



**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:**

Y. H. Kim, S. Banta\*

Complete Oxidation of Methanol in an Enzymatic Biofuel Cell by a Self-Assembling Hydrogel Created from Three Modified Dehydrogenases

W. Gan, B. Xu, H.-L. Dai\*

Activation of Reactions of Thiols at the Silver-Nanoparticle Surface

H. S. Choi, K. Nasr, S. Alyabyev, D. Feith, J. H. Lee, S. H. Kim, Y. Ashitate, H. Hyun, G. Patonay, L. Strekowski, M. Henary,\* J. V. Frangioni\*

Zwitterionic Near-Infrared Fluorophores and Their Fate In Vivo

M. Sasaki, Y. Kondo, M. Kawahata, K. Yamaguchi, K. Takeda\*  
Enantioselective Synthesis of Siloxallenes from Alkynoyl Silanes by Reduction and a Brook Rearrangement and Their Subsequent Trapping in a [4+2] Cycloaddition with Unusual Facial Selectivity

A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo,\* H. Gulyás,\* E. Fernández\*  
Transition-Metal-Free Diboration by the Activation of Diboron Compounds with Simple Lewis Bases

M. Evangelisti,\* O. Roubeau, E. Palacios, A. Camón, T. N. Hooper, E. K. Brechin, J. J. Alonso

Cryogenic Magnetocaloric Effect in a Ferromagnetic Molecular Dimer

W. Liu, V. Khedkar, B. Baskar, M. Schürmann, K. Kumar\*

Branching Cascades: A Concise Synthetic Strategy Targeting Diverse and Complex Molecular Frameworks

M. Nakanishi, D. Katayev, C. Besnard, E. P. Kündig\*

Synthesis of Fused Indolines by Palladium-Catalyzed Asymmetric C–C Coupling Involving an Unactivated Methylene Group

A. W. Fay, M. A. Blank, C. C. Lee, Y. Hu,\* K. O. Hodgson,\* B. Hedman,\* M. W. Ribbe\*

Spectroscopic Characterization of a Precursor Isolated from NifEN of an Iron–Molybdenum Cofactor

A. S. P. Frey, F. G. N. Cloke,\* M. P. Coles, L. Maron, T. Davin  
Facile Conversion of CO/H<sub>2</sub> into Methoxide at a Uranium(III) Center

## Autoren-Profile



„Was mich garantiert zum Lachen bringt, sind lächerliche Ansammlungen von Schlagwörtern. Manchmal kann Wissenschaft wirklich Spaß machen!  
In einer Publikation schaue ich als erstes auf die Abbildungen. ...“  
Dies und mehr von und über Hans-Dieter Arndt finden Sie auf Seite 6118.

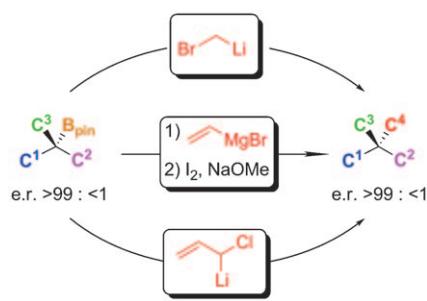
Hans-Dieter Arndt — 6118

## Bücher

Classics in Total Synthesis III

K. C. Nicolaou, Jason S. Chen

rezensiert von D. Menche, S. Essig — 6119



**Neue Wege beschreiten:** Ein neuer und effizienter Ansatz von Aggarwal et al. für den enantioselektiven Aufbau quartärer Kohlenstoffzentren nutzt drei verschiedene Methoden zur Homologisierung von Boronaten (siehe Schema; B<sub>pin</sub> = Pinacolatoboryl). Die enantiomerenangereicherten *tert*-Alkylboronat-Ausgangsstoffe können mit ausgezeichneter Enantioselektivität synthetisiert werden.

## Quartäre Kohlenstoffzentren

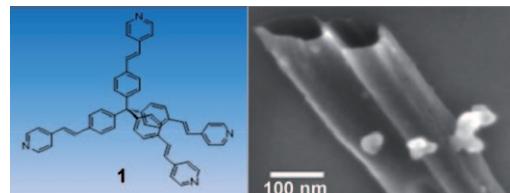
M. Shimizu\* — 6122 – 6124

Aufbau von asymmetrischen quartären Kohlenstoffzentren mit hoher Enantioselektivität

## Supramolekulare Chemie

A. Facchetti\* ————— 6125–6127

Nanostrukturierte Koordinationspolymere



**Nichtkovalente Nanoröhren:** Koordinationspolymere sind eine faszinierende Klasse von Materialien, bei denen sich klassische und moderne Koordinationschemie zur oftmals komplexen Bildung großer supramolekularer Strukturen ver-

einen (siehe Bild). Ein eindrucksvolles Beispiel ist die Bildung von Nanoröhren aus Koordinationspolymeren, deren Struktur entscheidend von der Art des Azinliganden abhängt.

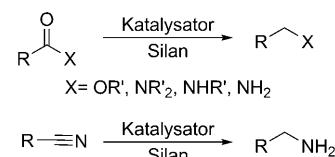
## Kurzaufsätze

### Katalytische Reduktion

D. Addis, S. Das, K. Junge,  
M. Beller\* ————— 6128–6135

Selektive Reduktion von Carbonsäurederivaten durch katalytische Hydrosilylierung

**Zeit für Veränderungen:** Bei der katalytischen Hydrosilylierung von Carbonsäurederivaten werden exzellente Chemospezifitäten beobachtet, die mit klassischen metallorganischen Hydriden und Hydrierungskatalysatoren nicht erreichbar sind (siehe Schema). Darüber hinaus sind Hydrosilane leicht handhabbare Reduktionsmittel, die unter milden Bedingungen aktiviert werden können. Das Potenzial solcher Reaktionen wurde bislang klar unterschätzt.

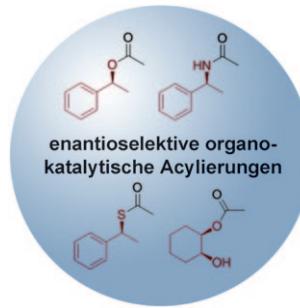


## Aufsätze

### Acyltransfer

C. E. Müller,  
P. R. Schreiner\* ————— 6136–6167

Organokatalytischer, enantioselektiver Acyltransfer auf racemische sowie *meso*-Alkohole, -Amine und -Thiole



**Traumpass!** Acylgruppentransfer ist einer der sich am lebhaftesten entwickelnden Bereiche der Organokatalyse. Derartige Transferreaktionen, die in Teilen die Natur nachahmen, verwandeln kinetische Racematspaltungen und enantioselektive Umwandlungen zuverlässig zu praktischen Hilfsmitteln für die Herstellung wichtiger chiraler Verbindungen.

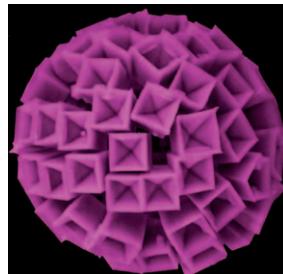
## Zuschriften

### Kristallwachstum

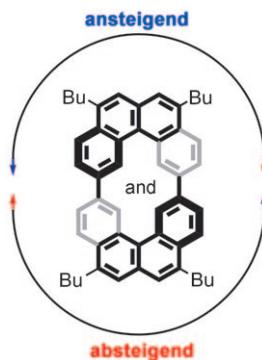
J. Zhang, S. Zhang, Z. Wang, Z. Zhang,\*  
S. Wang, S. Wang\* ————— 6168–6171



Hopper-Like Single Crystals of Sodium Chloride Grown at the Interface of Metastable Water Droplets



**Glatte Würfel sind passé:** Trichterförmige Einkristalle aus NaCl und KCl werden an der Grenzfläche metastabiler Wassermikrotröpfchen gebildet und lagern sich dann durch Selbstorganisation zusammen (siehe Bild). Der Wachstumsmechanismus sowie ein Ansatz zur Steuerung der Kristallisation werden vorgeschlagen.

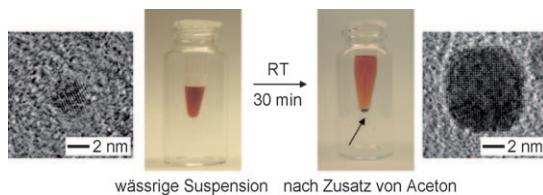


**Treppauf, treppab:** Die Verbindung zweier helicaler Moleküle mit zwei Drehachsen in Form eines Makrocyclus ergibt ein illusorisches molekulares Objekt mit der scheinbar unmöglichen Struktur eines endlos absteigenden Kreises, der aus einem  $sp^2$ -Kohlenstoffnetzwerk besteht und als molekulares Gegenstück der Penrose-Treppe betrachtet werden kann (siehe Bild).

### Penrose-Treppen

W. Nakanishi, T. Matsuno, J. Ichikawa,  
H. Isobe\* — **6172–6175**

Illusory Molecular Expression of „Penrose Stairs“ by an Aromatic Hydrocarbon



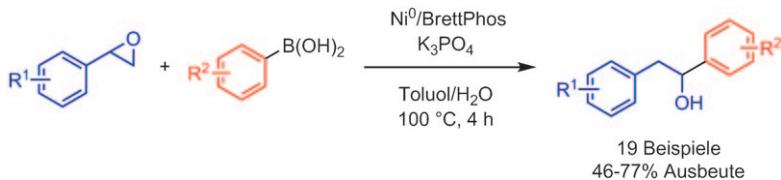
**Einfache Kontrolle:** Kleine Pd- und Au-Nanokristalle verändern ihre Größe und/oder Form, wenn ihre wässrigen Lösungen mit einem weniger polaren Lösungsmittel (z. B. Aceton oder Tetrahydrofuran)

ersetzt werden. Es findet Partikelkoaleszenz statt, die durch den abrupten Rückgang der Kolloidstabilität beim teilweisen Austausch des Lösungsmittels ausgelöst wird.

### Nanopartikel

B. Lim, T. Yu, J. Park, Y. Zheng,  
Y. Xia\* — **6176–6179**

Mixing an Aqueous Suspension of Pd or Au Nanocrystals with a Less Polar Solvent Can Cause Changes to Size, Morphology, or Both



**Auf zur Mehrfachkatalyse:** Ein  $Ni^0$ -Biaryl-dialkylmonophosphan-Katalysator vermittelt die Titelreaktion (siehe Schema). Die röntgenographische Charakterisierung eines katalytisch aktiven Nickel-Ligand-

Komplexes spricht für eine Redoxreaktion unter  $C_{sp^2}$ -O-Bindungsaktivierung. Eine Vielzahl  $\alpha$ -substituierter Alkohole wurde effizient durch eine Folge mehrerer katalytischer Prozesse erhalten.

### Kreuzkupplungen

D. K. Nielsen, A. G. Doyle\* — **6180–6183**

Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Styrenyl Epoxides with Boronic Acids



**Freie Wahl der Stereochemie:** Die erste enantioselektive Cycloaddition N-mettallierter Azomethin-ylide an das  $C_{70}$ -Molekül liefert abhängig vom verwendeten chiralen Metallkomplex beide Pyrrolidino[70]-fulleren-Enantiomere mit ee-Werten über 90% (siehe Bild). Die hohe Regioselektivität ließ sich anhand der nucleophilen und electrophilen Fukui-Indizes erklären, die theoretisch bestimmt wurden.

### Fullerene

E. E. Maroto, A. de Cárdenas, S. Filippone,  
Á. Martín-Domenech, M. Suárez,  
F. P. Cossío,\* N. Martín\* — **6184–6188**

Hierarchical Selectivity in Fullerenes: Site-, Regio-, Diastereo-, and Enantiocontrol of the 1,3-Dipolar Cycloaddition to  $C_{70}$



## Nanomaterialien

S. Sarkar, N. S. Karan,  
N. Pradhan\* **6189–6193**

Ultrasmall Color-Tunable Copper-Doped Ternary Semiconductor Nanocrystal Emitters

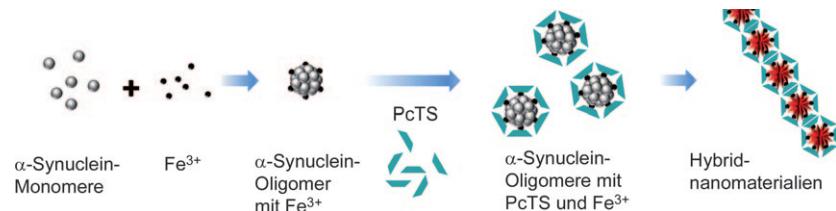


Durch Kationenaustausch von  $Zn^{II}$  gegen  $In^{III}$  an der Oberfläche kann die Emission von Cu-dotierten Zinkindiumselenid-Halbleiternanokristallen zwischen 660 und 540 nm abgestimmt werden. Somit lässt sich die Emissionsfarbe von Rot nach Grün verändern (siehe Bild; der Pfeil markiert steigenden  $Zn^{II}$ -Gehalt).

## Proteinnanofasern

Y. S. Choi, J. Kim, G. Bhak, D. Lee,  
S. R. Paik\* **6194–6198**

Photoelectric Protein Nanofibrils of  $\alpha$ -Synuclein with Embedded Iron and Phthalocyanine Tetrasulfonate



**Lichtsammler:** Der Weg zu hybriden Proteinnanofasern führt über die eisenvermittelte Bildung von  $\alpha$ -Synuclein-Oligomeren und deren durch Phthalocyanintetrasulfonat (PcTS) vermittelte

Assoziation (siehe Bild). Die Nanofasern, die eine dichte 2D-Anordnung bilden können, sind photoelektrische Lichtsammler und elektrische Leiter.

## Enzymassays

J. Müller, T. Becher, J. Braunstein,  
P. Berdel, S. Gravius, F. Rohrbach,  
J. Oldenburg, G. Mayer,\*  
B. Pötzsch\* **6199–6202**

Profiling of Active Thrombin in Human Blood by Supramolecular Complexes

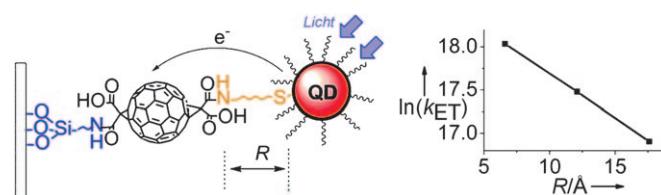


**Verminderte oder überschießende Thrombinbildung** spielt eine zentrale Rolle in der Entwicklung von Blutungen und Thrombosen. Ein supramolekularer Ansatz mit einem Oligonukleotid-Anker (siehe Bild) ermöglicht die Quantifizierung von Thrombin in humanem Blut. Mit dieser Methode konnte die intraoperative Thrombinbildung während Hüftprothesenimplantation gemessen und damit das Ausmaß der Gerinnungsaktivierung unter klinischen Bedingungen bestimmt werden.

## Heterodimere

Z. Xu, M. Cotlet\* **6203–6207**

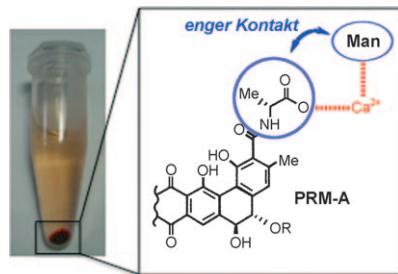
Quantum Dot–Bridge–Fullerene Heterodimers with Controlled Photoinduced Electron Transfer



Eine oberflächenbasierte Methode zum stufenweisen Aufbau von Donor–Brücke–Akzeptor–Systemen in Form von Kern–Schale–Heterodimeren aus unterschiedlich großen CdSe/ZnS–Quantenpunkten, unterschiedlich langen Brücken und Ful-

lerenen (siehe Bild) ermöglichte den Nachweis, dass Geschwindigkeit und Größe der Fluktuationen eines photoinduzierten Elektronentransfers auf dem Einzelmolekülniveau kontrolliert werden können.

**Erleichterte Analyse:** Das  $\text{Ca}^{2+}$ -abhängige Binden des nichtpeptidischen Kohlenhydratbinders Pradimicin A (PRM-A) durch Mannose (Man) wurde im Festkörper an PRM-A-Aggregaten untersucht, was mit dem Dreikomponentengleichgewicht verknüpfte Probleme beseitigte.  $^{113}\text{Cd}$ -NMR-Spektroskopie und dipolgestützte zweidimensionale Rotationsresonanz ergaben die Mannosebindungsstelle von PRM-A und die entscheidende Rolle des  $\text{Ca}^{2+}$ -Ions (siehe Bindungsmodell).

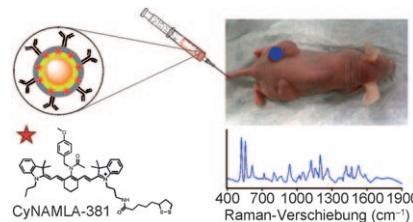


## Kohlenhydratbindung

Y. Nakagawa,\* Y. Masuda, K. Yamada, T. Doi, K. Takegoshi, Y. Igarashi, Y. Ito\* [6208–6212](#)

Solid-State NMR Spectroscopic Analysis of the  $\text{Ca}^{2+}$ -Dependent Mannose Binding of Pradimicin A

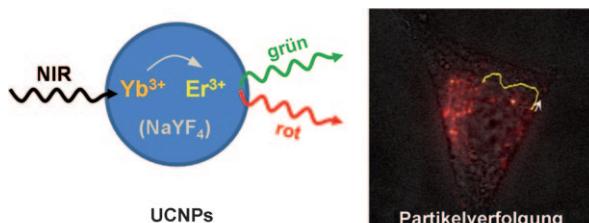
**Zuverlässige Berichterstattung:** Das Screening einer 80-teiligen Tricarbocyanin-Bibliothek lieferte CyNAMLA-381 als Nahinfrarot-SERS-Reporter mit guter Signalstabilität und höherer Empfindlichkeit als der Standard (SERS = oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie). Durch Verkapselung von CyNAMLA-381 an der Oberfläche von Gold-Nanopartikeln und Konjugation mit Antikörpern wurden SERS-Nanomarker mit ausgezeichneter Empfindlichkeit, Stabilität und Tumorspezifität in Xenograft-Modellen erhalten (siehe Bild).



## SERS-Reporter

A. Samanta, K. K. Maiti, K. S. Soh, X. Liao, M. Vendrell, U. S. Dinish, S. W. Yun, R. Bhuvaneswari, H. Kim, S. Rautela, J. Chung, M. Olivo, Y. T. Chang\* [6213–6216](#)

Ultrasensitive Near-Infrared Raman Reporters for SERS-Based In Vivo Cancer Detection



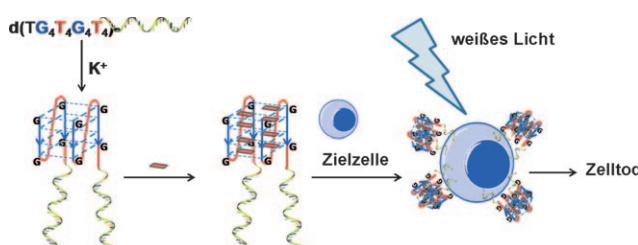
## Zellbildgebung

S. H. Nam, Y. M. Bae, Y. I. Park, J. H. Kim, H. M. Kim, J. S. Choi, K. T. Lee,\* T. Hyeon, Y. D. Suh\* [6217–6221](#)

Long-Term Real-Time Tracking of Lanthanide Ion Doped Upconverting Nanoparticles in Living Cells

**Hinterher!** Aufwärtskonvertierende Nanopartikel (UCNPs) wurden in lebenden HeLa-Zellen verfolgt, und ihr aktiver Transport durch Motorproteine wurde in Echtzeit abgebildet. Die beachtliche Pho-

tostabilität der UCNPs und die unschädliche Anregung im nahen Infrarot ermöglichten die kontinuierliche Beobachtung lebender Zellen über einen Zeitraum von bis zu sechs Stunden.



## Wirkstofftransport

K. Wang, M. You, Y. Chen, D. Han, Z. Zhu, J. Huang, K. Williams, C. J. Yang,\* W. Tan\* [6222–6225](#)

Self-Assembly of a Bifunctional DNA Carrier for Drug Delivery

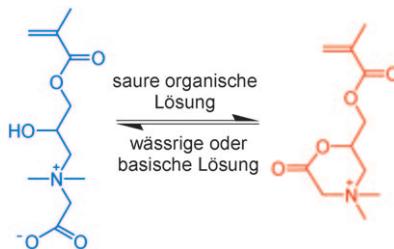
**Selektiv an Krebszellen geliefert** wird ein Photosensibilisator (rote Rechtecke) durch ein selbstorganisiertes difunktionalles Konstrukt aus einem DNA-Aptamer

zur Zielerkennung (grüne Helix) und einem G-Quadruplex-Motiv zum Wirkstofftransport; weißes Licht bewirkte eine starke Toxizität des Konstrukts.

## Intelligente Materialien

Z. Cao, N. Brault, H. Xue, A. Keefe,  
S. Jiang\* **6226–6228**

Manipulating Sticky and Non-Sticky Properties in a Single Material

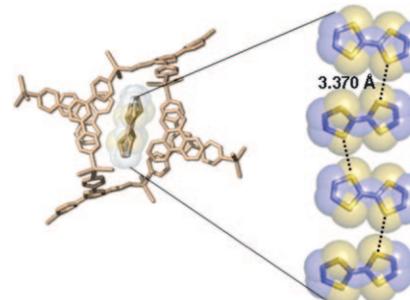


**Schaltbare Hafteigenschaften:** Das neue zwitterionische Material CB-OH (blau) liegt im Gleichgewicht mit dem cyclischen CB-Ring (rot) vor. Jede dieser Formen verleiht dem schaltbaren Material eine von zwei Eigenschaften: CB-OH wirkt abweisend gegen Biomoleküle, der CB-Ring bildet dagegen kovalente Bindungen und wirkt dadurch haftend.

## Poröse Koordinationspolymere

J. Martí-Rujas, N. Islam, D. Hashizume,  
F. Izumi, M. Fujita, H. J. Song, H. C. Choi,  
M. Kawano\* **6229–6232**

Ab Initio Powder Diffraction Structure Analysis of a Host–Guest Network: Short Contacts between Tetrathiafulvalene Molecules in a Pore

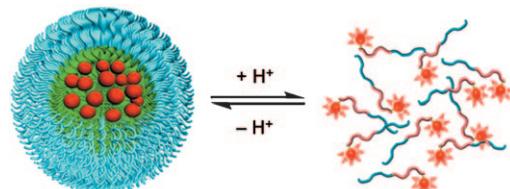


**Synchrotron-Pulver-XRD-Analysen** führten zur Kristallstruktur eines unter kinetischer Kontrolle gebildeten Koordinationspolymers mit großer Elementarzelle ( $15\,729(1)\text{ \AA}^3$ ). In den Poren dieses Gerüsts sind Tetrathiafulvalenmoleküle mit kleinen S...S-Abständen eingeschlossen (siehe Bild).

## Funktionelle Nanopartikel

K. Zhou, Y. Wang, X. Huang,  
K. Luby-Phelps, B. D. Sumer,  
J. Gao\* **6233–6238**

Tunable, Ultrasensitive pH-Responsive Nanoparticles Targeting Specific Endocytic Organelles in Living Cells



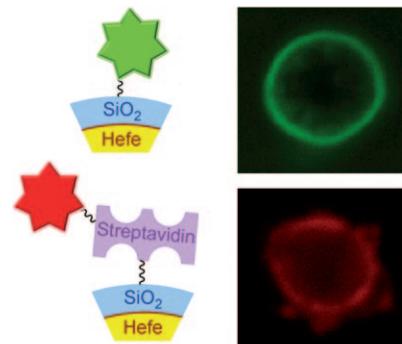
**Umgebungseinfluss:** Anpassbare, pH-responsive Nanopartikel können selektiv in endozytischen Kompartimenten aktiviert werden. Bei hohen pH-Werten bewirkt die Micellenbildung (links im Bild) eine Fluoreszenzlösung durch

Förster-Energietransfer. Bei niedrigen pH-Werten lösen sich die Micellen auf, was zu Fluoreszenz führt. Diese nichtlineare An/Aus-Nanoplattform sollte für die diagnostische Bildgebung und den Wirkstofftransport interessant sein.

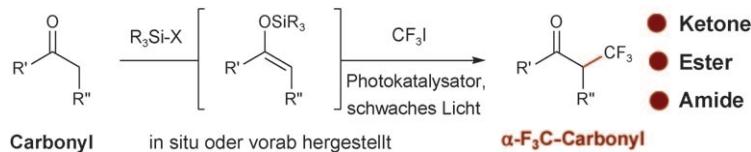
## Biomimikry

S. H. Yang, E. H. Ko, Y. H. Jung,  
I. S. Choi\* **6239–6242**

Bioinspired Functionalization of Silica-Encapsulated Yeast Cells



**Harte Schale ...** Lebende Hefezellen in einer Siliciumdioxid-Hülle mit Thiol-Funktionen sind durch Polykondensation von Kieselsäure und (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan unter milden Bedingungen erhältlich. Fluoreszenzfarbstoffe (siehe Bild; grün: Fluorescein, rot: Rhodamin), chemische Strukturen oder Proteine können über Maleimid-Gruppen an diese künstliche Schale gekuppelt werden.



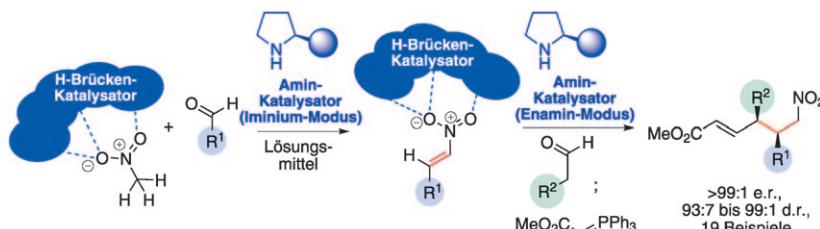
**Mit der neuartigen Methode** der Photoredoxkatalyse wurde eine einfache und effiziente  $\alpha$ -Trifluormethylierung von Carbonylverbindungen und Enolsilanen realisiert. Eine Eintopfprozedur für die

direkte  $\alpha$ -Trifluormethylierung und  $\alpha$ -Perfluoralkylierung von Keton-, Amid- und Estersubstraten sowie Silylketenacetalen wird beschrieben.

## Photoredoxkatalyse

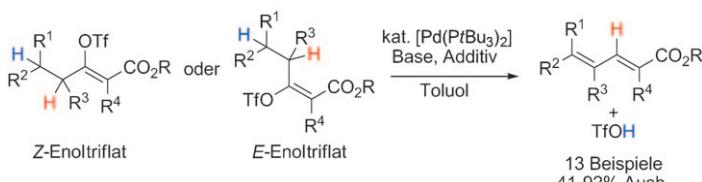
P. V. Pham, D. A. Nagib,  
D. W. C. MacMillan\* ————— 6243 – 6246

Photoredox Catalysis: A Mild, Operationally Simple Approach to the Synthesis of  $\alpha$ -Trifluoromethyl Carbonyl Compounds



**Es gehören zwei dazu:** Ein duales Katalysesystem bestehend aus einem hoch enantioselektiven Enamin-Katalysator und einer Wasserstoffbrückenkatalysator ermöglichte die chemoselektive Addition

zweier Aldehyde und einer Nitromethaneinheit mit fast perfekten Enantioselektivitäten, ausgezeichneten Diastereoselektivitäten und hohen Ausbeuten unter neutralen Bedingungen (siehe Schema).



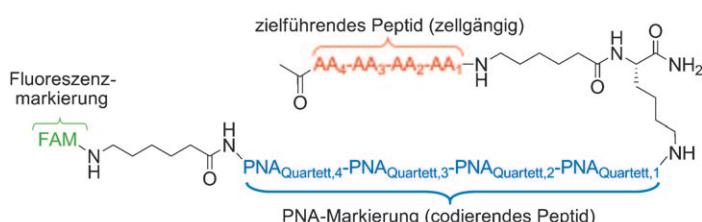
**β ist das A und O:** Substituierte 1,3-Diene wurden durch die Titelreaktion synthetisiert (siehe Schema; Tf = Trifluormethansulfonyl). Erste Untersuchungen stützen einen mechanistisch neuartigen Reaktionsweg unter Beteiligung einer einleiten-

den  $\beta$ -Hydrideliminierung aus einem kationischen Vinylpalladium(II)-Intermediat, einer nachfolgenden regiospezifischen Hydropalladierung des entsprechenden Allenintermediats und einer abschließenden  $\beta$ -Hydrideliminierung.

## Organokatalyse

H. Rahaman, Á. Madarász, I. Pápai,  
P. M. Pálko\* ————— 6247 – 6251

Dual Hydrogen-Bond/Enamine Catalysis Enables a Direct Enantioselective Three-Component Domino Reaction



**Da geht's lang:** Die Identifizierung von Peptiden, die sowohl den Transport bekannter Krebswirkstoffe als auch ihr selektives Eindringen in Tumorzellen optimieren, ist eine wichtige Aufgabe. Das

Durchmustern einer Bibliothek von Peptidnukleinsäure(PNA)-codierten Peptiden (siehe Bild) lieferte nun vielseitige zielführende Peptide für jeden gewünschten Zelltyp.

## Palladiumkatalyse

I. T. Crouch, T. Dreier,  
D. E. Frantz\* ————— 6252 – 6256

Palladium-Catalyzed Elimination/Isomerization of Enol Triflates into 1,3-Dienes



## Zielführende Peptide

N. Svensen, J. J. Díaz-Mochón,  
K. Dhaliwal, S. Planorth, M. Dewar,  
J. D. Armstrong,  
M. Bradley\* ————— 6257 – 6260

Screening of a Combinatorial Homing Peptide Library for Selective Cellular Delivery

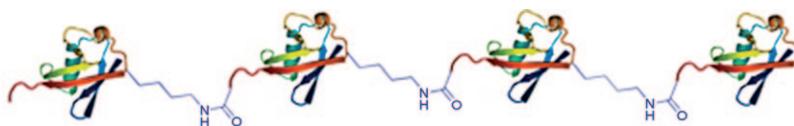


## Proteinsynthese

K. S. A. Kumar, S. N. Bavikar, L. Spasser, T. Moyal, S. Ohayon, A. Brik\* — **6261–6265**



Total Chemical Synthesis of a 304 Amino Acid K48-Linked Tetraubiquitin Protein



**Neuer Rekord:** Das größte chemisch synthetisierte Polypeptid besteht aus 304 Resten und entspricht gefaltetem K48-Tetraubiquitin (siehe Schema). Da die Synthesemethode auch auf die übrigen

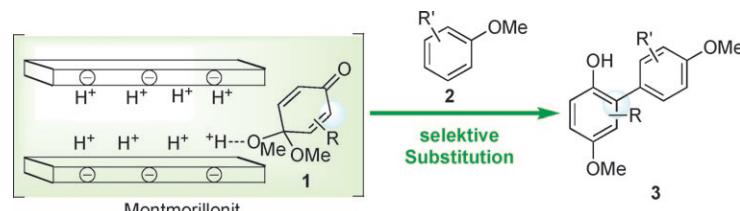
Tetraubiquitinketten angewendet werden kann, könnte sie auf lange Sicht dabei helfen, die bemerkenswerte Vielfalt der Ubiquitin-Signalwege aufzuklären.

## Biaryle

T. Dohi, N. Washimi, T. Kamitanaka, K.-I. Fukushima, Y. Kita\* — **6266–6270**



Coupling of Quinone Monoacetals Promoted by Sandwiched Brønsted Acids: Synthesis of Oxygenated Biaryls



**Ungewöhnliche Protonen:** Brønsted-Säuren zwischen zwei Schichten aus festen Säuren, z. B. Montmorilloniten, aktivieren Chinonmonoacetale **1** für die selektive Reaktion mit aromatischen Nucleophilen **2** in einer zuvor unbekann-

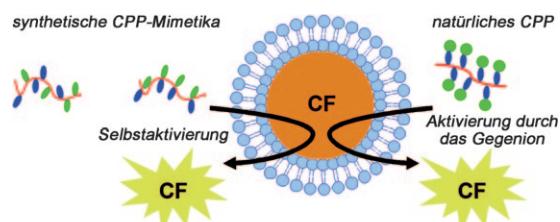
ten Substitutionsreaktion. Die Nützlichkeit dieser Strategie zur Synthese hoch oxygenierter Biaryle **3** wurde anhand der Herstellung von Gilvocarcin-Aglyconen demonstriert.

## Peptidmimetika

A. Som, A. O. Tezgel, G. J. Gabriel, G. N. Tew\* — **6271–6274**



Self-Activation in De Novo Designed Mimics of Cell-Penetrating Peptides



**Selbsttätige Transduktion:** Zellgängige Peptide (CPPs) durchdringen effizient unpolare biologische Membranen, ihre Wirkung als Transporter beruht aber auf der Aktivierung durch hydrophobe

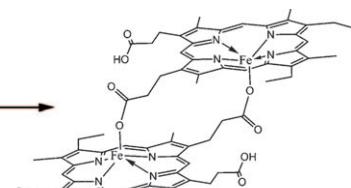
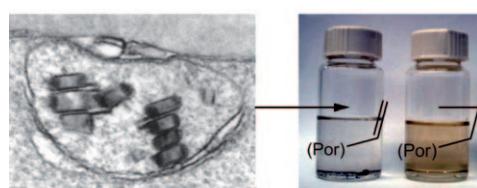
Gegenionen. Polymere CPP-Mimetika mit hydrophoben Seitenketten sind dagegen fähig zu einer Selbstaktivierung, wie der Transport der Fluoreszenzsonde CF aus einem Doppelschichtvesikel belegt.

## Wirkstoff-Wechselwirkungen

D. S. Bohle,\* E. L. Dodd, A. J. Kosar, L. Sharma, P. W. Stephens,\* L. Suárez, D. Tazoo — **6275–6278**

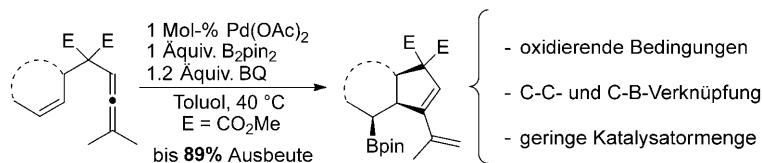


Soluble Synthetic Analogues of Malaria Pigment: Structure of Mesohematin Anhydride and its Interaction with Chloroquine in Solution



**Wo was passiert:** Werden die Vinylgruppen von Hämatozoin durch Ethyl- oder H-Gruppen ersetzt, nimmt die Löslichkeit zu (siehe Bild; Por = Porphyrin). Aus den schwachen Bindungskonstanten des

Antimalariawirkstoffs Chloroquin für Dimere dieser Hämatozoin-Analoga lässt sich folgern, dass Häm-Wirkstoff-Wechselwirkungen in Lösung allein kaum die Wirkung dieses Mittels erklären können.



**Eine effiziente oxidative Carbocyclisierung/Borylierung von Enallenen nutzt  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  als Katalysator,  $\text{B}_2\text{pin}_2$  für den Bortransfer und 1,4-Benzochinon (BQ) als Oxidationsmittel. Die Reaktion scheint über die Aktivierung des Allens durch**

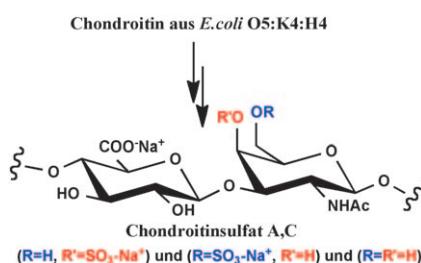
einen  $\text{Pd}^{II}$ -Komplex unter Bildung eines Alkenyl-Pd<sup>II</sup>-Intermediats, die Carbopalladierung des Olefins und die Spaltung der intermediären Palladium-Kohlenstoff-Bindung durch das Borreagens zu verlaufen.

## Synthesemethoden

A. K. Å. Persson, T. Jiang, M. T. Johnson, J.-E. Bäckvall\* ————— 6279–6283



Palladium-Catalyzed Oxidative Borylative Carbocyclization of Enallenenes



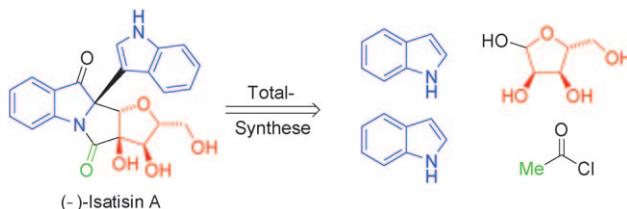
**Bakterien ersetzen Tiere:** Chondroitinsulfat für pharmakologische Anwendungen wird durch aufwändige Reinigungsprozeduren aus tierischen Quellen gewonnen, in denen es nur in geringen Mengen vorkommt. Ein innovativer mikrobiologisch-chemischer Ansatz ermöglicht es nun, Chondroitin in *E. coli* K4 nach spezieller Fütterung und Fermentierung zu erhalten und dieses dann in fünf Stufen mit 61 % Ausbeute regioselektiv zu sulfatieren.

## Bioorganische Chemie

E. Bedini,\* C. De Castro, M. De Rosa, A. Di Nola, A. Iadonisi, O. F. Restaino, C. Schiraldi, M. Parrilli ————— 6284–6287



A Microbiological–Chemical Strategy to Produce Chondroitin Sulfate A,C



**Kurz und süß:** (–)-Isatisin A wurde aus preiswerten und leicht verfügbaren Bausteinen wie Indol und D-Ribose aufgebaut. Die Synthese umfasst eine bisher unbe-

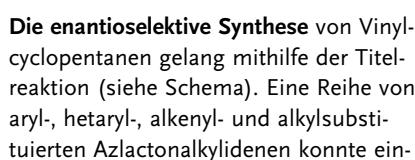
kannte intramolekulare C-Glycosylierung eines Indols und eine oxidative Ringverengung.

## Naturstoffe

X. Zhang, T. Mu, F. Zhan, L. Ma, G. Liang\* ————— 6288–6290



Total Synthesis of (–)-Isatisine A



gesetzt werden, und die Cyclopentanprodukte wurden in guten Ausbeuten, Diastereo- und Enantioselektivitäten erhalten.

## Asymmetrische Synthese

B. M. Trost,\* P. J. Morris ————— 6291–6294



Palladium-Catalyzed Diastereo- and Enantioselective Synthesis of Substituted Cyclopentanes through a Dynamic Kinetic Asymmetric Formal [3+2]-Cycloaddition of Vinyl Cyclopropanes and Alkylidene Azlactones

## *Stickstoffheterocyclen*

K. Banert,\* O. Plefka \_\_\_\_\_ 6295 – 6298



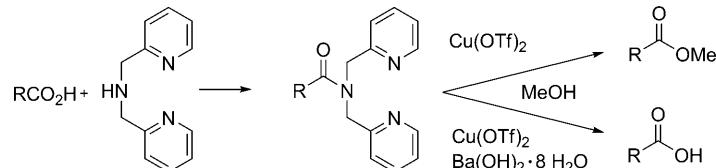
#### Durch eine Kaskade von fünf Schritten

wurden Cyclooctine in Gegenwart der Nucleophile NuH und mithilfe von  $\text{N}_2\text{O}$  in die gezeigten Produkte umgewandelt. In einem weiteren Beispiel wurde  $\text{N}_2\text{O}$  bei  $-25^\circ\text{C}$  an ein Cycloalkin addiert, um das entsprechende Diazoketon zu erzeugen. In beiden Fällen wurden alle drei  $\text{N}_2\text{O}$ -Atome in die Produkte eingebaut.

## Schutzgruppen

M. C. Bröhmer, S. Mundinger, S. Bräse,  
W. Bannwarth\* **6299–6301**

- Chelatbildende Carbonsäureamide als stabile Relay-Schutzgruppen für Carbonsäuren und ihre Spaltung unter milden Bedingungen



**Freie Wahl:** Carboxamide von Bispicolyamin werden als neues Schutzgruppenprinzip für Carbonsäuren eingeführt. Aufgrund ihrer einfachen Anwendbarkeit, ihrer hohen chemischen Stabilität unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

und ihrer selektiven Abspaltung unter milden Bedingungen, wahlweise unter Freisetzung von Carbonsäuren oder ihren Methylestern, sollte diese neue Schutzgruppe verbreitete Anwendung im Bereich der organischen Synthese finden.

DOI: 10.1002/ange.201103588

# Vor 50 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.

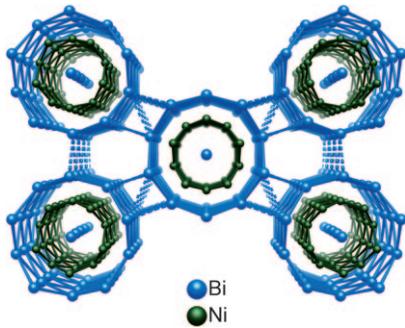
**D**as richtige Vitamin B kann entscheidend sein – nicht nur im sprichwörtlichen Sinne. In der Biochemie besteht die Vitamin-B-Familie aus so unterschiedlichen Verbindungen wie der Nicotinsäure (Vitamin B<sub>3</sub>), dem Biotin (Vitamin B<sub>7</sub>) und dem Cobalamin (Vitamin B<sub>12</sub>). Gemeinsam ist ihnen allen nur, dass sie als Vorstufen für diverse Coenzyme dienen. Mit einem weiteren wichtigen Mitglied dieser Familie, der Folsäure (Vitamin B<sub>9</sub>), beschäftigt sich L. Jaenicke in seinem Übersichtsartikel in Heft 13 von 1961. Jaenicke fasst die Erkenntnisse zusammen, die seit der Entdeckung der Folsäure Anfang der 1940er Jahre zusammengetragen wurden. Folsäure dient

als Vorstufe des Cofaktors Tetrahydrofolsäure, der wiederum als C<sub>1</sub>-Überträger fungiert, was auch 1961 schon bekannt war. Folsäure spielt eine entscheidende Rolle bei der Biosynthese von DNA-Bausteinen, im Artikel veranschaulicht durch die Purin-Biosynthese. Heute wird Folsäure z. B. regelmäßig während der Schwangerschaft verabreicht, da eine Unterversorgung mit diesem Vitamin zu schwerwiegenden Neuralrohrschiädigungen des Embryos führen kann.

In zwei weiteren Übersichtsartikeln werden die Gas-Festkörper-Eluierungs-chromatographie und die isotherme

Destillation als analytische Methoden zur Messung von Adsorptionsisothermen an Katalysatoren bei hoher Temperatur bzw. zur Bestimmung von Molekulargewichten vorgestellt. Letztere Methode, die auf dem Raoult'schen Gesetz beruht und sich laut den Autoren durch den geringen Substanzbedarf, die Eignung vieler Solventien und den geringen Fehler („wenige Prozent“) auszeichnet, dürfte allerdings im Zeitalter der Massenbestimmung durch die Massenspektrometrie schon seit längerem als überholt gelten.

*Lesen Sie mehr in Heft 13/1961*



**Die milde Reduktion** der Feststoffvorstufe  $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$  ergibt die metastabile metallische Verbindung  $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ . In einer Pseudomorphose wurde der Iodanteil gänzlich entfernt, die makroskopischen Kristalle behielten jedoch ihre Gestalt. Die Kristallstruktur besteht aus dekagonalen Nanostäben, die aus einer äußeren Bi-Röhre, einer inneren Ni-Röhre und weiteren Bi-Atomen auf der zentralen Achse aufgebaut sind (siehe Bild).

## Metastabile Metalle

M. Kaiser, A. Isaeva,  
M. Ruck\* **6302 – 6304**

Ein metastabiles Metall mit lokaler dekagonaler Symmetrie aus einer Niedertemperatur-Pseudomorphose



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** **6112 – 6114**

**Vorschau** **6305**

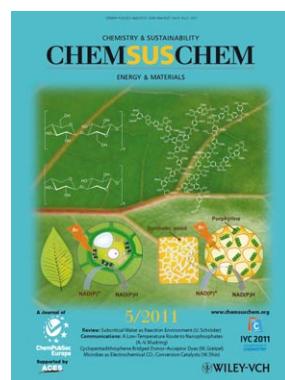
## Weitere Informationen zu:



[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)