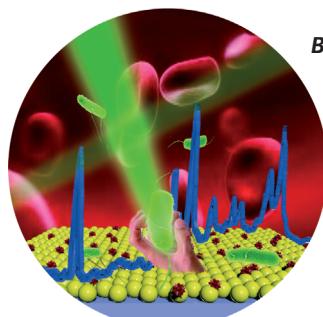
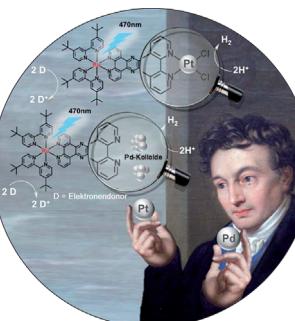


... , ein komplexer racemischer Naturstoff, wurde über eine biomimetische Totalsynthese hergestellt. D. J. Tantillo, D. Trauner et al. identifizieren in der Zuschrift auf S. 5168 ff. als den Schlüsselschritt eine Kaskade aus (3+2)-Cycloaddition und Friedel-Crafts-Ringschluss, die das einzigartige Oxafenestran-Gerüst von Santalin Y aufbaut und dessen fünf Stereozentren in einer Stufe einführt. Als Bildhintergrund dient der Wasserfall in Triberg im Schwarzwald, mit insgesamt 163 m der höchste in Deutschland.

Photokatalytische H₂-Produktion

In der Zuschrift auf S. 5132 ff. untersuchen S. Rau et al. den Mechanismus der photokatalytischen Wasserstoffproduktion in Ru-Pd- und Ru-Pt-Systemen. Während Pd als initialen Schritt metallische Kolloide bildet, zeigt Pt keine Veränderung der Koordinationssphäre.



Bakteriennachweis

Einen multifunktionellen, die oberflächenverstärkte Raman-Streuung nutzenden Chip für das simultane Einfangen, Nachweisen und Deaktivieren von Bakterien in realen Systemen stellen Y. He et al. in der Zuschrift auf S. 5221 ff. vor.



Asymmetrische Katalyse

A. Mezzetti et al. beschreiben in der Zuschrift auf S. 5260 ff. die Eisen(II)-katalysierte asymmetrische Transferhydrierung von C=O-Bindungen. Mit robusten, hoch aktiven makrocyclischen N₂P₂-Katalysatoren gelingt die Hydrierung einer Vielzahl an Substraten.

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 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 oder iPhone

- 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.



„... Das Bürgenstock-Programm lässt immer Raum für wichtige wissenschaftliche Diskussionen. Diese Tagung ist für die Wissenschaftlergemeinschaft aus zwei Gründen wichtig: wegen ihrer großen historischen Bedeutung und wegen dem, was sie an großer wissenschaftlicher Tradition für künftige Generationen bewahrt. Jede Tagung bot eine neue Lektion und brachte die Familie der Stereochemiker enger zusammen ...“

Lesen Sie mehr im Editorial von Jay S. Siegel.

Editorial

J. S. Siegel* 5058–5059

Die Bürgenstock-Tagung – seit 50 Jahren Ziel einer wissenschaftlichen Pilgerfahrt

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

5078–5081



„Wenn ich frustriert bin, spiele ich Gitarre. Was mich besonders anzieht, sind neue und faszinierende wissenschaftliche Entdeckungen ...“
Dies und mehr von und über Pi-Tai Chou finden Sie auf Seite 5082.

Service

Autoren-Profile

Pi-Tai Chou 5082

Nachrichten



P. Simon



M.-P. Teulade-Fichou



S. Arseniyadis



W. Drenckhan

Silber- und Bronzemedaillen des
CNRS ————— 5083

In die Europäische Akademie
der Wissenschaften und Künste
gewählt: M. Scheer ————— 5084

Ehrendoktorwürde: L. Oro ————— 5084



H. Kabbour



M. Scheer



L. A. Oro

Nachrufe



Carl Djerassi verstarb am 30. Januar 2015 im Alter von 91 Jahren. Er ist vor allem für die Entwicklung des synthetischen Hormons bekannt, das heute als orales Kontrazeptivum – die Pille – eingesetzt wird. Zu seinen weiteren Leistungen gehören der Einsatz der Massenspektrometrie in der organischen Chemie sowie ein intensives Erforschen von Antibiotika und marin Naturstoffen. Außerdem verfasste er Schauspiele, Gedichte und Kurzgeschichten, darunter *Oxygen*, das er gemeinsam mit Roald Hoffmann geschrieben hat.

Carl Djerassi (1923–2015)

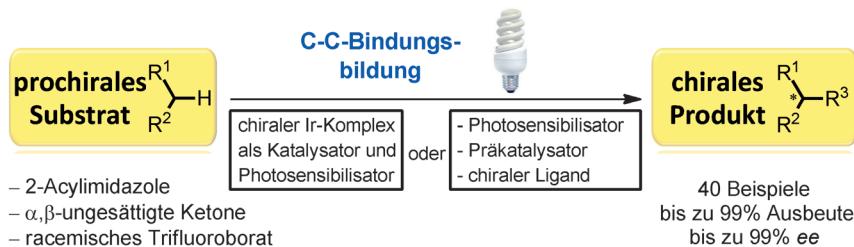
R. N. Zare* ————— 5085 – 5086

Bücher

New Trends in Cross-Coupling – Theory
and Applications

Thomas J. Colacot

rezensiert von J. M. Brown* ————— 5087

Highlights

Doppelrolle für Katalysatoren: Neue Methoden für die Bildung von asymmetrischen Stereozentren mittels Photoredoxkatalyse wurden kürzlich entwickelt. Verschiedene chirale katalytische Systeme

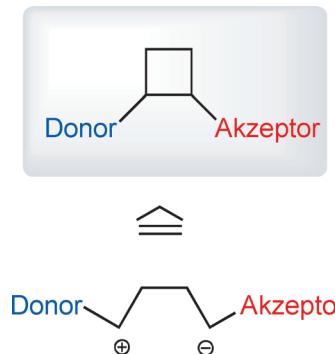
ermöglichen C-C-Bindungsbildungen mit sehr guten Ausbeuten und Enantioselektivitäten durch die Anwendung einer milden Methode, die Licht als Energiequelle nutzt.

Asymmetrische Synthese

M. Peña-López, A. Rosas-Hernández,
M. Beller* **5090–5092**

C-C-Bindungsbildung durch Photoredoxkatalyse: Fortschritte wohin man blickt

Analogie führt weiter: Nach den häufig untersuchten Donor-Akzeptor-substituierten Cyclopropanen werden nun die entsprechenden Cyclobutanderivate zur durch Ringspannung getriebenen, stereoselektiven Synthese von Carbo- und Heterocyclen herangezogen.

**Cycloadditionen**

H.-U. Reißig,* R. Zimmer **5093–5095**

Es bleibt spannend! Donor-Akzeptor-substituierte Cyclobutane für die Synthese (hetero)cyclischer Verbindungen

Essays

50 ist noch kein Alter: In diesem Jahr wird die berühmte „Bürgenstock-Konferenz“ zum 50. Mal stattfinden. Diese Konferenz ist heute eine der international renommiertesten Tagungen – wenn nicht gar die renommierteste – auf den Gebieten der Chemie, chemischen Biologie und Physik. Welches sind die Erfolgsfaktoren dieser Konferenz? Diese Frage sowie eine Reihe vielleicht eher unbekannter Zahlen und Fakten werden erörtert.

**Bürgenstock-Konferenz**

K. Müller* **5096–5102**

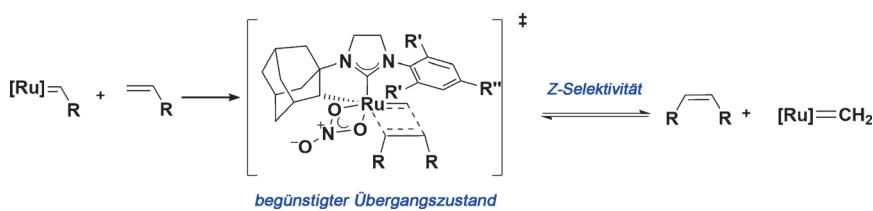
50 Jahre in der Sonne des Bürgenstocks – über die Erfolgsfaktoren einer berühmten Konferenz

Kurzaufsätze

Olefin-Kreuzmetathese

M. B. Herbert,
R. H. Grubbs* **5104–5110**

Z-Selektive Kreuzmetathese mit
Ruthenium-Katalysatoren: Anwendung in
der Synthese und mechanistische Aspekte



Von E bis Z: Nach der ursprünglichen Entdeckung, dass Rutheniumalkylidene mit cyclometallierten NHC-Liganden die Z-selective Homodimerisierung von terminalen Olefinen katalysieren, führte die Forschung rasch zu komplexeren Produk-

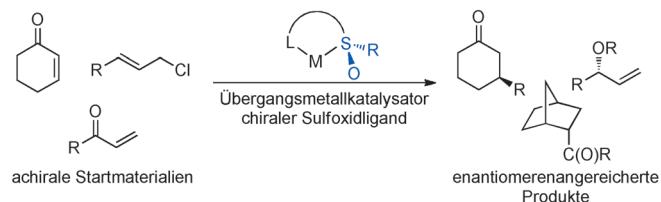
ten mit internen Z-Doppelbindungen. Dieser Kurzaufsatz dient als Leitfaden für den Einsatz dieser und ähnlicher Katalysatoren für die Bildung von komplexen Kreuzprodukten mit Z-Olefinstruktur.

Aufsätze

Asymmetrische Synthese

B. M. Trost,* M. Rao **5112–5130**

Chirale Sulfoxidliganden für die
asymmetrische Katalyse



Aufstrebende Liganden: Am Schwefelatom chirale Sulfoxide finden überwiegend Verwendung als chirale Auxiliare für diastereoselektive Reaktionen und wurden erst jüngst zu einer vielseitigen Klasse chiraler Liganden. In diesem Auf-

satz wird die Entwicklung chiraler Sulfoxidliganden für die asymmetrische Katalyse besprochen, und die Metall-Sulfoxid-Bindung sowie Strategien zur Synthese enantiomerenreiner Sulfoxide werden beschrieben.

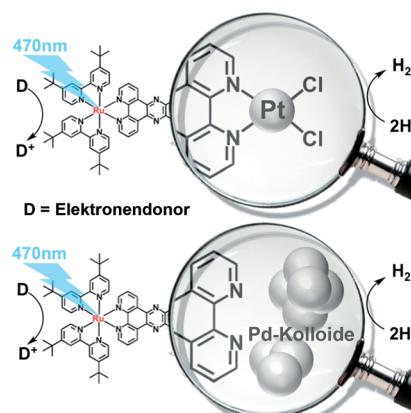
Zuschriften

Photokatalytische H₂-Produktion

M. G. Pfeffer, B. Schäfer, G. Smolentsev,
J. Uhlig, E. Nazarenko, J. Guthmüller,
C. Kuhnt, M. Wächtler, B. Dietzek,
V. Sundström, S. Rau* **5132–5136**

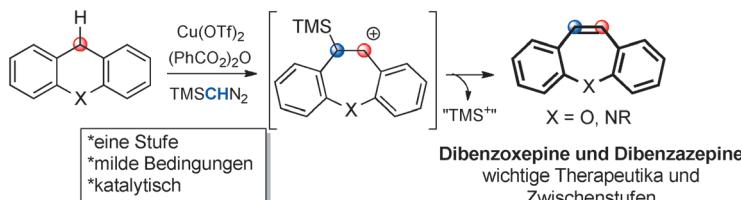


Palladium versus Platin – das Metall im Katalyzenzentrum eines molekularen Photokatalysators bestimmt den Mechanismus der Wasserstoffproduktion mit sichtbarem Licht



In einem intramolekularen Photokatalysator zur lichtgetriebenen Wasserstoffproduktion ist der Mechanismus der Katalyse von der Art des katalytisch aktiven Metallzentrums abhängig. Während Palladium als initialen Schritt metallische Kolloide bildet, zeigt Platin als Katalyzenzentrum eine hohe Stabilität und keine Veränderung der (N⁴⁺N)PtCl₂-Koordinationsphäre.

Frontispiz



Mangel behoben: Tricyclische Dibenzoxepine und Dibenzazepine bilden eine wichtige Klasse von Therapeutika mit allerdings aufwändiger Synthese. Eine milde Kupfer(I)-katalysierte Sequenz aus

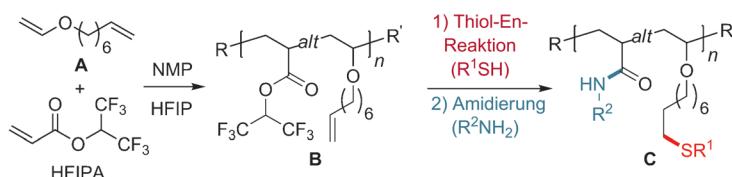
oxidativer C-H-Funktionalisierung und Ringerweiterung mit TMSCHN_2 wurde entwickelt, die einen einfachen Zugang zu diesen Verbindungen bietet.

Synthesemethoden

T. Stopka, L. Marzo, M. Zurro, S. Janich, E.-U. Würthwein, C. G. Daniliuc, J. Alemán,* O. G. Mancheño* **5137–5141**



Oxidative C-H-Funktionalisierung und Ringerweiterung mit TMSCHN_2 : ein Kupfer(I)-katalysierter Zugang zu Dibenzoxepinen und Dibenzazepinen



Alternanz durch Doppel-Klick! Die Titelreaktion von A mit Hexafluorisopropylacrylat (HFIPA) liefert funktionalisierte alternierende Copolymerne B, die chemisch über zwei orthogonale polymeranaloge

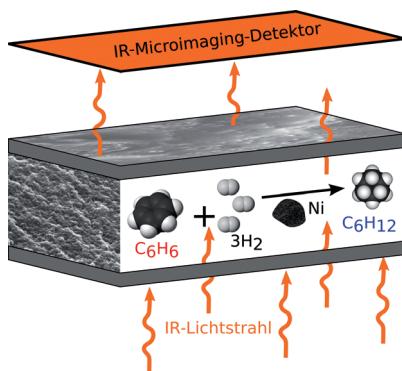
Reaktionen modifiziert werden können. Mit dieser Methode wurde eine Bibliothek aus 15 funktionalisierten alternierenden Copolymeren hergestellt.

Sequenzkontrollierte Polymerisation

M. Tesch, J. A. M. Hepperle, H. Klaasen, M. Letzel, A. Studer* **5142–5147**



Alternierende Copolymerisation durch Nitroxid-vermittelte Polymerisation und anschließende orthogonale Funktionalisierung



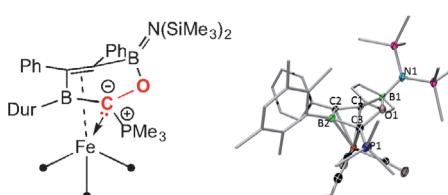
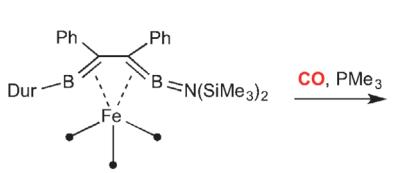
Auf einen Blick: Microimaging mittels IR-Mikroskopie wurde verwendet, um die Entwicklung der Konzentrationsprofile von Reaktant- und Produktmolekülen während einer katalytischen Reaktion aufzuzeichnen. Damit kann der Porennutzungsgrad in einer einzigen Messung bestimmt werden.

In-situ-Spektroskopie

T. Titze, C. Chmelik, J. Kullmann, L. Prager, E. Miersemann, R. Gläser, D. Enke, J. Weitkamp, J. Kärger* **5148–5153**



Microimaging transienter Konzentrationsprofile von Reaktant- und Produktmolekülen während einer katalytischen Umwandlung in nanoporösen Materialien



Kohlenmonoxid – ein Ringbaustein: Ein (1,4-Dibora-1,3-butadien)eisen-Komplex reagiert mit CO und PMe_3 zu einem ungewöhnlichen ylidischen $\text{B}_2\text{C}_3\text{O}$ -Sechsring, der an die PMe_3 -Gruppe und das

nullwertige Eisenzentrum koordiniert ist. Diese Reaktion ist eines der sehr seltenen Beispiele für die Einbindung beider Atome des CO-Moleküls in ein Ringsystem. Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl.

Cyclisierung mit CO

H. Braunschweig,* Q. Ye, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, K. Radacki **5154–5157**



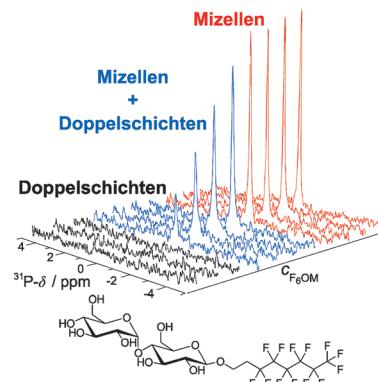
Cyclisierung eines 1,4-Diborabutadienliganden mit CO unter Einbeziehung beider Atome

Membranproteine

E. Frotscher, B. Danielczak, C. Vargas,
A. Meister, G. Durand,
S. Keller* **5158–5162**

Ein fluoriertes Detergens für
Membranprotein-Anwendungen

Sanfte Detergensaktivität ist nötig, damit ein Tensid die funktionelle Rückfaltung von Membranproteinen in Liposomen unterstützen kann. Im Gegensatz zu anderen Tensiden, die eine lipophobe fluorierte Kohlenstoffkette besitzen, erfüllt ein fluoriertes Octylmaltosidderivat diese Bedingung und solubilisiert Phospholipidvesikel in detergensähnlicher, aber milder Weise.



VIP Methanaktivierung

J. Li, X.-N. Wu, M. Schlangen, S. Zhou,
P. González-Navarrete, S. Tang,
H. Schwarz* **5163–5167**

Zur Rolle der Elektronenstruktur des heteronuklearen Oxidclusters $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{+}$ in der thermischen Aktivierung von Methan und Ethan: ein ungewöhnlicher Dotierungseffekt

Verbrückender Sauerstoff: Die Kombination von Massenspektrometrie und quantenchemischen Rechnungen zeigt, dass $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{+}$, das ein ungepaartes Elektron an einem verbrückenden Sauerstoffatom trägt, zur Bindungsaktivierung von

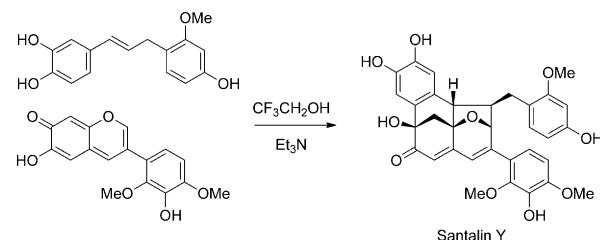
Methan fähig ist. Die Rolle von Spindichte und Ladungsverteilung für Wasserstofftransferprozesse stellt eine wichtige Orientierung für die gezielte Entwicklung von Katalysatoren dar.

VIP Biomimetische Synthese

S. Strych, G. Journot, R. P. Pemberton,
S. C. Wang, D. J. Tantillo,*
D. Trauner* **5168–5172**

Biomimetische Totalsynthese von Santalin Y

Titelbild



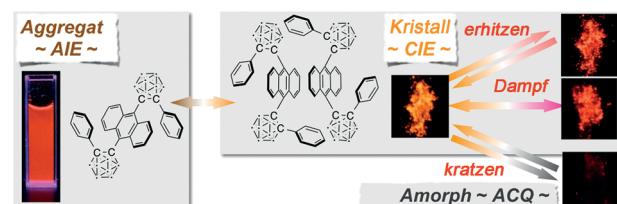
Fünf auf einen Streich! Die fünf Stereozentren von Santalin Y, einem komplexen, jedoch racemischen Naturstoff, wurden in einem einzigen Vorgang gesetzt. Quan-

tenchemische Rechnungen deuten darauf hin, dass der Schlüsselschritt eine konzertierte 1,3-dipolare Cycloaddition eines „vinylogen Oxidopyryliumions“ ist.

Aggregation

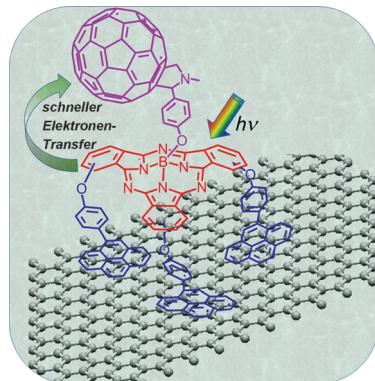
H. Naito, Y. Morisaki,*
Y. Chujo* **5173–5176**

o-Carborane-Based Anthracene: A Variety of Emission Behaviors



Multiple Persönlichkeit: In Einkristallen von *o*-Carboran-substituiertem Anthracen bilden die Anthracenringe π -gestapelte Dimere und liegen daher stark verzerrt vor. Die Kristalle zeigen verschiedeneartiges Emissionsverhalten wie aggregati-

onsinduzierte Emission (AIE), kristallisationsinduzierte Emission (CIE), aggregationsbasierte Emissionslöschung (ACQ), Vapochromie, Thermochromie und Mechanochromie.

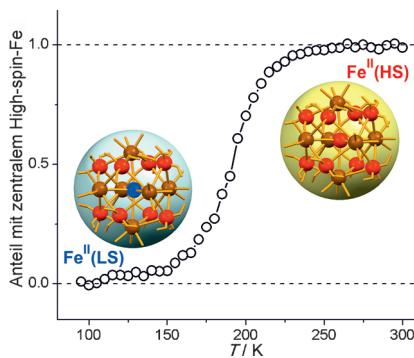


Sekundenbruchteile: Die schnelle photochemische Ladungstrennung in Donor-Akzeptor-Systemen aus drei Pyren-Einheiten, einem Subphthalocyanin und einem Fullerene, die über π - π -Stapelwechselwirkungen auf Graphen verankert sind, wurde mit Femtosekundenspektroskopie nachgewiesen. Mögliche Anwendungsbereiche dieser Multimodulhybride sind schnell reagierende optoelektronische Funktionseinheiten und Lichtenergieabsorber.

Donor-Akzeptor-Systeme

C. B. KC, G. N. Lim,
F. D'Souza* **5177–5181**

Charge Separation in Graphene-Decorated Multimodular Tris(pyrene)-Subphthalocyanine-Fullerene Donor-Acceptor Hybrids

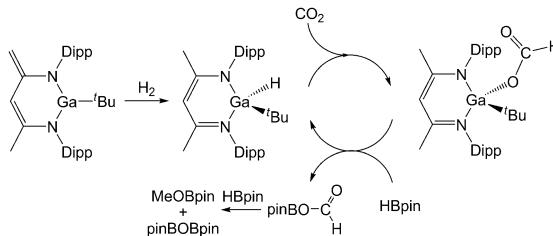


Ein einzelnes Fe^{II}-Ion im Zentrum eines cyanidverbrückten $\{Fe_9Re_6\}$ -Clusters durchläuft einen thermisch induzierten Spin-Phasenübergang zwischen seinem paramagnetischen High-spin- (HS; $S=2$) und seinem diamagnetischen Low-spin-Zustand (LS; $S=0$), die bei hohen bzw. tiefen Temperaturen vorherrschen (siehe Bild; Fe^{II}(HS) rot, Fe^{II}(LS) blau, Re^V braun).

Spin-Crossover

S. Chorazy,* R. Podgajny, K. Nakabayashi,
J. Stanek, M. Rams, B. Sieklucka,
S. Ohkoshi* **5182–5186**

Fe^{II} Spin-Crossover Phenomenon in the Pentadecanuclear $\{Fe_9[Re(CN)_8]_6\}$ Spherical Cluster



Ein amphiphiler Gruppe-13-Komplex wurde entwickelt, der zur kooperativen Aktivierung protischer, hydridischer und apolarer H-X-Bindungen befähigt ist. Der Hydridkomplex, der aus der Aktivierung von H₂

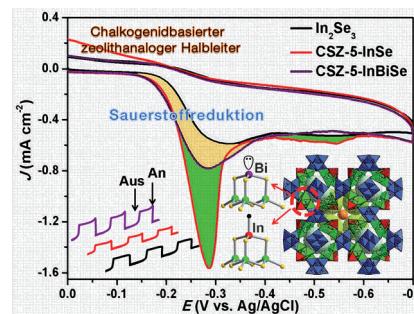
entsteht, katalysiert die selektive Umwandlung von CO₂ in ein Methanol-derivat. Dies ist das erste Beispiel für solch eine durch einen molekularen Ga-Komplex katalysierte Reduktion.

Gruppe-13-Metallkatalyse

J. A. B. Abdalla, I. M. Riddlestone,
R. Tirfoin, S. Aldridge* **5187–5191**

Cooperative Bond Activation and Catalytic Reduction of Carbon Dioxide at a Group 13 Metal Center

Auf die Plätze... Ein unterbrochener Chalkogenid-basierter Zeolith-analoger Halbleiter mit einem neuartigen Boracit-ähnlichen Grundgerüst wird vorgestellt, der spezifische atomare Plätze an den Unterbrechungen aufweist. Die spezifischen Indiumplätze, die als aktive Zentren für die Sauerstoffreduktion fungieren, können atomgenau mit Bi³⁺-Ionen dotiert werden.



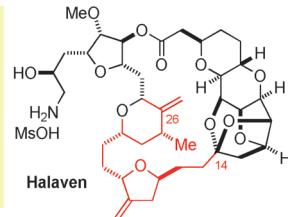
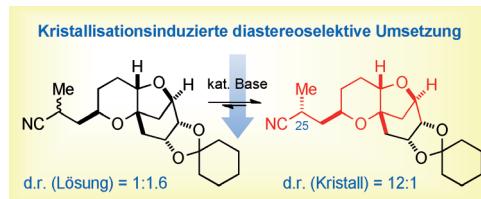
Mesoporöse Materialien

J. Lin, Y. Z. Dong, Q. Zhang, D. D. Hu,
N. Li, L. Wang,* Y. Liu,*
T. Wu* **5192–5196**

Interrupted Chalcogenide-Based Zeolite-Analogue Semiconductor: Atomically Precise Doping for Tunable Electro-/Photoelectrochemical Properties

Asymmetrische Synthese

- F. Belanger, C. E. Chase, A. Endo,
F. G. Fang,* J. Li, S. R. Mathieu,
A. Z. Wilcoxon, H. Zhang — 5197–5200



Innentitelbild

Asymmetrische Hydrierung

- H. Xu, P. Yang, P. Chuanprasit, H. Hirao,*
J. Zhou* **5201–5205**



Die kristallisationsinduzierte diastereoselektive Umsetzung eines α -Methylnitrils beschließt eine Synthese des C14-C26-Fragments von Halichondrin B, die ohne chromatographische Aufreinigung aus-

kommt. Alle vier stereogenen Zentren im C14-C26-Fragment von Halaven wurden an einem von D-Chininsäure abgeleiteten kristallinen polycyclischen Templat aufgebaut.

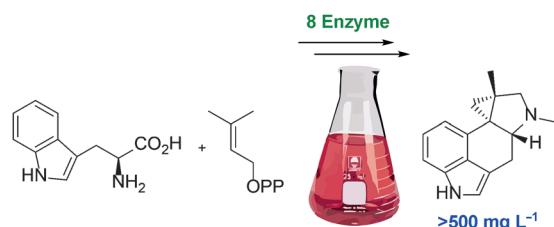
Nickel-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Hydrazones and Other Ketimines

- ## Nickel-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Hydrazones and Other Ketimines

Preiswertes Nickel wurde für die katalytische Transferhydrierung von Hydrazonen und verwandten Verbindungen genutzt (siehe Schema; $R = \text{Acyl, Aryl}$; $R^1 = \text{Alkyl, CF}_3$; $R^2 = \text{Aryl, Alkyl}$). Der Nickel/binapin-Katalysator übt seine Stereokontrolle über schwache attraktive Wechselwirkungen aus, verhält sich also wie ein Enzym.

Biosynthese

- D. Jakubczyk, L. Caputi, A. Hatsch,
C. A. F. Nielsen, M. Diefenbacher, J. Klein,
A. Molt, H. Schröder, J. Z. Cheng,
M. Naesby,*
S. E. O'Connor* **5206–5210**



Discovery and Reconstitution of the Cycloclavine Biosynthetic Pathway—Enzymatic Formation of a Cyclopropyl Group

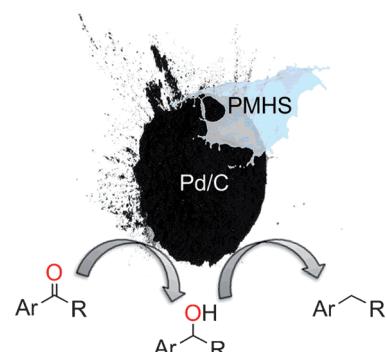
Wie entsteht der Ring? Der Biosyntheseweg des Mutterkornalkaloids Cycloclavin (siehe Schema) wurde aufgeklärt und der Naturstoff in Hefe mit Titern > 500 mg L⁻¹ rekonstituiert. Eine Hefebasierte Expressionsplattform und bio-

chemische In-vitro-Experimente ermöglichen die Identifizierung des Enzyms, das die beispiellose Umlagerung einer Biosynthesezwischenstufe zur Bildung des Cyclopropanrings von Cycloclavin katalysiert.

Heterogene Katalyse

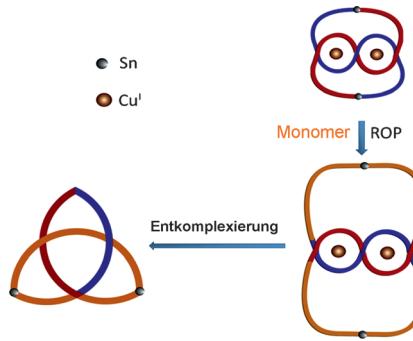
- A. Volkov, K. P. J. Gustafson, C.-W. Tai,
O. Verho,* J.-E. Bäckvall,*
H. Adolfsson* **5211–5215**

O muss gehen: Pd/C ist ein effizienter und wiederverwendbarer Heterogenkatalysator für die Titelreaktion. Das Katalyzatorsystem erwies sich als robust und lieferte hohe Ausbeuten in der Reduktion von Ethylvanillin im 30-mmol-Maßstab an der Luft bei Raumtemperatur.



- ## Mild Deoxygenation of Aromatic Ketones and Aldehydes over Pd/C Using Polymethylhydrosiloxane as the Reducing Agent

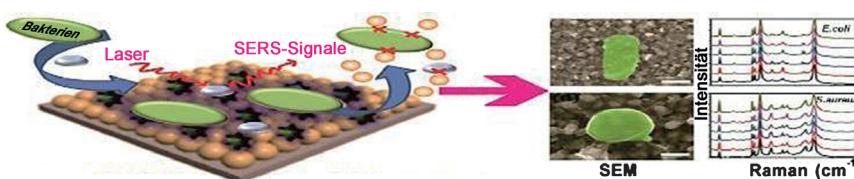
Durch Ringerweiterung eines Cu¹-komplexierten Helixknotens wurde ein verknötetes Polymer erhalten. Erwartungsgemäß abweichende Eigenschaften des verknötzten Polymers im Vergleich zu seinem linearen Analogon (kleinerer hydrodynamischer Radius und geringere intrinsische Viskosität) bestätigen zusammen mit Rasterkraftmikroskopie-bildern einzelner molekularer Knoten die Bildung eines Polymers mit Kleeblatt-schlingenform.



Verknötete Polymere

P.-F. Cao, J. Mangadlao,
R. Advincula* — 5216–5220

A Trefoil Knotted Polymer Produced through Ring Expansion



Eine multifunktionelle Plattform für die simultane Immobilisierung, den SERS-Nachweis und die Inaktivierung von Bakterien wurde entwickelt (siehe Bild). Der SERS-Chip zeigt eine exzellente Reprodu-

zierbarkeit, hohe Empfindlichkeit und eine hohe antibakterielle Rate und war geeignet zur Immobilisierung und Diskriminierung von Bakterien in realen Systemen.

Bakterien-Nachweis

H. Wang, Y. Zhou, X. Jiang, B. Sun, Y. Zhu,
H. Wang, Y. Su, Y. He* — 5221–5225

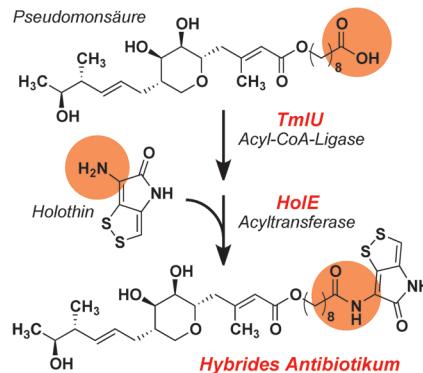
Simultaneous Capture, Detection, and Inactivation of Bacteria as Enabled by a Surface-Enhanced Raman Scattering Multifunctional Chip



Innen-Rücktitelbild



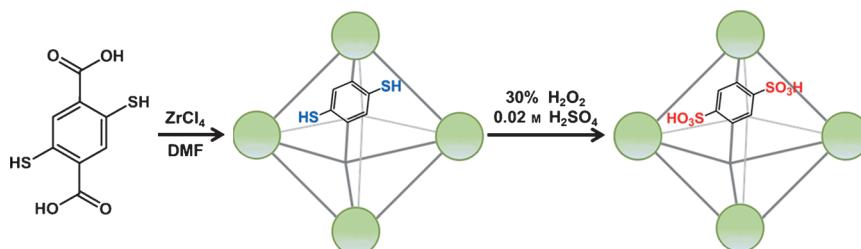
Der Biosynthesemechanismus des Antibiotikums Thiomarinol wurde aufgeklärt. Anders als zuvor vermutet wirkt TmlU als CoA-Ligase und arbeitet im Tandem mit einem zweiten Enzym, der Acyltransferase HolE, um zwei antimikrobielle Kopfgruppen („Warheads“), Pseudomonsäure und Holothin, zu verknüpfen und so ein Hybridantibiotikum zu generieren (siehe Schema).



Biosynthese

Z. D. Dunn, W. J. Wever, N. J. Economou,
A. A. Bowers, B. Li* — 5226–5230

Enzymatic Basis of „Hybridity“ in Thiomarinol Biosynthesis



Protonenleitermaterialien

W. J. Phang, H. Jo, W. R. Lee, J. H. Song,
K. Yoo, B. Kim, C. S. Hong* — 5231–5235

Superprotic Conductivity of a UiO-66 Framework Functionalized with Sulfonic Acid Groups by Facile Postsynthetic Oxidation

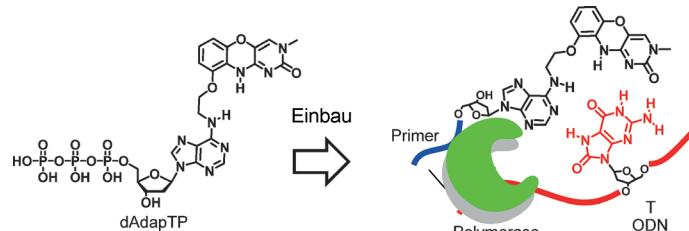


Hochdekoriert: Die Oxidation eines Thiol-haltigen UiO-66 liefert ein mit kovalenten Sulfonsäuregruppen dekoriertes Metall-organisches Gerüst (siehe Bild; grüne Kreise sind Zr-O-Einheiten). Das oxidierte

Material zeigt eine stabile Protonenleitfähigkeit von $8.4 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei 80°C und 90% relativer Feuchtigkeit.

DNA-Schäden

Y. Taniguchi,* Y. Kikukawa,
S. Sasaki* **5236–5240**



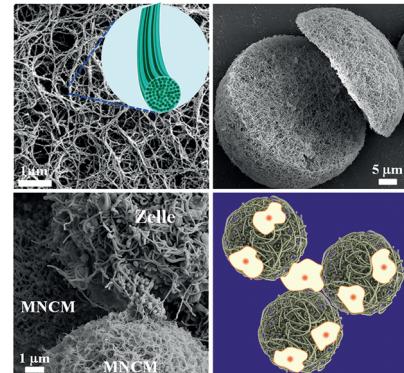
Eines ist nicht wie das andere: Das Triphosphat von Adap (dAdapTP) wurde synthetisiert und in Einzelnukleotid-Primerverlängerungsreaktionen mit dem Klenow-Fragment eingesetzt. dAdapTP unterschied dabei exzellent zwischen 8-

oxo-dG und dG in den ODNs des Matrizenstrangs. Eine enzymatische Einbaureaktion mit dAdapTP ermöglichte den sequenzspezifischen Nachweis von 8-oxo-dG in humanen telomeren DNA-Sequenzen.

Biomedizinische Materialien

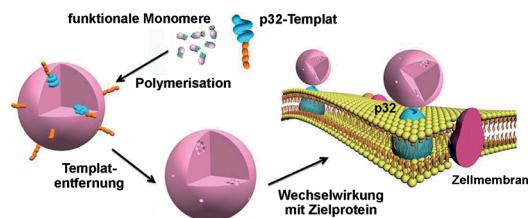
B. Duan, X. Zheng, Z. Xia, X. Fan, L. Guo,
J. Liu, Y. Wang, Q. Ye,
L. Zhang* **5241–5245**

Geschickt verwoben: Mittels einer thermischen Methode organisierten sich Chitinketten schnell in einer wässrigen NaOH-Harnstoff-Lösung zu Nanofasern. Anschließend bildeten die Nanofasern verwobene Chitinmikrokugeln (NCM) mit einer einheitlichen durchgängigen Struktur. Zellen konnten an den NCM haften, was das große Potenzial der NCM als Mikroträger für Zellen zeigt (siehe Bild; MNCM = magnetische NCM).



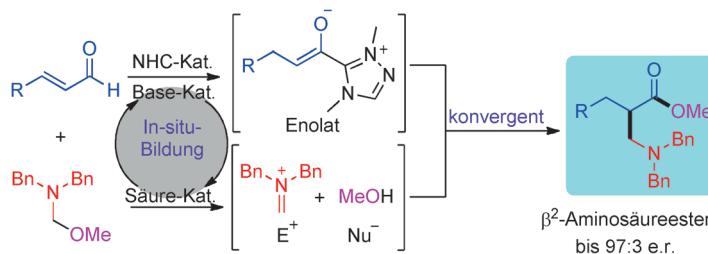
Wirkstofftransport

Y. Zhang, C. Deng, S. Liu, J. Wu, Z. Chen,
C. Li,* W. Lu **5246–5249**



Magische Kugel: Ein Peptid dient als „indirekter“ Ligand zur Vermittlung einer gezielten Tumorthерапie. Apamin, ein disulfidverbrücktes Peptid mit einer α -Helix, wurde zur Nachahmung des extrazellulären, strukturierten N-terminalen

Teils des Proteins p32 verwendet. In Kombination mit Oberflächenmolekülprägung konnte ein Nanoträger entwickelt werden, der p32-positive Tumore in vivo erkennt.



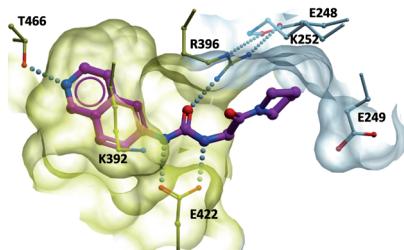
Harmonische Zusammenarbeit: Ein N-heterocyclisches Carben (NHC) und eine in situ erzeugte Brønsted-Säure katalysieren zusammen die Aminomethylierung von α,β -ungesättigten Aldehyden. Diese

kooperative katalytische Reaktion bietet eine redoxneutrale Strategie für den schnellen Zugang zu substituierten β^2 -Aminosäureestern.

Organokatalyse

J. Xu, X. Chen, M. Wang, P. Zheng, B.-A. Song, Y. R. Chi* — 5250–5254

Aminomethylation of Enals through Carbene and Acid Cooperative Catalysis: Concise Access to β^2 -Amino Acids



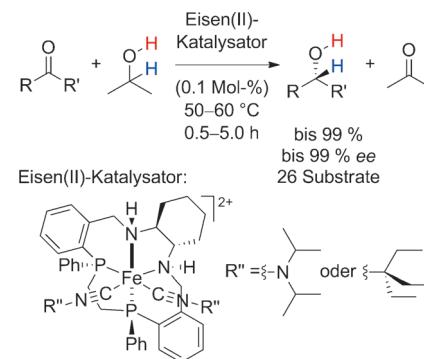
Hohe Selektivität: Die erste chemische PRMT3-Sonde (SGC707) wurde durch strukturbasierte Optimierung entdeckt. SGC707 ist ein starker PRMT3-Inhibitor mit hervorragender Selektivität. Studien des Wirkmechanismus und die Kristallstruktur des PRMT3-SGC707-Komplexes verweisen auf eine allosterische Inhibition. SGC707 greift PRMT3 an und inhibiert seine Methyltransferaseaktivität in Zellen. Es ist auch bioverfügbar und für Tierstudien geeignet.

Chemische Sonden

H. Ü. Kaniskan, M. M. Szewczyk, Z. Yu, M. S. Eram, X. Yang, K. Schmidt, X. Luo, M. Dai, F. He, I. Zang, Y. Lin, S. Kennedy, F. Li, E. Dobrovetsky, A. Dong, D. Smil, S.-J. Min, M. Landon, J. Lin-Jones, X. P. Huang, B. L. Roth, M. Schapira, P. Atadja, D. Barsyte-Lovejoy, C. H. Arrowsmith, P. J. Brown, K. Zhao,* J. Jin,* M. Vedadi* — 5255–5259

A Potent, Selective and Cell-Active Allosteric Inhibitor of Protein Arginine Methyltransferase 3 (PRMT3)

Eisen in bester Umgebung: Bis(isonitril)eisen(II)-Komplexe mit einem C_2 -symmetrischen makrocyclischen $(NH)_2P_2$ -Diaminoliganden katalysieren die effiziente Hydrierung der polaren Bindungen von Ketonen, Enonen und Iminen. Bei Zusatz von nur wenig Katalysator (im Allgemeinen 0.1 Mol-%) werden die Produkte in hohen Ausbeuten (bis 99.5%) und mit ausgezeichneter Enantioselektivität (bis 99% ee) erhalten.

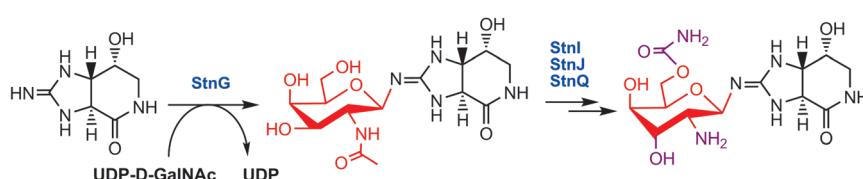


Asymmetrische Katalyse

R. Bigler, R. Huber, A. Mezzetti* — 5260–5263

Highly Enantioselective Transfer Hydrogenation of Ketones with Chiral $(NH)_2P_2$ Macroyclic Iron(II) Complexes

Rücktitelbild



Ein dynamisches Duo: Zwei neuartige Enzyme, StnG und StnJ, sind an der Biosynthese der carbamoylierten d-Gulosamineinheit in Streptothricinen beteiligt. StnG ist eine GT-A-Glycosyltransferase,

welche die beispiellose Bindung eines Zuckers an das Imin-Stickstoffatom einer Guanidino-Gruppe katalysiert; StnJ katalysiert die Deacetylierung der N-Acetyl-d-gulosamin-Einheit.

Biosynthese

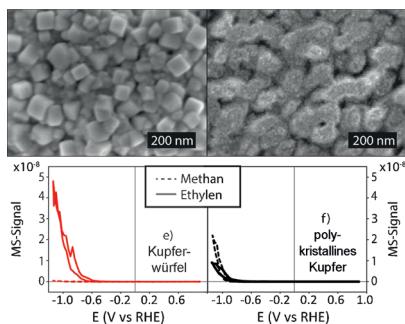
Z. Guo, J. Li, H. Qin, M. Wang, X. Lv, X. Li, Y. Chen* — 5264–5267

Biosynthesis of the Carbamoylated d-Gulosamine Moiety of Streptothricins: Involvement of a Guanidino-N-glycosyltransferase and an N-Acetyl-d-gulosamine Deacetylase

Elektrokatalyse

F. S. Roberts, K. P. Kuhl,
A. Nilsson* **5268 – 5271**

 High Selectivity for Ethylene from Carbon Dioxide Reduction over Copper Nanocube Electrocatalysts

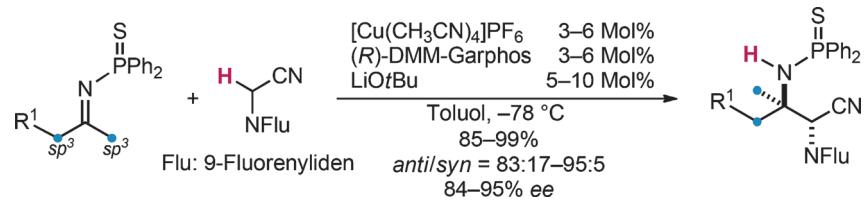


Kubische Nanostrukturen auf einer polycristallinen Kupferoberfläche zeigen eine hohe Selektivität für die Bildung von Ethylen bei der Elektroreduktion von Kohlendioxid. Die Nanowürfel können leicht *in situ* erzeugt werden. Mithilfe der elektrochemischen Massenspektrometrie wurde ihre Reaktivität im Vergleich zu anderen Kupfer-Einkristalloberflächen untersucht.

Asymmetrische Katalyse

S. Lin, Y. Kawato, N. Kumagai,*
M. Shibasaki* **5272 – 5275**

 Catalytic Asymmetric Mannich-Type Reaction of *N*-Alkylidene- α -Aminoacetonitrile with Ketimines



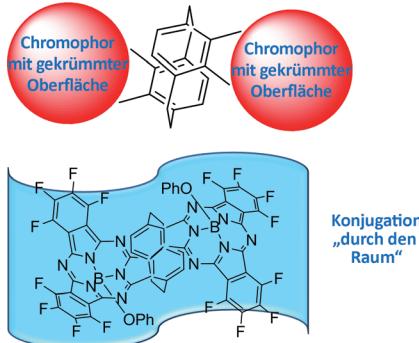
Ein kooperativer Katalysator aus einer weichen Lewis-Säure und einer harten Brønsted-Base ermöglicht die stereo-selektive Kupplung von *N*-Alkyliden- α -aminoacetonitril mit aliphatischen Ketiminen, um vicinale Diamine mit benach-

barten tetra- und trisubstituierten stereogenen Zentren zu erhalten. Die Lewis-basische Thiophosphinoylgruppe am Ketimin ist der Schlüssel für die hohe Effizienz der Reaktion, die mit 3 Mol-% Katalysator auskommt.

Paracyclophane

Q. Liu, S. Shimizu,
N. Kobayashi* **5276 – 5280**

 Cyclophanes Containing Bowl-Shaped Aromatic Chromophores: Three Isomers of *anti*-[2.2](1,4)Subphthalocyaninophane

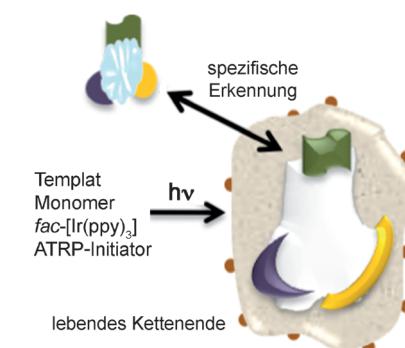


Eine transannulare Wechselwirkung zwischen zwei schalenförmigen π -konjugierten Systemen wurde in dem gezeigten Subphthalocyaninophan untersucht. Die Verlängerung der π -Konjugation in der Längsachse des Moleküls führt zur Rotverschiebung, Verbreiterung und Aufspaltung der Q-Bande im UV/Vis-Spektrum. ¹H-NMR-Spektren zeigten signifikante Unterschiede zwischen den *endo*- und *exo*-Flächen der Subphthalocyanin-Einheiten.

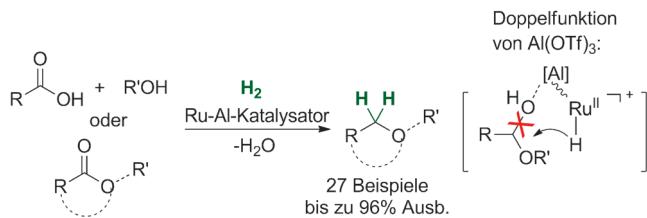
Polymere

Z. Adali-Kaya, B. Tse Sum Bui,
A. Falcimaigne-Cordin,
K. Haupt* **5281 – 5284**

 Molecularly Imprinted Polymer Nanomaterials and Nanocomposites: Atom-Transfer Radical Polymerization with Acidic Monomers



Molekular geprägte Polymere (MIPs) sind künstliche Rezeptoren, die zur spezifischen Bindung von Zielmolekülen maßgeschneidert werden können. Die Titelreaktion ist mit sauren Monomeren kompatibel, die zu Monolithen, dünnen Filmen und Nanopartikeln umgesetzt werden können. Dies ebnet den Weg zur Oberflächenmodifikation und lithographischen Strukturierung von MIPs sowie deren Funktionalisierung an lebenden Kettenenden. ppy = 2-Phenylpyridin.



Aluminium assistiert: Ein difunktionelles Katalysatorsystem aus einem Ruthenium-Phosphan-Komplex und Aluminiumtriflat ermöglicht die selektive Hydrierung von Estern zu Ethern. Verschiedene Lactone wurden in guten Ausbeuten zu den

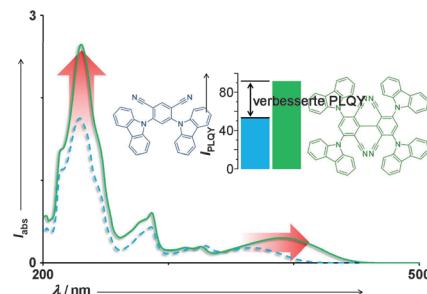
gewünschten Produkten reduziert. Der Katalysator bietet ferner eine allgemeine Methode für die Reduktion von linearen Estern und die reduktive Veretherung von Carbonsäuren mit Alkoholen.

Homogene Katalyse

Y. Li, C. Topf, X. Cui, K. Junge,
M. Beller* **5285 – 5289**

Lewis Acid Promoted Ruthenium(II)-Catalyzed Etherifications by Selective Hydrogenation of Carboxylic Acids/Esters

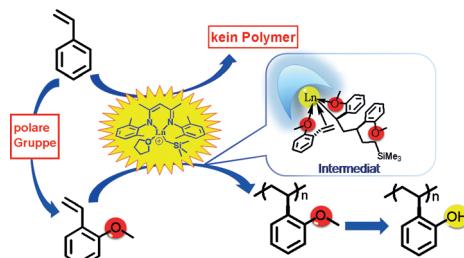
Gekoppelte Emittereinheiten: Die Entwicklung von doppelt emittierenden Kernen für thermisch aktivierte verzögerte fluoreszierende (TADF) Materialien wird vorgestellt. Die Strategie kann zur Verbesserung der Quantenausbeute von TADF-Emittern verwendet werden (siehe Bild; PLQY = Photolumineszenzquantenausbeute).



Fluoreszenz

Y. J. Cho, S. K. Jeon, B. D. Chin, E. Yu,
J. Y. Lee* **5290 – 5293**

The Design of Dual Emitting Cores for Green Thermally Activated Delayed Fluorescent Materials



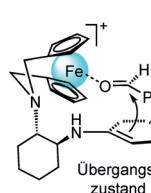
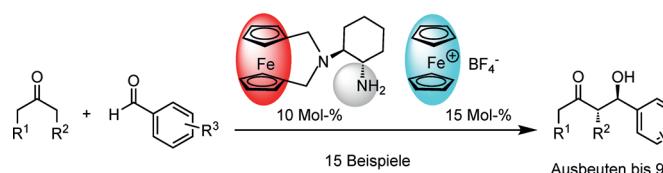
Ein Gift, das keines ist: Die Titelreaktion wurde zum ersten Mal durch Verwendung eines kationischen β -Diketiminato-Seltenerdmetallkomplexes erreicht. Hohe Aktivität und exzellente Isoselektivität

wurden beobachtet. Die Lewis-basische Methoxygruppe vergiftet nicht das Lewis-saure Metallzentrum, sondern aktiviert die Polymerisation durch σ - π -Chelatisierung der aktiven Spezies.

Polymere

D. Liu, C. Yao, R. Wang, M. Wang,
Z. Wang, C. Wu, F. Lin, S. Li, X. Wan,
D. Cui* **5294 – 5298**

Highly Isoselective Coordination Polymerization of *ortho*-Methoxystyrene with β -Diketiminato Rare-Earth-Metal Precursors



Asymmetrische Katalyse

Q. Zhang, X. Cui,* L. Zhang, S. Luo,*
H. Wang, Y. Wu* **5299 – 5302**

Redox Tuning of a Direct Asymmetric Aldol Reaction

Redox im Rückgrat: Eine asymmetrische Aldolreaktion unter Verwendung eines chiralen Aminkatalysators mit Ferrocenophan-Motiv wird redoxchemisch gesteu-

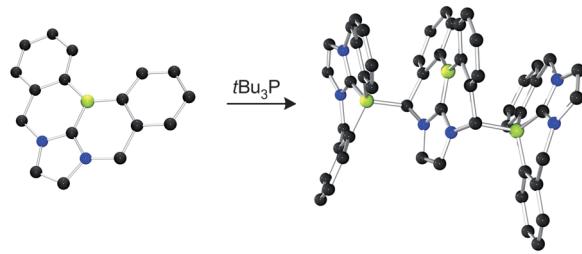
ert. Der Prozess liefert bei Raumtemperatur gute Stereoselektivitäten und Ausbeuten. Darüber hinaus kann der Katalysator wiederverwendet werden.

Bor-Carben-Addukte

J. M. Farrell, D. W. Stephan* 5303–5306



Planar N-Heterocyclic Carbene
Diarylborenium Ions: Synthesis by
Cationic Borylation and Reactivity with
Lewis Bases



Bor in Aktion: Einfach oder doppelt ringgeschlossene NHC-Boreniumsalze wurden durch dehydrierende kationische Borylierung hergestellt. Die Umsetzung des planaren, doppelt ringgeschlossenen

Produkts (siehe Schema, links) mit $t\text{Bu}_3\text{P}$ führte zur Bildung eines ungewöhnlichen C_2 -symmetrischen oligomeren *trans*-Boreniumsalzes (rechts). Farbschema: C schwarz, N blau, B gelb.

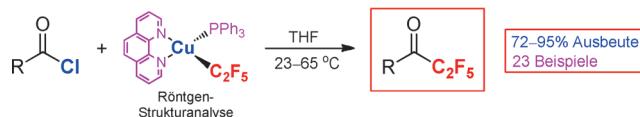


Pentafluoroethylierung

L. I. Panferova, F. M. Miloserdov,
A. Lishchynskyi, M. Martínez Belmonte,
J. Benet-Buchholz,
V. V. Grushin* 5307–5311



Well-Defined CuC_2F_5 Complexes and
Pentafluoroethylation of Acid Chlorides



Vier definierte CuC_2F_5 -Komplexe wurden synthetisiert und vollständig charakterisiert. Unter diesen erwies sich $[(\text{phen})\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{C}_2\text{F}_5]$ (phen = 1,10-Phenanthrolin) als bemerkenswert effizientes

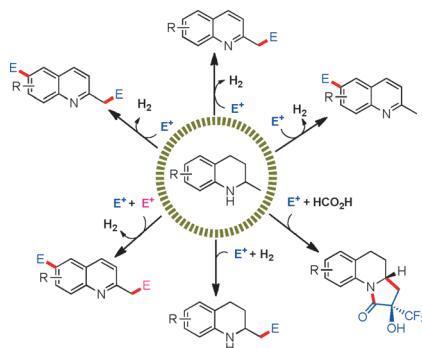
Fluoralkylierungsmittel für vielfältige Säurechloride (siehe Schema). Somit ist eine allgemeine Methode verfügbar, um RCOCl in nur einem Schritt in wertvolle Pentafluoroethylketone umzuwandeln.

C-H-Funktionalisierung

D. Talwar, A. Gonzalez-de-Castro, H. Y. Li,
J. L. Xiao* 5312–5316



Regioselective Acceptorless
Dehydrogenative Coupling of
N-Heterocycles toward Functionalized
Quinolines, Phenanthrolines, and Indoles



Regioselektiv funktionisierte Chinoline, Phenanthroline und Indole wurden durch Dehydrierung von N-Heterocyclen in Gegenwart von Elektrophilen erhalten. Die Reaktion verläuft unter milden Reaktionsbedingungen und bildet H_2 als einziges Beiprodukt.

DOI: 10.1002/ange.201581714

Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

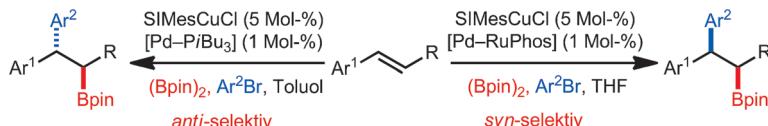
Das Kernstück des 8. Hefts der Angewandten Chemie im Jahr 1965 ist ein Aufsatz von S. Hünig, H. R. Müller und W. Thier über die Chemie des Diimins, $\text{HN}=\text{NH}$. Diese Distickstoffverbindung war zu jener Zeit von besonderem Interesse, weil sie C-C-Mehrfachbindungen chemoselektiv (in Gegenwart unsymmetrischer Mehrfachbindungen, z. B. Cyan-, Nitro- oder Iminfunktionen)

sowie *cis*-stereospezifisch (über einen konzertierten Mechanismus) hydrieren kann. Der Zerfall des Diimins und seine Disproportionierung zu N_2 und Hydrazin, N_2H_4 , treten dabei allerdings als Konkurrenzreaktionen auf.

Außerdem im Heft: ein Kurzaufsatz von R. G. Pearson und M. M. Anderson über die Geschwindigkeit des Ligandenaus-

tauschs in Komplex-Ionen. Die Grundlage der vorgestellten mathematisch-kinetischen Untersuchungen, die sich hauptsächlich mit Koordinationskomplexen der ersten Übergangsmetallreihe beschäftigen, bilden NMRspektroskopische Linienbreiten und Relaxationszeiten.

Lesen Sie mehr in Heft 8/1965.



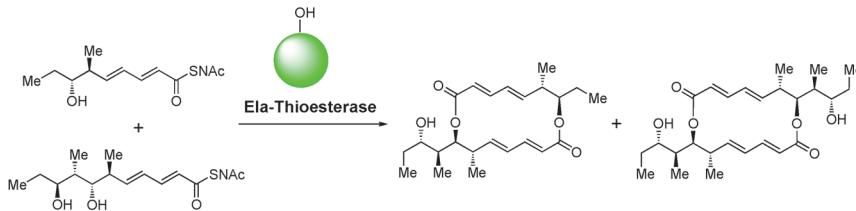
Die diastereoselektive Carboborierung von 1,2-disubstituierten Styrolen mit Aryl-/Vinylbromiden und $(Bpin)_2$ verläuft mit hohen Diastereoselektivitäten und Ausbeuten. Die Herstellung des jeweili-

gen Produktdiastereomers wird dabei durch die Reaktionsbedingungen bestimmt. Die Methode bietet somit Zugang zu einer Vielzahl von Strukturen aus einfachen Ausgangsstoffen.

Kreuzkupplung

K. M. Logan, K. B. Smith,
M. K. Brown* **5317–5320**

Copper/Palladium Synergistic Catalysis for the *syn*- and *anti*-Selective Carboboration of Alkenes



Über einen iterativen Mechanismus katalysiert das Thioesterase/Cyclase-Enzym der Elaiophylin-Polyketid-Synthase *in vitro* die Bildung eines symmetrischen Diolids aus einem synthetischen Penta-

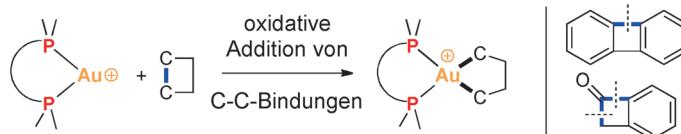
ketidsubstrat. Unerwarteterweise kann ein Tetraketid, das selbst kein Substrat ist, in Gegenwart des Pentaketids eingesetzt werden, um ein asymmetrisches Makrodiolid zu erhalten.

Biosynthese

Y. Zhou, P. Prediger, L. C. Dias,
A. C. Murphy, P. F. Leadlay* **5321–5324**



Macrodiolide Formation by the Thioesterase of a Modular Polyketide Synthase



Gold(I)-Komplexe $[(DPCb)Au]^+$ inserieren in die viergliedrigen Ringe von Biphenylen und Benzocyclobutenon. Die bei diesen Reaktionen erhaltenen kationischen Organogold(III)-Komplexe wurden isoliert und vollständig charakterisiert. $[(DPCb)Au]^+$ ist außerdem der

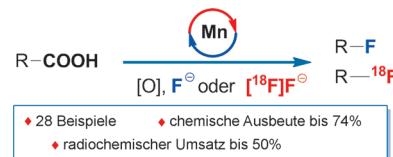
einige Komplex, der abhängig von kinetischer/thermodynamischer Kontrolle selektiv die C(Aryl)-C(O)- oder die C(Alkyl)-C(O)-Bindung von Benzocyclobutenon spaltet. DPCb = Diphosphino-Carboran.

Gold-Chemie

M. Joost, L. Estévez, K. Miqueu,
A. Amgoune,*
D. Bourissou* **5325–5329**



Oxidative Addition of Carbon–Carbon Bonds to Gold



Das Nucleophil kann's auch: Eine effiziente decarboxylierende Fluorierung, die ein Manganporphyrin katalysiert und bei der ein nucleophiles Fluor eingesetzt wird, hat das Potenzial, in der PET-Bildgebung verwendet zu werden, wie durch das erfolgreiche Markieren diverser aliphatischer Carbonsäuren mit ^{18}F belegt wurde. Damit handelt es sich um die erste decarboxylierende Markierung mit ^{18}F , bei der trägearmes $[^{18}\text{F}]$ Fluorid eingesetzt wird.

Decarboxylierende Fluorierung

X. Huang, W. Liu, J. M. Hooker,
J. T. Groves* **5330–5334**



Targeted Fluorination with the Fluoride Ion by Manganese-Catalyzed Decarboxylation



Wasseroxidation

L. Ma, Q. Wang, W.-L. Man, H.-K. Kwong,
C.-C. Ko, T.-C. Lau* — 5335–5338



 Cerium(IV)-Driven Water Oxidation
Catalyzed by a Manganese(V)-Nitrido
Complex

Hoher Umsatz: Mangankomplexe als Katalysatoren der Wasseroxidation sind von großem Interesse, da sie als Modelle für den Sauerstoff entwickelnden Komplex des Photosystems II dienen können. Nun

wurde gezeigt, dass der Mangan-Nitrido-Komplex $[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})]^{2-}$ die Oxidation von Wasser durch Cer(IV) mit einer Umsatzzahl (TON) von mehr als 180 katalysiert.

Synthesemethoden

U. Orcel, J. Waser* — 5339–5343

 Palladium-Catalyzed Vicinal Amino Alcohols Synthesis from Allyl Amines by In Situ Tether Formation and Carboetherification



Vicinale Aminoalkohole, wichtige Strukturmotive in biologisch aktiven Verbindungen, werden effizient über palladium-katalysierte Oxyalkinylierung, Oxyarylierung oder Oxyvinylierung von Allyl-

aminen zugänglich gemacht. Die In-situ-Bildung eines Halbaminals ausgehend von der Halbacetalform des kommerziellen Trifluoracetalsaldehyds stellt eine hohe Regio- und Stereoselektivität sicher.

Asymmetrische Katalyse

X.-F. Bai, T. Song, Z. Xu, C.-G. Xia,*
W.-S. Huang, L.-W. Xu* — 5344–5348

 Aromatic Amide-Derived Non-Biaryl Atropisomers as Highly Efficient Ligands in Silver-Catalyzed Asymmetric Cycloaddition Reactions



Optisch reine aromatische Atropisomere erwiesen sich als leistungsfähige Phosphanliganden in enantioselektiven silberkatalysierten [3+2]-Cycloadditionen.



Damit steht eine effiziente Methode für die Synthese optisch reiner nitrosubstituierter Pyrrolidine mit mehreren Stereozentren zur Verfügung.

 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.