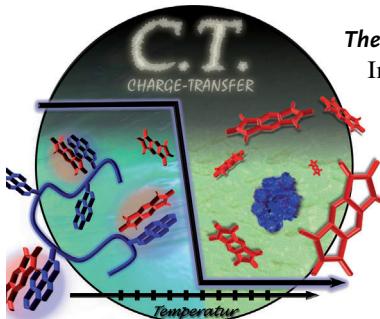




... in einer Siliciumdioxidkugel lässt sich die kodierte Information für die Speicherung und Weitergabe schützen – ganz ähnlich wie eine Flasche eine darin befindliche Botschaft vor der rauen See schützt. Wie R. N. Grass et al. in der Zuschrift auf S. 4364 ff. berichten, genügt eine Siliciumdioxidschicht 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. Åkerman et al. einen bisher unentdeckten Desaktivierungsmechanismus für Ruthenium-basierte Wasseroxidationskatalysatoren.

## So erreichen Sie uns:

### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto:angewandte@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-331  
Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://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](mailto:mschulz@wiley-vch.de)  
[jpiess@wiley-vch.de](mailto:jpiess@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 Kontinental-europa. 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](http://www.gdch.de) oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.



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 Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

4152 – 4155

## Autoren-Profile



„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-

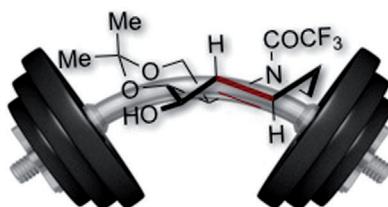
trag der akademischen Landschaft, hier  
speziell der Pharmazie, aufkommen. In  
den USA gibt es bereits erfolgreiche Bei-  
spiele.

## 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 kom-  
plexer Transformationen. Neue Entwick-  
lungen in der Synthese und Handhabung  
verzerrter Alkene führen zur Verwendung  
dieser hochreaktiven Moleküle als  
Schlüsselintermediate in der Naturstoff-  
synthese. Die Fähigkeit gespannter  
Alkene, ansonsten ungünstige Reaktionen  
voranzutreiben, wird anhand einer Viel-  
zahl dieser Beispiele demonstriert.

## Aufsätze

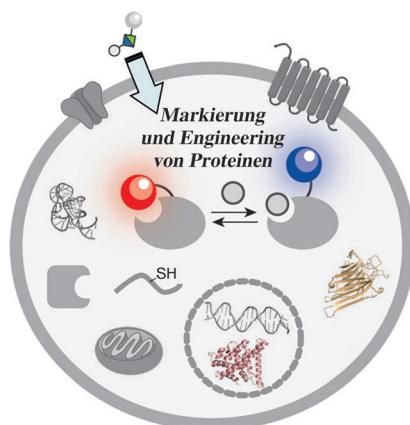
### Organische Proteinmodifikationen

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

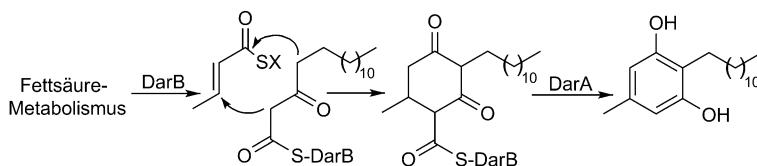
Organische Proteinchemie und ihre  
Anwendung für Markierungen und  
Engineering in Lebendzellsystemen

### Botschaften aus der Zelle schmuggeln:

Die chemische Modifizierung von Protei-  
nen mit synthetischen Sonden lässt sich  
dazu nutzen, Proteinfunktionen in leben-  
den Zellen aufzuklären und zu beeinflus-  
sen. Die Entwicklung chemischer Reak-  
tionen, die in lebenden Systemen ausge-  
führt 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 An-  
fangsstadium befindet.



## Zuschriften



**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-

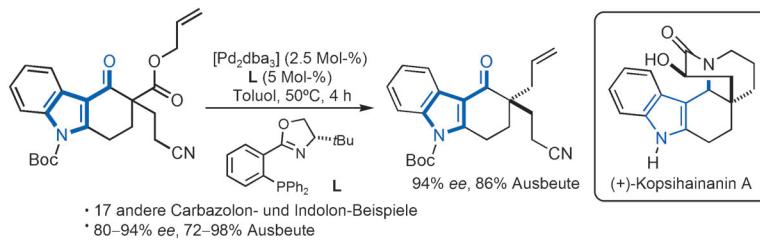
rienarten gefunden wurden, zu denen auch viele pathogene Bakterien gehören, scheinen die davon gebildeten kleinen Moleküle weiter verbreitet zu sein, als bisher angenommen.

### Biosynthese

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

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

### Frontispiz



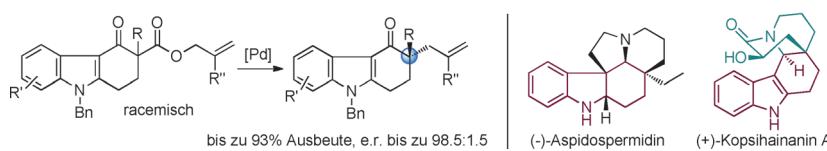
**Wertsteigerung:** Eine vierstufige Synthese enantiomerenreicherer Carbazolon- und Indolon-Derivate wird durch eine enantioselektive Pd-katalysierte decarboxylierende Allylierung ermöglicht. Die Bandbreite dieser Reaktion ist hoch, und

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-Dibenzylidenaceton.

### 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  $\alpha$ -quaternären Kohlenstoffzentren werden durch Ligand-kontrollierte Pd-katalysierte enantioselektive 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.

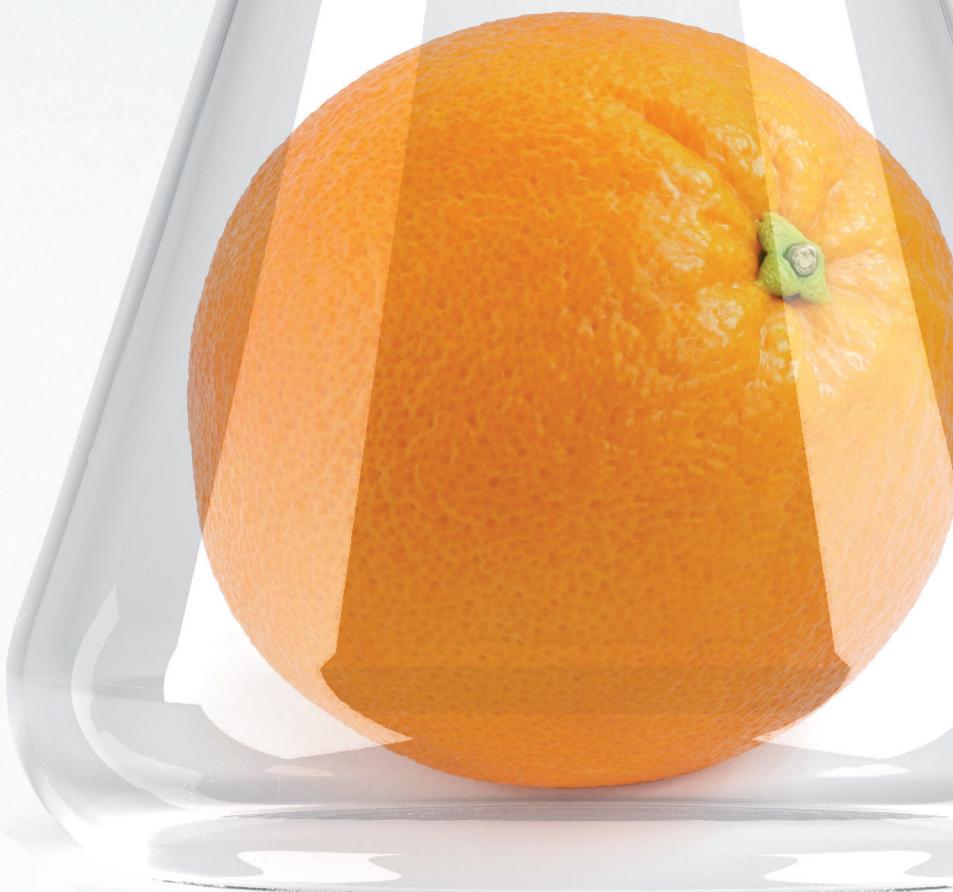
### Alkaloidsynthese

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



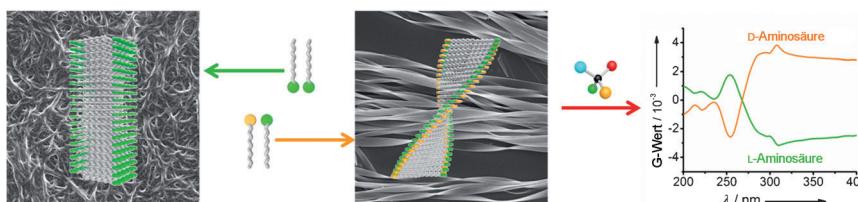
# Ein kleines Kraftpaket



[www.angewandte.de](http://www.angewandte.de)

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

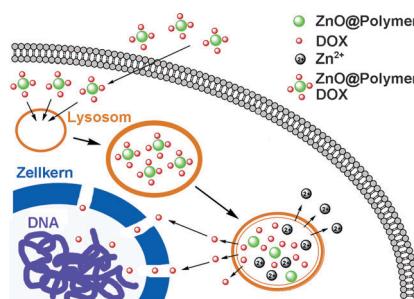




**Verdrehte Bänder** wurden durch Selbstorganisation racemischer Alaninderivate gebildet (mittleres Bild), während einzelne Enantiomere nur zu flachen Nanostrukturen führten (links). Die Verdrehung spricht auf geringe Enantiomerenüber-

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.

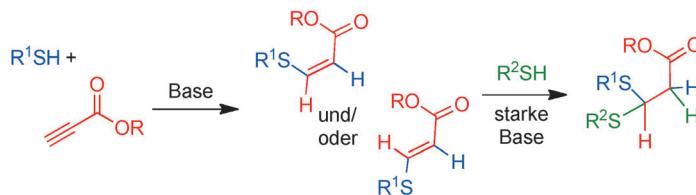
**Lumineszierende ZnO@Polymer-Kern/Schale-Nanopartikel** wurden aufgebaut und für die Behandlung menschlicher Gehirntumor-Zellen mit Doxorubicin (DOX) beladen. Konfokale Laserscanmikroskopie zeigte, dass die ZnO@Polymer-DOX-Nanokomposite an Lysosomen zerfallen und dabei DOX-Moleküle freisetzen, die anschließend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



## 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



**Feiner Geschmack:** Die Regioselektivität 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.

## Wirkstofftransport

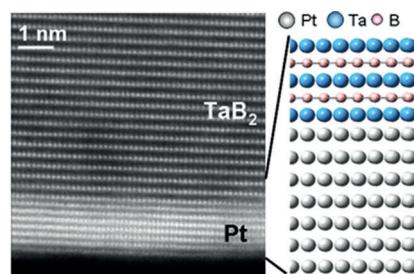
Z.-Y. Zhang, Y.-D. Xu, Y.-Y. Ma, L.-L. Qiu,  
Y. Wang, J.-L. Kong,\*  
H.-M. Xiong\* **4221–4225**

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

## Klick-Chemie

V. X. Truong, A. P. Dove\* **4226–4230**

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



**Großartiger Film mit Spezialeffekten:** Ein 1.5 nm dicker epitaxialer Pt-Film auf einem TaB<sub>2</sub>(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

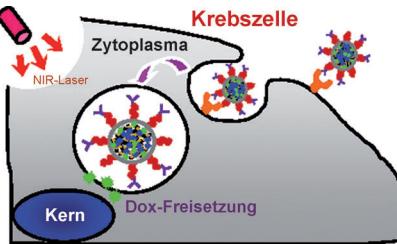
E. Toyoda,\* R. Jinnouchi, T. Ohsuna,  
T. Hatanaka, T. Aizawa, S. Otani, Y. Kido,  
Y. Morimoto **4231–4234**

Catalytic Activity of Pt/TaB<sub>2</sub>(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

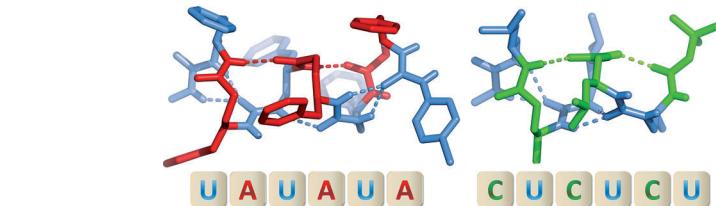


**Wirkstofftransportvehikel**, die Goldnanopartikel und Doxorubicin (Dox) innerhalb einer pH-responsiven Matrix enthalten, wurden synthetisiert. Die Oberfläche wurde mit Herceptin-Poly(ethylenglycol)-Konjugaten ausgestattet, um spezifisch an Krebszellen zu binden (siehe Bild; NIR = nahes Infrarot). Die 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  $\gamma$ -Peptide Superfamily: Heterogeneous Foldamers with Urea/Amide and Urea/Carbamate Backbones



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

Einheiten werden vorgestellt. Strukturstudien mit Einzelatomauflösung 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 Parallelempfang-Techniken. Das Potenzial des resultierenden parallelen „ultraschnellen“ 2D-NMR-

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

Proteindynamik

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

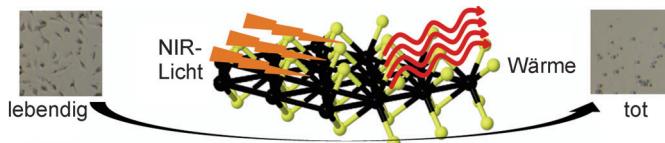
■ Probing Slow Chemical Exchange at Carbonyl Sites in Proteins by Chemical Exchange Saturation Transfer NMR Spectroscopy

**Unsichtbares sichtbar machen:** Ein  $^{13}\text{CO}$ -NMR-CEST-Experiment (CEST = chemical exchange saturation transfer) wurde zur Untersuchung „unsichtbarer“ angeregter Proteinzustände mit Lebensdauern von 5 bis 50 ms entwickelt. Die chemischen  $^{13}\text{CO}$ -Verschiebungen zusammen mit den  $^{15}\text{N}$ -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).

4142 www.angewandte.de

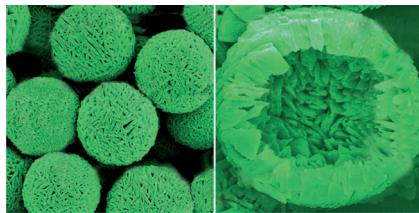
© 2013 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Angew. Chem. 2013, 125, 4137–4149



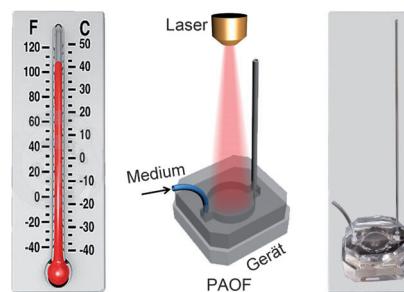
**Zweidimensionales Biodynamit:** Chemisch abgetragenes MoS<sub>2</sub> (ceMoS<sub>2</sub>), ein in Wasser dispergierbares, blattförmiges Material, ist ein effizienter photothermischer Nah-Infrarot(NIR)-Energieumwandler. Die ausgezeichneten bio-supramole-

kularen Eigenschaften von ceMoS<sub>2</sub> und die Fähigkeit dieses Materials, biomolekulare Zielstrukturen durch NIR-photothermische Transduktion zu zerstören, wurden untersucht (siehe Bild).

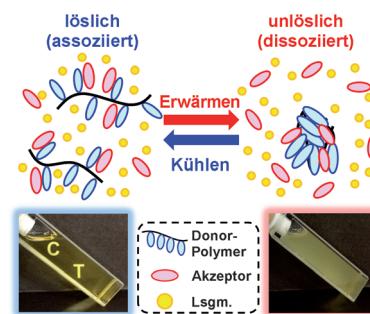


**Neuer Lithiumspeicher:** Hohle Fe-haltige Mikrokugeln bestehend aus plättchenförmigen Nanobausteinen wurden auf einfache Weise synthetisiert und ohne merkliche Strukturänderung in magnetische hohle Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mikrokugeln umgewandelt (siehe Bild). Als Anodenmaterial in Lithiumionenbatterien zeigten die Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mikrokugeln eine hohe reversible Kapazität und exzellente Beständigkeit.

**„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.



**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.



## 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<sub>2</sub> as Near-Infrared Photothermal Agents



## Hierarchische Mikrostrukturen

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

Self-Supported Construction of Uniform Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hollow Microspheres from Nanoplate Building Blocks



## 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



## Thermoresponsive Polymere

S. Armemori, K. Kokado, K. Sada\* — 4268–4272

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



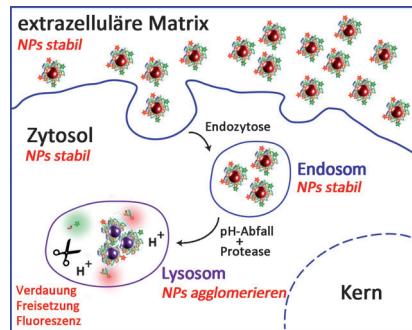
## Innen-Rücktitelbild

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

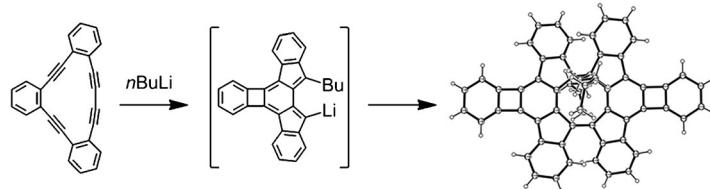
**Was im Inneren vor sich geht:** Wenig ist bekannt über das Schicksal von Nanopartikeln (NPs) nach ihrer Aufnahme durch Zellen und Organismen. Protein-umhüllte Gold-NPs wurden verwendet, um die physikochemischen Eigenschaften von NPs in extra- und intrazellulären Fluiden zu untersuchen. Diese potenziellen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



Polyzylen

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 Alkyllithium



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

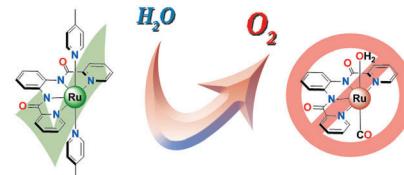
Indeno[2,1-*a*]fluoren-Einheiten, die durch eine Einfach- und eine Doppelbindung verknüpft sind, die aus drei trans-annularen Bindungsbildungen resultieren.

Innentitelbild

Wasseroxidation

M. D. Kärkäs, T. Åkermark, H. Chen,  
J. Sun, B. Åkermark\* **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 dreizähnigen 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-koordinierte Komplex bei der katalytischen Oxidation von Wasser gebildet wird, legt einen neuen Desaktivierungs- und Desaktivierungspfad des Katalysators nahe.

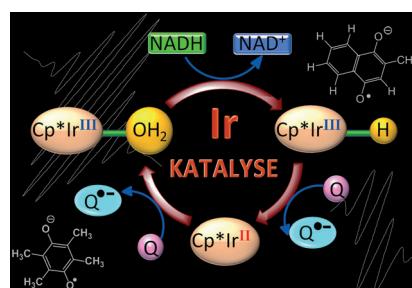
Rücktitelbild

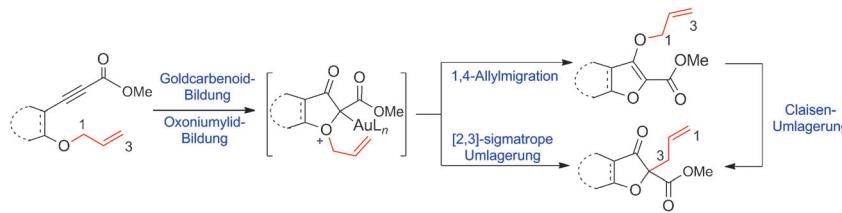
Chinonreduktion

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<sup>III</sup>-Halbsandwich-Komplexe mit N,N-chelatbildenden Liganden können die Reduktion von Chinonen (Q) wie Vitamin K<sub>3</sub> zu Semichinonen (Q<sup>•-</sup>) durch Coenzym NADH katalysieren (siehe Bild). DFT-Rechnungen sprechen für einen Mechanismus, der einen Hydridtransfer mit zwei nachfolgenden Enelektronentransfers sowie den unüblichen Ir<sup>II</sup>-Oxidationszustand im Schlüsselintermediat umfasst.





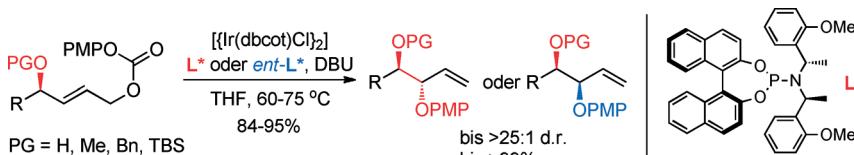
**„Diazoo“ unnötig:** Die Umlagerung von Oxoniumylenen, die aus Homopropargyl-Allylthern anstatt aus Diazoverbindungen hergestellt wurden, erfolgt in der Titelreaktion über zwei verschiedene

Mechanismen: eine konzertierte [2,3]-sigmatrope Umlagerung oder eine schrittweise 1,4-Allyl migration 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



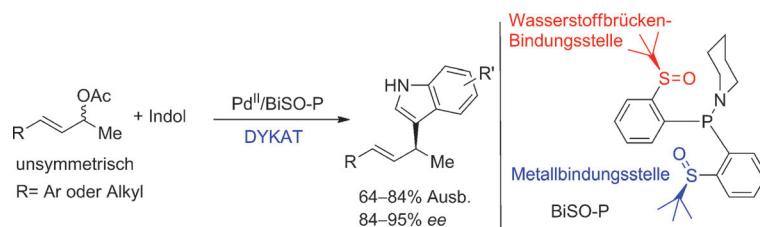
**Schutz optional:** Die Titelreaktion liefert 1,2-Diole mit vollständiger Kontrolle ihrer absoluten und relativen Konfiguration. Sie toleriert freie und Me-/Bn-/TBS-geschützte Alkoholgruppen, und die Dia-

stereoauswahl 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



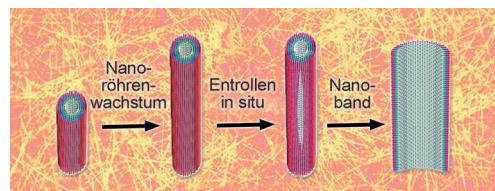
**Unsymmetrisch/asymmetrisch:** Neuartige chirale BiSO-P-Liganden erwiesen sich als wirksam in der Palladium-katalysierten asymmetrischen allylischen Alkylierung von Indolen mit den racemischen Titel-Acetaten durch dynamische kineti-

sche asymmetrische Transformation (DYKAT). Die gebildete Wasserstoffbrücke zwischen der Sulfinylgruppe 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:** Boronitrid-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

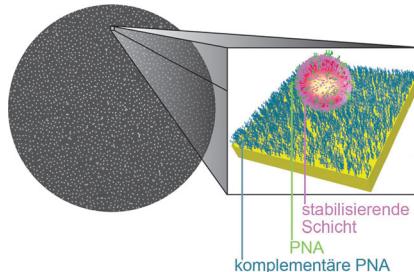
L. Li, L. H. Li,\* Y. Chen,\* X. J. Dai,  
P. R. Lamb, B.-M. Cheng, M.-Y. Lin,  
X. Liu 4306–4310

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**

 Synthesis of Stable Peptide Nucleic Acid-Modified Gold Nanoparticles and their Assembly onto Gold Surfaces

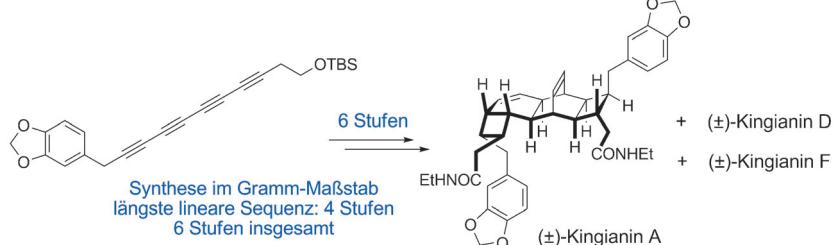


**PNA kann's besser:** Peptidnukleinsäure-(PNA)-Oligomere wurden über verschiedene Monothiol- und Trithiol-Linker an Gold-Nanopartikel (AuNPs) geknüpft. Die funktionalisierten Partikel waren stabil genug für die sequenzspezifische Selbstorganisation auf Goldoberflächen (siehe Bild) in Abwesenheit von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

 Total Synthesis of Kingianins A, D, and F



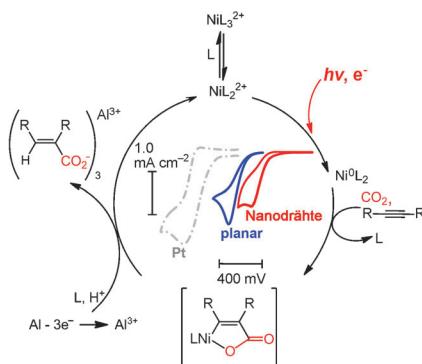
**Schlüsselschritte** der Totalsynthese von (±)-Kingianin A, D und F sind die partielle Reduktion eines konjuguierten Tetrains zu (Z,Z,Z,Z)-Tetraen, der Domino-8π-6π-elektrrocyclische Ringschluss des

(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**

 Silicon Nanowires Show Improved Performance as Photocathode for Catalyzed Carbon Dioxide Photofixation

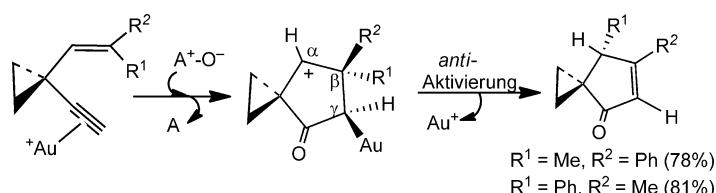


**Verdrahtet:** Mit Silicium als Photokathode und  $[\text{Ni}(\text{bpy})_2]$  (bpy=Bipyridyl) als Katalysator gelingt die Photofixierung von  $\text{CO}_2$  (siehe Bild). Siliciumnanodrähte zeigen wegen ihrer facettenreichen Oberfläche eine signifikant bessere Leistung als planares Silicium. Die Nanodrahtform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

Umlagerungen

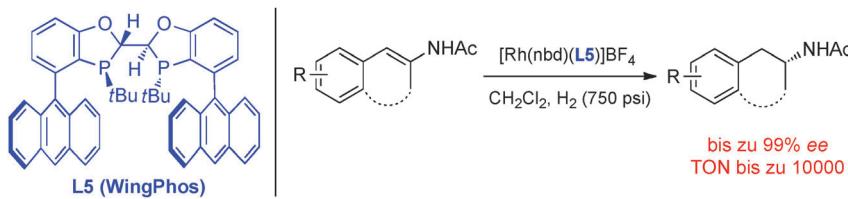
S. Ghorpade, M.-D. Su,\*  
R.-S. Liu\* **4323–4328**

 Gold-Catalyzed Oxidative Cyclizations on 1,4-Enynes: Evidence for a γ-Substituent Effect on Wagner–Meerwein Rearrangements



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

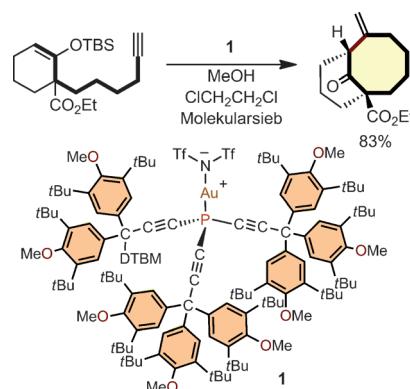
dass ein Gold-Substituent in  $\gamma$ -Position eine stereospezifische 1,2-Wanderung des *anti*- $\beta$ -Substituenten dirigiert, unabhängig von dessen intrinsischen Eigenschaften.



**WingPhos**, ein  $C_2$ -symmetrischer Bisphosphorligand mit einer tiefen und definierten chiralen Tasche, wurde in der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von (*E*)- $\beta$ -Aryl-*N*-acetyl-enamiden, cyclischen  $\beta$ -Arylenamiden

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

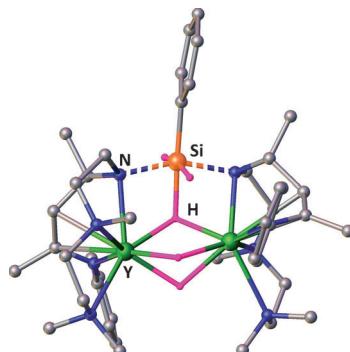
**Halbhohle** Triethinylphosphane wurden synthetisiert und als Liganden in der Gold-katalysierten 8-*exo*-dig-Cyclisierung Acetylen-verknüpfter Silylenolether eingesetzt, um Carbocyclen mit achtgliedrigen Ringen zu erhalten (siehe Schema; Tf = Triflyl). Die Gold-Phosphan-Komplexe katalysierten entweder 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

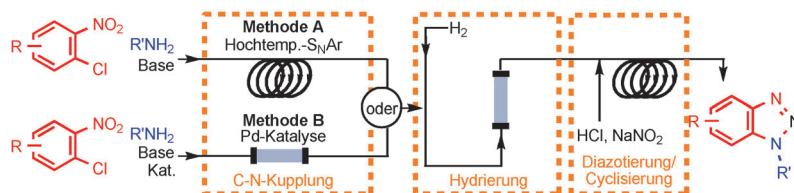


**Ein Strukturmodell** für den Übergangszustand der  $\sigma$ -Bindungsmetathese zwischen Si-H- und M-E-Bindungen (M:  $d^0$ -Übergangsmetall) wurde in Form eines Yttriumhydrid-Silan-Komplexes erhalten (siehe Bild). Die Silan-Einheit verbleibt entweder im Komplex oder wird in Reaktionen des Komplexes 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  $\sigma$ -Bond Metathesis Transition State



**Zwei Ansätze** wurden für die regiospezifische Synthese 1-substituierter Benzotriazole unter kontinuierlichen Fließbedingungen entwickelt. Sie beginnen entweder mit einer  $S_N\text{Ar}$ -Reaktion bei hoher

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

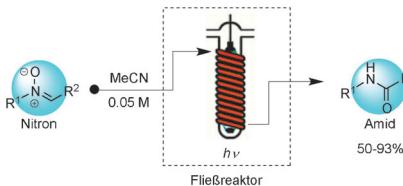
## Synthesemethoden

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

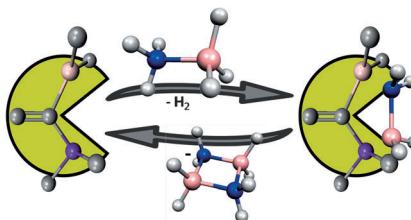


Peptide Fragment Coupling Using  
a Continuous-Flow Photochemical  
Rearrangement of Nitrones

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

Wiiit aufmachen ...: Das geminale P/Al-basierte frustrierte Lewis-Paar ( $\text{Mes}_2\text{P}-(\text{tBu}_2\text{Al})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$  ( $\text{Mes}=\text{Mesityl}$ )) bildet beständige Addukte mit  $\text{BH}_3$  und  $\text{NH}_3$ , 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  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ .

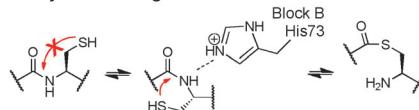
Proteinchemie

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

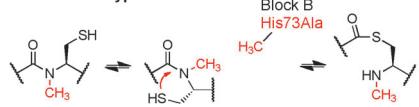
Chemischer „Bypass“ des Intein-katalysierten N-S-Acyltransfers im Proteinspleißen

**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



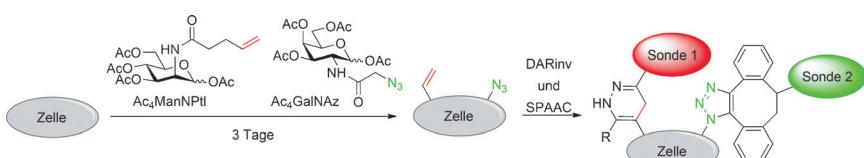
Chemischer Bypass



Chemische Glycobiologie

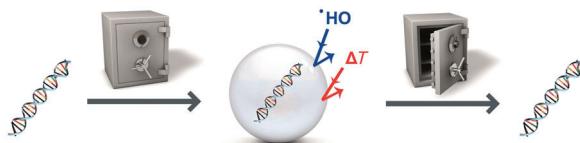
A. Niederwieser, A.-K. Späte,  
L. D. Nguyen, C. Jüngst, W. Reutter,  
V. Wittmann\* — 4359–4363

Zweifarbenmarkierung 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.



**Kugel-sicherer Schutz:** In einer Silicium-dioxidkugel 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.

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.

## Stabile DNA

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

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

## Titelbild



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



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



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

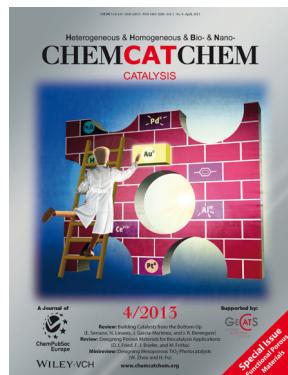


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

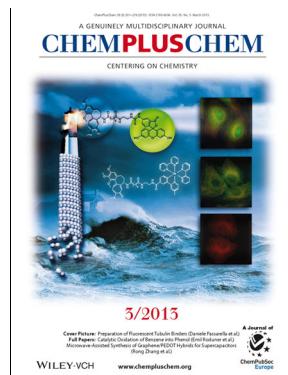
## Weitere Informationen zu:



[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)

New online magazine  
of ChemPubSoc Europe  
and Wiley-VCH

Associated with ChemistryViews