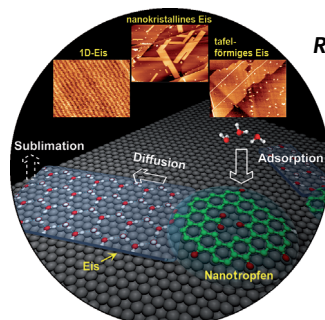
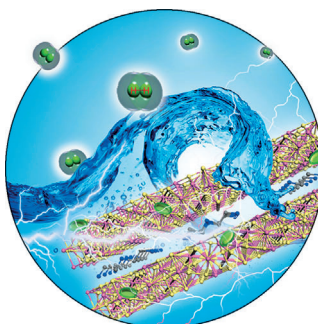


... Viridicatumtoxin B gehört zu der Tetracyclinfamilie und zeigt eindrucksvolle Aktivitäten gegen eine Vielzahl Gram-positiver Bakterienstämme, einschließlich Methicillin-resistenter *Staphylococcus-aureus*-Stämme (MRSA) und *Enterococcus faecalis* (im Hintergrund gezeigt). In ihrer Zuschrift auf S. 8898 ff. beschreiben K. C. Nicolaou et al. die Totalsynthese und Strukturrevision von Viridicatumtoxin B, was den Weg für molekulares Design, chemische Synthese und biologische Untersuchungen auf diesem Gebiet der biomedizinischen Forschung ebnet.

Elektrokatalyse

In ihrer Zuschrift auf S. 8708 ff. berichten S. H. Yu et al. über einen Ni/NiO/CoSe₂-Katalysator, der zurzeit der beste Pt-freie Elektrokatalysator für die Entwicklung von Wasserstoff in saurem Medium ist.

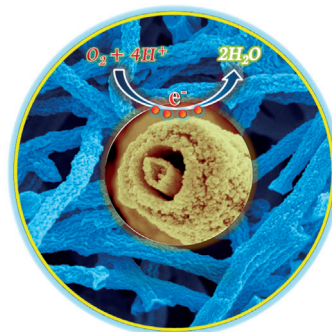


Raumtemperatur-Eis

Graphenoxid-Nanoflocken auf Graphit lösen das Raumtemperaturwachstum von Eis auf dem Substrat aus. In der Zuschrift auf S. 8870 ff. zeigen K. P. Loh et al., dass Keimbildung und Kristallwachstum in Echtzeit untersucht werden können.

Hohle Nanostrukturen

In ihrer Zuschrift auf S. 8805 ff. beschreiben X. W. Lou, Y. Xie et al. die Herstellung komplexer hohler Nanostrukturen aus konzentrischen Röhren, die vielversprechende Elektrokatalysatoren und Elektrodenmaterialien sind.



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*

8654 – 8656



„In einer freien Stunde lese ich nichtchemische Literatur. Wenn ich mir ein Alter aussuchen könnte, wäre ich wieder jung. ...“

Dies und mehr von und über George A. Olah finden Sie auf Seite 8656.

Autoren-Profil

George A. Olah — 8658

Bücher

Chemical Technology

Andreas Jess, Peter Wasserscheid

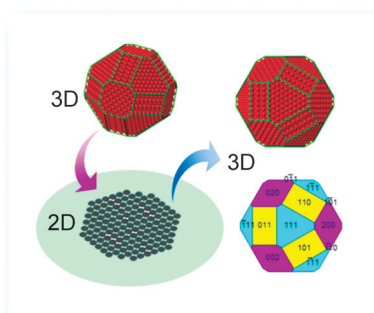
rezensiert von G. Rothenberg — 8659

Highlights

Elektronentomographie

B. Zhang, D. S. Su* — 8662 – 8664

Elektronentomographie:
dreidimensionale Abbildung realer
Kristallstrukturen mit atomarer Auflösung



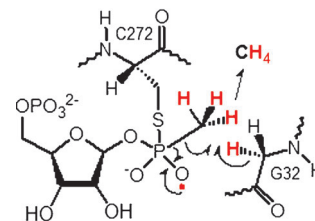
Salamitaktik zur Strukturaufklärung: Ein neuer Einblick in nanostrukturierte Materialien wird durch eine neuartige Abbildungstechnik gegeben, welche die reale dreidimensionale (3D-)Feinstruktur auf atomarer Ebene mithilfe herkömmlicher zweidimensionaler (2D-)Projektionen rekonstruiert (siehe schematische Darstellung).

Radikalenzyme

W. Buckel* — 8665 – 8667

Die bakterielle Methanogenese verläuft radikalisch

Das Thiylradikal des Cysteinrests 272 (C272) in der C-P-Lyase addiert an 5-Phosphoribose-1-methylphosphonat unter Bildung eines kovalent gebundenen Thiophosphonatrads. Die Reaktion mit dem Glycinrest 32 (G32) des Enzyms gibt Methan, ein Glycylradikal und Thiophosphat (siehe Schema). Der intramolekulare Angriff der 2-OH-Gruppe führt zu 5-Phosphoribose-1,2-cyclophosphat, während das Glycylradikal die freigesetzte SH-Gruppe wieder zum Thiylradikal oxidiert.

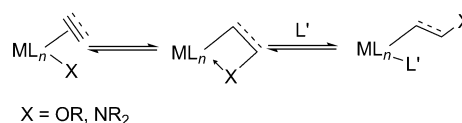


Kurzaufsätze

Metallorganische Reaktionen

P. S. Hanley, J. F. Hartwig* — 8668 – 8684

Migratorische Insertion von Alkenen in Metall-Sauerstoff- und Metall-Stickstoff-Bindungen



Mittendrin: Neue Studien ergeben, dass die Insertion von nichtaktivierten Alkenen in die Metall-Sauerstoff- und Metall-Stickstoff-Bindung von Metall-Alkoxo- und Metall-Amido-Komplexen mindestens ebenso schnell erfolgen kann wie in

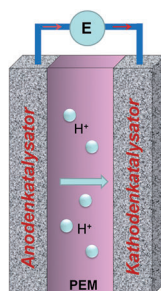
Metall-Alkyl-Bindungen. Untersuchungen katalytischer und stöchiometrischer Reaktionen, die über diese zunehmend verbreitete Klasse metallorganischer Reaktionen ablaufen, werden hier zusammengefasst.

Aufsätze

Sauerstoffreduktionsreaktion

S. Guo, S. Zhang, S. Sun* — 8686 – 8705

Optimierte Nanopartikel-Katalyse für die Sauerstoffreduktionsreaktion



Die Suche nach effizienten Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) in Brennstoffzellen hat zu Nanopartikelsystemen mit präzise einstellbarer Größe, Form, Zusammensetzung und Struktur geführt. Während die klassischen Platin-basierten Katalysatoren noch immer intensiv erforscht werden, treten in jüngster Zeit auch platinfreie Systeme in den Vordergrund.

Zuschriften

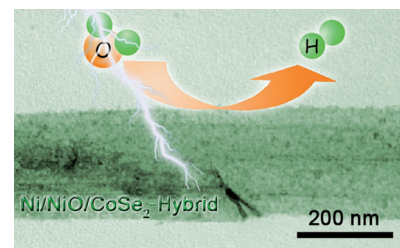
Elektrokatalyse

Y. F. Xu, M. R. Gao, Y. R. Zheng, J. Jiang, S. H. Yu* — 8708 – 8712

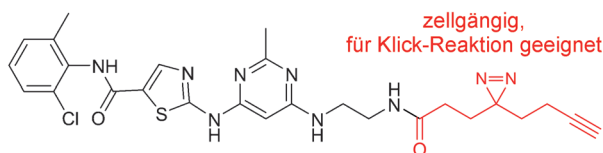


Nickel/Nickel(II) Oxide Nanoparticles Anchored onto Cobalt(IV) Diselenide Nanobelts for the Electrochemical Production of Hydrogen

Nicht edel, aber wirksam: Ein neues Ni/NiO/CoSe₂-Hybridmaterial wurde als wirksamer Katalysator für die Wasserstoffentwicklung (siehe Bild) hergestellt. Dieser neue Katalysator hat ein kathodisches Anfangspotential von -0.03 V und eine Tafel-Steigung von 39 mV pro Dekade und ist zurzeit der beste Platin-freie Elektrokatalysator für die Wasserstoffentwicklung in saurem Medium.



Frontispiz



Klein und zackig: Nach der Einführung eines minimalen Photovernetzlers mit Eignung für Klick-Reaktionen (siehe Schema) in zahlreiche niedermolekulare Kinase-Inhibitoren wurden die resultierenden Sonden zum Proteom-Profiling

in vitro (in Zelllysaten) und in situ (in lebenden Zellen) eingesetzt. Auch bei der Identifizierung ihrer potenziellen Ziel-kinasen im großen Maßstab waren sie bekannten Sonden überlegen.

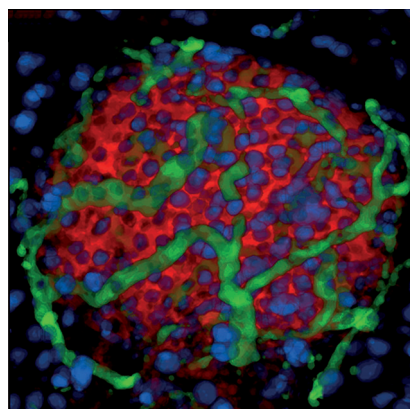
Kinase-Proteomik

Z. Li, P. Hao, L. Li, C. Y. J. Tan, X. Cheng, G. Y. J. Chen, S. K. Sze, H.-M. Shen, S. Q. Yao* **8713–8718**

Design and Synthesis of Minimalist Terminal Alkyne-Containing Diazirine Photo-Crosslinkers and Their Incorporation into Kinase Inhibitors for Cell- and Tissue-Based Proteome Profiling



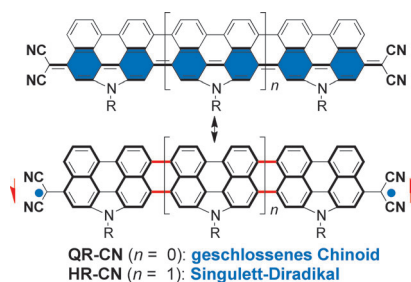
Grüne Inseln: Die für Beta-Zellen selektive Sonde **PiY** wurde entwickelt, welche Langerhans-Inseln (rot, siehe Bild) im Pankreas lebender Tiere ohne Nebenwirkungen anfärbt. Nach Injektion von **PiY** in die Schwanzvene konnten die Inseln gesunder und diabetischer Mäuse verglichen werden. **PiY** erleichterte auch die Isolierung gesunder Langerhans-Inseln durch fluoreszenzunterstützte Chirurgie.



Fluoreszenzsonden

N.-Y. Kang, S.-C. Lee, S.-J. Park, H.-H. Ha, S.-W. Yun, E. Kostromina, N. Gustavsson, Y. Ali, Y. Chandran, H. S. Chun, M. A. Bae, J. H. Ahn, W. Han, G. K. Radda, Y.-T. Chang* **8719–8722**

Visualization and Isolation of Langerhans Islets by a Fluorescent Probe PiY

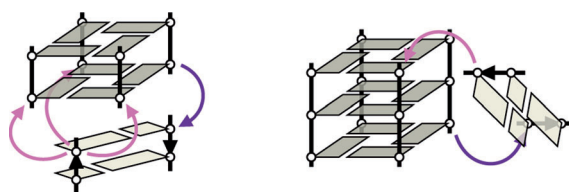


Chinoide Rylene in Biradikaloiden: Die löslichen und beständigen Verbindungen Tetracyanoquaterrylenchinodimethan (QR-CN) und Tetracyanohexarylenchinodimethan (HR-CN) wurden synthetisiert. Während QR-CN im Grundzustand eine geschlossenschalige Chinoidstruktur aufweist, ist es für HR-CN ein Singulett-Biradikal. Beide Verbindungen zeigen im Nahinfrarot sehr starke Ein- und Zwei-Photonen-Absorption.

Biradikaloide

Z. Zeng, S. Lee, J. L. Zafra, M. Ishida, X. Zhu, Z. Sun, Y. Ni, R. D. Webster, R.-W. Li, J. T. López Navarrete,* C. Chi,* J. Ding,* J. Casado,* D. Kim,* J. Wu* **8723–8727**

Tetracyanoquaterrylene and Tetracyanohexarylenequinodimethanes with Tunable Ground States and Strong Near-Infrared Absorption



Coaxiale und orthogonale Orientierungen der Helices (linke bzw. rechte Illustration) in einem Quadruplex-Duplex-Knoten wurden durch Einbau einer Duplex-Haarnadelstruktur in verschiedenartige Qua-

druplexgeometrien realisiert. Die Modularität des Ansatz wurde durch die simultane Anbindung mehrerer Duplexstämme an ein G-Quadruplexgerüst zur Bildung eines G-Knotens demonstriert.

DNA-Strukturen

K. W. Lim, A. T. Phan* **8728–8731**

Structural Basis of DNA Quadruplex-Duplex Junction Formation



Beerenlese(n)

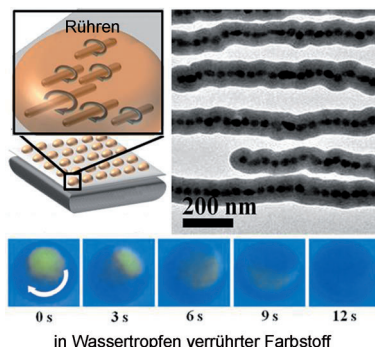


www.angewandte.de

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

GDCh

Gerührt, nicht geschüttelt: Ketten aus 40 nm großen Fe_3O_4 -Nanopartikeln können als welt kleinste Magnetrührfische verwendet werden. Ihre Synthese ist einfach und skalierbar, und sie können in Pikoliter-Emulsionstropfen eingebracht und effektiv mit einem kommerziellen Magnetrührer bewegt werden. Ihre geringe Größe verhindert ein Sedimentieren aufgrund von Gravitations- oder magnetischen Kräften, sodass sie suspendiert bleiben und alle Teile der Lösung rühren.

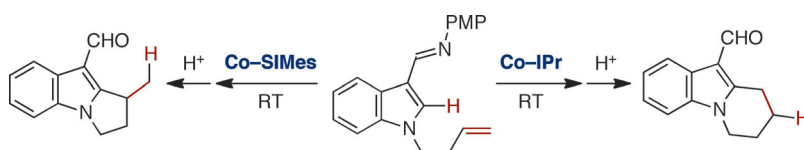


Nano-Rührfische



W. H. Chong, L. K. Chin, R. L. S. Tan,
H. Wang, A. Q. Liu,
H. Chen* 8732–8735

Stirring in Suspension: Nanometer-Sized
Magnetic Stir Bars



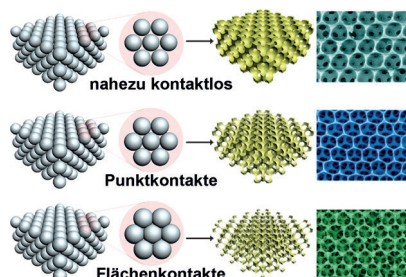
Regiodivergente Katalyse: Cobaltkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenliganden (NHC) katalysieren die intramolekulare Olefinhydroarylierung von Indolen mit anhängenden N-Homoallyl- oder Bis(homoallyl)-Einheiten und einer diri-

gierenden Aldimingruppe an C3. Unter milden Bedingungen entstehen Dihydropyrroloindole und Tetrahydropyrroloindole, wobei der Cyclisierungsverlauf von der Brücke abhängt, aber über den NHC-Ligand gesteuert werden kann.

C-H-Bindungsfunktionalisierung

Z. Ding, N. Yoshikai* 8736–8740

Cobalt-Catalyzed Intramolecular Olefin
Hydroarylation Leading to
Dihydropyrroloindoles and
Tetrahydropyrroloindoles

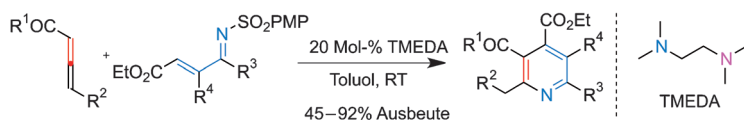


Löcher in Löchern: Mithilfe einer modifizierten Templatmethode für kolloidale Kristalle wurden periodisch geordnete makroporöse Architekturen mit einstellbarer dualer Porosität hergestellt (siehe Bild). Die Strukturen, z. B. die von BiVO_4 , eignen sich sehr gut, um die Korrelation zwischen den geometrischen Eigenschaften des Materials und der Ladungsmigration für die photoelektrochemische Wasserspaltung zu untersuchen.

Wasserspaltung mit Sonnenlicht

M. Zhou, H. B. Wu, J. Bao, L. Liang,
X. W. Lou,* Y. Xie* 8741–8745

Ordered Macroporous BiVO_4
Architectures with Controllable Dual
Porosity for Efficient Solar Water Splitting



Eine einzigartige Kaskade aus Aza-Rauhut-Currier-Reaktion, Cyclisierung und Desulfonierung zwischen Allenolaten und N-Sulfonyl-1-aza-1,3-dienen gelingt mit dem leicht zugänglichen Diamin-Kataly-

sator TMEDA. Die Reaktion bietet einen milden und effizienten Zugang zu präparativ wertvollen, hoch funktionalisierten Pyridinen.

Heterocyclen

Z. Shi, T. P. Loh* 8746–8749

Organocatalytic Synthesis of Highly
Functionalized Pyridines at Room
Temperature

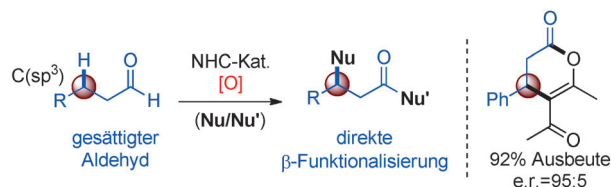


Organokatalyse

J. Mo, L. Shen, Y. R. Chi* — 8750–8753



Direct β -Activation of Saturated Aldehydes to Formal Michael Acceptors through Oxidative NHC Catalysis



Ohne Umwege: Eine durch N-heterocyclische Carbene (NHCs) vermittelte oxidative Katalyse ermöglicht die direkte β -Kohlenstoff-Funktionalisierung gesättigter Aldehyde (siehe Schema). Die Reaktion verläuft über zwei aufeinander

folgende oxidative Schritte zu α,β -ungesättigten Triazolester-Äquivalenten als formale Michael-Akzeptoren, die mit 1,3-Diketonen und β -Ketonestern enantioselectiv reagieren.

Asymmetrische Organokatalyse

J. Cheng, Z. Huang, Y. R. Chi* — 8754–8758



NHC Organocatalytic Formal LUMO Activation of α,β -Unsaturated Esters for Reaction with Enamides



Ein wirkungsvoller Weckruf: Stabile α,β -ungesättigte Ester wurden durch die Anlagerung eines chiralen N-heterocyclischen Carbens (NHC) als Organokatalysator aktiviert. Die gebildeten Michael-Akzeptoren reagierten mit

Enamid-Nukleophilen zu optisch reinen Produkten (siehe Schema; Ts = *p*-Toluolsulfonyl), die in biologisch aktive δ -Lactame und Piperidine überführt werden konnten.

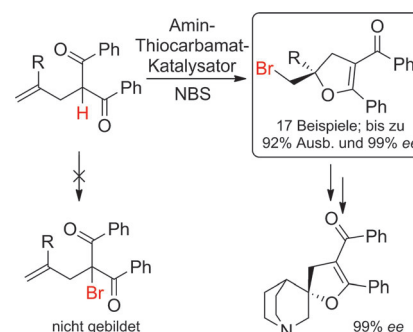
Asymmetrische Katalyse

Y. Zhao, X. Jiang, Y.-Y. Yeung* — 8759–8763



Catalytic, Enantioselective, and Highly Chemoselective Bromocyclization of Olefinic Dicarbonyl Compounds

Geänderte Präferenz: Ein Amin-Thiocarbamat-Katalysator kann die einfache, effiziente und hoch enantioselective Bromcyclisierung olefinischer 1,3-Dicarbonylverbindungen vermitteln. In Anwesenheit des difunktionellen Katalysators findet die Bromierung chemoselektiv am Olefin und nicht am Kohlenstoffatom in α -Position zu den Carbonylgruppen statt.



Nanostrukturen

S. Zhuo, Y. Xu, W. Zhao, J. Zhang, B. Zhang* — 8764–8768

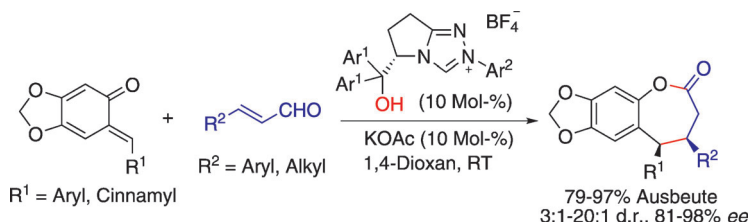


Hierarchical Nanosheet-Based MoS_2 Nanotubes Fabricated by an Anion-Exchange Reaction of MoO_3 -Amine Hybrid Nanowires



Wasserstoff aus der Tube: Organisch-anorganische MoO_3 -Ethyldiamin(EDA)-Hybridnanodrähte wurden durch Anionenaustausch mit S^{2-} -Ionen bei erhöhten Temperaturen in hierarchische nano-

schichtbasierte MoS_2 -Nanoröhren (HNN- MoS_2) umgewandelt. Die Nanoröhren sind hoch aktive Katalysatoren für die photoelektrochemische Wasserstoffentwicklung durch Wasserspaltung.



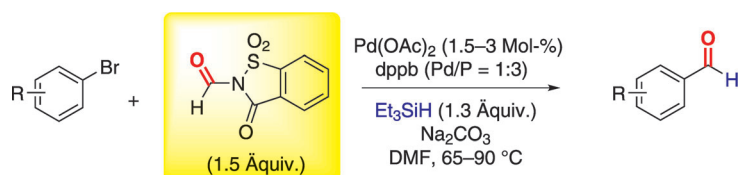
Enantioselektivität durch H-Brücken: Eine ungewöhnliche [4+3]-Anellierung von Enalen mit *o*-Chinonmethiden in Gegenwart katalytischer *N*-heterocyclischer Carbene (NHCs) ermöglicht die Synthese von

Benzo- ϵ -lactonen. Die freie OH-Gruppe des chiralen Triazolium-NHC bildet eine Wasserstoffbrücke mit dem Substrat und erzeugt so hohe bis exzellente Enantioselektivitäten.

Organokatalyse

H. Lv, W.-Q. Jia, L.-H. Sun,
S. Ye* 8769–8772

N-Heterocyclic Carbene Catalyzed [4+3]
Annulation of Enals and *o*-Quinone
Methides: Highly Enantioselective
Synthesis of Benzo- ϵ -Lactones



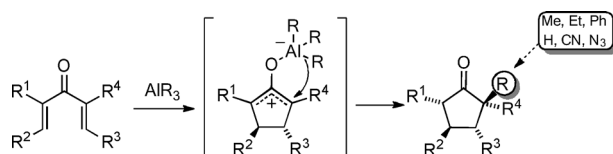
Kinderleicht: Die Titelreaktion setzt die einfach zugängliche kristalline Verbindung *N*-Formylsaccharin als eine effektive CO-Quelle ein. Die Reaktionen laufen mit einem kleinen Überschuss der CO-Quelle

bei moderaten Temperaturen ab und konnten auf ein breites Spektrum von Arylbromiden angewendet werden.
 DMF = *N,N*-Dimethylformamid, dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)butan.

Carbonylierungen

T. Ueda, H. Konishi,
K. Manabe* 8773–8777

Palladium-Catalyzed Reductive
Carbonylation of Aryl Halides with
N-Formylsaccharin as a CO Source



Al gibt Cp den Rest: Organoaluminiumreagentien aktivieren 1,4-Dien-3-one für eine Nazarov-Elektrocyclisierung (siehe Schema) und übertragen anschließend

einen Substituenten auf die resultierenden Cyclopentenylkationen. Der Prozess verläuft mit mäßiger bis vollständiger Regio- und Diastereoselektivität.

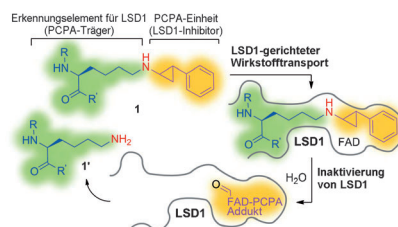
Nazarov-Reaktion

Y. Kwon, R. McDonald,
F. G. West* 8778–8781

Organoaluminum-Mediated Interrupted
Nazarov Reaction



Lieferung direkt ins Haus: Die lysinspezifische Demethylase 1 (LSD1) kann durch den schwachen und nichtselektiven LSD1-Inhibitor Phenylcyclopropylamin (PCPA) selektiv inaktiviert werden, wenn dieser direkt in das aktive Zentrum des Enzyms gebracht wird. Basierend auf diesem Konzept wurde eine Serie von LSD1-Inhibitoren (**1**) entworfen.



Wirkstoffentwicklung

D. Ogasawara, Y. Itoh, H. Tsumoto,
T. Kakizawa, K. Mino, K. Fukuhara,
H. Nakagawa, M. Hasegawa, R. Sasaki,
T. Mizukami,* N. Miyata,*
T. Suzuki* 8782–8786

Lysine-Specific Demethylase 1-Selective
Inactivators: Protein-Targeted Drug
Delivery Mechanism



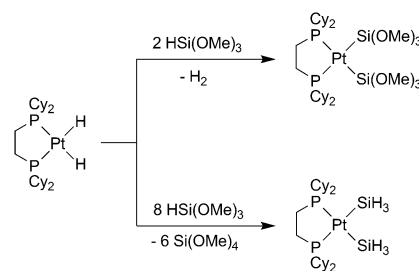
Silylkomplexe

C. Mitzenheim, T. Braun* — 8787–8790



Si–Si and Si–O Bond Activation at Platinum: Stepwise Formation of a SiH₃ Complex

Je mehr, desto besser: Die Umsetzung von [Pt(H)₂(dcpe)] (dcpe = 1,2-Bis(dicyclohexylphosphanyl)ethan) mit stöchiometrischen Mengen an Silan ergibt den Bis(silyl)-Komplex [Pt{Si(OMe)₃}₂(dcpe)], während ein Überschuss an Silan durch wiederholte Si–O-Bindungsaktivierung zu Hydrodesalkoxylierungen und zur Bildung von SiH₃-Liganden führt (siehe Schema; Cy = Cyclohexyl).

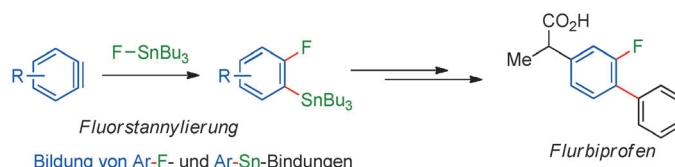


Fluorstannylierung

H. Yoshida,* R. Yoshida,
K. Takaki — 8791–8794



Synchronous Ar–F and Ar–Sn Bond Formation through Fluorostannylation of Arynes



Eine Arininsertion in die F–Sn-Bindung von Tributylzinnfluorid liefert unter synchroner Bildung von Ar–F- und Ar–Sn-Bindungen ganz einfach eine Vielzahl an

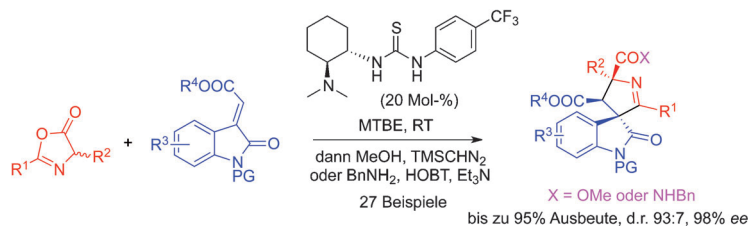
2-Fluorarylstannanen. Die formale Total-synthese von Flurbiprofen aus dem Produkt einer Fluorostannylierung wird ebenfalls beschrieben.

1,3-Dipolare Cycloaddition

W. Sun, G. Zhu, C. Wu, G. Li, L. Hong,*
R. Wang* — 8795–8799



Organocatalytic Diastereo- and Enantioselective 1,3-Dipolar Cycloaddition of Azlactones and Methyleneindolinones



Ein einfacher Weg zu Komplexität: Die Titelreaktion liefert Spirooxindole mit hoher Enantioselektivität (siehe Schema). Entscheidend für die Reaktivität sind das nucleophile C4- und das elektrophile C2-

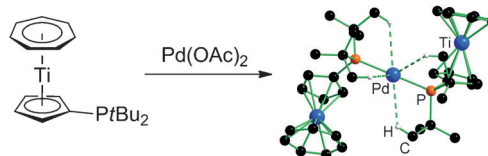
Atom des Azlacton-Substrats. Bn = Benzyl, HOBT = 1-Hydroxy-1H-benzotriazol, MTBE = Methyl-*tert*-butylether, PG = Schutzgruppe, TMS = Trimethylsilyl.

C–C-Kupplungen

A. C. Tagne Kuate, S. Sameni, M. Freytag,
P. G. Jones, M. Tamm* — 8800–8804

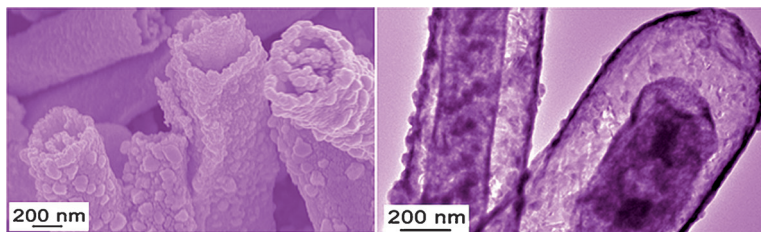


Phosphane-Functionalized Cycloheptatrienyl–Cyclopentadienyl Titanium Sandwich Complexes: Phosphorus Ligands with an Integrated Reducing Agent for Palladium(0) Catalyst Generation



Unschuldig? Mitnichten! „Nichtunschuldige“ sperrige Phosphane mit einer reduzierenden Cycloheptatrienyl–Cyclopentadienyl–Titan–Einheit überführen bei Raumtemperatur glatt Pd^{II}- in Pd⁰-Spezies

(siehe Schema). Der entstehende Komplex katalysiert Suzuki–Miyaura-Kupplungen, die auch mit sterisch gehinderten Arylbromiden schnell ablaufen.



Röhre in Röhre: Ein allgemeiner Zugang zu neuartigen komplexen Röhre-in-Röhre-Nanostrukturen für eine Vielzahl an Metalloxiden nutzt das Beschichten von Kohlenstoffnanofasern mit einer Schicht

Metallglycolat und ein anschließendes Calcinieren an Luft. Diese Metalloxide mit einzigartigen komplexen röhrenförmigen Strukturen sollten für die im Titel genannten Anwendungen geeignet sein.

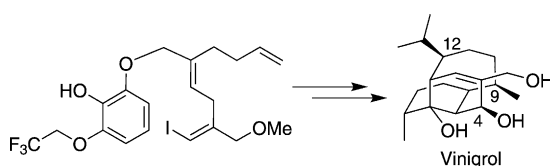
Hohle Nanostrukturen

G. Q. Zhang, B. Y. Xia, C. Xiao, L. Yu, X. Wang, Y. Xie,* X. W. Lou* **8805–8809**

General Formation of Complex Tubular Nanostructures of Metal Oxides for the Oxygen Reduction Reaction and Lithium-Ion Batteries



Rücktitelbild



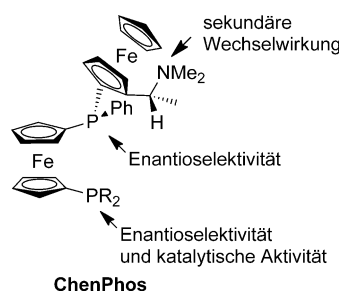
Carbocyclischer Käfig: Die substratkontrollierte Totalsynthese von Vinigrol nutzt eine Sequenz aus oxidativer Desaromatisierung und Diels-Alder-Cycloaddition mit anschließender Palladium-katalysierter Cyclisierungskaskade, um das zentrale

Kohlenstoffgerüst aufzubauen. Die Stereozentren C4, C9 und C12 werden durch Reduktionen oder Oxidationen etabliert, und die Diterpenoidstruktur ist das Ergebnis einer Ringfragmentierung.

Naturstoffsynthese

Q. Yang, J. T. Njardarson,* C. Draghici, F. Li **8810–8813**

Total Synthesis of Vinigrol



Eine Frage der Symmetrie: Die ChenPhos-Liganden (siehe Struktur) zeigen in der Titelreaktion eine drastisch höhere katalytische Aktivität als ihre C_2 -symmetrischen Vorgänger mit zwei Dimethyl-aminoethyl-substituierten Ferrocenyl-(phenyl)phosphanyl-Gruppen. Ihre leichte Verfügbarkeit, extreme Luftstabilität und hohe Enantioselectivität, Aktivität und Produktivität machen diese Liganden zu vielversprechenden Kandidaten für ein breites Spektrum von Anwendungen.

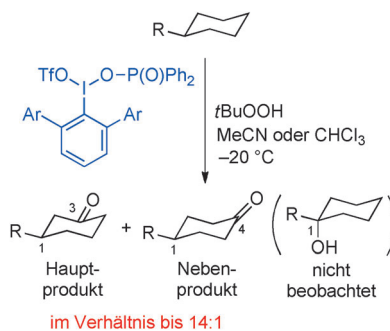
Ligandenentwicklung

W. Chen,* F. Spindler, B. Pugin, U. Nettekoven **8814–8818**

ChenPhos: Highly Modular P-Stereogenic C_1 -Symmetric Diphosphine Ligands for the Efficient Asymmetric Hydrogenation of α -Substituted Cinnamic Acids



Die regioselektive Oxidation nichtaktivierter sekundärer C_{sp^3} -H-Bindungen gelang mit hypervalenten Iod(III)-Reagentien und *tert*-Butylhydroperoxid (siehe Schema). Herstellung und Derivatisierung der hypervalenten Iod(III)-Reagentien sind einfach, was deren gezieltes Design für eine optimale Regioselectivität ermöglicht.



Radikalische C-H-Oxidation

S. A. Moteki, A. Usui, T. Zhang, C. R. Solorio Alvarado, K. Maruoka* **8819–8822**

Site-Selective Oxidation of Unactivated C_{sp^3} -H Bonds with Hypervalent Iodine(III) Reagents



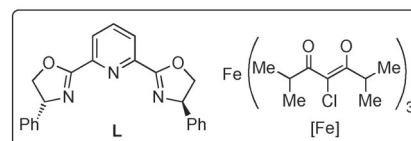
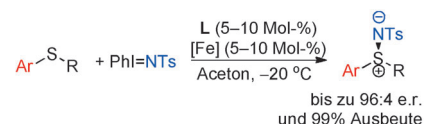
Sulfimide

J. Wang, M. Frings,
C. Bolm* 8823–8827



Enantioselective Nitrene Transfer to
Sulfides Catalyzed by a Chiral Iron
Complex

Eisenarbeiten: Der enantioselective Transfer eines Nitrens auf ein Sulfid gelingt mit einem chiralen Eisen(III)/PyBOX-Katalysator (siehe Schema). Verschiedene Sulfimide wurden so mit hohen Enantioselectivitäten und Ausbeuten erhalten. Die Anwendung dieses Protokolls auf die Synthesen enantiomerenangereicherter Sulfoximine und eines Epoxids wurde ebenfalls gezeigt.



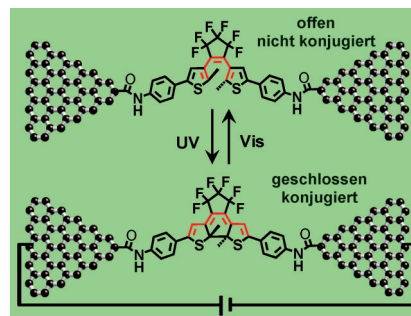
Optoelektronik

C. Jia, J. Wang, C. Yao, Y. Cao, Y.-W. Zhong,
Z.-R. Liu, Z.-F. Liu,*
X.-F. Guo* 8828–8832



Conductance Switching and Mechanisms
in Single-Molecule Junctions

Ein molekularer Schalter: Die Leitfähigkeit einer aus Graphen-Molekül-Kontakten bestehenden neuen molekularen Funktionseinheit konnte durch Bestrahlen mit einer externen Lichtquelle geschaltet werden (siehe Bild). Drei photochrome Diarylethen-Derivate mit unterschiedlichen Substituenten wurden als zentrales Element der Funktionseinheit verwendet.

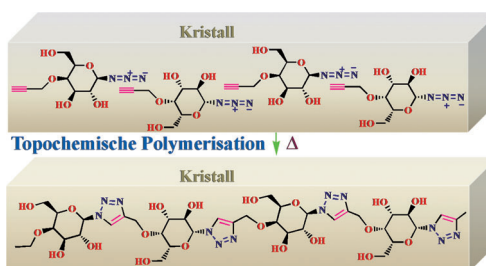


Nichtnatürliche Polysaccharide

A. Pathigoola,
K. M. Sureshan* 8833–8837



A Crystal-to-Crystal Synthesis of Triazoly-
Linked Polysaccharide



Süße Kristalle: Die Synthese von Polysacchariden wird durch viele Faktoren erschwert. Die topochemische Azid-Alkin-Cycloadditionspolymerisation eines

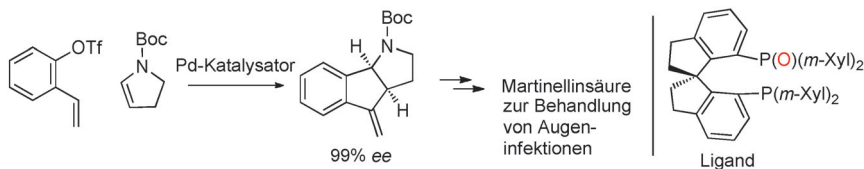
ungeschützten Monosaccharids umgeht diese Probleme und liefert regioselektiv ein kristallines Glycopolymer in quantitativer Ausbeute.

Heck-Reaktion

J. Hu, H. Hirao, Y. Li,
J. Zhou* 8838–8842

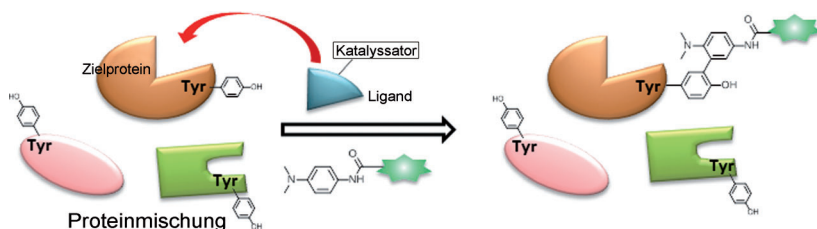


Palladium-Catalyzed Asymmetric
Intermolecular Cyclization



Domino-Cyclisierung: Alkylpalladium-Zwischenstufen einer asymmetrischen Heck-Reaktion wurden von einem zweiten Alken unter hoch enantioselectiver Bildung tricyclischer Produkte abgefangen (siehe Schema; Boc = *tert*-Butoxy-

carbonyl). Die Methode wurde in der asymmetrischen Synthese einer Vorstufe von (–)-Martinellinsäure, einer Volksmedizin zur Behandlung von Augeninfektionen in Südamerika, verwendet.



Ein Photokatalysator, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, der an einen Proteinliganden gebunden ist, war entscheidend für die Entwicklung der Titelmethode. Ein lokaler Einelektronen-transfer vom Katalysator führte zur Bil-

dung von Tyrosylradikalen, und *N'*-Acetyl-*N,N*-dimethyl-1,4-phenylendiamin wurde als Tyrosylradikalfänger genutzt. Die Radikaladdition ermöglichte die selektive Modifizierung des Zielproteins.

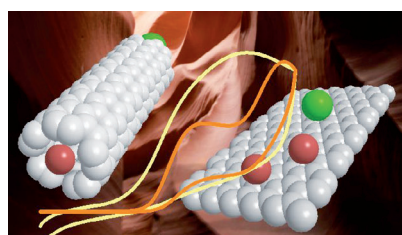
Proteinmodifikationen

S. Sato, H. Nakamura* — 8843 – 8846

Ligand-Directed Selective Protein Modification Based on Local Single-Electron-Transfer Catalysis



Metallische Verunreinigungen: Graphenoxidnanobänder (GONRs) werden üblicherweise ausgehend von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) synthetisiert (siehe Bild). CNTs enthalten jedoch auch nach Reinigung signifikante Mengen metallischer Verunreinigungen, die nach dem oxidativen Aufrollen zur Bildung der GONRs bestehen bleiben und das elektrochemische Verhalten des resultierenden Materials beeinflussen.



Graphen

C. H. A. Wong, C. K. Chua, B. Khezri, R. D. Webster, M. Pumera* — 8847 – 8850

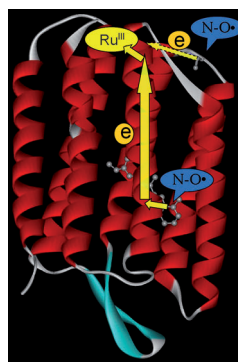
Graphene Oxide Nanoribbons from the Oxidative Opening of Carbon Nanotubes Retain Electrochemically Active Metallic Impurities



Innentitelbild



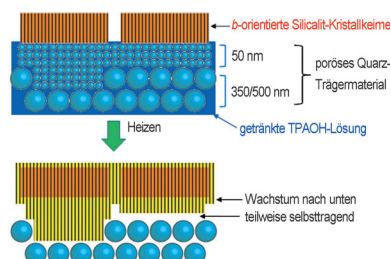
Elektronentransfer (ET)-Geschwindigkeiten wurden mithilfe zeitaufauflösender EPR-Spektroskopie z. B. bei der Photooxidation von Nitroxylradikalen durch einen Ru-Bipyridyl-Komplex ermittelt. So wird die Bestimmung der grundlegenden Merkmale von ETs in Lösung möglich. Die Methode wurde auf zwei Spin-markierte Bacteriorhodopsin-Derivate angewendet und eignet sich für Proteine, Nucleinsäuren und biologische Membranen.



Elektronentransfer

T. Eliash, A. Barbon,* M. Brustolon, M. Sheves, I. Bilkis, L. Weiner* — 8851 – 8854

Nitroxyl Radicals for Studying Electron Transfer



Zeolithmembranen: Eine Methode zur Herstellung von orientierten Quarz-MFI-Zeolithfilmen wird vorgestellt (siehe Bild; TPAOH = Tetrapropylammoniumhydroxid). Die damit erzeugten Filme zeigen eine herausragende Effizienz bei der Trennung von *p*- und *o*-Xylol.

Mesoporöse Materialien

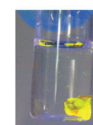
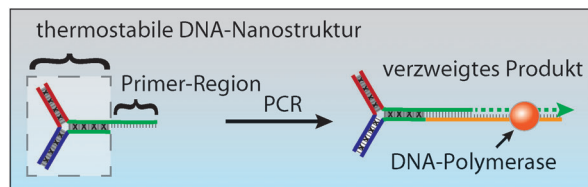
T. C. T. Pham, T. H. Nguyen, K. B. Yoon* — 8855 – 8860

Gel-Free Secondary Growth of Uniformly Oriented Silica MFI Zeolite Films and Application for Xylene Separation



DNA-Nanostrukturen

M. R. Hartman, D. Yang, T. N. N. Tran,
K. Lee, J. S. Kahn, P. Kiatwuthinon,
K. G. Yancey, O. Trotsenko, S. Minko,
D. Luo* 8861–8864



PCR-erzeugtes
DNA-Hydrogel



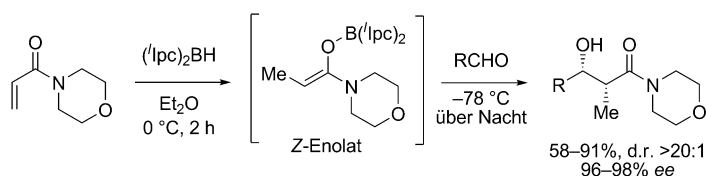
Thermostable Branched DNA
Nanostructures as Modular Primers for
Polymerase Chain Reaction

Chemische Vernetzung wurde für den
Aufbau von DNA-Nanostrukturen mit
erhöhter thermischer Stabilität eingesetzt.
Die thermostabilen DNA-Nanostrukturen
wurden dann als modulare Primer in

Polymerasekettenreaktionen (PCR; siehe
Bild) verwendet, um multifunktionali-
sierte und verzweigte PCR-Produkte für
Mehrfachdetektion und Hydrogel-Bildung
zu erzeugen.

Reduktive Aldolreaktion

P. Nuhant, C. Allais,
W. R. Roush* 8865–8869



Diisopinocampheylborane-Mediated
Reductive Aldol Reactions: Highly
Enantio- and Diastereoselective Synthesis
of *syn* Aldols from *N*-Acryloylmorpholine

Eine preiswerte Synthese von *syn*-Propion-
amidaldolen wurde entwickelt. Die Syn-
these beginnt mit der Bildung des *Z*-
Enolborinats durch Hydroborierung von
4-Acryloylmorpholin mit Diisopinocamp-
heylboran ((*i*Pr)₂BH), an die sich eine

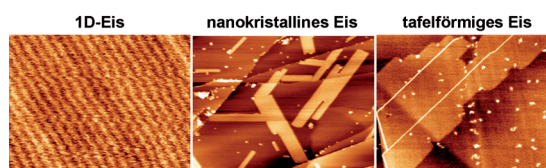
Aldolreaktion mit einem achiralen oder
chiralen Aldehyd zur Bildung von *syn*- α -
Methyl- β -hydroxymorpholinocarboxamiden
mit exzellenter Enantio- und Diastereo-
selektivität anschließt (siehe Schema; R =
Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl).

Selbstorganisation

Y. Zheng, C. Su, J. Lu,
K. P. Loh* 8870–8874



Room-Temperature Ice Growth on
Graphite Seeded by Nano-Graphene
Oxide



Innen-Rücktitelbild

Keimbildung: Der Nebeltrinker-Käfer in
der Namibwüste sammelt mit seinen
wachsartigen Flügeln, die mit submilli-
metergroßen hydrophilen Höckern verse-
hen sind, Tropfen aus dem Morgennebel.
Superhydrophile Graphenoxid-Nanoflo-

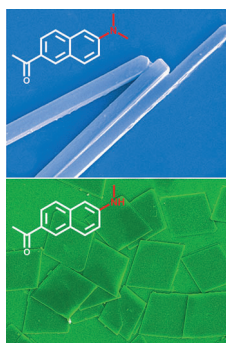
cken sind biomimetische Analoga dieser
Höcker und können die Eisbildung auf
hydrophobem Graphit initiieren. Auf diese
Art lassen sich unterschiedliche feste
Eisformen bei Umgebungsbedingungen
erhalten (siehe Bilder).

Organische Nanophotonik

W. Yao, Y. Yan, L. Xue, C. Zhang, G. Li,
Q. D. Zheng, Y. S. Zhao,* H. Jiang,*
J. N. Yao* 8875–8879



Controlling the Structures and Photonic
Properties of Organic Nanomaterials by
Molecular Design



Stapelkunde: Zwei verschiedene, aber
verwandte Naphthalene bilden, gesteuert
durch ihre H-Brückenbindungen und π - π -
Stapelung, unterschiedliche Nanostruk-
turen (siehe Bild). Diese Nanostrukturen
wiesen einzigartige Merkmale hinsichtlich
photonischer Begrenzung und Lichtwei-
terleitung auf, was einen Einsatz in nano-
photonischen Schaltkreisen nahelegt.

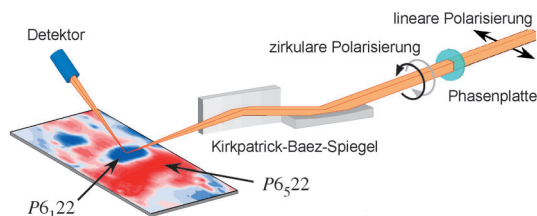


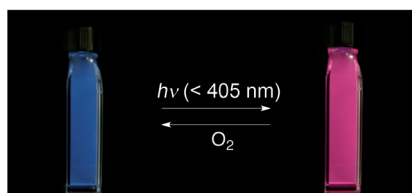
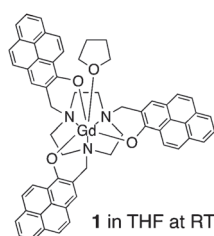
Abbildung von chiralen Domänen: Resonante zirkular polarisierte Röntgenbeugung wurde verwendet, um zwischen kristallinen Enantiomeren zu unterscheiden (siehe Bild). Die gezielte Steuerung der Penetrationstiefe und der Strahl-

fokussierung ermöglicht die Visualisierung der dreidimensionalen Morphologie der Chiralitätsdomänen und stellt eine Verbesserung für das Kristall-Engineering dar.

Chiralität

H. Ohsumi,* A. Tokuda, S. Takeshita, M. Takata, M. Suzuki, N. Kawamura, Y. Kousaka, J. Akimitsu, T. Arima — 8880–8883

Three-Dimensional Near-Surface Imaging of Chirality Domains with Circularly Polarized X-rays



Von blau zu rot: Die Struktur und die Lumineszenzeigenschaften des Gadolinium(III)-Komplexes **1** wurden untersucht. Durch abwechselnde Bestrahlung und O₂-Einwirkung kann die Lumineszenz

von **1** in THF bei Raumtemperatur reversibel geschaltet werden, wobei sich die Emissionsfarbe ändert (siehe Bild). Dabei spielt die lichtinduzierte Phosphoreszenz von **1** eine Schlüsselrolle.

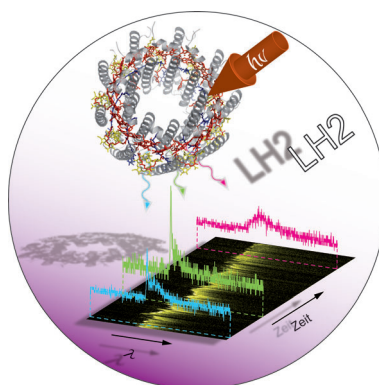
Photochromie

H. Nakai,* K. Kitagawa, H. Nakamori, T. Tokunaga, T. Matsumoto, K. Nozaki, S. Ogo — 8884–8887

Reversible Switching of the Luminescence of a Photoresponsive Gadolinium(III) Complex



Sequenzen von hochaufgelösten Tieftemperaturemissionsspektren einzelner LH2-Lichtsammelkomplexe von *Rhodospseudomonas acidophila* zeigen eine deutlich größere Vielfalt an Emissionsprofilen als zuvor beobachtet. Die Ergebnisse liefern einen direkten Beleg für beträchtliche Fluktuationen in der Elektron-Phonon-Kopplung und, verbunden damit, der Excitonen(de)lokalisierung innerhalb einzelner Pigment-Protein-Komplexe.



Excitonen in der Photosynthese

R. Kunz, K. Timpmann, J. Southall, R. J. Cogdell, A. Freiberg, J. Köhler* — 8888–8892

Fluctuations in the Electron–Phonon Coupling of a Single Chromoprotein

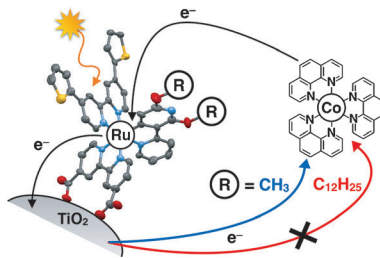


Farbstoffsolarzellen

L. E. Polander, A. Yella, B. F. E. Curchod, N. Ashari Astani, J. Teuscher, R. Scopelliti, P. Gao, S. Mathew, J.-E. Moser, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, J. Frey* — **8893–8897**



Towards Compatibility between Ruthenium Sensitizers and Cobalt Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells



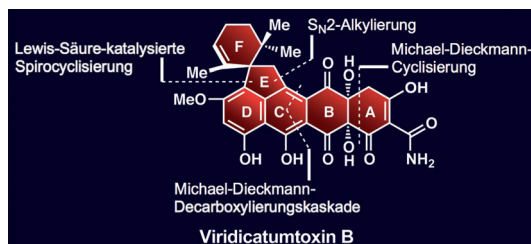
Ruthenium und Co: Ruthenium(II)-Komplexe sind nach wie vor die „heißesten Kandidaten“ für Farbstoffsolarzellen, doch derzeit bekannte Ru-Sensibilisatoren sind nicht mit Co^{II/III}-Elektrolyten kompatibel. Der Effekt einer Oberflächenisolierung auf die Leistungsfähigkeit einer Zelle wurde durch den Vergleich zweier cyclometallierter Ru^{II}-Komplexe studiert. Der Ansatz zeigt ein allgemeines Prinzip für beispiellose Effizienzen bei der Kombination von Ru^{II}-Sensibilisatoren mit einem Cobalt-Elektrolyt.

Totalsynthese

K. C. Nicolaou,* C. Nilewski, C. R. H. Hale, H. A. Ioannidou, A. ElMarrouni, L. G. Koch — **8898–8904**



Totalsynthese und Revidierung der Struktur von Viridicatumtoxin B



Die Totalsynthese von Viridicatumtoxin B resultierte in der Revidierung der Struktur und ebnet den Weg zur Synthese von Analoga sowie der biologischen Bewertung dieses komplexen tetracyclinähnlichen Antibiotikums.

Die hoch konvergente Strategie ermöglicht den raschen Aufbau des vollständigen carbocyclischen Gerüsts des Moleküls.

Titelbild

DOI: 10.1002/ange.201305540

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. nun schon im 125. Jahrgang! 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.

Hier liegen die Ursprünge der mit Abstand wichtigsten Klick-Chemie-Reaktion: Rolf Huisgen berichtet über Kinetik und Mechanismus 1,3-dipolarer Cycloadditionen; die (unkatalysierte) Azid-Alkin-Cycloaddition nimmt in diesem Aufsatz allerdings verhältnismäßig wenig Raum ein. Neugierig machen auch die Titel weiterer Aufsätze wie „Ein Geheimnis des chinesischen Porzellans“ oder „Abwehrstoffe der Arthropoden, ihre Isolierung und Aufklärung“. Zu den hier behandelten Arthropoden gehören z.B. Bombardierkäfer und Ohrwürmer. Bereits im 18. Jahrhundert beschäftigten sich Naturforscher mit dem Schuss des Bombar-

dierkäfers, doch gelang die Klärung der Frage, ob dieser „mehr physikalisch oder mehr chemisch“ sei, erst 1957.

Mit Oligomeren und Pleionomeren beschäftigt sich ein weiterer Aufsatz; da sich letzterer Begriff nicht durchgesetzt hat, ist es für heutige Leser gewiss hilfreich, im Artikel eine Definition zu finden: „Pleionomere sind also molekulareinheitliche, polymerhomologe Substanzen, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften nicht mehr genügend unterscheiden.“

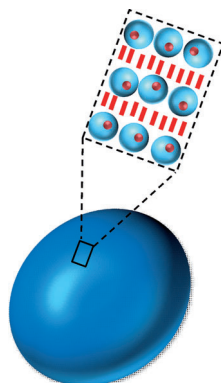
Unter den Zuschriften finden sich zwei frühe Arbeiten von Hans Bock, denen noch mehr als 100 in der *Angewandten Chemie* folgen sollten; auch

Franz Effenberger und Ralf Steudel (noch als cand. chem.), ebenfalls *Angewandte*-Autoren über mehr ca. 40 Jahre, sind vertreten.

Als Zeichen der Zeit ist der Vortrag „Bestimmung von Radioaktivität in Lebensmitteln“ in den Versammlungsberichten anzusehen: Vom Fallout, so erfahren wir, ist besonders Blattgemüse betroffen, Kartoffeln und Spargel dagegen weniger, da nur etwa 20% der Kontamination durch Aufnahme aus dem Boden erfolgt.

Lesen Sie mehr in Heft 16-17/1963

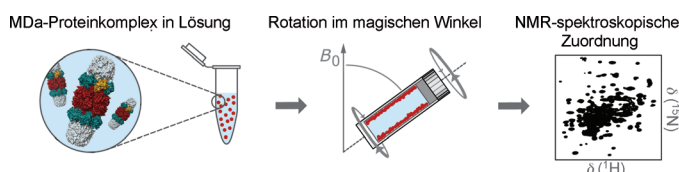
Gegensätze ziehen sich an: Gold- oder CdS-Nanopartikel und ionische Farbstoffmoleküle können supramolekulare Aggregate mit einer definierten Größe zwischen 100 und 300 nm bilden, wenn man ein Makroion als Templat und Bindeglied verwendet. Das Bild zeigt das erhaltene Gold-Dendrimer-Farbstoff-Aggregat (blaue Kugeln: dendritisches Makroion, rote Kugeln: Gold, rote Balken: ionischer Farbstoff).



Selbstorganisation

J. Düring, A. Hölzer, U. Kolb,
R. Branscheid, F. Gröhn* — 8905–8908

Supramolekulare organisch-anorganische Hybridaggregate mit variabler Partikelgröße: Zusammenspiel von drei nichtkovalenten Wechselwirkungen



Je größer, umso besser: Sequenzielle NMR-spektroskopische Zuordnungen des Proteinrückgrats gelangen für einen Proteasomkomplex von ca. 1 MDa. Die Methode beruht auf einer Immobilisierung des Komplexes durch Probenrotation im magischen Winkel. In Kombination mit

Proteindeuterierung, Protonendetektion austauschbarer Gruppen und paramagnetischer Relaxationsverstärkung werden Struktur- und Dynamikuntersuchungen supramolekularer Komplexe mit atomarer Auflösung möglich.

Protein-NMR-Spektroskopie

A. Mainz, T. L. Religa, R. Sprangers,
R. Linser, L. E. Kay, B. Reif* — 8909–8914

NMR-Spektroskopie an löslichen Proteinkomplexen mit Molekulargewicht im Mega-Dalton-Bereich



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).

Angewandte Berichtigung

Die Autoren dieser Zuschrift möchten einen Verweis auf eine wichtige Literaturstelle hinzufügen. In ihrer Beschreibung des Kenntnisstands zu Cyclobutanon-Funktionalisierungen (S. 6850, erster Absatz) fehlt ein Verweis auf den Beitrag „Enantioselective Organocatalytic Michael Addition of Cyclobutanones to Nitroalkenes“^[1] von J. Rodriguez, Y. Coquerel und Mitarbeitern. Die Autoren bedauern dieses Versehen und danken Professor Rodriguez für den Hinweis.

Enantioselective Construction of α -Quaternary Cyclobutanones by Catalytic Asymmetric Allylic Alkylation

C. M. Reeves, C. Eidamshaus, J. Kim,
B. M. Stoltz* — 6850–6853

Angew. Chem. 2013, 125

DOI: 10.1002/ange.201301815

[1] D. Mailhol, M. del Mar Sanchez Duque, W. Raimondi, D. Bonne, T. Constantieux, Y. Coquerel, J. Rodriguez, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 3523–3532.