



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:

M. A. Newton,\* M. Di Michiel, A. Kubacka, A. Iglesias-Juez,  
M. Fernández-García\*  
**Observing Oxygen Storage and Release at Work under Cycling  
Redox Conditions: Synergies between Noble Metal and Oxide  
Promoter**

P. Berrouard, A. Najari, A. Pron, D. Gendron, P.-O. Morin,  
J.-R. Pouliot, J. Veilleux, M. Leclerc\*  
**Synthesis of 5-Alkyl[3,4-c]thienopyrrole-4,6-dione-Based  
Polymers through Direct Heteroarylation**

## Editorial



„... Die Interpretation und Verwendung von Impact-  
Faktoren muss mit größter Vorsicht erfolgen ...“  
Lesen Sie mehr im Editorial von Jan Reedijk auf S. 852.

J. Reedijk\* \_\_\_\_\_ 852–854  
Die Ethik des Zitierens

## Autoren-Profile



„Ich bin Chemiker geworden, weil ich es mir nicht  
zutraute, Grafik und Design zu studieren.  
Der wichtigste wissenschaftliche Fortschritt der letzten 100  
Jahre war die Antibabypille ...“  
Dies und mehr von und über Hansjörg Grützmacher  
finden Sie auf Seite 876.

Hansjörg Grützmacher \_\_\_\_\_ 876–877

## Nachrichten



J. K. Barton



P. J. Stang



D. Lentz



R. Dorta

National Medal of Science:  
J. K. Barton und P. J. Stang \_\_\_\_\_ 878

Publikationspreis Fluorchemie:  
D. Lentz \_\_\_\_\_ 878

Werner-Preis: R. Dorta \_\_\_\_\_ 878

## Bücher

2030

Rutger van Santen, Djan Khoe  
Bram Vermeer

rezensiert von G. Whitesides \_\_\_\_\_ 879

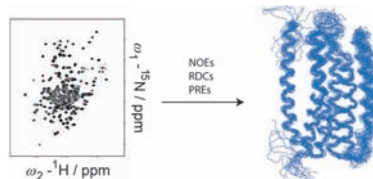
Foundations of Organic Chemistry

David R. Dalton

rezensiert von K. Vazdar,  
M. Holan, U. Jahn \_\_\_\_\_ 880

## Highlights

**Herausforderung gemeistert:** Die Strukturaufklärung des 7-Helix-Transmembranproteins Proteorhodopsin in Lösung gelang kürzlich mithilfe NMR-spektroskopischer Methoden auf der Basis von klassischen NOEs in Kombination mit paramagnetischen Relaxationverstärkungen (PREs) und dipolaren Restkopplungen (RDCs) (siehe Bild). Die Ergebnisse bedeuten einen großen Fortschritt für die Strukturbioogie.

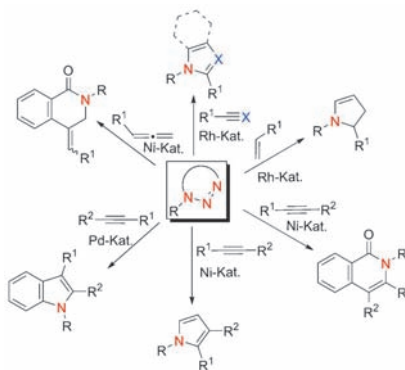


## NMR-Spektroskopie von Proteinen

O. Zerbe\* \_\_\_\_\_ 882–884

Die ersten Strukturen von 7-Helix-Transmembranproteinen in Lösung

**Eine Vorstufe – viele Produkte:** Die Übergangsmetallkatalysierte denitrogenierende Transanellierung von 1,2,3-Triazolringen wurde kürzlich als neues Konzept zum Aufbau verschiedenartiger Stickstoff-Heterocyclen eingeführt. Die Methode ermöglicht eine einstufige Syntheseführung und hat das Potential, universell eingesetzt zu werden (siehe Schema).



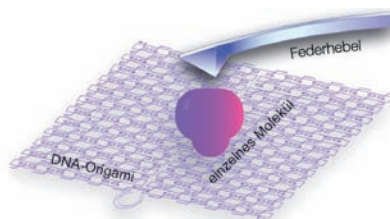
## Kurzaufsätze

## Stickstoffheterocyclen

B. Chattopadhyay,  
V. Gevorgyan\* \_\_\_\_\_ 886–896

Übergangsmetallkatalysierte denitrogenierende Transanellierungen: Umwandlung von Triazolen in andere heterocyclische Systeme

**Origami für Singles:** Parallel zur Entwicklung von Techniken zur Einzelmolekül-(In-singulo)-Analyse haben sich auch die Nanobiotechnologie und Lab-on-a-Chip-Systeme für biochemische Hochdurchsatzanalysen rasch weiterentwickelt. Die Entwicklung eines gerüstgebundenen DNA-Origami ist zur Konstruktion größerer definierter Anordnungen geeignet, die als Plattform fungieren können, um verschiedene funktionelle Einheiten zu positionieren und im Einzelmolekülmodus zu analysieren.



## Aufsätze

## In-singulo-Analyse

A. Rajendran, M. Endo,\*  
H. Sugiyama\* \_\_\_\_\_ 898–915

Einzelmolekülanalysen mithilfe von DNA-Origami

## Zuschriften

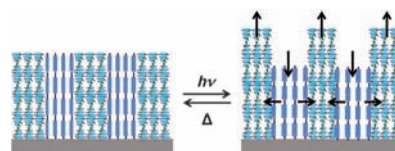
### Flüssigkristalle

D. Liu,\* C. W. M. Bastiaansen,  
J. M. J. den Toonder,  
D. J. Broer\* 916–920

Photo-Switchable Surface Topologies in  
Chiral Nematic Coatings

Frontispitz

**Licht im Dunkel:** Dynamische lichtre-  
sponsive Polymerfilmtopologien wurden  
durch den Einbau von Azobenzolvernet-  
zungen in flüssigkristalline Polymernetz-  
werke hergestellt (siehe Bild). Das Funk-  
tionsprinzip dieser Filme basiert auf dem  
Bruch der molekularen Ordnung des  
flüssigkristallinen Polymernetzwerks. Bei  
UV-Bestrahlung isomerisiert das Azoben-  
zol von der *trans*- in die *cis*-Konformation.

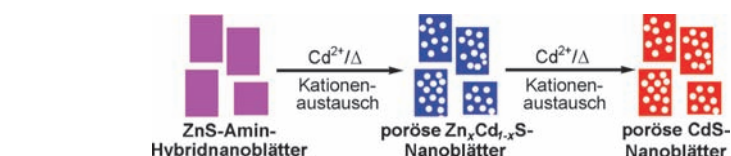


### Mesoporöse Materialien

Y. Yu, J. Zhang, X. Wu, W. Zhao,  
B. Zhang\* 921–924

Nanoporous Single-Crystal-Like  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$   
Nanosheets Fabricated by the Cation-  
Exchange Reaction of Inorganic–Organic  
Hybrid ZnS–Amine with Cadmium Ions

Titelbild



**Ein guter Tausch:** Nanoporöse  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ -  
Nanoblätter mit einkristallartiger Struktur,  
guter Strukturstabilität und einstellbarer  
Porengröße und Zusammensetzung wur-  
den durch eine Kationenaustausch-  
reaktion an ZnS-Amin-Hybridmaterialien

mit  $\text{Cd}^{2+}$  hergestellt (siehe Bild). Die  
porösen  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ -Nanoblätter sind  
hochaktiv bei der photoakalytischen Was-  
serstoffproduktion durch Spaltung von  
Wasser.

### Photochrome Stellglieder

F. Terao, M. Morimoto,  
M. Irie\* 925–928

Light-Driven Molecular-Crystal Actuators:  
Rapid and Reversible Bending of Rodlike  
Mixed Crystals of Diarylethene Derivatives

Innentitelbild



**Geschmeidig und doch stark:** Zwei-  
komponentenkristalle von Diarylethen-  
derivaten biegen sich reversibel, rasch  
und ermüdungsfrei, wenn sie abwech-

selnd mit UV- und sichtbarem Licht  
bestrahlt werden (siehe Bild). Die Kristalle  
nahmen reversibel eine Haarnadelform an  
und blieben dabei kristallin.

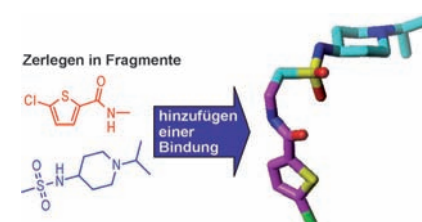
### Wirkstoff-Forschung

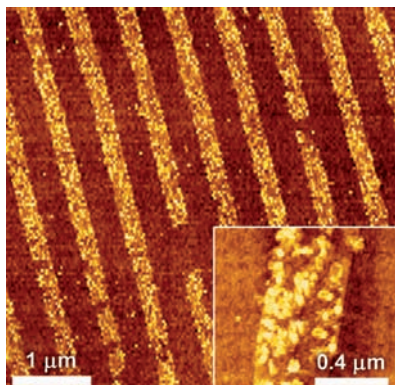
M. Nazaré,\* H. Matter,\* D. W. Will,  
M. Wagner, M. Urmann, J. Czech,  
H. Schreuder, A. Bauer, K. Ritter,  
V. Wehner 929–935

Fragment Deconstruction of Small, Potent  
Factor Xa Inhibitors: Exploring the  
Superadditivity Energetics of Fragment  
Linking in Protein–Ligand Complexes

Innen-Rücktitelbild

**Mehr als die Summe der Teile:** Der  
Superadditivitätseffekt auf  $\Delta G$  beim Ver-  
knüpfen von Fragmenten wurde durch das  
Zerlegen von zwei fXa-Inhibitoren gleicher  
Fragmente und verschiedener Linker  
quantifiziert. Das Verknüpfen zweier  
Fragmente mit einer einzigen Bindung  
lieferte einen Linkerbeitrag von  
 $-14.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , was einer um 2.5 Grö-  
ßenordnungen verbesserten Affinität  
relativ zur Summe der  $\Delta G$ -Werte der  
Fragmente entspricht (siehe Bild).





**DNA-Origami-Strukturen:** Graphenoxidfilme können leicht in Lösung verarbeitet, unter Einwirkung von Licht mit Strukturen versehen und chemisch modifiziert werden. Das Beschichten derart strukturierter Oberflächen mit DNA-Origami-Strukturen erforderte eine hochselektive Adsorption auf dem Graphenoxid (siehe Bild).

### Oberflächenchemie

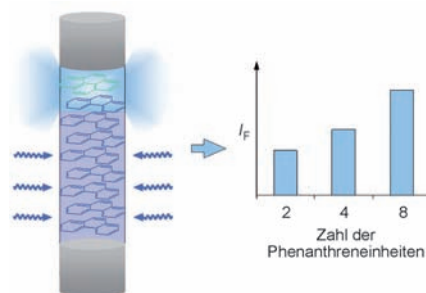
J. M. Yun, K. N. Kim, J. Y. Kim, D. O. Shin, W. J. Lee, S. H. Lee, M. Lieberman,\* S. O. Kim\* 936–939

DNA Origami Nanopatterning on Chemically Modified Graphene



Rücktitelbild

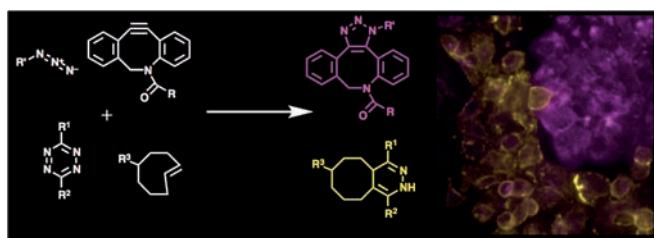
**Lichtsammeln** mithilfe einer DNA-basierten Antenne: Das Licht wird durch  $\pi$ -gestapelte Phenanthreneinheiten absorbiert und effizient zu einem Phenanthren-Pyren-Exciplex transportiert. Das Gesamtsystem wird durch ein DNA-Gerüst strukturell organisiert. Bis zu acht Phenanthreneinheiten werden für das Lichtsammeln genutzt, und die Intensität der Exciplexemission ist proportional zur Zahl der lichtabsorbierenden Chromophore.



### Lichtsammeln

F. Garo, R. Häner\* 940–943

A DNA-Based Light-Harvesting Antenna



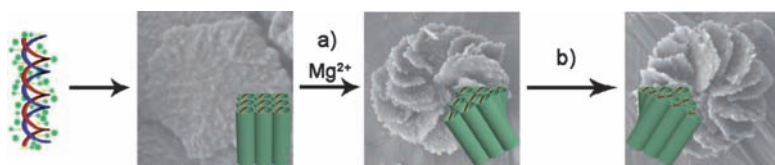
**Wechselseitig orthogonale Tetrazin-trans-Cycloocten- und Azid-Cyclooctin-Cycloadditionen** wurden simultan für das bioorthogonale Markieren zweier verschiedener Zellpopulationen in der

gleichen Kultur genutzt. Diese niedermolekularen Molekülsonden zeigen eine gute chemische Reaktivität und können einfach in biologische Systeme eingebaut werden.

### Doppelte Klick-Chemie

M. R. Karver, R. Weissleder, S. A. Hilderbrand\* 944–946

Bioorthogonal Reaction Pairs Enable Simultaneous, Selective, Multi-Target Imaging



**Flügelradartige** helikale DNA-Silikat-Komplexe (siehe Bild; grün: Silikat) wurden in der Gegenwart von Magnesiumionen synthetisiert (a). Die chirale Packung der DNA und entsprechende makroskopische

helikale Morphologien können über die Reaktionstemperatur, den pH-Wert und den Stoffmengenanteil (b) der quartären Ammoniumgruppe (gelb) gezielt eingestellt werden.

### Asymmetrische Biomineralisation

B. Liu, L. Han, S. Che\* 947–951

Formation of Enantiomeric Impeller-Like Helical Architectures by DNA Self-Assembly and Silica Mineralization





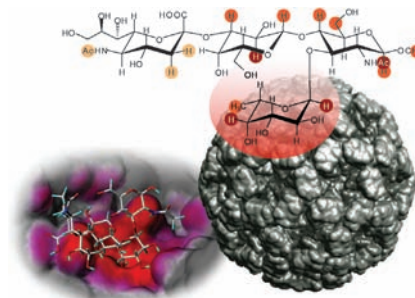
## Virus-Wirt-Erkennung

B. Fiege, C. Rademacher, J. Cartmell,  
P. I. Kitov, F. Parra, T. Peters\* **952–956**



Molecular Details of the Recognition of Blood Group Antigens by a Human Norovirus as Determined by STD NMR Spectroscopy

**Der Infektion auf der Spur:** Die Bindung von humanen Noroviruspartikeln an Blutgruppen-Antigene wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Bindungsepitope wurden in atomarer Auflösung charakterisiert und Informationen zur Bindungsspezifität erhalten. Transferred-NOE-Experimente zeigen die biologisch aktive Konformation einzelner Zucker. Beides kann wichtige Informationen für das Design von Entry-Inhibitoren gegen diese wichtige Gruppe humanpathogener Viren liefern.



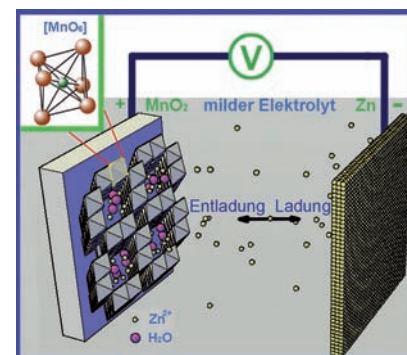
## Batterien

C. Xu, B. Li, H. Du, F. Kang\* **957–959**



Energetic Zinc Ion Chemistry: The Rechargeable Zinc Ion Battery

**Eine wiederaufladbare Zinkionenbatterie** wird vorgestellt, die als ein ideales wässriges Energiespeicherelement dient. Die Batterie zeichnet sich durch eine hohe Kapazität, schnelle Ladung/Entladung, Sicherheit und Umweltfreundlichkeit aus. Sie besteht aus einer  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ -Kathode, einer Zinkanode und einem milden wässrigen  $\text{ZnSO}_4$ - oder  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Elektrolyten. Der Batterievorgang beruht auf der Wanderung von  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen zwischen Kathode und Anode.

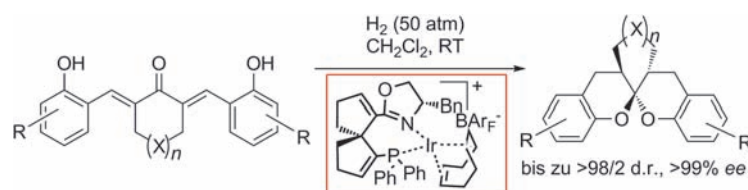


## Asymmetrische Synthese

X. M. Wang, Z. B. Han, Z. Wang,\*  
K. Ding\* **960–964**

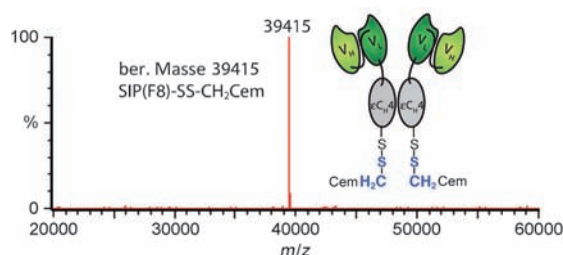


Catalytic Asymmetric Synthesis of Aromatic Spiroketal by SpinPhox/Iridium(I)-Catalyzed Hydrogenation and Spiroketalization of  $\alpha, \alpha'$ -Bis(2-hydroxyarylidene) Ketones



**Von spiralig zu spiralig:** Ein Iridium(I)-Komplex mit einem spiralen P,N-Liganden (SpinPhox) ist hoch effizient in der katalytischen asymmetrischen Hydrierung von  $\alpha, \alpha'$ -Bis(2-hydroxyarylidene)ketonen. Die entsprechenden aromatischen Spiroketale werden in hohen Ausbeuten und

mit exzellenten Diastereo- und Enantio-selektivitäten gebildet. Der Komplex hat eine Doppelrolle, indem er sowohl die Hydrierung von  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen als auch die folgende Spiroketalisierung von bisphenolischen Ketonen katalysiert.



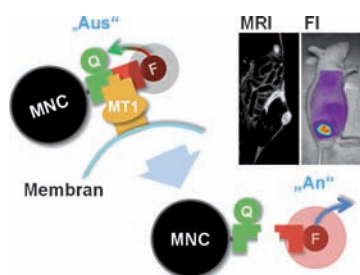
**Genau ins Ziel:** Ein neues, chemisch definiertes, vaskulär wirksames Antikörper-Wirkstoff-Konjugat (ADC) bietet eine umfassende Tumorabdeckung. Bei intra-venöser Injektion inhibierte dieses ADC

effizient das Tumorwachstum in einem gen-identischen immunkompetenten murinen Krebs, der mit konventionellen zytotoxischen Mitteln nicht geheilt werden kann.

## Tumorthherapie

G. J. L. Bernardes, G. Casi, S. Trüssel, I. Hartmann, K. Schwager, J. Scheuermann, D. Neri\* — 965–968

A Traceless Vascular-Targeting Antibody-Drug Conjugate for Cancer Therapy

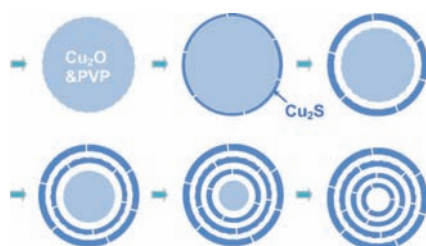


**Aktivierbare Nanosonde:** Eine neu entwickelte Nanosonde zeigt Membran-Typ-1-Matrixmetalloproteinase (MT1-MMP)-Aktivität durch einen Anstieg der Signalintensitäten in Fluoreszenzbildgebung (FI) und Kernspintomographie (MRI) an. MNCs = magnetische Nanokristalle, Q = Löscheinheit, F = Fluoreszenzfarbstoff.

## Nanomedizin

J. Park, J. Yang, E.-K. Lim, E. Kim, J. Choi, J. K. Ryu, N. H. Kim, J.-S. Suh, J. I. Yook, Y.-M. Huh,\* S. Haam\* — 969–972

Anchored Proteinase-Targetable Optomagnetic Nanoprobes for Molecular Imaging of Invasive Cancer Cells



**Wie ein Kern zur Schale wird:** Ein Ionenaustauschprozess ermöglicht die Herstellung von mehrschaligen anorganischen Hohlpartikeln. Die Umwandlung von festen Cu<sub>2</sub>O- in hohle Cu<sub>2</sub>S-Kügelchen wurde als Modellreaktion untersucht (siehe Bild; PVP = Poly(vinylpyrrolidon)).

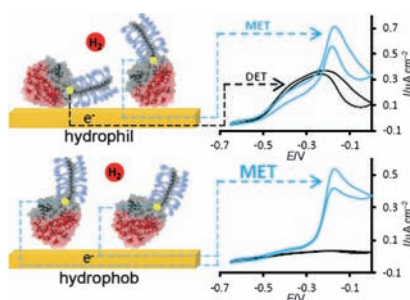
## Nanostrukturierte Materialien

S. L. Xiong, H. C. Zeng\* — 973–976

Serial Ionic Exchange for the Synthesis of Multishelled Copper Sulfide Hollow Spheres



**Eine transmembranäre Helix** mit umgebenden Tensidmolekülen, die sich nahe dem Elektronenreservoir der Oberfläche befindet, steuert laut elektrochemischen Studien sowie AFM- und PM-IRRAS-Analysen die Ausrichtung einer membrangebundenen [NiFe]-Hydrogenase auf Elektrodenoberflächen. Die H<sub>2</sub>-Oxidation verläuft demnach auf hydrophilen Oberflächen als gemischter direkter (DET) und vermittelter Elektronentransfer (MET), auf hydrophoben Oberflächen hingegen ausschließlich als MET (siehe Bild).



## Enzymkatalyse

A. Ciaccafava, P. Infossi, M. Ilbert, M. Guiral, S. Lecomte, M. T. Giudici-Orticoni, E. Lojou\* — 977–980

Electrochemistry, AFM, and PM-IRRAS Spectroscopy of Immobilized Hydrogenase: Role of a Hydrophobic Helix in Enzyme Orientation for Efficient H<sub>2</sub> Oxidation

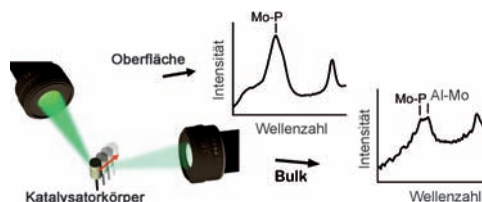


## Heterogene Katalyse

M. W. Zandbergen, S. D. M. Jacques,  
B. M. Weckhuysen,\*  
A. M. Beale\* ————— 981–984



Chemical Probing within Catalyst Bodies  
by Diagonal Offset Raman Spectroscopy



**Spektroskopischer Fingerabdruck:** Eine Raman-Technik wurde entwickelt, um spatiotemporale chemische Informationen von millimetergroßen Katalysatorkörpern während des Herstellungsprozesses zu erhalten. Die trockene Imprägnierung

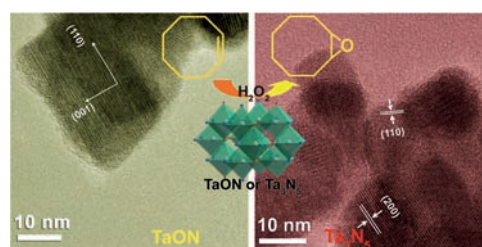
des  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators mit Ammoniumheptamolybdat wurde verfolgt, und es konnte zwischen der Oberfläche, dem Untergrund und der Bulkphase der Katalysatorkörper unterschieden werden (siehe Bild).

## Funktionelle Materialien

Q. S. Gao,\* S. N. Wang, Y. C. Ma, Y. Tang,  
C. Giordano, M. Antonietti — 985–989



$\text{SiO}_2$ -Surface-Assisted Controllable  
Synthesis of TaON and  $\text{Ta}_3\text{N}_5$   
Nanoparticles for Alkene Epoxidation



**Aktive Oberfläche:** Wohldefinierte TaON- und  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Nanopartikel wurden durch eine  $\text{SiO}_2$ -vermittelte Harnstoffmethode hergestellt, bei der die  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche die Bildung von  $\text{CN}_x$  aus Harnstoff katalysiert. Diese kontrollierte Nitridierung

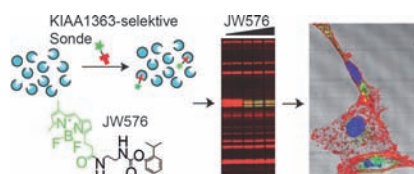
verleiht den Nanopartikeln eine erhöhte Aktivität sowie eine gezielt einstellbare Selektivität für die Alkenoxidation aufgrund der erhöhten Elektronendichte am Ta und einer erhöhten Oberflächenbasizität.

## Fluoreszenzsonde

J. W. Chang, R. E. Moellering,  
B. F. Cravatt\* ————— 990–994



An Activity-Based Imaging Probe for the  
Integral Membrane Hydrolase KIAA1363



**Enzymaktivitäten:** Eine selektive, aktivitätsbasierte Sonde, die das integrale Membranhydrolase-Enzym KIAA1363 abbilden kann, wird beschrieben und zur subzellulären Lokalisation sowie zur Bestimmung der Halbwertszeit des Enzyms in Krebszellen verwendet (siehe Bild).

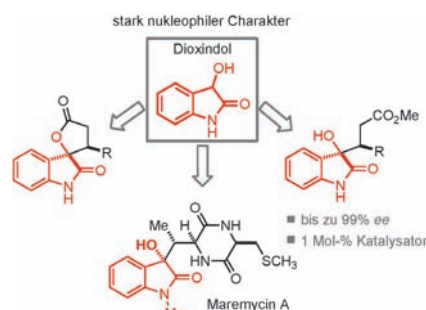
## Synthesemethoden

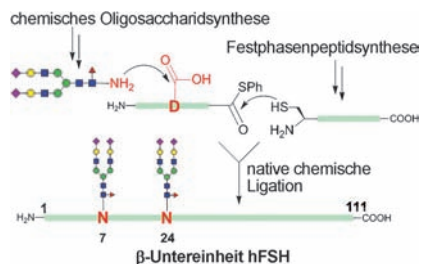
G. Bergonzini, P. Melchiorre\* 995–998



Dioxindole in Asymmetric Catalytic  
Synthesis: Routes to Enantioenriched 3-  
Substituted 3-Hydroxyoxindoles and the  
Preparation of Maremycin A

**Gezähmte Reaktivität:** Die Nukleophilie von Dioxindol unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ist der Schlüssel zum direkten und einfachen Zugang zu Spirooxindol- $\gamma$ -butyrolactonen und 3-substituierten 3-Hydroxyoxindolderivaten mit exzellenten Ausbeuten und Enantioselektivitäten (siehe Schema). Die Synthese von Maremycin A dient als Beispiel für den Nutzen dieser bisher unerforschten Reaktivität in der Naturstoffsynthese.



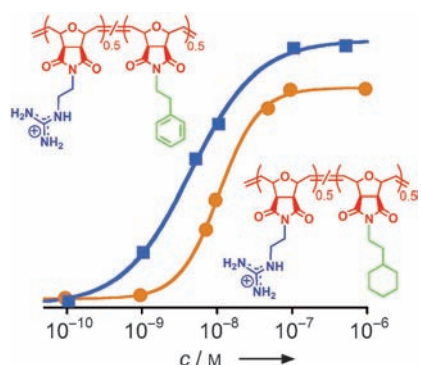


**Ambitioniertes Vorhaben:** Die  $\beta$ -Untereinheit des humanen follikelstimulierenden Hormons (hFSH) mit einem N-verknüpften Konsensusoligosaccharid an jeder der beiden Wildtyp-Zentren wurde synthetisiert. Das Glycoprotein wurde mit Acetamidomethyl-geschützten Cysteinen entworfen, um die Faltung und Assoziation mit der  $\alpha$ -Untereinheit vorzubereiten. Es ist das größte realistisch glycosylierte homogene Glycoprotein, das mit rein chemischen Methoden erhalten wurde.

### Chemische Synthese von Glycoproteinen

P. Nagorny, N. Sane, B. Fasching, B. Aussedat, S. J. Danishefsky\* — 999 – 1003

Probing the Frontiers of Glycoprotein Synthesis: The Fully Elaborated  $\beta$ -Subunit of the Human Follicle-Stimulating Hormone

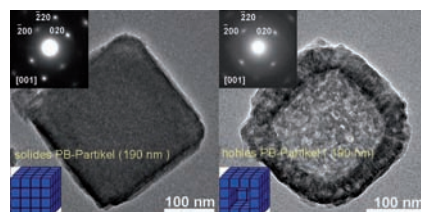


**Synthetische polymere Mimetika** von Proteintransduktionsdomänen offenbaren, dass aromatische Seitenketten bei gleicher relativer Hydrophobie eine bessere Transduktion bieten als aliphatische Gruppen. Auch ist eine weniger hydrophobe aromatische Seitenkette aktiver als die entsprechende aliphatische mit gleicher Zahl von Kohlenstoffatomen (siehe Bild).

### Peptidmimetika

A. Som, A. Reuter, G. N. Tew\* — 1004 – 1007

Protein Transduction Domain Mimics: The Role of Aromatic Functionality



**Mit Leichtigkeit** sind hohle Preußischblau (PB)-Würfel zugänglich, indem PB-Mesokristalle in Gegenwart von Poly(vinylpyrrolidon) durch kontrolliertes chemisches Ätzen ausgehöhlt werden. Während die ursprüngliche Kristallinität des PB bei diesem Vorgang erhalten bleibt, lassen sich Hohlraum- und Partikelgröße über die Synthesebedingungen einstellen.

### Nanoporöse Materialien

M. Hu, S. Furukawa, R. Ohtani, H. Sukegawa, Y. Nemoto, J. Reboul, S. Kitagawa, Y. Yamauchi\* — 1008 – 1012

Synthesis of Prussian Blue Nanoparticles with a Hollow Interior by Controlled Chemical Etching



**Silyl-inspirierter Spirocyclus:** Die Titelreaktion ermöglichte erstmals die katalytische asymmetrische [3+2]-Anellierung von Allylsilanen. Mit dem chiralen Katalysator  $\text{ScCl}_2(\text{SbF}_6)/\text{L}$  und TMSI als Promotor wurden die Produkte bei Raum-

temperatur in ausgezeichneter Enantioselectivität erhalten. Die Si-C-Bindung kann unter Bildung von hydroxysubstituierten Spirooxindolen oxidiert werden. TMS = Trimethylsilyl.

### Synthesemethoden

N. V. Hanhan, N. R. Ball-Jones, N. T. Tran, A. K. Franz\* — 1013 – 1016

Catalytic Asymmetric [3+2] Annulation of Allylsilanes with Isatins: Synthesis of Spirooxindoles

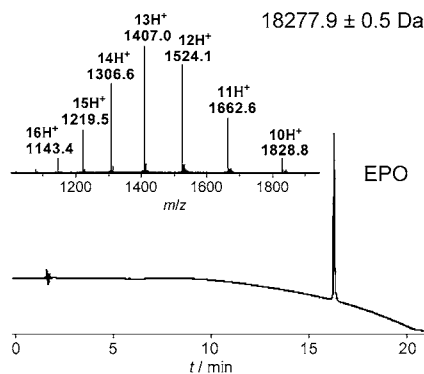


## Chemische Proteinsynthese

S. Liu, B. L. Pentelute,  
S. B. H. Kent\* ————— 1017 – 1023



Convergent Chemical Synthesis of  
[Lysine<sup>24,38,83</sup>] Human Erythropoietin



**Ein neuer Weg zu EPO:** Mit einer konvergenten chemischen Ligationsstrategie wurde nichtglycosyliertes menschliches Erythropoetin (EPO) hergestellt. Das synthetische [Lysine<sup>24,38,83</sup>]-EPO-Analogon, das über HPLC gereinigt wurde und das korrekte Molekulargewicht hat (siehe Bild), hat eine wohldefinierte kovalente Struktur, ist korrekt gefaltet und zeigt biologische Aktivität in einem Assay mit einer faktorabhängigen Zell-Linie.

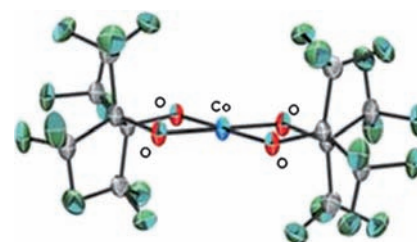
## Quadratisch-planare Komplexe

S. A. Cantalupo, S. R. Fiedler,  
M. P. Shores, A. L. Rheingold,  
L. H. Doerrer\* ————— 1024 – 1029



High-Spin Square-Planar Co<sup>II</sup> and Fe<sup>II</sup>  
Complexes and Reasons for Their  
Electronic Structure

**Quadratisch, praktisch, gut:** Zwei quadratisch-planare High-Spin-{MO<sub>4</sub>}-Komplexe wurden hergestellt, darunter das erste molekulare Beispiel mit M = Co<sup>II</sup> (siehe Struktur). Die Bestimmung der Strukturen, spektroskopischen Eigenschaften und magnetischen Suszeptibilitäten ermöglicht eine Spezifizierung der Ligandmerkmale, die für diese äußerst ungewöhnliche elektronische Struktur erforderlich sind.

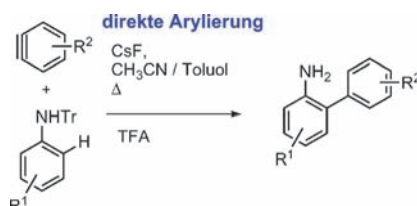


## C-H-Arylierung

T. Pirali, F. Zhang, A. H. Miller, J. L. Head,  
D. McAusland,  
M. F. Greaney\* ————— 1030 – 1033



Transition-Metal-Free Direct Arylation of  
Anilines



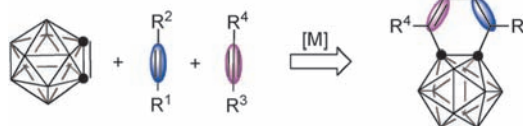
**Ohne viel Aufwand:** Eine neue Methode für die direkte Arylierung von Anilin-substraten wird beschrieben. Die Reaktion setzt Benz-in zur milden Synthese verschiedenster Aminobiaryle ein und kommt dabei ohne stöchiometrische Metallierungen oder Übergangsmetallkatalyse aus. Ein En-Mechanismus wird vorgeschlagen, der für eine ausgezeichnete Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen sorgt.

## Selektive Cycloaddition

S. Ren, Z. Qiu, Z. Xie\* ————— 1034 – 1037

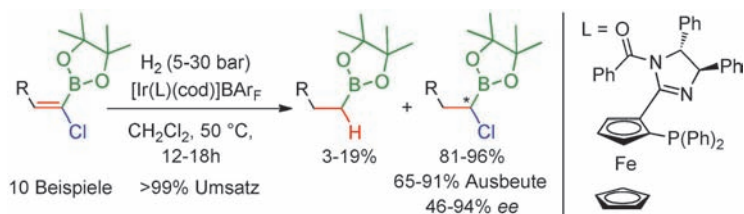


Three-Component [2+2+2] Cycloaddition of Carboryne, Unactivated Alkene, and Alkyne via Zirconacyclopentane Mediated by Nickel: One-Pot Synthesis of Dihydrobenzocarboranes



**Drei mischen – eins bekommen:** Die Komplexbildung eines Übergangsmetallzentrums durch ein Olefin oder Alkin kann deren Reaktivität signifikant beeinflussen, sodass die selektive Kupplung verschiedener Alkene oder Alkine an Carborin

ermöglicht wird. Ein Beispiel einer Dreikomponenten-[2+2+2]-Cycloadditionsreaktion von Carborin mit einem unaktivierten Alken (blau) und einem Alkin (rot) in Gegenwart von Zirkonium- und Nickelkomplexen ([M]) wird beschrieben.



**Beständiges Chlor:** Bei der durch Ir-P<sup>AN</sup>-Komplexe katalysierten Hydrierung Boran-substituierter Vinylchloride bleibt der Chlorsubstituent im hydrierten Produkt weitgehend erhalten; nur 3–19% dechlor-

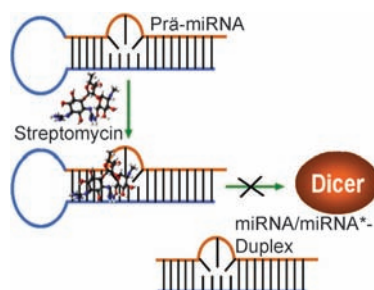
rierte Nebenprodukte wurden nachgewiesen. Die als Hauptprodukte gebildeten  $\alpha$ -Chlorboronsäureester sind ideale Vorstufen für Tumortheraeutika vom Proteasom-inhibitor-typ.

### Chemoselektive Hydrierung

I. Gazić Smilović, E. Casas-Arcé, S. J. Roseblade, U. Nettekoven, A. Zanotti-Gerosa, M. Kovačević, Z. Časar\* 1038 – 1042

Iridium-Catalyzed Chemoselective and Enantioselective Hydrogenation of (1-Chloro-1-Alkenyl) Boronic Esters

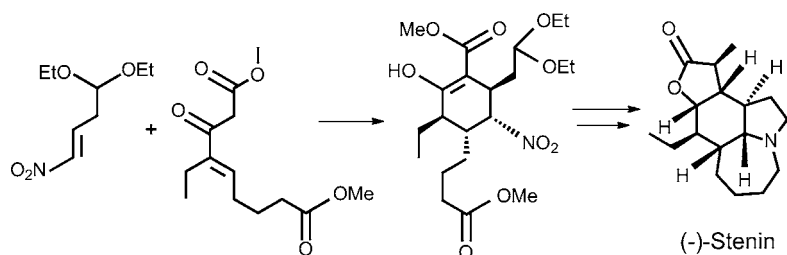
**MikroRNAs** (miRNAs) steuern die Genexpression, deren Deregulierung ursächlich mit einer Reihe von Erkrankungen verknüpft ist. Das pharmazeutische Aminoglykosid Streptomycin bindet an RNA-Sekundärstrukturen und hemmt die Funktion von miR-21 durch direkte Bindung an deren Vorstufe, was vermutlich die Prozessierung durch das Enzym Dicer behindert.



### Medizinische Chemie

D. Bose, G. Jayaraj, H. Suryawanshi, P. Agarwala, S. K. Pore, R. Banerjee, S. Maiti\* 1043 – 1047

The Tuberculosis Drug Streptomycin as a Potential Cancer Therapeutic: Inhibition of miR-21 Function by Directly Targeting Its Precursor



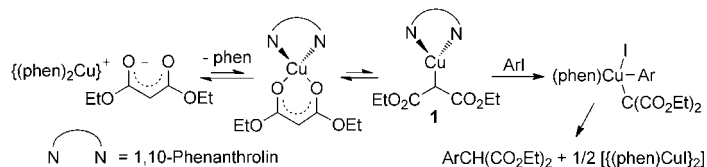
In 14 Stufen und mit 5.9% Gesamtausbeute wurde (–)-Stenin ausgehend von kommerziell erhältlichen Verbindungen synthetisiert, wobei eine doppelte Michael-Addition zur Anwendung kam. Im Schlüsselschritt wurden die Stereo-

zentren für (–)-Stenin hoch kontrolliert durch eine asymmetrische Cyclisierung aufgebaut, die, als Eintopfprozess ausgeführt, den dicht funktionalisierten zentralen Cyclohexanring ergibt (siehe Schema).

### Totalsynthese

J.-B. Chen, J.-C. Chen, Y. Xie, H.-B. Zhang\* 1048 – 1051

Enantioselective Total Synthesis of (–)-Stenine



**Alles dreht sich um Kupfer:** Die kupferkatalysierte  $\alpha$ -Arylierung von Carbonylverbindungen verläuft über eine oxidative Addition von Iodarenen an die C-gebundene Cu<sup>I</sup>-Enolatspezies **1** unter Bildung

einer Aryl/Cu<sup>III</sup>-Zwischenstufe. Computerstudien bieten Einblick in den Ursprung der relativen Reaktivitäten verschiedener Cu<sup>I</sup>-Enolatkomplexe in den Reaktionen mit Iodarenen.

### Reaktionsmechanismen

Z. Huang, J. F. Hartwig\* 1052 – 1056

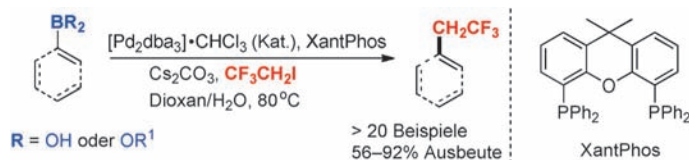
Copper(I) Enolate Complexes in  $\alpha$ -Arylation Reactions: Synthesis, Reactivity, and Mechanism

**C-C-Kupplungen**

Y. Zhao, J. Hu\* 1057 – 1060



Palladium-Catalyzed 2,2,2-Trifluoroethylation of Organoboronic Acids and Esters



**Trifluorethylierung:** Arylboronsäuren werden mit dem  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$ -Reagens katalytisch trifluorethyliert (siehe Schema, dba = Dibenzylidenacetone). Die Reaktion toleriert eine Vielzahl funktioneller Gruppen und kann auf die Trifluorethylierung

von Aryl- und Alkenylboronsäuren erweitert werden. Darüber hinaus ist die Methode zur späten Einführung einer  $\text{CF}_3\text{CH}_2$ -Gruppe in biologisch aktive Moleküle geeignet.

DOI: 10.1002/ange.201108979

## Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

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

Den Möglichkeiten, Niob und Tantal zu trennen, widmen sich O. Hauser und A. Lewite vom Technologischen Institut der Universität Berlin in ihrem Beitrag, und Holzdextrin – aus Cellulose gewonnene Dextrine – waren das Thema von C. A. Yllner aus Stockholm.

Bei den Personalnachrichten sind einige große Namen zu finden. So wird die Ernennung von Fritz Haber zum ordentlichen Honorarprofessor der Berliner Universität und die Berufung von Richard Willstätter an das Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin bekanntgegeben. Unter den Buchbesprechungen fällt eine Lobeshymne auf die deutsche Ausgabe des zweibändigen Werks „Die Radioaktivität“ von Marie Curie auf, und der Verein deutscher Chemiker bittet seine Mitglieder, ihm die Adressen von Nichtmitgliedern zu schreiben,

„damit wir den Herren Propagandamaterial senden können“.

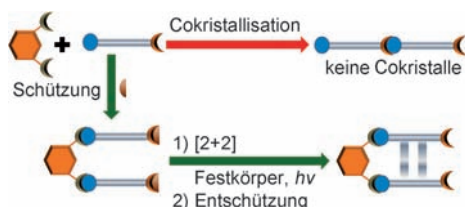
*Lesen Sie mehr in Heft 3/1912*

Die Vorbereitung auf den „VIII. Internationalen Kongress für angewandte Chemie zu Washington und Neu-York“ stand im Zentrum der vierten Ausgabe von 1912. Auf etwa fünf Seiten ging es um organisatorische Fragen, die bei der zweiten Sitzung des Deutschen Ausschusses zur Vorbereitung des Kongresses diskutiert wurden. Ein wesentlicher Punkt war die Anreise, damals noch per Schiff, für die Rabatte angestrebt wurden. Die Teilnehmerzahl aus Deutschland wurde dabei auf 150 bis 200 („und außerdem etwa 30 Damen“) ge-

schätzt. Als Kosten für die rund sechswöchige Reise (inklusive Rundfahrten zu Firmen in den USA und Kanada nach dem Kongress) wurden von Carl Duisberg 2500–3000 Mark genannt. Im anschließenden Beitrag wurden die „Leitsätze für die Vortragenden“ des amerikanischen Ausschusses in deutscher Fassung abgedruckt. Sie erinnern mit so manchem Punkt an die Hinweise für Autoren, die jede wissenschaftliche Zeitschrift kennt.

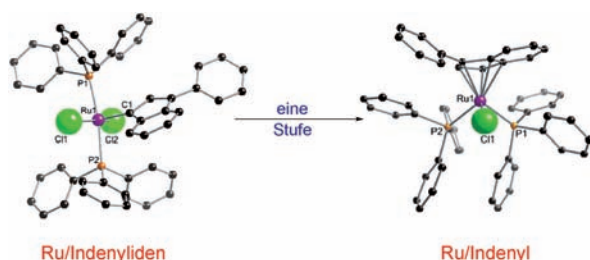
Der einzige wissenschaftliche Beitrag befasst sich mit der Rolle von Katalysatoren bei der Erdölbildung und kommt zu dem Schluss, dass es keine ausreichenden Belege für eine wesentliche Rolle der Gesteinsmaterialien gibt.

*Lesen Sie mehr in Heft 4/1912*



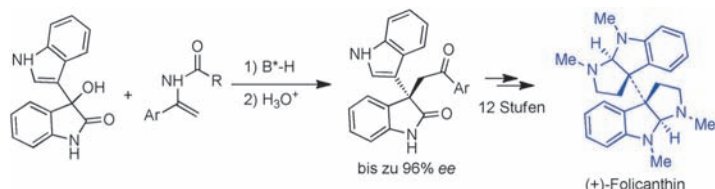
**Eine supramolekulare Schutzgruppenstrategie** dient zur Festkörperdimerisierung von mit einer Kombination aus Wasserstoffbrückendonoren und -akzeptoren gesäumten Olefinen. Ester werden als Schutzgruppen verwendet, um Kopf-Kopf-Photodimere zu erzeugen, die sich

einfach in Disäuren umwandeln lassen. Ein geschütztes, mit einer Stilben-Einheit versehenes Olefin zeigt größere Reaktivität, die „Pedalbewegungen“ im Festkörper zugeschrieben wird (orange Sechsecke: Templat; blaue Kreise: Erkennungsstellen).



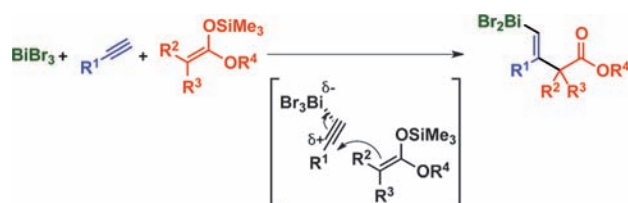
**Die ungewöhnliche Umlagerung** eines Ruthenium-Katalysators von der Indenyliden- in die  $\eta^5$ -Indenyl-Form wurde beobachtet. Der resultierende Komplex ist das formale Zersetzungsprodukt eines Ole-

finmetathese-Präkatalysators und ein schon in sehr geringen Mengen außergewöhnlich aktiver Katalysator der Racemisierung von chiralen Alkoholen.



**Konstruktiver Beitrag:** Die Titelreaktion unter Beteiligung von 3-Hydroxyoxindolen liefert Oxindole mit einem rein C-substituierten quartären stereogenen Zentrum in hoher Ausbeute und mit exzellenter

Enantioselektivität. Die Reaktion ermöglichte die enantioselective Synthese von Hexahydropyrroloindol-Gerüsten und die erste katalytische enantioselective Total-synthese von (+)-Folicanthin.



**Drei werden eins** durch die hoch stereo- und regioselective erste Carbobismutierung eines Alkyns mit  $\text{BiBr}_3$  und einem Ketensilylacetal (siehe Schema). Kristallographische Analysen der so gebildeten

Alkenylbismutverbindung und Kontroll-experimente mit  $\alpha$ -Bismuthinoester geben Aufschluss über den Reaktionsmechanismus.

## Supramolekulare Chemie

E. Elacqua, P. Kaushik, R. H. Groeneman, J. C. Sumrak, D.-K. Bučar, L. R. MacGillivray\* — 1061 – 1065

A Supramolecular Protecting Group Strategy Introduced to the Organic Solid State: Enhanced Reactivity through Molecular Pedal Motion

## Homogene Katalyse

S. Manzini, C. A. Urbina-Blanco, A. Poater, A. M. Z. Slawin, L. Cavallo, S. P. Nolan\* — 1066 – 1069

From Olefin Metathesis Catalyst to Alcohol Racemization Catalyst in One Step

## Synthesemethoden

C. Guo, J. Song, J.-Z. Huang, P.-H. Chen, S.-W. Luo, L.-Z. Gong\* — 1070 – 1074

Core-Structure-Oriented Asymmetric Organocatalytic Substitution of 3-Hydroxyoxindoles: Application in the Enantioselective Total Synthesis of (+)-Folicanthine

## Synthesemethoden

Y. Nishimoto, M. Takeuchi, M. Yasuda, A. Baba\* — 1075 – 1078

Regio- and Stereoselective Carbobismuthination of Alkynes

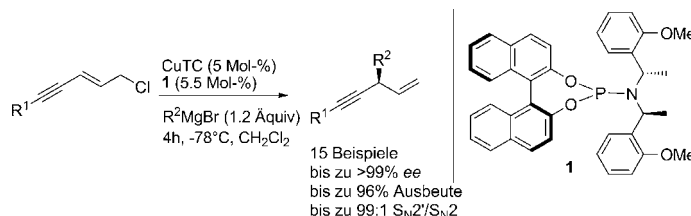


## Asymmetrische Katalyse

H. Li, A. Alexakis\* — 1079–1082



Enyne Chlorides: Substrates for Copper-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation



**Klassisch elegant:** Mehrere prochirale Eninchloride wurden als Substrate in der Titelreaktion mit Grignard-Verbindungen als Alkylierungsreagentien eingesetzt (siehe Schema; CuTC = Kupfer(I)-thio-

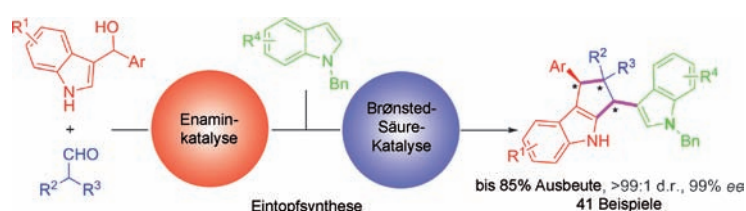
phencarboxylat). Eine ausgezeichnete 1,3-Regioselektivität und gute bis exzellente Enantioselektivitäten wurden erhalten. Der Substratbereich konnte zudem auf Dienchloride ausgedehnt werden.

## Eintopfsynthesen

B. Xu, Z.-L. Guo, W.-Y. Jin, Z.-P. Wang, Y.-G. Peng, Q.-X. Guo\* — 1083–1086



Multistep One-Pot Synthesis of Enantioenriched Polysubstituted Cyclopenta[b]indoles



**Einfache Schritte, komplexes Ergebnis:** Aufeinander folgende organokatalytische Reaktionen von 3-Indolylmethanol-Verbindungen mit Aldehyden und N-geschützten Indolen führen zu strukturell komplexen Cyclopenta[b]indolen

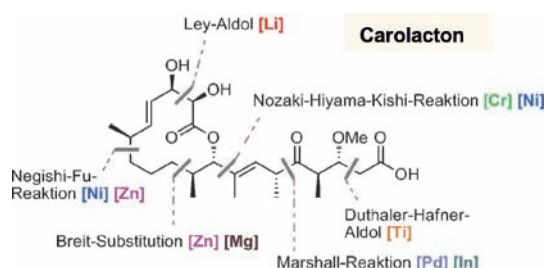
(siehe Schema, Bn = Benzyl). Diese mehrstufigen Eintopfreaktionen haben eine große Substratbandbreite und geben die Produkte in hohen Ausbeuten und mit exzellenten Diastereo- und Enantioselektivitäten.

## Totalsynthese

T. Schmidt, A. Kirschning\* — 1087–1091

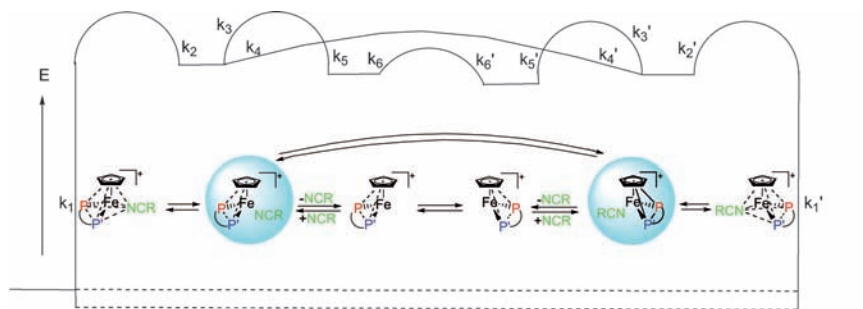


Totalsynthese von Carolacton, einem hochwirksamen Inhibitor von Biofilmen



**Metalle sind die Hauptakteure** auf dem Weg zum potenten Biofilm-Inhibitor Carolacton. Die Totalsynthese basiert auf verschiedenen metallvermittelten Schlüsselschritten wie der Ley- und der Duthaler-

Hafner-Aldolreaktion, der Marshall-Reaktion, Breits Substitution sowie der Nozaki-Hiyama-Kishi- und der Negishi-Fu-C-C-Kupplungsreaktion.



**Konfigurationsänderung vor Ligandenaustausch!** Das ist das Ergebnis von Kreuzungsversuchen mit chiralen Halbsandwichkomplexen  $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{Prophos})\text{NCR}]\text{X}$  ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5, ^{\text{Me}}\text{C}_5\text{H}_4$ ;  $\text{X} = \text{I}, \text{PF}_6$ ), in

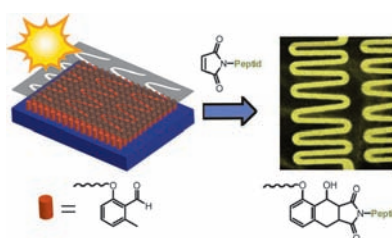
denen Konfigurationswechsel am Metallatom und RCN-Ligandenaustausch miteinander konkurrieren. Dieser Käfigeffekt darf bei der Diskussion von Dissoziationsprozessen nicht vernachlässigt werden.

### Käfigeffekt

H. Brunner,\* M. Muschiol, T. Tsuno,\*  
H. Ike, T. Kurosawa,  
K. Koyama \_\_\_\_\_ 1092 – 1095

Änderung der Fe-Konfiguration in chiralen Halbsandwichkomplexen im Lösungsmittelkäfig

**Eine neuartige Photokonjugationsstrategie** basierend auf der lichtinduzierten Diels-Alder-Addition von *o*-Chinodimethanen ist mit Biomolekülen kompatibel, verläuft bereits bei Umgebungstemperatur effizient und benötigt keine Katalysatoren. Die räumliche Kontrolle der Reaktion wurde durch die Photomusterung einer Oberfläche mit einem ATRP-Initiator, einem Polymer und einem Peptid mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) nachgewiesen.



### „Klickbare“ Oberflächen

T. Pauloeuhl, G. Delaitre, V. Winkler,  
A. Welle, M. Bruns, H. G. Börner,  
A. M. Greiner, M. Bastmeyer,  
C. Barner-Kowollik\* \_\_\_\_\_ 1096 – 1099

Klick-Chemie mit räumlicher Kontrolle: Biofunktionalisierung von Oberflächen durch photoinduzierte Diels-Alder-Reaktionen bei Umgebungstemperatur



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



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access)

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

## 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 Schwesterzeitschriften  
der Angewandten \_\_\_\_\_ 872 – 874

Vorschau \_\_\_\_\_ 1102