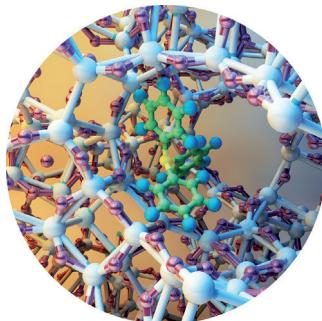


... schützen ihre Ladung während des Transports und setzen sie dann schnell und selektiv am Bestimmungsort frei. In ihrer Zuschrift auf S. 12934 ff. stellen J. Leblond et al. schaltbare Liposome vor, welche die Ansäuerung infolge der Endozytose nutzen. Die Liposome sind unter physiologischen Bedingungen monatelang stabil, geben ihren Inhalt in sauren Medien aber binnen weniger als 15 min ab. Mit diesem Ansatz kann der Transport von Wirkstoffen ins Zytosol deutlich verbessert werden.

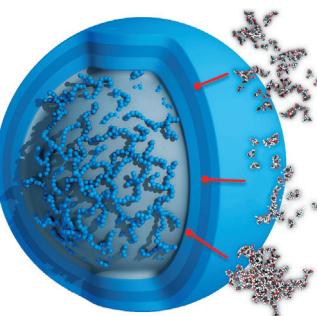
Pseudo-Dendrimere

Ein Polyesterkern, der mit Dendronen unterschiedlicher Generation modifiziert wurde, weist typische Eigenschaften perfekt verzweigter Dendrimere auf. A. Lederer et al. beschreiben diesen neuen Typ von Pseudo-Dendrimere in ihrer Zuschrift auf S. 12764 ff.



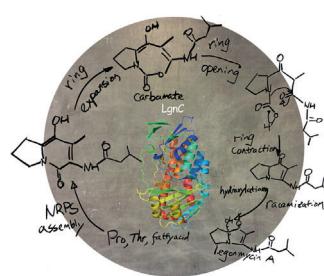
Biosynthese

In ihrer Zuschrift auf S. 12888 ff. zeigen H. Deng, Y. Yu et al., dass das multifunktionale Baeyer-Villiger-Enzym LgnC entscheidend für die Biosynthese einer Klasse von bakteriellen Pyrrolizidin-Alkaloiden, den sogenannten Legionmycinen, ist.



Strukturdirezierende Reagentien

In ihrer Zuschrift auf S. 12996 ff. verwenden R. Ryoo et al. organische Sulfonium-Verbindungen als strukturdirezierende Reagentien für die Synthese eines neuen Germanosilicat-Zeoliths mit offener Struktur.



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 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.

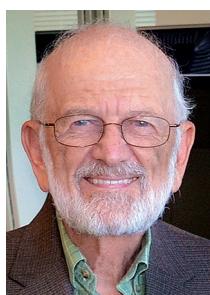


Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

12722 – 12725

Autoren-Profile



„Meine Lieblingsküchen sind die „i“-Küchen: italienisch, indisch, indonesisch.

Meine Lieblingsmusik ist die von Wagner, vor allem Parsifal ...“

Dies und mehr von und über R. Graham Cooks finden Sie auf Seite 12730.

R. Graham Cooks 12726 – 12727

Nachrichten



P. D. Beer



F. Huang



G. J. L. Bernardes



G. A. Somorjai

Izatt-Christensen-Preis:

P. D. Beer 12728

Cram-Lehn-Pedersen-Preis:

F. Huang 12728

Premio Europeo GE Química Biológica:

G. J. L. Bernardes 12728

Nichols-Medaille: G. A. Somorjai 12728

Bücher

Biocatalysis in Organic Synthesis

Kurt Faber, Wolf-Dieter Fessner,
Nicholas J. Turner

rezensiert von R. Kourist* 12729

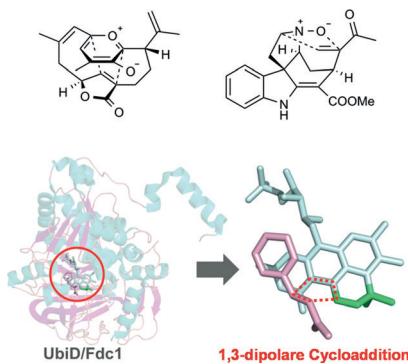
Highlights

Enzymkatalyse

M. Baunach,
C. Hertweck* **12732–12734**



Natürliche 1,3-dipolare Cycloadditionen



[3+2] in freier Wildbahn: Biomimetische Naturstoffsynthesen und theoretische Überlegungen deuteten darauf hin, dass 1,3-dipolare Cycloadditionen in der Natur ablaufen. Nun wurde die Struktur, Biosynthese und Funktion eines stark modifizierten, prenylierten Flavin-Kofaktors aufgeklärt. In Form eines Azomethin-Ylids nimmt er an [3+2]-Cycloadditionen mit aromatischen Säuren teil und vermittelt deren Decarboxylierung.

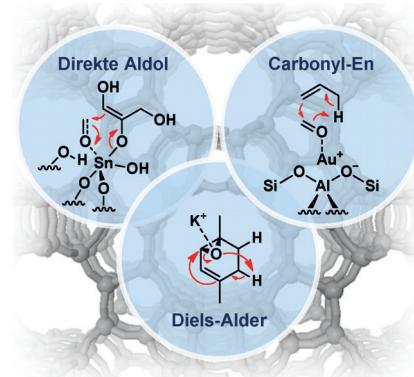
Kurzaufsätze

Zeolithe

S. Van de Vyver,
Y. Román-Leshkov* **12736–12744**

Metallocenzymartige Zeolithe als Lewis-Säure-Katalysatoren für die C-C-Bindungsbildung

Metallocenzymartige Zeolithe sind kürzlich als vielversprechende Heterogenkatalysatoren für C-C-Kupplungen in Erscheinung getreten. In diesem Kurzaufsatz werden die Fortschritte bei deren Anwendung in direkten Aldol-/Retroaldol-, Diels-Alder-Cycloadditionen/Dehydratisierungen und Carbonyl-En-Reaktionen betrachtet.



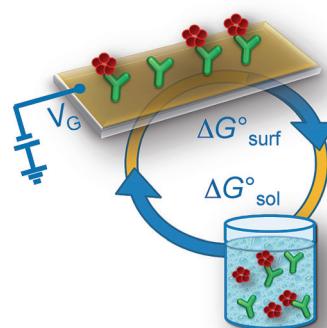
Aufsätze

Bioanalytik

K. Manoli, M. Magliulo, M. Y. Mulla,
M. Singh, L. Sabbatini, G. Palazzo,
L. Torsi* **12746–12762**

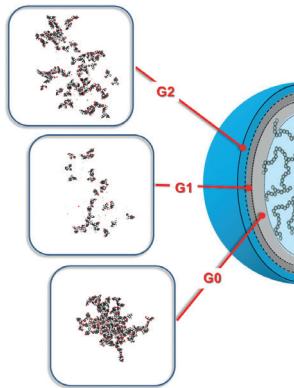
Druckbare Bioelektronik zur
Untersuchung funktioneller biologischer
Grenzflächen

Elektrolytgesteuerte Dünnschichttransistoren mit integrierten Proteinerkennungselementen können zur Untersuchung kleinstter Veränderungen in Bioschichten genutzt werden. Entscheidend ist der Vergleich des in Lösung und an der Elektrode stattfindenden biochemischen Prozesses.



Zuschriften

Generationszuwachs: Die Modifizierung eines hochverzweigten Polyesterkerns mit Dendronen unterschiedlicher Generation führt zu Eigenschaften, wie sie für perfekt verzweigte Dendrimere typisch sind. Diese Pseudo-Dendrimere zeigen eine unikale Geometrie, die auf der niedrigen Segmentdichte des Kerns basiert, welcher gleich nach der ersten Modifizierung in eine glatte und kompakte Nanokugel umgewandelt wird.

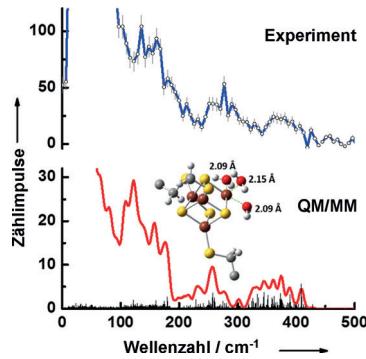


Pseudo-Dendrimere

A. Lederer,* W. Burchard, T. Hartmann, J. S. Haataja, N. Houbenov, A. Janke, P. Friedel, R. Schweins, P. Lindner ————— 12764–12770

Dendronisierte hochverzweigte Makromoleküle: weiche Materie mit einer neuartigen Segmentverteilung

Frontispiz

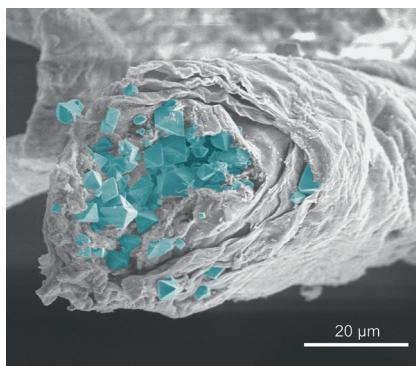


Exponiertes Eisen: Ein Vergleich der experimentellen NIS-Daten der substratfreien Form von LytB mit den mittels QM/MM-Rechnungen simulierten NIS-Daten des substratfreien Clusters mit verschiedenen Liganden identifiziert die bisher unbekannten Liganden am [4Fe-4S]-Zentrum als drei Wassermoleküle (Struktur: Fe braun, S gelb, O rot).

Enzymspektroskopie

I. Faus, A. Reinhard, S. Rackwitz, J. A. Wolny, K. Schlage, H.-C. Wille, A. Chumakov, S. Krasutsky, P. Chaignon, C. D. Poulter, M. Seemann,* V. Schünemann* ————— 12771–12775

Isoprenoibiosynthese in pathogenen Bakterien: Nukleare inelastische Streuung ermöglicht Einblicke in den ungewöhnlichen [4Fe-4S]-Cluster vom *E. coli*-Protein LytB/IspH



Schwamm drüber: Auf hohen Fasern eines Chitin-Biopolymers aus einem marinen Schwamm wurden Kristalle eines Metall-organischen Gerüsts (MOF) abgeschieden. Die Bildung des MOF HKUST-1 (Cu_3BTC_2) findet wegen der Proteinfunktionalitäten vor allem im Hohlfaserinnen statt. Dies führt zu einem hierarchischen Poresystem mit einer Oberfläche von bis zu $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Das Kompositmaterial ist hoch affin für toxische Industriegase wie NH_3 .

Kompositmaterialien

D. Wisser, F. M. Wisser, S. Raschke, N. Klein, M. Leistner, J. Grothe, E. Brunner,* S. Kaskel* ————— 12776–12780

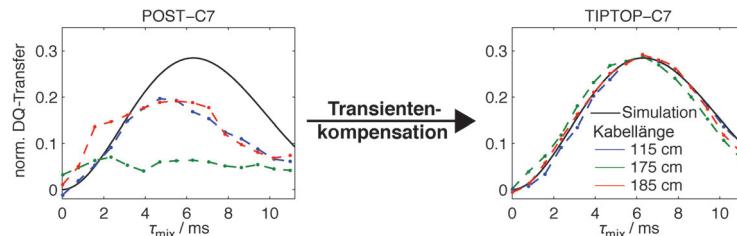
Ein Chitin-MOF-Kompositmaterial mit hierarchischem Poresystem für Anwendungen in der Luftfiltration



Festkörper-NMR-Spektroskopie

J. J. Wittmann, K. Takeda, B. H. Meier,*
M. Ernst* **12781–12785**

 Kompensation von Pulsimperfektionen in der Festkörper-NMR-Spektroskopie: ein Schlüssel zu verbesserter Reproduzierbarkeit und Effizienz



Abweichungen des Radiofrequenzfeldes („Pulstransienten“) können einen erheblichen Einfluss auf die Effizienz von Pulssequenzen haben. Eine Methode basierend auf transientenkompensierten Pulsen wurde entwickelt, um die Repro-

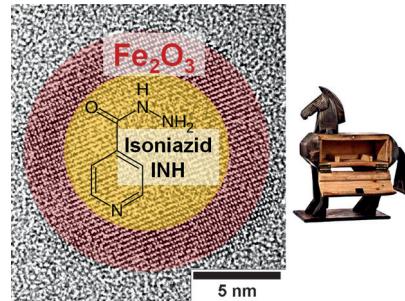
duzierbarkeit und Qualität von gepulsten NMR-Experimenten zu verbessern. Die Implementierung basiert auf den Charakteristiken des Schwingkreises und nicht auf einer experimentellen Optimierung des NMR-Signals.

Tuberkulose

P. Leidinger, J. Treptow, K. Hagens, J. Eich, N. Zehethofer, D. Schwudke, W. Oehlmann, H. Lünsdorf, O. Goldmann, U. E. Schaible,* K. E. J. Dittmar,* C. Feldmann* **12786–12791**

 Isoniazid@ Fe_2O_3 -Nanocontainer mit antibakterieller Wirkung auf Tuberkulose-Mykobakterien

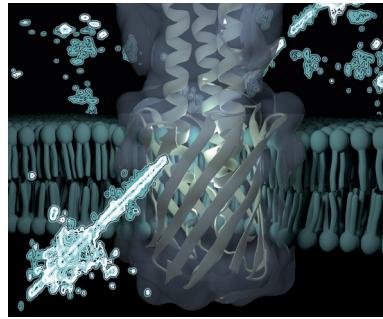
Wie ein Trojanisches Pferd: Isoniazid-gefüllte Fe_2O_3 -Nanocontainer werden aktiv in Tuberkulose-infizierte Makrophagen aufgenommen und zeigen hohe Aktivität. Die Fe_2O_3 -Container ermöglichen eine deutlich höhere Wirkstoffbeladung als andere Nanocontainer-Konzepte und zeichnen sich durch Bioverträglichkeit und Bioabbaubarkeit aus.



Membranproteine

S. A. Shahid, M. Nagaraj, N. Chauhan, T. W. Franks, B. Bardiaux, M. Habeck, M. Orwick-Rydmark, D. Linke,* B.-J. van Rossum* **12792–12797**

 Festkörper-NMR-Studien an der Membrananker-Domäne von YadA in der bakteriellen Außenmembran

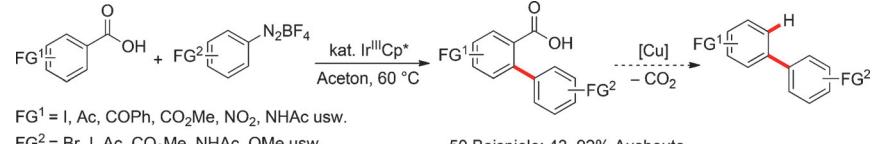


In nativer Umgebung: Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde genutzt, um die Struktur und Dynamik der Membrananker-Domäne von YadA direkt in der Außenmembran von *E. coli* zu untersuchen, in der das Protein exprimiert wurde. YadA ist ein Adhäsin des Pathogens *Yersinia enterocolitica* und beteiligt an Interaktionen mit der Wirtszelle; es ist auch ein Modellprotein für Studien zum Auto-transportprozess.

C-H-Aktivierung

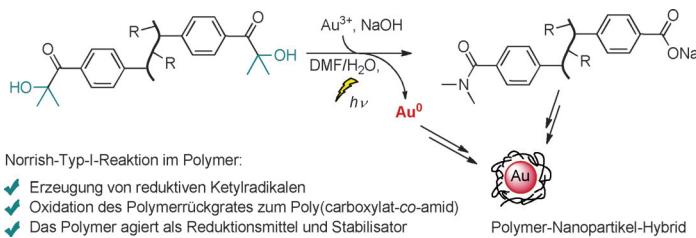
L. Huang, D. Hackenberger, L. J. Gooßen* **12798–12802**

 Iridium-katalysierte *ortho*-Arylierung von Benzoesäuren mit Aryldiazoniumsalzen



Dirigieren statt Decarboxylieren: Benzoesäuren reagieren in Gegenwart katalytischer Mengen an $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]$ mit Aryldiazoniumsalzen zu den entsprechenden

Diaryl-2-carboxylaten. Die dirigierende Carboxylatgruppe kann optional durch In-situ-Protodecarboxylierung entfernt werden.

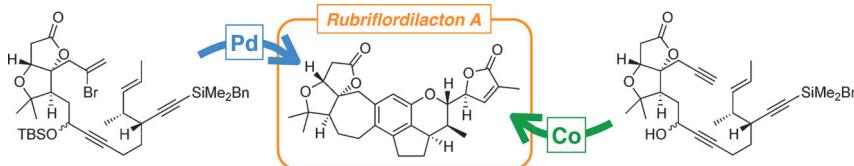


Sehr schnelle Au-Nanopartikel-Synthese: Die Bestrahlung eines photoaktiven Polymers, HAuCl_4 und NaOH in $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$ für wenige Minuten liefert stabile, sphärische und polymerbeschichtete Au-Nanopartikel von definierter Größe. Der Durchmesser der Au-Nanopartikel ist durch Veränderung der Länge und Zusammensetzung des photoaktiven Polymers von 1.5 bis 9.6 nm einstellbar.

Gold-Nanopartikel

F. Mäsing, A. Mardukov, C. Doerenkamp, H. Eckert, U. Malkus, H. Nusse, J. Klingauf, A. Studer* — 12803 – 12808

Kontrollierte lichtvermittelte Synthese von Gold-Nanopartikeln über Norrish-Typ-I-Reaktion in photoaktiven Polymeren



Zwei in Einem: Zwei enantioselektive Totalsynthesen des Nortriterpenoid-Naturstoffs Rubriflordanilacton A werden beschrieben, die eine Palladium- oder Cobalt-katalysierte Cyclisierung enthalten. Das Grundgerüst für diesen Schlüssel-

schritt wird durch die Kupplung einer gemeinsamen Diinkomponente mit einem entsprechenden AB-Ring-Aldehyd aufgebaut. Diese Strategie ebnet den Weg für die Synthese anderer Mitglieder dieser Naturstofffamilie.

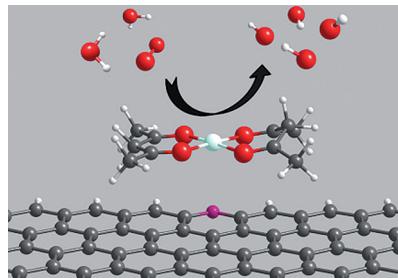
Naturstoffsynthese

S. S. Goh, G. Chaubet, B. Gockel, M.-C. A. Cordonnier, H. Baars, A. W. Phillips, E. A. Anderson* — 12809 – 12812

Totalsynthese von (+)-Rubriflordanilacton A



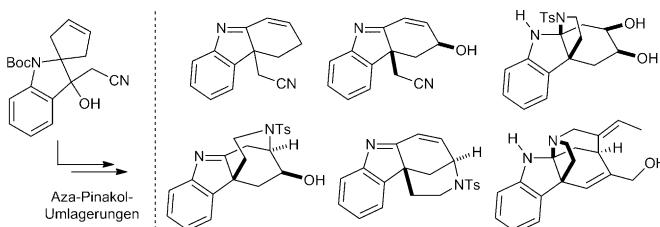
Aktive Sauerstofferzeuger: Die Reaktion eines metallorganischen Cobaltkomplexes mit N-dotiertem Graphen bei Raumtemperatur erzeugt Hybridmaterialien mit hoher elektrokatalytischer Aktivität für die Sauerstoffreduktion. Experimentelle und theoretische Studien zeigen, dass die katalytisch aktiven Cobaltzentren in einer $\text{Co-O}_4\text{-N}$ -Koordinationsumgebung vorliegen.



Cobalt-Katalysatoren

J. Han, Y. J. Sa, Y. Shim, M. Choi, N. Park, S. H. Joo,* S. Park* — 12813 – 12817

Coordination Chemistry of $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ with N-Doped Graphene: Implications for Oxygen Reduction Reaction Reactivity of Organometallic $\text{Co-O}_4\text{-N}$ Species



Gut organisiert: Die Synthese vielfältiger funktionalisierter Indol(en)ine und eine formale Totalsynthese des Indolin-Naturstoffs Minfiensin gelangen mithilfe einer Indoxyl-basierten Strategie. Die Methode

nutzt beispiellose Aza-Pinakol-Umlagerungen, die direkt zu den Kernstrukturen verschiedener Klassen von Indol-Alkaloiden führen.

Synthesemethoden

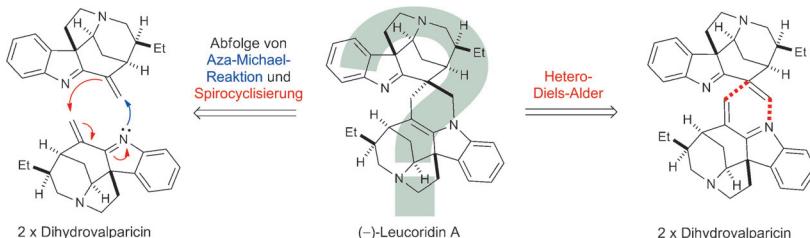
Y. Yu, G. Li, L. Jiang, L. Zu* — 12818 – 12822

An Indoxyl-Based Strategy for the Synthesis of Indolines and Indolenines



Naturstoffsynthese

P. Kokkonda, K. R. Brown, T. J. Seguin,
S. E. Wheeler, S. Vaddipally, M. J. Zdilla,
R. B. Andrade* — 12823 – 12826

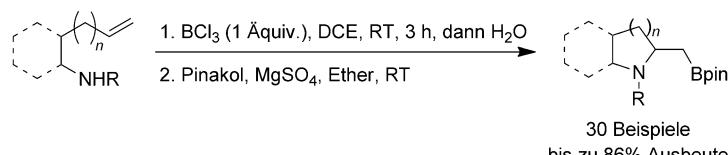


Kurze biomimetische Synthesen der *Strychnos-Strychnos*-Bisindol-Alkaloide *(–)-Leucoridin A* und *C* beruhen auf der Dimerisierung von *(–)-Dihydrovalparicin*. Dichtefunktionalrechnungen erklären den

Mechanismus dieses biomimetischen Prozesses: Eine Sequenz aus Aza-Michael-Reaktion und Spirocyclisierung ist gegenüber der alternativen Hetero-Diels-Alder-Cycloaddition bevorzugt.

Synthesemethoden

C.-H. Yang, Y.-S. Zhang, W.-W. Fan,
G.-Q. Liu, Y.-M. Li* — 12827 – 12830



30 Beispiele
bis zu 86% Ausbeute

█ Intramolecular Aminoboration of Unfunctionalized Olefins

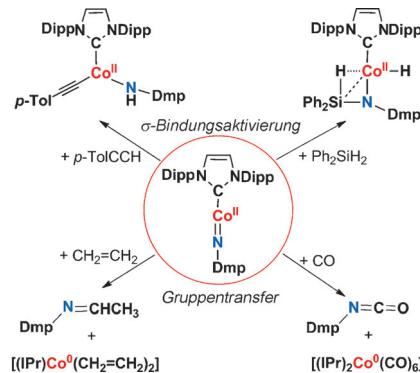
Katalysatorfrei: BCl_3 (1 Äquiv.) wurde als alleinige Bor-Quelle für die direkte intramolekulare Aminoborierung von Alkenen verwendet. Die intramolekulare Aminoborierung von Sulfonamid-Derivaten von

4-Penten-1-aminen, 5-Hexen-1-aminen und 2-Allylanilinen läuft ohne Katalysator ab. Anschließende Hydrolyse und Behandlung mit Pinakol liefern die entsprechenden Boronate (siehe Schema).

Mehrfachbindungen

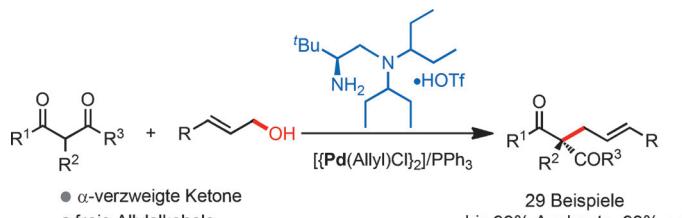
J. Du, L. Wang, M. Xie,
L. Deng* — 12831 – 12835

Es gehören zwei dazu: Der zweifach koordinierte Cobalt-Komplex mit einer Metall-Element-Mehrfachbindung $[(\text{IPr})\text{Co}(\text{NDmp})]$ ($\text{IPr} = 1,3\text{-Bis}(2',6'\text{-diisopropylphenyl})\text{imidazol-2-yliden}$; $\text{Dmp} = 2,6\text{-Dimesitylphenyl}$) wurde hergestellt und strukturell charakterisiert. Der niederkoordinierte Co^{II} -Komplex geht Gruppentransferreaktionen mit CO und Ethylen ein und aktiviert E-H-Bindungen ($\text{E} = \text{C, Si}$) unter Bildung von Co^{II} -Alkinyl- und Co^{II} -Hydrid-Komplexen. $\text{Dipp} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$.



Duale Katalyse

H. Zhou, L. Zhang, C. Xu,
S. Luo* — 12836 – 12839



29 Beispiele
bis 99% Ausbeute, 98% ee

█ Chiral Primary Amine/Palladium Dual Catalysis for Asymmetric Allylic Alkylation of β -Ketocarbonyl Compounds with Allylic Alcohols

Ein duales Katalysatorsystem aus einem chiralen primären/tertiären Diamin und einem Palladiumkomplex wurde für die effiziente asymmetrische allylische Alkylierung (AAA) von β -Ketocarbonyl-

verbindungen entwickelt. Dieser atomökonomische Prozess liefert acyclische Produkte mit quartären Stereozentren mit hoher Enantioselektivität (siehe Schema; Tf = Trifluormethansulfonyl).



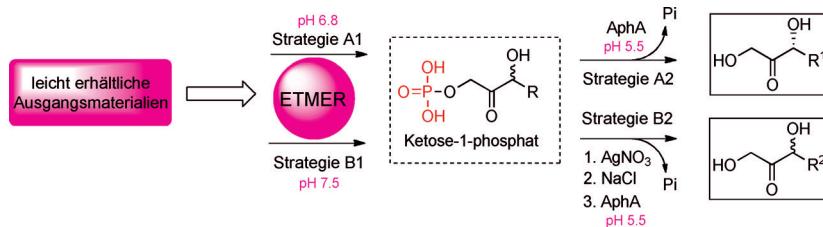
Radikalische Schnellstraße: Mit einem *N*-Fluoraryl-sulfonimid als Stickstoffquelle wurde eine einfache, milde und regioselektive Kupfer-katalysierte oxidative radikalische Aminierung von Allenen

entwickelt. Ein zweites Protokoll, das eine Sequenz aus radikalischer Addition und Fluoratomtransfer umfasst, liefert vierfach substituierte Alkene mithilfe eines Silberkatalysators.

Allene

G. Zhang, T. Xiong, Z. Wang, G. Xu, X. Wang, Q. Zhang* — **12840–12844**

Highly Regioselective Radical Amination of Allenes: Direct Synthesis of Allenamides and Tetrasubstituted Alkenes



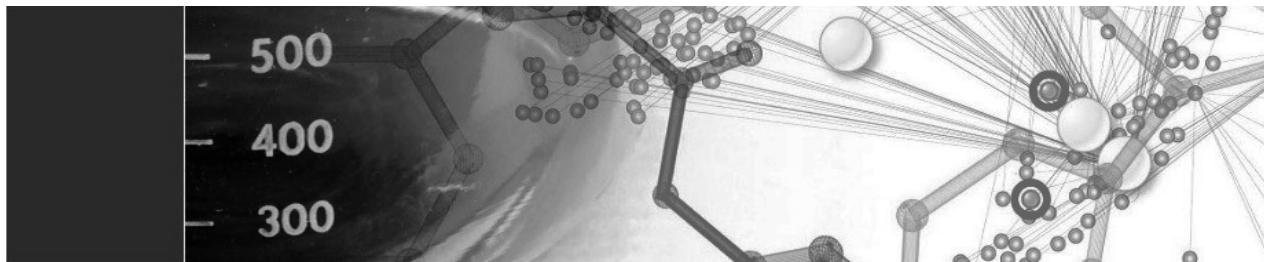
Süße Vielfalt: Ein bequemes, effizientes und kostengünstiges Syntheseverfahren für Ketosen nutzt eine Ein-Topf-Multi-Enzym-Reaktion (ETMER). Seltene Keto-

pentosen und -hexosen sind ausgehend von billigen Startmaterialien hoch rein und in hohen Ausbeuten ohne aufwändige Isomerentrennungen zugänglich.

Monosaccharide

L. Wen, K. Huang, M. Wei, J. Meisner, Y. Liu, K. Garner, L. Zang, X. Wang, X. Li, J. Fang, H. Zhang, P. G. Wang* — **12845–12849**

Facile Enzymatic Synthesis of Ketoses



Novartis Chemistry Lectureship

Novartis is pleased to announce the following Novartis Chemistry Lecturers for 2015 – 2016.

Tehshik P. Yoon

University of Wisconsin
Madison, USA

Matthew J. Gaunt

University of Cambridge
Cambridge, UK

Neil K. Garg

University of California
Los Angeles, USA

Regan J. Thomson

Northwestern University
Evanston, USA

Jinbo Hu

Shanghai Institute of
Organic Chemistry
Shanghai, China

Didier Rognan

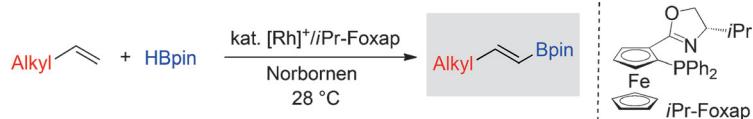
CNRS / University of
Strasbourg
Illkirch, France



The Novartis Chemistry Lectureship is awarded to scientists in recognition of outstanding contributions to organic and computational chemistry, including applications to biology.

Alkene

M. Morimoto, T. Miura,*
M. Murakami* 12850–12854



Rhodium-Catalyzed Dehydrogenative Borylation of Aliphatic Terminal Alkenes with Pinacolborane

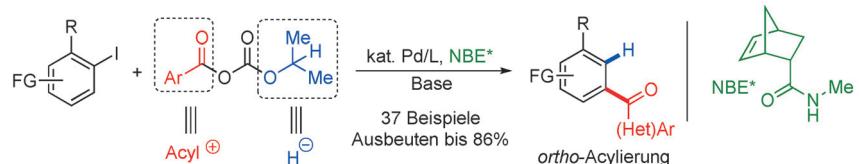
H-B-Austausch: Endständige aliphatische Alkene reagieren mit Pinakolboran bei Raumtemperatur in Gegenwart von $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4/\text{iPr}_2\text{Foxap}$ und Norbornen zu den Produkten der dehydrierenden Bory-

lierung. Aufbauend auf dieser Reaktion wurden Eintopfsynthesen von Aldehyden und Homoallylkoholen entwickelt.
 $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$.

C-H-Aktivierung

Z. Dong, J. Wang, Z. Ren,
G. Dong* 12855–12859

Ortho C–H Acylation of Aryl Iodides by Palladium/Norbornene Catalysis



Reagens als Doppelagent: In einer Palladium/Norbornen-katalysierte *ortho*-Acylierung von Aryliodid wirken Isopropylcarbonat-Anhydride sowohl als Acylkation-Äquivalent als auch als Hydridquelle.

Die Reaktion ist sehr gut verträglich mit funktionellen Gruppen und für vielfältige Substrate geeignet. Aryl- wie Acylverbindung können heterocyclische Ringe enthalten. FG = funktionelle Gruppe.

Kreuzkupplung

Y. Huang, R. Zhu, K. Zhao,
Z. Gu* **12860–12863**

Palladium-Catalyzed Catellani *ortho*-Acylation Reaction: An Efficient and Regiospecific Synthesis of Diaryl Ketones



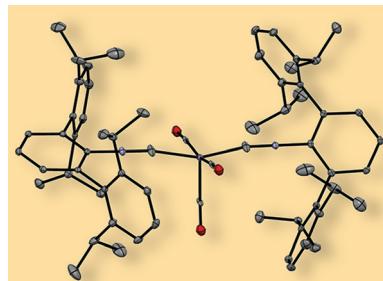
In Position gebracht: Eine palladium-katalysierte Catellani-*ortho*-Acylierung von Arylhalogeniden mit Säurechloriden oder -anhydriden platziert effizient und regio-spezifisch die Acylgruppe in *ortho*-Stel-

lung zum Halogenatom. Kinetische Studien deuten darauf hin, dass H_2O eine wichtige Rolle zukommt und dass Säureanhydride die aktiven Acylierungsagentien sind. TFP = Tri(2-furyl)phosphan.

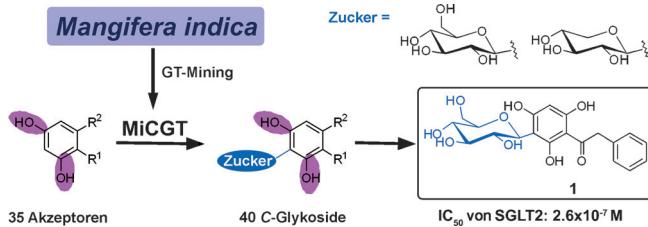
Metalloradikale

D. W. Agnew, C. E. Moore,
A. L. Rheingold,
J. S. Figueroa* 12864-12868

Kinetic Destabilization of Metal–Metal Single Bonds: Isolation of a Pentacoordinate Manganese(0) Monoradical



Platzprobleme: Das instabile 17e^- -Monoradikal $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ dimerisiert schnell unter Bildung einer Mn-Mn-Einfachbindung. Diese Mn-Mn-Bindung wurde durch die Einführung zweier sperriger Isocyanidliganden destabilisiert, und das Mn^0 -Monoradikal $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$ ($\text{Ar}^{\text{Dipp}2} = 2,6\text{-}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$; siehe Struktur) konnte isoliert werden. Die Beständigkeit dieser Spezies wurde genutzt, um Einblicke in Spineinfang-Studien mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und Nitrosarenen zu erhalten.



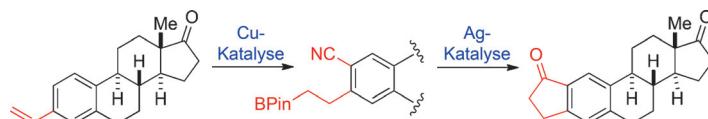
C-Glykodiversifizierung: MiCGT, die erste Benzophenon-C-Glykosyltransferase (CGT) aus *Mangifera indica*, weist robuste regio- und stereospezifische C-Glykosylierungsaktivität für 35 strukturell diverse

Akzeptoren in Reaktionen mit UDP-Glukose oder -Xylose auf. Das Aryl-C-Glykosid **1** zeigt eine potente antidiabetische Aktivität gegen SGLT2.

Enzymkatalyse

D. Chen, R. Chen, R. Wang, J. Li, K. Xie, C. Bian, L. Sun, X. Zhang, J. Liu, L. Yang, F. Ye, X. Yu, J. Dai* **12869–12873**

Probing the Catalytic Promiscuity of a Regio- and Stereospecific C-Glycosyltransferase from *Mangifera indica*



Ein Cu- und Ag-Sequenz: Die Difunktionalisierung von Styrolen gelingt durch einen Kupfer-katalysierten Prozess, der die Hydroborierung des Alkens und die regioselektive *ortho*-Cyanierung des Arens

einschließt. Die entstehenden Addukte werden durch eine radikalische Cyclisierung mit Silber in ein am aromatischen Ring anelliertes Cyclopentanon umgewandelt.

Cyclisierungen

W. Zhao, J. Montgomery* **12874–12877**

Functionalization of Styrenes by Copper-Catalyzed Borylation/ *ortho*-Cyanation and Silver-Catalyzed Annulation Processes



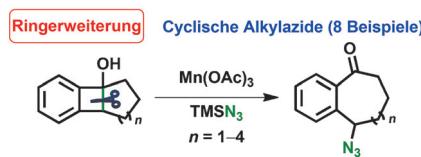
Fusion: 3-Cyanophthalide (**V**) reagieren mit substituierten Aminosemichinon-aminaten (**VI, VII**) unter basischen Bedingungen und liefern damit auf selekti-

tive Weise einen diversen Satz von substituierten amino- und methoxyphenolischen Anthrachinonen (**I–IV**).

Anthrachinone

K. C. Nicolaou,* M. Lu, P. Chen, A. A. Shah **12878–12882**

Practical Synthesis of *p*- and *o*-Amino- and Methoxyphenolic Anthraquinones



Gespalten: Eine effiziente, Mangan-katalysierte Synthese von Alkylaziden basiert auf der C-C-Bindungsspaltung von Cyclobutanolen. Eine Vielzahl an primären, sekundären und tertiären Alkylaziden sowie mehrere cyclische Azide wurden in synthetisch nützlichen Ausbeuten erhalten. Erste mechanistische Studien weisen auf einen radikalischen Mechanismus hin.

C-C-Aktivierung

R. Ren, H. Zhao, L. Huan, C. Zhu* **12883–12887**

Manganese-Catalyzed Oxidative Azidation of Cyclobutanols: Regiospecific Synthesis of Alkyl Azides by C–C Bond Cleavage

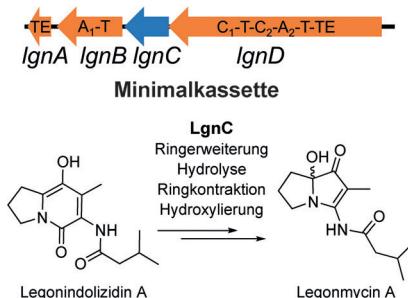


Biosynthese

S. Huang, J. Tabudravu, S. S. Elsayed, J. Travert, D. Peace, M. H. Tong, K. Kyeremeh, S. M. Kelly, L. Trembleau, R. Ebel, M. Jaspars, Y. Yu,* H. Deng* **12888 – 12892**



Discovery of a Single Monooxygenase that Catalyzes Carbamate Formation and Ring Contraction in the Biosynthesis of the Legonmycins



Enzym-Solo: Die Legonmycine, neue bakterielle Pyrrolizidin-Alkaloide, werden von einer nicht-ribosomalen Peptidsynthetase produziert. Das multifunktionelle, FAD-enthaltende Enzym LgnC katalysiert die Umsetzung der Indolizidin-Intermediate zu Pyrrolizidinen durch Carbamatbildung gefolgt von Hydrolyse, decarboxylierender Ringkontraktion und Hydroxylierung als wichtige Stufen der Legonmycin-Biosynthese.

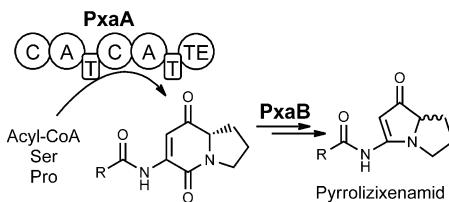
Rücktitelbild

Biosynthese

O. Schimming, V. L. Challinor, N. J. Tobias, H. Adihou, P. Grün, L. Pöschel, C. Richter, H. Schwalbe, H. B. Bode* **12893 – 12896**



Structure, Biosynthesis, and Occurrence of Bacterial Pyrrolizidine Alkaloids



Die Strukturen von bakteriellen Pyrrolizidin-Alkaloiden aus *Xenorhabdus*, den so genannten Pyrrolizixenamiden, werden durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie aufge-

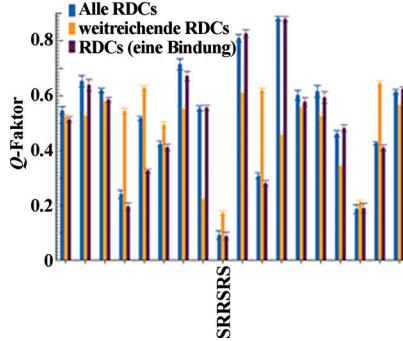
klärt. Zudem wird gezeigt, dass die bimodulare nicht-ribosomale Peptidsynthetase PxaA und die einzigartige Monooxygenase PxaB an der Biosynthese dieser Verbindungen entscheidend beteiligt sind.

NMR-Spektroskopie

N. Nath, E. J. d'Auvergne, C. Griesinger* **12897 – 12901**



Long-Range Residual Dipolar Couplings: A Tool for Determining the Configuration of Small Molecules



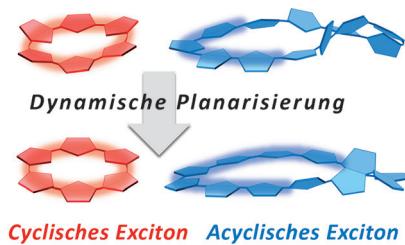
Lohnende Distanzbeziehung: Weitreichende dipolare Restkopplungen (RDCs) zwischen Protonen und entfernten Kohlenstoffatomen ergänzen Ein-Bindungs-RDCs bei der Gewinnung NMR-spektroskopischer Informationen über dreidimensionale Molekülstrukturen in Lösung. Auf Grundlage des Qualitätsfaktors (Q) konnte mit dieser Kombination von RDCs gezeigt werden, dass das natürlich vorkommende Diastereomer von Strychnin in der SRRSRS-Konfiguration vorliegt.

Photophysik

K. H. Park, P. Kim, W. Kim, H. Shimizu, M. Han, E. Sim,* M. Iyoda,* D. Kim* **12902 – 12906**

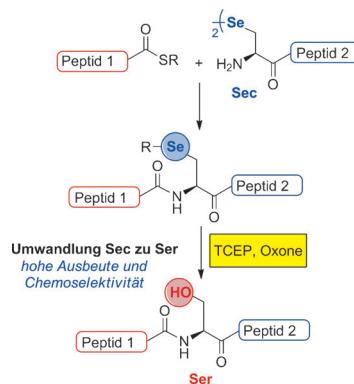


Excited-State Dynamic Planarization of Cyclic Oligothiophenes in the Vicinity of a Ring-to-Linear Excitonic Behavioral Turning Point



Kreisverkehr: Dynamische Planarisierungsprozesse im angeregten Zustand von π -konjugierten cyclischen Oligothiophenen wurden mit zeitauf lösender Fluoreszenzspektroskopie und Moleküldynamiksimulationen studiert. Excitonen, die in einem cyclischen Oligothiophen mit sechs Untereinheiten entstehen, sind vollständig delokalisiert (rot), in größeren Systemen (blau) bleibt die vollständige Delokalisation hingegen aus.

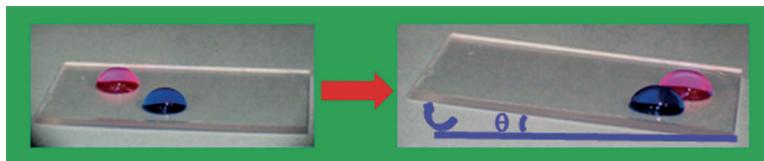
Eine einfache Methode zur schnellen und chemoselektiven Umwandlung von Selenocystein (Sec) in Serin (Ser) in wässrigen Medien wird beschrieben. Diese mechanistisch neuartige Transformation am Selen erleichtert die Herstellung von komplexen Peptiden und Proteinen, wie am Beispiel der Synthese von Fragmenten der epithelialen Glykoproteine MUC5AC und MUC4 sowie der Totalsynthese des Serinproteaseinhibitors Eglin C verdeutlicht wird.



Proteinligation

L. R. Malins, N. J. Mitchell, S. McGowan, R. J. Payne* **12907 – 12912**

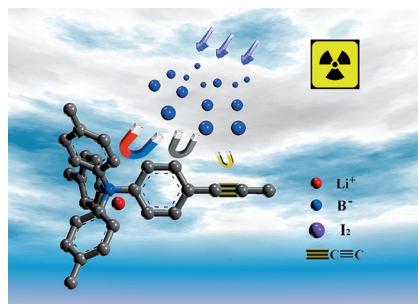
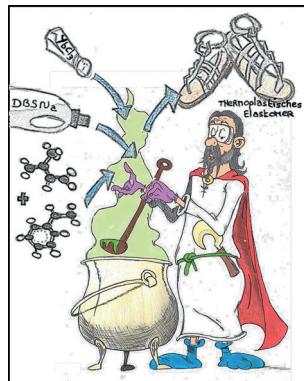
Oxidative Deselenization of Selenocysteine: Applications for Programmed Ligation at Serine



Schmutzabweisende Polyurethanbeschichtungen, die ohne fluorierte Reagentien hergestellt wurden, waren bei Dicken von bis zu mehreren zehn Mikrometern durchscheinend. Die Beschichtungen wurden auf verschiedenen Sub-

straten aufgebracht und weisen Tinte, eine Fingerabdruckflüssigkeit, Farbe und Wasser ab. Auch nach mehrfachem Gebrauch behalten sie ihre schmutzabweisenden Eigenschaften.

Aus dem Topf gezaubert: Mischt man wohlbekannte hochverzweigte anionische Tenside mit Salzen der seltenen Erden, erhält man Lewis-Säure/Tensid-Komplexe. Die Komplexe zeigen eine beachtliche Aktivität in (Co)Polymerisationen von z. B. Styrol und Isopren zu langen, linearen Ketten.



„Iodmagnete“: Die gezielte Synthese poröser aromatischer Gerüste gelang durch Wahl von Lithiumtetrakis(4-iodphenyl)borat (LTIPB) als Monomerbaustein. Die Gerüste enthalten drei effektive Sorptionszentren: einen aromatischen Ring, eine Dreifachbindung und eine ionische Bindung. Sie zeigen die höchsten Werte für Iodsorption unter allen porösen Materialien (Zeolithe, MOFs und POFs).

Beschichtungen

M. Rabnawaz, G. Liu,*
H. Hu **12913 – 12918**

Fluorine-Free Anti-Smudge Polyurethane Coatings



Heterogene Katalyse

I. V. Vasilenko, H. Y. Yeong, M. Delgado, S. Ouardad, F. Peruch, B. Voit, F. Ganachaud,*
S. V. Kostjuk* **12919 – 12923**

A Catalyst Platform for Unique Cationic (Co)Polymerization in Aqueous Emulsion



Poröse aromatische Gerüste

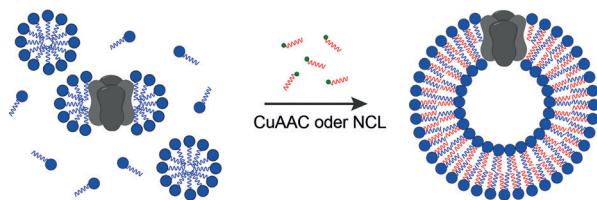
Z. Yan, Y. Yuan, Y. Tian, D. Zhang, G. Zhu* **12924 – 12928**

Highly Efficient Enrichment of Volatile Iodine by Charged Porous Aromatic Frameworks with Three Sorption Sites



Membranproteine

C. M. Cole, R. J. Brea, Y. H. Kim,
M. D. Hardy, J. Yang,
N. K. Devaraj* **12929 – 12933**



Spontaneous Reconstitution of Functional Transmembrane Proteins During Bioorthogonal Phospholipid Membrane Synthesis

Membranproteine & Co.: Bei der De-novo-Synthese von biomimetischen Phospholipid-Doppelschichten kommt es zur spontanen Rekonstitution funktioneller integraler Membranproteine (grau). Die Methode nutzt bioorthogonale Kupplungsreaktionen zur nichtenzymatischen

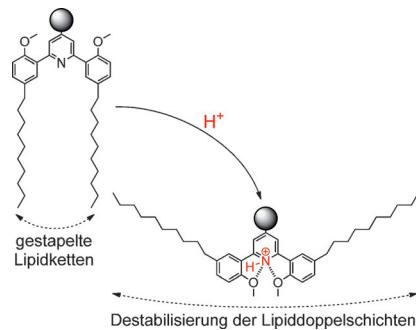
Herstellung von Proteoliposomen aus Mizellgelösten Proteinen. Dieser chemo-selektive Ansatz resultiert in einer schnellen und sauberen Rekonstitution und kommt ohne Dialyse zur Entfernung von überschüssigem Detergens aus.

Wirkstofftransport

W. Viricel, A. Mbarek,
J. Leblond* **12934 – 12938**

Switchable Lipids: Conformational Change for Fast pH-Triggered Cytoplasmic Delivery

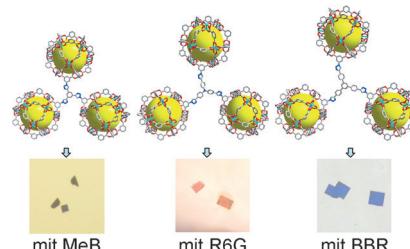
Kleines Proton, große Wirkung: Der Einbau von pH-empfindlichen schaltbaren Lipiden in mit Poly(ethylenglycol) beschichtete Liposomformulierungen ermöglichte die effiziente Abgabe von polaren Verbindungen aus Endosomen in das Zytosol. Die Liposomformulierungen mit den schaltbaren Lipiden waren bei pH 7.4 und bei Lagerung stabil, destabilisierten aber umgehend bei endosomalen pH-Werten (pH 5–5.5).



Titelbild

Metall-organische Gerüstverbindungen

P.-Z. Li, X.-J. Wang, S. Y. Tan, C. Y. Ang,
H. Chen, J. Liu, R. Zou,*
Y. Zhao* **12939 – 12943**



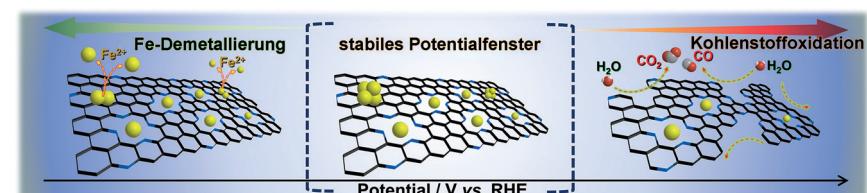
Clicked Isoreticular Metal–Organic Frameworks and Their High Performance in the Selective Capture and Separation of Large Organic Molecules

Moleküleinfang: Hoch poröse Metall-organische Gerüststrukturen mit einheitlicher Topologie wurden durch isoretikulären Fortsatz mittels Klick-Reaktionen aufgebaut. Die Poren sind auch für große Moleküle zugänglich, was die MOFs zu vielversprechenden Materialien für die größenabhängige Adsorption und Stofftrennung macht; dies wurde anhand der selektiven Adsorption von Farbstoffmolekülen demonstriert (siehe Bild; MeB = Methylenblau, R6G = Rhodamin 6G, BBR = Brillantblau R).

Elektrokatalyse

C. H. Choi,* C. Baldizzone, J.-P. Grote,
A. K. Schuppert, F. Jaouen,*
K. J. J. Mayrhofer* **12944 – 12948**

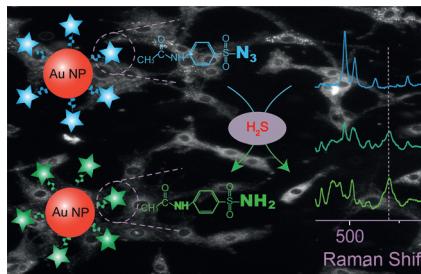
Stability of Fe-N-C Catalysts in Acidic Medium Studied by Operando Spectroscopy



Das stabile Potentialfenster von Fe-N-C-Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion wurde in einer mit moderner analytischer Online-Technik ausgestatteten Durchflusszelle untersucht. Eisen-Demetall-

ierung und Kohlenstoffoxidation (siehe Bild) werden bei niedrigen (< 0.7 V) und hohen (> 0.9 V) Potentialen beobachtet, die signifikante Leistungsabfälle in einer Brennstoffzelle einleiten können.

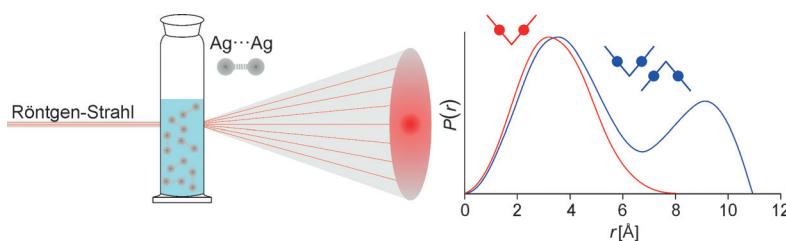
Schnell, selektiv und empfindlich wird endogenes H_2S in lebenden Zellen mithilfe von 4-Acetamidobenzolsulfonylazid-funktionalisierten Goldnanopartikeln (AuNPs/4-AA) als Nanosensor für die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) nachgewiesen. Dank der schnellen und spezifischen Reaktion zwischen H_2S und 4-AA und der Nachweis-empfindlichkeit von SERS erkennt der Nanosensor endogenes H_2S , das über verschiedene pathophysiologische Wege entsteht.



H₂S-Nanosensoren

D. W. Li,* L. L. Qu, K. Hu, Y. T. Long,*
H. Tian ————— 12949–12952

Monitoring of Endogenous Hydrogen Sulfide in Living Cells Using Surface-Enhanced Raman Scattering



Auf fremdem Terrain: Die Kleinwinkel-Röntgenbeugung (SAXS) von Strukturen in Lösung wird durch die ausgezeichnete Streuintensität metallophil wechselwirkender Schwermetallzentren ermöglicht.

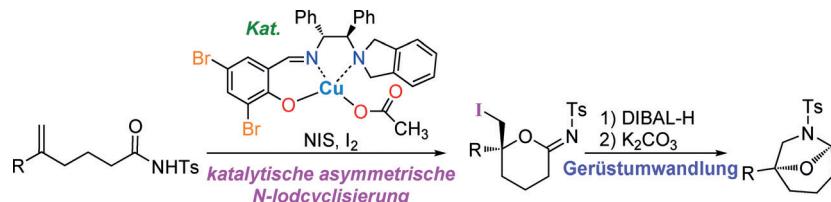
Für einen $[\text{Ag}_2(\text{bisNHC})_2]^{2+}$ -Komplex wird eine enge Beziehung zwischen den Anordnungen im Festkörper und in Lösung demonstriert.



Metall-Metall-Wechselwirkungen

A. Cebollada, A. Vellé, M. Iglesias,
L. B. Fullmer, S. Goberna-Ferrón,
M. Nyman,*
P. J. Sanz Miguel* ————— 12953–12957

Direct X-Ray Scattering Evidence for Metal–Metal Interactions in Solution at the Molecular Level



Eine asymmetrische Iodocyclisierung von *N*-Tosylalkenamiden mit einem Amino-iminophenoxykupfercarboxylat als Katalysator liefert *O*-cyclisierte Produkte mit hohen *ee*-Werten. Chirale 8-Oxa-6-azabicyclo[3.2.1]octane wurden aus dem

Iodocyclisierungsprodukt über einen sequenziellen Reduktions-Cyclisierungs-Prozess hergestellt. Die *N*-Tosylalkenamide werden durch eine H-Brücke mit einem Carboxylat anion am Cu-Zentrum aktiviert.

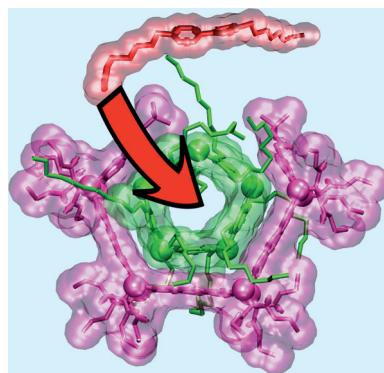
Asymmetrische Iodocyclisierung

T. Arai,* O. Watanabe, S. Yabe,
M. Yamanaka ————— 12958–12962

Catalytic Asymmetric Iodocyclization of *N*-Tosyl Alkenamides using Aminoiminophenoxy Copper Carboxylate: A Concise Synthesis of Chiral 8-Oxa-6-Azabicyclo[3.2.1]octanes



Wir werden zu Gästen in Gegenwart von präorganisierten, C-förmigen molekularen Streifen. Solche Strukturen sind durch chiralitätsunterstützte Synthese leicht zugänglich und beherbergen Pillararen-Makrocyclen in einem auf π - π -Wechselwirkungen und solvophoben Effekten beruhenden Bindungsmodus. Der Vorgang reguliert kooperativ die Affinität des Makrocyclus für elektronenarme Gastmoleküle.



Shape Control

X. Liu, Z. J. Weinert, M. Sharifi, C. Liao,
J. Li,* S. T. Schniebeli* ————— 12963–12967

Regulating Molecular Recognition with C-Shaped Strips Attained by Chirality-Assisted Synthesis



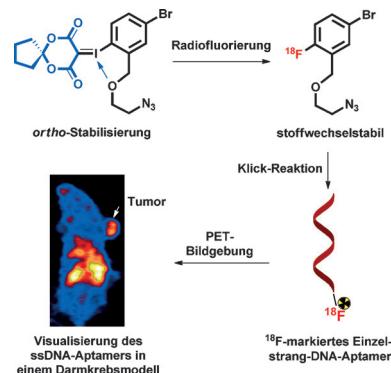
Innentitelbild

Kontrastmittel

L. Wang, O. Jacobson, D. Avdic,
B. H. Rotstein, I. D. Weiss, L. Collier,
X. Chen,* N. Vasdev,*
S. H. Liang* **12968–12972**

Ortho-Stabilized ^{18}F -Azido Click Agents and their Application in PET Imaging with Single-Stranded DNA Aptamers

Markierungsarbeiten: Eine direkte Radiofluorierung über Iodonium-Derivate mit *ortho*-Sauerstoffsubstituenten liefert hohe Ausbeuten. Ein ssDNA-Aptamer (sgc8), das Klick-chemisch mit dem resultierenden ^{18}F -Azidreagens markiert wurde, ermöglichte die erste nichtinvasive In-vivo-PET-Visualisierung der Protein-Tyrosinkinase 7 (PTK-7).

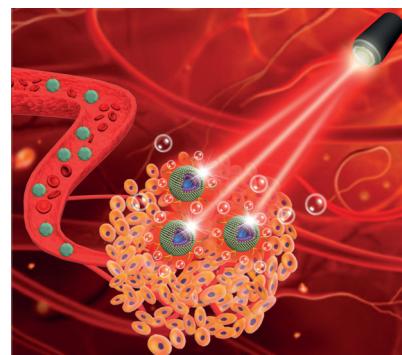


Nanopartikel gegen Krebs

J. Shao, M. Xuan, L. Dai, T. Si, J. Li,*
Q. He* **12973–12978**

Near-Infrared-Activated Nanocalorifiers in Microcapsules: Vapor Bubble Generation for In Vivo Enhanced Cancer Therapy

Bläschen gegen Tumore: Ein System für die photothermische Theranostik mit biokompatiblen Goldnanostab-Aggregatkapseln ist verformbar und verhält sich ähnlich wie rote Blutkörperchen. Durch einen kumulativen Erwärmungseffekt der Goldnanostäbchen resultieren Dampfblasen, die Tumorzellen lokal schädigen können. Dadurch wird eine viel effizientere photothermische Therapie möglich als mit einzelnen Goldstäben.

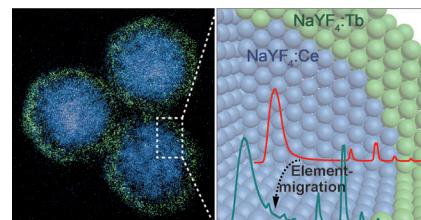


Kern-Schale-Nanostrukturen

B. Chen, D. Peng, X. Chen, X. Qiao, X. Fan,
F. Wang* **12979–12981**

Establishing the Structural Integrity of Core–Shell Nanoparticles against Elemental Migration using Luminescent Lanthanide Probes

Kleiner Grenzverkehr: Die Diffusion ionischer Dotanden in Kern-Schale-Nanostrukturen wurde mithilfe lumineszierender Lanthanoidsonden detektiert (Ce^{3+} und Tb^{3+}). Nasschemisch synthetisierte Kern-Schale-Nanopartikel behalten ihre hohe strukturelle Integrität, und nach Tempern wird die Migration von Elementen über die Kern-Schale-Grenzfläche beobachtet.

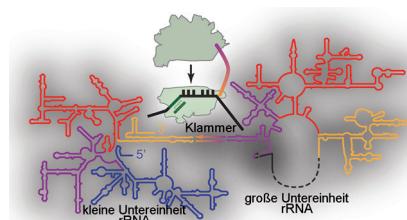


Orthogonale Translation

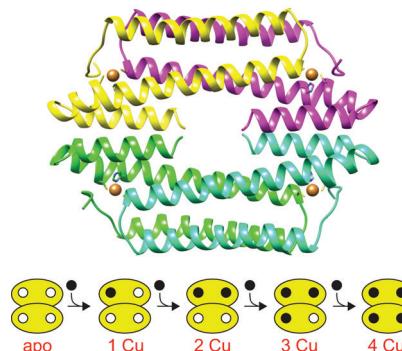
S. D. Fried, W. H. Schmied,
C. Uttamapinant,
J. W. Chin* **12982–12985**

Ribosome Subunit Stapling for Orthogonal Translation in *E. coli*

Für immer verbunden: Ein orthogonales Ribosom, in dem die große und kleine Untereinheit durch eine RNA-Klammer kovalent verbunden sind, wurde entwickelt und zu einer orthogonalen mRNA gelenkt. Dieses Ribosom erlaubt die orthogonale Proteinsynthese in Zellen und ermöglicht die Einführung ansonsten tödlicher Mutationen in die große Untereinheit. Orthogonale zelluläre Translation könnte somit die ribosomkatalysierte Synthese nichtnatürlicher Polymere ermöglichen.



Die stufenweisen Kooperativitäten der Cu-Bindung an den homotetrameren kupfersensitiven Operonrepressor (CsoR) wurden durch Massenspektrometrie aufgelöst, wobei das Ausmaß der Kooperativität auf Gasphaseneigenschaften bezogen wurde. Die Holo(Cu_4)-Struktur in der Gasphase bevorzugt einen kompakteren Zustand und ist deutlich stabiler gegen Fragmentierung als Apo- oder partiell Cu-ligierte Spezies.

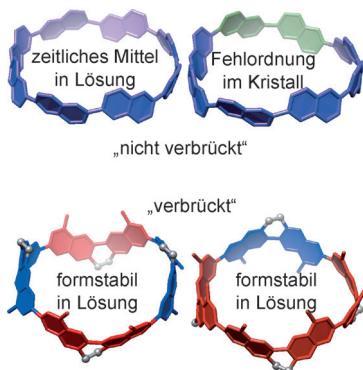


Strukturbiologie

A. D. Jacobs, F.-M. J. Chang, L. Morrison, J. M. Dilger, V. H. Wysocki, D. E. Clemmer, D. P. Giedroc* **12986–12990**



Resolution of Stepwise Cooperativities of Copper Binding by the Homotetrameric Copper-Sensitive Operon Repressor (CsoR): Impact on Structure and Stability



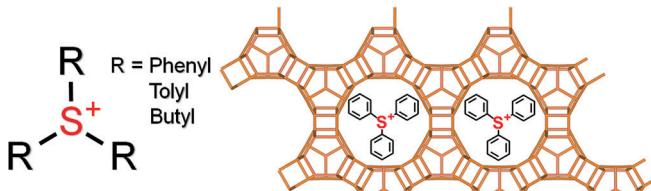
Stabil mit Brücke: Cyclonaphthylen-Nanogürtel wurden synthetisiert und in Lösung und im Festkörper charakterisiert. Die Naphthyl-Einheiten in [8]Cyclo-amphi-naphthylen wurden über die 2,6-Positionen verknüpft und können rotieren. Die Einführung von Methylenbrücken führt aber zur Versteifung und zu in Lösung formstabilen Molekülstrukturen.

Cycloarylene

Z. Sun, P. Sarkar, T. Suenaga, S. Sato, H. Isobe* **12991–12995**



Belt-Shaped Cyclonaphthylenes



Ein Zeolith mit MEL-Struktur und drei weitere Germanosilicat-Zeolithe wurden unter Verwendung von organischen Sulfonium-Verbindungen als strukturdireigende Reagentien synthetisiert. In Abhängigkeit von den Synthesebedingungen

hatten die Germanosilicate ISV-, ITT- oder eine neuartige Zeolith-Struktur. Das neue Germanosilicat hat nach der Kalzinierung zwei Arten von zugänglichen Mikroporen mit Durchmessern von 0.61 und 0.78 nm.

Strukturdireigende Reagentien

C. Jo, S. Lee, S. J. Cho, R. Ryoo* **12996–12999**



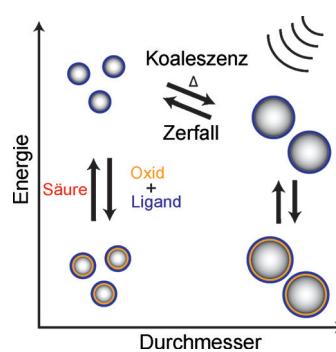
Synthesis of Silicate Zeolite Analogues Using Organic Sulfonium Compounds as Structure-Directing Agents



Innen-Rücktitelbild



Balanceakt: Eine Ultraschallmethode zur reversiblen Größenänderung von Gallium-Nanopartikeln (GaNPs) wurde entworfen. Durch Temperaturänderung und Säurezusatz wird das Gleichgewicht zwischen Partikelzerfall und -koaleszenz beeinflusst, indem die natürliche Oberflächenoxidschicht und der stabilisierende Effekt eines Tensids moduliert werden. Die Nanopartikel sind durch eine größtenabhängige plasmonische Absorption charakterisiert.



Nanopartikel

A. Yamaguchi,* Y. Mashima, T. Iyoda **13000–13004**

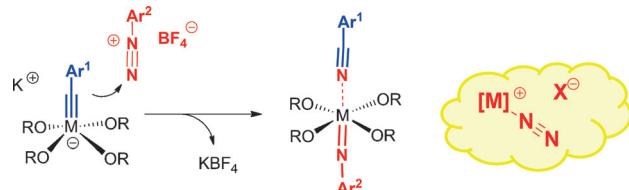


Reversible Size Control of Liquid-Metal Nanoparticles under Ultrasonication

Metathese

A. D. Lackner,
A. Fürstner* **13005–13009**

 The Triple-Bond Metathesis of Aryldiazonium Salts: A Prospect for Dinitrogen Cleavage



TreN-Nungsregeln: Die Abspaltung molekularen Stickstoffs aus Aryldiazonium-Salzen verläuft äußerst leicht, allerdings ist die metathetische Spaltung der N-N-Dreifachbindung beim Umsetzen mit Alkylidin-at-Komplexen von Molybdän

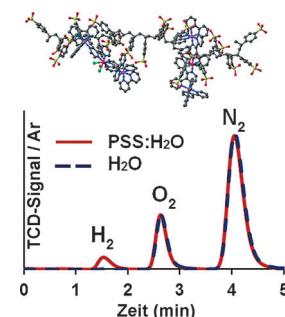
oder Wolfram noch schneller. Die Analogie zwischen $[Ar-N_2]^+$ und bekannten $[M-N_2]$ -Komplexen macht diesen Prozess zu einem möglichen Modell für die Distickstoffspaltung ohne jegliche Redoxschritte.

Photokatalyse

T. R. Canterbury, S. M. Arachchige,
R. B. Moore,*
K. J. Brewer **13010–13013**

 Increased Water Reduction Efficiency of Polyelectrolyte-Bound Trimetallic $[Ru,Rh,Ru]$ Photocatalysts in Air-Saturated Aqueous Solutions

Gemeinsam mehr erreichen: Ein unter aeroben Bedingungen arbeitendes Photokatalysesystem wurde entwickelt, dessen Photokatalyseeinheiten für die Wasserreduktion elektrostatisch an Poly(4-Styrolsulfonat) (PSS) gebunden sind. Die wasserlöslichen Komplex-PSS-Aggregate bildeten sich *in situ* nach Zugabe von PSS zu den Photokatalysatorlösungen. PSS-haltige wässrige Lösungen zeigen eine starke Wasserstoffentwicklung (siehe Bild).



 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.

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

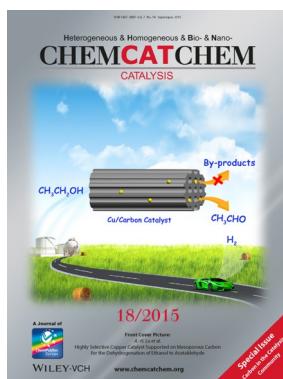
 Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

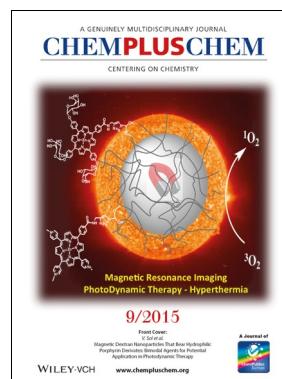
Weitere Informationen zu:



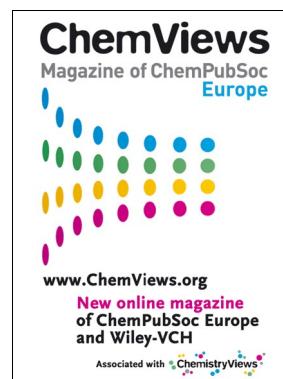
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



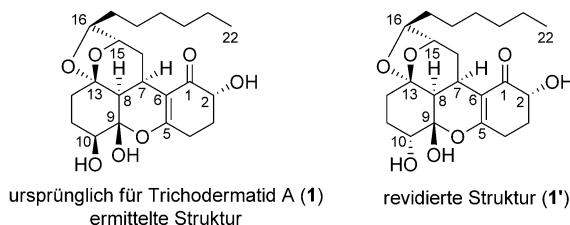
www.chempluschem.org



www.chemviews.org

**Angewandte
Berichtigung**

Eine Veröffentlichung der Gruppe um Trauner^[1] veranlasste die Autoren dieser Zuschrift, ihre NMR-Experimente für synthetisches Trichodermatid A erneut zu untersuchen. Dabei wurden NOESY-Korrelationen zwischen H10 und OH9 sowie zwischen H8 und OH10 beobachtet. Ferner spricht die Kopplungskonstante (6.8 Hz) für die Protonen an C7 und C8 für eine *cis*-Stellung. Als Ergebnis daraus sollte die Konfiguration von Trichodermatid A in Abbildung 1 zu **1'** revidiert werden. Die Zuordnung der Struktur **1'** wird zudem durch weitere Experimente gestützt.^[2] Als Folge dieser Korrektur muss die stereochemische Konfiguration an C10 für die Verbindungen **17** und **22** in Schema 3 sowie **23**, **24**, **25** und **26** in Schema 4 analog revidiert werden.



Stereocontrolled Synthesis of
Trichodermatide A

H. Shigehisa, Y. Suwa, N. Furiya,
Y. Nakaya, M. Fukushima, Y. Ichihashi,
K. Hiroya* — 3734–3737

Angew. Chem. 2013, 125

DOI: 10.1002/ange.201210099

Der Satz „The diastereomer of **17** (C10- α -OH) was not detected because the α face the C8–C9 olefin is probably shielded by the axially oriented C13- α -O ether bond“ muss ersetzt werden durch „The diastereomer of **17** (C10- β -OH) was not detected probably because of the stereoelectronically required axial α -allylic C–H bond“, und der Satz „The stereochemistry of the C9 hydroxy group is fixed at the β position by intramolecular hydrogen bonding with C10- β -OH because of its hemiketal character“ muss ersetzt werden durch „... by plausible intramolecular hydrogen bonding with the C13- β -O ether ...“. An der berichteten Totalsynthese von Trichodermatid A ändert sich ansonsten nichts.

[1] E. Myers, E. Herrero-Gomez, I. Albrecht, J. Lachs, P. Mayer, M. Hanni, C. Ochsenfeld, D. Trauner, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 9812.

[2] Unveröffentlichte Ergebnisse, Manuskript in Vorbereitung.

**Angewandte
Berichtigung**

In Tabelle 3 dieser Zuschrift auf S. 11115 wurden in der dritten Spalte die Elektrophile E vertauscht: Das Elektrophil für Nr. 1 und 2 muss **7g** (Allylchlorid) sein, und das Elektrophil für Nr. 3 und 4 muss **7d** (Ethylenoxid) sein.

Stereoselektive, konfigurations-
erhaltende Domino-Transmetallierung
sekundärer Alkylolithiumverbindungen zu
funktionalisierten, sekundären
Alkylkupferreagentien

K. Moriya, M. Simon, R. Mose, K. Karaghiostoff, P. Knochel* — 11113–11117

Angew. Chem. 2015, 127

DOI: 10.1002/ange.201505740

Angewandte Berichtigung

Nitril-Nitril-C-C-Kupplungen an Gruppe-4-Metallocenen zu 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dienen und deren Reaktionen

L. Becker, P. Arndt, H. Jiao, A. Spannenberg, U. Rosenthal* **11607–11611**

Angew. Chem. 2013, 125

DOI: 10.1002/ange.201303748

In dem Abschnitt dieser Zuschrift, der sich mit den DFT-Rechnungen beschäftigt (beginnend auf S. 11609, links unten), sind die berechneten freien Bildungsenergien für $[\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{M}(\text{NCPh})_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) (ausgehend von **1-Ti** und **1-Zr**) und damit auch die für **2a-M** (ausgehend von **1-M**) falsch. Der korrigierte Abschnitt lautet wie folgt:

„Die Substitution des Alkins in **1-Ti** und **1-Zr** durch zwei PhCN-Moleküle unter Bildung von $[\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Ti}(\text{NCPh})_2]$ und $[\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Zr}(\text{NCPh})_2]$ (Schema 4) ist stark exergonisch mit Reaktionsenergien von 26.1 bzw. 23.4 kcal mol⁻¹, womit deren thermodynamische Wahrscheinlichkeit gegeben ist. Für die Kupplung der beiden Nitrile in $[\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{M}(\text{NCPh})_2]$ wurden die Übergangszustände $[\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{M}(\text{NCPh})_2]\text{-TS}$ ermittelt, wobei die Energiebarrieren bei 10.3 kcal mol⁻¹ für $\text{M} = \text{Ti}$ und 9.6 kcal mol⁻¹ für $\text{M} = \text{Zr}$ liegen. Die Bildung von **2a-Ti** ist mit -1.6 kcal mol⁻¹ und die von **2a-Zr** mit -3.6 kcal mol⁻¹ exergonisch. Diese sehr niedrigen Werte belegen die thermodynamische Wahrscheinlichkeit der Rückreaktion von **2a-M** zu $[\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{M}(\text{NCPh})_2]$ (die Energiebarriere der Rückreaktion liegt bei 11.9 bzw. 13.2 kcal mol⁻¹ für **2a-Ti** bzw. **2a-Zr**) sowie die mögliche Existenz eines Gleichgewichts zwischen **2a-M** und $[\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{M}(\text{NCPh})_2]$. Die freie Reaktionsenergie für die gesamte Reaktion von **1-Ti** zu **2a-Ti** beträgt -27.7 kcal mol⁻¹ und für die Reaktion von **1-Zr** zu **2a-Zr** -27.0 kcal mol⁻¹.“

Diese Änderungen der Werte beeinflussen die generellen Aussagen nicht.

Angewandte Addendum

The Retro-Hydroformylation Reaction

S. Kusumoto, T. Tatsuki,
K. Nozaki* **8578–8581**

Angew. Chem. 2015, 127

DOI: 10.1002/ange.201503620

Nach der Veröffentlichung dieser Zuschrift wurden die Autoren durch Dr. Boy Cornils (Hofheim) auf fehlende Literaturzitate zu Retro-Hydroformylierungen hingewiesen. Ende der 1960er Jahre berichteten Orlicek^[1] sowie Forscher der Ruhrchemie AG^[2] über das Cracken von Isobutyraldehyd in Propylen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese Arbeit wurde 1972 auch in der akademischen Literatur veröffentlicht.^[3] In diesem Beitrag berichten die beiden Autoren über das Cracken von Isobutyraldehyd, einem Nebenprodukt des Oxo-Prozesses, zur Rückgewinnung von Propylen und Synthesegas mit Rhodium auf Aluminiumoxid als Katalysator.

Die Gruppe von Dr. Cornils konnte 1972 die Daten in monatelangen Probeläufen in einer Pilotanlage bestätigen, das Ergebnis sei aber nicht wirtschaftlich genug für eine Anwendung im industriellen Maßstab gewesen.

Ferner erhielten Tsuji et al. im Jahr 1968 Nonen als Hauptprodukt, als sie versuchten, Decanal mit einem Palladium-Heterogenkatalysator zu decarbonylieren.^[4]

[1] A. Orlicek, Österreichisches Patent 277.949 (1968).

[2] J. Falbe, H. D. Hahn, H. Tummes, DE 1.668.647, 1.767.281, 1.809.727 und 1.917.244 (1968–1970).

[3] J. Falbe, H. D. Hahn, *Chemiker-Zeitung* **1972**, 96, 164.

[4] J. Tsuji, K. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 94.