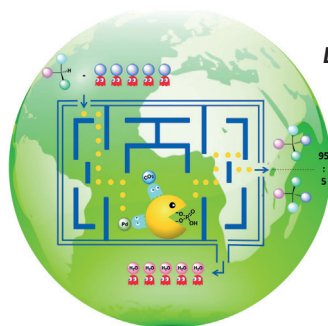
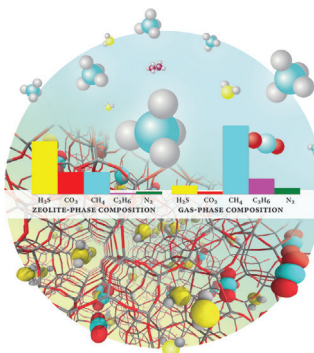




... markieren ihr Revier mit Urin, um männliche Konkurrenten abzuschrecken, Weibchen in ihrer Lokalpopulation zu halten und umherstreifende Weibchen anzulocken. In der Zuschrift auf S. 6166 ff. beschreiben G. Gries et al. die Zusammensetzung des aus Urin gewonnenen Sexualpheromons; wenn Fallen mit Köder dieses zusätzlich enthalten, werden zehnmal mehr weibliche Ratten gefangen. Das Pheromon könnte so die Wirksamkeit von Rattenbekämpfungsmaßnahmen verbessern (Titelbild: S. McCann und S. DeMuth).

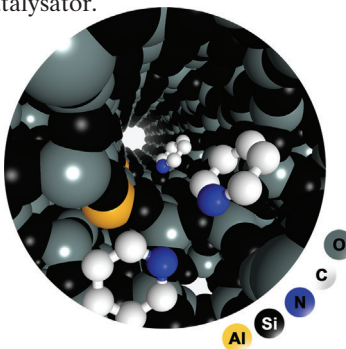
Erdgasentschwefelung

Zeolithe sind potenzielle Adsorbentien für die Entschwefelung von Erdgas. Um möglichen Kandidaten auf die Spur zu kommen, untersuchen J. I. Siepmann et al. in der Zuschrift auf S. 6042 ff. 386 Zeolithstrukturen in einem Computer-Screening.



Direkte Keton-Allylierung

B. List et al. berichten in ihrer Zuschrift auf S. 6024 ff. über die direkte asymmetrische Tsuji-Trost-Allylierung von verzweigten Ketonen mit Allylalkoholen. CO_2 wirkt als Kokatalysator, zusammen mit einer chiralen Phosphorsäure und einem Palladiumkatalysator.



Mesoporöse Materialien

In ihrer Zuschrift auf S. 6085 ff. untersuchen S. C. E. Tsang et al. die atomaren Positionen und Wechselwirkungen zwischen kleinen Pyridin-Molekülen und dem Zeolith H-ZSM-5 mithilfe von In-situ-Pulver-Röntgenbeugung.

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:

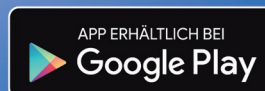
Postfach 101161, 69451 Weinheim

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

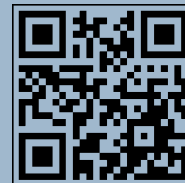
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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*

5986 – 5989

Autoren-Profil



„Ich bin im Urlaub am liebsten an der Küste.
Mit achtzehn wollte ich Wissenschaftler werden, weil mich
ein Buch über Max Planck beeindruckte ...“
Dies und mehr von und über Marc Baldus finden Sie
auf Seite 5990.

Marc Baldus _____ 5990

Nachrichten



R. Göttlich



N. Graulich



S. Schindler



D. Rauh

Ars-legendi-Fakultätenpreis:
R. Göttlich, N. Graulich,
S. Schindler _____ 5991

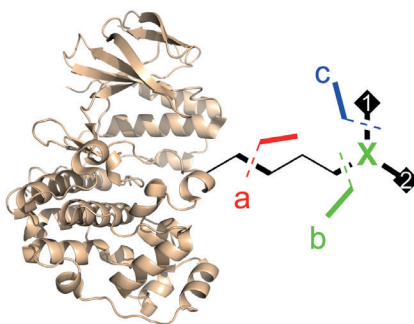
Preis der Berlin-Brandenburgischen
Akademie der Wissenschaften:
D. Rauh _____ 5991

Kurzaufsätze

Synthetische Biologie

T. H. Wright, M. R. J. Vallée,
B. G. Davis* ————— 5994 – 6002

Von der chemischen Mutagenese zur
Postexpressions-Mutagenese: eine
50 Jahre währende Odyssee



Die Übernahme der Kontrolle: Bereits vor 50 Jahren kamen die ersten Ideen zur direkten chemischen Kontrolle der exakten Struktur von Aminosäureresten in Proteinen auf. Inzwischen wird das Potenzial für sehr weitreichende Freiheiten beim Entwurf und der Konstruktion von Proteinen sichtbar. Beschrieben werden mögliche neue Strategien der Proteinmodifizierung und -konstruktion, durch die die Proteinchemie zu einer echten synthetischen Biologie werden kann.

Aufsätze

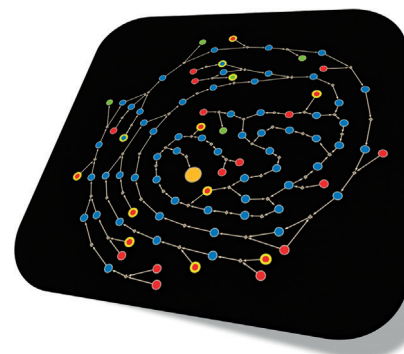
Computergestützte Syntheseplanung

S. Szymkuć, E. P. Gajewska, T. Klucznik,
K. Molga, P. Dittwald, M. Startek,
M. Bajczyk,
B. A. Grzybowski* ————— 6004 – 6040



Computergestützte Syntheseplanung:
Das Ende vom Anfang

Durch Kombinieren von chemischem Fachwissen mit der Netzwerktheorie und schachähnlichen Algorithmen können Computer Wege zu nicht trivialen Synthesezielen konzipieren. Das Bild zeigt eine kostenoptimierte Synthese von Taxol (großer gelber Knoten), die das Programm Chematica aus mehr als 400 Millionen Möglichkeiten in nur 7 s herausgesucht hat. Rote Knoten stehen für kommerziell erhältliche Chemikalien, blaue für Zwischenstufen und grüne für Nebenprodukte, gelbe Ringe kennzeichnen reglementierte Substanzen.



Zuschriften

H₂S-Entfernung

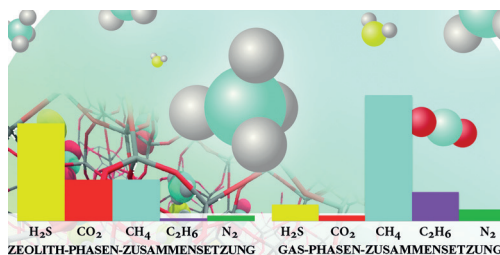
M. S. Shah, M. Tsapatsis,
J. I. Siepmann* ————— 6042 – 6046



Identifying Optimal Zeolitic Sorbents for
Sweetening of Highly Sour Natural Gas

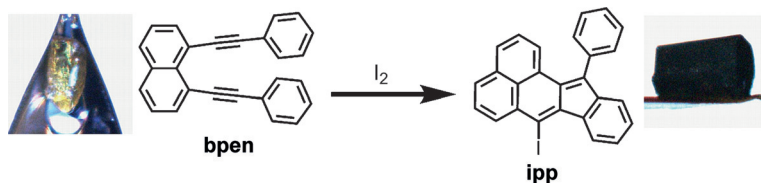


Frontispiz



Faule Eier per Computer aussortiert: Die Entschwefelung Schwefelwasserstoffhaltiger Erdgasmischungen könnte durch Adsorption an Zeolithe gelingen. Die

Wirksamkeit aller 386 elektrisch neutralen Zeolithstrukturen in der IZA-SC-Datenbank wurde mit einem Computer-Screening untersucht.



Kristalliner Reaktionskolben: Die Iod-dampf-vermittelte Cyclisierung von bpen in das entsprechende Indeno[2,1- α]phenalen ipp in dem „kristallinen molekularen Reaktionskolben“ [(ZnI₂)₃(tpt)₂].

x(G) (tpt = 2,4,6-Tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazin, G = Gast) wurde spektroskopisch untersucht. Die Cyclisierung verläuft unter milden Bedingungen und ohne Suspension der Kristalle in einem Lösungsmittel.

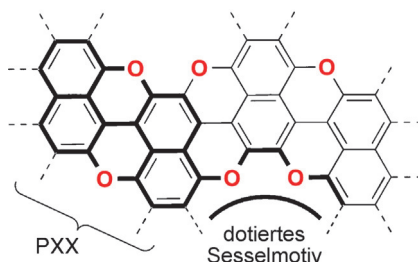
Wirt-Gast-Systeme

J. V. Knichal, H. J. Shepherd, C. C. Wilson,
P. R. Raithby, W. J. Gee,*
A. D. Burrows* 6047 – 6050

An Iodine-Vapor-Induced Cyclization in a Crystalline Molecular Flask

Innentitelbild

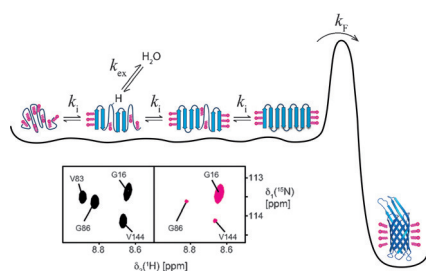
O-dotierte Benzorylene mit Sauerstoff anstelle peripherer Kohlenstoffatome wurden über intramolekulare C-O-Verknüpfung und stufenweise Planarisierung von Oligonaphthalinen synthetisiert. Einkristall-Röntgenbeugungsanalysen zufolge bildet das Tetraoxa-Derivat im Festkörper geordnete π -Stapel, die ein Vorteil für organische Elektronik sind. PXX = Perixanthenoxanthen.



Supramolekulare Chemie

D. Stassen, N. Demitri,
D. Bonifazi* 6051 – 6055

Extended O-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons



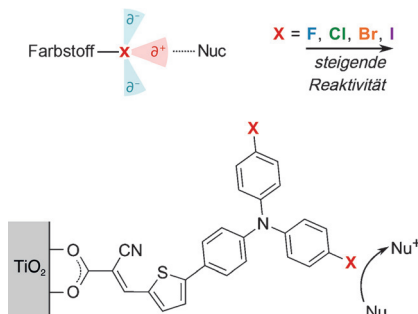
Die Faltungsmechanismen von β -Barrel-Membranproteinen sind auf atomarer Ebene noch nicht verstanden. H/D-Austausch wurde verwendet, um die Wasserstoffbrückenbildung beim Falten des β -Barrel-Membranproteins OmpX in atomarer Auflösung zu verfolgen. Die Kinetiken der Wasserstoffbrückenbildung sind im gesamten Barrel einheitlich, was für eine kooperative Bildung des Wasserstoffbrückennetzwerks spricht.

Membranproteine

T. Raschle, P. Rios Flores, C. Opitz,
D. J. Müller, S. Hiller* 6056 – 6059

Monitoring Backbone Hydrogen-Bond Formation in β -Barrel Membrane Protein Folding

Oberflächennahe Halogenbrücken: Eine homologe Serie von Donor- π -Akzeptor-Farbstoffen mit verschiedenen Halogensubstituenten wurde erzeugt. Adsorbiert an eine Halbleiteroberfläche zeigen sie unterschiedliche Reaktivitäten mit Nukleophilen, die sich auf das Ausmaß der Halogenbindung zurückführen lassen. Transiente Spektroskopie ergibt, dass diese intermolekulare Wechselwirkung mit höherer Polarisierbarkeit des Halogens stärker wird.



Halogenchemie

W. B. Swords, S. J. C. Simon,
F. G. L. Parlange, R. K. Dean, C. W. Kellett,
K. Hu, G. J. Meyer,*
C. P. Berlinguette* 6060 – 6064

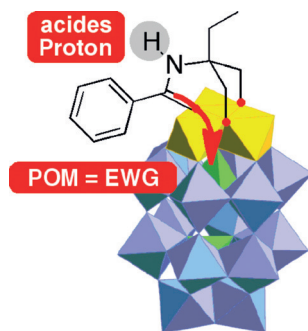
Evidence for Interfacial Halogen Bonding

Polyoxometallate

D. Lachkar, D. Vilona, E. Dumont,*
M. Lelli,* E. Lacôte* — 6065 – 6069



Grafting of Secondary Diolamides onto $[P_2W_{15}V_3O_{62}]^{9-}$ Generates Hybrid Heteropoly Acids



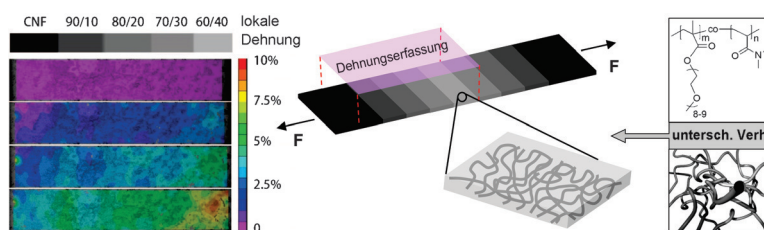
Die Wechselwirkung zwischen einem organischen Amid und dem anorganischen Rückgrat des Polyoxometallats $[P_2W_{15}V_3O_{62}]^{9-}$ ergibt eine Organoheteropolysäure, die als Brønsted-Organokatalysator genutzt werden kann (siehe Bild; EWG = elektronenziehende Gruppe). Modellstudien und Hochfeld-NMR-Spektroskopie zeigen, dass sich das aktive Zentrum am Stickstoffatom befindet.

Bioinspirierte Gradienten

B. Wang, A. J. Benitez, F. Lossada,
R. Merindol, A. Walther* — 6070 – 6074



Bioinspired Mechanical Gradients in Cellulose Nanofibril/Polymer Nanopapers



Direkter Filamentdruck von Nanokompositen aus Zellulose-Nanofasern und Polymeren ermöglicht die gezielte Generierung mechanischer Spannungsfeldgradienten. Solche Materialien haben

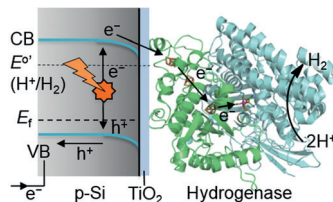
Anwendungspotential für robustere Materialverbindungen, für grundlegende Studien der Zell/Material-Wechselwirkung und als Substrat zum Druck elektronischer Schaltkreise.

 H_2 -Entwicklung

C.-Y. Lee, H. S. Park,
J. C. Fontecilla-Camps,
E. Reisner* — 6075 – 6078



Photoelectrochemical H_2 Evolution with a Hydrogenase Immobilized on a TiO_2 -Protected Silicon Electrode



Lebhaftes H_2 -Erzeugung: Eine TiO_2 -Schicht auf einem Silicium-p-Halbleiter ermöglicht es, ein Hydrogenase-Enzym für die photoelektrochemische H_2 -Erzeugung auf einer Photokathode anzubringen. Das so erhaltene halbbiologische System, das H_2 mit quantitativer Stromumwandlung erzeugt, ist ein Beispiel für das breit anwendbare System zur Adsorption von Redoxenzymen auf Photokathoden.

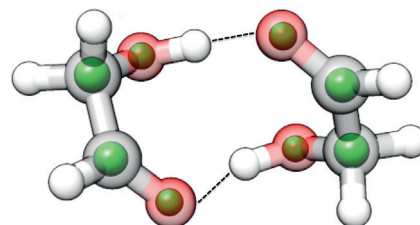
Mikrowellenspektroskopie

S. Zinn, C. Medcraft, T. Betz,
M. Schnell* — 6079 – 6084

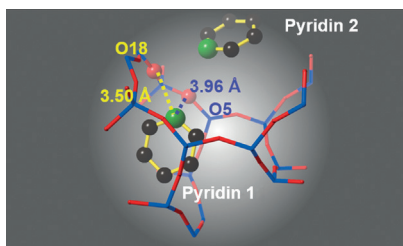


High-Resolution Rotational Spectroscopy Study of the Smallest Sugar Dimer: Interplay of Hydrogen Bonds in the Glycolaldehyde Dimer

Die Aggregation von Glycolaldehyd wurde auf konformerselektive Weise durch hochauflösende Rotationsspektroskopie untersucht. Zwei unterschiedliche Dimerstrukturen wurden beobachtet, die beide durch Wasserstoffbrücken und Dispersionswechselwirkungen geprägt sind.



Die atomaren Positionen und Wechselwirkungen zwischen kleinen Adsorbat-Molekülen und dem Zeolithen H-ZSM-5 wurden in den beengten Zeolithkanälen anhand von In-situ-Pulver-Röntgendiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung und Rietveld-Verfeinerung untersucht. In dieser Untersuchung wurde das periodische Gitter des H-ZSM-5-Zeolithen als Templat zum Einfangen von Molekülen (z. B. Pyridin) verwendet.



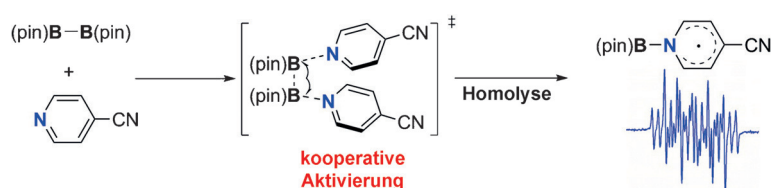
Mikroporöse Materialien

B. T. W. Lo, L. Ye, J. Qu, J. Sun, J. Zheng, D. Kong, C. A. Murray, C. C. Tang, S. C. E. Tsang* ————— **6085 – 6088**

Elucidation of Adsorbate Structures and Interactions on Brønsted Acid Sites in H-ZSM-5 by Synchrotron X-ray Powder Diffraction



Rücktitelbild



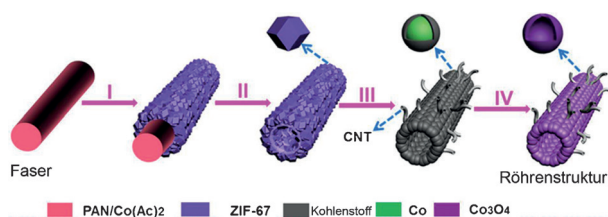
B-B bricht: Die B-B-Bindung von Diboranen wird unter Einwirkung zweier kooperierender 4-Cyanpyridin-Moleküle homolytisch gespalten. Mit $B_2(\text{pin})_2$ gelingt auf diese Weise die katalytische Reduktion

von Azoverbindungen zu Hydrazinderivaten, die Desoxygenierung von Sulfoxiden zu Sulfiden und die Reduktion von Chinenon unter milden Bedingungen.

B-B-Bindungsaktivierung

G. Wang, H. Zhang, J. Zhao, W. Li, J. Cao, C. Zhu,* S. Li* ————— **6089 – 6093**

Homolytic Cleavage of a B–B Bond by the Cooperative Catalysis of Two Lewis Bases: Computational Design and Experimental Verification



Hierarchien bilden: Hierarchische röhrenförmige Strukturen aus hohlen Co_3O_4 -Nanopartikeln und Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) wurden aus Polymer/Cobaltacetat-Verbundnanofasern synthetisiert.

Die einzigartigen hierarchischen Röhrenstrukturen ermöglichen exzellente Lithiumspeichereigenschaften. PAN = Polyacrylnitril.

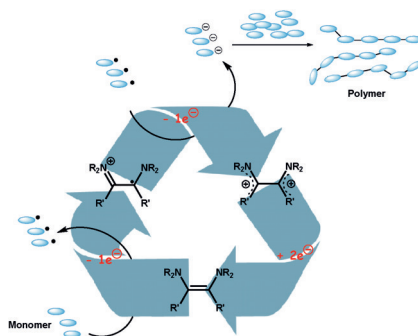
Lithiumionenbatterien

Y. M. Chen, L. Yu, X. W. Lou* ————— **6094 – 6097**

Hierarchical Tubular Structures Composed of Co_3O_4 Hollow Nanoparticles and Carbon Nanotubes for Lithium Storage



Ein guter Beginn: Die metallfreie Polymerisation verschiedener aktivierter Alkene und cyclischer Ester gelingt unter milden Bedingungen in Gegenwart organischer Elektronendonoren (OED) als Initiatoren und erfordert keine Coinitiatoren oder externe Aktivierungsmethoden. Die Reaktion ist einfach, energie- und kosteneffizient und sicher.



Kettenwachstumspolymerisation

J. Broggi,* M. Rollet, J.-L. Clément, G. Canard, T. Terme, D. Gigmes, P. Vanelle* ————— **6098 – 6103**

Polymerization Initiated by Organic Electron Donors

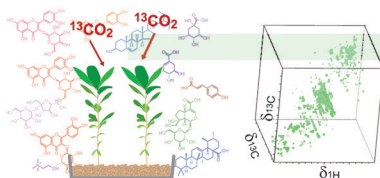


Naturstoffe

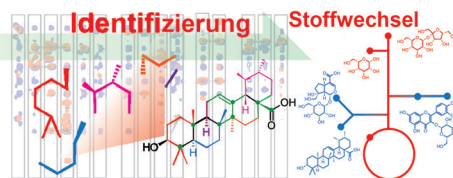
T. Komatsu, R. Ohishi, A. Shino,
J. Kikuchi* 6104–6107



Structure and Metabolic-Flow Analysis of
Molecular Complexity in a ^{13}C -Labeled
Tree by 2D and 3D NMR



Markierte Bäume: Mehrdimensionale
NMR-Spektroskopie und Isotopenmar-
kierung ermöglichen die umfassende
Analyse niedermolekularer Substanzen in



dem Baum *Rhododendron japonicum*.
Dabei wurden unerwartete Moleküle
identifiziert und Informationen über ihre
Stoffwechselwege gesammelt.

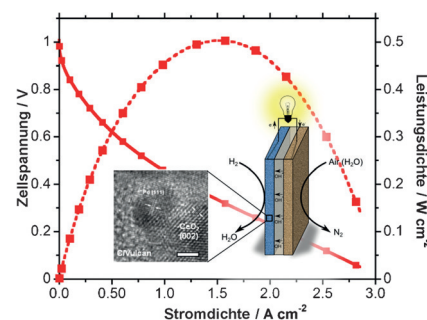
Brennstoffzellen

H. A. Miller,* A. Lavacchi, F. Vizza,*
M. Marelli, F. Di Benedetto, F. D'Acapito,
Y. Paska, M. Page,
D. R. Dekel* 6108–6111



A Pd/C-CeO₂ Anode Catalyst for High-
Performance Platinum-Free Anion
Exchange Membrane Fuel Cells

Kostengünstige Zelle: Eine platinfreie
alkalische Membran-Brennstoffzelle mit
einer elektrokatalytischen Pd/C-CeO₂-
Anode erzeugt Spitzenleistungsdichten
von über 500 mWcm⁻². Die morpho-
logische Analyse offenbart eine feine Ver-
teilung der Pd-Nanopartikel überwiegend
auf dem CeO₂-Teil des Katalysators.



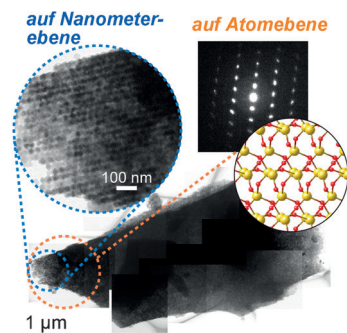
Geordnete Materialien

T. Matsuno, Y. Kuroda, M. Kitahara,
A. Shimojima, H. Wada,
K. Kuroda* 6112–6116



A Single-Crystalline Mesoporous Quartz
Superlattice

Doppelt geordnet: Ein mesoporöses, auf
Nanometer- und Atomebene periodisches
Quarz-Übergitter entsteht durch die Kri-
stallisation der amorphen Siliciumoxid-
Nanokügelchen eines Kolloidkristalls. Die
Anordnung der Siliciumoxid-Nanokügel-
chen bleibt trotz der Anwendung von Li⁺-
Ionen erhalten.



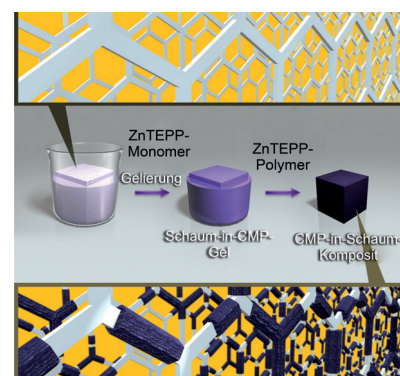
Schaumstoffkomposite

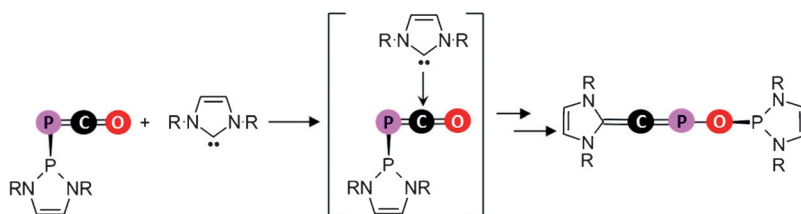
K. Y. Wu, J. Guo,*
C. C. Wang 6117–6121



An Elastic Monolithic Catalyst:
A Microporous Metalloporphyrin-
Containing Framework-Wrapped
Melamine Foam for Process-Intensified
Acyl Transfer

Elastisch und katalytisch: Mit einer Gel-
vermittelten Strategie wurde ein CMP-
beschichtetes Melamin-Schaumstoffkom-
positmaterial synthetisiert (CMP = konju-
giertes mikroporöses Polymer). Dieses
bewahrt seine Elastizität und hat mitein-
ander verbundene Mikroporen und
Makroporen als Resultat der Beschich-
tung der Melamin-Schaumstoffarchitektur
mit ZnTEPP-Metalloporphyrin-Gerüsten.
ZnTEPP = Zn^{II}-5,10,15,20-Tetra(4-ethynyl-
phenyl)porphyrin.





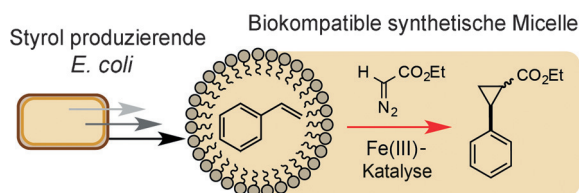
Stabile Phosphaketene reagieren mit N-heterocyclischen Carbenen zu Phosphaheteroallen. Die PCO-Einheit wird in

diesem Prozess in die konstitutionsisomere OPC-Gruppe umgewandelt (siehe Schema).

Isomerie

Z. Li, X. Chen, Z. Benkő, L. Liu, D. A. Ruiz, J. L. Peltier, G. Bertrand,* C.-Y. Su,* H. Grützmacher* — 6122–6126

N-Heterocyclic Carbenes as Promoters for the Rearrangement of Phosphaketenes to Phosphaheteroallenes: A Case Study for OCP to OPC Constitutional Isomerism



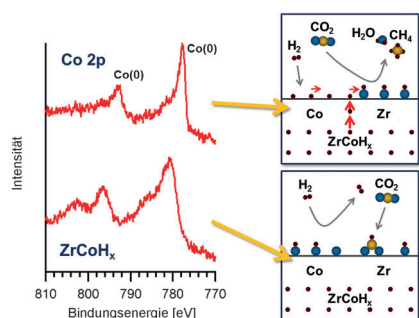
Micellen und Mikroben: Von Vitamin E abgeleitete Micellen, die ursprünglich für die Verwendung als Nanoreaktoren in Wasser entwickelt wurden, sind biokompatibel und beschleunigen den Stoffwechselfluss entlang einem gentechnisch

modifizierten Styrolproduktionspfad in *E. coli* NST74. Die mikrobenaasoziierten Micellen können sowohl heterogene als auch lösliche Übergangsmetallkatalysatoren aufnehmen und katalysieren Cyclopropanierungen in vivo.

Micellare Katalyse

S. Wallace, E. P. Balskus* — 6127–6131

Designer Micelles Accelerate Flux Through Engineered Metabolism in *E. coli* and Support Biocompatible Chemistry

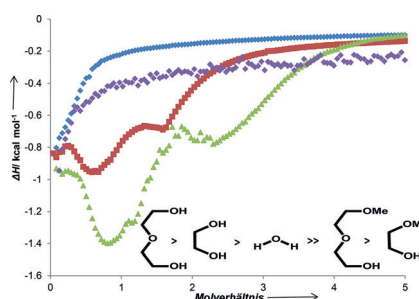


Dem Wasserstoff auf der Spur: Ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlendioxid bildet Methan über dem Metallhydrid ZrCoH_x , nicht jedoch über unhydriertem intermetallischem ZrCo . Der Flux von atomarem Wasserstoff aus dem Metallhydrid ist entscheidend für die CO_2 -Reduktion.

CO_2 -Reduktion

S. Kato,* S. K. Matam, P. Kerger, L. Bernard, C. Battaglia, D. Vogel, M. Rohwerder, A. Züttel* — 6132–6136

The Origin of the Catalytic Activity of a Metal Hydride in CO_2 Reduction



Proton gesucht: Thermochemische, spektroskopische und kinetische Studien belegen, dass nur Protonendonoren mit hoher Affinität für SmI_2 die Reduktion von Anthracen durch einen PCET-Prozess unterstützen. Jeder hoch affine Ligand mit einer starken X-H-Bindung, die infolge der Koordination an ein Metallzentrum schwächer wird, könnte die Reduktion effektiv vermitteln.

Protonendonoren

T. V. Chciuk, W. R. Anderson, Jr., R. A. Flowers, II* — 6137–6140

High-Affinity Proton Donors Promote Proton-Coupled Electron Transfer by Samarium Diiodide



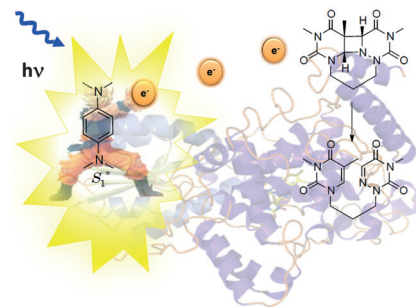
DNA-Reparatur

A. B. Fraga-Timiraos, V. Lhiaubet-Vallet,*
M. A. Miranda* — 6141 – 6144



Repair of a Dimeric Azetidine Related to the Thymine–Cytosine (6-4) Photoproduct by Electron Transfer Photoreduction

Die photoinduzierte Injektion eines Elektrons in ein dimeres, von Thymin abgeleitetes Azetidin führt zu einer sauberen Cycloreversion und damit zur Reparatur der Nucleobase. Dieses Ergebnis ist für das Verständnis der (6-4)-Photolyase relevant und spricht für den Mechanismus einer reduktiven Spaltung einer Azetidin-Zwischenstufe.



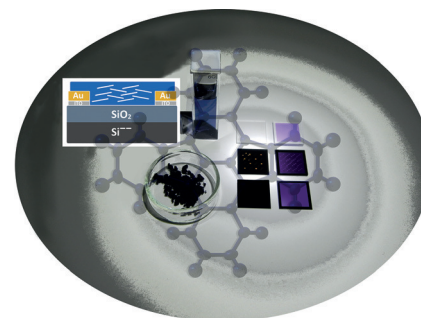
Konjugierte Polycyclen

T. Wombacher, A. Gassmann, S. Foro,
H. von Seggern,
J. J. Schneider* — 6145 – 6150



Structural Polymorphism and Thin Film Transistor Behavior in the Fullerene Framework Molecule 5,6;11,12-di-*o*-Phenylenetetracene

Die Orientierung der einzelnen Moleküle eines peri-substituierten Acens mit kreuzkonjugierten π -Systemen unterscheidet sich signifikant in der Einkristall- und der Dünnschichtstruktur. In letzterem Fall richtet ein effizienter Fläche-zu-Fläche-Überlapp die Aren-Einheiten zu einem verschobenen Stapel aus, der in einem engen π - π -Überlapp resultiert. Dies erzeugt attraktive Lochträgermobilitäten und attraktive Transistoreigenschaften im Dünnschichtfilm.

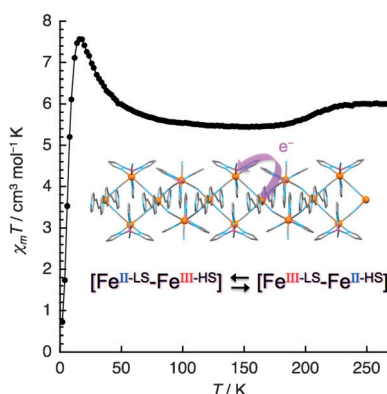


Schaltbare Cyanometallate

K. Zhang, S. Kang,* Z. Yao, K. Nakamura,
T. Yamamoto, Y. Einaga, N. Azuma,
Y. Miyazaki, M. Nakano, S. Kanegawa,
O. Sato* — 6151 – 6154



Charge-Transfer Phase Transition of a Cyanide-Bridged $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ Coordination Polymer



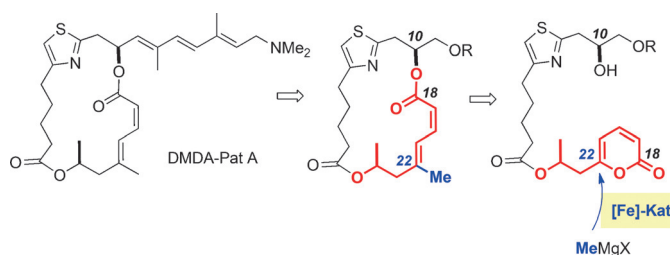
Mit Preußischblau ($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) als Vorbild wurde ein simpler cyanidverbrückter $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex entworfen, dessen optische und magnetische Eigenschaften durch Metall-Metall-Ladungstransfer-Phasenübergänge geschaltet werden können.

Makrolidsynthese

C.-X. Zhuo, A. Fürstner* — 6155 – 6160

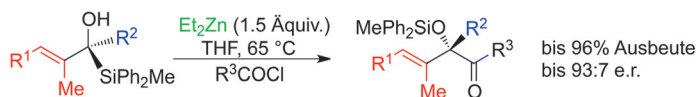


Concise Synthesis of a Pateamine A Analogue with In Vivo Anticancer Activity Based on an Iron-Catalyzed Pyrone Ring Opening/Cross-Coupling



Geschlossen und offen: Ein durch Gold-katalysierte Cycloisomerisierung gebildeter Pyronring wurde genutzt, um das isomerisierungsanfällige *Z,E*-Dienoat eines Pateamin-Makrolids zu verschlü-

sseln. Das geschlossene, robuste Pyron wurde durch Eisen-katalysierte Ringöffnung/Kreuzkupplung erst unmittelbar vor der Makrocyclisierung „geöffnet“.



Alles unter Kontrolle: Die Titelreaktion von enantiomerenangereicherten α -Hydroxyallylsilanen erzeugt ein chirales Allylzink-Intermediat, das unter Konfigurationserhalt mit Elektrophilen reagiert. Zwei Besonderheiten sind der stereoche-

mische Verlauf der Bildung der Allylzink-Spezies und die vollständige Stereokontrolle im sechsgliedrigen Übergangszustand; diese führen zu einem umfassenden Chiralitätstransfer innerhalb der Reaktionssequenz.

Allylverbindungen

M. Leibeling, K. A. Shurrush, V. Werner, L. Perrin, I. Marek* — 6161 – 6165

Preparation and Reactivity of Acyclic Chiral Allylzinc Species by a Zinc-Brook Rearrangement



Männliche Wanderratten markieren ihr Revier mit Urin, um männliche Eindringlinge abzuschrecken, Weibchen in ihrer Lokalspopulation zu halten und umherstreifende Weibchen anzulocken. Ihr aus Urin gewonnenes Sexualpheromon besteht aus mehreren Ketonen (2-Heptanon, 4-Heptanon, 3-Ethyl-2-heptanon, 2-Octanon, 2-Nonanon, 4-Nonanon). Wenn Fallen mit Köder zusätzlich diese Ketone enthalten, werden zehnmal mehr weibliche Ratten gefangen.

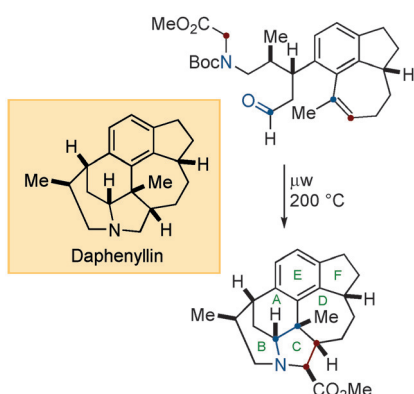
Pheromone

S. Takács, R. Gries, H. Zhai, G. Gries* — 6166 – 6170

The Sex Attractant Pheromone of Male Brown Rats: Identification and Field Experiment



Titelbild

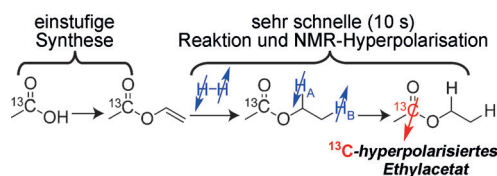


Ringe schmieden Ringe: Die Totalsynthese von Daphenyllin, einem hexacyclischen *Daphniphyllum*-Alkaloid umfasst eine Claisen-Umlagerung mit ferngesteuerter Stereokontrolle, die sich auf die charakteristische Konformation des tricyclischen DEF-Strukturkerns stützt. Zusätzlich erzeugt die intramolekulare Cycloaddition eines cyclischen Azomethin-Ylids das ABC-Ringsystem.

Naturstoffsynthese

R. Yamada, Y. Adachi, S. Yokoshima,* T. Fukuyama* — 6171 – 6174

Total Synthesis of (–)-Daphenylline



Potenzial für die medizinische Bildgebung: Die Erzeugung von vinylierten Carbonsäurederivaten mit einer ^{13}C -Markierung in der C1-Position ermöglicht die Synthese von $[1-^{13}\text{C}]$ Vinylacetat, einer Vorstufe für die Synthese von ^{13}C -NMR-hyperpola-

risiertem $[1-^{13}\text{C}]$ Ethylacetat. Mithilfe der PHIP-SAH-Technik wurde eine ^{13}C -Hyperpolarisation von etwa 1.8% erreicht (PHIP-SAH: para-hydrogen induced polarization side arm hydrogenation).

Isotopenmarkierung

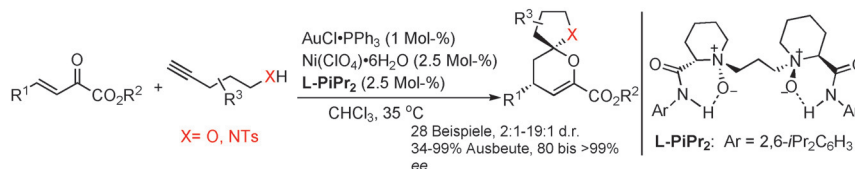
R. V. Shchepin, D. A. Barskiy, A. M. D. Coffey, I. V. Manzanera Esteve, E. Y. Chekmenev* — 6175 – 6178

Efficient Synthesis of Molecular Precursors for Para-Hydrogen-Induced Polarization of Ethyl Acetate- $1-^{13}\text{C}$ and Beyond



Staffelkatalyse

J. Li, L. L. Lin, B. W. Hu, X. J. Lian,
G. Wang, X. H. Liu,*
X. M. Feng* ————— 6179–6182



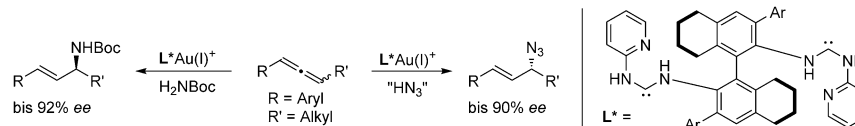
Bimetallic Gold(I)/Chiral *N,N'*-Dioxide
Nickel(II) Asymmetric Relay Catalysis:
Chemo- and Enantioselective Synthesis of
Spiroketal and Spiroaminals

Mannschaftslauf: Hoch effiziente asym-
metrische Reaktionskaskaden gehen von
Ketoester, Alkynylalkoholen und Amid-
en aus und nutzen einen Gold(I)-Komplex

sowie einen Nickel(II)-Komplex eines chi-
ralen *N,N'*-Dioxids als Katalysesystem.
Verschiedene Spiroketal und Spiroami-
nale wurden mit dieser Methode erhalten.

Gold-Katalyse

D. A. Khrakovsky, C. Tao, M. W. Johnson,
R. T. Thornbury, S. L. Shevick,
F. D. Toste* ————— 6183–6187



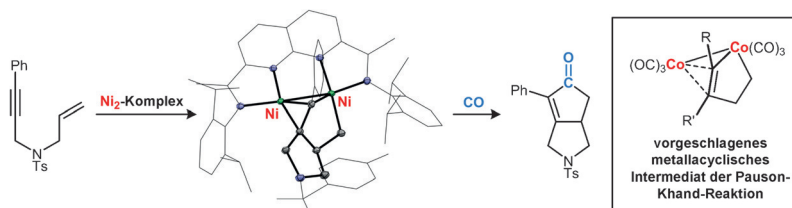
Enantioselective, Stereodivergent
Hydroazidation and Hydroamination of
Allen- es Catalyzed by Acyclic
Diaminocarbene (ADC) Gold(I)
Complexes

Chirale allylische Azide und Amine werden
durch enantioselective Hydroazidierung
und Hydroaminierung von Allenen mit
acyclischen, von BINAM abgeleiteten
Diaminocarbon-Gold(I)-Katalysatoren

hergestellt. Die beiden Nukleophile
bewirken eine gegensätzliche Enantio-
induktion, was den einfachen Zugang zu
beiden Enantiomeren mit einem einzel-
nen Katalysator-Enantiomer ermöglicht.

Pauson-Khand-Reaktion

D. R. Hartline, M. Zeller,
C. Uyeda* ————— 6188–6191



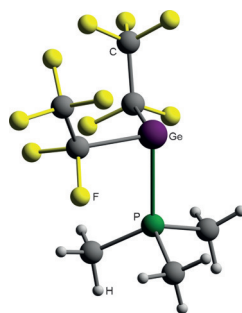
Well-Defined Models for the Elusive
Dinuclear Intermediates of the Pauson-
Khand Reaction

Des Pudels Kerne: Schlüsselschritte der
Pauson-Khand-Reaktion wurden mithilfe
einer durch einen Naphthyridin-Diimin-
Pinzettenliganden unterstützten Ni-Ni-
Bindung als funktionelles Surrogat für das
aktive Zentrum von Co₂(CO)₈ nachvollzo-

gen. Die direkte Charakterisierung einer
oxidativen Alken-Alkin-Kupplung an
einem zweikernigen Zentrum sowie die
Festkörperstruktur des resultierenden
Metallacyclus werden beschrieben.

Germolenaddukte

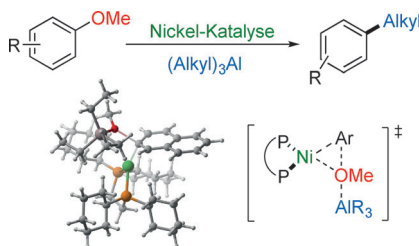
S. Pelzer, B. Neumann, H.-G. Stammler,
N. Ignat'ev, B. Hoge* ————— 6192–6197



Das Bis(pentafluorethyl)germolen-
Trimethylphosphan-Addukt,
(C₂F₅)₂Ge-PMe₃ – Charakterisierung,
Ligandeigenschaften und Reaktivität

Ausgehend von (C₂F₅)₃GeH wurde das
Germolen-Basen-Addukt (C₂F₅)₂Ge-PMe₃
synthetisiert. Seine Struktureigenschaften
(durch Röntgendiffraktometrie), seine
Ligandeigenschaften (anhand von Tol-
mans elektronischem Parameter) sowie
seine Reaktivität wurden untersucht.

Die Aktivierung der C-OMe-Bindung in der Titelreaktion wird durch Lewis-acide Trialkylaluminiumverbindungen erleichtert, welche die oxidative Addition und die effiziente Transmetallierung unterstützen. Der Nickel-Katalysator mit zweizähni-gem P,P-Ligand verhindert die konkurrierende β -Hydrideliminierung, sodass die alkyl-substituierten Produkte in hohen Ausbeuten erhalten werden.



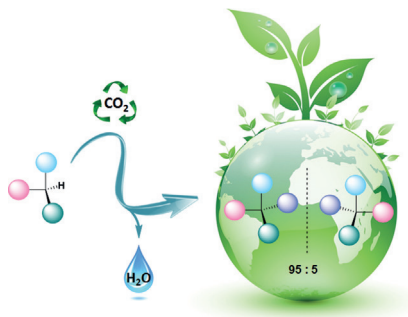
C(sp²)-C(sp³)-Kreuzkupplungen

X. Liu, C.-C. Hsiao, I. Kalvet,
M. Leiendecker, L. Guo, F. Schoenebeck,*
M. Rueping* ————— 6198 – 6203

Lewis-Säure-unterstützte
metallkatalysierte Kreuzkupplung:
Alkylierung von Arylmethylethern unter
C-O-Bindungsspaltung ohne β -Hydrid-
eliminierung



Obwohl indirekte Methoden bekannt sind, war die direkte katalytische α -Allylierung verzweigter Ketone bisher unbeschrieben. Durch Kombination von Enol-Katalyse mit CO₂ als formalem Katalysator wurde eine Lösung dieses Problems entwickelt: die direkte, enantioselektive und atomökono-mische Tsuji-Trost-Allylierung verzweigter Ketone mit einfachen Allylkohlen.



Synthesemethoden

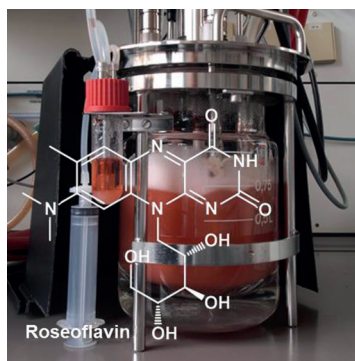
G. Pupo, R. Properzi,
B. List* ————— 6204 – 6207

Asymmetrische Katalyse mit CO₂: Die
direkte α -Allylierung von Ketonen



Innen-Rücktitelbild

Wer braucht hier Hilfe? Anders als erwar-tet katalysiert ein einziges Enzym die wesentlichen Schritte der Biosynthese von Roseoflavin aus Riboflavin, dem Vit-amin B₂. Dieses Enzym wurde RosB ge-nannt. Roseoflavin, ein Antibiotikum, wird vom Bakterium *Streptomyces davawensis* beim Wachstum auf einem flüssigen Nährboden gebildet, der lösliche Stärke und Hefeextrakt enthält (siehe Bild).



Enzymsynthese

J. Schwarz, V. Konjik, F. Jankowitsch,
R. Sandhoff, M. Mack* — 6208 – 6212

Identifizierung des Schlüsselenzyms der
Roseoflavinbiosynthese



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



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



Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access).



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



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.