

## Service

11574–11577

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

## Autoren-Profile



„Meine nicht-ganz-so-geheime Leidenschaft sind elektronische Spielzeuge. Der größte wissenschaftliche Fortschritt des nächsten Jahrzehnts wird die katalytische C-O-Aktivierung sein. ...“  
Dies und mehr von und über Oliver Reiser finden Sie auf Seite 11580.

Oliver Reiser \_\_\_\_\_ 11580

## Nachrichten

Bonding beyond Borders:  
Tetsuo Nozoe chemische „Poesiealben“  
veröffentlicht \_\_\_\_\_ 11581

The-Chemical-Record- und Nozoe-Gedächtnisvorlesungen:  
A. B. Holmes \_\_\_\_\_ 11581



T. Nozoe



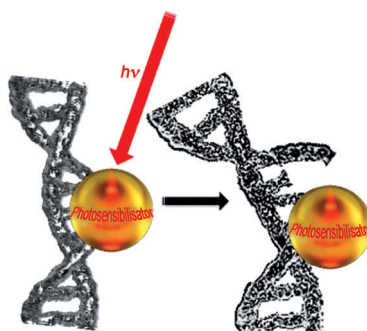
A. B. Holmes

## Bücher

Comprehensive Chiroptical Spectroscopy Nina Berova, Prasad L. Polavarapu, Koji Nakanishi, Robert W. Woody

rezensiert von P. Cintas \_\_\_\_\_ 11582

**Zelltod durch sichtbares Licht:** Die photodynamische Therapie (PDT) ist eine relativ wenig genutzte Methode zur Behandlung von Krankheiten, einschließlich Krebs. In jüngster Zeit gab es viele Verbesserungen bei den Methoden zur Synthese und Analyse von Metallkomplexen, die in durch rotes Licht aktivierbaren Wirkstoffkandidaten mit Anwendungspotenzial in der PDT resultierten.



## Highlights

### Krebstherapie

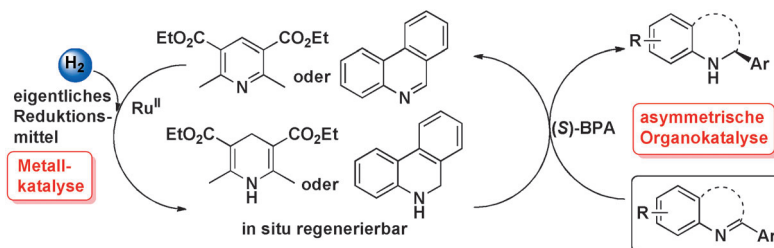
S. L. H. Higgins,  
K. J. Brewer\* \_\_\_\_\_ 11584–11586

Durch rotes Licht aktivierbare multifunktionelle Agentien für die photodynamische Therapie

## Staffelkatalyse

F. Shi, L.-Z. Gong\* — 11587–11589

Einsatz von Wasserstoff bei der asymmetrischen organokatalytischen Hydrierung mithilfe der Staffelkatalyse



**Teamwork:** Die Arbeitsgruppe von Zhou beschrieb kürzlich eine Staffelkatalyse, bei der ein Ru<sup>II</sup>-Komplex zusammen mit einer chiralen Phosphorsäure ((S)-BPA im Schema) die asymmetrische Hydrierung

von heterocyclischen Verbindungen mit Wasserstoff als eigentlichem Reduktionsmittel katalysiert. Dies ist ein vollkommen neues Konzept auf dem Gebiet der asymmetrischen Hydrierung.

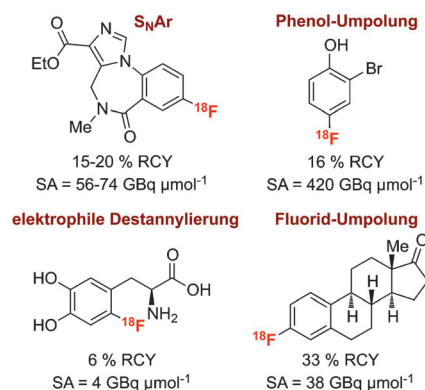
## Kurzaufsätze

### <sup>18</sup>F-Radiochemie

M. Tredwell,\*  
V. Gouverneur\* — 11590–11602

<sup>18</sup>F-Markierung von Arenen

**Oder umgekehrt:** Die <sup>18</sup>F-Markierung von Arenen wird formal durch eine nucleophile Fluorierung mit [<sup>18</sup>F]Fluorid (S<sub>N</sub>Ar) und eine elektrophile Fluorierung mit [<sup>18</sup>F]F<sub>2</sub>, [<sup>18</sup>F]OF- oder [<sup>18</sup>F]NF-Reagentien durchgeführt. Durch die Einführung einer Reaktivitätsumkehr (Umpolung) entweder an der <sup>18</sup>F-Quelle oder dem Arensubstrat wird auch die Markierung elektronisch neutraler und elektronenreicher Arene mit [<sup>18</sup>F]Fluoriden ermöglicht (siehe Beispiele; RCY = radiochemische Ausbeute, SA = spezifische Aktivität).

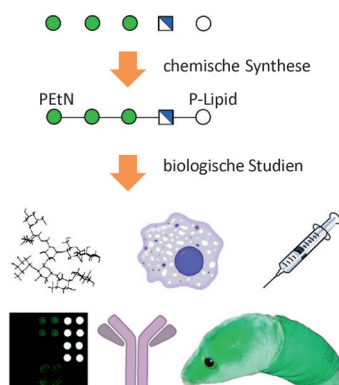


## Aufsätze

### Posttranslationale Modifizierungen

Y.-H. Tsai, X. Liu,  
P. H. Seeberger\* — 11604–11623

Chemische Biologie der  
Glycosylphosphatidylinosit-Anker



**Proteine vor Anker gelegt:** Glycosylphosphatidylinosit-Glycolipide verankern Proteine auf der extrazellulären Seite der Plasmamembran. Diese posttranslationale Modifizierung ist für die meisten Eukaryoten unentbehrlich. Der Aufsatz gibt Einblicke in die Struktur von GPI-Ankern und die jüngsten Fortschritte auf dem Gebiet ihrer chemischen Biologie, die durch das Zusammenspiel von organischer Synthese und biochemischen Studien möglich gemacht wurden.

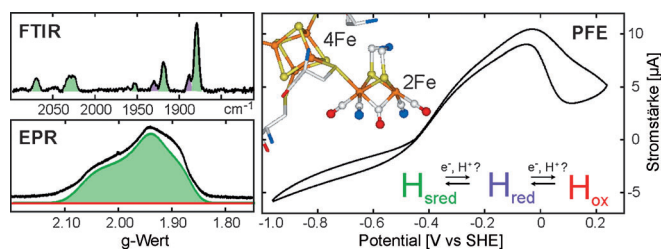
## Zuschriften

### [FeFe]-Hydrogenase-Mechanismus

A. Adamska, A. Silakov,\* C. Lambertz,  
O. Rüdiger, T. Happe, E. Reijerse,\*  
W. Lubitz\* 11624–11629

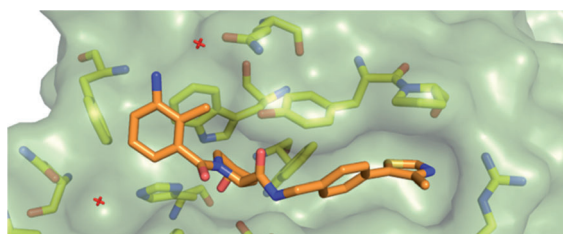
Identifizierung und Charakterisierung des „super-reduzierten“ Zustands des H-Clusters von [FeFe]-Hydrogenasen: ein neuer Baustein im katalytischen Zyklus?

Frontispiz



**Super-reduziert und super-aktiv:** Ein neuer Redoxzustand des aktiven Zentrums der [FeFe]-Hydrogenasen von Grünalgen wurde identifiziert und mittels EPR- und FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Elektrochemische und In-vitro-Ver-

suche zeigen, dass diese Form eine hohe Wasserstoffproduktionsrate aufweist, was vermuten lässt, dass es sich um einen Zwischenzustand im katalytischen Zyklus aller [FeFe]-Hydrogenasen handelt.



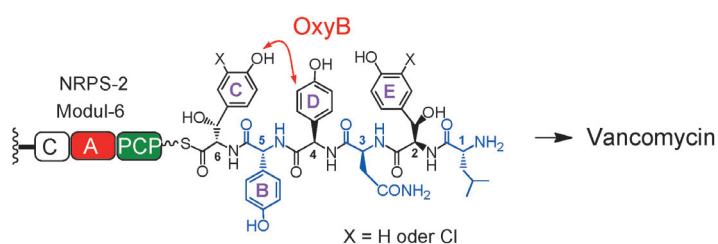
**Inhibitoren per Design:** Niedermolekulare Inhibitoren der Wechselwirkung zwischen der von-Hippel-Lindau-Ligase (VHL) und ihrem molekularen Substrat HIF1α wurden entwickelt und untersucht. Der

affinste Inhibitor bindet mit einem  $IC_{50}$ -Wert von  $0.9 \mu M$  und ist somit der erste submikromolare Inhibitor der Wechselwirkung zwischen VHL und HIF1α.

### Wirkstoff-Forschung

D. L. Buckley, J. L. Gustafson, I. Van Molle,  
A. G. Roth, H. S. Tae, P. C. Gareiss,  
W. L. Jorgensen, A. Ciulli,  
C. M. Crews\* 11630–11634

Niedermolekulare Inhibitoren der Wechselwirkung zwischen der E3-Ligase VHL und HIF1α



**Oxidative Phenol-Kupplungen** werden benötigt, um das makrocyclische Heptapeptid-Rückgrat von Vancomycin zu bilden. Die erste Cyclisierung, welche durch das P450-Enzym OxyB katalysiert wird, ist stark verlangsamt, falls ein Chlor-

Substituent im Hexapeptid-S-PCP-Substrat vorhanden ist, und findet gar nicht statt, wenn der Chlor-Substituent in ein potenzielles Heptapeptid-S-PCP-Substrat eingeführt wird.

### Vancomycin-Biosynthese

P. C. Schmartz, K. Wölfel, K. Zerbe,  
E. Gad, E. S. El Tamany, H. K. Ibrahim,  
K. Abou-Hadeed,  
J. A. Robinson\* 11635–11639

Studien zur Aktivität des P450-Enzyms OxyB in der Biosynthese von Vancomycin: Einfluss der Chlor- und Hydroxy-Substituenten

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



# Angewandte Fest-Symposium

GDCh  
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

**Dienstag, den 12. März 2013**

Henry-Ford-Bau / FU Berlin\*

## Redner



Carolyn R.  
Bertozzi



François  
Diederich



Alois  
Fürstner



Roald Hoffmann  
(Nobelpreis 1981)



Susumu  
Kitagawa



Jean-Marie Lehn  
(Nobelpreis 1987)



E.W. „Bert“  
Meijer



Frank  
Schirrmacher  
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert  
Schlögl



George M.  
Whitesides



Ahmed Zewail  
(Nobelpreis 1999)

Weitere Informationen:



[angewandte.org/symposium](http://angewandte.org/symposium)

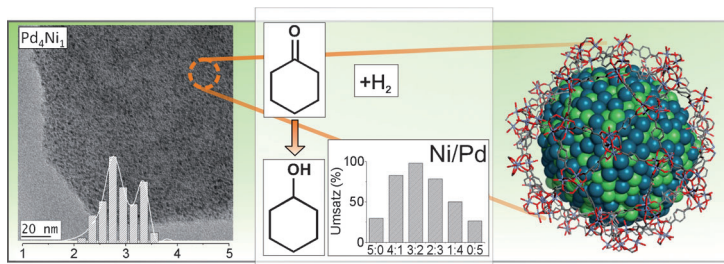
\* Die Chemiedozententagung 2013  
findet am 11. und 13. März 2013 an  
gleicher Stelle statt.



 **WILEY-VCH**

  
GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER





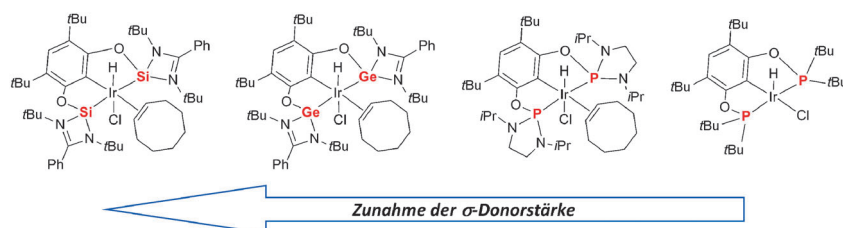
**Passgenaue Katalyse:** Kavitätenkonforme dimetallische Ni/Pd-Nanopartikel unterschiedlicher Zusammensetzung wurden im Metall-organischen Gerüst MIL-101 erzeugt. Experimentelle Befunde und MD-

Simulationen belegen das Vorliegen durchmischter dimetallischer Partikel, die ausgeprägte synergetische Effekte in der Flüssigphasenkatalyse zeigen.

## Dimetallkatalyse

J. Hermannsdörfer, M. Friedrich, N. Miyajima, R. Q. Albuquerque, S. Kümmel, R. Kempe\* — 11640–11644

Ni/Pd@MIL-101: Synergetische Katalyse mit kavitätenkonformen Ni/Pd-Nanopartikeln



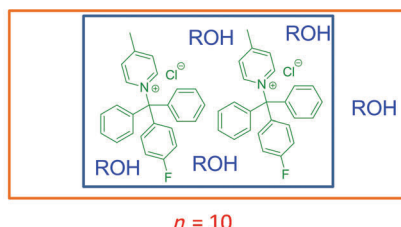
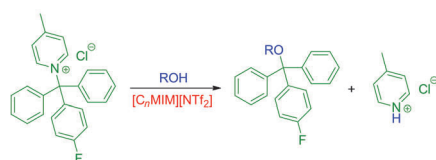
**Auf der Suche nach dem Limit:** Die einzigartige Koordinationschemie von ECHC-Liganden (E = Si, Ge) mit Übergangsmetallen der 9. Gruppe (Ir, Rh) sowie die Anwendung der Komplexe in der katalytischen C-H-Borylierung von Arenen

wurden untersucht. Ein Vergleich von Iridiumkomplexen zeigt, dass die divalenten Si- und Ge-Pinzettenliganden in ihren σ-Donoreigenschaften den isoelektronischen P<sup>III</sup>-Ligandsystemen überlegen sind.

## Pinzettenliganden

A. Brück, D. Gallego, W. Wang, E. Irran, M. Driess,\* J. F. Hartwig\* — 11645–11649

Forcieren der σ-Donorstärke in Iridium-Pinzettenkomplexen: Bis(silylen)- und Bis(germylen)-Liganden sind stärkere Donoren als Bis[phosphor(III)]-Liganden



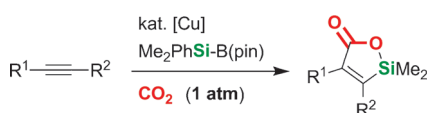
**In der Domäne gefangen:** Die Fähigkeit von polaren und unpolaren Domänen in ionischen Flüssigkeiten, Reaktionen durch Pseudoverkapselung von Reaktanten zu beeinflussen, wurde in nukleophilen Substitutionen mit einem kationischen Substrat und einer Reihe von Nu-

kleophilen untersucht. Eine signifikante Reaktionsbeschleunigung wurde beobachtet, die mit der Konzentration der polaren Reagentien innerhalb der polaren Domänen der ionischen Flüssigkeiten korreliert ([C<sub>n</sub>MIM] = 1-Alkyl-3-methylimidazolium).

## Ionische Flüssigkeiten

C. C. Weber, A. F. Masters, T. Maschmeyer\* — 11650–11654

Pseudoverkapselung – Nanodomänen für verstärkte Reaktivität in ionischen Flüssigkeiten



**Silactone:** Die kupferkatalysierte Reaktion interner Alkine mit (Dimethylphenylsilyl)pinakolboran als Siliciumquelle und mit CO<sub>2</sub> (1 atm) führt selektiv und mit guten Ausbeuten zu Silactonen. Diese können als Substrate für die Hiyama-Kreuzkupplung eingesetzt werden, wie an einem Beispiel gezeigt wird.

## Homogene Katalyse

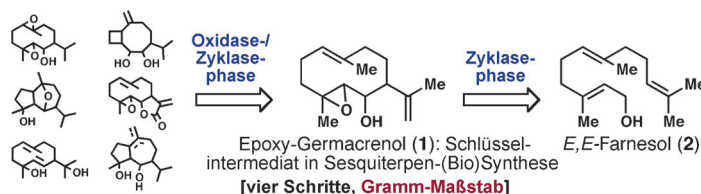
T. Fujihara, Y. Tani, K. Semba, J. Terao, Y. Tsuji\* — 11655–11658

Copper-Catalyzed Silacarboxylation of Internal Alkynes by Employing Carbon Dioxide and Silylboranes



## Sesquiterpene

K. Foo, I. Usui, D. C. G. Götz,  
E. W. Werner, D. Holte,  
P. S. Baran\* — 11659 – 11663



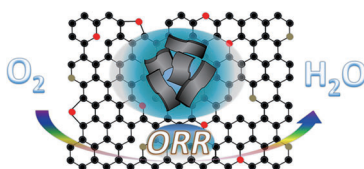
Scalable, Enantioselective Synthesis of  
Germacrenes and Related Sesquiterpenes  
Inspired by Terpene Cyclase Phase Logic

**Terpen-Zyklasenphase:** Eine skalierbare und enantioselective divergente Synthese von Germacran-artigen Sesquiterpenen wurde entwickelt. Die besonderen Merkmale dieser Arbeit sind: 1) der direkte Ringschluss eines Farnesolderivats zu

einem 10-gliedrigen Carbocyclus **1** und 2) anschließende präparative Manipulationen an **1**, um Zugang zu verschiedenen bicyclischen Gerüsten wie Guaianen, Cadinanen, Selineanen und Elemenen zu erlangen.

## Heterogene Katalyse

J. Liang, Y. Jiao, M. Jaroniec,  
S. Z. Qiao\* — 11664 – 11668



Sulfur and Nitrogen Dual-Doped  
Mesoporous Graphene Electrocatalyst for  
Oxygen Reduction with Synergistically  
Enhanced Performance

**Doppelt dotiert:** Mit N- und S-Atomen dotiertes, mesoporöses Graphen (N-S-G) wurde in einem Schritt hergestellt und als elektrochemischer Katalysator für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) untersucht. Dabei zeigte der Katalysator eine ähnlich hohe Effizienz wie kommerzielles Pt/C. Die herausragende Aktivität von N-S-G resultiert aus der großen Zahl und dem synergistischen Effekt der dotierenden Heteroatome.

**Rücktitelbild**

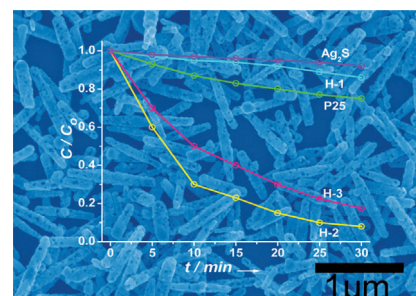
## Nanoröhren

W. L. Yang, L. Zhang, Y. Hu,\* Y. J. Zhong,  
H. B. Wu, X. W. Lou\* — 11669 – 11672

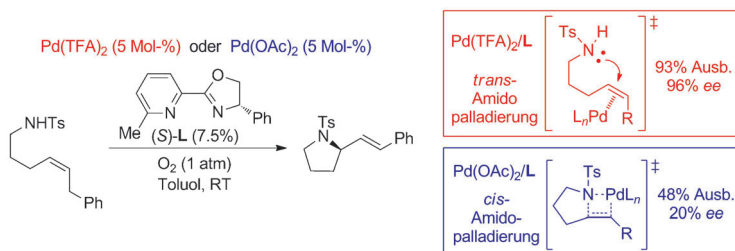


Microwave-Assisted Synthesis of Porous  
Ag<sub>2</sub>S–Ag Hybrid Nanotubes with High  
Visible-Light Photocatalytic Activity

**Alles andere als lichtschau:** Ag<sub>2</sub>S–Ag-Hybridnanoröhren wurden durch schnelle mikrowellenvermittelte Sulfidierung von Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Nanostäben synthetisiert. Das Ag<sub>2</sub>S/Ag-Verhältnis lässt sich über die Konzentration der Schwefelquelle leicht einstellen. Eine optimierte Ag<sub>2</sub>S–Ag-Hybridstruktur war beim Abbau von Methylorange (gelb im Diagramm) und bei der Reduktion von Cr<sup>VI</sup> in Wasser unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht hervorragend photokatalytisch aktiv.



**Innen-Rücktitelbild**



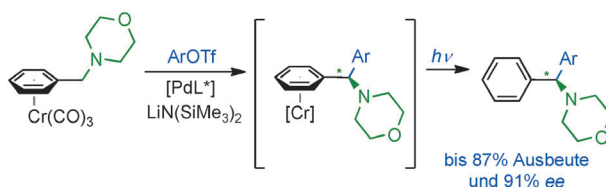
**Eine stereochemische Substratsonde** wurde genutzt, um die Faktoren zu bestimmen, die das stereochemische Ergebnis einer Nucleopalladierung im Kontext einer enantioselektiven Wacker-Reaktion beeinflussen. Die Enantioselektivität

korreliert direkt mit der Nucleopalladierungsroute, und sowohl die neutralen als auch die anionischen Liganden am Palladium sind befähigt, die Selektivität hin zu einer *cis*- oder *trans*-Nucleopalladierung zu lenken.

## Asymmetrische Katalyse

A. B. Weinstein,  
S. S. Stahl\* 11673–11677

Reconciling the Stereochemical Course of Nucleopalladation with the Development of Enantioselective Wacker-Type Cyclizations



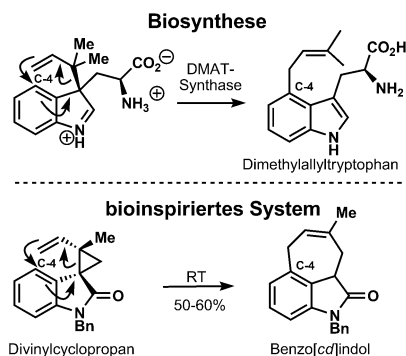
**Ligand im Heuhaufen:** Bei der Titelreaktion von lithiierten Benzylsubstraten mit tertiären Aminfunktionen in  $\alpha$ -Stellung wird die benzyliche  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ -Bindung durch  $\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}$ -Komplexierung aktiviert. Die anschließende Pd-katalysierte Kupplung

mit Aryltriflaten ( $\text{ArOTf}$ ) ergibt über eine neuartige dynamische kinetische Racematspaltung die enantiomerenangereicherten Diarylmethylamine. Der chirale Ligand wurde in Hochdurchsatzexperimenten unter 192 Liganden identifiziert.

## Synthesemethoden

G. I. McGrew, C. Stanciu, J. Zhang,  
P. J. Carroll, S. D. Dreher,\*  
P. J. Walsh\* 11678–11681

Asymmetric Cross-Coupling of Aryl Triflates to the Benzylic Position of Benzylamines

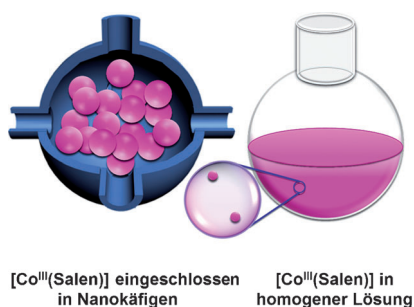


**Eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung** unter Katalyse durch die Dimethylallyltryptophan(DMAT)-Synthase wurde experimentell nachgewiesen (siehe Schema), und Beobachtungen an einem System nach biologischem Vorbild belegen, dass eine Cope-Umlagerung an C-4 von Indolen möglich ist. Der tricyclische Benzo[cd]indol-Kern der Welwitindolinone und von Dragmacidin E wurde mithilfe dieser Transformation aufgebaut.

## Biosynthesemechanismen

D. D. Schwarzer, P. J. Gritsch,  
T. Gaich\* 11682–11684

Mimicking Dimethylallyltryptophan Synthase: Experimental Evidence for a Biosynthetic Cope Rearrangement Process



Ein beengter „Arbeitsbereich“ hat seine Vorteile, und zwar im Fall eines nicht-aciden festen Katalysators, der durch Einschluss von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})]$  in ein mesopöres Kieselgel hergestellt wurde. Durch den kooperativen Effekt innerhalb der Nanokäfige erhöhte sich die katalytische Aktivität und Selektivität von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})]$  beträchtlich. Ethylenoxid konnte in bis zu 96% Ausbeute zu Ethylenglycol umgesetzt werden.

## Heterogene Katalyse

B. Li, S. Bai, X. Wang, M. Zhong, Q. Yang,\*  
C. Li\* 11685–11689

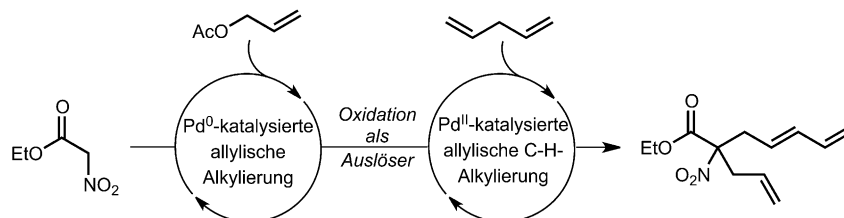
Hydration of Epoxides on  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})]$  Encapsulated in Silica-Based Nanoreactors

## Unterstützte Tandemkatalyse

B. M. Trost,\* D. A. Thaisrivongs,  
M. M. Hansmann — 11690–11694



Tandem Palladium(0) and Palladium(II)-  
Catalyzed Allylic Alkylation Through  
Complementary Redox Cycles



**Mal so, mal so:** Eine Tandemkatalyse bewirkt sequenzielle Pd<sup>0</sup>-katalysierte allylische Alkylierungen unter Abspaltung einer ionischen Abgangsgruppe und Pd<sup>II</sup>-katalysierte allylische Alkylierungen über C-H-Aktivierung. Eine Oxidation überführt die katalytische Spezies vom Pd<sup>0</sup>- in den

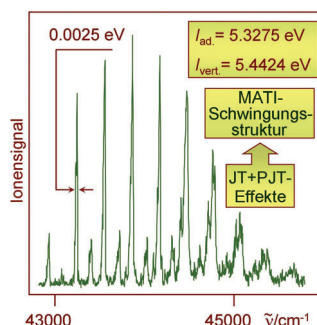
Pd<sup>II</sup>-Zustand, sodass beide Transformationen in einem Reaktionsgefäß mit demselben Präkatalysator ausgeführt werden können. So gelingt die selektive Einführung ansonsten nicht unterscheidbarer Allylgruppen.

## Sandwichkomplexe

S. Y. Ketkov,\* H. L. Selzle — 11695–11698



Threshold Ionization of Cobaltocene: The  
Metallocene Molecule Revealing Zero  
Kinetic Energy States



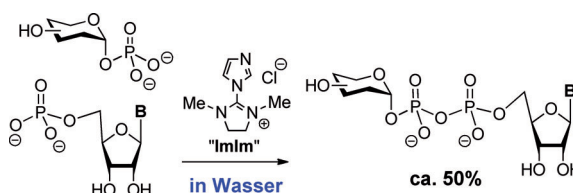
**Aus der Schwingungsstruktur** im hochaufgelösten Photoionisierungsspektrum (MATI) von strahlgeköhltem Cobaltocen (siehe Bild) konnten Werte für die adiabatische ( $I_{ad}$ ) und die vertikale Ionisationsenergie ( $I_{vert.}$ ) des Neutralmoleküls sowie für die Schwingungsfrequenzen des Kations in der Gasphase abgeleitet werden. Das Spektrum deutet auf sowohl Jahn-Teller(JT)- als auch Pseudo-Jahn-Teller(PJT)-Aktivität in [Cp<sub>2</sub>Co] hin.

## Synthesemethoden

H. Tanaka, Y. Yoshimura, M. R. Jørgensen,  
J. A. Cuesta-Seijo,  
O. Hindsgaul\* — 11699–11702



A Simple Synthesis of Sugar Nucleoside  
Diphosphates by Chemical Coupling in  
Water



**Leicht gemacht:** Das neue Reagens „ImIm“, das in situ in Wasser gebildet wird, aktiviert Nucleosid-5'-phosphate zu Imidazoliden, die anschließend mit Zucker-1-phosphaten gekuppelt werden können. Diese einfache Methode führt zu

einer Rohproduktmischung, die sich direkt als Donorquelle für Glycosyltransferase-vermittelte Oligosaccharidsynthesen eignet. Im Schema steht **B** für die Nucleobasen U, A oder G.

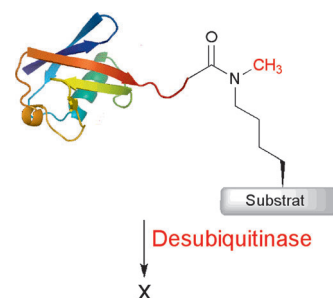
## Stabile Isopeptidbindung

M. Haj-Yahya, N. Eltareer, S. Ohayon,  
E. Shema, E. Kotler, M. Oren,  
A. Brik\* — 11703–11707

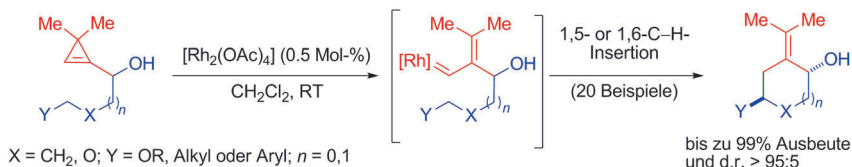


N-Methylation of Isopeptide Bond as  
a Strategy to Resist Deubiquitinases

**Hoher Widerstand:** Mithilfe einer effizienten Methode zum Aufbau N-methylierter Isopeptidbindungen wurden stabile ubiquitinierte Peptide und Proteine hergestellt, die widerstandsfähig gegen Desubiquitinasen sind (DUBs; siehe Schema). So konnte das Verhalten mehrerer stabiler Ubiquitinkonjugate mit verschiedenen DUBs in vitro und in zellulärer Umgebung studiert werden.







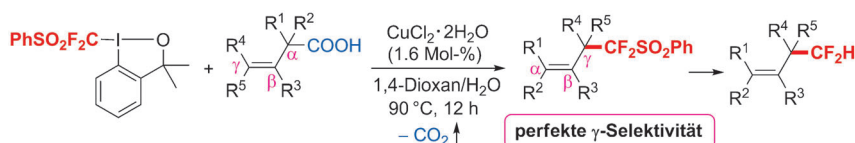
**5- und 6-Ringe:** Donor-Alkenyl-Rhodium-carbenoide, die aus 3,3-Dimethylcyclopropenylcarbinolen hergestellt werden, sind hochreaktiv in intramolekularen C-H-Insertionen. Die Reaktionen verlaufen unter bemerkenswert milden Bedingungen,

tolerieren eine freie Hydroxygruppe und liefern einen effizienten und stereoselektiven Weg zu verschiedenen funktionalisierten Carbocyclen und Sauerstoff-Heterocyclen.

## Homogene Katalyse

A. Archambeau, F. Miede, C. Meyer,\*  
J. Cossy\* 11708–11712

Highly Efficient Stereoselective Catalytic C(sp<sup>3</sup>)-H Insertions with Donor Rhodium Carbenoids Generated from Cyclopropenes



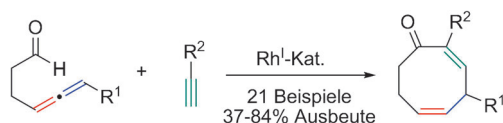
**Nicht eins, sondern zwei!** Eine neue Strategie für den regiospezifischen Aufbau von Verbindungen mit allylischer CF<sub>2</sub>H-Gruppe wurde entwickelt. Die decarboxylierende (Phenylsulfonyl)-

difluormethylierung von  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Carbonsäuren wird durch eine Lewis-Säure (CuCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O) katalysiert, und das erhaltene Produkt lässt sich leicht desulfonylieren.

## Synthesemethoden

Z. He, M. Hu, T. Luo, L. Li,  
J. Hu\* 11713–11715

Copper-Catalyzed Difluoromethylation of  $\beta,\gamma$ -Unsaturated Carboxylic Acids: An Efficient Allylic Difluoromethylation



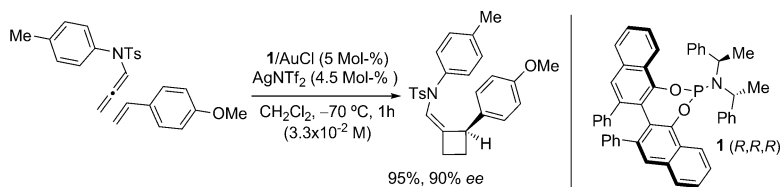
**Aufrunden bitte:** Eine Rh<sup>I</sup>-katalysierte intermolekulare Cycloaddition von 4-Allenalen mit Alkinen ergibt verschiedene achtgliedrige Monocyclen in guten Aus-

beuten (siehe Schema). Weil die Chiralität des Ausgangs-Alkens übertragen wird, sind auf diesem Weg optisch aktive Produkte erhältlich.

## Cycloadditionen

Y. Oonishi,\* A. Hosotani,  
Y. Sato\* 11716–11719

Construction of Monocyclic Eight-Membered Rings: Intermolecular Rhodium(I)-Catalyzed [6+2] Cycloaddition of 4-Allenals with Alkynes



**Ein Hauch von Gold:** N-Alleynylsulfonamide reagieren bei -70 °C mit Styrol-derivaten in hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten zu chiralen Cyclobutanen.

Phosphoramidit-Liganden wie **1** vermitteln diese asymmetrische Gold(I)-katalysierte [2+2]-Cycloaddition. Tf = Trifluormethansulfonyl.

## Asymmetrische Katalyse

S. Suárez-Pantiga, C. Hernández-Díaz,  
E. Rubio, J. M. González\* 11720–11723

Intermolecular [2+2] Reaction of N-Alleynylsulfonamides with Vinylarenes: Enantioselective Gold(I)-Catalyzed Synthesis of Cyclobutane Derivatives

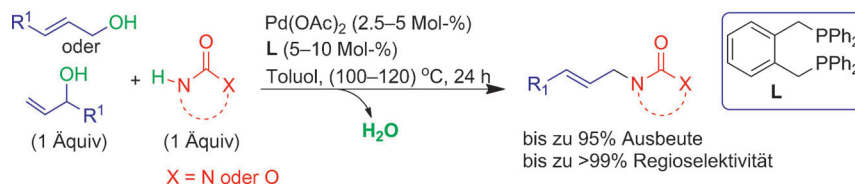


## Homogene Katalyse

D. Banerjee, R. V. Jagadeesh, K. Junge,  
H. Junge, M. Beller\* — 11724–11728



Efficient and Convenient Palladium-Catalyzed Amination of Allylic Alcohols with N-Heterocycles



**Atomökonomisch:** Ein kommerziell erhältliches Palladiumkatalysatorsystem wird für eine umweltschonende Alkylierung elektronenarmer N-Heterocyclen unter Verwendung allylischer Alkohole

genutzt (siehe Schema). Das System kann auch für die N-Alkylierung von biologisch relevanten Uridin- und Thymidinderivaten eingesetzt werden.

## Synthesemethoden

T. Piou, L. Neuville,\*  
J. Zhu\* — 11729–11733



Activation of a C(sp<sup>3</sup>)-H Bond by a Transient  $\alpha$ -Alkylpalladium(II) Complex: Synthesis of Spirooxindoles Through a Palladium-Catalyzed Domino Carbopalladation/C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) Bond-Forming Process



**Mit Heck schnell ans Ziel:** Die palladiumkatalysierte Aktivierung einer C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindung durch einen in situ gebildeten  $\alpha$ -Alkyl-Palladium(II)-Komplex

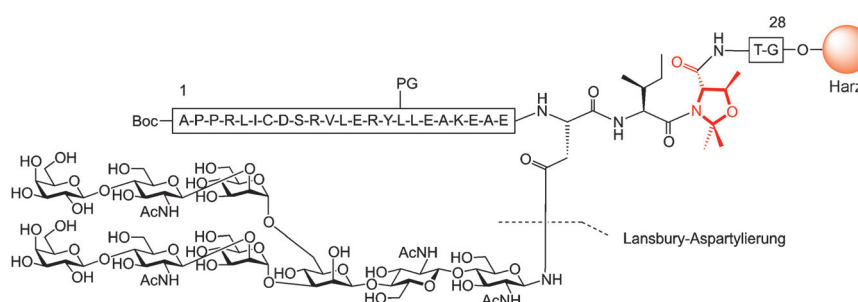
ermöglicht einen neuartigen Dominoprozess aus Carbopalladierung und C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)-Verknüpfung, der rasch zu biologisch relevanten Spirooxindolen führt.

## Peptidsynthese

V. Ullmann, M. Rädisch, I. Boos, J. Freund,  
C. Pöhner, S. Schwarzingen,  
C. Unverzagt\* — 11734–11738

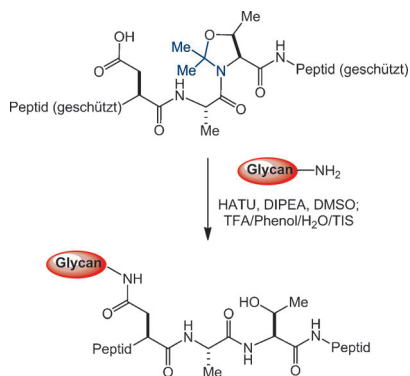


Convergent Solid-Phase Synthesis of N-Glycopeptides Facilitated by Pseudoprolines at Consensus-Sequence Ser/Thr Residues



**Ferngesteuert:** Für Asp-X-Ser/Thr-Peptide, die ein Pseudoprolin enthalten (rot, siehe Schema), ist die Bildung von Aspartimiden bei der Peptidverlängerung und bei konvergenten Zuckerkupplungen stark

vermindert. Mit diesem Ansatz gelingt es, komplexe Peptide und N-Glycane effizient an der Festphase zu verknüpfen, sodass Glycopeptide und -proteine leichter zugänglich werden.

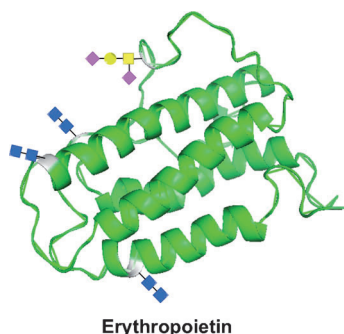


**Pro-aktiv:** Ein Aspartylierungs-Entschützungs-Eintopfverfahren vereint lange Peptidfragmente, die proximale Pseudoprolinfunktionen tragen, mit komplexen Glycandomänen. Nach der Aspartylierung führt eine säurevermittelte vollständige Entschützung zum gewünschten Glycopeptid. Die temporär angebrachte Pseudoprolinfunktion unterdrückt die Bildung von Aspartimid-Nebenprodukten bei Festphasen-Peptidsynthese und Aspartylierung.

### Glycoprotein-Synthese

P. Wang, B. Aussedat, Y. Vohra, S. J. Danishefsky\* — 11739–11743

An Advance in the Chemical Synthesis of Homogeneous N-Linked Glycopolypeptides by Convergent Aspartylation



**Wie in freier Wildbahn:** Die erste Totalsynthese des Wildtyp-Glycoproteins Erythropoietin (siehe Bild) konnte abgeschlossen werden. Für das synthetisch gefaltete Protein wurde Erythropoietin-Aktivität nachgewiesen.

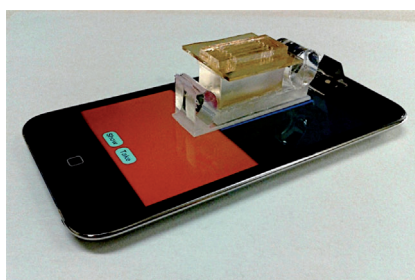
### Totalsynthesen

P. Wang, S. Dong, J. A. Brailsford, K. Iyer, S. D. Townsend, Q. Zhang, R. C. Hendrickson, J. Shieh, M. A. S. Moore, S. J. Danishefsky\* — 11744–11752

At Last: Erythropoietin as a Single Glycoform



Titelbild

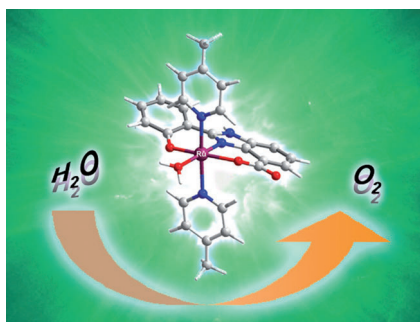


**Als Chemosensoren** können Mobiltelefone dienen, die durch Aufsetzen eines wegwerfbaren optischen Kopplers und eine Software zur Konfigurierung von Beleuchtung und Aufnahme für winkelaufgelöste Oberflächenplasmonresonanz-Messungen (SPR) umgerüstet wurden. Der Koppler funktioniert mit verschiedenen Mobiltelefonen und kann für klassische Affinitätsassays mit kommerziellen Chips und selbstgemachte Tests verwendet werden.

### Sensoren

P. Preechaburana,\* M. C. Gonzalez, A. Suska, D. Filippini\* — 11753–11756

Surface Plasmon Resonance Chemical Sensing on Cell Phones



**Gezielte Verstärkung:** Durch Verwendung eines Imidazol-Motivs gelang es, einen kombinierten Redox- und Protonentransfervermittler in einzentrige Ruthenium-Wasseroxidationskatalysatoren einzuführen. In Gegenwart des gezeigten Komplexes wurden mit dem milden Oxidationsmittel  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin) hohe Wechselzahlen und Turn-over-Frequenzen erzielt.

### Katalytische Oxidation

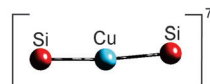
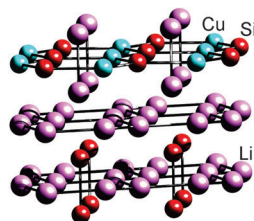
M. D. Kärkäs, T. Åkermark, E. V. Johnston, S. R. Karim, T. M. Laine, B.-L. Lee, T. Åkermark, T. Privalov, B. Åkermark\* — 11757–11761

Water Oxidation by Single-Site Ruthenium Complexes: Using Ligands as Redox and Proton Transfer Mediators



**Lithiumreiche Verbindungen**

A. Slabon, S. Budnyk, E. Cuervo-Reyes,  
M. Wörle, C. Mensing,  
R. Nesper\* ————— **11762 – 11764**



Copper Silicides with the Highest Lithium Content:  $\text{Li}_7\text{CuSi}_2$  Containing the 16-Electron Group  $[\text{CuSi}_2]^{7-}$  and  $\text{Li}_{7.3}\text{CuSi}_3$  with Heterographene Nets  ${}^\infty[\text{CuSi}]^{3.3-}$

**Jede Menge Lithium:** Die Silicide  $\text{Li}_7\text{CuSi}_2$ , mit dem linearen Zintl-Anion  $[\text{Si-Cu-Si}]^{7-}$  (siehe Bild), und  $\text{Li}_{7.3}\text{CuSi}_3$  sind die Verbindungen mit dem höchsten

Lithiumgehalt in diesem ternären System. Die Kristallstrukturen und Bindungsverhältnisse beider Verbindungen werden besprochen.

DOI: 10.1002/ange.201208181

## Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

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

Es kommt kaum einmal vor, dass Themen, die vor hundert Jahren in der *Angewandten Chemie* behandelt wurden, noch heute Gegenstand aktueller Forschungen sind. So sind viele der technisch-industriellen Prozesse und Analyseverfahren, die damals zahlreich beschrieben wurden, inzwischen Geschichte. Die wissenschaftlichen Fragen sind weitgehend geklärt – und bilden nicht selten die Grundlagen unseres heutigen Wissens – oder längst in Vergessenheit geraten. Für den Aufsatz von C. Kippenberger „Über die Erzeugnisse der keramischen Industrie“ sieht das alles anders aus, denn die Bildungsmechanismen von Silicatstrukturen sind noch heute ein hochaktuelles Gebiet. So wurde in einer erst vor kurzem erschienenen Zeitschrift (**2012**, 124, 10038) mit modernster  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie

untersucht, wie die Silicatpolymerisation in wässriger Lösung abläuft: nämlich einfach durch stufenweise Kondensation von Monosilicat-Tetraedern.

*Lesen Sie mehr in Heft 45/1912*

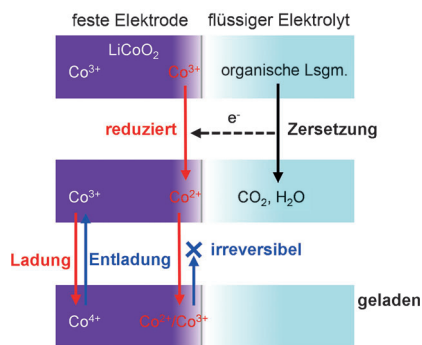


Heft 46/2012 enthält einen Aufsatz von A. Binz, der darin versucht, den „Ursprung der chemischen Großindustrie“ auszumachen. Ein einzelnes, außerordentliches Ereignis soll es gewesen sein, nämlich die Masseneinfuhr amerikanischer Baumwolle nach Europa, die 1791 einsetzte. Seine These: Allein die Transformation der Chemie zu einer Wissenschaft – unter der Führung von Priestley, Scheele, Lavoisier usw. – ge-

nügte nicht, um gleichzeitig auch den Beginn der chemischen Industrie einzuleiten. Vielmehr brauchte es einen zusätzlichen, starken wirtschaftlichen Impetus – eben das Aufblühen der Textilindustrie und die damit einhergehende industrielle Forschung. Als das eigentliche Geburtsjahr der modernen chemischen Industrie wird schließlich das Jahr 1840 genannt, „weil in ihm Liebig's 'Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie' erschien, und damit zum erstenmal ein Wissenschaftler bewußt ... in die chemische Industrie eingriff“.

*Lesen Sie mehr in Heft 46/1912*





**Oberflächenanalyse:** Mittels In-situ-Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Absorptionsspektroskopie wurde gefunden, dass Cobalt an der Oberfläche einer LiCoO<sub>2</sub>-Elektrode vom flüssigen Elektrolyten reduziert wird. Ein irreversibles Verhalten wurde an der LiCoO<sub>2</sub>-Oberfläche während des ersten Lade-/Entladezyklus beobachtet, wohingegen das Bulk-Material ein reversibles Verhalten zeigte. Die Cobalt-Reduktion ist Auslöser für den Abbau der Elektrode.

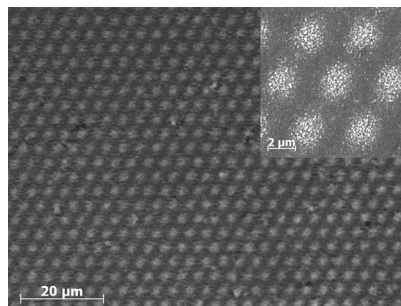
## Lithiumbatterien

D. Takamatsu,\* Y. Koyama, Y. Orikasa, S. Mori, T. Nakatsutsumi, T. Hirano, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi \_\_\_\_\_ 11765–11769

First In Situ Observation of the LiCoO<sub>2</sub> Electrode/Electrolyte Interface by Total-Reflection X-ray Absorption Spectroscopy



**Das Beste aus beiden Welten:** Die elektrochemische Röntgenphotolithographie vereint die Vorteile der Röntgenphotolithographie mit der Vielseitigkeit elektrochemischer Verfahren. Das Prinzip dieser Methode wurde am Beispiel der elektrochemischen Abscheidung von Nickel demonstriert, wobei unter kohärenter Röntgenbestrahlung durch eine Maske mit 4 µm Lochabstand ein regelmäßiges Nickelmuster erhalten wurde (siehe Bild).



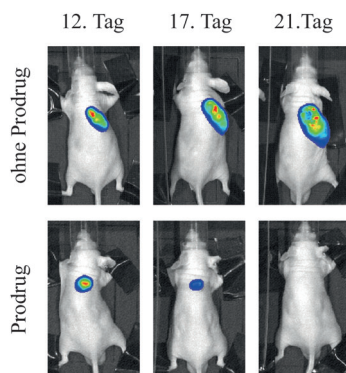
## Elektrochemische Lithographie

A. A. Eliseev,\* N. A. Sapoletova, I. Snigireva, A. Snigirev, K. S. Napolskii \_\_\_\_\_ 11770–11773

Electrochemical X-ray Photolithography



**Selektiv aktiviert** werden Galactosid-Prodrugs durch lysosomale β-Galactosidase im Inneren von Krebszellen, die einen spezifischen tumorassoziierten Rezeptor exprimieren. Dieser effiziente enzymatische Prozess führt zu einer starken zytotoxischen Wirkung, weil das Antimitotikum MMAE freigesetzt wird, und ermöglicht die Zerstörung von Tumorzellen mit dem Rezeptor sowie von benachbarten Tumorzellen ohne Rezeptor.



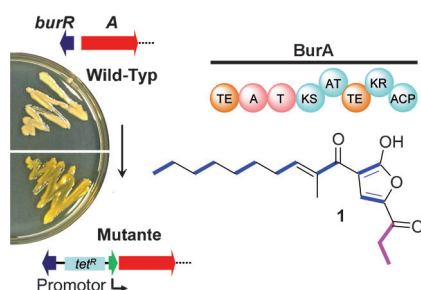
## Tumorbekämpfung

T. Legigan, J. Clarhaut, I. Tranoy-Opalinski, A. Monvoisin, B. Renoux, M. Thomas, A. Le Pape, S. Lerondel, S. Papot\* \_\_\_\_\_ 11774–11778

The First Generation of β-Galactosidase-Responsive Prodrugs Designed for the Selective Treatment of Solid Tumors in Prodrug Monotherapy



## Innentitelbild



**Geheimnis gelüftet:** Der Promotor-austausch in einem kryptischen Biosynthese-Gencluster, das in bestimmten pathogenen *Burkholderia*-Arten konserviert ist, führte zu einem instabilen, strukturell beispiellosen Polyketid (**1**). Markierungs- und Geninaktivierungs-Experimente sowie Bioinformatik-Analysen liefern erste Erkenntnisse zu einem faszinierenden Polyketid-Syntheseweg.

## Naturstoffe

J. Franke, K. Ishida, C. Hertweck\* \_\_\_\_\_ 11779–11783

Genomics-Driven Discovery of Burkholderic Acid, a Noncanonical, Cryptic Polyketide from Human Pathogenic *Burkholderia* Species

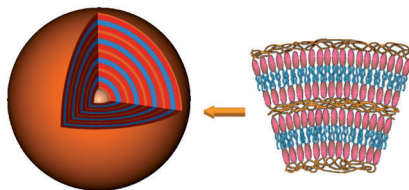


## Polymersome

L. Li, M. Rosenthal, H. Zhang,  
J. J. Hernandez, M. Drechsler, H. Phan,  
S. Rütten, X. Zhu,\* D. A. Ivanov,\*  
M. Möller ————— 11784–11787



Light-Switchable Vesicles from Liquid-Crystalline Homopolymer–Surfactant Complexes



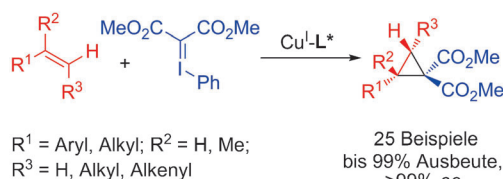
**Polymerzwiebeln:** Eine Herstellung von Vesikeln wird vorgestellt, die auf nicht-stöchiometrischer Komplexbildung einer Polybase mit einem amphiphilen, sulfonsäuregruppentragenden Liganden beruht (siehe Bild). Anders als bei konventionellen Polymersomen sind die Polymerketten größtenteils parallel zu den Vesikelwänden. UV-Bestrahlung induziert eine *trans-cis*-Isomerisierung des azogruppentragenden Liganden, was die Vesikel kollabieren lässt.

## Asymmetrische Katalyse

C. Deng, L.-J. Wang, J. Zhu,  
Y. Tang\* ————— 11788–11791

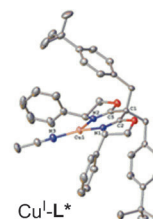


A Chiral Cagelike Copper(I) Catalyst for the Highly Enantioselective Synthesis of 1,1-Cyclopropane Diesters



**Dreiringbildung:** Die katalytische enantioselective Cyclopropanierung mehrfach substituierter Olefine mit Phenyliodonium-Malonat-Ylid gelingt in Gegenwart eines chiralen Bisoxazolin-Kupfer(I)-Komplexes (siehe Schema). Ein breites Spek-

trum an Substraten ergibt die optisch aktiven 1,1-Cyclopropandiester in hohen Ausbeuten und mit bis zu > 99% *ee*. Eine Begründung für die beobachtete Enantioselectivität wird vorgeschlagen.



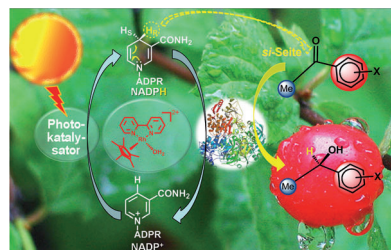
## Synthesemethoden

S. Choudhury, J.-O. Baeg,\* N.-J. Park,  
R. K. Yadav ————— 11792–11796



A Photocatalyst/Enzyme Couple That Uses Solar Energy in the Asymmetric Reduction of Acetophenones

**Sonnenanbeter:** Ein gekoppeltes Photokatalysator-Enzym-System als neuartiges künstliches Photosynthesesystem sammelt Solarenergie nach dem Vorbild von Grünplanzen über eine Kombination aus Photo- und Biokatalyse und induziert Asymmetrie in einem achiralen Substrat (siehe Bild; ADPR = Adenosindiphosphat-ribose, NADP = Nicotinamadenindinucleotidphosphat).

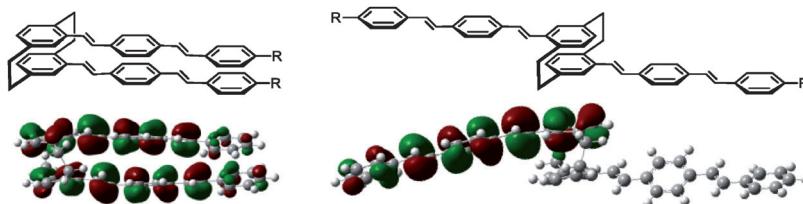


## Elektronische Struktur

S. Mukhopadhyay, S. P. Jagtap,  
V. Coropceanu, J.-L. Brédas,  
D. M. Collard\* ————— 11797–11800

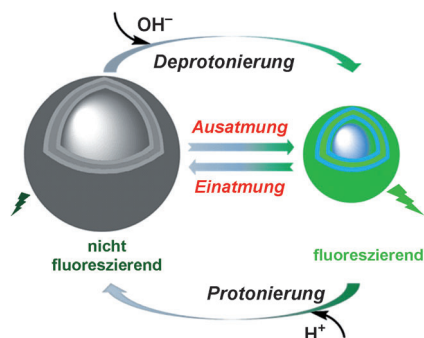


$\pi$ -Stacked Oligo(phenylene vinylene)s Based on Pseudo-Geminal Substituted [2.2]Paracyclophanes: Impact of Interchain Geometry and Interactions on the Electronic Properties



**Gut kombiniert:** Verschiedene Phenylen-vinyl-Oligomere, deren konjugierte Segmente wohldefiniert entlang des gesamten Moleküls gestapelt sind, wurden experimentell und theoretisch

untersucht (siehe Bild). Über den Einfluss der zwischen den Ketten herrschenden Wechselwirkungen auf die Photophysik der  $\pi$ -gestapelten Oligomere wird berichtet.



**Ausatmen, einatmen:** Die Selbstorganisation eines amphiphilen Blockcopolymers führt zu Polymervesikeln, die eine reversible pH-induzierte Strukturatmung zeigen, einhergehend mit einer schaltbaren Fluoreszenz (siehe Bild). Mechanistische Studien belegen, dass die Quallen-artige Atmung und das Licht-emissionsverhalten auf protonierungs- und deprotonierungsinduzierte Konformationsänderungen der Azobenzolchromophore zurückzuführen sind.

### Vesikel

R. Dong, B. Zhu, Y. Zhou,\* D. Yan, X. Zhu\* 11801 – 11805

„Breathing“ Vesicles with Jellyfish-like On–Off Switchable Fluorescence Behavior



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).

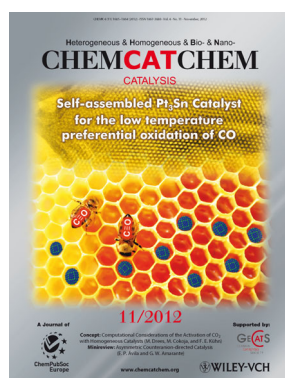


Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).

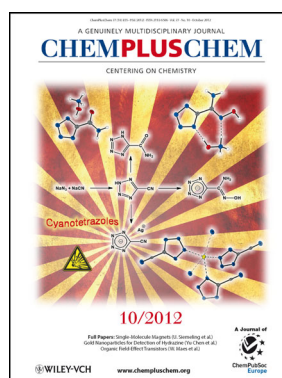
### Weitere Informationen zu:



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



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



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



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