



Die folgenden Zuschriften wurden von mindestens zwei Gutachtern als sehr wichtig (very important papers) eingestuft und sind in Kürze unter 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

J. Zeng, C. Zhu, J. Tao, M. Jin, H. Zhang, Z.-Y. Li, Y. Zhu, Y. Xia*
Controlling the Nucleation and Growth of Silver on Palladium Nanocubes by Manipulating the Reaction Kinetics

C. A. DeForest, K. S. Anseth*

Photoreversible Patterning of Biomolecules within Click-Based Hydrogels

T. A. Nigst, J. Ammer, H. Mayr*

Ambidente Reaktivität von Methylhydrazinen

H. Chinen, K. Mawatari, Y. Pihosh, K. Morikawa, Y. Kazoe, T. Tsukahara, T. Kitamori*

Enhancement of Proton Mobility in Extended Nanospace Channels

K. Mandal, B. L. Pentelute, D. Bang, Z. P. Gates, V. Y. Torbeev, S. B. H. Kent*

Design, Total Chemical Synthesis, and X-ray Structure of a Protein with a Novel Polypeptide Chain Topology

S. Handa, L. M. Slaughter*

Enantioselective Alkynylbenzaldehyde Cyclizations Catalyzed By Chiral Gold(I) Acyclic Diaminocarbene Complexes That Contain Weak Au–Arene Interactions

C. Kolbeck, I. Niedermaier, N. Taccardi, P. S. Schulz, F. Maier, P. Wasserscheid, H.-P. Steinrück*

Monitoring Liquid-Phase Organic Reactions by Photoelectron Spectroscopy



„Der wichtigste wissenschaftliche Fortschritt der letzten 100 Jahre war die Quantenmechanik.
Der größte wissenschaftliche Fortschritt des nächsten Jahrzehnts wird die Entdeckung einer drahtlosen Schnittstelle zwischen unserem Gehirn und dem Internet sein ...“

Dies und mehr von und über Bas de Bruin finden Sie auf Seite 1128.

Autoren-Profile

Bas de Bruin _____ 1128



G. Wegner



D. Hilvert



J. M. Thomas

Nachrichten

Ehrendoktorwürde:
G. Wenger _____ 1129

Credit-Suisse-Preis:
D. Hilvert _____ 1129

Kapitza-Medaille in Gold
und Jayne Prize Lectureship:
J. M. Thomas _____ 1129

Bücher

Periodic Tales

Hugh Aldersey-Williams

rezensiert von M. Driess _____ 1130

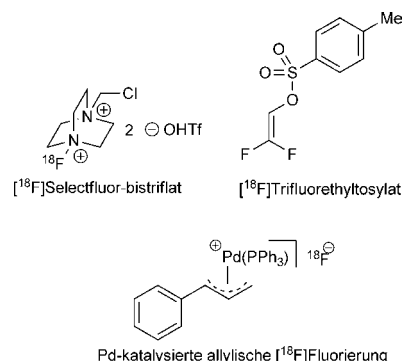
Highlights

Radiochemie

R. Littich, P. J. H. Scott* — 1132–1135

Neue Strategien für die ^{18}F -Radiochemie

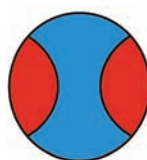
Radiotracer: Der zunehmende Bedarf an neuartigen Radiopharmazeutika kann nur durch die Entwicklung neuer Ansätze zur Isotopenmarkierung erfüllt werden. Zu diesem Zweck wurden in jüngster Zeit effektive Strategien und Reagentien für die nukleophile und elektrophile ^{18}F -Radio-markierung eingeführt, die hier vorgestellt werden (siehe Bild).



Selbstorganisation

L. R. MacGillivray* — 1136–1138

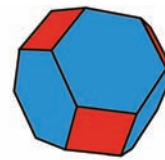
Designregeln für die Selbstorganisation: von einem ebenen Netzwerk zu einem archimedischen Körper



Tennisball



abgeschrägtes Hexaeder



Oktaderstumpf

In einem Käfig: Ausgehend von einer neuen Arbeit von Ward et al. wird ein Überblick über unterschiedliche Ansätze zur Synthese archimedischer und plato-

nischer Körper gegeben, z. B. durch Selbstorganisation über Wasserstoffbrücken oder durch Koordinationschemie.

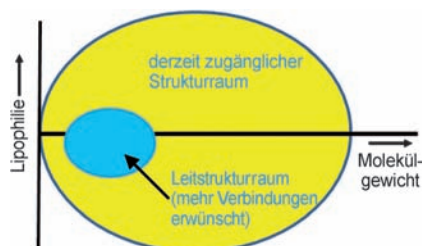
Kurzaufsätze

Synthesechemie

A. Nadin, C. Hattotuwigama, I. Churcher* — 1140–1149



Leitstruktur-orientierte Synthese: eine Alternative für die Synthesechemie



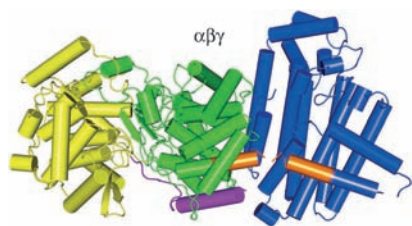
Wegweisend: Die Leitstruktur-orientierte Synthese (LOS) ist ein einfaches neues Konzept unter Anwendung von Reaktionen, die eine effiziente Herstellung diverser Sätze kleiner, polarer Verbindungen als Ausgangspunkte für die Wirkstoffentwicklung ermöglichen. Ein Großteil der existierenden Synthesemethoden kann dies nicht leisten, und daher bietet sich die große Chance, durch die Entwicklung weiterer, eher Leitstruktur-orientierter Synthesen an der Suche nach neuen Medikamenten mitzuwirken.

Aufsätze

Terpene

E. Oldfield,* F.-Y. Lin — 1150–1163

Terpen-Biosynthese: Modularitätsregeln



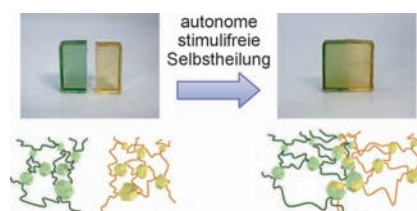
Natürliches Baukastenprinzip: Bei der Bestimmung von Struktur, Funktion und Inhibierung der an der Bildung von Terpenen und Isoprenoiden beteiligten Enzyme wurden in jüngster Zeit einige Fortschritte erzielt. Die meisten dieser Enzyme sind aus Kombinationen von α -, β -, γ -, δ -, ϵ - und/oder ζ -Domänenstrukturen modular aufgebaut, sodass Genfusion, Exonverlust und Rekombination bei der Genese dieser Enzyme eine wichtige Rolle zukommt. Die Aufklärung dieser Strukturen erleichtert die gezielte Suche nach Inhibitoren.

Zuschriften

Selbstheilende Materialien

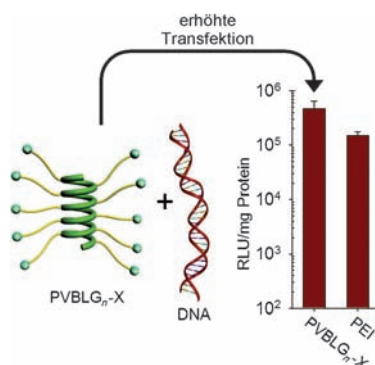
K. Imato, M. Nishihara, T. Kanehara, Y. Amamoto, A. Takahara,* H. Otsuka* — 1164–1168

Self-Healing of Chemical Gels Cross-Linked by Diarylbibenzofuranone-Based Trigger-Free Dynamic Covalent Bonds at Room Temperature



Mit Diarylbibenzofuranon-Einheiten quervernetzte Polymere wurden durch Polyaddition synthetisiert. Der Bindungsaustausch der Gele und ihre makroskopische Selbstheilung wurden an Luft bei Raumtemperatur im Dunkeln erreicht. Die makroskopische Verbindung komplett getrennter Teile war erfolgreich (siehe Bild).

Frontispiz



Erhöhtes Transferaufkommen: Poly(γ -(4-vinylbenzyl)-L-glutamat) (PVBLG) dient als ein reaktives Templat zum Aufbau einer Bibliothek kationischer α -helicaler Polypeptide (PVBLG_n-X) für den Gentransfer. Das beste PVBLG_n-X-Polymer war 12-mal aktiver als Polyethylenimin (PEI). Vorläufige Daten zeigen zweierlei: Die Helizität der Polypeptide scheint ein entscheidender Faktor für ihre Aktivität zu sein, und erhöhte Membranruptur ist die wahrscheinliche Quelle ihrer Transfektionseffizienz. RLU = relative Lichteinheit.

Gentransfer

N. P. Gabrielson, H. Lu, L. Yin, D. Li, F. Wang,* J. Cheng* — 1169–1173

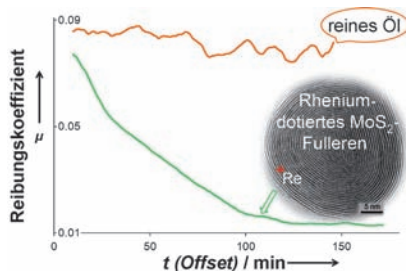
Reactive and Bioactive Cationic α -Helical Polypeptide Template for Nonviral Gene Delivery

Nanomaterialien

L. Yadgarov, R. Rosentsveig, G. Leitus,
A. Albu-Yaron, A. Moshkovich, V. Perilyev,
R. Vasic, A. I. Frenkel, A. N. Enyashin,
G. Seifert, L. Rapoport,
R. Tenne* 1174–1177



Controlled Doping of MS_2 ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$)
Nanotubes and Fullerene-like
Nanoparticles



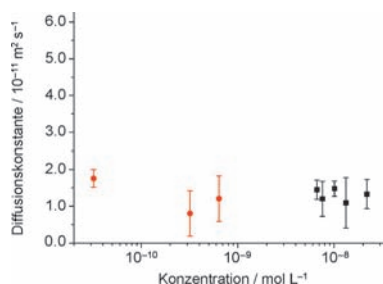
Schmierfähige Nanopartikel: Was geschieht, wenn man halbleitende hohle Fulleren-artige MoS_2 - und WS_2 -Nanopartikel dotiert? Die Dotierung dieser Nanopartikel mit Rhenium führte zu einem deutlichen Anstieg der Leitfähigkeit, einer reduzierten Agglomeration und einer starken Verringerung von Reibung und Abrieb (siehe Bild) bis hin zur Super-schmierfähigkeit.

Einzelmolekülspektroskopie

F. Feil, S. Naumov, J. Michaelis,
R. Valiullin, D. Enke, J. Kärger,*
C. Bräuchle* 1178–1181



Single-Particle and Ensemble
Diffusivities—Test of Ergodicity



Um das Ergodentheorem experimentell zu bestätigen, wurden die Diffusionskoeffizienten von Gastmolekülen in einem nanostrukturierten porösen Glasmaterial mit zwei konzeptionell unterschiedlichen Methoden unter identischen Bedingungen gemessen. Die Daten, die durch direkte Beobachtung der diffundierenden Farbstoffmoleküle (rote Kreise) in Einzel-molekülexperimenten erhalten wurden, stimmen mit dem durch gepulste Feldgradienten-NMR-Spektroskopie (schwarze Quadrate) bestimmten Ensemblewert überein.

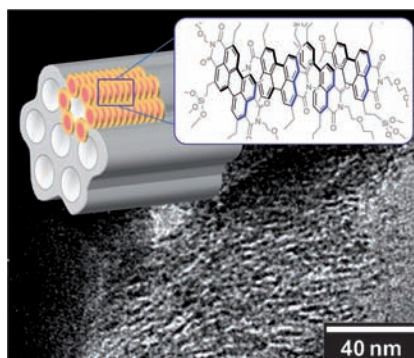
Rücktitelbild

Mesoporöses Organosiliciumoxid

N. Mizoshita,* T. Tani, H. Shinokubo,
S. Inagaki* 1182–1186



Mesoporous Organosilica Hybrids
Consisting of Silica-Wrapped π - π
Stacking Columns



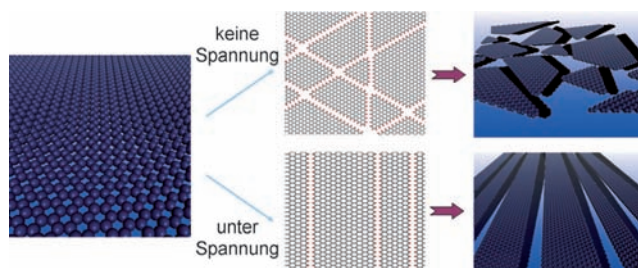
Eine neue Klasse periodischer mesoporöser Organosiliciumoxide (PMO) mit π -Stapelanordnung der organischen Gruppen im Gerüst wurde unter Verwendung scheibenförmiger Vorstufen mit hydrophobem Perylenbisimid (PBI)-Kern aufgebaut (siehe Bild). Die PBI-verbrückten PMOs verfügen über Exzitonenkopplung und bilden bei der Dotierung mit Elektronen effizient bewegliche Radikalspins in den Porenwänden.

Zerschnittenes Graphen

L. Ma, J. Wang,* F. Ding* 1187–1190

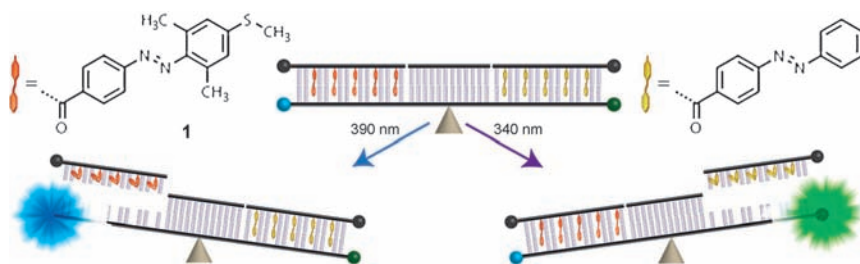


Strain-Induced Orientation-Selective
Cutting of Graphene into Graphene
Nanoribbons on Oxidation



In Streifen: Die Erzeugung definierter Graphennanobänder (GNRs) ist eine Voraussetzung für viele Anwendungen dieses Materials. Ab-initio-Rechnungen zufolge bilden auf Graphen adsorbierte O-Atome unter externer Zugspannung in

eine Richtung parallele Epoxyketten, die beim folgenden Zerschneiden durch Sauerstoff GNRs ergeben. Ungespanntes Graphen liefert dagegen Quantenpunkte (siehe Bild).



Wippende DNA: Die lichtschaltbare Azobenzolcarbonsäure **1** wechselt bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht reversibel zwischen der *trans*-Form und der thermisch stabilen *cis*-Form. Eine photongetriebene DNA-Nanoeinheit, die sich

bei Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge wie eine Wippe bewegt, wurde durch Modifizieren von DNA-Oligonucleotiden mit einer Kombination aus **1** und einem üblichen Azobenzol erzeugt.

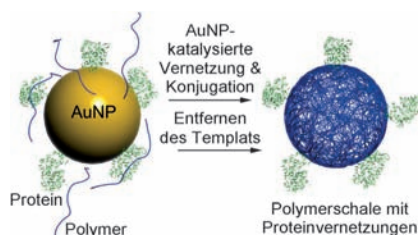
Molekulare Funktionseinheiten

H. Nishioka, X. Liang,* T. Kato, H. Asanuma* — 1191 – 1194

A Photon-Fueled DNA Nanodevice that Contains Two Different Photoswitches



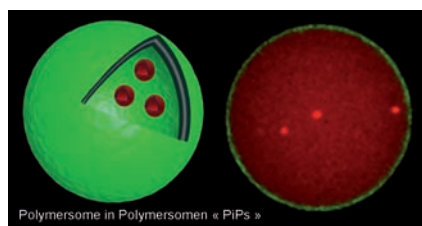
Nanohülsen, die mit Antikörpern gegen HER2 funktionalisiert sind („Immuno-Pods“, siehe Schema), wurden durch Adsorption der Proteine an Gold-Nanopartikel und ihre katalytische Vernetzung mit einem coadsorbierten Polymer über Propargylethergruppen synthetisiert. Beim Auflösen des Goldtemplats bleiben die hohlen Polymernanohülsen-Protein-Konjugate zurück. ImmunoPods sind bioaktiv und können Krebszellen, die das HER2-Antigen exprimieren, erkennen.



Nanokonjugate

K. Zhang, D. Zheng, L. Hao, J. I. Cutler, E. Auyeung, C. A. Mirkin* — 1195 – 1198

ImmunoPods: Polymer Shells with Native Antibody Cross-Links

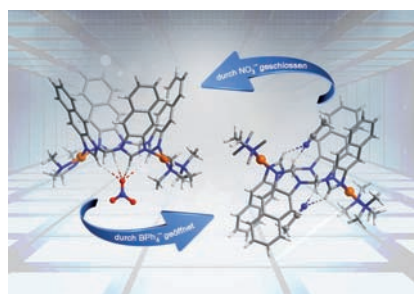


Verkapselte Kapseln: Eine Emulsions-Zentrifugations-Methode ermöglicht die Herstellung von „PiPs“ (siehe Bild) oder Polymervesosomen. Dieser einfache Zugang zu biomimetischen kompartmentalisierten Strukturen erlaubt die Verkapselung mehrerer verschiedener und sogar inkompatibler Substanzen (was neue Möglichkeiten im kombinatorischen Wirkstofftransport bietet) sowie eine ausgezeichnete Steuerung der Permeationseigenschaften.

Vesikel

M. Marguet, L. Edembe, S. Lecommandoux* — 1199 – 1202

Polymersomes in Polymersomes: Multiple Loading and Permeability Control



Anionenschalter: Die intramolekulare konformative Bewegung eines bistabilen selbstorganisierten Metall-organischen Makrocyclus kann reversibel durch Anionen mithilfe mehrerer Wasserstoffbrücken geschaltet werden (siehe Bild; Pd orange, N blau, O rot). Die mit einem Nitrat-Ion fixierte molekulare Schale kann durch Zugabe eines Tetraphenylborat-Ions zu einem partiellen Sessel geöffnet werden.

Molekulare Funktionseinheiten

T.-Z. Xie, C. Guo, S.-Y. Yu,* Y.-J. Pan* — 1203 – 1207

Fine-Tuning Conformational Motion of a Self-Assembled Metal–Organic Macrocycle by Multiple C–H...Anion Hydrogen Bonds

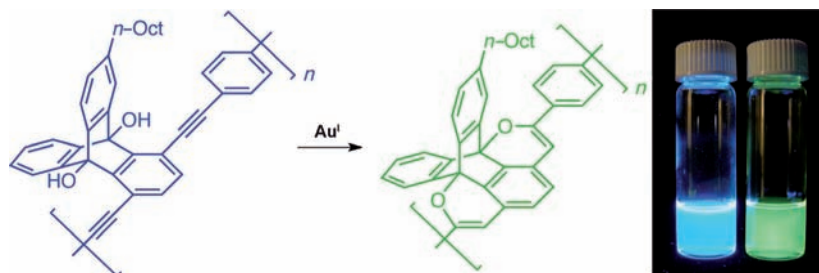


Anellierung

B. VanVeller, D. Robinson,
T. M. Swager* 1208 – 1212



Triptycene Diols: A Strategy for Synthesizing Planar π Systems through Catalytic Conversion of a Poly(*p*-phenylene ethynylene) into a Poly(*p*-phenylene vinylene)



Durch Ringschluss gefestigt: Die Synthese einer neuen Klasse von Poly(*p*-phenylenvinyle) mit anellierten Alkeneinheiten ausgehend von den Poly(*p*-phenylenethynylene) beruht auf einer goldvermittelten Cycloisomerisierung der

Alkineinheiten mit anhängenden Hydroxygruppen (siehe Schema). Die Ketten der Produkte sind entschieden starrer und stärker planar, was sich an deutlichen Änderungen der photophysikalischen Eigenschaften ablesen lässt.

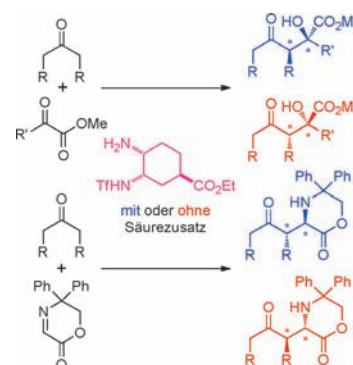
Organokatalyse

S. A. Moteki, J. Han, S. Arimitsu,
M. Akakura, K. Nakayama,
K. Maruoka* 1213 – 1216



An Achiral-Acid-Induced Switch in the Enantioselectivity of a Chiral *cis*-Diamine-Based Organocatalyst for Asymmetric Aldol and Mannich Reactions

Wohin soll es gehen? Zwei verschiedene Enantiomere wurden mit einem einzigen Organokatalysator synthetisiert, je nachdem ob der Reaktion eine achirale organische Säure zugesetzt wurde oder nicht. Die Säure könnte die Orientierung des Substrats am Katalysatorzentrum verändern und so eine effiziente Chiralitäts-umkehr in Aldol- und Mannich-Produkten bewirken.

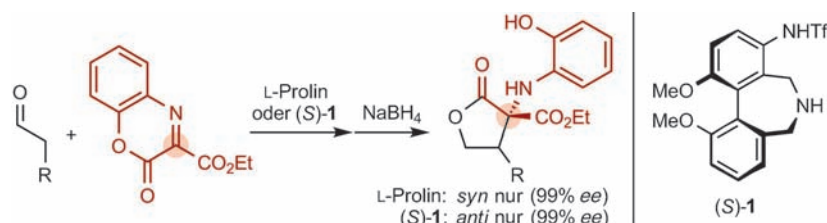


Organokatalyse

T. Kano, S. Song, Y. Kubota,
K. Maruoka* 1217 – 1220



Highly Diastereo- and Enantioselective Mannich Reactions of Synthetically Flexible Ketimines with Secondary Amine Organocatalysts



Je nach Katalysator – L-Proline oder ein axial-chirales Aminosulfonamid – liefert die hoch diastereo- und enantioselective Mannich-Reaktion eines Ketimins mit

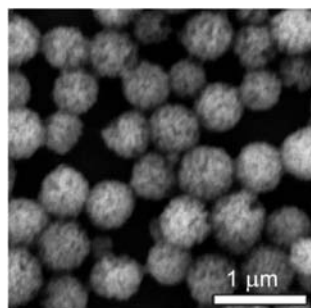
Aldehyden fast stereoisomerenrein *syn*- oder *anti*-Mannich-Produkte mit tetrasubstituierten Stereozentren (siehe Schema; Tf = Trifluormethansulfonyl).

Nanobehälter

B. V. Parakhonskiy,* A. Haase,
R. Antolini 1221 – 1223



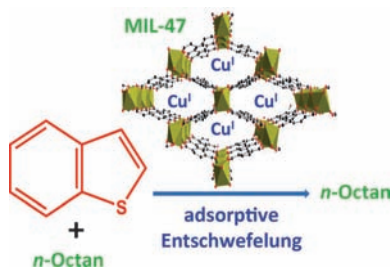
Sub-Micrometer Vaterite Containers: Synthesis, Substance Loading, and Release



Kleinraumtransporter: Sub- μ m-Vateritpartikel (siehe Bild) wurden unter Variation der Parameter des Kristallwachstums synthetisiert. Ihre Porosität ermöglicht die Beladung mit und Speicherung von verschiedenen Stoffen. Deren Freisetzung gelingt durch Rekristallisation zu Calcit in wässriger Lösung und kann durch die Eigenschaften des Immersionsmediums gesteuert werden. Damit steht ein einfaches, kostengünstiges und vielseitiges System für den Wirkstofftransport zur Verfügung.

Innentitelbild

Ein molekulares Sieb: Ein mit CuCl_2 beladenes Metall-organisches Gerüstmaterial (MOF), MIL-47, zeigte die höchste Adsorptionskapazität für Benzothiophen. Grund ist das Vorliegen von Cu^{I} -Ionen, die durch die Reduktion von Cu^{II} mit V^{III} -Ionen in MIL-47 entstehen. Das modifizierte MOF konnte erfolgreich zur Entschwefelung eines flüssigen Brennstoffs verwendet werden (siehe Bild).

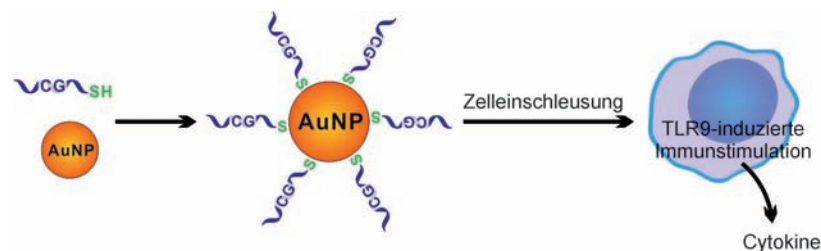


Metall-organische Gerüstmaterialien

N. A. Khan, S. H. Jhung* — 1224 – 1227

Remarkable Adsorption Capacity of CuCl_2 -Loaded Porous Vanadium Benzenedicarboxylate for Benzothiophene

Innen-Rücktitelbild



Transportvehikel: Gold-Nanopartikel (AuNPs) werden als Träger für die nicht-invasive Einschleusung von synthetischen Cytosinphosphatguanosin (CpG)-Oligodesoxynucleotiden (ODNs) in Zellen genutzt. Verglichen mit nichtkonjugierten

einsträngigen CpG-ODNs erhöhen selbstorganisierte polyvalente CpG-AuNP-Konjugate die Effizienz der Zelleinschleusung und stimulieren die Sekretion von Cytokinen (siehe Bild).

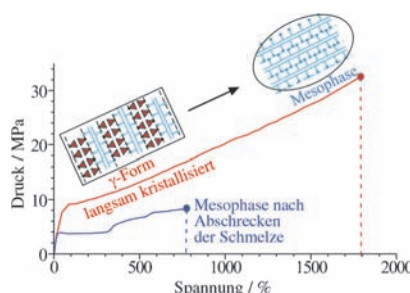
Oligodesoxynucleotide

M. Wei, N. Chen, J. Li, M. Yin, L. Liang, Y. He, H. Song, C. Fan,* Q. Huang* — 1228 – 1232

Polyvalent Immunostimulatory Nanoagents with Self-Assembled CpG Oligonucleotide-Conjugated Gold Nanoparticles



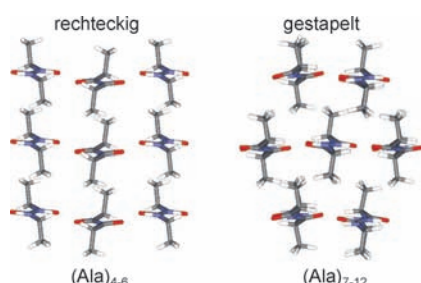
Kristalle in Polymeren: Die γ -Form von isotaktischem Polypropylen zeigt eine ungewöhnlich gute Duktilität aufgrund des Auftretens eines spannungsinduzierten Übergangs von der γ -Form in die Mesophase. Der Befund liefert einen Mechanismus, demzufolge mechanische Energie in latente Schmelzwärme umgewandelt wird, die ein lokales Schmelzen der Kristalle mit anschließender Umkristallisation in der Mesophase bewirkt (siehe Bild).



Homogene Katalyse

C. De Rosa,* F. Auriemma — 1233 – 1237

The Deformability of Polymers: The Role of Disordered Mesomorphic Crystals and Stress-Induced Phase Transformations



Zwei β -Faltblatt-Anordnungen: Die antiparallele Kristallpackung von Polyalaninen hängt von der Polymerlänge ab: Kurze Polymere mit sechs Alaninresten oder weniger liegen in einer rechteckigen Packung vor, längere Polymere dagegen in einer gestapelten (siehe Schema). Die Aufklärung dieser Strukturen hilft möglicherweise bei der Erklärung der physikalischen und biologischen Eigenschaften von Polyalaninen.

Strukturaufklärung

T. Asakura,* M. Okonogi, K. Horiguchi, A. Aoki, H. Saitô, D. P. Knight, M. P. Williamson — 1238 – 1241

Two Different Packing Arrangements of Antiparallel Polyalanine

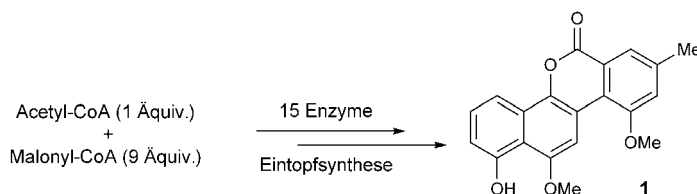


Biosynthese

P. Pahari, M. K. Kharel, M. D. Shepherd,
S. G. van Lanen, J. Rohr* — 1242 – 1246



Enzymatic Total Synthesis of
Defucogilvocarcin M and Its Implications
for Gilvocarcin Biosynthesis



Teamwork: Defucogilvocarcin M (**1**, siehe Schema) wurde in einer Eintopfreaktion unter Einwirkung von 15 Enzymen aus *E. coli* und den Gilvocarcin-, Jadomycin- und Ravidomycin-Biosynthesewegen aus

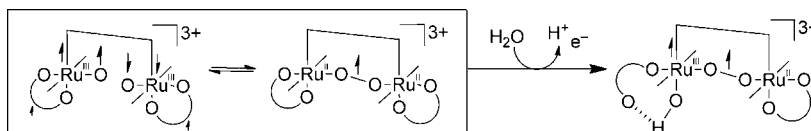
Acetyl-CoA und Malonyl-CoA synthetisiert. Die Enzymmischung wurde systematisch vereinfacht und variiert, um die komplexen Schritte der späten Gilvocarcin-Biosynthese zu beleuchten.

Katalytische Wasseroxidation

S. Ghosh, M.-H. Baik* — 1247 – 1250



The Mechanism of O–O Bond Formation
in Tanaka's Water Oxidation Catalyst



Oh-oh! Der Mechanismus der Wasseroxidation durch Tanakas Katalysator (siehe Schema) wurde mit quantenchemischen Methoden studiert. Für die Bildung einer O–O-Bindung zwischen den beiden terminalen Oxogruppen des Katalysators

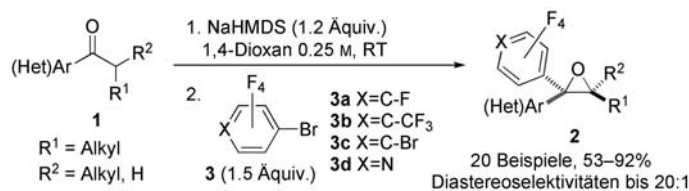
fehlt demnach jegliche thermodynamische Triebkraft. Der redoxaktive Chinonligand unterstützt dagegen die Anlagerung eines Wassermoleküls an eines der Rutheniumzentren und erleichtert so die Freisetzung von O₂.

Reaktionskaskaden

Z. Li, V. Gevorgyan* — 1251 – 1253



One-Pot Arylative Epoxidation of Ketones
by Employing Amphoteric
Bromoperfluoroarenes



Im Eintopffverfahren gelingt die Synthese von Perfluoraryloxiranen **2** durch die arylierende Epoxidierung enolisierbarer Ketone **1** mit Brompentafluorbenzol (PFPBr) und dessen Derivaten (**3**). PFPBr dient in dieser hoch effizienten diaste-

reoselektiven Epoxidierung als Äquivalent für Br⁺ und PFP[−]. Die Reaktion ergibt nützliche Polyfluoraryloxirane und kann leicht im größeren Maßstab ausgeführt werden.

α-Chirale Allylsilane

N. Saito,* A. Kobayashi,
Y. Sato* — 1254 – 1257

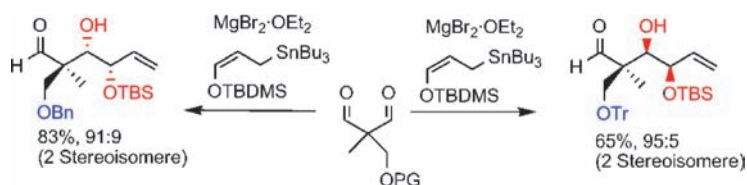


Nickel-Catalyzed Enantio- and
Diastereoselective Three-Component
Coupling of 1,3-Dienes, Aldehydes, and a
Silylborane Leading to α-Chiral
Allylsilanes



Drei Komponenten vereinigt die nickelkatalysierte asymmetrische Kupplung von 1,3-Dienen, Aldehyden und einem Silylboran in Gegenwart eines chiralen Phosphoramidit-Liganden. Die Reaktion ver-

läuft über die σ-Bindungsmetathese eines intermediären Oxanickelacyclus mit dem Silylboran unter hoch diastereo- und enantioselektiver Bildung von α-chiralen Allylsilanderivaten.



Durch Chelatisierung von MgBr_2
„gezähmte“ prochirale Malonaldehyde gehen diastereoselektive Monoadditionen mit Allylstannanen ein (siehe Schema; PG = Schutzgruppe, TBDMS = *tert*-Butyldiphenylmethylsilyl, Tr = Trityl). Durch die

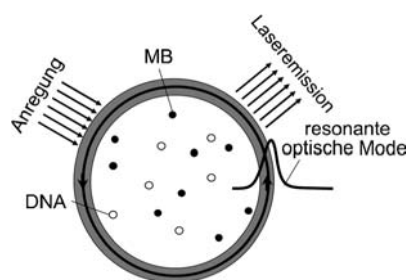
anschließende Addition eines zweiten Nucleophils in demselben Reaktionsgefäß gelangt man hoch diastereoselektiv zu unsymmetrischen Produkten mit bis zu fünf benachbarten Stereozentren (eines davon ein quartäres Kohlenstoffzentrum).

Synthesemethoden

B. Linclau,* E. Cini, C. S. Oakes, S. Josse, M. Light, V. Ironmonger — 1258 – 1261

Stereoarrays with an All-Carbon Quaternary Center: Diastereoselective Desymmetrization of Prochiral Malonaldehydes

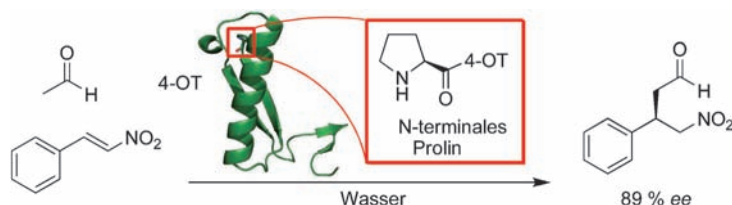
Laserscharf: Eine hoch empfindliche Technik kann einen DNA-Zielstrang von Strängen mit nur einer abweichenden Base unterscheiden. Kleine Unterschiede der Signale, die bei der Hybridisierung der verschiedenen Stränge mit einem molekularen Leuchtfener („molecular beacon“, MB; siehe Bild) entstehen, werden dabei durch eine Laseremission verstärkt; dieser Prozess ist einer Analog-Digital-Umwandlung vergleichbar.



DNA-Nachweis

Y. Sun, X. Fan* — 1262 – 1265

Distinguishing DNA by Analog-to-Digital-like Conversion by Using Optofluidic Lasers



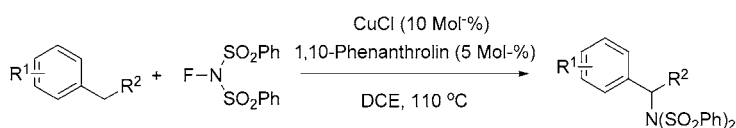
Nichtnatürliche Schönheit: Das Enzym 4-Oxalocrotonat-Tautomerase (4-OT) zeigt eine nichtnatürliche Aktivität, indem es eine Michael-Addition von Acetaldehyd an Nitrostyrol katalysiert. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über die Bildung

eines Enamins zwischen dem N-terminalen Prolin von 4-OT und Acetaldehyd in Anlehnung an organokatalysierte Reaktionen. Eine hohe Stereoselektivität, geringe Katalysatormengen und Durchführbarkeit in Wasser zeichnen die Methode aus.

Enzymkatalyse

E. Zandvoort, E. M. Geertsema, B.-J. Baas, W. J. Quax, G. J. Poelarends* — 1266 – 1269

Bridging between Organocatalysis and Biocatalysis: Asymmetric Addition of Acetaldehyde to β -Nitrostyrenes Catalyzed by a Promiscuous Proline-Based Tautomerase



Eine Synthesestrategie für vielfältige Benzylamine besteht in der praktischen und effektiven kupferkatalysierten Aminierung von Substraten mit benzyliischen Methylengruppen (siehe Schema; DCE = 1,2-

Dichlorethan). Xylole können unter diesen Bedingungen Diaminierungen eingehen. In dieser Reaktion werden erstmals primäre gegenüber sekundären benzyliischen C-H-Bindungen bevorzugt.

Synthesemethoden

Z.-K. Ni, Q. Zhang,* T. Xiong, Y.-Y. Zheng, Y. Li, H.-W. Zhang, J.-P. Zhang,* Q. Liu* — 1270 – 1273

Highly Regioselective Copper-Catalyzed Benzylic C–H Amination by *N*-Fluorobenzenesulfonimide

Asymmetrische Katalyse

D. Shi, Y. Xie, H. Zhou, C. Xia,
H. Huang* 1274–1277



A Highly Diastereo- and Enantioselective Reaction for Constructing Functionalized Cyclohexanes: Six Contiguous Stereocenters in One Step



Sechs auf einen Streich: Sechs benachbarte Stereozentren, darunter ein quartäres, sowie drei C-C-Bindungen werden durch eine neue kupferkatalysierte Tandemreaktion eingeführt, wobei starre chirale Diaminliganden für hervorragende

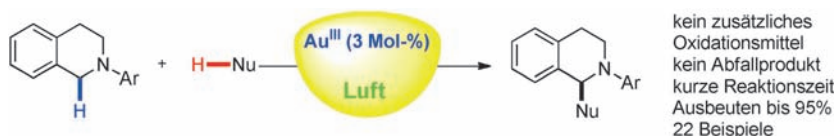
Stereoselektivitäten sorgen (vollständige Diastereoselektivität und hohe Enantioselectivität). Unter milden Reaktionsbedingungen werden die Produkte in hohen Ausbeuten erhalten (siehe Schema).

Goldkatalyse

J. Xie, H. Li, J. Zhou, Y. Cheng,
C.-J. Zhu* 1278–1281



A Highly Efficient Gold-Catalyzed Oxidative C–C Coupling from C–H Bonds Using Air as Oxidant



„Tief Luftholen“ ist angesagt für die Titelreaktion, die Amine unter milden Bedingungen mit Nitroalkanen und nichtmodifizierten Ketonen koppelt, denn dabei dient Luft alleine als Oxidations-

mittel. Der praktische Prozess kommt mit geringen Katalysatormengen aus und liefert die Produkte nach kurzen Reaktionszeiten in guten Ausbeuten.

DOI: 10.1002/ange.201200043

Vor 50 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.

„Olefinoxydation mit Palladiumchlorid-Katalysatoren“ beschreiben Jürgen Smidt et al. vom Consortium für elektrochemische Industrie, der Forschungsabteilung der Wacker Chemie, in einem zusammenfassenden Aufsatz, als die ersten Großanlagen zur Oxidation von Ethylen zu Acetaldehyd nach dem Wacker-Verfahren seit etwa 1½ Jahren in Betrieb waren. Die Eigenschaften der aggressiven Katalysatorlösung erforderten den Einsatz des neuen Werkstoffs Titan für den Bau von Reaktionsapparaten und Pumpen. Die Entdeckung der Wacker-Oxidation, die ja auch an der Wiege der Pd-katalysierten Kreuzkuppelungen steht, wurde kürzlich von einem der Pioniere – und Coautor jenes Auf-

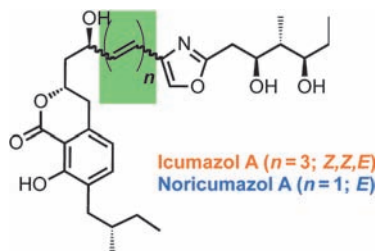
satzes – in der *Angewandten Chemie* nachgezeichnet (R. Jira, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9196).

Einen Überblick über „Die Anwendung der Massenspektrometrie in der organischen Chemie, insbesondere zur Strukturaufklärung von Naturstoffen“ vor 50 Jahren gibt der Aufsatz von Klaus Biehn, einem der frühen Helden der Massenspektrometrie. Gehören Massenspektrometer gekoppelt mit chromatographischen Verfahren heute zur Standardausrüstung in organisch-chemischen Laboratorien, so waren sie damals nur etwas für hochqualifizierte Spezialisten. Zur Klärung heute leicht zu lösender Probleme musste früher ein be-

trächtlicher Aufwand betrieben werden: Zum Beispiel musste man zur Bestimmung der Aminosäuresequenz von Peptiden diese zunächst mit Lithiumaluminiumhydrid zu flüchtigen Polyaminoalkoholen reduzieren, um sie dann zu analysieren. Heute stehen für diesen Zweck Tandem-MS-Methoden zur Verfügung, und nicht nur die Sequenz, sondern auch die Konformation von Proteinen kann massenspektrometrisch analysiert werden, wie etwa M. Jenner et al. (*Angew. Chem.* **2011**, 123, 8441) jüngst am Beispiel der Cytochrom-P450-Reduktase demonstrierten.

Lesen Sie mehr in Heft 3/1962

Gemeinsame Anstrengung: Das antifungisch wirkende Icumazol A und der Kaliumkanalblocker Noricumazol A sowie ihre glycosylierten Derivate sind neue, strukturell verwandte Sekundärmetabolite aus *Sorangium cellulosum*. Ihre Strukturen wurden durch eine Kombination aus spektroskopischen Methoden, Derivatisierungen, Fragmentierungen und schließlich der Totalsynthese von Noricumazol A aufgeklärt.



Naturstoffe

J. Barbier, R. Jansen, H. Irschik, S. Benson, K. Gerth, B. Böhlendorf, G. Höfle, H. Reichenbach, J. Wegner, C. Zeilinger, A. Kirschning,* R. Müller* — 1282 – 1286

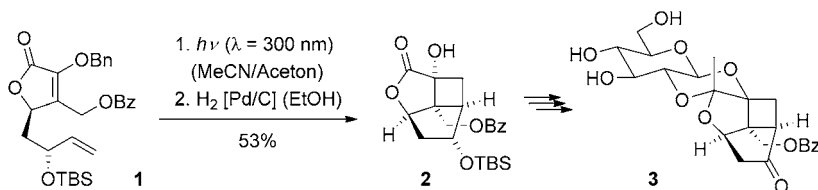
Isolierung und Totalsynthese der Icumazole und Noricumazole – antimykotische Antibiotika und Kationenkanalblocker aus *Sorangium cellulosum*



Naturstoffsynthese

P. Lu, T. Bach* — 1287 – 1290

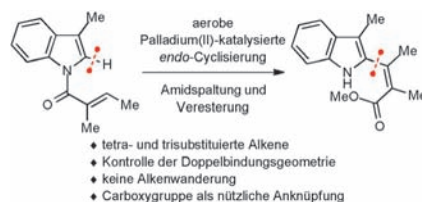
Totalsynthese von (+)-Lactiflorin durch intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition



Erleuchtende Synthese: Eine lichtinduzierte intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition (**1**→**2**) ist Schlüsselschritt einer stereoselektiven Synthese von (+)-Lactiflorin (**3**) und dem entsprechenden Triacetat. Durch Vergleich mit den literatur-

bekannten analytischen Daten war eine eindeutige Strukturaufklärung des Naturstoffs möglich, für den drei unterschiedliche Strukturen vorgeschlagen worden waren.

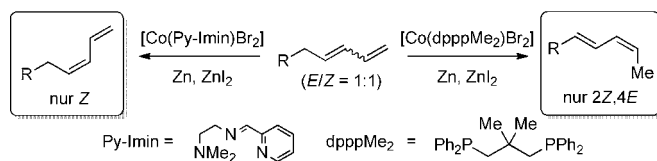
Der endo-Trick: Ein endo-Ringschluss auf das trigonale β -Kohlenstoffatom eines an das Indolstickstoffatom angeknüpften α,β -ungesättigten Akzeptors und eine nachgeschaltete Amidspaltung erlauben die diastereoselektive C-2-Alkenylierung von Indolen mit vollständig substituierten Doppelbindungen. Die Carboxygruppe dient als präparativ nützliche, vorübergehende Verknüpfungsstelle (siehe Schema).



C-H-Bindungsfunktionalisierung

S. R. Kandukuri, J. A. Schiffner, M. Oestreich* — 1291 – 1295

Aerobe Palladium(II)-katalysierte 5-endo-trig-Cyclisierung als ein Einstieg in die diastereoselektive C-2-Alkenylierung von Indolen mit tri- und tetrasubstituierten Doppelbindungen



Entgegen allen Erwartungen: Zwei unterschiedliche Cobaltkatalysatorsysteme führen zu der selektiven Isomerisierung von 1,3-Dienen. Im Fall der [Co(Py-Imin)]-katalysierten Reaktion werden hochselektiv Z-1,3-Diene erhalten. Durch die Kata-

lysatorenstufe [CoBr₂(dpppMe₂)] werden eine Doppelbindungswanderung und Isomerisierung katalysiert, die zu Z,Z,4E-konfigurierten 2,4-Dienen führen (siehe Schema).

Synthesemethoden

F. Pünner, A. Schmidt, G. Hilt* — 1296 – 1299

Up the Hill: Selektive Doppelbindungsisomerisierung von terminalen 1,3-Dienen zu Z-1,3-Dienen oder Z,Z,4E-Dienen

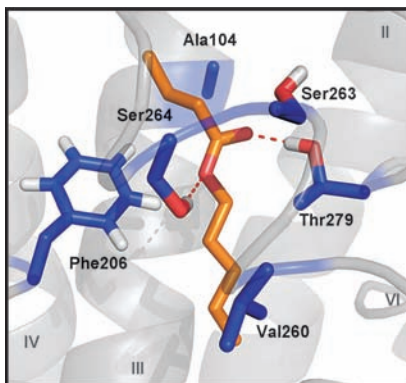


Strukturbiologie

L. Gelis, S. Wolf, H. Hatt, E. M. Neuhaus,
K. Gerwert* 1300 – 1304



Vorhersage der Ligandenerkennung in einem Geruchsrezeptor durch Kombination von ortsgerechter Mutagenese und dynamischer Homologie-Modellierung



Der richtige Riecher: Durch dynamische Homologie-Modellierung konnte eine Liganden-Bindenische in einem dreidimensionalen Modell eines Geruchsrezeptors vorhergesagt werden. Die Vorhersage konnte experimentell durch Funktionsstudien an punktmutierten Rezeptormutanten bestätigt werden. Mithilfe des Modells ließen sich Bindungs- und Aktivierungseigenschaften des Rezeptors sogar gezielt umprogrammieren.

Titelbild



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



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter 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).

Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift **Angewandte Chemie** in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

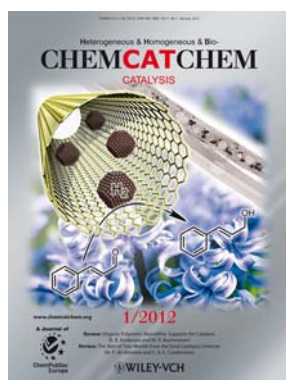
Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der Angewandten 1124 – 1126

Vorschau 1306

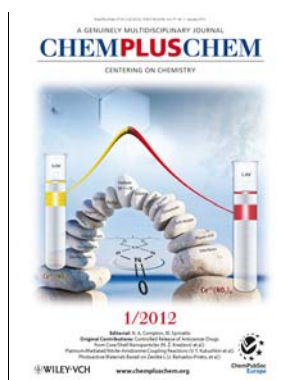
Weitere Informationen zu:



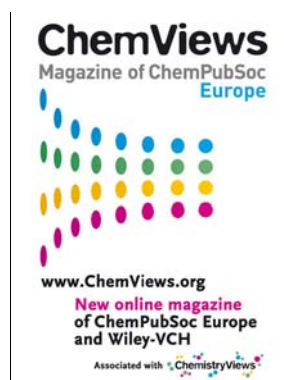
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviewschem.org