



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

Autoren-Profile



„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.

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

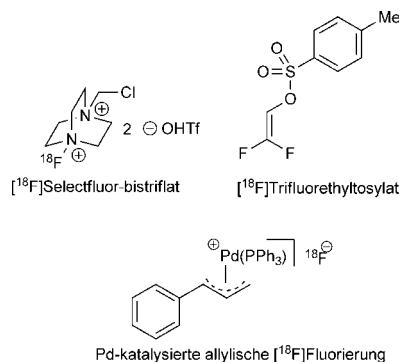
Highlights

Radiochemie

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

Neue Strategien für die ¹⁸F-Radiochemie

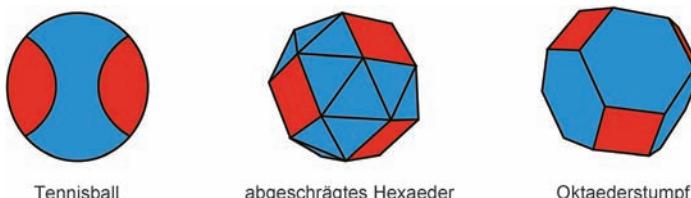
Radiotracer: Der zunehmende Bedarf an neuartigen Radiopharmazeutika kann nur durch die Entwicklung neuer Ansätze zur Isotopenmarkierung erfüllt werden. Zu diesem Zweck wurden in jüngster Zeit effektive Strategien und Reagenzien für die nukleophile und elektrophile ¹⁸F-Radio-markierung eingeführt, die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



Selbstorganisation

L. R. MacGillivray* — 1136–1138

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



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.

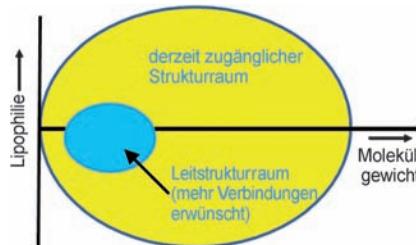
Kurzaufsätze

Synthesechemie

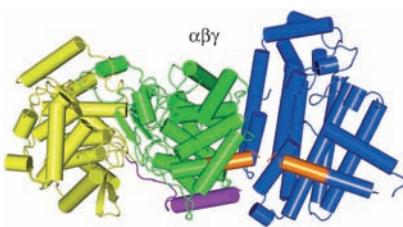
A. Nadin, C. Hattuwagama,
I. Churcher* — 1140–1149



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, polärer 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

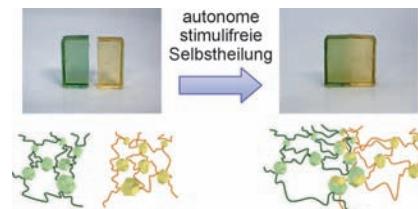
Natürliches Baukastenprinzip: Bei der Bestimmung von Struktur, Funktion und Inhibierung der an der Bildung von Terpenen und Isoprenoïden beteiligten Enzyme wurden in jüngster Zeit einige Fortschritte erzielt. Die meisten dieser Enzyme sind aus Kombinationen von α -, β -, γ -, δ -, ε - und/oder ζ -Domänenstrukturen 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.

Terpene

E. Oldfield,* F.-Y. Lin ————— 1150–1163

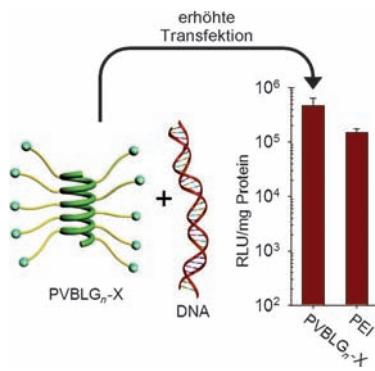
Terpen-Biosynthese: Modularitätsregeln

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).

**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

**Frontispiz**

Erhöhtes Transferaufkommen: Poly(γ -(4-vinylbenzyl)-L-glutamat) (PVBLG) dient als ein reaktives Templat zum Aufbau einer Bibliothek kationischer α -helicaler Polypeptide ($\text{PVBLG}_n\text{-X}$) für den Gentransfer. Das beste $\text{PVBLG}_n\text{-X}$ -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

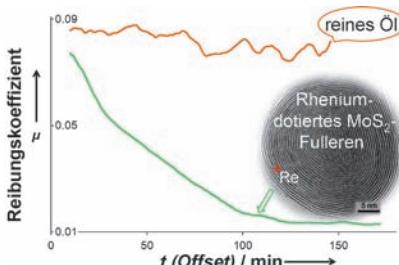
N. P. Gabrielson, H. Lu, L. Yin, D. Li, F. Wang,* J. Cheng* ————— 1169–1173

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. Perfilyev,
R. Vasic, A. I. Frenkel, A. N. Enyashin,
G. Seifert, L. Rapoport,
R. Tenne* — 1174–1177

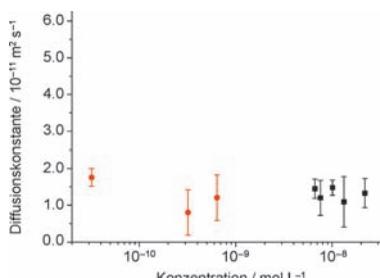


Controlled Doping of MS₂ (M=W, Mo) Nanotubes and Fullerene-like Nanoparticles

Schmierfähige Nanopartikel: Was geschieht, wenn man halbleitende hohle Fulleren-artige MoS₂ und WS₂-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 Superschmierfähigkeit.

Einzelmolekülspektroskopie

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



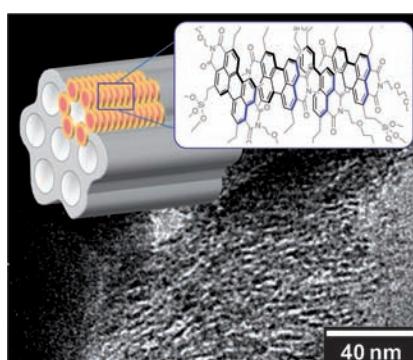
Single-Particle and Ensemble Diffusivities—Test of Ergodicity

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 Einzmolekülexperimenten 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

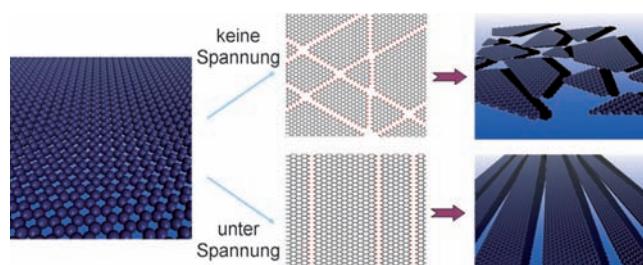


Eine neue Klasse periodischer mesoporöser Organosiliciumoxide (PMO) mit π -Stapelanordnung der organischen Gruppen im Gerüst wurde unter Verwendung scheibenförmiger Vorstufen mit hydrophobem Perylenbisimid(PBI)-Kern aufgebaut (siehe Bild). Die PBI-verbrückten PMOs verfügen über Excitonenkopplung und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

Zerschnittenes Graphen

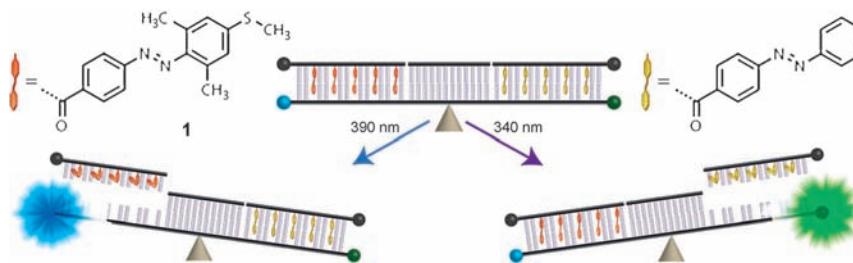
L. Ma, J. Wang,* F. Ding* — 1187–1190

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).



Molekulare Funktionseinheiten

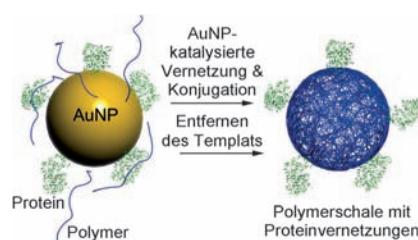
H. Nishioka, X. Liang,* T. Kato,
H. Asanuma* — 1191–1194

A Photon-Fueled DNA Nanodevice that Contains Two Different Photoswitches

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

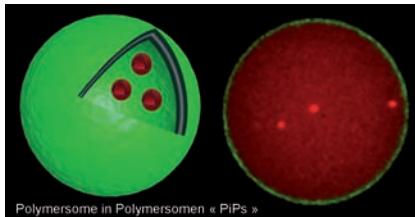
Nanohülsen, die mit Antikörpern gegen HER2 funktionalisiert sind („Immuno-Pods“, siehe Schema), wurden durch Adsorption der Proteine an Gold-Nanopartikel und ihre katalytische Vernetzung mit einem coadsorbierten Polymer über Propargylethergruppen synthetisiert. Beim Auflösen des Goldtemplates bleiben 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

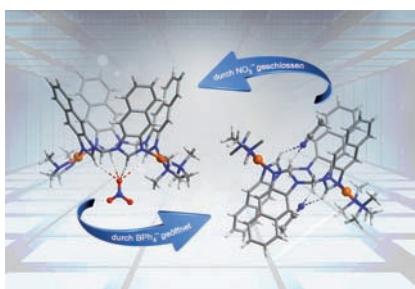


Verkapselte Kapseln: Eine Emulsions-Zentrifugations-Methode ermöglicht die Herstellung von „PiPs“ (siehe Bild) oder Polymervesosomen. Dieser einfache Zugang zu biomimetischen kompartimentalisierten Strukturen erlaubt die Verkapselung mehrerer verschiedener und sogar inkompatibler Substanzen (was neue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

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 Wasserstoff-brücken 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

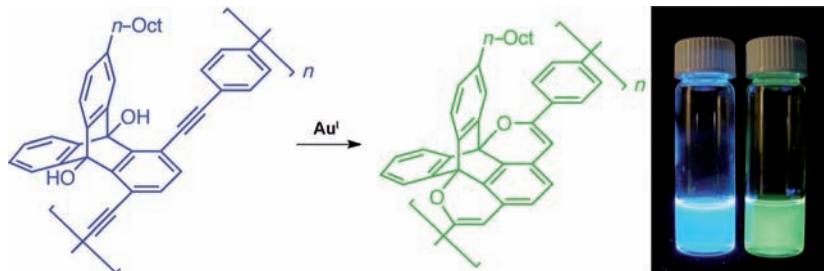
T.-Z. Xie, C. Guo, S.-Y. Yu,*
Y.-J. Pan* — 1203–1207

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)



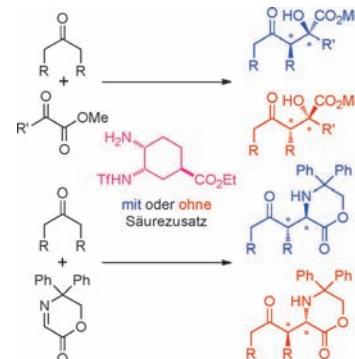
Durch Ringschluss gefestigt: Die Synthese einer neuen Klasse von Poly(*p*-phenylenvinylenen) mit anellierten Alken-einheiten ausgehend von den Poly(*p*-phenylenethinylenen) beruht auf einer gold-vermittelten Cycloisomerisierung der

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

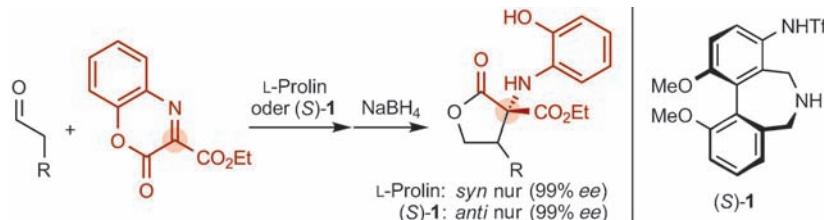
An Achiral-Acid-Induced Switch in the Enantioselectivity of a Chiral *cis*-Diamine-Based Organocatalyst for Asymmetric Aldol and Mannich Reactions



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



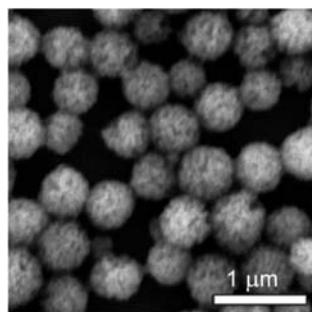
Je nach Katalysator – L-Prolin oder ein axial-chirales Aminosulfonamid – liefert die hoch diastereo- und enantioselektive Mannich-Reaktion eines Ketimins mit

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



Innentitelbild

Kleinraumtransporter: Sub- μ -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.

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).



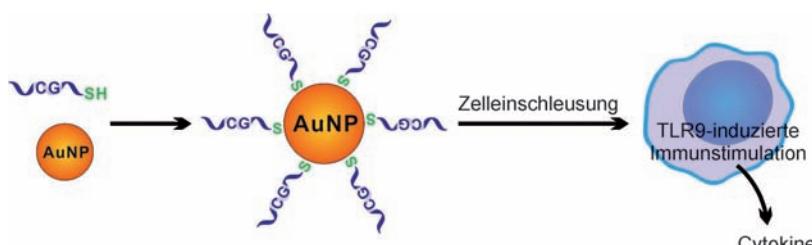
Metall-organische Gerüstmaterialien

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)-Oligodesoxynukleotiden (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).

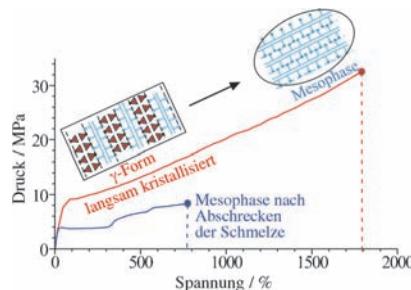
Oligodesoxynukleotide

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



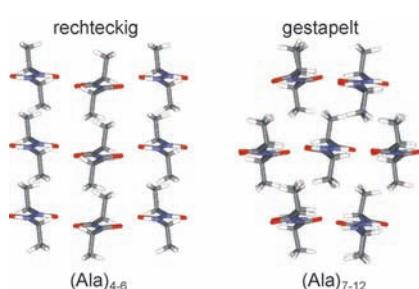
Kristalle in Polymeren: Die γ -Form von isotaktischem Polypropylen zeigt eine ungewöhnlich gute Duktilität aufgrund des Auftretens eines spannungsinduzierten Übergangs von der γ -Form in die Mesophase. Der Befund liefert einen Mechanismus, demzufolge mechanische Energie in latente Schmelzwärme umgewandelt 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

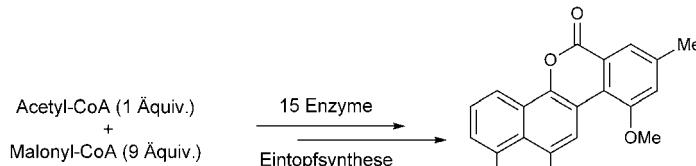
T. Asakura,* M. Okonogi, K. Horiguchi, A. Aoki, H. Saitô, D. P. Knight, M. P. Williamson — 1238–1241

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

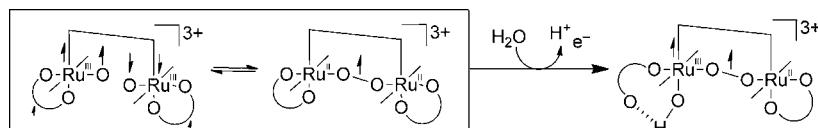
Teamwork: Defucogilvocarcin M (**1**, siehe Schema) wurde in einer Eintopfreaktion unter Einwirkung von 15 Enzymen aus *E. coli* und den Gilvocarcin-, Jadomycin- und Ravidomycin-Biosynthesewegen aus

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



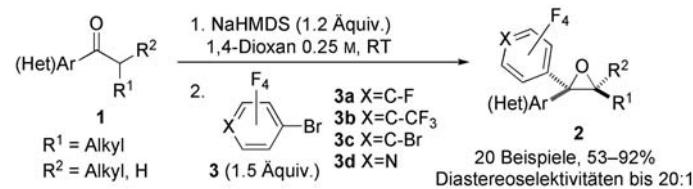
Oh-oh! Der Mechanismus der Wasser-oxidation durch Tanakas Katalysator (siehe Schema) wurde mit quantenchemischen Methoden studiert. Für die Bildung einer O–O-Bindung zwischen den beiden terminalen Oxogruppen des Kata-

lysators fehlt demnach jegliche thermodynamische Triebkraft. Der redoxaktive Chinonligand unterstützt dagegen die Anlagerung eines Wassermoleküls an eines der Rutheniumzentren und erleichtert so die Freisetzung von O_2 .

Reaktionskaskaden

Z. Li, V. Gevorgyan* — 1251–1253

One-Pot Arylative Epoxidation of Ketones by Employing Amphoteric Bromoperfluoroarenes



Im Eintopfverfahren gelingt die Synthese von Perfluoroaryloxiranen **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 Polyfluoroaryloxirane und kann leicht im größeren Maßstab ausgeführt werden.

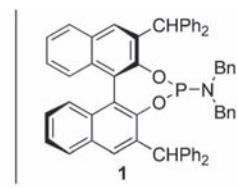
α -Chirale Allylsilane

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

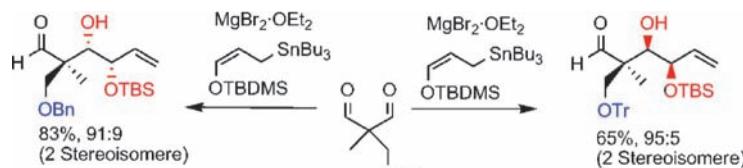
Nickel-Catalyzed Enantio- and Diastereoselective Three-Component Coupling of 1,3-Dienes, Aldehydes, and a Silylborane Leading to α -Chiral Allylsilanes



Drei Komponenten vereinigt die nickel-katalysierte 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*-Butyl-diphenylmethyldilsilyl, 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).

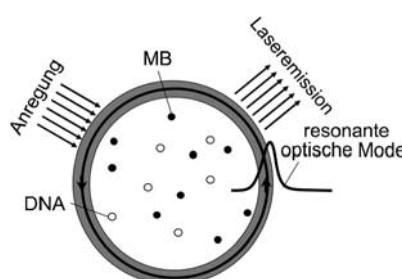
Synthesemethoden

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 Leuchtfeuer („molecular beacon“, MB; siehe Bild) entstehen, werden dabei durch eine Laseremission verstärkt; dieser Prozess ist einer Analog-Digital-Umwandlung vergleichbar.

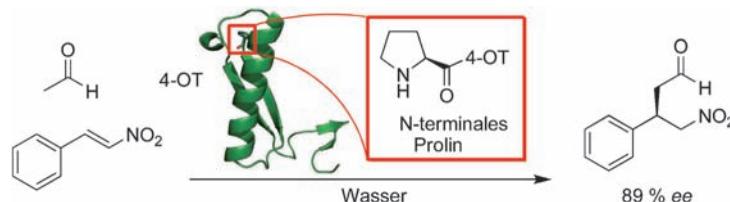


DNA-Nachweis

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

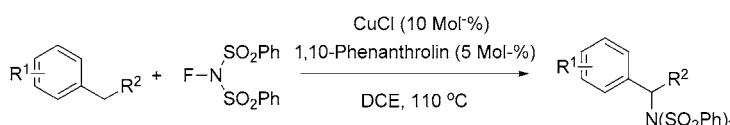
eines Enamins zwischen dem N-terminalen Prolin von 4-OT und Acetaldehyd in Anlehnung an organokatalysierte Reaktionen. Eine hohe Stereoselektivität, geringe Katalysatormengen und Durchführbarkeit in Wasser zeichnen die Methode aus.

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 benzylischen Methylengruppen (siehe Schema; DCE = 1,2-

Dichlorethan). Xylole können unter diesen Bedingungen Diaminierungen eingehen. In dieser Reaktion werden erstmals primäre gegenüber sekundären benzylischen 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 Benzyl 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



bis 95% Ausbeute
98% ee, d.r. > 20:1

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 Enantioselektivität). 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



kein zusätzliches
Oxidationsmittel
kein Abfallprodukt
kurze Reaktionszeit
Ausbeuten bis 95%
22 Beispiele

„Tief Luftholen“ ist angesagt für die Titelreaktion, die Amine unter milden Bedingungen mit Nitroalkanen und nichtmodifizierten Ketonen kuppelt, 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 hervorrufen: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, 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 Kreuzkupplungen steht, wurde kürzlich von einem der Pioniere – und Coautor jenes Auf-

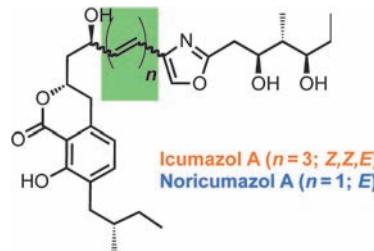
satzes – in der *Angewandten Chemie* nachgezeichnet (R. Jira, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9196).

Einen Überblick über „Die Anwendung der Massenspektrometrie in der organischen Chemie, insbesondere zur Strukturaufklärung von Naturstoffen“ vor 50 Jahren gibt der Aufsatz von Klaus Biemann, einem der frühen Heroen 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.

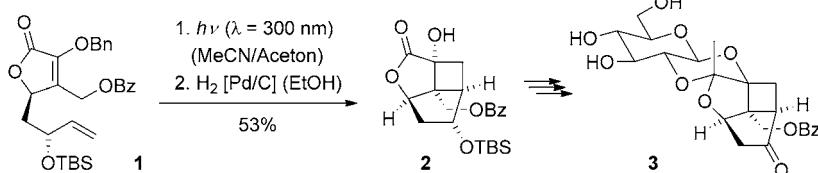


Naturstoffe

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*



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.

Naturstoffsynthese

P. Lu, T. Bach* — **1287–1290**



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

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).

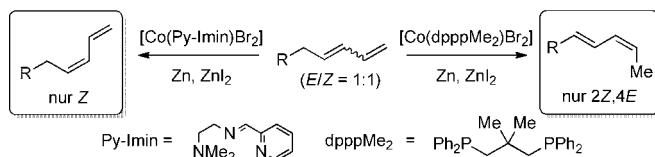


C-H-Bindungsfunktionalisierung

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-

lysatorvorstufe [$\text{CoBr}_2(\text{dpppMe}_2)$] werden eine Doppelbindungswanderung und Isomerisierung katalysiert, die zu 2Z,4E-konfigurierten 2,4-Dienen führen (siehe Schema).

Synthesemethoden

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



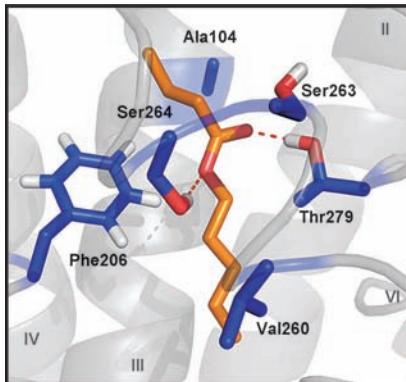
Up the Hill: Selektive Doppelbindungsisomerisierung von terminalen 1,3-Dienen zu Z-1,3-Dienen oder 2Z,4E-Dienen

Strukturbioologie

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



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



Der richtige Riecher: Durch dynamische Homologie-Modellierung konnte eine Liganden-Bindensäcke 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

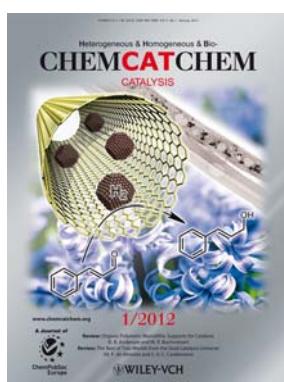
**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften
der Angewandten** **1124 – 1126**

Vorschau **1306**

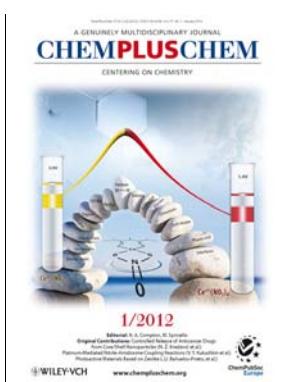
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.ChemViews.org