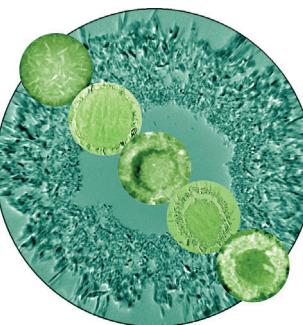




... profitieren Chemie und Umwelt gleichermaßen. In ihrem Kurzaufsatz auf S. 11156 ff. dokumentieren B. H. Lipshutz und Mitarbeiter anhand direkter Vergleiche übergangsmetallkatalysierter Kreuzkupplungen, wie tief man mit einem kommerziell verfügbaren Tensid in Wasser als Reaktionsmedium gelangen kann. Und durch den verringerten Einsatz organischer Lösungsmittel können E-Faktoren um bis zu eine Größenordnung gedrückt werden. Lasst uns organische Reaktionen ohne organische Lösungsmittel durchführen!

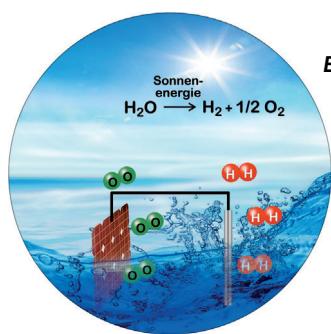
Mesoporöse Materialien

In der Zuschrift auf S. 11192 ff. berichten D. H. Chen, R. A. Caruso und L. Cao über flockige Kern-Schale-, Dotter-Schale- und hohle Anatasnanostrukturen, die mit einer fluorfreien Synthesemethode erhalten wurden.



Elektrochemie

In ihrer Zuschrift auf Seite 11122 ff. stellen W. Luo, Z. Zou et al. eine Ta₃N₅-Photoanode vor, die mit einer thermischen Oxidations- und Nitrierungsmethode hergestellt wurde und einen hohen solaren Photostrom aufweist.



Naturstoffe

S. F. Brady und H.-S. Kang beschreiben in der Zuschrift auf S. 11269 ff. ein Anthracyclin, für das DNA aus dem Boden der Sonora-Wüste kodiert. Die Verbindung ist gegen multiwirkstoffresistente Krebszellen aktiv und lässt auf einen Einsatz in der Krebstherapie hoffen.



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
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 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.



„... Menschen, die mit einem neuen Experiment oder einer neuen Einsicht Jahrzehnte oder Jahrhunderte konventionellen Denkens über Bord werfen können, passen nicht gut zu einem sauberen, regelbasierten Managementsystem von oben nach unten; sie sind überraschend wenig zu Änderungen bereit ...“

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von
Jeremy K. M. Sanders.

Editorial

J. K. M. Sanders* — 11116–11117

Wie ist Veränderung möglich? –
Energiesparen in Cambridge

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

11136–11138



„Meine größte Leistung bisher war, dass es mir 50 Jahre lang gelungen ist, Lehrer, Forscher und Wissenschaftspopularisierer zugleich zu sein.
Mein schlimmster Albtraum ist die Stimme zu verlieren, wenn ich gerade einen Vortrag halten will ...“
Dies und mehr von und über Sir John Meurig Thomas finden Sie auf Seite 11140.

Autoren-Profile

Sir John Meurig Thomas 11140–11142



S. A. Snyder



P. Wipf



F. Schüth



D. Milstein



R. Eisenberg

Nachrichten

The Chemical Record Lectureship:
S. A. Snyder — 11143

Edward W. Morley Medal:
P. Wipf — 11143

Chemical Engineering Medal:
F. Schüth — 11143

Bohlmann-Vorlesung: D. Milstein 11143

William H. Nichols Medal Award:
R. Eisenberg — 11143

Bücher

One-Dimensional Nanostructures

Tianyou Zhai, Jiannian Yao

rezensiert von L. Chi 11144

Aphorismen und Zitate

Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger

rezensiert von H. Hopf 11145

Highlights

Antioxidantien

N. Kuhnert* 11148–11150

Schuster bleib bei deinen Leisten – bakterieller Zelltod durch Antibiotika ist nicht durch reaktive Sauerstoffspezies erklärbar

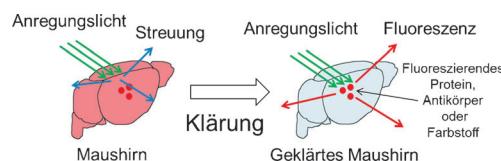


Die ROS waren's nicht: Zwei aktuelle Arbeiten belegen, dass reaktive Sauerstoffspezies (ROS) nicht für den Zelltod von Bakterien nach Antibiotikabehandlung verantwortlich sind. Das Konzept der ROS kann damit nicht verallgemeinert auf alle Prozesse, die für den Zelltod verantwortlich sind, angewendet werden. Im Bereich der bakteriziden Antibiotika beginnt damit die Suche nach dem Mechanismus ihrer biologischen Wirkung erneut.

Fluoreszenzmikroskopie

D. A. Yushchenko,
C. Schultz* 11151–11154

Geklärte Gewebeproben für die optische Anatomie



Transparenz ist gefragt: Die detaillierte optische Bildgebung komplexer biologischer Proben stellt wegen der intrinsischen Lichtstreuung ein bisher ungelöstes Problem dar. CLARITY, eine neue Methode

zur Gewebeklärung, bringt uns einen Schritt näher hin zu anatomischen Aufnahmen mit Einzelzellauflösung in dickem Gewebe und ganzen Organen.

Kurzaufsätze

Grüne Chemie

B. H. Lipshutz,* N. A. Isley,
J. C. Fennewald,
E. D. Slack 11156–11162



Auf dem Weg zu „grüneren“ übergangsmetallkatalysierten Verfahren: Quantifizierung durch den E-Faktor



Titelbild

Reaktionen	E-Faktoren
Suzuki-Miyaura Heck Sonogashira 1,4-Additionen	Pharma (in organischen Lösungsmitteln) 16-50 31-137; inklusive wässrige Aufarbeitung

diese Arbeit
(in wässrigen Designer-Tensiden)

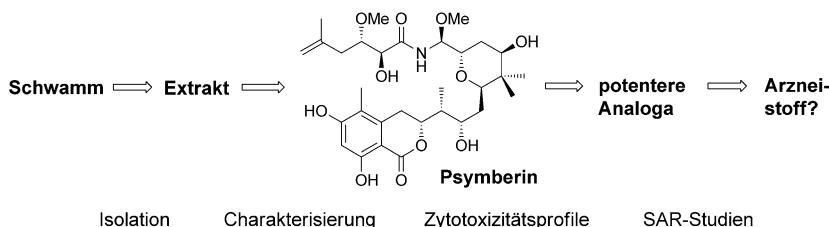
2-4

7-10; inklusive Wasser

En vogue: Palladiumkatalysierte Reaktionen in Wasser als alleinigem Reaktionsmedium sind mit speziell maßgeschneiderten Tensiden möglich. Solche Reaktionen haben einen sehr kleinen E-Faktor, der

ein Maß für den organischen Abfall ist. Dies zeigen direkte Vergleiche mit mehreren gängigen, in der pharmazeutischen Industrie genutzten Verfahren auf Lösungsmittelbasis.

Aufsätze



Seit seiner Isolation aus verschiedenen Schwämmen hat das Zytotoxin Psymberin große Aufmerksamkeit hinsichtlich seiner Strukturaufklärung, Biosynthese und Totalsynthese auf sich gezogen. Dieses Interesse gilt insbesondere seiner faszinie-

renden Architektur und seinen beeindruckenden biologischen Eigenschaften und führte zu einer Vielzahl von neuen Syntheseansätzen, die auch die Synthese potenter Analoga möglich machen.

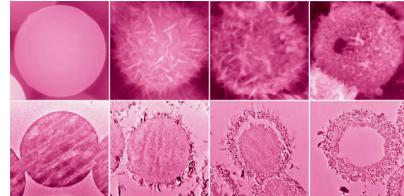
Naturstoffsynthese

M. Bielitz,* J. Pietruszka **11164–11190**

Psymberin – biologische Eigenschaften und Ansätze zu Total- und Analogasynthesen

Zuschriften

Eine vielseitige Synthesemethode: Monodisperse Anatasmikrokugeln mit verschiedenen komplexen Morphologien wurden mithilfe eines vielseitigen fluorfreien Solvothermalprozesses in Gegenwart von Ammoniak hergestellt (siehe Bild). Die Keimbildung an der Oberfläche und der nachfolgende Aushöhlungsprozess dienen als eindeutiger Beweis für eine Ostwald-Reifung.



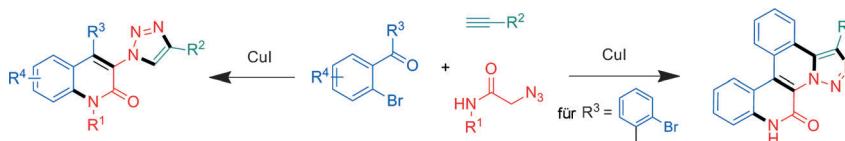
Mesoporöse Materialien

L. Cao, D. H. Chen,*
R. A. Caruso* **11192–11197**

Surface-Metastable Phase-Initiated Seeding and Ostwald Ripening: A Facile Fluorine-Free Process towards Spherical Fluffy Core/Shell, Yolk/Shell, and Hollow Anatase Nanostructures



Frontispiz



Ein einzelner Kupferkomplex katalysiert bis zu drei Reaktionsschritte mit separaten Katalysezyklen in einer Dominosequenz (Azid-Alkin-Cycloaddition, Goldberg-Amidierung/Camps-Cyclisierung/C-H-Arylierung) zum schnellen Aufbau

komplexer Heterocyclen aus drei einfachen Komponenten unter milden Bedingungen (siehe Schema). Die leichte Spaltung des Triazolrings ermöglicht die weitere Umsetzung der Kondensationsprodukte.

Kaskadenreaktionen

W. Qian,* H. Wang,
J. Allen **11198–11202**

Copper-Catalyzed Domino Cycloaddition/C–N Coupling/Cyclization/(C–H Arylation): An Efficient Three-Component Synthesis of Nitrogen Polyheterocycles



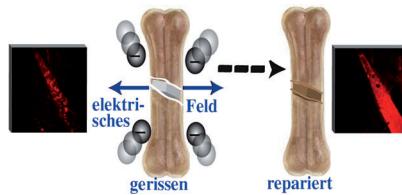
Beerenlese(n)



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

Angewandte
125
JAHRE Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker
Chemie

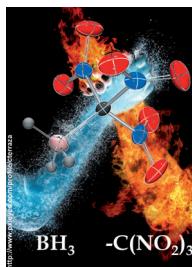
Die Detektion von Knochenrissen gelingt, indem man die beschädigte Matrix gleichzeitig als Auslöser und treibende Kraft nutzt. Ein Riss in einem Material mit hohem Mineralgehalt, wie Knochen, erzeugt Ionengradienten, die zum gezielten Transport von Wirkstoffen verwendet werden können. Dieser Ansatz zur Adressierung einer biologischen Struktur ergänzt bestehende Methoden, die sich auf Wechselwirkungen mit Proteinen und Nucleinsäuren konzentrieren.



Knochenreparatur

V. Yadav, J. D. Freedman, M. Grinstaff,*
A. Sen* **11203 – 11207**

Bone-Crack Detection, Targeting, and Repair Using Ion Gradients



Die Vereinigung von Feuer und Wasser:

Die stark oxidierende Trinitromethylgruppe und die stark reduzierende BH_3 -Gruppe wurden erstmals in dem neuartigen $[\text{BH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$ -Ion kombiniert. Die Raumtemperaturstabilität des neuen (Trinitromethyl)borats steht in deutlichem Kontrast zum Verhalten von $[\text{BCl}_3\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$, das sich schon bei -20°C zersetzt.

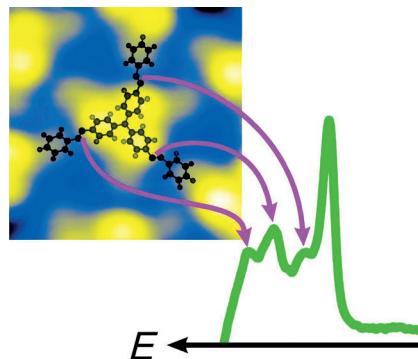
Energiereiche Materialien

G. Bélanger-Chabot, M. Rahm, R. Haiges,
K. O. Christe* **11208 – 11212**

$[\text{BH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$: The First Room-Temperature Stable (Trinitromethyl)borate



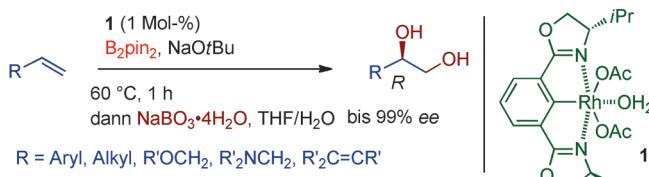
Asymmetrische Drehung: Die Struktur von Tris[4-(phenylazo)phenyl]amin auf einer Au(111)-Oberfläche wurde mit Rastertunnelspektroskopie untersucht. Ein entarteter Markerzustand dient als empfindliche Sonde für die Struktur der adsorbierten Moleküle.



Rastertunnelspektroskopie

T. G. Gopakumar,* T. Davran-Candan,
J. Bahrenburg, R. J. Maurer, F. Temps,
K. Reuter, R. Berndt **11213 – 11216**

Broken Symmetry of an Adsorbed Molecular Switch Determined by Scanning Tunneling Spectroscopy



Eine enantioselektive Diborierung von terminalen Alkenen mit chiralem **1** und Bis(pinakolato)dibor (B_2pin_2) wurde entwickelt. Die anschließende Oxidation des

Dibor-Addukts mit Natriumperoxoborat ergab die entsprechenden optisch aktiven 1,2-Diole mit hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten.

Asymmetrische Katalyse

K. Toribatake,
H. Nishiyama* **11217 – 11221**

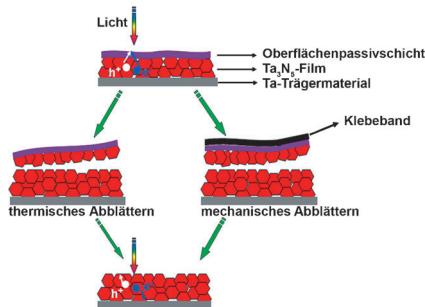
Asymmetric Diboration of Terminal Alkenes with a Rhodium Catalyst and Subsequent Oxidation: Enantioselective Synthesis of Optically Active 1,2-Diols



Wasserspaltung mit Sonnenlicht

M. Li, W. Luo,* D. Cao, X. Zhao, Z. Li,
T. Yu, Z. Zou* — **11222–11226**

- A Co-catalyst-Loaded Ta_3N_5 Photoanode with a High Solar Photocurrent for Water Splitting upon Facile Removal of the Surface Layer



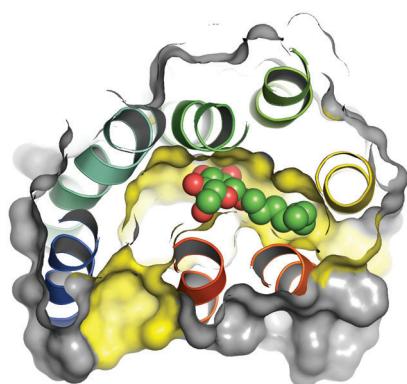
Oberflächenchemie: Eine durch thermische Oxidation und Nitrierung hergestellte Ta_3N_5 -Photoanode zeigt den höchsten bisher mit einer Ta_3N_5 -Photoanode erreichten Photostrom. Dieser Photostrom entsteht hauptsächlich als Folge des leichten thermischen und mechanischen Abblätterns der passivierenden Oberflächenschicht von der Ta_3N_5 -Photoanode (siehe Bild).

Innen-Rücktitelbild

VIP Strukturbiologie

J. H. Park,* T. Morizumi, Y. Li, J. E. Hong,
E. F. Pai, K. P. Hofmann, H.-W. Choe,
O. P. Ernst* — **11227–11230**

- Opsin, a Structural Model for Olfactory Receptors?

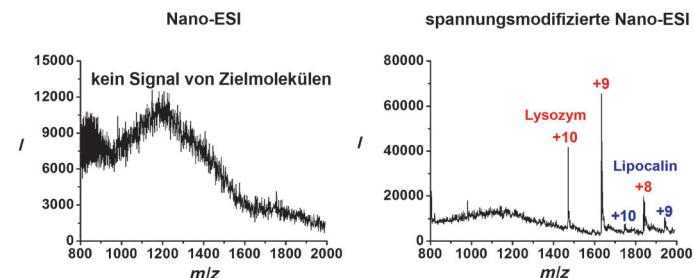


Olfaktorische Rezeptoren (ORs) sind G-Protein-gekoppelte Rezeptoren (GPCRs), die Signalmoleküle wie Hormone und Duftstoffe detektieren. Ein Templat für die Homologiemodellierung von ORs bietet die Struktur des am Sehen beteiligten GPCR Opsin, in dessen orthosterischer Ligandenbindungstasche ein Tensidmolekül gebunden ist. Dieses Modell ermöglicht die Untersuchung der strukturellen Grundlagen des Mechanismus der Geruchstoff-Rezeptor-Erkennung.

Massenspektrometrie

Z. Wei, S. Han, X. Gong, Y. Zhao, C. Yang,
S. Zhang, X. Zhang* — **11231–11234**

- Rapid Removal of Matrices from Small-Volume Samples by Step-Voltage Nanoelectrospray



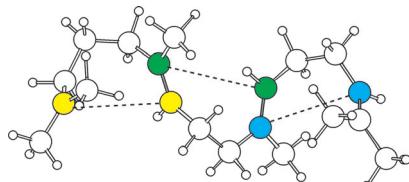
Matrix weg: Durch den Wechsel bei der Nanoelektrosprayionisation von konstanter Spannung (links) zu stufenweise veränderter Spannung (rechts) gelingt die massenspektrometrische Analyse klein-volumiger physiologischer Proben. Tren-

nung und Ionisierung werden in einem Prozess erreicht, was Probenverluste und -verdünnung vermeidet und Wechselwirkungen mit der Matrix verhindert. Das Ergebnis ist eine hohe Empfindlichkeit sogar bei nur nanolitergroßen Proben.

Reaktionsmechanismen

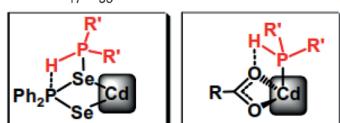
B. A. Hess, Jr.,*
L. Smentek — **11235–11239**

- The Concerted Nature of the Cyclization of Squalene Oxide to the Prosterol Cation



Konzertiertes ABC: Für die Bildung der Ringe A–C in der biosynthetischen Umwandlung von Squalenoxid in das Prosterol-Kation wurde ein konzertierter, wenn auch stark asynchroner Pfad lokalisiert, durch den der Ring B in der erforderlichen Bootkonformation erhalten wird.

zwei Reaktionswege von HPPH_2
 $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{33}$ und $\text{R}' = \text{Ph}$



gleiche P-Spezies (^{31}P -NMR):

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO-PPH}_2$ (99 ppm)

$\text{Ph}_2\text{P-PPH}_2$ (-14 ppm)

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO-P(Se)Ph}_2$ (77 ppm)

Gemeinsame Sache: Es wurde gefunden, dass die Bildung von binären kolloidalen Halbleiternanokristallen in Ansetzen mit einer $(\text{M}(\text{EEPPH}_2)_n)$ oder zwei Vorstufen (Metallcarboxylate $\text{M}(\text{OOCR})_n$ plus Phosphanchalkogenide wie $\text{E}=\text{PHPH}_2$) über den gleichen Mechanismus verläuft. Für das Modellsystem CdSe lässt sich aus ^{31}P -NMR-Messungen und DFT-Rechnungen ein Mechanismus ableiten, der zahlreiche Metathesegleichgewichte und Se-Austauschreaktionen umfasst.

Nanokristallbildung

K. Yu,* X. Liu, Q. Zeng, M. Yang,*

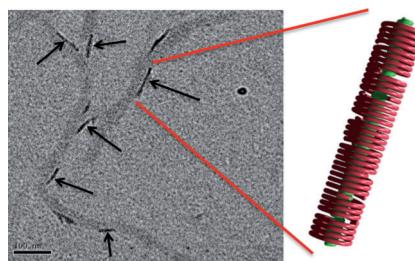
J. Ouyang, X. Wang,

Y. Tao _____ 11240–11245

The Formation Mechanism of Binary Semiconductor Nanomaterials: Shared by Single-Source and Dual-Source Precursor Approaches



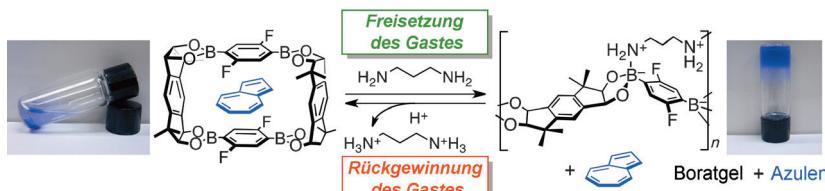
Ein biomimetischer Ansatz liegt der Selbstorganisation eines helikalen Poly(*para*-aryltriazol)-Foldamers um ein Templat zugrunde. Diese solvophobe Faltung ergibt Helices, die sich weiterhin zu langen Nanoröhren zusammenlagern (siehe Bild; Maßstab: 100 nm). Konstrukte einer bestimmten Länge und Chiralität werden mit dem Poly(γ -benzyl-L-glutamat)-Gerüst unter geeigneten Bedingungen erhalten, wie beim selbstorganisierten Aufbau von Tabakmosaikviren.



Feste Nanostrukturen

R. Pfukwa, P. H. J. Kouwer, A. E. Rowan,*
 B. Klumperman* _____ 11246–11250

Templated Hierarchical Self-Assembly of Poly(*p*-aryltriazole) Foldamers



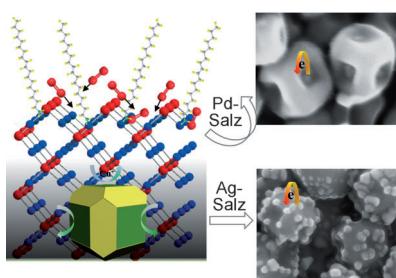
Die Bildung eines **Boratgels** aus makrocyclischen Boronsäureestern mit eingeschlossenem Gast gelang durch Zugabe eines Diamins zur Suspension des Boronsäureesters in verschiedenen organischen Solventien, was die Freisetzung

des Gastes auslöste. Das Gastmolekül ließ sich aus dem Boratgel durch Versetzen mit einer Säure zur Entfernung des Diamins zurückgewinnen, was die Rekonstruktion des ursprünglichen Wirt-Gast-Systems ermöglichte.

Supramolekulare Chemie

S. Ito, H. Takata, K. Ono,
 N. Iwasawa* _____ 11251–11254

Release and Recovery of Guest Molecules during the Reversible Borate Gel Formation of Guest-Included Macro cyclic Boronic Esters



Palladium- und Silbersalze ergaben mit Cu_2O -Oktadekaedern konkave Heterostrukturen, und zwar durch selektives oxidatives Ätzen von Cu_2O auf den {100}-Flächen und In-situ-Wachstum von Pd/Ag an unterschiedlichen Zentren. Die Strukturen katalysieren eine Sonogashira-Modellreaktion besser als sowohl die einzelnen Domänen als auch ihre Mischungen.

Konkav-Hybridmaterialien

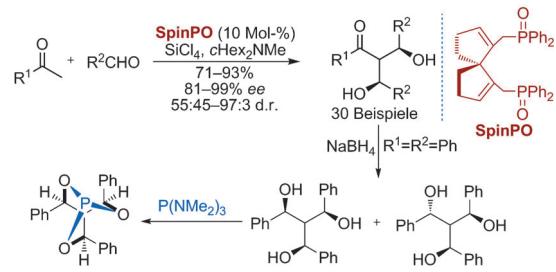
L. L. Li, X. B. Chen, Y. E. Wu, D. S. Wang,
 Q. Peng, G. Zhou,
 Y. D. Li* _____ 11255–11259

$\text{Pd-Cu}_2\text{O}$ and $\text{Ag-Cu}_2\text{O}$ Hybrid Concave Nanomaterials for an Effective Synergistic Catalyst



Organokatalyse

P. Zhang, Z. Han, Z. Wang,
K. Ding* **11260–11264**



Symmetrie-Tausch: Ein C_2 -chirales Spirodiphosphinoxid (SpinPO) als Katalysator ermöglicht eine effiziente und enantioselektive doppelte Aldolreaktion von Keto-

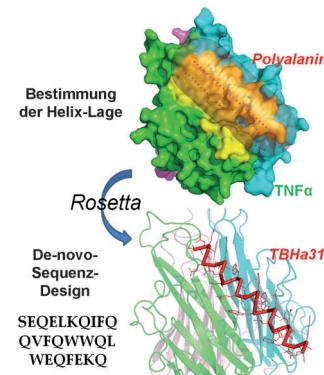
nen mit Aldehyden. Die entstehenden Produkte können in optisch aktive C_3 - und pseudo- C_3 -symmetrische Verbindungen überführt werden.

Protein-Design

C. Zhang, Q. Shen, B. Tang,
L. Lai* **11265–11268**

Computational Design of Helical Peptides Targeting TNF α

Am Computer wurden Peptide mit einer einzelnen Helix entwickelt, die an ein Zielprotein binden können. Nach der Identifizierung potenzieller Helix-Bindestellen wurden Sequenzen und Bindungskonformationen theoretisch abgeleitet und anschließend experimentell geprüft. Diese Methode führte zu peptidischem Inhibitoren für den Tumornekrosefaktor α (TNF α).

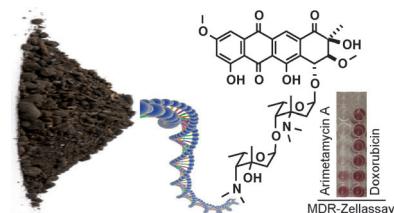


Naturstoffe

H.-S. Kang, S. F. Brady* – **11269–11273**

Arimetamycin A: Improving Clinically Relevant Families of Natural Products through Sequence-Guided Screening of Soil Metagenomes

Sequenzmarkergesteuertes Screening von DNA-Bibliotheken in Bodenmikroben kann das Auffinden neuer Verbindungen mit verbesserten Eigenschaften ermöglichen. In heterologen Expressionsexperimenten kodiert der von eDNA abgeleitete *arm*-Cluster für das Anthracyclin Arimetamycin A (siehe Bild), das wirksamer ist als klinisch eingesetzte natürliche Anthracycline und seine Aktivität gegen multiwirkstoffresistente (MDR) Krebszellen behält.



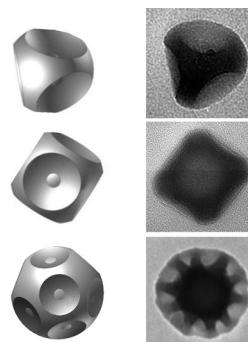
Rücktitelbild

Kolloidchemie

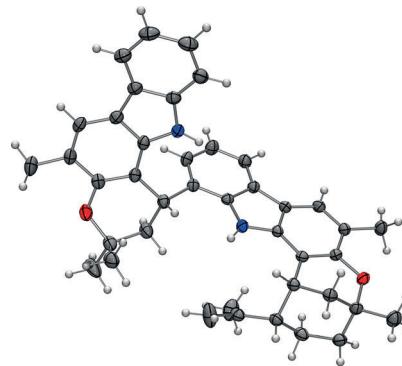
A. Désert, C. Hubert, Z. Fu, L. Moulet,
J. Majimel, P. Barboteau, A. Thill,
M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet,
S. Ravaine* **11274–11278**

Synthesis and Site-Specific Functionalization of Tetra-, Hexa-, and Dodecavalent Silica Particles

Verschiedene Formen: Das Wachstum des SiO_2 -Kerns binärer Tetrapoden, Hexapoden und Dodecapoden führt zu tetra-, hexa- bzw. dodecavalenten SiO_2 -Partikeln. Die Oberfläche der multivalenten Partikel kann regioselektiv funktionalisiert werden, wobei Partikel mit anisotroper Geometrie und Reaktivität erhalten werden.



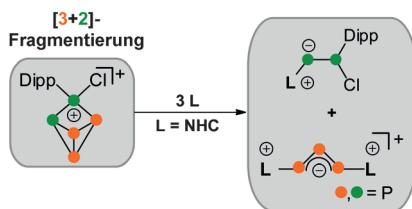
Stufenökonomie: Aryl-Pyran-verknüpfte Biscarbazol-Alkaloide der Murrafolin-gruppe (siehe Kristallstruktur von Murrafolin A; grau C, weiß H, blau N, rot O) wurden durch eine neuartige Dominoreaktion bestehend aus einer Sonogashira-Kupplung, einer Claisen-Umlagerung und einer Elektrocyclisierung erhalten. Der Ein-Topf-Prozess ermöglicht die einfache Synthese dieser strukturell anspruchsvollen Alkaloide in nur wenigen Schritten.



Naturstoffe

V. P. Kumar, K. K. Gruner, O. Kataeva,
H.-J. Knölker* — **11279–11283**

Total Synthesis of the Biscarbazole Alkaloids Murrafoline A–D by a Domino Sonogashira Coupling/Claisen Rearrangement/Electrocyclization Reaction

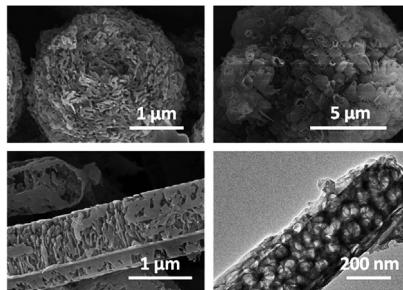


Die Käfigverbindung $[\text{DippP}_5\text{Cl}]^+[\text{GaCl}_4]$ ($\text{Dipp} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$) reagiert mit einem N-heterocyclischen Carben (NHC) über eine ungewöhnliche $[3+2]$ -Fragmentierung des P_5^+ -Kerns. Die Reaktion liefert eine Imidazoliumyl-substituierte P_3 -Spezies mit Triphosphhaallyl-Motiv und eine neutrale P_2 -Verbindung. Der Mechanismus der Fragmentierung wurde mit experimentellen und quanten-chemischen Methoden aufgeklärt.

Phosphorverbindungen

M. H. Holthausen, S. K. Surmiak,
P. Jerabek, G. Frenking,
J. J. Weigand* — **11284–11288**

$[3+2]$ Fragmentation of an $[\text{RP}_5\text{Cl}]^+$ Cage Cation Induced by an N-Heterocyclic Carbene

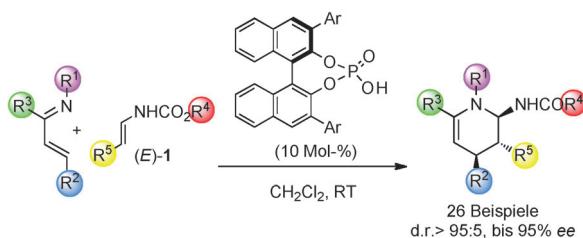


Einfache kooperative Zusammenlagerung organischer Triazinmoleküle führt zu dreidimensionalen makroskopischen Aggregaten aus niederdimensionalen graphitischen Kohlenstoffnitriden in Form von Nanopartikeln, -röhren und -blättern. Kooperative Eigenschaften und photokatalytische Aktivitäten dieser Materialien in der Wasserstoffentwicklung aus Wasser unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht wurden charakterisiert.

Kooperative Moleküllaggregation

Y.-S. Jun, J. Park, S. U. Lee, A. Thomas,
W. H. Hong,
G. D. Stucky* — **11289–11293**

Three-Dimensional Macroscopic Assemblies of Low-Dimensional Carbon Nitrides for Enhanced Hydrogen Evolution



Bedarfsorientiert: Eine hoch enantio- und diastereoselektive Synthese von trisubstituierten 6-Aminotetrahydropyridinen über eine Aza-Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf geht von N-arylier-

ten α,β -ungesättigten Ketiminen und den Encarbamaten (E)-1 aus. Ein chirales Phosphorsäurederivat als Katalysator aktiviert zugleich das 1-Azadien und das Dienophil.

Synthesemethoden

L. He, G. Laurent, P. Retailleau, B. Folléas,
J.-L. Brayer, G. Masson* — **11294–11297**

Highly Enantioselective Aza-Diels–Alder Reaction of 1-Azadienes with Encarbamates Catalyzed by Chiral Phosphoric Acids

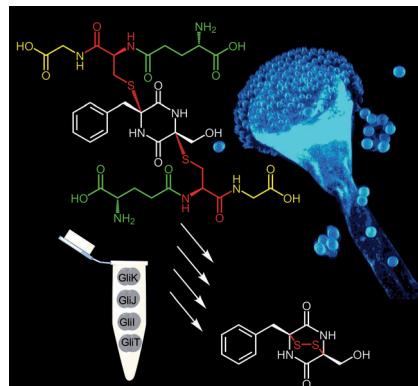


Natürliche Schwefelverbindungen

D. H. Scharf, P. Chankhamjon,
K. Scherlach, T. Heinekamp, K. Willing,
A. A. Brakhage,
C. Hertweck* — 11298–11301

█ Epidithiodiketopiperazine Biosynthesis:
A Four-Enzyme Cascade Converts
Glutathione Conjugates into Transannular
Disulfide Bridges

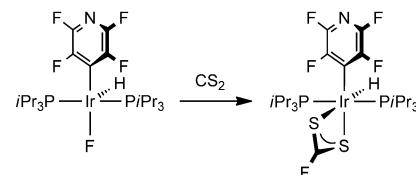
Die Isolierung des ersten schwefelhaltigen Intermediats der Gliotoxin-Biosynthese in *Aspergillus fumigatus* und die Umwandlung des Bis(glutathion)-Addukts in ein intaktes Epidithiodiketopiperazin (ETP) durch eine Kaskade aus vier Enzymen (darunter Glutamyltransferase GliK und Dipeptidase Glij) zeigten die Adaption von Reaktionen aus dem Primärmetabolismus an eine Naturstoffbiosynthese, die in Pilzen weitverbreitet ist.



Reaktionsmechanismen

P. Kläring, T. Braun* — 11302–11307

█ Insertion of CS₂ into Iridium–Fluorine Bonds

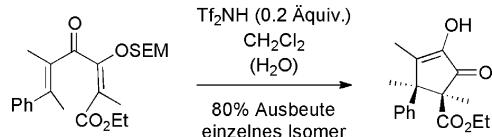


CS₂ funk dazwischen: C-F-Bindungsbildung führt in den Reaktionen der Fluoridokomplexe *trans*-[Ir(Ar^F)(F)(H)(PiPr₃)₂] (Ar^F=4-C₅NF₄; siehe Schema) mit CS₂ zu Fluordithiocarbonato-Spezies *trans*-[Ir-(Ar^F)(H)(κ²-(S,S)-S₂CF)(PiPr₃)₂]. DFT-Rechnungen sprechen für einen ungewöhnlichen, konzertierte metatheseartigen Mechanismus des C-F-Bindungsbildungsschritts, in dem CS₂ in die Ir-F-Bindung inseriert.

Synthesemethoden

A. Jolit, S. Vazquez-Rodriguez,
G. P. A. Yap, M. A. Tius* — 11308–11311

█ Diastereospecific Nazarov Cyclization of Fully Substituted Dienones: Generation of Vicinal All-Carbon-Atom Quaternary Stereocenters



Kein Platz mehr frei: Vollständig substituierte Dienone, die durch eine vinyloge Carbonatgruppe hoch polarisiert sind, gehen eine bemerkenswert schnelle und diastereospezifische Nazarov-Cyclisie-

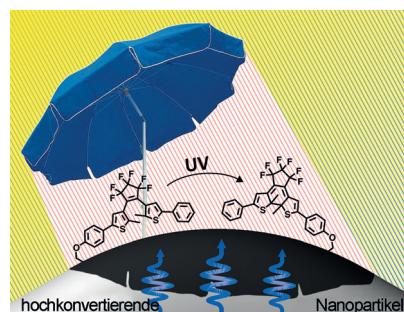
zung ein. Als Produkte entstehen Cyclopentenone mit vicinalen quartären Kohlenstoffzentren (siehe Beispiel; SEM = 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl, Tf = Trifluormethansulfonyl).

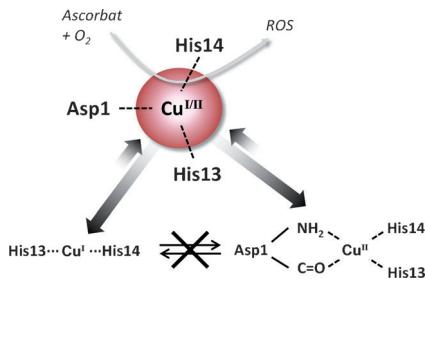
Photoresponsive Nanopartikel

T. Wu, M. Barker, K. M. Arafah,
J.-C. Boyer, C.-J. Carling,
N. R. Bauda* — 11312–11315

█ A UV-Blocking Polymer Shell Prevents One-Photon Photoreactions while Allowing Multi-Photon Processes in Encapsulated Upconverting Nanoparticles

Sonnenschutz für Nanopartikel: Unabsichtigt durch UV-Licht ausgelöste Freisetzung stört bei der photodynamischen Therapie. Das Einschließen von hochkonvertierenden Nanopartikeln, die Photoschalter enthalten, in ein UV-Strahlung abblockendes amphiphiles Polymer unterbindet den Einphotonenprozess und lässt nur die zweiphotonengesteuerte Photochemie zu. Nur NIR-Licht kann daher den Nanopartikelkern noch erreichen und die Photofreisetzung auslösen.





Kupferionen (rote Kugel im Bild) akkumulieren in Amyloid- β -Plaques und spielen dort eine Rolle bei der Erzeugung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS). Massenspektrometrische Studien zeigen, an welchen Stellen eine oxidative Schädigung auftritt, was neue Einblicke in den Mechanismus der ROS-Produktion bietet und dadurch zum besseren Verständnis der Pathogenität von Amyloid- β -Peptiden beiträgt.

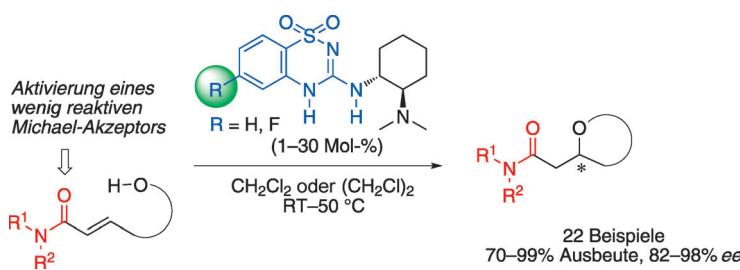
Peptidoxidation

L.-E. Cassagnes, V. Hervé, F. Nepveu,
C. Hureau, P. Faller,*
F. Collin* **11316–11319**

The Catalytically Active Copper-Amyloid-Beta State: Coordination Site Responsible for Reactive Oxygen Species Production



Innentitelbild



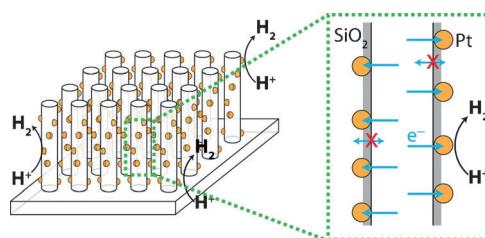
Die Einstellung des Organokatalysators ist entscheidend: Unter Verwendung eines Wasserstoffbrückendonors als Organokatalysator wurde eine neuartige enantioselektive intramolekulare Oxa-Michael-Reaktion nicht aktivierter α,β -

ungeättigter Amide und Ester entwickelt. Zusätzlich konnten die hierbei erhaltenen Produkte für die asymmetrische Synthese einiger Naturstoffe und biologisch wichtiger Verbindungen verwendet werden.

Synthesemethoden

Y. Kobayashi, Y. Taniguchi, N. Hayama,
T. Inokuma, Y. Takemoto* **11320–11324**

A Powerful Hydrogen-Bond-Donating Organocatalyst for the Enantioselective Intramolecular Oxa-Michael Reaction of α,β -Unsaturated Amides and Esters



Mit Pt überzogen: Ein gleichmäßiges Katalysatorprofil, das zu einer effektiven radialen Ladungssammlung in Si-Nanoräumen führt, wird durch die Atomlagenabscheidung von Pt-Nanopartikeln erzielt. Für die resultierende Photoelektrode wird

eine hohe Photospannung bei niedriger Überspannung gemessen; sie ist sehr stabil gegen die Photooxidation der Si-Nanodrähte bei der Wasserreduktion mit Solarenergie.

Solar-Wasserstoff

P. Dai, J. Xie, M. T. Mayer, X. Yang, J. Zhan,
D. Wang* **11325–11329**

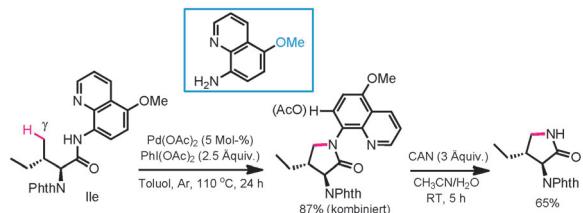
Solar Hydrogen Generation by Silicon Nanowires Modified with Platinum Nanoparticle Catalysts by Atomic Layer Deposition



C-H-Funktionalisierung

G. He, S.-Y. Zhang, W. A. Nack, Q. Li,
G. Chen* **11330–11334**

Use of a Readily Removable Auxiliary Group for the Synthesis of Pyrrolidones by the Palladium-Catalyzed Intramolecular Amination of Unactivated γ C(sp³)–H Bonds



Heute hier, morgen dort: Die Palladium-katalysierte Aminierung von γ -ständigen C(sp³)-H- und C(sp²)-H-Bindungen sekundärer Amine gelingt mithilfe dirigierender Gruppen, einschließlich 5-Methoxy-8-aminochinolin, das unter milden Bedingungen entfernt werden

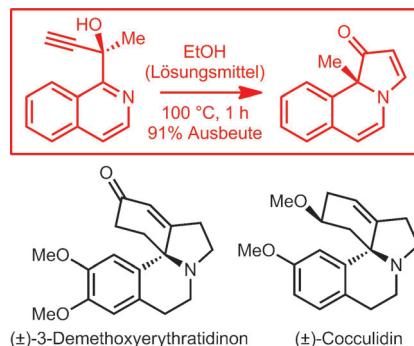
kann (siehe Schema; CAN = Cerammoniumnitrat). In Verbindung mit einer β -C-H-Methylierung oder γ -C-H-Arylierung bietet die γ -C(sp³)-H-Aminierung Zugang zu komplexen Pyrrolidonen ausgehend von leicht zugänglichen Vorstufen.

Alkaloid-Synthese

S. T. Heller, T. Kiho, A. R. H. Narayan,
R. Sarpong* **11335–11339**

Protic-Solvent-Mediated Cycloisomerization of Quinoline and Isoquinoline Propargylic Alcohols: Syntheses of (\pm)-3-Demethoxy-erythratidinone and (\pm)-Cocculidin

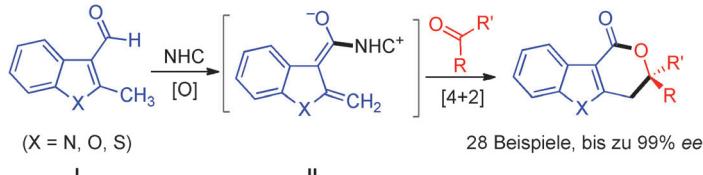
Eine Cycloisomerisierungsstrategie zur Synthese von Benz[g]indolizinen und Benz[e]indolizinen bietet die erste allgemeine Route zu diesen einzigartigen Azacyclen (siehe Beispiel). Die Benz-indolizin-Produkte wurden in der Totalsynthese der *Erythrina*-Alkaloide 3-Demethoxyerythratidinon und Cocculidin eingesetzt.



Asymmetrische Organokatalyse

X. Chen, S. Yang, B.-A. Song,*
Y. R. Chi* **11340–11343**

Functionalization of Benzylic C(sp³)-H Bonds of Heteroaryl Aldehydes through N-Heterocyclic Carbene Organocatalysis



Aktivierung aromatischer Aldehyde: Die oxidative Aktivierung von 2-Methylindol-3-carboxaldehyd (**I**) durch ein N-heterocyclisches Carben (NHC) führt zur Bildung eines heterocyclischen *ortho*-Chinodimethan-Derivats (**II**) als Schlüsselinterme-

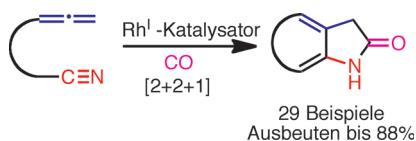
diat. Dieses reagiert in einer formalen [4+2]-Cycloaddition mit Trifluormethylketonen oder Isatin, wodurch Lactone mit einem quartären Stereozentrum aufgebaut werden.

Heterocyclen

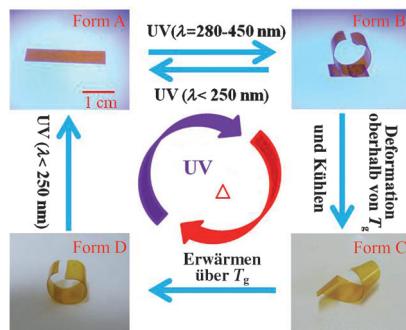
T. Iwata, F. Inagaki,
C. Mukai* **11344–11348**

Progress in Carbonylative [2+2+1] Cycloaddition: Utilization of a Nitrile Group as the π Component

Neue Tricks in alten Reaktionen: 2-(1,2-Propadienyl)phenylacetonitrile werden in Gegenwart katalytischer Mengen $[\{\text{RhCl}(\text{CO})\text{dppp}\}]_2$ (dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan) unter CO-Atmosphäre in Benzof[*f*]oxyindole umgewandelt (siehe Schema). Diese Aza-Pauson-Khand-Reaktion überführt alpha-tische Substrate in Azabicyclo[3.3.0]-octadienone.



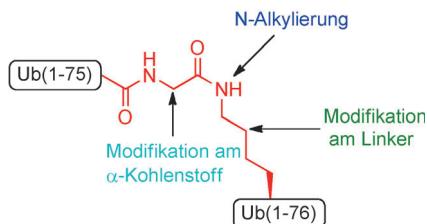
Gut in Form: Filme von hochverzweigten Polycumaraten können unter Einstrahlung von UV-Licht eine reversible [2+2]-Cycloaddition eingehen und verhalten sich wie photomechanische Elastomere. Ausgehend von der Form A werden die photonisch und thermisch gespeicherten Formen B und C erhalten. Durch Bestrahlung mit Licht kann die Ausgangsform wiederhergestellt werden (siehe Bild; T_g = Glasübergangstemperatur).



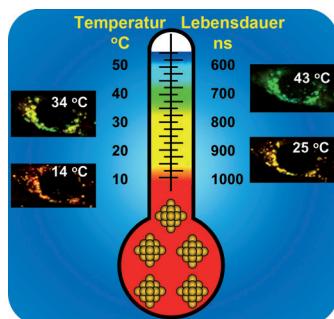
Intelligente Materialien

S.-Q. Wang, D. Kaneko, M. Okajima, K. Yasaki, S. Tateyama, T. Kaneko* **11349–11354**

Hyperbranched Polycoumarates with Photofunctional Multiple Shape Memory



Aus allen Richtungen: Durch chemische Proteinsynthese wurden 14 Diubiquitin-Analoga mit Modifikationen in der Umgebung der Isopeptidbindung hergestellt und auf ihr Verhalten gegenüber Deubiquitininasen und Ubiquitinbindedomänen untersucht. Die Ergebnisse schaffen die Grundlage für die Erzeugung von spezifischen Sonden zur Untersuchung der Wechselwirkungen dieser Ketten mit ubiquitinbindenden Proteinen.

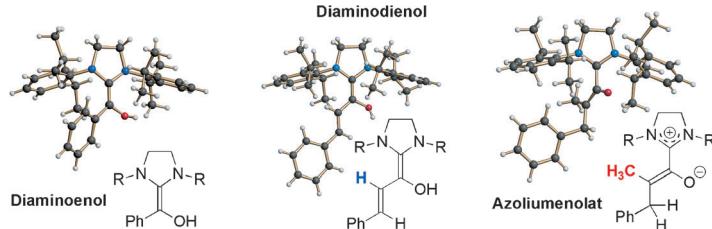


Der „Goldstandard“ für Nanothermometer: Fluoreszierende Gold-Nanocluster (AuNCs) mit Emission im Nahinfrarotbereich können als intrazelluläre Thermometer genutzt werden. Die starke Temperaturabhängigkeit der AuNC-Fluoreszenz ermöglicht die Temperaturmessung in Kombination mit Fluoreszenzbildgebung in HeLa-Zellen.

Proteinchemie

N. Haj-Yahya, M. Haj-Yahya, C. A. Castañeda, L. Spasser, H. P. Hemantha, M. Jbara, M. Penner, A. Ciechanover, D. Fushman, A. Brik* **11355–11359**

Modifying the Vicinity of the Isopeptide Bond To Reveal Differential Behavior of Ubiquitin Chains with Interacting Proteins: Organic Chemistry Applied to Synthetic Proteins



Auf frischer Tat ertappt: Diaminoenole, Diaminodienole, Azoliumenolate und Azoliumenole sind postulierte Intermediate in durch N-heterocyclischen Carbene katalysierten Umpolungen von Aldehyden und Enalen. Mehrere dieser schwer fass-

baren Spezies wurden aus dem gesättigten Imidazolidin-2-yliden SIPr ($R = 2,6$ -Bis(2-propyl)phenyl) erzeugt und durch NMR-Spektroskopie und Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

Gold-Nanothermometer

L. Shang, F. Stockmar, N. Azadfar, G. U. Nienhaus* **11360–11363**

Intrazelluläre Thermometrie mithilfe fluoreszierender Gold-Nanocluster



Organokatalyse

A. Berkessel,* V. R. Yatham, S. Elfert, J.-M. Neudörfl **11364–11369**

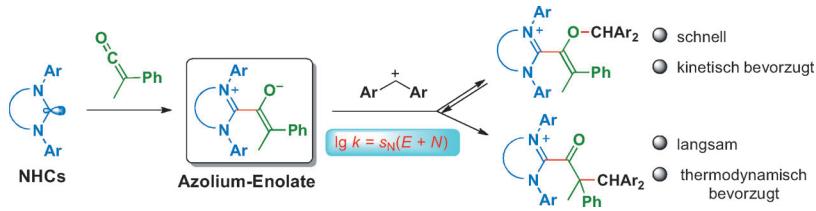
Charakterisierung der Schlüsselintermediate von carbekatalysierten Umpolungen durch Kristallstrukturanalyse/NMR-Spektroskopie: Breslow-Intermediate, Homoenolate und Azoliumenolate



Organokatalyse

B. Maji,* H. Mayr* — **11370–11374**

Struktur und ambidente Reaktivität von Azolium-Enolaten



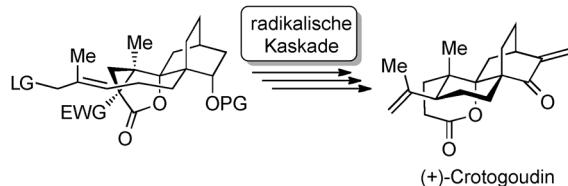
Sauerstoff oder Kohlenstoff: Azolium-Enolate wurden durch die Reaktion von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) mit Methylphenylketen erzeugt und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Ki-

netische Studien zeigen, dass der Enolat-Sauerstoff 20-mal nucleophiler ist als der Kohlenstoff. Unter thermodynamischer Kontrolle wird jedoch ausschließlich das C-Additions-Produkt gebildet.

VIP **Naturstoffsynthese**

S. Breitler, E. M. Carreira* — **11375–11379**

Totalsynthese von (+)-Crotogoudin



Ein Ring für einen Ring: Die erste Total-synthese von Crotogoudin, einem 3,4-*seco*-Atisan-Diterpen, wird beschrieben. Der asymmetrische Zugang zum Bicyclo-[2.2.2]octan-Kern gelang durch Desymmetrisierung eines *meso*-Diketons mit Backhefe (LG = Abgangsgruppe, EWG = elektronenziehende Gruppe), und eine

SmI_2 -induzierte radikalische Cyclopropanöffnung/Ringschluss/Eliminierungs-Kaskade baute das tetracyclische Grundgerüst von (+)-Crotogoudin auf. Die Synthese führte zur Revision der publizierten optischen Drehwerte des Naturstoffs und zur Bestimmung seiner absoluten Konfiguration als *ent*-Atisan (*5R,10R*).

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

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

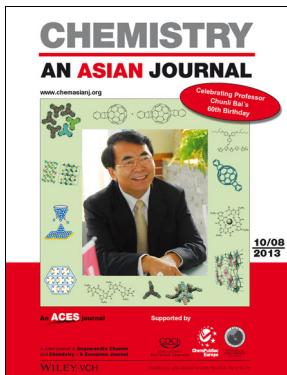
Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

VIP Die als Very Important Paper (VIP) gekennzeichneten Beiträge müssen von zwei Gutachtern unisono als „sehr wichtig“ eingestuft worden sein.

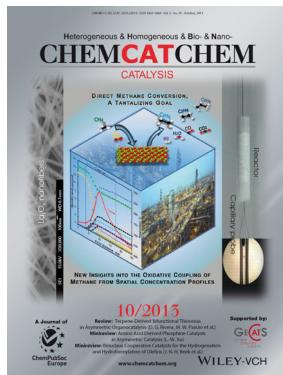
Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

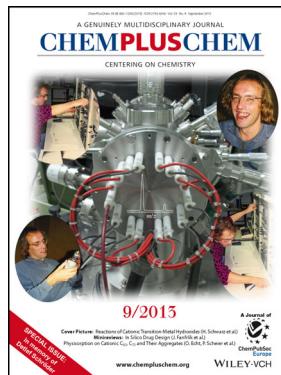
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org