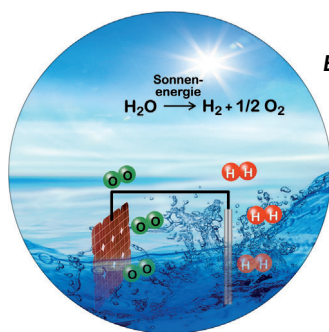
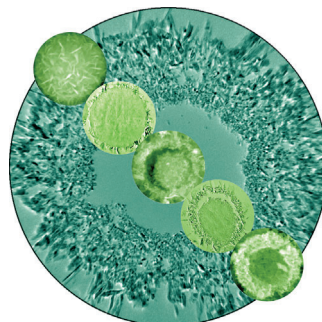




... profitieren Chemie und Umwelt gleichermaßen. In ihrem Kurzaufsatz auf S. 11156 ff. dokumentieren B. H. Lipshutz und Mitarbeiter anhand direkter Vergleiche übergangsmetallkatalysierter Kreuzkupplungen, wie tief man mit einem kommerziell verfügbaren Tensid in Wasser als Reaktionsmedium gelangen kann. 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 Anatsananostrukturen, die mit einer fluorfreien Synthesemethode erhalten wurden.



## Elektrochemie

In ihrer Zuschrift auf Seite 11122 ff. stellen W. Luo, Z. Zou et al. eine Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>-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](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)

[jspiess@wiley-vch.de](mailto: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](http://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.



„... 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 Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

## Service

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-Profil

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

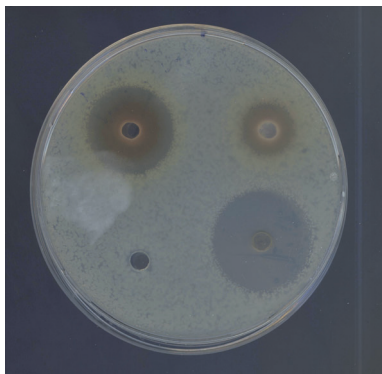
rezensiert von H. Hopf \_\_\_\_\_ 11145

## Highlights

### Antioxidantien

N. Kuhnert\* \_\_\_\_\_ 11148 – 11150

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



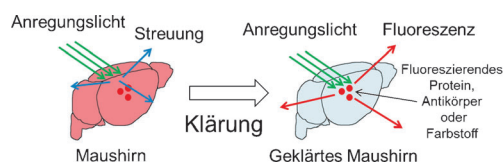
**Die ROS waren's nicht:** Zwei aktuelle Arbeiten belegen, dass reaktive Sauerstoffspezies (ROS) nicht für den Zelltod von Bakterien nach Antibiotikabehandlung verantwortlich sind. Das Konzept der ROS kann damit nicht verallgemeinert auf alle Prozesse, die für den Zelltod verantwortlich sind, angewendet 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 „grünere“ Übergangsmetallkatalysierten Verfahren: Quantifizierung durch den E-Faktor



### Titelbild

Reaktionen	E-Faktoren	
	Pharma (in organischen Lösungsmitteln)	diese Arbeit (in wässrigen Designer-Tensiden)
Suzuki-Miyaura Heck Sonogashira 1,4-Additionen	16-50 31-137; inklusive wässrige Aufarbeitung	2-4 7-10; inklusive Wasser

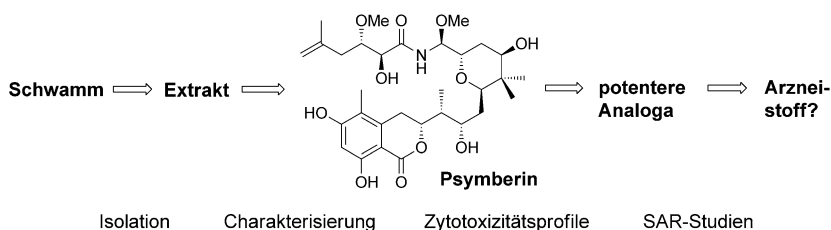
**En vogue:** Palladiumkatalysierte Reaktionen in Wasser als einzigem Reaktionsmedium sind mit speziell maßgeschneiderten Tensiden möglich. Solche Reaktionen haben einen sehr kleinen E-Faktor, der

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



## Aufsätze

### Naturstoffsynthese



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-

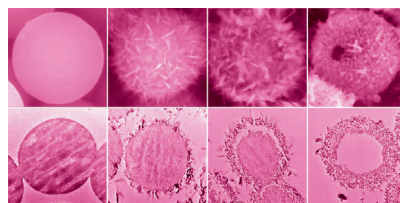
renden Architektur und seinen beeindruckenden biologischen Eigenschaften und führte zu einer Vielzahl von neuen Syntheseansätzen, die auch die Synthese potenter Analoga möglich machten.

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.

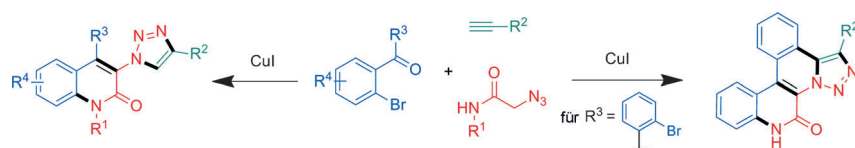


### Mesoporöse Materialien

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)

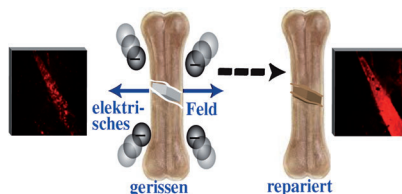


[www.angewandte.de](http://www.angewandte.de)

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

GDCh

**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<sub>3</sub>-Gruppe wurden erstmals in dem neuartigen [BH<sub>3</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Ion kombiniert. Die Raumtemperaturstabilität des neuen (Trinitromethyl)borats steht in deutlichem Kontrast zum Verhalten von [BCl<sub>3</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, das sich schon bei -20°C zersetzt.

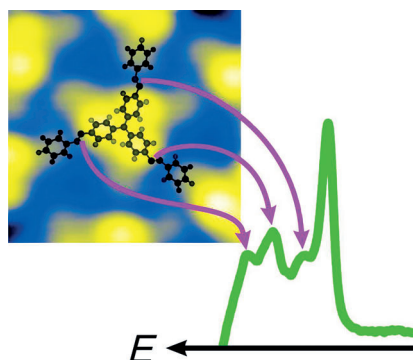
### Energereiche Materialien

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

[BH<sub>3</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>: The First Room-Temperature Stable (Trinitromethyl)borate



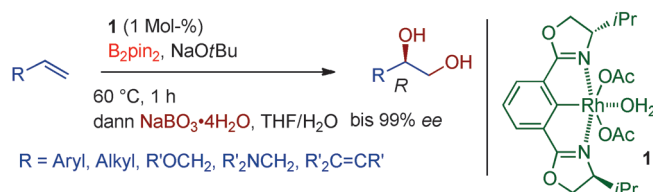
**Asymmetrische Drehung:** Die Struktur von Tris[4-(phenylazo)phenyl]amin auf einer Au(111)-Oberfläche wurde mit Rastertunnelspektroskopie untersucht. Ein entarteter Markerzustand dient als empfindliche Sonde für die Struktur der adsorbierten Moleküle.



### 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 chiralen 1 und Bis(pinakolato)dibor (B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>) 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



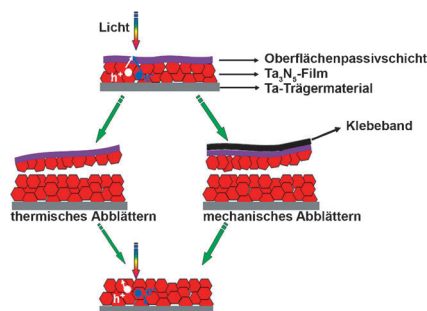


## Wasserspaltung mit Sonnenlicht

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



A Co-catalyst-Loaded  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  Photoanode with a High Solar Photocurrent for Water Splitting upon Facile Removal of the Surface Layer



**Oberflächenchemie:** Eine durch thermische Oxidation und Nitrierung hergestellte  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Photoanode zeigt den höchsten bisher mit einer  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Photoanode erreichten Photostrom. Dieser Photostrom entsteht hauptsächlich als Folge des leichten thermischen und mechanischen Abblätterns der passivierenden Oberflächenschicht von der  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Photoanode (siehe Bild).

**Innen-Rücktitelbild**

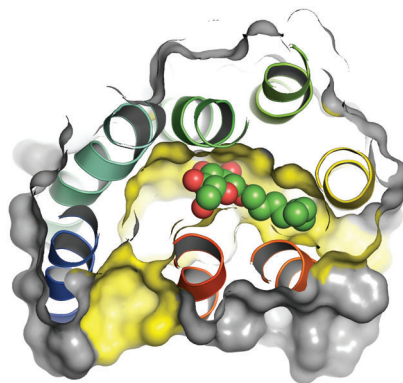


## Strukturbiologie

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?



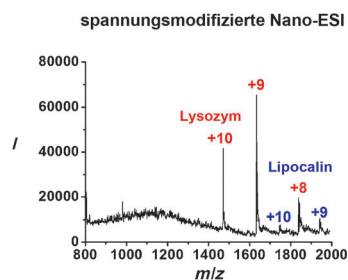
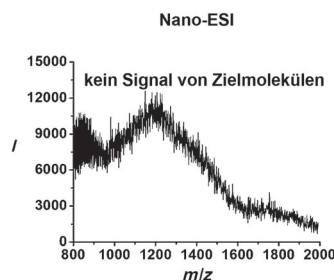
**Olfaktorische Rezeptoren (ORs)** sind G-Protein-gekoppelte Rezeptoren (GPCRs), die Signalmoleküle wie Hormone und Duftstoffe detektieren. Ein Templat für die Homologiemodellierung von ORs bietet die Struktur des am Sehen beteiligten GPCR Opsin, in dessen orthosterischer Ligandenbindungstasche ein Tensidmolekül 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-

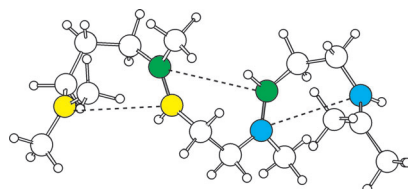
nung und Ionisierung werden in einem Prozess erreicht, was Probenverluste und -verdünnung vermeidet und Wechselwirkungen mit der Matrix verhindert. Das Ergebnis ist eine hohe Empfindlichkeit sogar bei nur nanolitergroßen Proben.

## Reaktionsmechanismen

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



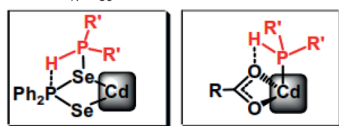
The Concerted Nature of the Cyclization of Squalene Oxide to the Protosterol Cation



**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  $\text{HPPH}_2$

$\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{33}$  und  $\text{R}' = \text{Ph}$



gleiche P-Spezies ( $^{31}\text{P}$ -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 Ansätzen mit einer  $(\text{M}(\text{EPPH}_2)_n)$  oder zwei Vorstufen (Metallcarboxylate  $\text{M}(\text{OOCR})_n$  plus Phosphanchalkogenide wie  $\text{E} = \text{PPh}_2$ ) über den gleichen Mechanismus verläuft. Für das Modellsystem  $\text{CdSe}$  lässt sich aus  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen und DFT-Rechnungen ein Mechanismus ableiten, der zahlreiche Metathesegleichgewichte und Se-Austauschreaktionen umfasst.

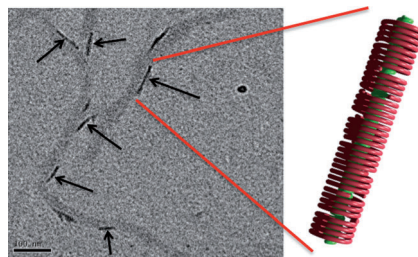
## Nanokristallbildung

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



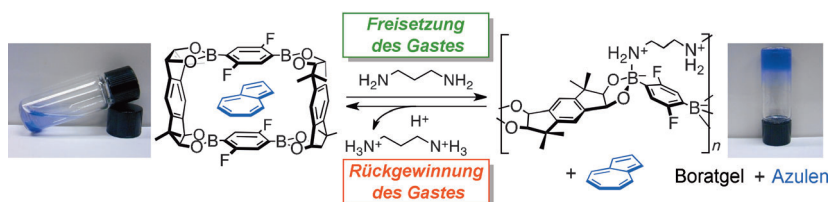
**Ein biomimetischer Ansatz** liegt der Selbstorganisation eines helikalen Poly(*para*-aryltriazol)-Foldamers um ein Templat zugrunde. Diese solvophobe Faltung ergibt Helices, die sich weiterhin zu langen Nanoröhren zusammenlagern (siehe Bild; Maßstab: 100 nm). Konstrukte einer bestimmten Länge und Chiralität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



## Finite Nanostrukturen

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

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



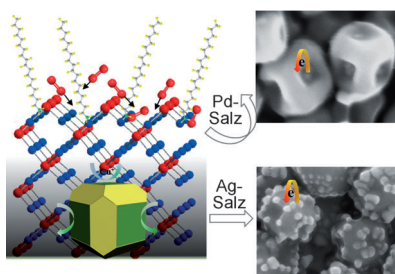
**Die Bildung eines Boratgels** aus makrocyclischen Boronsäureestern mit eingekapseltem Gast gelang durch Zugabe eines Diamins zur Suspension des Boronsäureesters in verschiedenen organischen Solventien, was die Freisetzung

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 Macrocyclic Boronic Esters



**Palladium- und Silbersalze** ergaben mit  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Oktadekaedern konkave Heterostrukturen, und zwar durch selektives oxidatives Ätzen von  $\text{Cu}_2\text{O}$  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.

## Konkave Hybridmaterialien

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

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



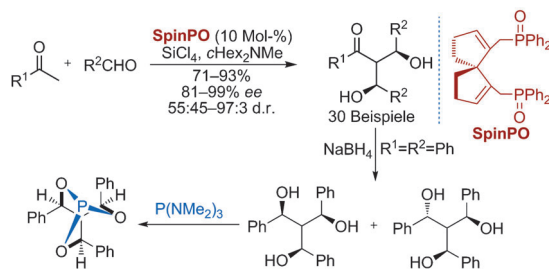


## Organokatalyse

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



Spiro[4,4]-1,6-Nonadiene-Based  
Diphosphine Oxides in Lewis Base  
Catalyzed Asymmetric Double-Aldol  
Reactions



**Symmetrie-Tausch:** Ein C<sub>2</sub>-chirales Spiro-  
diphosphinoxid (SpinPO) als Katalysator  
ermöglicht eine effiziente und enantioselektive doppelte Aldolreaktion von Keto-

nen mit Aldehyden. Die entstehenden  
Produkte können in optisch aktive C<sub>3</sub>- und  
pseudo-C<sub>3</sub>-symmetrische Verbindungen  
überführt werden.

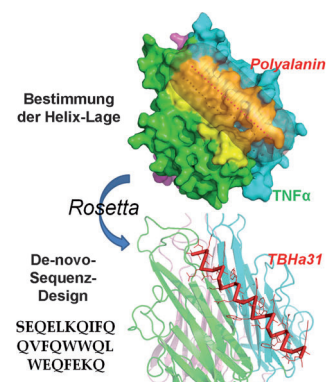
## Protein-Design

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



Computational Design of Helical Peptides  
Targeting TNFα

**Am Computer** wurden Peptide mit einer  
einzelnen Helix entwickelt, die an ein  
Zielprotein binden können. Nach der  
Identifizierung potenzieller Helix-Binde-  
stellen wurden Sequenzen und Bin-  
dungskonformationen theoretisch abge-  
leitet und anschließend experimentell  
geprüft. Diese Methode führte zu pepti-  
dischen Inhibitoren für den Tumor-  
nekrosefaktor α (TNFα).



## 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  
kodierte der von eDNA abgeleitete *arm*-  
Cluster für das Anthracyclin Arimetamycin  
A (siehe Bild), das wirksamer ist als  
klinisch eingesetzte natürliche Anthracy-  
cline und seine Aktivität gegen multiwirk-  
stoffresistente (MDR) Krebszellen behält.



## Rücktitelbild

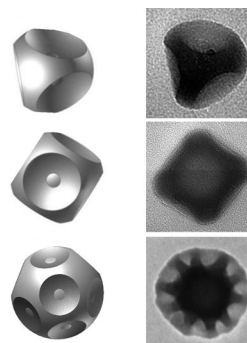
## Kolloidchemie

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

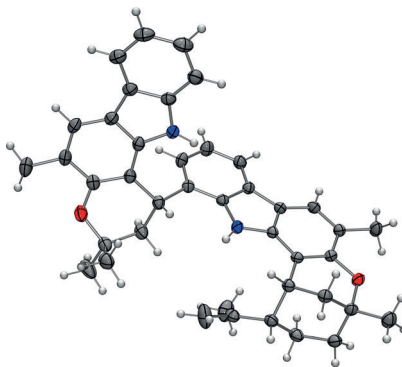


Synthesis and Site-Specific  
Functionalization of Tetravalent,  
Hexavalent, and Dodecavalent Silica  
Particles

**Verschiedene Formen:** Das Wachstum des  
SiO<sub>2</sub>-Kerns binärer Tetrapoden, Hexapo-  
den und Dodecapoden führt zu tetra-,  
hexa- bzw. dodecavalenten SiO<sub>2</sub>-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 Electrocyclisierung erhalten. Der Ein-Topf-Prozess ermöglicht die einfache Synthese dieser strukturell anspruchsvollen Alkaloide in nur wenigen Schritten.



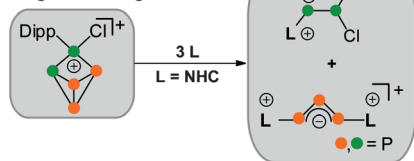
## Naturstoffe

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



## [3+2]-Fragmentierung

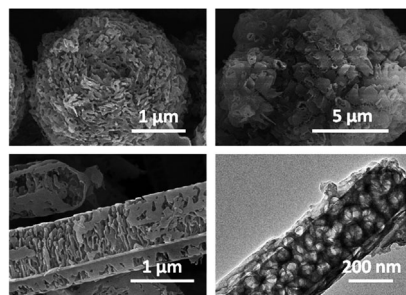


**Die Käfigverbindung** [DippP<sub>5</sub>Cl][GaCl<sub>4</sub>] (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl) reagiert mit einem N-heterocyclischen Carben (NHC) über eine ungewöhnliche [3+2]-Fragmentierung des P<sub>5</sub><sup>+</sup>-Kerns. Die Reaktion liefert eine Imidazoliumyl-substituierte P<sub>3</sub>-Spezies mit Triphosphaallyl-Motiv und eine neutrale P<sub>2</sub>-Verbindung. Der Mechanismus der Fragmentierung wurde mit experimentellen und quantenchemischen Methoden aufgeklärt.

## Phosphorverbindungen

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

[3+2] Fragmentation of an [RP<sub>5</sub>Cl]<sup>+</sup> Cage Cation Induced by an N-Heterocyclic Carbene

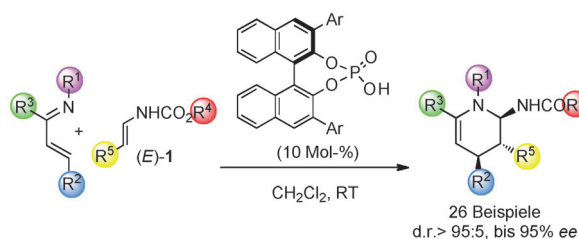


**Einfache kooperative Zusammenlagerung** organischer Triazinmoleküle führt zu dreidimensionalen makroskopischen Aggregaten aus niederdimensionalen graphitischen Kohlenstoffnitriden in Form von Nanopartikeln, -röhren und -blättern. Kooperative Eigenschaften und photokatalytische Aktivitäten dieser Materialien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

## Kooperative Molekülakkumulation

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 inversen Elektronenbedarf geht von N-arylier-

ten  $\alpha,\beta$ -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 Enecarbamates Catalyzed by Chiral Phosphoric Acids



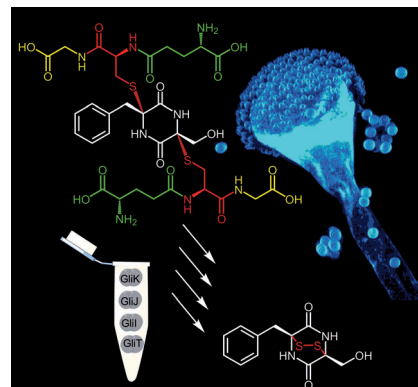
## Natürliche Schwefelverbindungen

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.

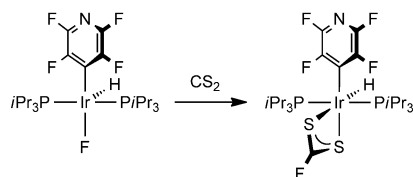


## Reaktionsmechanismen

P. Kläring, T. Braun\* — 11302 – 11307



Insertion of CS<sub>2</sub> into Iridium–Fluorine  
Bonds



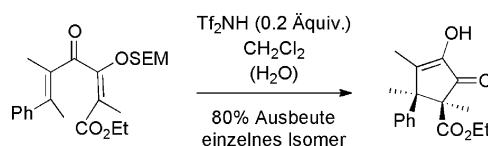
**CS<sub>2</sub> funkt dazwischen:** C–F-Bindungsbildung führt in den Reaktionen der Fluoridokomplexe *trans*-[Ir(Ar<sup>F</sup>)(F)(H)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Ar<sup>F</sup> = 4-C<sub>5</sub>NF<sub>4</sub>; siehe Schema) mit CS<sub>2</sub> zu Fluordithiocarbonato-Spezies *trans*-[Ir-(Ar<sup>F</sup>)(H)(κ<sup>2</sup>-(S,S)-S<sub>2</sub>CF)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. DFT-Rechnungen sprechen für einen ungewöhnlichen, konzertierten metatheseartigen Mechanismus des C–F-Bindungsbildungsschritts, in dem CS<sub>2</sub> 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-Cyclisierung ein.

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

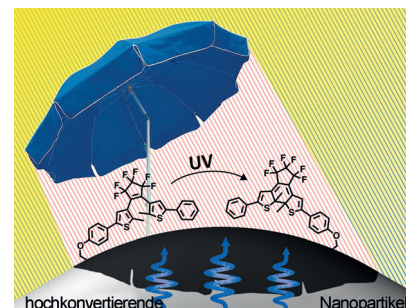
## Photoresponsive Nanopartikel

T. Wu, M. Barker, K. M. Arafeh,  
J.-C. Boyer, C.-J. Carling,  
N. R. Branda\* — 11312 – 11315

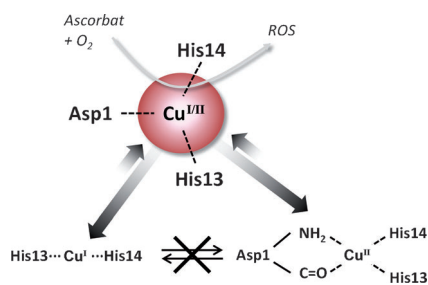


A UV-Blocking Polymer Shell Prevents  
One-Photon Photoreactions while  
Allowing Multi-Photon Processes in  
Encapsulated Upconverting  
Nanoparticles

**Sonnenschutz für Nanopartikel:** Unbeabsichtigt durch UV-Licht ausgelöste Freisetzung stört bei der photodynamischen Therapie. Das Einschließen von hochkonzentrierenden 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- $\beta$ -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- $\beta$ -Peptiden beiträgt.

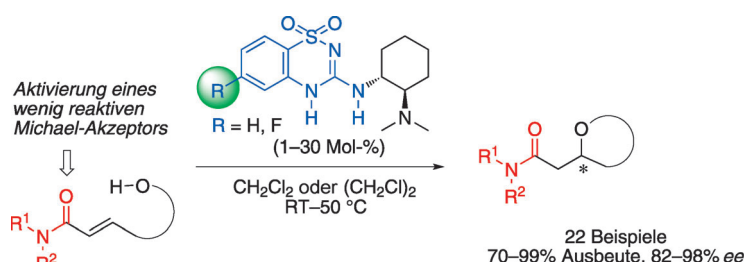
## Peptidoxidation

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



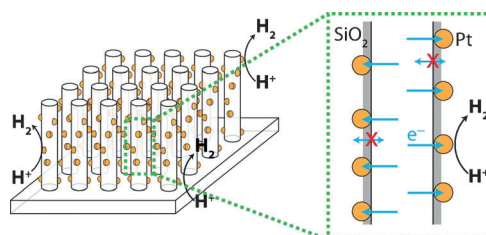
**Die Einstellung des Organokatalysators ist entscheidend:** Unter Verwendung eines Wasserstoffbrückendonors als Organokatalysator wurde eine neuartige enantioselektive intramolekulare Oxa-Michael-Reaktion nicht aktivierter  $\alpha,\beta$ -

ungesättigter 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  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Amides and Esters



**Mit Pt überzogen:** Ein gleichmäßiges Katalysatorprofil, das zu einer effektiven radialen Ladungssammlung in Si-Nanoröhren 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

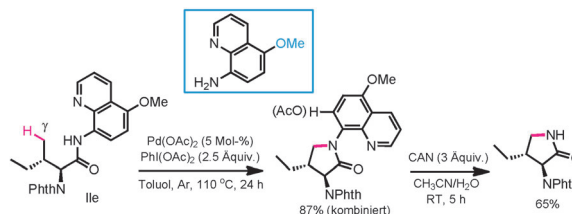


## C-H-Funktionalisierung

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  $\gamma$  C(sp<sup>3</sup>)-H Bonds



**Heute hier, morgen dort:** Die Palladium-katalysierte Aminierung von  $\gamma$ -ständigen C(sp<sup>3</sup>)-H- und C(sp<sup>2</sup>)-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  $\beta$ -C-H-Methylierung oder  $\gamma$ -C-H-Arylierung bietet die  $\gamma$ -C(sp<sup>3</sup>)-H-Aminierung Zugang zu komplexen Pyrrolidonen ausgehend von leicht zugänglichen Vorstufen.

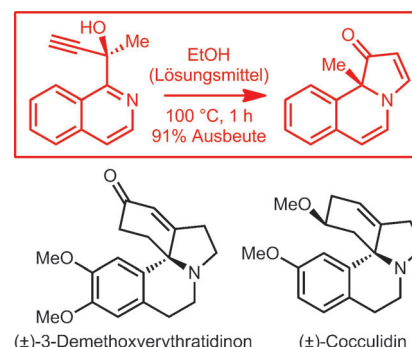
## Alkaloid-Synthese

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-Demethoxyerythratidinone and ( $\pm$ )-Cocculidine

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

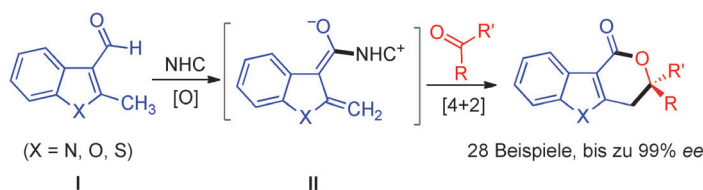


## Asymmetrische Organokatalyse

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



Functionalization of Benzylic C(sp<sup>3</sup>)-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

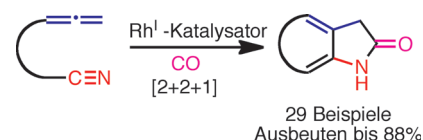
T. Iwata, F. Inagaki,  
C. Mukai\* 11344–11348



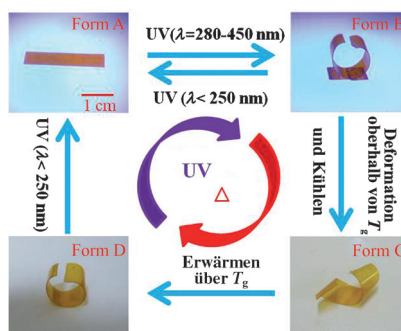
Progress in Carbonylative [2+2+1] Cycloaddition: Utilization of a Nitrile Group as the  $\pi$  Component

### Neue Tricks in alten Reaktionen:

2-(1,2-Propadienyl)phenylacetonitrile werden in Gegenwart katalytischer Mengen [{RhCl(CO)dppp}<sub>2</sub>] (dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan) unter CO-Atmosphäre in Benzof[*f*]oxyindole umgewandelt (siehe Schema). Diese Aza-Pauson-Khand-Reaktion überführt aliphatische Substrate in Azabicyclo[3.3.0]octadienone.



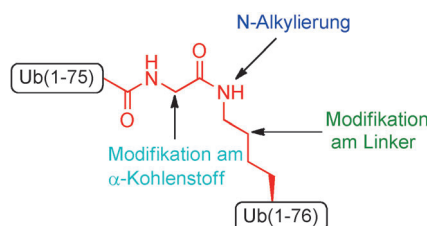
**Gut in Form:** Filme von hochverzweigten Polycumaraten können unter Einstrahlung von UV-Licht eine reversible [2+2]-Cycloaddition eingehen und verhalten sich wie photomechanische Elastomere. Ausgehend von der Form A werden die photonisch und thermisch gespeicherten Formen B und C erhalten. Durch Bestrahlen 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

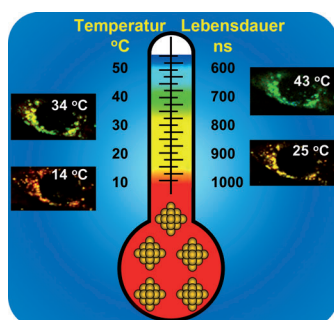


**Aus allen Richtungen:** Durch chemische Proteinsynthese wurden 14 Diubiquitin-Analoga mit Modifikationen in der Umgebung der Isopeptidbindung hergestellt und auf ihr Verhalten gegenüber Deubiquitinasen und Ubiquitinbindedomänen untersucht. Die Ergebnisse schaffen die Grundlage für die Erzeugung von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

## 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

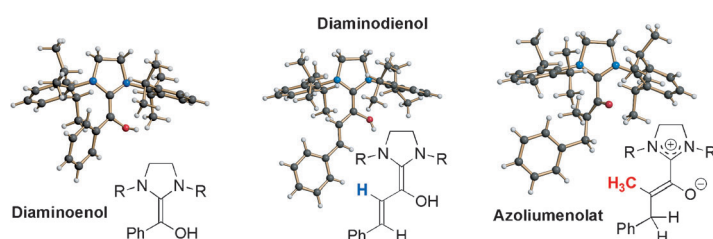


**Der „Goldstandard“ für Nanothermometer:** Fluoreszierende Gold-Nanocluster (AuNCs) mit Emission im Nahinfrarotbereich können als intrazelluläre Thermometer genutzt werden. Die starke Temperaturabhängigkeit der AuNC-Fluoreszenz ermöglicht die Temperaturmessung in Kombination mit Fluoreszenzbildgebung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

## Gold-Nanothermometer

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

Intrazelluläre Thermometrie mithilfe fluoreszierender Gold-Nanocluster



**Auf frischer Tat ertappt:** Diaminoenole, Diaminodienole, Azoliumenolate und Azoliumenole sind postulierte Intermediate in durch N-heterocyclische 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.

## Organokatalyse

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

Charakterisierung der Schlüsselintermediate von carbenkatalysierten Umpolungen durch Kristallstrukturanalyse/NMR-Spektroskopie: Breslow-Intermediate, Homo-enolate und Azoliumenolate



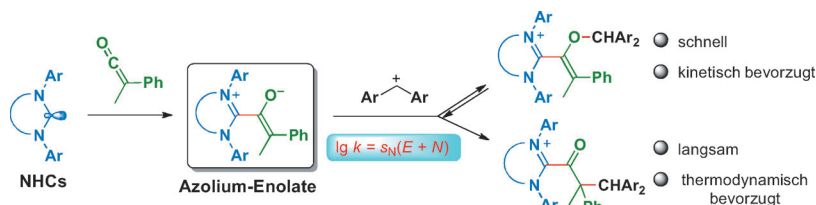


## Organokatalyse

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.

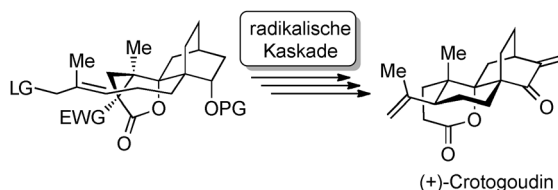


## Naturstoffsynthese

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



Totalsynthese von (+)-Crotogoudin



**Ein Ring für einen Ring:** Die erste Totalsynthese 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

S<sub>M</sub>I<sub>2</sub>-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 (5*R*,10*R*).



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.



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

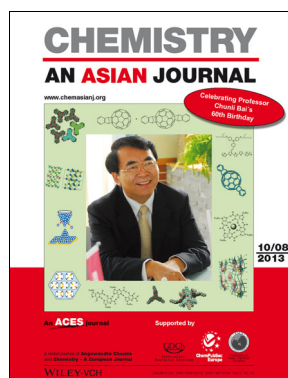


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

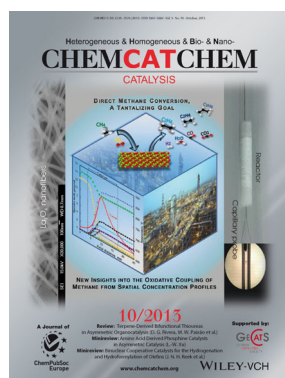


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

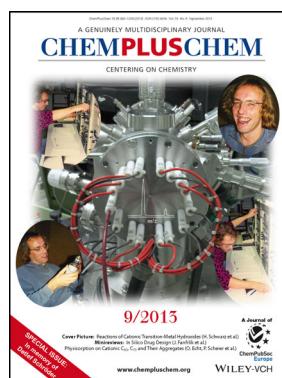
## Weitere Informationen zu:



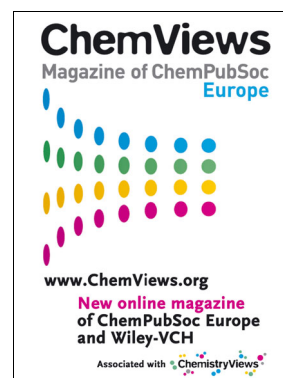
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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