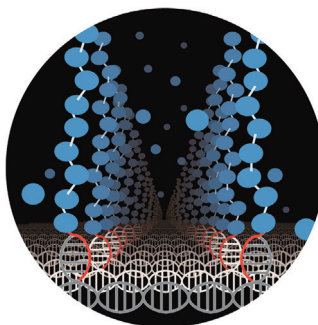


... setzt ein Verständnis der Chemie von Graphen voraus. In ihrer Zuschrift auf S. 5956 ff. beschreiben A. Hirsch und Mitarbeiter die Funktionalisierung auf Oberflächen befindlicher oder frei dispergierter Graphenschichten. Ihr Ansatz nutzt ein Zusammenspiel von Funktionalisierung und Retrofunktionalisierung für die Bisfunktionalisierung einzelner Schichten auf nur einer Seite oder auf beiden Seiten.

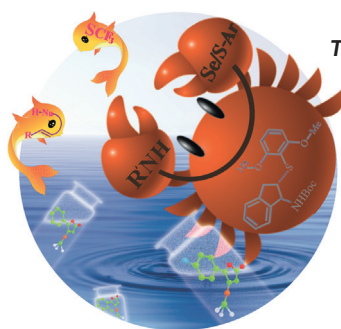
DNA-Nanotechnologie

Oberflächeninitiierte Polymerisationen auf DNA-Origami, die die präzise Synthese nanostrukturierter Polymere ermöglichen, werden von T. Weil, Y. Wu et al. in ihrer Zuschrift auf S. 5786 ff. vorgestellt.



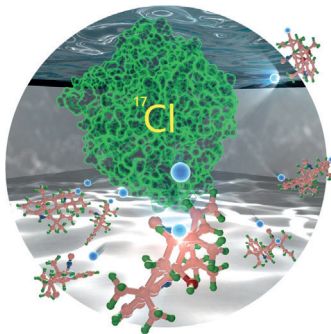
Trifluormethylthiolierung

In der Zuschrift auf S. 5940 ff. präsentieren X. Zhao et al. eine enantioselektive trifluormethylthiolierende Lactonisierung, die durch einen difunktionellen chiralen Sulfid-Katalysator und ein stabiles elektrophiles SCF_3 -Reagens ermöglicht wird.



Halogenasen

Die Zuschrift von X. Liu et al. auf S. 5874 ff. behandelt eine neue Halogenase, die sieben strukturell verschiedene Ambiguin-, Fischerindol- und Hapalindol-Alkaloide durch späte C-H-Funktionalisierung selektiv chlorieren kann.



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
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
Telefax: (+49) 62 01-606-550
Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

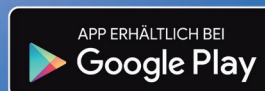
Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die Angewandte Chemie ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinentaleuropa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der Angewandten Chemie, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter www.gdch.de oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.

GDCh

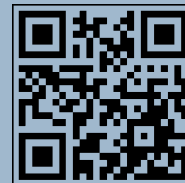
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



Stöbern und lesen Sie in der *Angewandten* mit neuer Leichtigkeit auf Ihrem Smartphone oder Tablet

- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

5720 – 5723

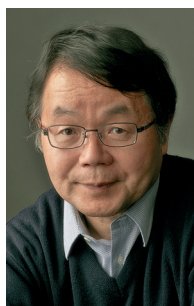
Autoren-Profil



„Mein Hauptcharakterzug ist: Ich bin immer optimistisch.
Mein Lieblingsmaler ist Alfred Sisley. ...“
Dies und mehr von und über Norihiro Tokitoh finden
Sie auf Seite 5724.

Norihiro Tokitoh _____ 5724 – 5725

Nachrichten



H. Hosono



S. Murai



S. Maeda

Japan-Preis:
H. Hosono _____ 5726

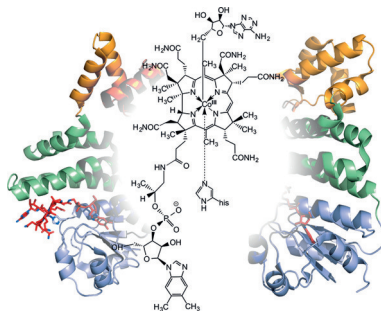
Asahi-Preis:
S. Murai _____ 5726

Merck–Banyu Lectureship Award:
S. Maeda _____ 5726

Highlights

Biosynthese

K. Gruber,* B. Kräutler* — 5728–5730

Coenzym B₁₂ – umfunktioniert für die Photoregulation der Genexpression

Neue Rolle: Coenzym B₁₂ hat in Enzymen die gut bekannte Funktion als Radikal-Initiator, die auf der Homolyse seiner Co-C-Bindung beruht. Wie kürzlich gefunden wurde, hat die Natur diesen Cofaktor auch zu einem photosensitiven Schalter zur Regulation der bakteriellen Carotinoid-Biosynthese umfunktioniert. Die Co-C-Bindungsspaltung ist dabei ebenfalls das Schlüsselereignis.

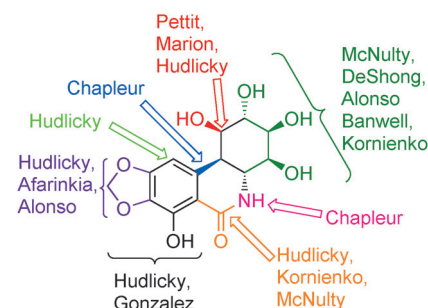
Aufsätze

Naturstoffsynthese

M. Ghavre, J. Froese, M. Pour, T. Hudlicky* — 5732–5784

Synthese von Inhaltsstoffen der Amaryllisgewächse und nichtnatürlichen Derivaten

Der Extrakt von Pflanzen der Amaryllisfamilie enthält eine Klasse von Isocarbo-styryl-Naturstoffen, die eine hohe Wirksamkeit gegen Krebs aufweisen. Neuere Totalsynthesen dieser Naturstoffe und ihrer Derivate werden zusammengefasst (siehe Beispiel (+)-Pancratistatin). Die wirkstoffrelevanten Strukturbestandteile werden herausgearbeitet und Orientierungshilfen für künftige Modifizierungen formuliert.



Strukturmodifikationen im Pharmakophor von (+)-Pancratistatin

Zuschriften

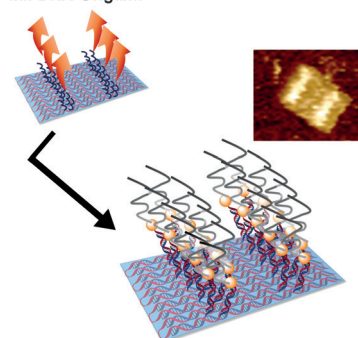
DNA-Nanotechnologie

Y. Tokura, Y. Jiang, A. Welle, M. H. Stenzel, K. M. Krzemien, J. Michaelis, R. Berger, C. Barner-Kowollik, Y. Wu,* T. Weil* — 5786–5791

Bottom-Up Fabrication of Nanopatterned Polymers on DNA Origami by In Situ Atom-Transfer Radical Polymerization

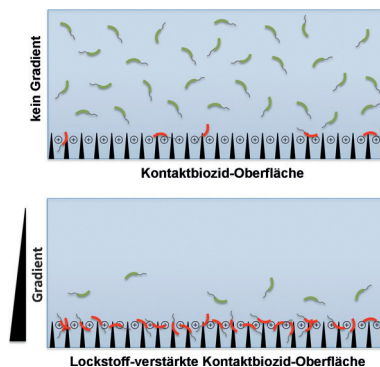
Oberflächeninitiierte Polymerisationen auf DNA-Origami ermöglichen die präzise Synthese nanostrukturierter Polymere. Die Charakterisierung durch Rasterkraftmikroskopie, Gelelektrophorese und Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie zeigt, dass dieser Ansatz zur Herstellung von Polymeren mit unterschiedlichen Mustern und Längen auf der Nanoskala genutzt werden kann.

In-situ-Polymerisation auf DNA-Origami



Frontispiz

Unwiderstehlich: Die Aktivität einer antimikrobiellen Oberfläche, die mit einem Kontaktbiozid gegen Mikroben beschichtet ist, lässt sich durch den Einsatz eines Lockstoff(CA)-Konzentrationsgradienten, der Bakterien anzieht, deutlich erhöhen. So locken zwei nicht biozide CAs (Asparat, Glucose) verbreitete Nahrungspathogene auf eine silanbeschichtete Oberfläche. Lebende Bakterien: grün; tote Bakterien: rot.

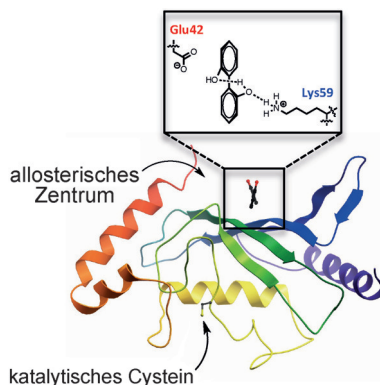


Antimikrobielle Oberflächen

R. Jain, N. G. Faith, A. Milkowski, K. Nelson, D. Busche, D. M. Lynn, C. J. Czuprynski, N. L. Abbott* 5792 – 5796

Using Chemoattractants to Lure Bacteria to Contact-Killing Surfaces

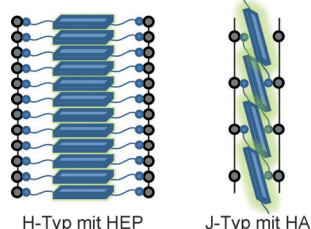
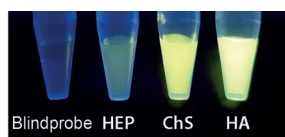
Die allosterische Regulation der Enzymaktivität ist ein attraktiver Ansatz in der chemischen Biologie, der aber oft schwer zu realisieren ist. Für zwei niedermolekulare Inhibitoren des SUMO-E2-Enzyms Ubc9 wurde in einem röntgenkristallographischen Fragmentenscreening entdeckt, dass sie an ein bisher unbekanntes allosterisches Zentrum distal zum aktiven Zentrum binden. Diese Wechselwirkung und ihre Auswirkungen auf die SUMOylierungsaktivität werden diskutiert.



Allosterische Inhibitoren

W. M. Hewitt, G. T. Lountos, K. Zlotkowski, S. D. Dahlhauser, L. B. Saunders, D. Needle, J. E. Tropea, C. Zhan, G. Wei, B. Ma, R. Nussinov, D. S. Waugh, J. S. Schneekloth, Jr.* 5797 – 5801

Insights Into the Allosteric Inhibition of the SUMO E2 Enzyme Ubc9

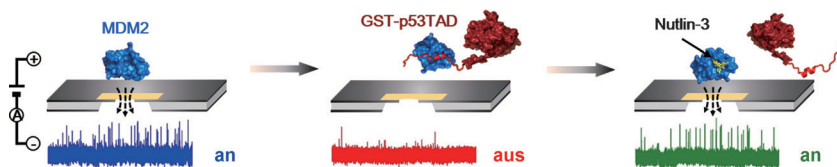


Ein unerwartet selektiver fluoreszierender (FL) Chemosensor für Hyaluronsäure (HA) wurde entwickelt. Strukturelle Information des Analyten dirigiert die Selbstorganisation des Chemosensors und bewirkt die charakteristische FL-Rückantwort (siehe Bild). Das System könnte in der klinischen Diagnose funktioneller Störungen mit HA-Überexpression, wie krebsbedingter Erkrankungen, Anwendung finden.

Fluoreszenzsonden

T. Noguchi,* B. Roy, D. Yoshihara, J. Sakamoto, T. Yamamoto, S. Shinkai* 5802 – 5806

Emergent Molecular Recognition through Self-Assembly: Unexpected Selectivity for Hyaluronic Acid among Glycosaminoglycans



Die Protein-Protein-Wechselwirkung zwischen MDM2 und der p53-Transkriptionsaktivierungsdomäne (GST-p53TAD) sowie die Hemmung dieser Wechselwirkung durch Nutlin-3 wurden mithilfe einer

rauscharmen Festkörper-Nanopore detektiert. Dieses Nanoporensystem könnte zum Hochdurchsatz-Screening anderer Inhibitoren von Protein-Protein-Wechselwirkungen genutzt werden.

Protein-Protein-Wechselwirkungen

D.-K. Kwak, H. Chae, M.-K. Lee, J.-H. Ha, G. Goyal, M. J. Kim, K.-B. Kim,* S.-W. Chi* 5807 – 5811

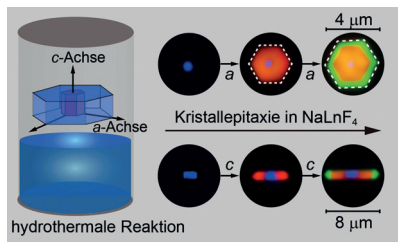
Probing the Small-Molecule Inhibition of an Anticancer Therapeutic Protein-Protein Interaction Using a Solid-State Nanopore

Mehrfarbige Mikrokristalle

Y. Zhang, L. Huang,* X. Liu* 5812–5816



Unraveling Epitaxial Habits in the NaLnF_4 System for Color Multiplexing at the Single-Particle Level



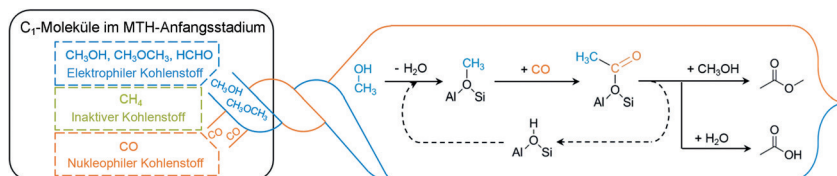
Eine modifizierte Hydrothermalmethode ermöglicht die genaue Steuerung des epitaktischen Kristallwachstums in einem NaLnF_4 -System. Auf der Grundlage kinetischer und thermodynamischer Untersuchungen wird aufgezeigt, wie es durch präzise Einstellung von Schalendicke und Wachstumsorientierung gelingt, Mikropartikel mit Mehrfarbenemission auf Einzelpartikelebene herzustellen.

Katalysemechanismen

Y. Liu, S. Müller, D. Berger, J. Jelic, K. Reuter, M. Tonigold, M. Sanchez-Sanchez,* J. A. Lercher* 5817–5820



Formation Mechanism of the First Carbon–Carbon Bond and the First Olefin in the Methanol Conversion into Hydrocarbons



Zu den Anfängen: Kinetische und spektroskopische Studien zeigen in Kombination mit Dichtefunktionalrechnungen, dass die erste Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bei der Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe (MTH)

durch die Carbonylierung von Methanol oder Dimethylether unter Bildung von Essigsäure und Essigsäuremethylester geknüpft wird. Olefine entstehen als Sekundärprodukte aus diesen Acetylspezies.

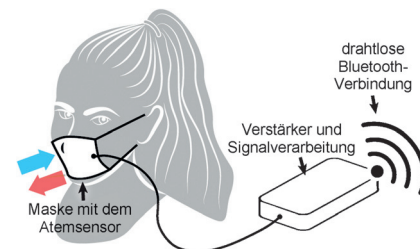
Sensortechnologie

F. Güder, A. Ainla, J. Redston, B. Mosadegh, A. Glavan, T. J. Martin, G. M. Whitesides* 5821–5826



Paper-Based Electrical Respiration Sensor

Internetfähiger Papiersensor: Ein einfacher, auf dem Wechsel der Feuchtigkeit des Atems basierender Papiersensor wurde hergestellt (siehe Bild). Die elektrische Leitfähigkeit des Zellulose-Adsorbers veränderte sich, als er mit Wasser aus feuchter ausgeatmeter Luft beladen wurde.



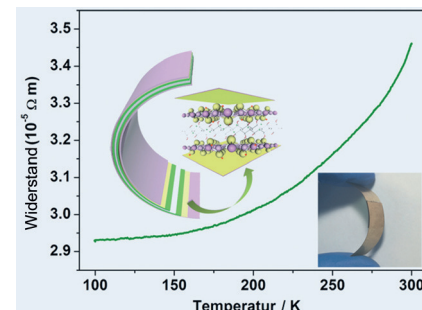
Elektrisch leitfähige Materialien

X. Hu, W. Shao, X. D. Hang, X. D. Zhang,* W. G. Zhu, Y. Xie* 5827–5832

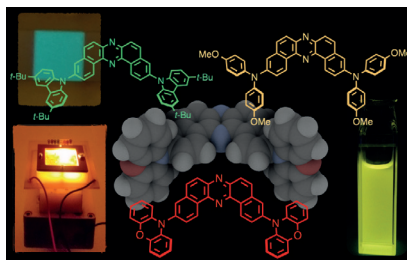


Superior Electrical Conductivity in Hydrogenated Layered Ternary Chalcogenide Nanosheets for Flexible All-Solid-State Supercapacitors

Metallische Nanoschichten: Das Leitfähigkeitsverhalten des schichtförmigen ternären Chalkogenids Cu_2WS_4 kann durch die Einlagerung von Wasserstoff von halbleitend zu metallisch geschaltet werden, einhergehend mit einem starken Anstieg der Leitfähigkeit. Die metallischen hydrierten Cu_2WS_4 -Nanoschichten wurden als Elektrode in einem Festkörpersuperkondensator eingesetzt.



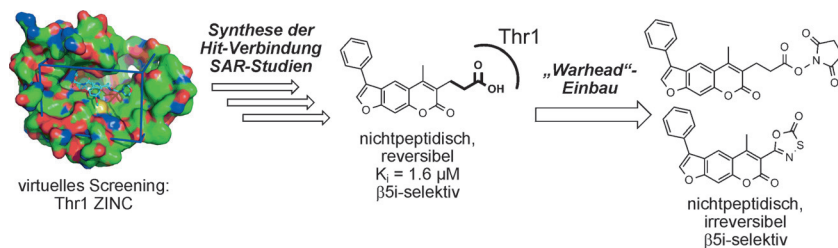
Photophysik: Eine Serie U-förmiger emittierender Donor-Akzeptor-Donor-Verbindungen basierend auf dem Elektronenakzeptor Dibenzo[*a,j*]phenazin wurde entwickelt. Photophysikalische Studien zeigen die thermisch aktivierten, verzögerten Fluoreszenzeigenschaften der Verbindungen. Organische Leuchtdioden, die mit diesen neuen Materialien hergestellt wurden, erreichen externe Quantenausbeuten bis zu 16%.



Organische Elektronik

P. Data,* P. Pander, M. Okazaki, Y. Takeda,* S. Minakata, A. P. Monkman _____ 5833 – 5838

Dibenzo[*a,j*]phenazine-Cored Donor–Acceptor–Donor Compounds as Green-to-Red/NIR Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light Emitters



Inhibitoren

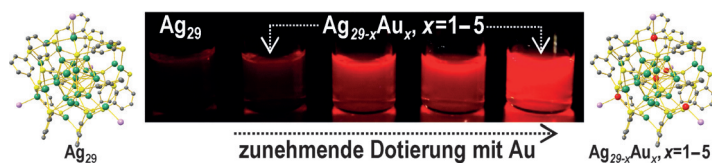
I. Sosič, M. Gobec, B. Brus, D. Knez, M. Živec, J. Konc, S. Lešnik, M. Ogrizek, A. Obreza, D. Žigon, D. Janežič, I. Mlinarič-Raščan, S. Gobec* _____ 5839 – 5842

Nonpeptidic Selective Inhibitors of the Chymotrypsin-Like ($\beta 5i$) Subunit of the Immunoproteasome



Klein und mächtig: Nichtpeptidische reversible Inhibitoren, die die Chymotrypsin-artige ($\beta 5i$) Untereinheit des humanen Immunproteasoms selektiv blockieren, wurden entdeckt und zu irreversibel bindenden Inhibitoren modifiziert. Die nie-

dermolekularen Inhibitoren zeigen eine hohe Selektivität für spezifische Untereinheiten, sind nicht zytotoxisch und unterscheiden in zellbasierten Assays zwischen dem Immunproteasom und dem konstitutiven Proteasom.



Metallnanocluster

G. Soldan, M. A. Aljuhani, M. S. Bootharaju, L. G. AbdulHalim, M. R. Parida, A. H. Emwas, O. F. Mohammed,* O. M. Bakr* _____ 5843 – 5847

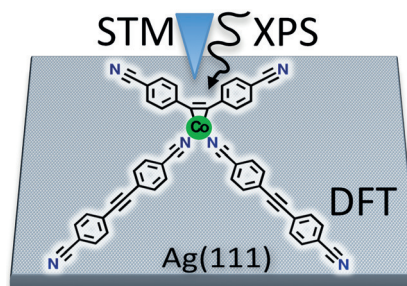
Gold Doping of Silver Nanoclusters: A 26-Fold Enhancement in the Luminescence Quantum Yield



Die Quantenausbeute (QY) von schwach lumineszierenden Ag_{29} -Clustern wurde durch die Dotierung der Nanocluster mit einer bestimmten Zahl an Goldatomen 26-fach verstärkt, während die ursprüngliche Ag_{29} -Struktur intakt blieb. Eine

detaillierte Charakterisierung ergab die Anwesenheit von Goldatomen im Zentrum der Ag_{29} -Cluster und von vier Phosphan-Bindungscentren des Ag_{29} -Clusters, die eine zentrale Rolle für die Verstärkung der QY spielten.

Organocobaltkomplexierung auf Einzelmolekülebene: Rastertunnelmikroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurden zusammen mit DFT-Rechnungen genutzt, um atomistischen Einblick in die Bildung und Natur eines ungewöhnlichen Organocobaltkomplexes an einer Fest/Vakuum-Grenzfläche, im Speziellen der Ag(111)-Oberfläche, zu gewinnen.



Oberflächenchemie

P. B. Weber, R. Hellwig, T. Paintner, M. Lattelais, M. Paszkiewicz, P. Casado Aguilar, P. S. Deimel, Y. Guo, Y.-Q. Zhang, F. Allegretti, A. C. Papageorgiou, J. Reichert, S. Klyatskaya, M. Ruben, J. V. Barth, M.-L. Bocquet,* F. Klappenberger* _____ 5848 – 5853

Surface-Guided Formation of an Organocobalt Complex

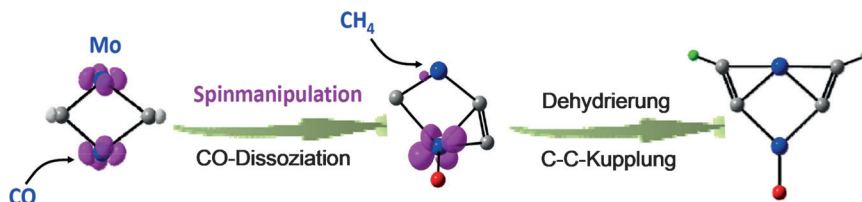


Methanaktivierung

Q.-Y. Liu, J.-B. Ma,* Z.-Y. Li, C. Zhao,
C.-G. Ning, H. Chen,*
S.-G. He* ————— 5854 – 5858



Activation of Methane Promoted by
Adsorption of CO on Mo_2C_2^- Cluster
Anions



Die dissoziative Adsorption von CO an das Mo_2C_2^- -Clusteranion verringert die Spindichte an einem der Mo-Atome, das daraufhin in der Lage ist, Methan unter thermischen Stoßbedin-

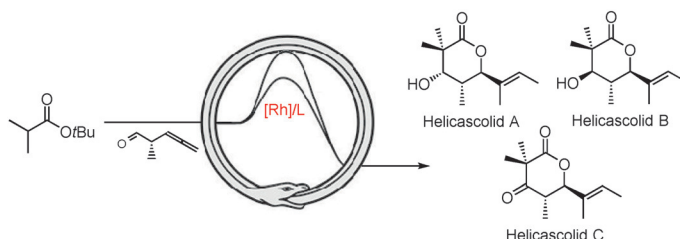
gungen durch oxidative Addition zu aktivieren. Das Dehydrierungsprodukt wurde nachgewiesen, und C-C-Kupplung wird vorausgesagt.

Naturstoffe

A. M. Haydl, D. Berthold, P. A. Spreider,
B. Breit* ————— 5859 – 5863



Stereodivergent and Protecting-Group-Free Synthesis of the Helicascolide Family: A Rhodium-Catalyzed Atom-Economical Lactonization Strategy



Die Naturstofffamilie der Helicascolide A–C ist eine von unzähligen Gruppen von Naturstoffen mit einem sechsgliedrigen Lacton als Kernstruktur. Die rhodiumkatalysierte regio- und diastereoselektive

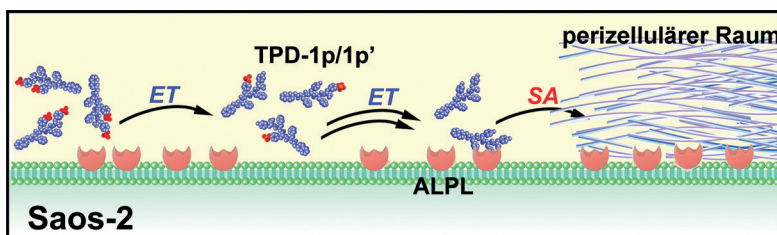
Addition von Carbonsäuren mit Allenen ermöglicht die atomökonomische und hoch diastereoselektive Synthese des Lacton-Kerns und bietet einen raschen Zugang zu dieser Produktfamilie.

Tumortheraeutika

J. Zhou, X. W. Du, B. Xu* — 5864 – 5869



Regulating the Rate of Molecular Self-Assembly for Targeting Cancer Cells



Über die Zahl der Phosphatgruppen an einem peptidischen Substrat kann die Geschwindigkeit der Selbstorganisation des Enzymreaktionsprodukts reguliert werden. Eine solche Regulation ermög-

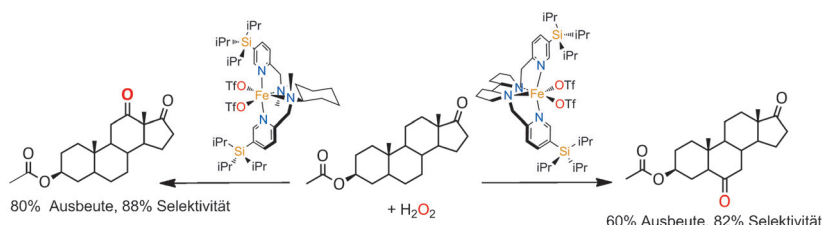
licht die selektive Inhibition von Osteosarkomzellen gegenüber Hepatozyten, was einen vielversprechenden Ansatz für die gezielte Ansteuerung von Krebszellen in einem spezifischen Organ bietet.

Bioinspirierte Katalyse

D. Font, M. Canta, M. Milan, O. Cussó,
X. Ribas, R. J. M. Klein Gebbink,*
M. Costas* ————— 5870 – 5873



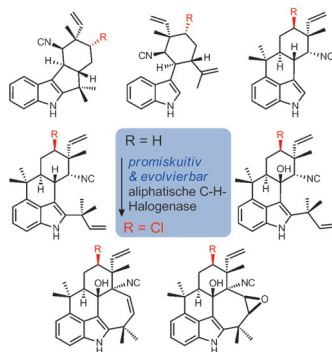
Readily Accessible Bulky Iron Catalysts exhibiting Site Selectivity in the Oxidation of Steroidal Substrates



Eisen oxidiert: Eisenkomplexe mit sperrigen Silylsubstituenten katalysieren die regioselektive Oxidation von Alkyl-C-H-Bindungen mit Wasserstoffperoxid unter milden Bedingungen. Zum Beispiel wird

gezeigt, dass die ungewöhnliche regioselektive Oxidation der C6- und C12-Methylenzentren in steroidal Substraten von der Chiralität des Katalysators bestimmt wird.

Die AmbO5-Halogenase kann sieben strukturell verschiedene Ambiguin-, Fischerindol- und Hapalindol-Alkaloide durch eine späte aliphatische C-H-Funktionalisierung selektiv chlorieren. Die Charakterisierung eines C-terminalen Sequenzmotivs in AmbO5, das für Substrattoleranz und Spezifität wichtig ist, liefert den Beleg für die evolvierbare Natur dieser neu entdeckten Halogenasefamilie.



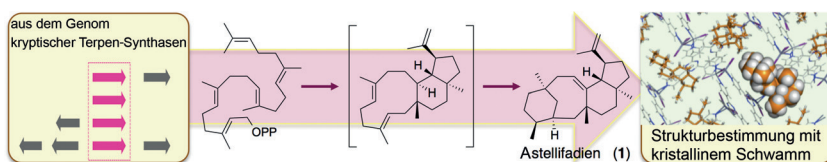
Biosynthese und Biokatalyse

M. L. Hillwig, Q. Zhu, K. Ittiarnkul, X. Liu* 5874–5878

Discovery of a Promiscuous Non-Heme Iron Halogenase in Ambiguine Alkaloid Biogenesis: Implication for an Evolvable Enzyme Family for Late-Stage Halogenation of Aliphatic Carbons in Small Molecules



Rücktitelbild



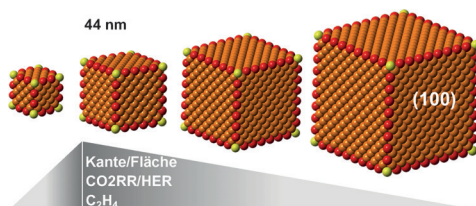
Ein beispielloses tetracyclisches Sesterterpen: Genomstudien und heterologe Expression einer kryptischen fungalen Terpen-Synthase lieferten Astellifadien (**1**) mit kondensiertem 6-8-6-5-Ringsystem. Die Struktur von **1** wurde mithilfe eines

kristallinen Schwamms sowie durch NMR-Analysen bestimmt. Ein Biosyntheseweg für **1** wird auf der Grundlage von In-vivo- und In-vitro-Isotopeneinbaupersonen vorgeschlagen.

Naturstoffe

Y. Matsuda, T. Mitsuhashi, S. Lee, M. Hoshino, T. Mori, M. Okada, H. Zhang, F. Hayashi, M. Fujita,* I. Abe* 5879–5882

Astellifadiene: Structure Determination by NMR Spectroscopy and Crystalline Sponge Method, and Elucidation of its Biosynthesis



An der Kante: Würfelförmige und sphärische Cu-Nanokristalle verschiedener Größe wurden mittels Kolloidchemie synthetisiert. Die höchste Selektivität für die CO₂-Reduktion (CO₂RR) und Ethen-

bildung wurde für Cu-Würfel mit 44 nm Kantenlänge gefunden. Die Größenabhängigkeit der katalytischen Aktivität lässt auf eine entscheidende Rolle der Kantenplätze in der CO₂RR schließen.

CO₂-Reduktion

A. Loiudice, P. Lobaccaro, E. A. Kamali, T. Thao, B. H. Huang, J. W. Ager, R. Buonsanti* 5883–5886

Tailoring Copper Nanocrystals towards C₂ Products in Electrochemical CO₂ Reduction

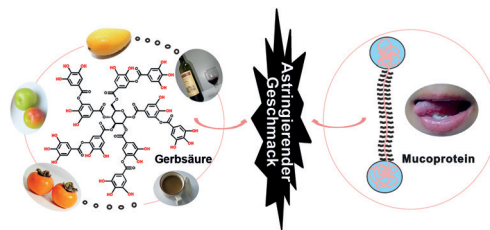


Oberflächenchemie

S. H. Ma, H. Lee, Y. M. Liang,
F. Zhou* 5887 – 5891



Astringent Mouthfeel as a Consequence
of Lubrication Failure



Adstringierender Geschmack: Experimentell konnte gezeigt werden, dass die adstringierende Geschmacksempfindung auf einen Schmierdefekt zurückgeführt werden kann, der durch die schwache Wechselwirkung zwischen polyphenoli-

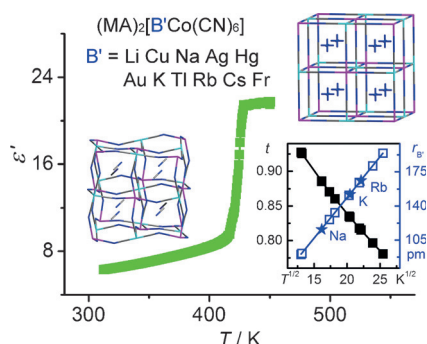
schen Molekülen und gleitfähigen Proteinen entsteht. Diese Beobachtung führte zur Entwicklung von die Zunge imitierenden Hydrogelen und Gerbsäure freisetzenden Handschuhen.

Dielektrische Übergänge

C. Shi, C.-H. Yu, W. Zhang* 5892 – 5896



Predicting and Screening Dielectric
Transitions in a Series of Hybrid Organic–
Inorganic Double Perovskites via an
Extended Tolerance Factor Approach



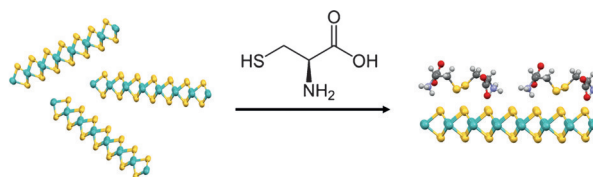
Der Goldschmidt-Toleranzfaktor t wird auf die Hybrid-Doppelperowskite $(MA)_2[B'B''(CN)_6]$ (MA = Methylammoniumkation) angewendet, um – über die Korrelationen zwischen t , dem Radius der B-Komponente und der Übergangstemperatur – die dielektrischen Übergänge in 121 Verbindungen zu erfassen.

Oberflächenfunktionalisierung

X. Chen, N. C. Berner, C. Backes,
G. S. Duesberg,
A. R. McDonald* 5897 – 5902



Functionalization of Two-Dimensional
 MoS_2 : On the Reaction Between MoS_2
and Organic Thiols



plättchenförmiges 2H- MoS_2

Disulfid-
funktionalisiertes 2H- MoS_2

Überraschungsgast: Bei der Funktionalisierung von 2D- MoS_2 binden organische Thiole nicht, wie ursprünglich angenommen, an S-Leerstellen der MoS_2 -Oberflä-

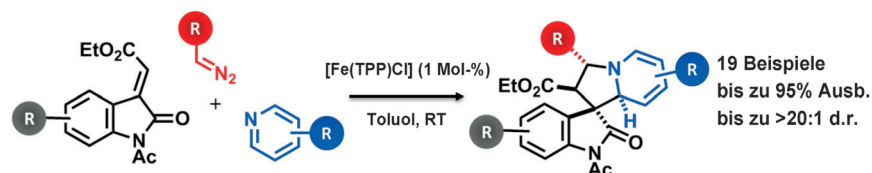
che, sondern sie werden zu Disulfiden oxidiert, die sich in hohen Konzentrationen an der MoS_2 -Oberfläche anlagern.

Mehrkomponentenreaktionen

J. Day, B. McKeever-Abbas,
J. Dowden* 5903 – 5907



Stereoselective Synthesis of
Tetrahydroindolizines through the
Catalytic Formation of Pyridinium Ylides
from Diazo Compounds



Verloren und gefunden: Kommerziell erhältliche Fe^{III} - und Cu^I -Komplexe katalysieren die Mehrkomponenten-Cycloaddition von Diazoverbindungen, Pyridinen und elektrophilen Alkenen zu Alkaloid-inspirierten Tetrahydroindolizinen

mit hoher Diastereoselektivität (siehe Schema). Die katalytische Bildung vielseitiger Pyridiniumylide aus Metallcarbenen ebnet den Weg für die zukünftige Entwicklung weiterer Mehrkomponentenreaktionen.



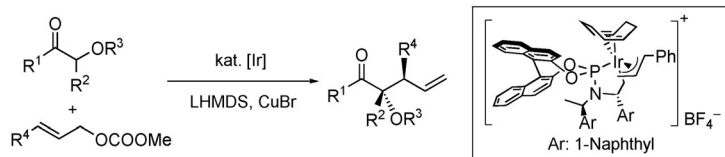
Silacyclopentenoxide wurden durch enantioselective β -Eliminierung und weitere stereospezifische Reaktionen in funktionalisierte Silacyclopentane überführt. Der Reaktionsmechanismus der

β -Eliminierung wurde durch DFT-Rechnungen untersucht. Ein In-vitro-Assay ergab, dass ein Hydroxy-substituiertes Silacyclopentan mit hoher Affinität an ein Serotoninrezeptorprotein bindet.

Asymmetrische Synthese

K. Igawa,* D. Yoshihiro, Y. Abe,
K. Tomooka* 5908 – 5912

Enantioselective Synthesis of
Silacyclopentanes



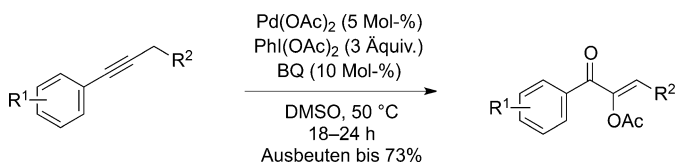
Seite an Seite: Die Titelreaktion wird durch einen metallacyclischen Iridiumkomplex katalysiert und ergibt Produkte mit zwei benachbarten stereogenen Zentren – das eine stammt vom Nukleophil, das andere vom Elektrophil. Die Reaktio-

nen laufen zwischen Allylmethylcarbonaten und in situ gebildeten Kupfer(I)-enolaten ab, und die Produkte können leicht in enantiomerenangereicherte tertiäre Alkohole und Tetrahydrofurane überführt werden.

Asymmetrische Katalyse

X. Jiang, W. Chen,
J. F. Hartwig* 5913 – 5917

Iridium-Catalyzed Diastereoselective and
Enantioselective Allylic Substitutions with
Acyclic α -Alkoxy Ketones



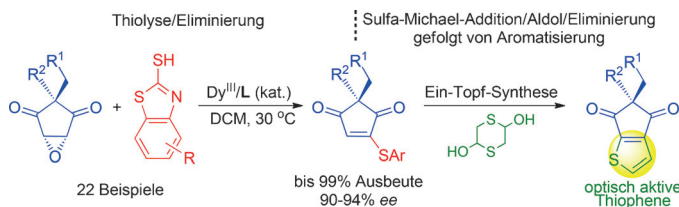
Mehr Sauerstoff: Ein palladiumkatalysierter Prozess wandelt einfache Alkine direkt in α -acetoxylierte Enone um (siehe Schema; BQ = 1,4-Benzochinon). Unter den oxidativen Reaktionsbedingungen

wird ein breites Spektrum funktioneller Gruppen toleriert. Mechanistische Studien unter Verwendung von [^{18}O]DMSO belegen, dass das Keto-Sauerstoffatom des Produkts aus DMSO stammt.

Synthesemethoden

T. Jiang, X. Quan, C. Zhu, P. G. Andersson,
J.-E. Bäckvall* 5918 – 5922

Palladium-Catalyzed Oxidative Synthesis
of α -Acetoxyliated Enones from Alkynes



Heteroatom-Puzzle: Die Titelreaktion von *meso*-Diketoeperoxiden mit 2-Mercapto-benzothiazolen wurde entwickelt. Eine Reihe von Cyclopenten-1,3-dionen mit quartären Stereozentren wurde in hohen

Ausbeuten und mit exzellenten Enantioselectivitäten erhalten. Die Methode ebnet den Weg zum Aufbau von optisch aktiven Thiophenen. DCM = Dichlormethan.

Asymmetrische Katalyse

L. Yao, Q. Zhu, L. Wei, Z.-F. Wang,
C.-J. Wang* 5923 – 5927

Dysprosium(III)-Catalyzed Ring-Opening
of *meso*-Epoxides: Desymmetrization by
Remote Stereocontrol in a Thiolysis/
Elimination Sequence

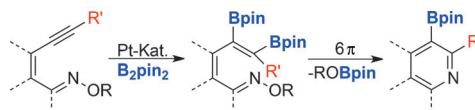


Synthesemethoden

H. Mora-Radó, L. Bialy, W. Czechtizky,
M. Méndez, J. P. A. Harrity* **5928 – 5930**



An Alkyne Diboration/ 6π -Electrocyclization Strategy for the Synthesis of Pyridine Boronic Acid Derivatives



Ring frei! α,β -Ungesättigte β -Alkinyloxime reagieren in einer Sequenz aus Alkylindiborierung und 6π -Elektrocyclisierung zu verschiedenen Pyridinboronsäurederiva-

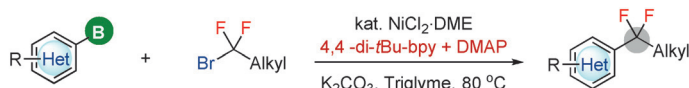
ten. Die Bandbreite dieser Methode bezüglich der Gewinnung nützlicher Heterocyclen wurde ausgelotet. B_2pin_2 = Bis(pinakolato)diboran.

Kreuzkupplung

Y.-L. Xiao, Q.-Q. Min, C. Xu, R.-W. Wang,
X. Zhang* **5931 – 5935**



Nickel-Catalyzed Difluoroalkylation of (Hetero)Arylborons with Unactivated 1-Bromo-1,1-difluoroalkanes



48 Beispiele, Ausbeute bis 95%

✓ hoch effizient

✓ breiter Substratbereich

✓ exzellente Kompatibilität (OH, Br, OTs....)

Ligandencombo: Die Titelreaktion erfordert die Verwendung eines kombinierten (2+1)-Ligandensystems bestehend aus einem zwei- und einem einzahnigen Liganden (4,4'-di-*t*Bu-bpy und DMAP). Verschiedene nichtaktivierte 1-Brom-1,1-

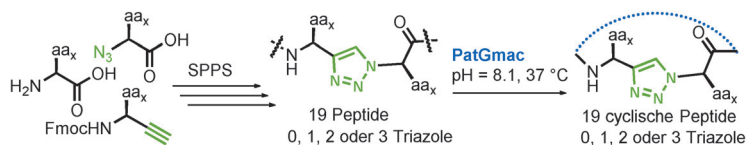
difluoralkane können als Kupplungspartner eingesetzt werden, woraus sich eine effiziente Methode für Anwendungen in der Wirkstoffentwicklung ergibt. bpy = Bipyridin, DMAP = 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin.

Cyclische Peptide

E. Oueis, M. Jaspars, N. J. Westwood,
J. H. Naismith* **5936 – 5939**



Enzymatic Macrocyclization of 1,2,3-Triazole Peptide Mimetics



Das Makrocyclase-Enzym PatGmac aus dem Patellamid-Syntheseweg der Cyanobactine bewirkt die Makrocyclisierung nichtnatürlicher Peptide, wobei einer, zwei oder drei 1,4-substituierte 1,2,3-Triazol-

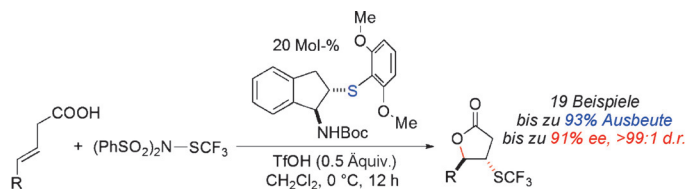
ringe an verschiedenen Positionen des Kernpeptids eingebaut werden. 19 cyclische Peptide wurden durch Verwendung von PatGmac synthetisiert; davon wurden 9 isoliert und vollständig charakterisiert.

Trifluormethylthiolierung

X. Liu, R. An, X. Zhang, J. Luo,
X. Zhao* **5940 – 5944**



Enantioselective Trifluoromethylthiolating Lactonization Catalyzed by an Indane-Based Chiral Sulfide

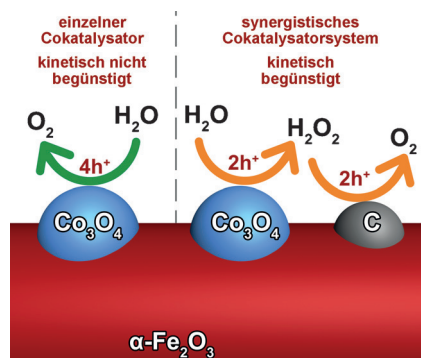


19 Beispiele
bis zu 93% Ausbeute
bis zu 91% ee, >99:1 d.r.

Ein Indan-basierter difunktionaler chiraler Sulfid-Katalysator und ein stabiles elektrophiles SCF_3 -Reagens werden für die gezeigte enantioselective trifluormethyl-

thiolierende Lactonisierung verwendet. Dies ist die erste enantioselective Trifluormethylthiolierung mithilfe eines chiralen Sulfid-Katalysators.

Innen-Rücktitelbild



Traute Zweisamkeit: Die Photostromdichte bei der photoelektrochemischen Wasseroxidation an einer Fe_2O_3 -Photoanode wird um 78 % erhöht, wenn das Fe_2O_3 mit zwei Kokatalysatoren behandelt wird. Der synergistische Effekt zwischen den Kohlenstoff-Nanopunkten und Co_3O_4 -Kokatalysatoren resultiert aus der Beschleunigung der langsamen Reaktion auf Co_3O_4 durch einen kinetisch begünstigten, zweistufigen Zwei-Elektronen-Mechanismus der Wasseroxidation.

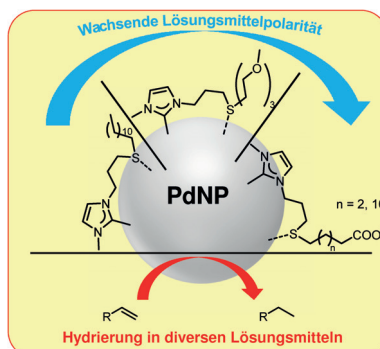
Wasserspaltung

P. Zhang, T. Wang, X. Chang, L. Zhang, J. Gong* 5945 – 5949

Synergistic Cocatalytic Effect of Carbon Nanodots and Co_3O_4 Nanoclusters for the Photoelectrochemical Water Oxidation on Hematite

Innentitelbild

Wie Du willst! Zweizählige NHC-Thioether-Hybridliganden zur Stabilisierung von Palladium-Nanopartikeln (PdNPs) werden vorgestellt. Der modulare Ansatz ermöglicht die schnelle und leichte Synthese diverser Liganden je nach Lösungsmittel. Mithilfe von XPS wurde der Bindungsmodus des NHCs auf dem Nanopartikel bestimmt, und die katalytische Aktivität der Nanopartikel in der chemo-selektiven Hydrierung wurde untersucht.

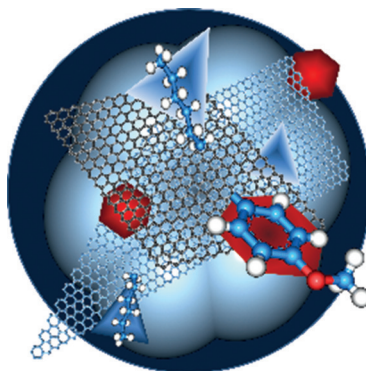


Modifizierte Nanopartikel

A. Rühling, K. Schaepe, L. Rakers, B. Vonhören, P. Tegeder, B. J. Ravoo,* F. Glorius* 5950 – 5955

Modulare zweizählige NHC-Thioether-Hybridliganden zur Stabilisierung von Palladium-Nanopartikeln in diversen Lösungsmitteln

Beidseitig funktionalisierbar: Die mono- und ditope Bisfunktionalisierung von Graphen auf der Basis zweier konsekutiver Reduktions- und kovalenter Additionschritte gelingt gezielt an Graphenschichten auf Substraten (eine Seite abgeschildert) bzw. in Lösung (beide Seiten zugänglich).



Graphen-Funktionalisierung

K. C. Knirsch, R. A. Schäfer, F. Hauke, A. Hirsch* 5956 – 5960

Mono- und ditope Bisfunktionalisierung von Graphen

Titelbild

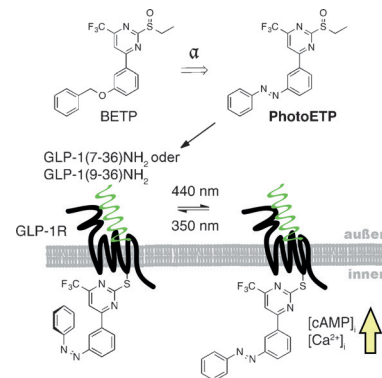
**Photopharmakologie**

J. Broichhagen, N. R. Johnston,
Y. von Ohlen, H. Meyer-Berg, B. J. Jones,
S. R. Bloom, G. A. Rutter, D. Trauner,*
D. J. Hodson* **5961 – 5965**



Allosterische optische Steuerung eines
Klasse-B-G-Protein-gekoppelten
Rezeptors

Lichtschalter nachgerüstet: Eine azologe
Version von BETP wandelt das allosteri-
sche Zentrum des GLP-1-Rezeptors in
einen synthetischen Photoschalter um.
So lassen sich die Konzentrationen von
cAMP, Ca^{2+} und Insulin mithilfe von
blauem Licht optisch steuern.



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



Diesen Artikel begleitet eines der Titel-
bilder dieses Hefts (Front- und Rück-
seite, innen und außen).



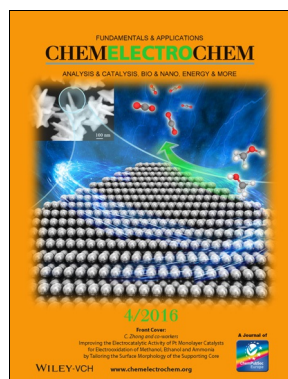
Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation
unter www.angewandte.de oder vom
Korrespondenzautor erhältlich.



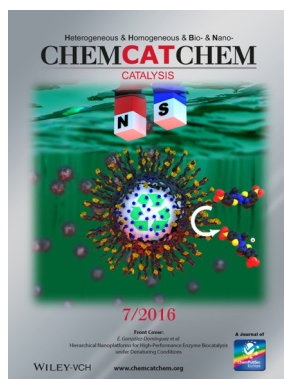
Die als Very Important Paper (VIP)
gekennzeichneten Beiträge müssen
von zwei Gutachtern unisono als
„sehr wichtig“ eingestuft worden sein.



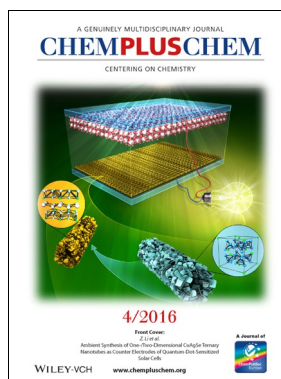
Hot Paper – von der Redaktion auf der
Basis von Gutachten als von großer
Bedeutung für ein besonders intensiv
bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

Weitere Informationen zu:

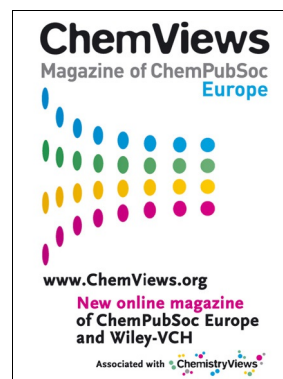
www.chemelectrochem.org



www.chemcatchchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org