und stereodiverse elektrochemische Synthese von optisch reinen Menthylaminen**

R. S. Ghadwal, H. W. Roesky,\* K. Pröpper, B. Dittrich, S. Klein, G. Frenking\*  
**A Dimer of Silaisonitrile with Two-Coordinate Silicon Atoms**

T. Zhang, J. Wang,\* Li Chen, J. Zhai, Y. Song, L. Jiang\*  
**A High-Temperature-Induced Wetting Transition on Micro- and Nanostructured Surfaces**

T. Lewis, M. Faubel, B. Winter, J. C. Hemminger\*  
**CO<sub>2</sub> Capture in an Aqueous Solution of an Amine: Role of the Solution Interface**

J. Liu, S. Z. Qiao,\* H. Liu, J. Chen, A. Orpe, D. Y. Zhao, G. Q. (M.) Lu\*  
**Extension of the Stöber Method to the Preparation of Monodisperse Spheres of Resorcinol–Formaldehyde Resin Polymer and Carbon**

Y. H. Kim, S. Banta\*  
**Complete Oxidation of Methanol in an Enzymatic Biofuel Cell by a Self-Assembling Hydrogel Created from Three Modified Dehydrogenases**

R. B. Bedford,\* M. F. Haddow, C. J. Mitchell, R. L. Webster  
**Mild C–H Halogenation of Anilides and the Isolation of an Unusual Pd<sup>I</sup>–Pd<sup>II</sup> Species**

## Autoren-Profile



„Wonach ich in einer Publikation als Erstes suche, ist ein überraschendes Phänomen.

Das Wichtigste, was ich von meinen Eltern gelernt habe, ist nicht aufzugeben ...“

Dies und mehr von und über Jin-Quan Yu finden Sie auf Seite 5118.

Jin-Quan Yu ————— 5118



J. A. Dumesic



A. S. K. Hashmi



A. Vinu



C.-L. Bai

## Nachrichten

Boudart Award: J. A. Dumesic ————— 5119

Hector-Forschungspreis:  
A. S. K. Hashmi ————— 5119

Bessel-Forschungspreis:  
A. Vinu ————— 5119

Ernennung zum Präsidenten:  
C.-L. Bai ————— 5119

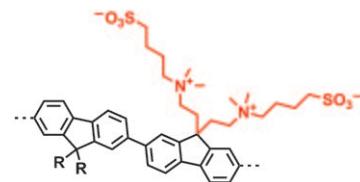
## Highlights

### Konjugierte Polyelektrolyte

U. Scherf\* — 5120–5121

Konjugierte Polyelektrolyte mit fixierten Gegenionen für Anwendungen in der organischen Elektronik

**Gegenion-Immobilisierung:** Die Elektroneninjektion aus Elektroden geringer Austrittsarbeit in die aktive Schicht organischer Leuchtdioden wird durch kationische, konjugierte Polyelektrolyte verbessert. Das Problem mobiler Gegenionen konnte nun mithilfe zwitterionischer, konjugierter Polyelektrolyte als dünner Injektionsschicht gelöst werden. Diese Polyelektrolyte (siehe Struktur) werden aus neutralen Vorstufenpolymeren in einer einstufigen Reaktion synthetisiert.



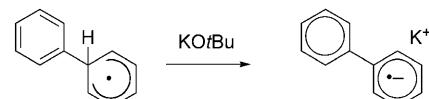
## Essays

### Synthesemethoden

A. Studer,\* D. P. Curran\* — 5122–5127

Organokatalyse und C-H-Aktivierung treffen auf Radikal- und Elektronentransferreaktionen

**Radikal(isch)e Perspektive:** Kürzlich publizierte „organokatalytische C-H-Aktivierungen“ werden neu als Basen-vermittelte homolytische Substitutionen interpretiert. Eine Sequenz aus Addition eines Arylradiakals an ein Aren, Deprotonierung (siehe Schema) und Elektronentransfer ist ein Teil der Kettenreaktion. Die Arbeiten sind damit keine konzeptionellen Durchbrüche mehr, können aber gleichwohl neue Synthesemöglichkeiten unter Nutzung der Radikal(anionen)chemie eröffnen.

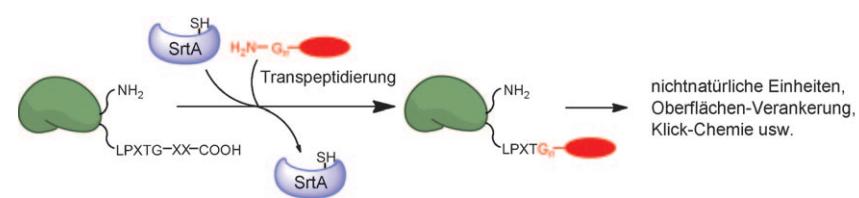


## Kurzaufsätze

### Protein-Engineering

M. W.-L. Popp,  
H. L. Ploegh\* — 5128–5137

Bilden und Brechen von Peptidbindungen: Protein-Engineering mithilfe von Sortase

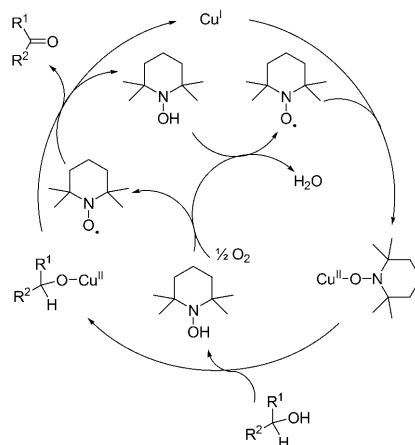


**Peptide bauen mit Sortase:** Die enzymatische Bildung von Peptidbindungen mit der Transpeptidase Sortase A (SrtA) ist ein praktisches und mildes Verfahren, um Proteine so zu manipulieren, dass sie Modifikationen enthalten, die nicht genetisch kodiert sind. Dies ermöglicht zahl-

reiche Anwendungen, von der homogenen Herstellung imitierter posttranskriptionaler Modifikationen über das Zusammenbauen von Proteindomänen bis zur Verankerung von Proteinen an festen Oberflächen.

## Aufsätze

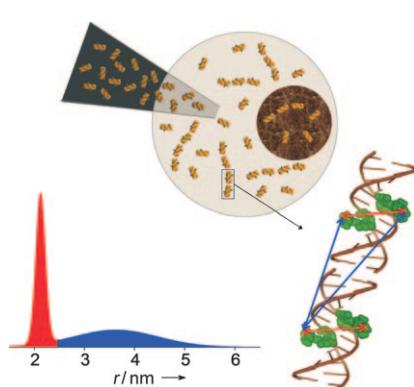
**Vielseitige Radikale:** Nitroxide kommen als stöchiometrische und katalytische Oxidationsmittel bei der Oxidation von Alkoholen (siehe Schema) und Carbanionen ebenso zur Anwendung wie in oxidativen C-C-Bindungsknüpfungen. Stabile Radikale dieser Klasse eignen sich aber auch als Abfangreagentien für C-zentrierte Radikale, zur Bildung solcher Radikale für Synthesen und zur Kontrolle von Polymerisationen.



## Synthesemethoden

L. Tebben, A. Studer\* 5138–5174

Nitroxide: Anwendungen in der Synthese und in der Polymerchemie



## Vermessen von Nukleinsäure-Strukturen:

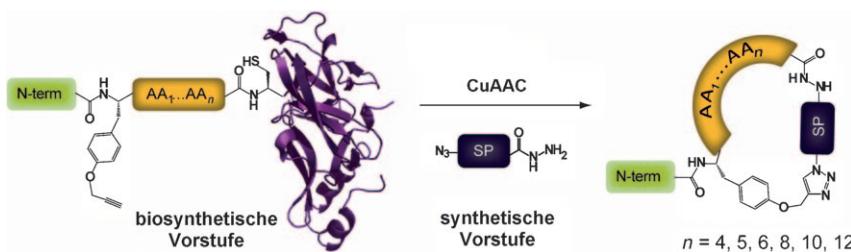
Gepulste Elektron-Elektron-Doppelresonanz-Spektroskopie wurde zum ersten Mal verwendet, um die Struktur von Nukleinsäuren in Oozyten von *Xenopus laevis* zu vermessen (siehe Bild). Die in vitro und in Zellen gemessenen Abstände sind gleich, was auf die Existenz von stabilen Gesamtkonformationen der untersuchten haarnadelförmigen RNA und des Neomycin erkennenden RNA-Schalters hindeutet.

## Zuschriften

## EPR-Spektroskopie in Zellen

I. Krstić, R. Hänsel, O. Romainczyk, J. W. Engels, V. Dötsch, T. F. Prisner\* 5176–5180

Long-Range Distance Measurements on Nucleic Acids in Cells by Pulsed EPR Spectroscopy



Durch eine Tandemreaktion zwischen einer synthetischen Vorstufe und einem rekombinanten Protein sind organische Peptidhybride mit gespannter Konformation chemoselektiv zugänglich. Ausge-

hend von verschiedenen synthetischen und biosynthetischen Vorstufen werden diverse makrocyclische Strukturen mit cyclischer, Lariat- und proteinkonjugierter Konfiguration erhalten.

## Proteinchemie

J. M. Smith, F. Vitali, S. A. Archer, R. Fasan\* 5181–5186

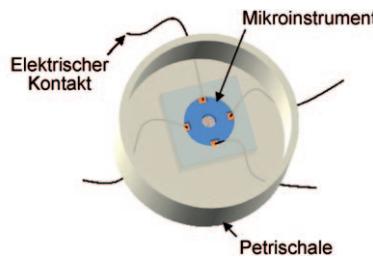
Modular Assembly of Macroyclic Organo-Peptide Hybrids Using Synthetic and Genetically Encoded Precursors



## Bioanalytik

A. Meunier, O. Jouannot, R. Fulcrand, I. Fanget, M. Bretou, E. Karatekin, S. Arbault, M. Guille, F. Darchen, F. Lemaître, C. Amatore\* — **5187–5190**

 Coupling Amperometry and Total Internal Reflection Fluorescence Microscopy at ITO Surfaces for Monitoring Exocytosis of Single Vesicles

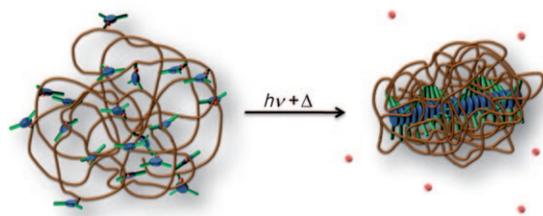


**Mehr Transparenz in der Bioanalytik:** Ein Mikroinstrument bestehend aus transparenten Indiumzinnoxid(ITO)-Elektroden ermöglicht simultane Messungen mittels Amperometrie und Fluoreszenzmikroskopie mit interner Totalreflexion. Die Anwendung dieses Instruments zum gekoppelten optischen und elektrochemischen Nachweis exozytotischer Einzelereignisse wird anhand von enterochromaffinen BON-Zellen demonstriert (siehe Bild).

## Faltungsprozesse

T. Mes, R. van der Weegen, A. R. A. Palmans,\* E. W. Meijer\* — **5191–5195**

 Single-Chain Polymeric Nanoparticles by Stepwise Folding



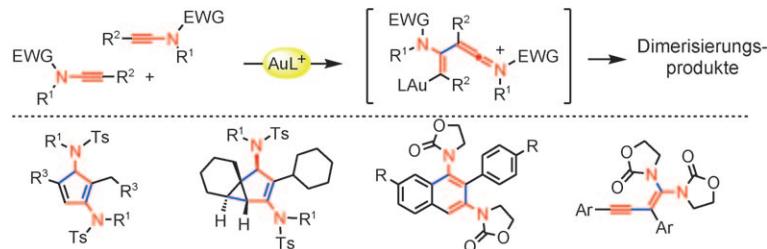
**Lichtinduzierte Selbstorganisation** bewirkt das Falten synthetischer Knäuelpolymere in sehr stabile einkettige polymere chirale Nanopartikel (siehe Bild; grün: Seiten-

ketten, blau: Phenylringe, rot: Nitrophe-nyl-Abgangsgruppen). Die Faltung des Polymers wurde durch Aufheiz- und Abkühlsschritte unterstützt.

## Goldkatalyse

S. Kramer, Y. Odabachian, J. Overgaard, M. Rottländer, F. Gagossz,\* T. Skrydstrup\* — **5196–5200**

 Taking Advantage of the Ambivalent Reactivity of Ynamides in Gold Catalysis: A Rare Case of Alkyne Dimerization



**Eine Goldmine:** Eine Reihe von Inamiden wurde in Gegenwart eines Gold(I)-Komplexes dimerisiert. Bei dieser neuartigen Umsetzung entsteht zunächst ein Keten-iminium-Schlüsselintermediat, das dann zu einer Vielzahl cyclischer und acyli-

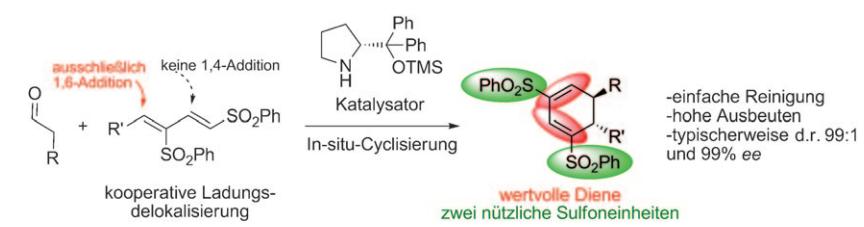
scher Produkten reagiert. Das Substituitionsmuster des Inamids entscheidet, welches Produkt entsteht (siehe Schema; EWG = elektronenziehende Gruppe, Ts = *p*-Toluolsulfonyl).

## VIP

## Asymmetrische Katalyse

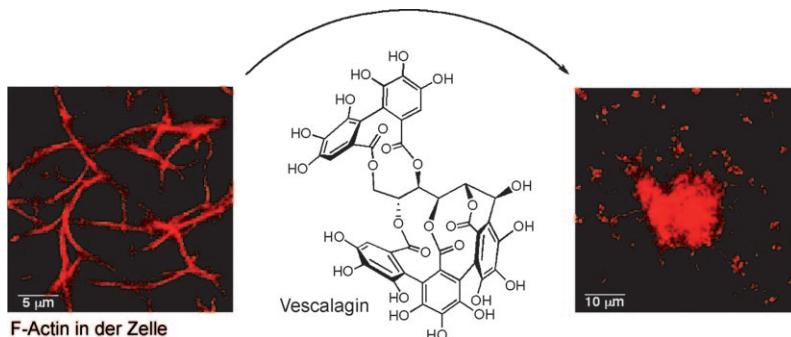
J. J. Murphy, A. Quintard, P. McArdle, A. Alexakis,\* J. C. Stephens\* — **5201–5204**

 Asymmetric Organocatalytic 1,6-Conjugate Addition of Aldehydes to Dienic Sulfones



**Eine neuartige konjugierte 1,6-Enamin-addition** wurde entwickelt, die die Ladungsdelokalisierung in 1,3-Bis(sulfonyl)butadienen nutzt. Mit einem passend entworfenen Michael-Akzeptor

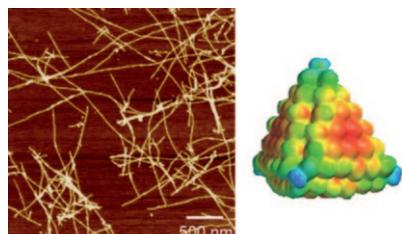
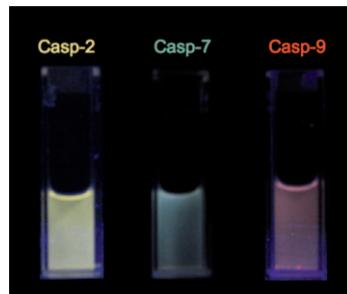
wurden einzigartige Reaktivitäten bei der Bildung wertvoller Diene erreicht, die zwei nützliche Vinylsulfoneinheiten enthalten (siehe Schema, TMS = Trimethylsilyl).



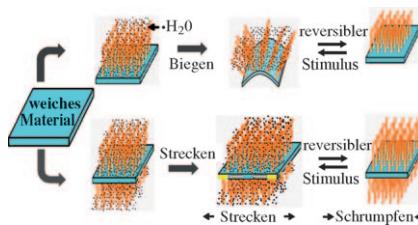
In zellbiologischen Studien genügt der pflanzliche Polyphenolmetabolit Vescalagin allen Anforderungen an einen Actin-hemmer. Die Verbindung ist stark hydrophil, dringt aber trotzdem schnell in Zellen ein. Dort stört sie die Organisation

des Actin-Zytoskeletts reversibel und in dosisabhängiger Weise, indem sie an fibrilläres Actin (links) bindet und ein Aufrollen der Fasern in knäuelartige Aggregate erzwingt (rechts).

**Geschüttelt, nicht gerührt:** Bei einem neuartigen Typ von Protease-Chemosensoren konjugieren Peptide an ein mehrfach fluoreszenzmarkiertes DNA-Rückgrat. Die multispektralen Oligodesoxyfluorosid(ODF)-Fluorophore werden durch eine am Ende jedes Peptids angebrachte Dabcyl-Gruppe gelöscht. In einem In-vitro-Selektivitätstest mit einem Gemisch der drei Sensoren wurden verschiedene Caspaseen anhand ihrer Fluoreszenz identifiziert (siehe Bild).



**Nanopartikel gegen Amyloidkrankheiten:** CdTe-Nanopartikel können wirksam die Bildung von Amyloidfibrillen verhindern, weil Amyloid- $\beta$ -Oligomere mehrfach an sie binden. Die Wirksamkeit und der Hemmmechanismus der Nanopartikel sind analog zu dem Mechanismus, der für Proteine gefunden wurde, die im menschlichen Körper die Bildung von Amyloidfibrillen verhindern.



**Rotschopf:** Hydrophile oberflächengebundene Polymerbürsten (siehe Bild) mit hohem Molekulargewicht und hoher Ppropfdichte verursachen ein reversibles Biegen und Dehnen weicher Polymerträger auf der Makroskala. Die Formänderung des Trägers wird durch Reaktion auf verschiedene Reize wie Feuchtigkeit, Temperatur und pH-Wert gesteuert.

## Natürliche Polyphenole

S. Quideau,\* C. Douat-Casassus,  
D. M. Delannoy López, C. Di Primo,  
S. Chassaing, R. Jacquet, F. Saltel,  
E. Genot\* **5205–5210**

Binding of Filamentous Actin and Winding into Fibrillar Aggregates by the Polyphenolic C-Glucosidic Ellagitannin Vescalagin



## Chemosensoren

N. Dai, J. Guo, Y. N. Teo,  
E. T. Kool\* **5211–5215**

Protease Probes Built from DNA: Multispectral Fluorescent DNA–Peptide Conjugates as Caspase Chemosensors



## Proteinfunktionen

S. I. Yoo, M. Yang, J. R. Brender,  
V. Subramanian, K. Sun, N. E. Joo,  
S.-H. Jeong, A. Ramamoorthy,  
N. A. Kotov\* **5216–5221**

Inhibition of Amyloid Peptide Fibrillation by Inorganic Nanoparticles: Functional Similarities with Proteins



## Formgedächtnismaterialien

Y. Zou, A. Lam, D. E. Brooks,  
A. Srikantha Phani,\*  
J. N. Kizhakkedathu\* **5222–5225**

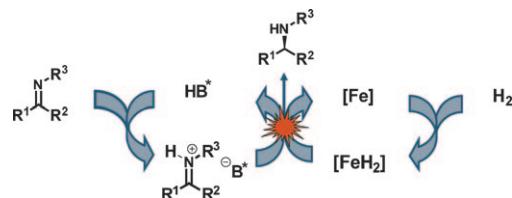
Bending and Stretching Actuation of Soft Materials through Surface-Initiated Polymerization





## Eisenkatalyse

S. Zhou, S. Fleischer, K. Junge,  
M. Beller\* — 5226–5230



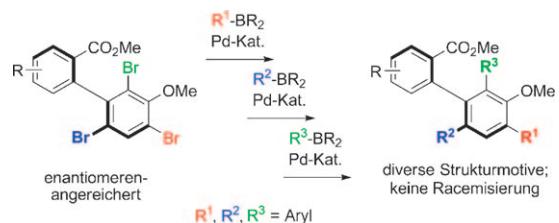
Cooperative Transition-Metal and Chiral Brønsted Acid Catalysis: Enantioselective Hydrogenation of Imines To Form Amines

**Es geht auch günstiger:** Die enantioselektive Hydrierung einer Vielzahl an Ketiminen gelang in Gegenwart eines chiralen Brønsted-Katalysators und eines genau definierten achiralen Eisenkatalysators (siehe Schema). Dieses Verfahren ist eine attraktive und umweltfreundliche Alternative zu eingeführten asymmetrischen Hydrierungen mithilfe von Edelmetallkatalysatoren.

## Atropisomere Strukturen

J. L. Gustafson, D. Lim, K. T. Barrett,  
S. J. Miller\* — 5231–5235

Synthesis of Atropisomerically Defined, Highly Substituted Biaryl Scaffolds through Catalytic Enantioselective Bromination and Regioselective Cross-Coupling



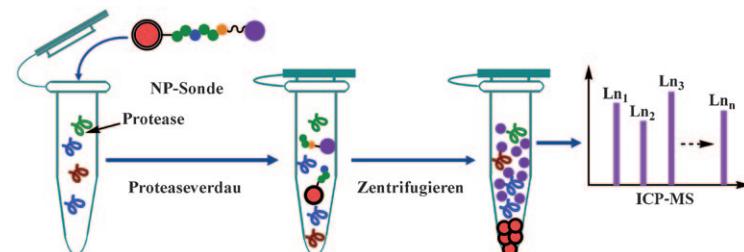
**Eine selektive Sequenz:** Die im Schema gezeigte enantioselektive Synthese von *p*-Terphenylen sowie Tetra- und Pentaarylverbindungen mit definierter Atropisomerie verläuft über eine Sequenz aus

atropisomerselektiver elektrophiler aromatischer Substitution und regioselektiver Palladium-katalysierter Kreuzkupplung.

## Parallelisierter Proteasenachweis

X. W. Yan, L. M. Yang,  
Q. Q. Wang\* — 5236–5239

Lanthanide-Coded Protease-Specific Peptide–Nanoparticle Probes for a Label-Free Multiplex Protease Assay Using Element Mass Spectrometry: A Proof-of-Concept Study



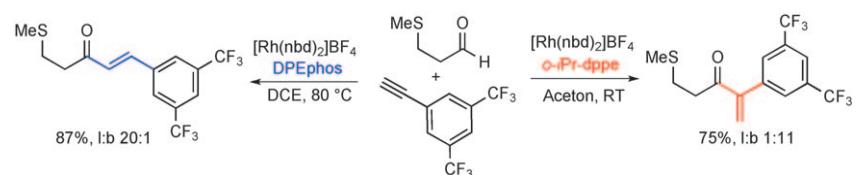
**Verschlüsselte Botschaft:** Lanthanoid(Ln)-kodierte proteasespezifische Peptid-Nanopartikel (NP) fungieren als Sonden in einem parallelisierten Proteasenachweis mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS;

siehe Bild). Die durch die Protease gespaltenen Proben werden durch Zentrifugieren von den ungespaltenen Proben abgetrennt, und die freigesetzten Ln-Marker werden anschließend analysiert.

## Regioselektive Hydroacylierung

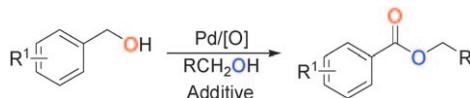
C. González-Rodríguez, R. J. Pawley,  
A. B. Chaplin, A. L. Thompson,  
A. S. Weller,\* M. C. Willis\* — 5240–5244

Rhodium-Catalyzed Branched-Selective Alkyne Hydroacylation: A Ligand-Controlled Regioselectivity Switch



**Alles eine Frage des Liganden:** Durch die Wahl des geeigneten Diphosphanliganden kann eine vormals linear(l)-selektive Alkinhydroacylierung in eine verzweigt(b)-selektive Reaktion „umgeschaltet“ werden

(siehe Schema). Strukturdaten des *o*-*i*-Pr-dppe-Rh-Katalysators lassen vermuten, dass eine gehinderte Rotation um die Phosphanaryl-Einheiten für die Selektivität verantwortlich ist.



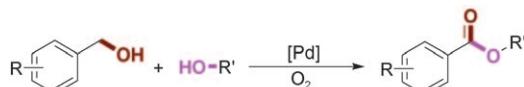
**Selektiv verestert:** Primäre Alkohole reagieren mit Disauerstoff als mildem Oxidationsmittel in einer Palladium-katalysierten oxidative Veresterung (siehe Schema). Die entsprechenden Aldehyde und Ester werden hochgradig selektiv in

Abhängigkeit vom Katalysatorsystem gebildet. Die Reaktionen finden in Gegenwart kommerziell erhältlicher Liganden statt, ohne zusätzlich organische Wasserstoff-Akzeptoren zu benötigen.

### Oxidative Veresterung

S. Gowrisankar, H. Neumann,  
M. Beller\* **5245 – 5249**

General and Selective Palladium-Catalyzed Oxidative Esterification of Alcohols



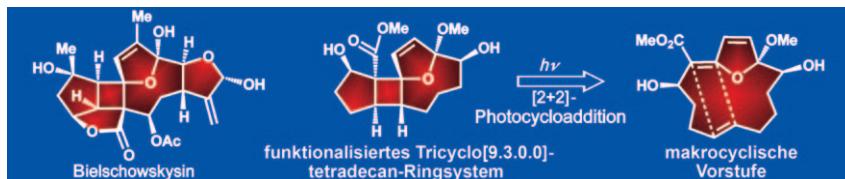
**Eine Palladium-katalysierte oxidative Veresterung** verschiedener Benzylalkohole mit Methanol und längerkettigen aliphatischen Alkoholen wurde in Gegenwart von molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel durchgeführt (siehe Schema).

Die breite Anwendbarkeit dieser Methode wurde unter Berücksichtigung von Substitutionseffekten und potenziellen mechanistischen Reaktionspfaden gezeigt.

### Oxidative Veresterung

C. Liu, J. Wang, L. Meng, Y. Deng, Y. Li,  
A. Lei\* **5250 – 5254**

Palladium-Catalyzed Aerobic Oxidative Direct Esterification of Alcohols



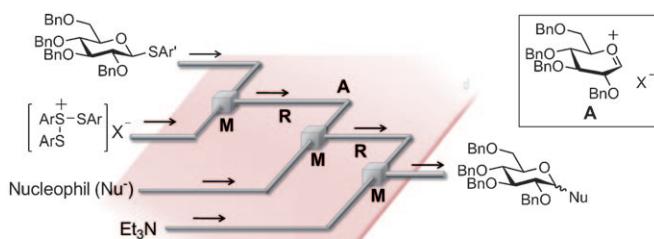
**Photonen in Aktion:** Kaskadenfolgen, Kürze und Effizienz sind die Kennzeichen der Synthese einer funktionalisierten Form des Tricyclo[9.3.0.0]tetradecan-Ringsystems des marinen Naturstoffs

Bielschowskysin. Die Synthese umfasst fünf Stufen mit einer außergewöhnlichen intramolekularen [2+2]-Photocycloaddition einer makrocyclischen Vorstufe als Schlüsselschritt (siehe Schema).

### Naturstoffsynthese

K. C. Nicolaou,\* V. A. Adsool,  
C. R. H. Hale **5255 – 5258**

An Expedient Synthesis of a Functionalized Core Structure of Bielschowskysin



**Im Fluss:** Die Titelmethode, die auf der Erzeugung hoch reaktiver organischer Kationen aus ihren Vorstufen mithilfe von elektrochemisch erzeugtem  $[\text{ArS}-\text{SAr}]^+$  beruht, wurde in Mikroflussreaktorsystemen verwirklicht (siehe

Schema;  $\text{Bn} = \text{Benzyl}$ ,  $\text{M} = \text{Micromixer}$ ,  $\text{R} = \text{Microfluidic reactor}$ ). Das Verfahren wurde zur Untersuchung von Glycosylketionen wie  $\text{A}$  oder deren Äquivalenten und für Glycosylierungen genutzt.

### Mikroreaktoren

K. Saito, K. Ueoka, K. Matsumoto, S. Suga,  
T. Nokami, J. Yoshida\* **5259 – 5262**

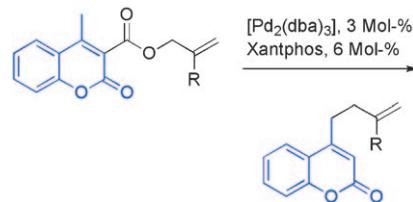
Indirect Cation-Flow Method: Flash Generation of Alkoxycarbenium Ions and Studies on the Stability of Glycosyl Cations

## Allylierungen

R. Jana, J. J. Partridge,  
J. A. Tunge\* **5263 – 5267**

 Migratory Decarboxylative Coupling of Coumarins: Synthetic and Mechanistic Aspects

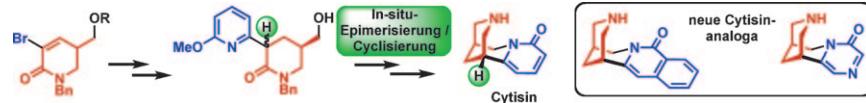
**Auf Wanderschaft:** Die decarboxylierende Kupplung von Allyl-3-carboxy-4-methylcoumarinen liefert die Produkte einer  $\gamma$ -Allylierung der Methylgruppe – und nicht etwa die der typischen regiospezifischen  $\alpha$ -Allylierung. Mechanistische Studien zeigen, dass ein intramolekularer Protonentransfer von der 4-Methylgruppe zum 3-Carboxylat die Allylierung vermittelt und das entstehende 4-Butenyl-3-carboxycoumarin dann eine  $Pd^0$ -katalysierte Decarboxylierung zu den Produkten eingeht (siehe Schema).



## Alkaloid-Synthese

C. Hirschhäuser, C. A. Haseler,  
T. Gallagher\* **5268 – 5271**

 Core Modification of Cytisin: A Modular Synthesis



**Am Kern der Sache:** Eine modulare und robuste Synthese von Cytisin, einem selektiven Partialagonisten des nikotinischen  $\alpha 4\beta 2$ -Acetylcholinrezeptors, ermöglicht auch die Modifizierung der Kernstruktur, wie das erste Azacytisin und

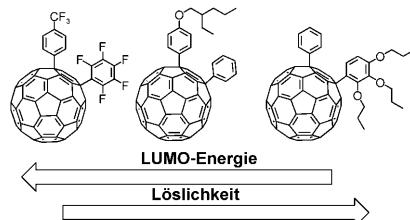
ein Cytisin-Vareniclin-Hybrid belegen. Schlüsselschritte sind eine Stille-Kupplung von Heteroarylstannanen mit einem Bromlactam und eine In-situ-Epimerisierung/alkylierende Cyclisierung zur Ver- vollständigung des tricyclischen Kerns.

## Organische Solarzellen

A. Varotto, N. D. Treat, J. Jo, C. G. Shuttle,  
N. A. Batara, F. G. Brunetti, J. H. Seo,  
M. L. Chabinyc, C. J. Hawker, A. J. Heeger,  
F. Wudl\* **5272 – 5275**

 1,4-Fullerene Derivatives: Tuning the Properties of the Electron Transporting Layer in Bulk-Heterojunction Solar Cells

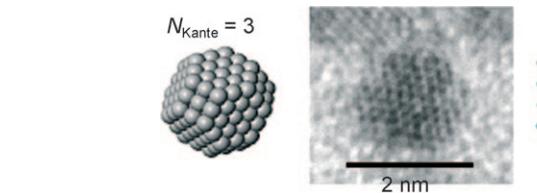
**Auf die Feinheiten kommt es an:** Die zunehmende Zahl von Donormaterialien für organische Solarzellen macht die Entwicklung von kompatiblen Elektronenakzeptoren erforderlich. Eine Serie von 1,4-Fulleren-Addukten mit abstimmbaren chemischen, elektronischen und materialbezogenen Eigenschaften wurde synthetisiert, um damit die Photovoltaikcharakteristika von Solarzellen gezielt einstellen zu können.



## Nanopartikel

K. Pelzer,\* M. Hävecker, M. Boualleg,  
J.-P. Candy, J.-M. Basset\* **5276 – 5279**

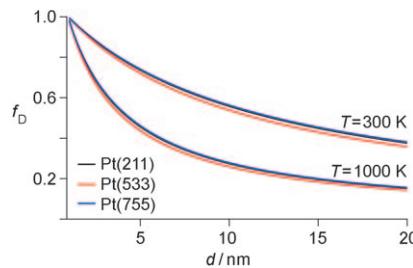
 Stabilization of 200-Atom Platinum Nanoparticles by Organosilane Fragments



**Schutzhülle für Platin-NPs:** Platin-Nano- partikel (Platin-NPs) mit 2 nm Durch- messer, die etwa 200 Atome enthalten und mit *n*-Octylsilylgruppen bedeckt sind (siehe Bild; Pt blau, Si rot, C grau, H tür- kis), entstehen bei der Zersetzung von  $[Pt(dba)_2]$  ( $dba$  = Dibenzylidenaceton) in Gegenwart von *n*-Octylsilan. Die NPs haben eine kuboktaedrische Struktur mit einer Kantenlänge von drei Atomen.

Angew. Chem. 2011, 123, 5099 – 5111

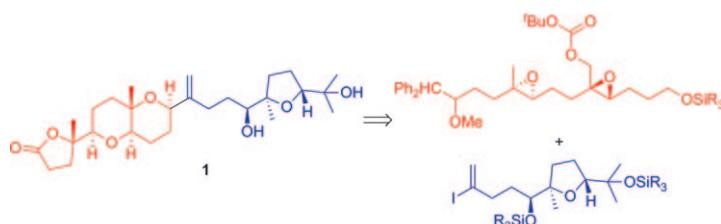
**Der Anteil an  $H_2$ -Dissoziationen,  $f_D$ , auf Platin, die an niedrigkoordinierten Positionen der Nanopartikel ablaufen, hängt stark von der Gastemperatur der eintreffenden Moleküle und vom Durchmesser  $d$  der Nanopartikel ab (siehe Bild). Bei hohen Gastemperaturen und großen Nanopartikeln läuft die Dissoziation vorwiegend an Terrassen ab, d.h., die Annahme, dass Stufen stets Reaktionen in der heterogenen Katalyse dominieren, lässt sich nicht rechtfertigen.**



## Heterogene Katalyse

I. M. N. Groot,\* A. W. Kleyn,  
L. B. F. Juurlink 5280–5283

The Energy Dependence of the Ratio of Step and Terrace Reactivity for  $H_2$  Dissociation on Stepped Platinum



## Naturstoffsynthese

D. J. Clausen, S. Wan,  
P. E. Floreancig\* 5284–5287

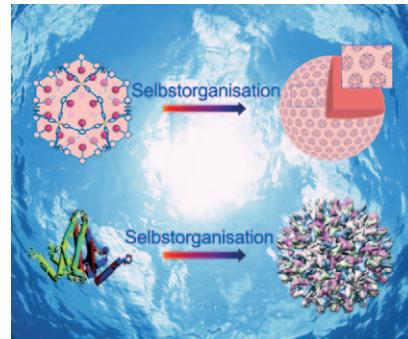
Total Synthesis of the Protein Phosphatase 2A Inhibitor Lactodehydrothrysiferol



**Epoxidöffnungskaskaden:** Der von Squalen abgeleitete Polyether Lactodehydrothrysiferol (**1**) wurde in einer konvergenten Sequenz aufgebaut, in der eine Epoxidöffnungskaskade die Tetrahydrofuran- und Tetrahydropyran-Einheiten liefert.

Weiterhin kommen eine stereodivergente doppelte Dienepoxidierung, die Monodesoxygenierung eines Triols und Fragmentkupplungen durch Suzuki- und Nozaki-Hiyama-Kishi-Reaktionen zum Einsatz.

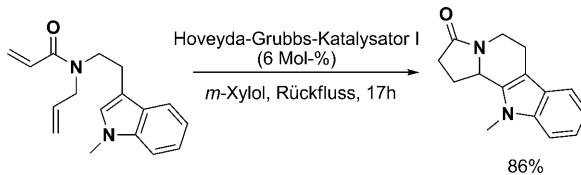
**Ohne Dornen:** In polaren Solventien ordnen sich kationische  $M_{12}L_{24}$ -Nanokäfige langsam zu hohlen, sphärischen „Brombeer“-Strukturen an, deren Größe sich über die Konzentration der Gegenionen oder die Solvenspolarität einstellen lässt. Der Prozess der Selbstorganisation zeigt eine ähnliche Kinetik und Thermo-dynamik wie die Bildung von Viruskapsi-den. (Bildnachweis: RCSB-PDB (ID: 1QGT). Copyright (2005) National Academy of Sciences, USA.)



## Brombeerstrukturen

D. Li, W. Zhou, K. Landskron, S. Sato,  
C. J. Kiely, M. Fujita,\* T. Liu\* 5288–5293

Viral-Capsid-Type Vesicle-Like Structures Assembled from  $M_{12}L_{24}$  Metal–Organic Hybrid Nanocages



## Tandemreaktionen

E. Ascic, J. F. Jensen,  
T. E. Nielsen\* 5294–5297

Synthesis of Heterocycles through a Ruthenium-Catalyzed Tandem Ring-Closing Metathesis/Isomerization/N-Acyliminium Cyclization Sequence



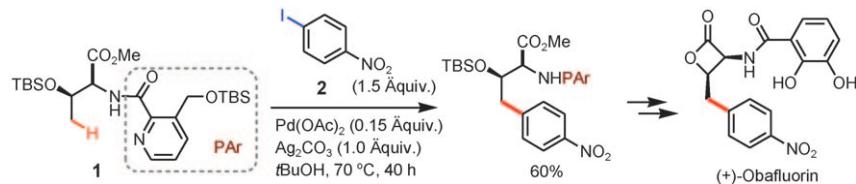
**Erfolgreiches Tandem:** In der Titelreaktion isomerisieren Doppelbindungen, die bei der Ringschlussmetathese erzeugt werden, wobei reaktive Iminiumintermediate entstehen, die in intramolekularen Cyclisierungen mit Seitenketten-Hetero-

atom- und -Kohlenstoffnucleophilen reagieren. So wurde eine Reihe biologisch interessanter heterocyclischer Verbindungen hergestellt, darunter eine bekannte Vorstufe für die Totalsynthese des Antiparasitikums Harmicin.

## C-H-Funktionalisierung

G. He, G. Chen\* **5298 – 5302**

 A Practical Strategy for the Structural Diversification of Aliphatic Scaffolds through the Palladium-Catalyzed Picolinamide-Directed Remote Functionalization of Unactivated C(sp<sup>3</sup>)-H Bonds



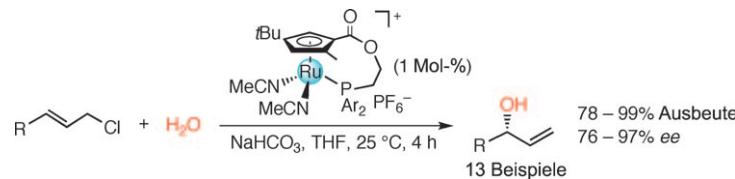
**Kleines Helferlein:** Die Titelreaktion von Aminsubstraten mit Aryl- und Vinyliodiden als Kupplungspartnern verläuft mit hohen Regio- und Stereoselektivitäten. Der präparative Nutzen dieser Strategie zeigte sich bei der einfachen Umsetzung

von Threonin zu **1**, das ein entfernbarenes Picolinamid-Auxiliar (PAr) trägt, und der anschließenden Kupplung von **1** mit **2** in einer kurzen formalen Synthese von (+)-Obafluorin. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

## Asymmetrische Hydroxylierung

N. Kanbayashi,  
K. Onitsuka\* **5303 – 5305**

 Ruthenium-Catalyzed Regio- and Enantioselective Allylic Substitution with Water: Direct Synthesis of Chiral Allylic Alcohols



**Weniger ist mehr:** Ein neuer Zugang zu chiralen Allylalkoholen nutzt die regio- und enantioselektive Substitutionsreaktion monosubstituierter Allylchloride mit

Wasser. Die Reaktion wird von planar-chiralen Cyclopentadienylrutheniumkomplexen effizient katalysiert (siehe Schema).

DOI: 10.1002/ange.201102935

## Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, und in diesem Jahr gibt es auch die *International Edition* schon 50 Jahre. Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

**D**er zweite Teil des Jahresrückblickes auf die anorganische Experimentalchemie 1910 von A. Gutbier hat heute weitgehend Einzug in die grundlegenden Lehrbücher gefunden: Lithiumnitrid, binäre Nichtmetallverbindungen von Schwefel, Selen, Phosphor und Chlor wie P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> (Alfred Stock, dessen Namen heute ein Preis der GDCh trägt) oder Se<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, die Struktur von Komplexen wie K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>], aber auch binäre Phasendiagramme von Legierungen von Lithium mit Zinn oder Cadmium oder mit Tellur und Natrium. Den Abschluss bildet ein Abschnitt über Kolloide von z. B. Gold, Platin, Schwefel oder Phosphor.

Zufällig oder nicht findet man im gleichen Heft einen Antrag der anorgani-

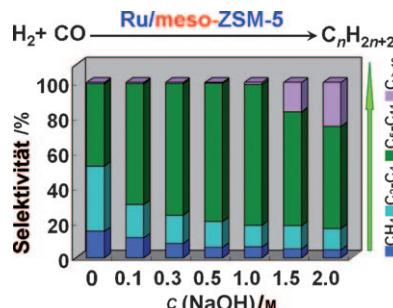
schen Fachgruppe des Vereins deutscher Chemiker zur Hauptversammlung in Stettin mit dem Ziel, die anorganische Chemie „der organischen, pharmazeutischen, technischen Chemie gleichwertig“ an den Hochschulen durch die Einrichtung von „Ordinariate[n] mit eigenen wohl ausgestatteten Instituten“ zu fördern.

[Lesen Sie mehr in Heft 21/1911](#)

trenntes Abendessen für Herren (in der Börse, als Garderobe wird ein Überrock empfohlen) und Damen (im Hotel Preußenhof, zum Teeabend, ohne nähere Angaben zur Garderobe) vor. Neben dem bereits erwähnten Antrag der anorganischen Fachgruppe wurden auch allgemeinpolitische Anträge zur gesetzlichen Sozialversicherung gestellt. Den Personal- und Hochschulnachrichten ist zu entnehmen, dass Svante Arrhenius zum Ehrenmitglied des Chemists Club in Neu-York (sic!) ernannt wurde und dass sich James Franck an der Berliner Universität in Physik habilitiert hat.

[Lesen Sie mehr in Heft 22/1911](#)

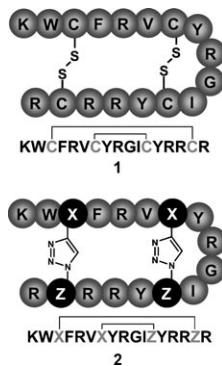
**Ein hoch selektiver Katalysator** für die Produktion von C<sub>5</sub>- bis C<sub>11</sub>-Isoparaffinen aus Synthesegas beruht auf einem mesoporösen Zeolith. Die Selektivität von Ru/meso-ZSM-5 für diese Kohlenwasserstoffe reicht an 80% heran, wobei das Verhältnis von Isoparaffinen zu *n*-Paraffinen 2.7:1 beträgt. Die mesoporöse Struktur und die Acidität von meso-ZSM-5 sind entscheidend für die Produktselektivität in sekundären Hydrocrack-Reaktionen.



## Fischer-Tropsch-Synthese

J. Kang, K. Cheng, L. Zhang, Q. Zhang,\*  
J. Ding, W. Hua, Y. Lou, Q. Zhai,  
Y. Wang\* 5306–5309

Mesoporous Zeolite-Supported Ruthenium Nanoparticles as Highly Selective Fischer-Tropsch Catalysts for the Production of C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> Isoparaffins

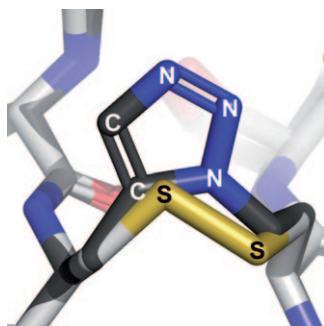


**Triazol statt Disulfid:** Analoga von Tachypleisin-I (TP-I), in denen beide Disulfidbrücken (in **1**) gegen Triazoleinheiten (in **2**) ausgetauscht wurden, imitieren die Struktur von TP-I und verfügen über eine ähnliche oder etwas stärkere antibakterielle Aktivität. Optimale Strukturen resultieren, wenn die Cysteinreste in TP-I durch Aminosäuren mit Azid- und Alkinfunktionen ersetzt werden.

## Peptidmimetika

K. Holland-Nell, M. Meldal\* 5310–5312

Maintaining Biological Activity by Using Triazoles as Disulfide Bond Mimetics



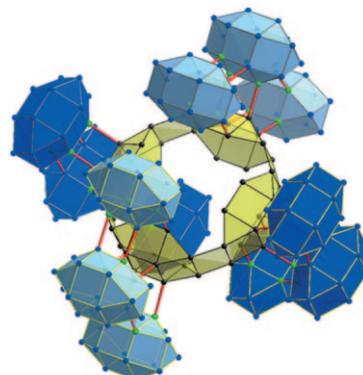
**Ein guter Nachbau:** In einem modularen Ansatz können starre und wohldefinierte Triazolbrücken als maßgeschneiderter Ersatz für natürliche Disulfidbrücken in Peptide eingeführt werden. Eine entsprechende Modifizierung des monocyklischen „Sunflower-Trypsininhibitors 1“ erbrachte ein ähnlich wirksames Peptidmimetikum mit einer redoxstabilen 1,5-disubstituierten 1,2,3-Triazolbrücke.

## Disulfidersatz

M. Empting, O. Avrutina, R. Meusinger,  
S. Fabritz, M. Reinwarth, M. Biesalski,  
S. Voigt, G. Buntkowsky,  
H. Kolmar\* 5313–5317

„Triazolbrücke“: ein Disulfidbrückenersatz durch Ruthenium-katalysierte Bildung von 1,5-disubstituierten 1,2,3-Triazolen

**In Schale geworfen:** Ein 4.3 nm großes Kern-Schale-Aggregat aus 16 Polyoxowolframat-Baueinheiten (W/Mn-Metallgerüst siehe Bild) definiert die aktuelle Obergrenze für strukturelle Komplexität bei molekularen Metalloxidclustern. Entscheidend für diese Struktur ist ein Rückgrat aus Mn—O=W-Doppelbrücken; eine Retroanalyse ihrer Bildung lässt auf die wichtige Rolle von Templateffekten und kinetischer Kontrolle bei der selbstorganisierten Bildung des {Mn<sup>III</sup><sub>40</sub>W<sup>VI</sup><sub>24</sub>}-Polyanions schließen.



## Polyoxometallate

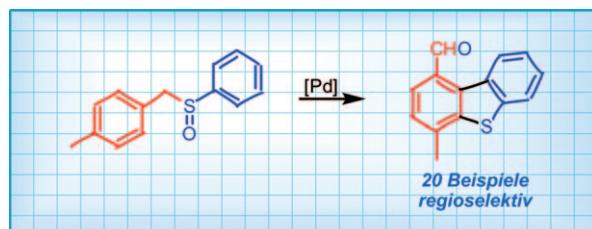
X. Fang,\* P. Kögerler,\* Y. Furukawa,  
M. Speldrich, M. Luban 5318–5322

Molekulares Wachstum eines Kern-Schale-Polyoxometallats

## C-H-Funktionalisierung

R. Samanta,  
A. P. Antonchick\* **5323 – 5326**

█ Palladium-katalysierte, Sulfoxid-dirigierte doppelte C-H-Aktivierung zur Synthese von Dibenzothiophenen



**SO geht das!** Eine neuartige doppelte C-H-Aktivierung von aromatischen Verbindungen mit einer Sulfoxid-Funktion als dirigierender Gruppe wurde in der hoch regioselektiven Synthese von mehrfach substituierten Dibenzothiophenen ange-

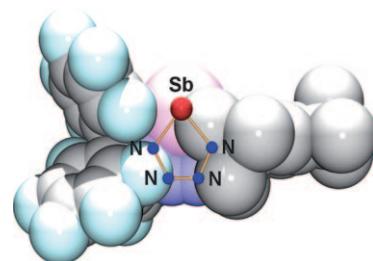
wendet (siehe Schema). Die Reaktionskaskade umfasst eine Palladium-katalysierte doppelte C-H-Aktivierung und Pummerer-Reaktion gefolgt von einer Palladium-katalysierten C-S-Kupplung.

## Sb-N-Chemie

M. Lehmann, A. Schulz,\*  
A. Villinger\* **5327 – 5331**

█ Eine ungewöhnliche Isomerisierung zu Tetraazastibolen

**Ein Schutzhelm macht es möglich:** Die erste Synthese und vollständige Charakterisierung eines Tetraazastibols wird vorgestellt. Die Umwandlung von  $[\text{N}_3\text{Sb}(\mu\text{-NMes}^*)_2\text{SbN}_3]$  in das Tetraazastibol  $\text{Mes}^*\text{N}_4\text{Sb}$  stellt eine ungewöhnliche Isomerisierung dar, die durch die Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ausgelöst wird. Darüber hinaus wird die Lewis-Säure zur Adduktbildung benötigt, wodurch der  $\text{N}_4\text{Sb}$ -Ring zwischen dem großen Arylrest und der sterigen  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Einheit kinetisch geschützt wird.



█ 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)

## Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?  
... Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren, Verkaufsrepräsentanten ...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

### Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65, Fax: 0 62 01 – 60 65 50

E-Mail: [MSchulz@wiley-vch.de](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

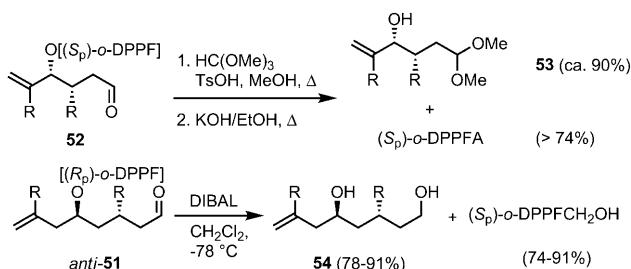
## Service

**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten** **5114 – 5116**

**Vorschau** **5333**

# Berichtigung

Schema 45 dieses Aufsatzes enthält einen Fehler. Das korrekte Schema ist hier gezeigt. Darüber hinaus sind in Lit. [15, 16, 134] weitere Zitate zu ergänzen. Die vollständigen Literaturstellen sind ebenfalls hier wiedergegeben.



**Schema 45.** Entfernung und Wiedergewinnung der Katalysator-dirigierenden *o*-DPPF-Gruppe. DPPFA= *ortho*-Diphenylphosphanylferrocen-carbonsäure; DIBAL= Diisobutylaluminiumhydrid.

- [15] C. E. Houlden, M. Hutchby, C. B. Bailey, J. Gair Ford, S. N. G. Tyler, M. R. Gagné, G. C. Lloyd-Jones, K. I. Booker-Milburn, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1862–1865; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1830–1833. Für die Verwendung derselben dirigierenden Gruppe zur Pd-katalysierten *ortho*-Alkenylierung siehe: W. Rauf, A. L. Thompson, J. M. Brown, *Chem. Commun.* **2009**, 3874–3876.
- [16] Erstes Beispiel einer solchen Reaktion: R. Giri, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14082–14083. Für weitere aktuelle dirigierte C-H-Aktivierungsreaktionen der Yu-Gruppe siehe auch Lit. [134].
- [134] R. Giri, J. Liang, J.-G. Lei, J.-J. Li, D.-H. Wang, X. Chen, I. C. Naggar, C. Guo, B. M. Foxman, J.-Q. Yu, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7586–7590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7420–7424; J.-J. Li, T.-S. Mei, J.-Q. Yu, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6552–6555; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6452–6455; R. Giri, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14082–14083; Y.-H. Zhang, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14654–14655; D.-H. Wang, K. M. Engle, B.-F. Shi, J.-Q. Yu, *Science* **2010**, *327*, 315–319; B.-F. Shi, Y.-H. Zhang, J. K. Lam, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 460–461.

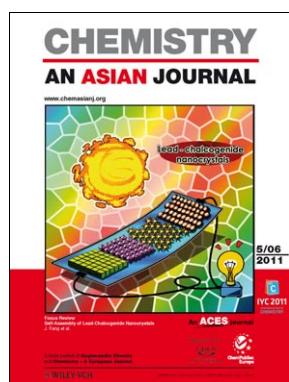
Entfernbare dirigierende Gruppen in der organischen Synthese und Katalyse

G. Rousseau, B. Breit\* — **2498–2543**

*Angew. Chem.* **2011**, *123*

DOI 10.1002/ange.201006139

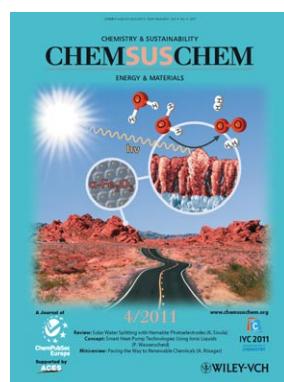
## Weitere Informationen zu:



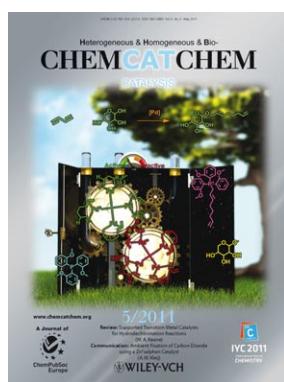
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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