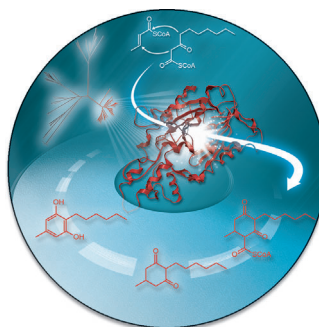




... in einer Siliciumdioxidkugel lässt sich die kodierte Information für die Speicherung und Weitergabe schützen – ganz ähnlich wie eine Flasche eine darin befindliche Botschaft vor der rauen See schützt. Wie R. N. Grass et al. in der *Zuschrift* auf S. 4364 ff. berichten, genügt eine Siliciumdioxidschicht von nur 10 nm, um die DNA vor hohen Temperaturen und aggressiven radikalischen Bedingungen zu schützen. Das Glas kann durch Reaktion mit HF „zerbrochen“ werden, wodurch die Information wieder für die biochemische Analyse zugänglich wird.

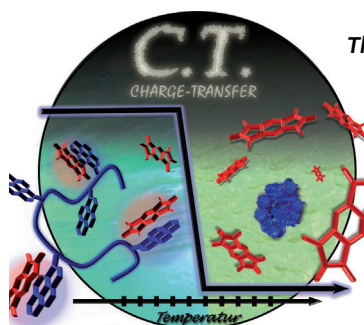
Biosynthese

H. B. Bode et al. identifizierten eine neue Klasse von Ketosynthasen (DarB), die an der Biosynthese von 1,3-Cyclohexandionen und Dialkylresorcinolen beteiligt ist, wie in der *Zuschrift* auf S. 4202 ff. beschrieben wird. Bild: Tim Schöner.



Thermoresponsive Polymere

In der *Zuschrift* auf S. 4268 ff. schildern K. Sada et al. eine Methode zur Steuerung des Verhaltens eines Polymers bei der unteren kritischen Lösungstemperatur. Der Schlüssel ist die Manipulation der Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und einem Effektor.



Homogene Katalyse

In ihrer *Zuschrift* auf Seite 4283 ff. zeigen B. Åkermark et al. einen bisher unentdeckten Desaktivierungsmechanismus für Ruthenium-basierte Wasseroxidationskatalysatoren.



So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: chem-reprints@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-327

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: rights-and-licences@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536
(innerhalb Deutschlands)
+44(0) 1865476721
(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-550

Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinentaleuropa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter www.gdch.de oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im
App Store

Stöbern und lesen Sie in der Angewandten mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad

- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der Angewandten

4152 – 4155

Autoren-Profil



„Mein Lieblingsspruch ist ‚mach’s einfach‘
Mit achtzehn wollte ich Detektiv werden. ...“
Dies und mehr von und über Jaephil Cho finden Sie auf
Seite 4158.

Jaephil Cho _____ 4158

Nachrichten

Preise 2013 der American Chemical Society

4159



N. S. Goroff



I. Ojima



E. M. Carreira



P. C. Ford



S. Granick



S. I. Stupp



W. E. Moerner



S. M. Kauzlarich



D. L. Boger



A. T. Bell



P. J. Stang

Bücher

Asymmetric Organocatalysis

Benjamin List, Keiji Maruoka

rezensiert von P. I. Dalko _____ 4161

Essays

Medizinische Chemie

S. Laufer,* U. Holzgrabe,
D. Steinhilber _____ 4164–4168

Arzneistoffentwicklung, ein moderner
Zehnkampf

Der zunehmende Kostendruck sowie die ständig beklagte Innovationslücke bei neuen Arzneistoffentwicklungen lassen Diskussionen über einen möglichen Bei-

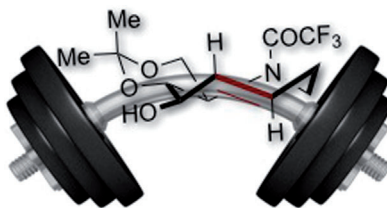
trag der akademischen Landschaft, hier speziell der Pharmazie, aufkommen. In den USA gibt es bereits erfolgreiche Beispiele.

Kurzaufsätze

Totalsynthese

M. R. Wilson, R. E. Taylor* – 4170–4180

Gespannte Moleküle in der
Naturstoffsynthese



Die hohe Reaktivität gespannter Alkene bietet einen Ansatz für die milde und atomökonomische Durchführung komplexer Transformationen. Neue Entwicklungen in der Synthese und Handhabung verzerrter Alkene führten zur Verwendung dieser hochreaktiven Moleküle als Schlüsselintermediate in der Naturstoffsynthese. Die Fähigkeit gespannter Alkene, ansonsten ungünstige Reaktionen voranzutreiben, wird anhand einer Vielzahl dieser Beispiele demonstriert.

Aufsätze

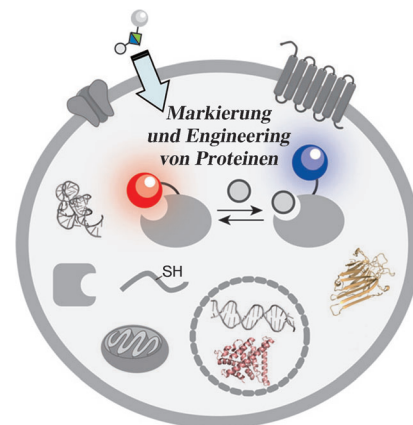
Organische Proteinmodifikationen

Y. Takaoka, A. Ojida,
I. Hamachi* _____ 4182–4200

Organische Proteinchemie und ihre
Anwendung für Markierungen und
Engineering in Lebendzellsystemen

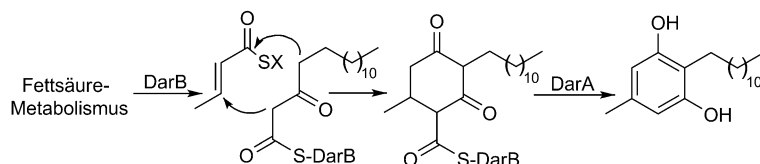
Botschaften aus der Zelle schmuggeln:

Die chemische Modifizierung von Proteinen mit synthetischen Sonden lässt sich dazu nutzen, Proteinfunktionen in lebenden Zellen aufzuklären und zu beeinflussen. Die Entwicklung chemischer Reaktionen, die in lebenden Systemen ausgeführt werden können, ist eine lohnende Aufgabe für die organische Chemie, zumal sich die Markierung und Steuerung endogener Proteine in deren natürlicher Umgebung gegenwärtig noch im Anfangsstadium befindet.



Zuschriften

Biosynthese



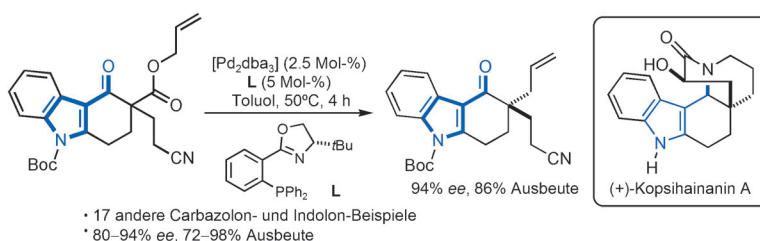
Klein aber Oho! Eine neue Klasse von Ketosynthasen (DarB), die an der Biosynthese von 1,3-Cyclohexandionen und Dialkylresorcinolen beteiligt ist, wurde identifiziert und im Detail untersucht. Da diese Enzyme in 89 verschiedenen Bakte-

rienarten gefunden wurden, zu denen auch viele pathogene Bakterien gehören, scheinen die davon gebildeten kleinen Moleküle weiter verbreitet zu sein, als bisher angenommen.

S. W. Fuchs, K. A. J. Bozhüyök, D. Kresovic, F. Grundmann, V. Dill, A. O. Brachmann, N. R. Waterfield, H. B. Bode* **4202 – 4206**

Formation of 1,3-Cyclohexanediones and Resorcinols Catalyzed by a Widely Occurring Ketosynthase

Frontispiz



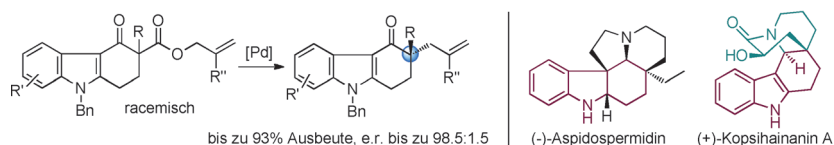
Wertsteigerung: Eine vierstufige Synthese enantiomerenangereicherter Carbazolon- und Indolon-Derivate wird durch eine enantioselective Pd-katalysierte decarboxylierende Allylierung ermöglicht. Die Bandbreite dieser Reaktion ist hoch, und

die Produkte sind für die Naturstoffsynthese geeignet, was am Beispiel einer formalen Synthese von (+)-Kopsihainanin (siehe Schema) gezeigt wird. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, dba = *trans,trans*-Dibenzylidenacetone.

Stereoselektive Katalyse

C. J. Gartshore, D. W. Lupton* **4207 – 4210**

Enantioselective Palladium-Catalyzed Decarboxylative Allylation of Carbazolones and Indolones: Formal Synthesis of (+)-Kopsihainanin A



Funktionalisierte chirale Carbazolone mit α -quartären Kohlenstoffzentren werden durch Ligand-kontrollierte Pd-katalysierte enantioselective decarboxylierende allylische Alkylierung von Carbazolonen her-

gestellt (siehe Schema). Diese katalytische asymmetrische Reaktion wurde als Schlüsselschritt in der Totalsynthese von Aspidospermidin und (+)-Kopsihainanin A genutzt.

Alkaloidsynthese

Z. Li, S. Zhang, S. Wu, X. Shen, L. Zou, F. Wang, X. Li, F. Peng, H. Zhang, Z. Shao* **4211 – 4215**

Enantioselective Palladium-Catalyzed Decarboxylative Allylation of Carbazolones: Total Synthesis of (–)-Aspidospermidine and (+)-Kopsihainanin A

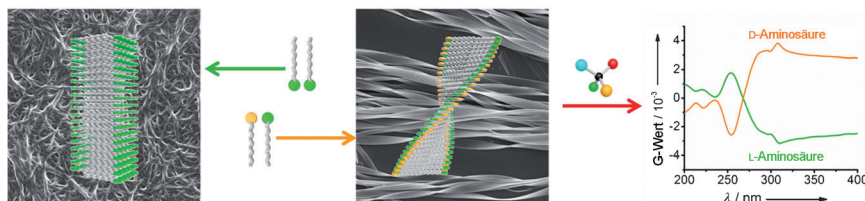
Ein kleines Kraftpaket



www.angewandte.de

Angewandte
125 **Chemie**
JAHRE Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

GDCh



Verdrehte Bänder wurden durch Selbstorganisation racemischer Alaninderivate gebildet (mittleres Bild), während einzelne Enantiomere nur zu flachen Nanostrukturen führten (links). Die Verdrehung spricht auf geringe Enantiomerenüber-

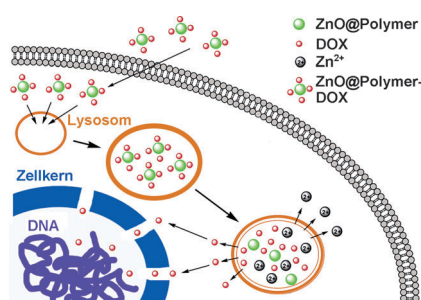
schüsse an und zeigt eine bemerkenswerte makroskopische Chiralität. Der Effekt kann genutzt werden, um Aminosäurederivate zu differenzieren (rechts) und ermöglichte sogar die Bestimmung der ee -Werte eines gemischten Systems.

Supramolekulare Chiralität

H. Cao, X. F. Zhu,
M. H. Liu* 4216 – 4220

Self-Assembly of Racemic Alanine Derivatives: Unexpected Chiral Twist and Enhanced Capacity for the Discrimination of Chiral Species

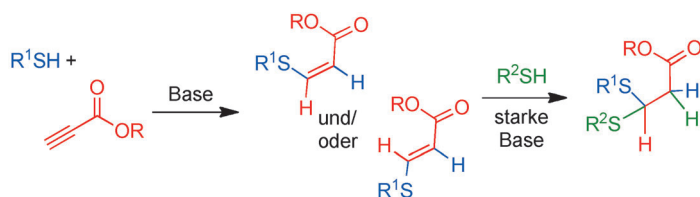
Lumineszierende ZnO@Polymer-Kern/Schale-Nanopartikel wurden aufgebaut und für die Behandlung menschlicher Gehirntumor-Zellen mit Doxorubicin (DOX) beladen. Konfokale Laserscanmikroskopie zeigte, dass die ZnO@Polymer-DOX-Nanokomposite an Lysosomen zerfallen und dabei DOX-Moleküle freisetzen, die anschließend in den Zellkern eindringen und die Zellen töten (siehe Bild).



Wirkstofftransport

Z.-Y. Zhang, Y.-D. Xu, Y.-Y. Ma, L.-L. Qiu,
Y. Wang, J.-L. Kong,*
H.-M. Xiong* 4221 – 4225

Biodegradable ZnO@polymer Core-Shell Nanocarriers: pH-Triggered Release of Doxorubicin In Vitro



Feiner Geschmack: Die Regioselectivität der nucleophilen Addition von Thiolen an elektronenarme Alkine wird durch die Wahl des Lösungsmittels (also der Polarität der Reaktionsmischung) und Katalysators kontrolliert. Sowohl Thioalkene als

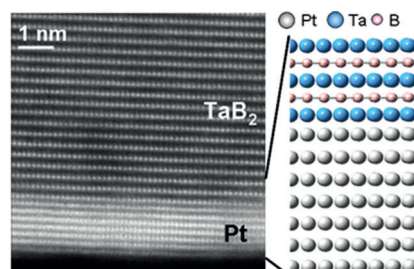
auch Dithiane können so in einer schnellen Reaktion ohne Nebenprodukte hergestellt werden (siehe Schema). Die Nützlichkeit der Reaktion wird durch die Modifikation von Polymer-Endgruppen veranschaulicht.

Klick-Chemie

V. X. Truong, A. P. Dove* 4226 – 4230

Organocatalytic, Regioselective Nucleophilic „Click“ Addition of Thiols to Propionic Acid Esters for Polymer-Polymer Coupling

Großartiger Film mit Spezialeffekten: Ein 1.5 nm dicker epitaxialer Pt-Film auf einem TaB₂(0001)-Substrat (siehe HAADF-STEM-Bild) wurde als Elektrokatalysator in der Sauerstoffreduktion getestet. Seine spezifische Aktivität war doppelt so hoch wie die von polykristallinem Pt oder Pt(111). Analysen und DFT-Rechnungen zeigten, dass die Pt-Schicht mit Ta legiert, dessen elektronischer Effekt auf Pt zur verstärkten Aktivität führt.



Dünnschichtelektroden

E. Toyoda,* R. Jinnouchi, T. Ohsuna,
T. Hatanaka, T. Aizawa, S. Otani, Y. Kido,
Y. Morimoto 4231 – 4234

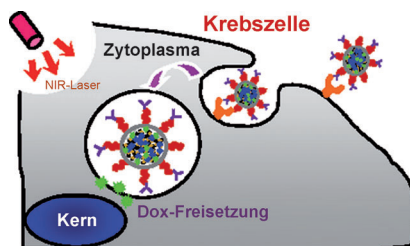
Catalytic Activity of Pt/TaB₂(0001) for the Oxygen Reduction Reaction

Krebs-Nanotechnologie

J.-O. You, P. Guo,
D. T. Auguste* — 4235 – 4240



A Drug-Delivery Vehicle Combining the Targeting and Thermal Ablation of HER2+ Breast-Cancer Cells with Triggered Drug Release



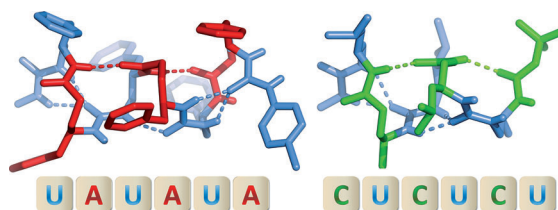
Wirkstofftransportvehikel, die Goldnanopartikel und Doxorubicin (Dox) innerhalb einer pH-responsiven Matrix enthalten, wurden synthetisiert. Die Oberfläche wurde mit Herceptin-Poly(ethylenglycol)-Konjugaten ausgestattet, um spezifisch an Krebszellen zu binden (siehe Bild; NIR = nahes Infrarot). Die Vehikel zeigten gesteigerte Zytotoxizität nach Auslösen der Wirkstoff-Freisetzung (bei pH 5–6) und thermische Ablation (ein photothermischer Effekt).

Peptidmimetika

N. Pendem, Y. R. Nelli, C. Douat,
L. Fischer, M. Laguerre, E. Ennifar,
B. Kauffmann,
G. Guichard* — 4241 – 4245



Controlling Helix Formation in the γ -Peptide Superfamily: Heterogeneous Foldamers with Urea/Amide and Urea/Carbamate Backbones



Eine Faltung für alle: Foldamere der γ -Peptid-Überfamilie mit heterogenem aliphatischem Rückgrat und verschiedenen Kombinationen von Harnstoff/Amid-(U/A)- und Harnstoff/Carbamat(U/C)-

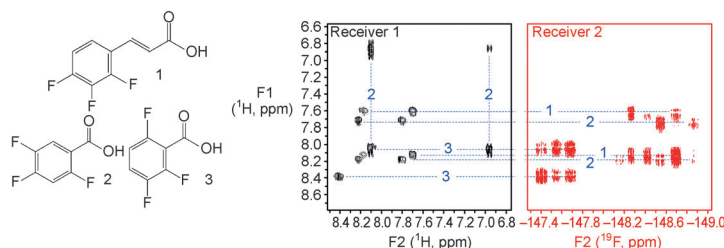
Einheiten werden vorgestellt. Strukturstudien mit Einzelatomaufklärung zeigen wasserstoffverbrückte helikale Strukturen wie in kognaten U_n -Homooligomeren.

NMR-Spektroskopie

K. J. Donovan, E. Kupče,
L. Frydman* — 4246 – 4249



Multiple Parallel 2D NMR Acquisitions in a Single Scan



Schneller als ultraschnell: Eine neue Sequenz verbindet die Einzelschuss-2D-NMR-Spektroskopie mit Parallelem Empfang-Techniken. Das Potenzial des resultierenden parallelen „ultraschnellen“ 2D-NMR-

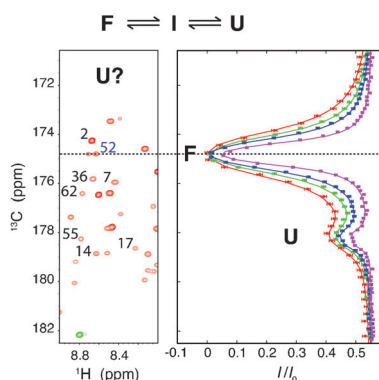
Experiments (PUFSY) wird anhand der zeitgleichen Sammlung von Homokern- und Heterokern-Korrelationsdaten für ^1H - ^{19}F -Systeme (siehe Bild) und ein ^1H - ^{31}P -System aufgezeigt.

Proteindynamik

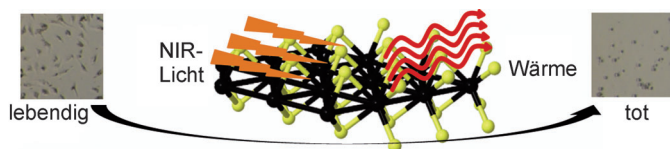
P. Vallurupalli,* L. E. Kay* — 4250 – 4253



Probing Slow Chemical Exchange at Carbonyl Sites in Proteins by Chemical Exchange Saturation Transfer NMR Spectroscopy



Unsichtbares sichtbar machen: Ein ^{13}C -NMR-CEST-Experiment (CEST = chemical exchange saturation transfer) wurde zur Untersuchung „unsichtbarer“ angeregter Proteinzustände mit Lebensdauern von 5 bis 50 ms entwickelt. Die chemischen ^{13}C -Verschiebungen zusammen mit den ^{15}N -CEST-Profilen zeigen, dass die A39G-FF-Domäne sich ähnlich wie das Wildtypprotein über ein kompaktes Intermediat (I) faltet (F und U = nativer bzw. ungefalteter Zustand).



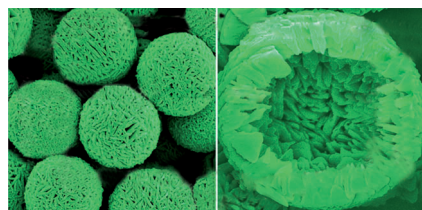
Zweidimensionales Biodynamit: Chemisch abgetragenes MoS_2 (ceMoS_2), ein in Wasser dispergierbares, blattförmiges Material, ist ein effizienter photothermischer Nah-Infrarot(NIR)-Energieumwandler. Die ausgezeichneten bio-supramole-

kularen Eigenschaften von ceMoS_2 und die Fähigkeit dieses Materials, biomolekulare Zielstrukturen durch NIR-photothermische Transduktion zu zerstören, wurden untersucht (siehe Bild).

Organisch-anorganische Hybride

S. S. Chou,* B. Kaehr,* J. Kim, B. M. Foley, M. De, P. E. Hopkins, J. Huang, C. J. Brinker, V. P. Dravid — 4254 – 4258

Chemically Exfoliated MoS_2 as Near-Infrared Photothermal Agents



Neuer Lithiumspeicher: Hohle Fe-haltige Mikrokugeln bestehend aus plättchenförmigen Nanobausteinen wurden auf einfache Weise synthetisiert und ohne merkliche Strukturänderung in magnetische hohle Fe_3O_4 -Mikrokugeln umgewandelt (siehe Bild). Als Anodenmaterial in Lithiumionenbatterien zeigten die Fe_3O_4 -Mikrokugeln eine hohe reversible Kapazität und exzellente Beständigkeit.

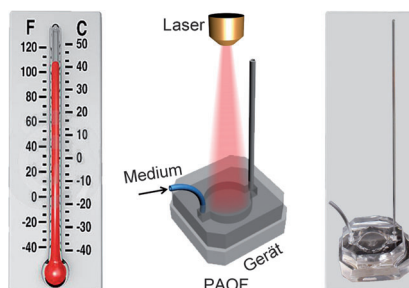
Hierarchische Mikrostrukturen

B. Wang, H. B. Wu, L. Zhang, X. W. Lou* — 4259 – 4262

Self-Supported Construction of Uniform Fe_3O_4 Hollow Microspheres from Nanoplate Building Blocks



„Photothermometer“: Ein PAOF-System wurde mit einem Diodenlaser als Energiequelle, einer wässrigen Suspension plasmonischer Nanostrukturen als photothermische Energiewandler und einer Glaskapillare zur Messung der volumetrischen Ausdehnung der Suspension aufgebaut (siehe Bild). Die Suspension konnte in der Kapillare mehr als 30 mm hoch getrieben werden, was sich zur Betätigung eines elektrischen Schalters nutzen ließ.



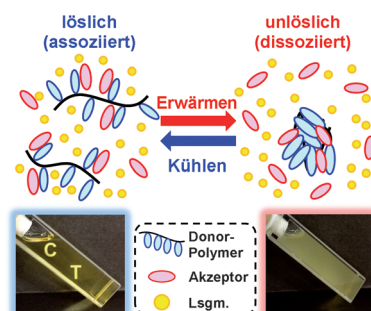
Optofluidik

J. Zeng, D. Goldfeld, Y. Xia* — 4263 – 4267

A Plasmon-Assisted Optofluidic (PAOF) System for Measuring the Photothermal Conversion Efficiencies of Gold Nanostructures and Controlling an Electrical Switch



Temperaturempfindlich: Das Verhalten eines Pyren-substituierten Polymers bei der unteren kritischen Lösungstemperatur (LCST) wurde durch Ladungstransfer(CT)-Wechselwirkungen mit einem elektronenziehenden Effektor gesteuert (siehe Bild). Anhand der CT-Banden konnte die Thermodynamik der Assoziationsbildung quantifiziert werden.



Thermoresponsive Polymere

S. Amemori, K. Kokado, K. Sada* — 4268 – 4272

Polymer Phase-Transition Behavior Driven by a Charge-Transfer Interaction



Innen-Rücktitelbild



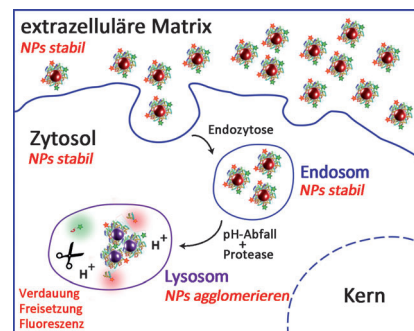
Enzymatische Wirkstoff-Freisetzung

M. Chanana,* P. Rivera_Gil,
M. A. Correa-Duarte, L. M. Liz-Marzán,
W. J. Parak* — 4273 – 4277



Physicochemical Properties of Protein-Coated Gold Nanoparticles in Biological Fluids and Cells before and after Proteolytic Digestion

Was im Inneren vor sich geht: Wenig ist bekannt über das Schicksal von Nanopartikeln (NPs) nach ihrer Aufnahme durch Zellen und Organismen. Proteinumhüllte Gold-NPs wurden verwendet, um die physikochemischen Eigenschaften von NPs in extra- und intrazellulären Fluiden zu untersuchen. Diese potenziellen Trägersysteme für enzymatische Wirkstoff-Freisetzungen waren stabil bei pH 7.4 in Gegenwart von Salzen und freien Proteinen, agglomerierten aber reversibel im Sauren (siehe Bild).

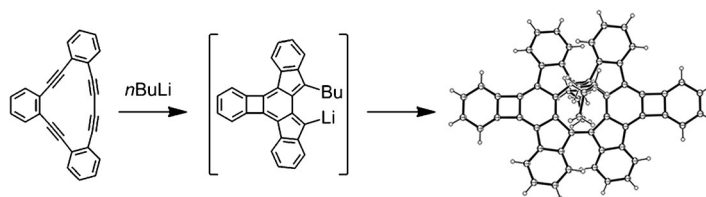


Polycyclen

S. Nobusue, A. Shimizu, K. Hori, I. Hisaki,
M. Miyata, Y. Tobe* — 4278 – 4282



Oxidative Cyclodimerization After Tandem Cyclization of Dehydrobenzo[14]annulenes Induced by Alkylolithium



Kondensiert: Bei Umsetzungen von Dehydrobenzo[14]annulenen mit *n*-Butyllithium wurde eine neuartige oxidative Cyclodimerisierung entdeckt, die in bis zu 30% Ausbeute zu achteckigen Ringen führt. Die Produkte enthalten zwei

Indeno[2,1-*a*]fluoren-Einheiten, die durch eine Einfach- und eine Doppelbindung verknüpft sind, die aus drei trans-annularen Bindungsbildungen resultieren.

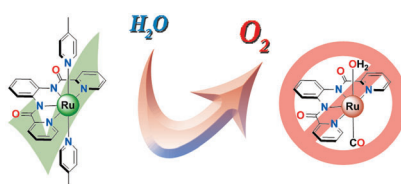
Innentitelbild

Wasseroxidation

M. D. Kärkäs, T. Åkermärk, H. Chen,
J. Sun, B. Åkermärk* — 4283 – 4287



A Tailor-Made Molecular Ruthenium Catalyst for the Oxidation of Water and Its Deactivation through Poisoning by Carbon Monoxide



Keine CO-Operation: Zwei auf einem dreizähligen Liganden basierende Single-Site-Ruthenium-Katalysatoren zeigen trotz struktureller Ähnlichkeiten einen bemerkenswerten Unterschied in ihrem katalytischen und chemischen Verhalten (siehe Bild). Die Tatsache, dass der CO-koodinierte Komplex bei der katalytischen Oxidation von Wasser gebildet wird, legt einen neuen Desaktivierungspfad des Katalysators nahe.

Rücktitelbild

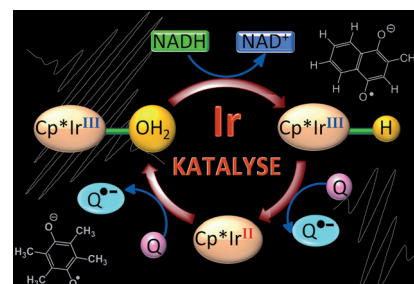
Chinonreduktion

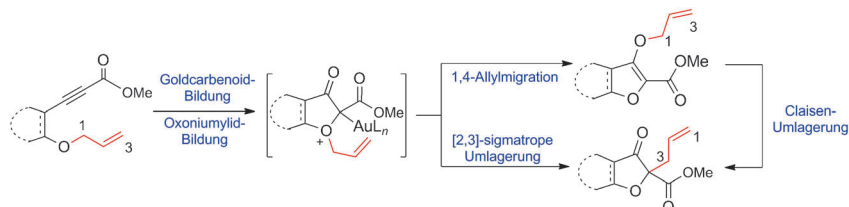
Z. Liu, R. J. Deeth, J. S. Butler,
A. Habtemariam, M. E. Newton,
P. J. Sadler* — 4288 – 4291



Reduction of Quinones by NADH Catalyzed by Organoiridium Complexes

Eins nach dem andern: Metallorganische Cyclopentadienyl-Ir^{III}-Halbsandwichkomplexe mit N,N-chelatbildenden Liganden können die Reduktion von Chinonen (Q) wie Vitamin K₃ zu Semichinonen (Q^{•-}) durch Coenzym NADH katalysieren (siehe Bild). DFT-Rechnungen sprechen für einen Mechanismus, der einen Hydridtransfer mit zwei nachfolgenden Einelektronentransfers sowie den unüblichen Ir^{II}-Oxidationszustand im Schlüsselintermediat umfasst.





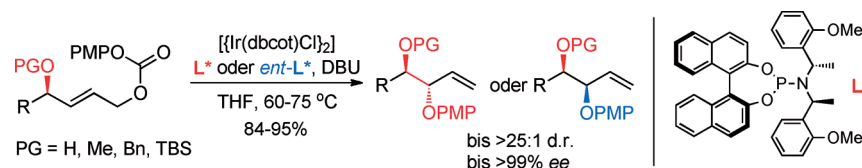
„Diazo“ unnötig: Die Umlagerung von Oxoniumyliden, die aus Homopropargyl-Allylethern anstatt aus Diazoverbindungen hergestellt wurden, erfolgt in der Titelreaktion über zwei verschiedene

Mechanismen: eine konzertierte [2,3]-sigmatrope Umlagerung oder eine schrittweise 1,4-Allylmigration gefolgt von einer Claisen-Umlagerung (siehe Schema).

Umlagerungen

J. Fu, H. Shang, Z. Wang, L. Chang, W. Shao, Z. Yang,* Y. Tang* **4292–4296**

Gold-Catalyzed Rearrangement of Allylic Oxonium Ylides: Efficient Synthesis of Highly Functionalized Dihydrofuran-3-ones



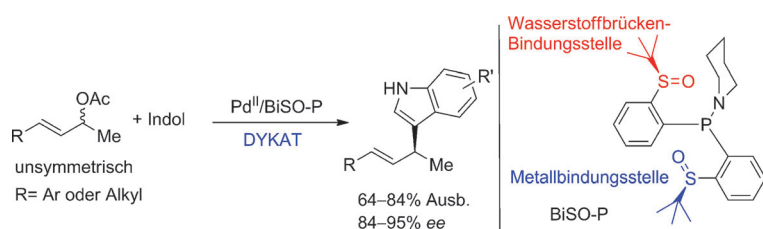
Schutz optional: Die Titelreaktion liefert 1,2-Diole mit vollständiger Kontrolle ihrer absoluten und relativen Konfiguration. Sie toleriert freie und Me-/Bn-/TBS-geschützte Alkoholgruppen, und die Dia-

stereoselektivität wird über die Konfiguration der eingesetzten Liganden/Katalysatoren kontrolliert. Geschützte 1,2,3,4-Tetraole wurden durch iterative Anwendung der Strategie erhalten.

Asymmetrische Katalyse

D. Kim, J. S. Lee, S. B. Kong, H. Han* **4297–4300**

Cross-Metathesis/Iridium(I)-Catalyzed Allylic Etherification Strategy: (Iterative) Catalytic Asymmetric Synthesis of *syn*- and *anti*-1,2-Diols



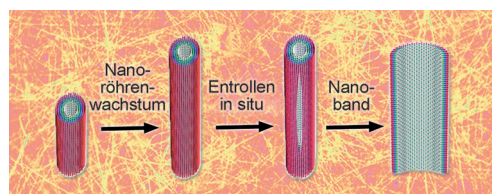
Unsymmetrisch/asymmetrisch: Neuartige chirale BiSO-P-Liganden erwiesen sich als wirksam in der Palladium-katalysierten asymmetrischen allylischen Alkylierung von Indolen mit den racemischen Titel-Acetaten durch dynamische kineti-

sche asymmetrische Transformation (DYKAT). Die gebildete Wasserstoffbrücke zwischen der Sulfanylgruppe des Liganden und dem Indol-NH spielt eine wichtige Rolle in der Reaktion.

Asymmetrische Katalyse

L. Du, P. Cao, J. W. Xing, Y. Z. Lou, L. Y. Jiang, L. C. Li, J. Liao* **4301–4305**

Hydrogen-Bond-Promoted Palladium Catalysis: Allylic Alkylation of Indoles with Unsymmetrical 1,3-Disubstituted Allyl Acetates Using Chiral Bis(sulfoxide) Phosphine Ligands



Freie Entfaltung: Bornitrid-Nanobänder (BNNRs) mit einigen Mikrometern Länge und Breiten im zweistelligen Nanometerbereich sind direkt und ohne Nachbehandlung über die Synthese entspre-

chender Nanoröhren zugänglich. Untersuchungen der Röntgenabsorptions-Feinstruktur bescheinigen den BNNRs eine hohe chemische Reinheit und Kristallinität.

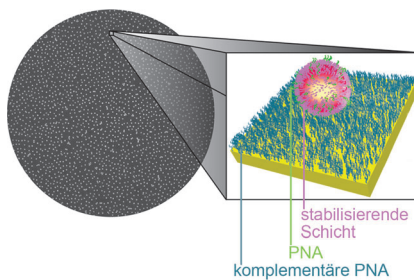
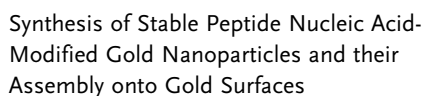
Nanobänder

L. Li, L. H. Li,* Y. Chen,* X. J. Dai, P. R. Lamb, B.-M. Cheng, M.-Y. Lin, X. Liu **4306–4310**

High-Quality Boron Nitride Nanoribbons: Unzipping during Nanotube Synthesis

Gold-Nanopartikel

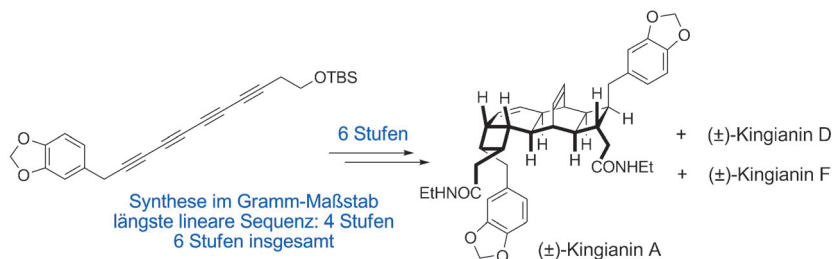
P. Anstaett, Y. Zheng, T. Thai,
A. M. Funston, U. Bach,*
G. Gasser* _____ **4311–4314**



PNA kann's besser: Peptidnukleinsäure-(PNA)-Oligomere wurden über verschiedene Monothiol- und Trithiol-Linker an Gold-Nanopartikel (AuNPs) geknüpft. Die funktionalisierten Partikel waren stabil genug für die sequenzspezifische Selbstorganisation auf Goldoberflächen (siehe Bild) in Abwesenheit von Ionen und Tensiden. Die Oberflächendichte der Nanopartikel übertrifft die von vergleichbaren DNA-modifizierten AuNPs.

Biomimetische Synthesen

S. L. Drew, A. L. Lawrence,*
M. S. Sherburn* 4315–4318

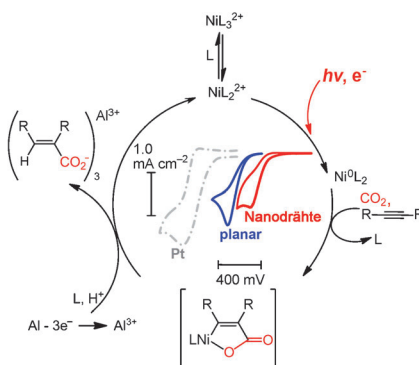
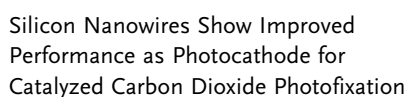


Schlüsselschritte der Totalsynthese von (±)-Kingianin A, D und F sind die partielle Reduktion eines konjugierten Tetraens zu (Z,Z,Z)-Tetraen, der Domino-8π-6π-elektrocyclische Ringschluss des

(Z,Z,Z,Z)-Tetraens und die durch ein Radikalkation katalysierte formale Diels-Alder-Dimerisierung eines funktionalisierten Bicyclo[4.2.0]octadiens.

Photosynthese

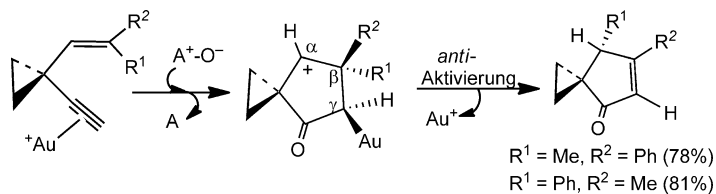
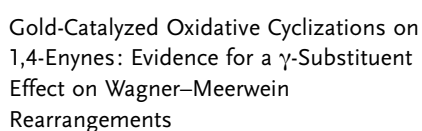
R. Liu, C. Stephani, J. J. Han, K. L. Tan,*
D. Wang* 4319–4322



Verdrahtet: Mit Silicium als Photokathode und $[\text{Ni}(\text{bpy})_2]$ (bpy=Bipyridyl) als Katalysator gelingt die Photofixierung von CO_2 (siehe Bild). Siliciumnanodrähte zeigen wegen ihrer facettenreichen Oberfläche eine signifikant bessere Leistung als planares Silicium. Die Nanodrahtform ist bei Anwendungen für die hocheffiziente und kostengünstige Umwandlung von Solar-energie vielversprechend.

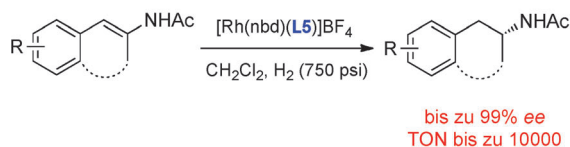
Umlagerungen

S. Ghorpade, M.-D. Su,*
R.-S. Liu* _____ 4323–4328



Gold-katalysierte oxidative Cyclisierungen von 1,4-Eninen wurden zur Untersuchung des γ -Effekts bei der Wagner-Meerwein-Umlagerung verwendet. Experimentelle und theoretische Ergebnisse belegen,

dass ein Gold-Substituent in γ -Position eine stereospezifische 1,2-Wanderung des *anti*- β -Substituenten dirigiert, unabhängig von dessen intrinsischen Eigenschaften.



WingPhos, ein C_2 -symmetrischer Bisphosphorligand mit einer tiefen und definierten chiralen Tasche, wurde in der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von (*E*)- β -Aryl-*N*-acetylamiden, cyclischen β -Arylamiden

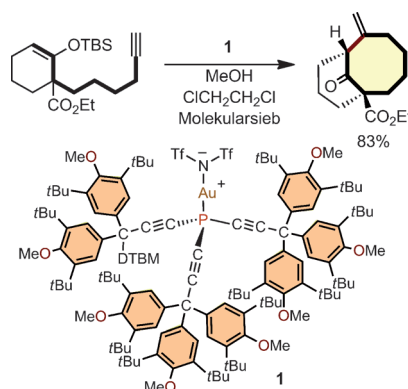
und heterocyclischen β -Arylamiden eingesetzt. Chirale β -Arylisopropylamine, 2-Aminotetraline und 3-Aminochromane können mit ausgezeichneten *ee*-Werten synthetisiert werden (nbd = 3,5-Norbornadien; TON = Umsatzzahl).

Homogene Katalyse

G. Liu, X. Liu, Z. Cai, G. Jiao, G. Xu, W. Tang* — 4329 – 4332

Design of Phosphorus Ligands with Deep Chiral Pockets: Practical Synthesis of Chiral β -Arylamines by Asymmetric Hydrogenation

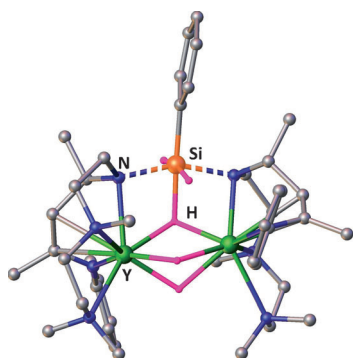
Halbhohle Triethinylphosphane wurden synthetisiert und als Liganden in der Gold-katalysierten 8-*exo*-dig-Cyclisierung Acetylen-verknüpfter Silylenolether eingesetzt, um Carbocyclen mit achtegliedrigen Ringen zu erhalten (siehe Schema; Tf = Triflyl). Die Gold-Phosphan-Komplexe katalysierten entweder die Anellierung zu bicyclischen Strukturen oder den Ringschluss acyclischer Vorstufen zu einfachen Carbocyclen.



Cyclisierung

T. Iwai, H. Okochi, H. Ito, M. Sawamura* — 4333 – 4336

Construction of Eight-Membered Carbocycles through Gold Catalysis with Acetylene-Tethered Silyl Enol Ethers

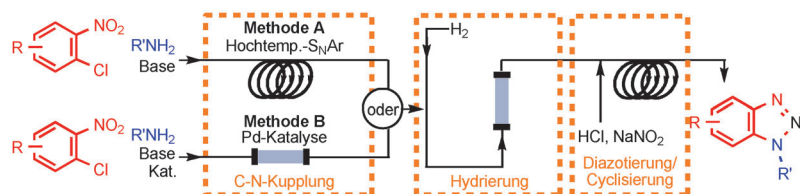


Ein Strukturmodell für den Übergangszustand der σ -Bindungsmetathese zwischen Si-H- und M-E-Bindungen (M: d^0 -Übergangsmetall) wurde in Form eines Yttriumhydrid-Silan-Komplexes erhalten (siehe Bild). Die Silan-Einheit verbleibt entweder im Komplex oder wird in Reaktionen des Komplexes mit anderen Substraten freigesetzt.

Übergangszustände

J. L. Zhou, J. X. Chu, Y. Y. Zhang, G. Yang, X. B. Leng, Y. F. Chen* — 4337 – 4340

An Yttrium Hydride–Silane Complex as a Structural Model for a σ -Bond Metathesis Transition State



Zwei Ansätze wurden für die regiospezifische Synthese 1-substituierter Benzotriazole unter kontinuierlichen Fließbedingungen entwickelt. Sie beginnen entweder mit einer S_NAr -Reaktion bei hoher

Temperatur oder einer Pd-Katalyse und umfassen anschließende Multiphasen-Prozesse, die die effiziente mehrstufige Synthese von Benzotriazolen ermöglichen (siehe Bild).

Synthesemethoden

M. Chen, S. L. Buchwald* — 4341 – 4344

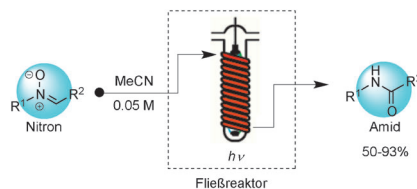
Continuous-Flow Synthesis of 1-Substituted Benzotriazoles from Chloronitrobenzenes and Amines in a C–N Bond Formation/Hydrogenation/Diazotization/Cyclization Sequence

Synthetische Peptide

Y. Zhang, M. L. Blackman, A. B. Leduc,
T. F. Jamison* — 4345–4349



Peptide Fragment Coupling Using
a Continuous-Flow Photochemical
Rearrangement of Nitrones



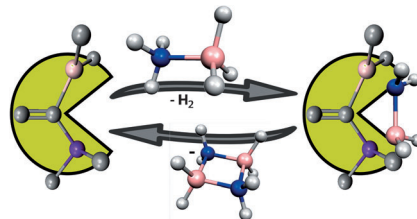
Eine allgemeine Umlagerung von Nitronen zur Einführung von Amidbindungen in einem photochemischen Fließreaktor wird beschrieben (siehe Schema). Einfache Aryl-Alkyl-Amidbindungen ebenso wie komplizierte Peptidbindungen werden effizient binnen weniger als 20 Minuten Verweilzeit erhalten. Nach der Methode wurde ein Tetrapeptid synthetisiert, und auch die Peptidfragmentkupplung war möglich.

Frustrierte Lewis-Paare

C. Appelt, J. C. Slootweg,*
K. Lammertsma, W. Uhl* — 4350–4353



Die Reaktionen eines P/Al-basierten
frustrierten Lewis-Paars mit Ammoniak,
Boran und Aminboranen: Adduktbildung
und katalytische Wasserstoffeliminierung



Weiit aufmachen ...: Das geminale P/Al-basierte frustrierte Lewis-Paar (Mes₂P)-(tBu₂Al)C=C(H)Ph (Mes=Mesityl) bildet beständige Addukte mit BH₃ und NH₃, begünstigt die Dehydrokupplung eines Ammoniak-Boran-Addukts über eine ungewöhnliche N-H-Bindungsaktivierung und zeigt sich als sehr aktiver Hauptgruppenelement-Katalysator bei der Dehydrierung des Dialkylaminborans H₃B·NMe₂H.

Proteinchemie

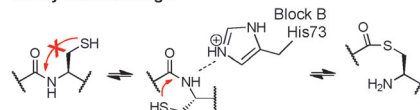
J. Binschik, H. D. Mootz* — 4354–4358



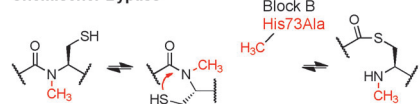
Chemischer „Bypass“ des Intein-
katalysierten N-S-Acyltransfers im
Proteinspleißen

Gespleißt: Eine N-Methylgruppe wurde an der zu spaltenden Peptidbindung in einem semisynthetischen Intein-Vorläuferprotein eingeführt. Diese chemische Modifikation bewirkte Thioesterbildung und Proteinspleißen in Abwesenheit des sonst essentiellen Block-B-Histidins. Das Ergebnis demonstriert die Rolle des Histidins in der Grundzustandsdestabilisierung und schließt andere diskutierte Rollen dieser Aminosäure aus.

Katalytische Strategie



Chemischer Bypass

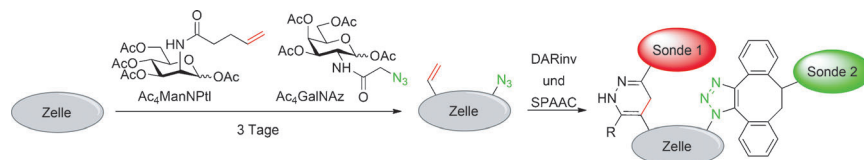


Chemische Glycobiologie

A. Niederwieser, A.-K. Späte,
L. D. Nguyen, C. Jüngst, W. Reutter,
V. Wittmann* — 4359–4363

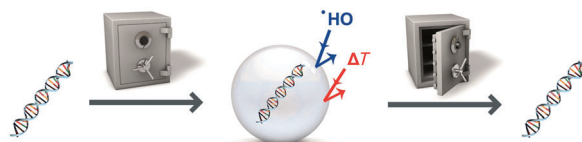


Zweifarbmarkierung von Glycanen
lebender Zellen durch Kombination von
Diels-Alder- und Klick-Chemie



Terminale Alkene dienen bei einer metabolischen Oligosaccharid-Engineering-Strategie als chemische Reporter und Ligationspartner für 1,2,4,5-Tetrazine in einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf (DARinv). Durch Kom-

bination mit der spannungsvermittelten Azid-Alkin-Cycloaddition (SPAAC) gelingt die Visualisierung von zwei unterschiedlichen Glycanstrukturen in einem Experiment.



Stabile DNA

D. Paunescu, R. Fuhrer,
R. N. Grass* 4364–4368

Kugel-sicherer Schutz: In einer Siliciumdioxidkugel geschützte DNA kann hohen Temperaturen und aggressiven Behandlungen mit radikalischen Spezies standhalten. Nach dem Entschützen mit Flusssäure kann die DNA durch biochemische Standardmethoden analysiert

werden. Das Konzept des Schützens und Entschützens von DNA ermöglicht die Vereinbarkeit mit Verarbeitungsprozessen von Polymeren und kann so für die Kennzeichnung von Materialien verwendet werden.

Schützen und Entschützen von DNA – temperaturstabile Nucleinsäuren als Barcode zur Markierung von Polymeren

Titelbild



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



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



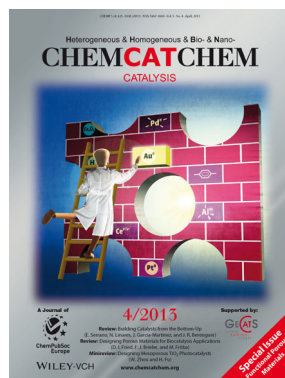
Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

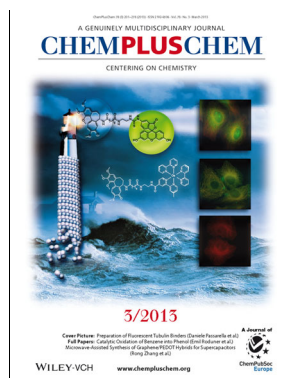
Weitere Informationen zu:



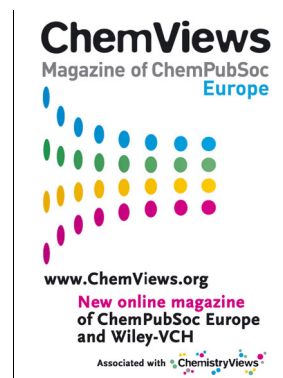
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org