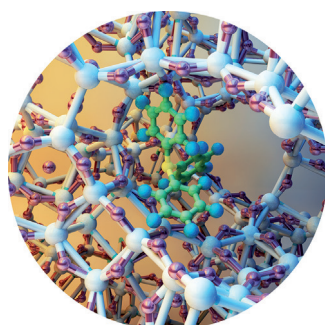
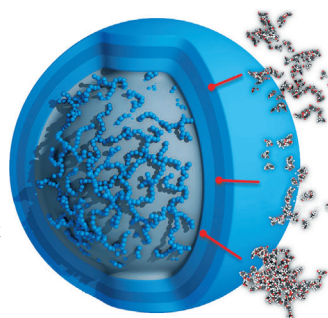


... schützen ihre Ladung während des Transports und setzen sie dann schnell und selektiv am Bestimmungsort frei. In ihrer Zuschrift auf S. 12934 ff. stellen J. Leblond et al. schaltbare Liposome vor, welche die Ansäuerung infolge der Endozytose nutzen. Die Liposome sind unter physiologischen Bedingungen 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-Dendrimer in ihrer Zuschrift auf S. 12764 ff.

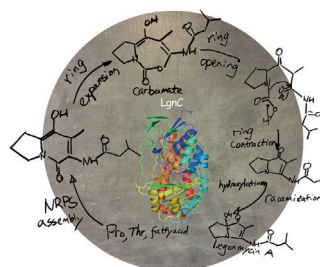


#### Strukturdirigierende Reagentien

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

#### 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 Legonmycinen, ist.



#### So erreichen Sie uns:

##### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

##### Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: [chem-reprints@wiley-vch.de](mailto:chem-reprints@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-327

##### Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: [rights-and-licences@wiley-vch.de](mailto:rights-and-licences@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

##### Online Open:

Margitta Schmitt

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

##### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://www.wileycustomerhelp.com)

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

##### Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: [mschulz@wiley-vch.de](mailto:mschulz@wiley-vch.de)

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

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

##### Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

##### Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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

GDCh

GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

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

Erhältlich im  
App Store

Stöbern und lesen Sie in der *Angewandten* mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad 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 Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

12722 – 12725

## Autoren-Profil



„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

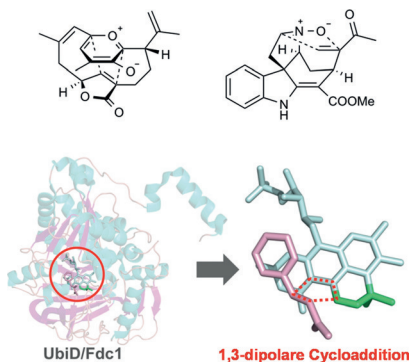
## Highlights

### 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.

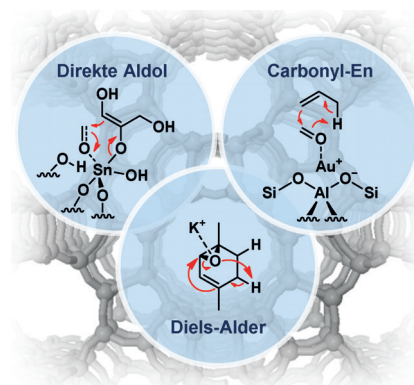
## Kurzaufsätze

### Zeolithe

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

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

**Metalloenzymartige 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.



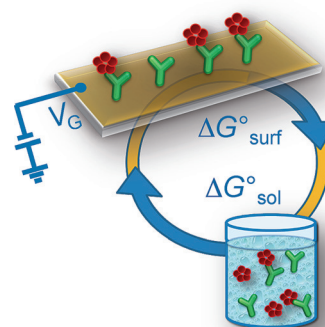
## Aufsätze

### 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 Protein-erkennungselementen können zur Untersuchung kleinster Veränderungen in Bioschichten genutzt werden. Entscheidend ist der Vergleich des in Lösung und an der Elektrode stattfindenden biochemischen Prozesses.





## Zuschriften

### Pseudo-Dendrimere

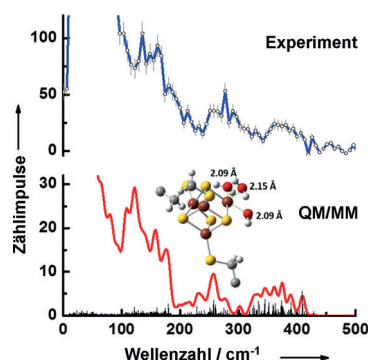
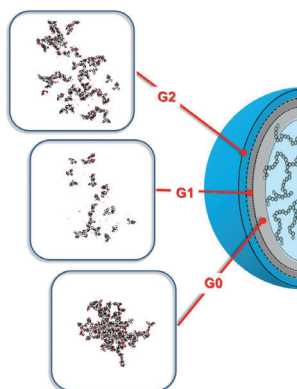
A. Lederer,\* W. Burchard, T. Hartmann,  
J. S. Haataja, N. Houbenov, A. Janke,  
P. Friedel, R. Schweins,  
P. Lindner — 12764–12770

Dendronisierte hochverzweigte  
Makromoleküle: weiche Materie mit einer  
neuartigen Segmentverteilung



Frontispiz

**Generationszuwachs:** Die Modifizierung eines hochverzweigten Polyesterkerne 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.

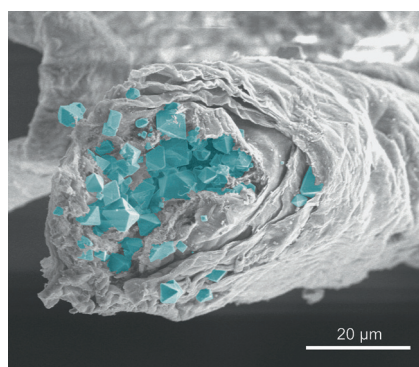


**Exponiertes Eisen:** Ein Vergleich der experimentellen NIS-Daten der substratfreien Form von LytB mit den mittels QM/MM-Rechnungen simulierten NIS-Daten des substratfreien Clusters mit verschiedenen Liganden identifiziert die bisher unbekannten Liganden am [4Fe-4S]-Zentrum als drei Wassermoleküle (Struktur: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

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



**Schwamm drüber:** Auf hohlen Fasern eines Chitin-Biopolymers aus einem marinen Schwamm wurden Kristalle eines Metall-organischen Gerüsts (MOF) abgeschieden. Die Bildung des MOF HKUST-1 ( $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$ ) findet wegen der Proteinfunktionalitäten vor allem im Hohlfaserinneren statt. Dies führt zu einem hierarchischen Porensystem mit einer Oberfläche von bis zu  $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Das Kompositmaterial ist hoch affin für toxische Industriegase wie  $\text{NH}_3$ .

### Kompositmaterialien

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

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



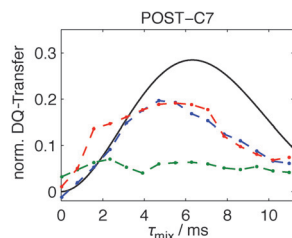


## Festkörper-NMR-Spektroskopie

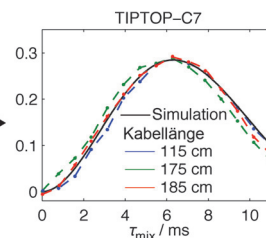
J. J. Wittmann, K. Takeda, B. H. Meier,\*  
M. Ernst\* 12781–12785



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



Transienten-  
kompensation



**Abweichungen des Radiofrequenzfelds** („Puls transienten“) 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.

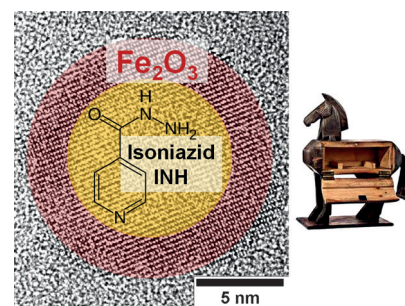
## Tuberkulose

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanocontainer mit antibakterieller Wirkung auf Tuberkulose-Mykobakterien

**Wie ein Trojanisches Pferd:** Isoniazid-gefüllte Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanocontainer werden aktiv in Tuberkulose-infizierte Makrophagen aufgenommen und zeigen hohe Aktivität. Die Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Container ermöglichen eine deutlich höhere Wirkstoffbeladung als andere Nanocontainer-Konzepte und zeichnen sich durch Bioverträglichkeit und Bioabbaubarkeit aus.

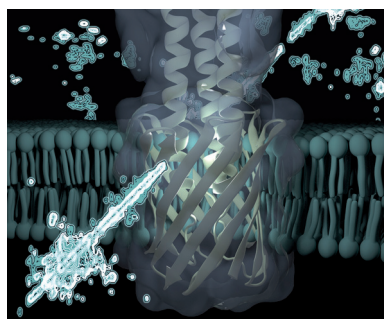


## Membranproteine

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 YdaA in der bakteriellen Außenmembran



**In nativer Umgebung:** Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde genutzt, um die Struktur und Dynamik der Membrananker-Domäne von YdaA direkt in der Außenmembran von *E. coli* zu untersuchen, in der das Protein exprimiert wurde. YdaA ist ein Adhäsins 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



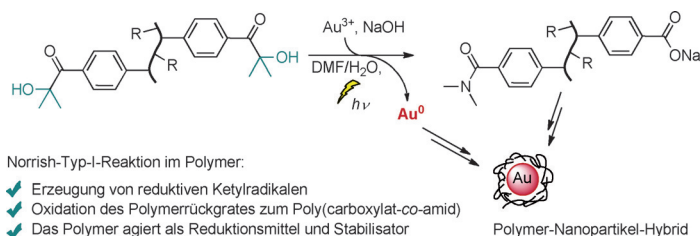
Iridium-katalysierte *ortho*-Arylierung von Benzoesäuren mit Aryldiazoniumsalzen



50 Beispiele; 43–92% Ausbeute

**Dirigieren statt Decarboxylieren:** Benzoesäuren reagieren in Gegenwart katalytischer Mengen an [IrCp\*Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit Aryldiazoniumsalzen zu den entsprechenden

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



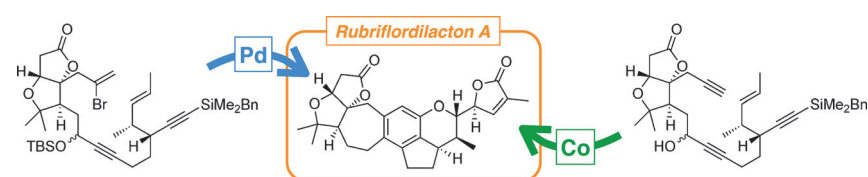
**Sehr schnelle Au-Nanopartikel-Synthese:** Die Bestrahlung eines photoaktiven Polymers, HAuCl<sub>4</sub> und NaOH in DMF/H<sub>2</sub>O für wenige Minuten liefert stabile, sphärische und polymerbeschichtete Au-Nanoparti-

kel 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. Mardyukov, C. Doerenkamp, H. Eckert, U. Malkus, H. Nüsse, J. Klingauf, A. Studer\* — 12803 – 12808

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



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

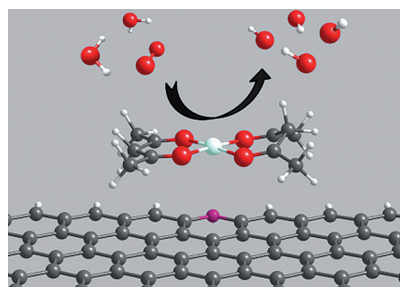
schritt wird durch die Kupplung einer gemeinsamen Diinkomponente mit einem entsprechenden AB-Ring-Aldehyd aufgebaut. Diese Strategie ebnet den Weg für die Synthese anderer Mitglieder dieser Naturstofffamilie.

## Naturstoffsynthese

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

Totalsynthese von (+)-Rubriflordinolacton 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 Co-O<sub>4</sub>-N-Koordinationsumgebung vorliegen.



## Cobalt-Katalysatoren

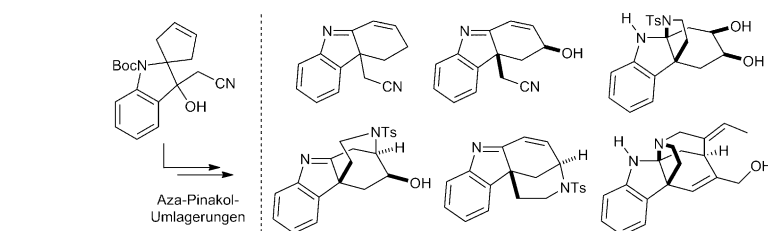
J. Han, Y. J. Sa, Y. Shim, M. Choi, N. Park, S. H. Joo,\* S. Park\* — 12813 – 12817

Coordination Chemistry of [Co(acac)<sub>2</sub>] with N-Doped Graphene: Implications for Oxygen Reduction Reaction Reactivity of Organometallic Co-O<sub>4</sub>-N Species

## Synthesemethoden

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

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



**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

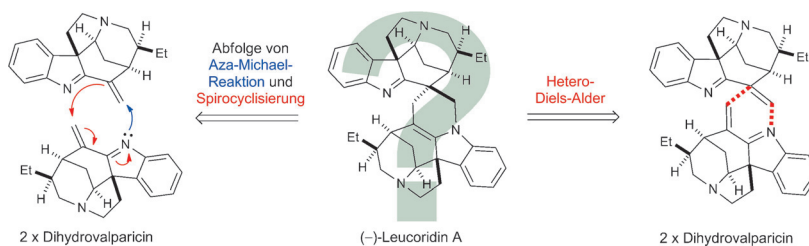
nutzt beispiellose Aza-Pinacol-Umlagerungen, die direkt zu den Kernstrukturen verschiedener Klassen von Indol-Alkaloiden führen.

## Naturstoffsynthese

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



Biomimetic Total Syntheses of  
(–)-Leucoridines A and C through the  
Dimerization of (–)-Dihydrovalparicine



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

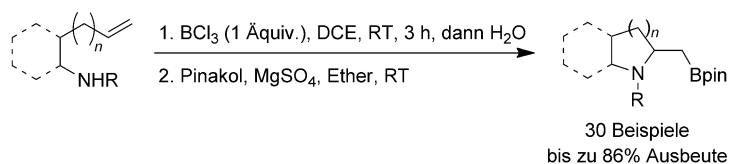
Mechanismus dieses biomimetischen Prozesses: Eine Sequenz aus Aza-Michael-Reaktion und Spirocyclisierung ist gegenüber der alternativen Hetero-Diels-Alder-Cycloaddition bevorzugt.

## Synthesemethoden

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



Intramolecular Aminoboration of  
Unfunctionalized Olefins



**Katalysatorfrei:** BCl<sub>3</sub> (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).

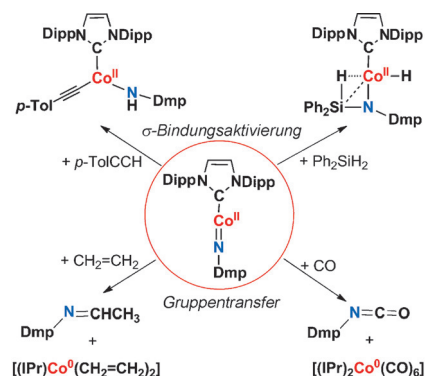
## Mehrfachbindungen

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



A Two-Coordinate Cobalt(II) Imido Complex with NHC Ligation: Synthesis, Structure, and Reactivity

**Es gehören zwei dazu:** Der zweifach koordinierte Cobalt-Komplex mit einer Metall-Element-Mehrfachbindung [(IPr)Co(NDmp)] (IPr = 1,3-Bis(2',6'-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden; Dmp = 2,6-Dimesitylphenyl) wurde hergestellt und strukturell charakterisiert. Der niederkoordinierte Co<sup>II</sup>-Komplex geht Gruppentransferreaktionen mit CO und Ethen ein und aktiviert E-H-Bindungen (E = C, Si) unter Bildung von Co<sup>II</sup>-Alkynyl- und Co<sup>II</sup>-Hydrid-Komplexen. Dmp = 2,6-Diisopropylphenyl.

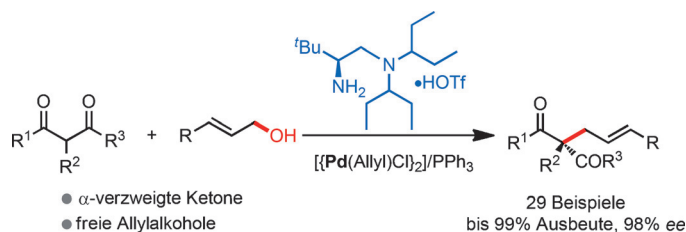


## Duale Katalyse

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



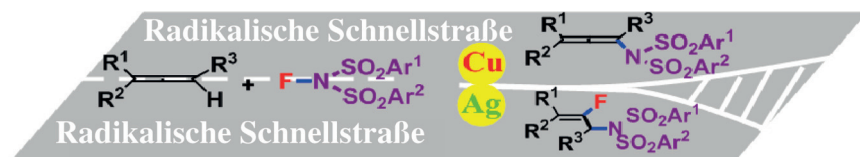
Chiral Primary Amine/Palladium Dual Catalysis for Asymmetric Allylic Alkylation of  $\beta$ -Ketocarbonyl Compounds with Allylic Alcohols



**Ein duales Katalysatorsystem** aus einem chiralen primären/tertiären Diamin und einem Palladiumkomplex wurde für die effiziente asymmetrische allyliche Alkylierung (AAA) von  $\beta$ -Ketocarbonyl-

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





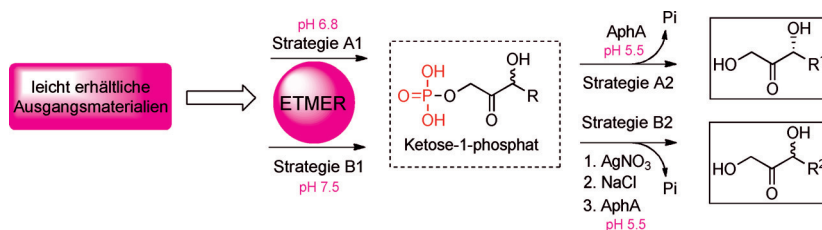
**Radikalische Schnellstraße:** Mit einem *N*-Fluorarylsulfonimid als Stickstoffquelle wurde eine einfache, milde und regio-selektive Kupfer-katalysierte oxidative radikalische Aminierung von Allenen

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

### 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



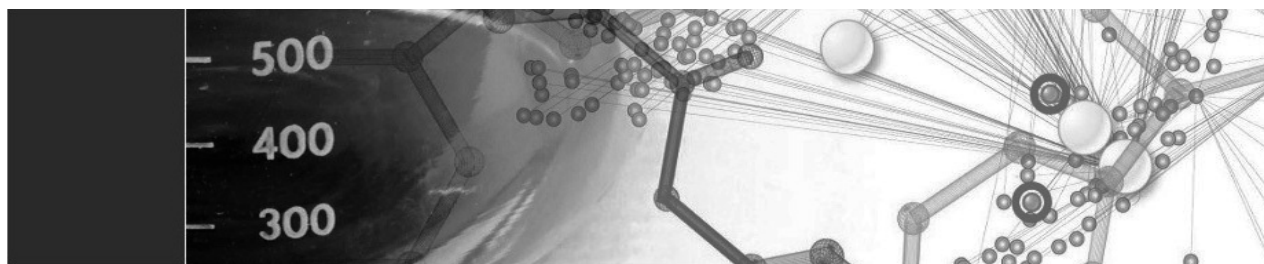
**Süße Vielfalt:** Ein bequemes, effizientes und kostengünstiges Syntheseverfahren für Ketosen nutzt eine Ein-Topf-Multi-Enzym-Reaktion (ETMER). Seltene Keto-

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

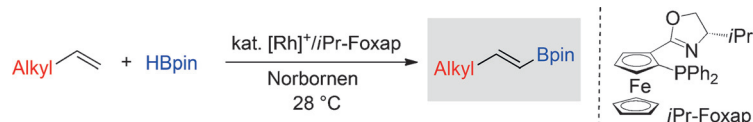
CNRS / University of  
Strasbourg  
Illkirch, France



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



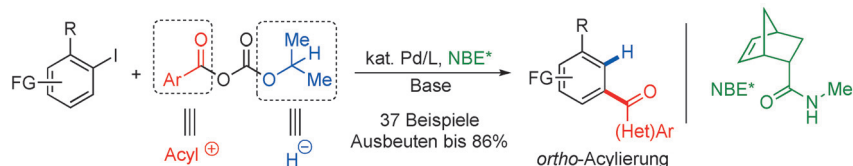
Rhodium-Catalyzed Dehydrogenative  
Borylation of Aliphatic Terminal Alkenes  
with Pinacolborane

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

lierung. Aufbauend auf dieser Reaktion wurden Eintopfsynthesen von Aldehyden und Homoallylalkoholen entwickelt. cod = 1,5-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 Acylierung-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



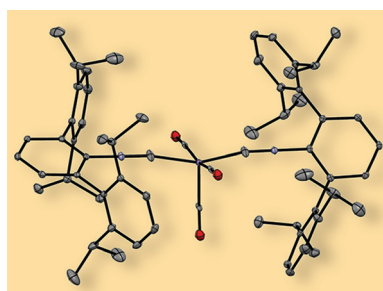
Palladium-Catalyzed Catellani *ortho*-  
Acylation Reaction: An Efficient and  
Regiospecific Synthesis of Diaryl Ketones

**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  $\text{H}_2\text{O}$  eine wichtige Rolle zukommt und dass Säureanhydride die aktiven Acylierungsreagentien sind. TFP = Tri(2-furyl)phosphan.

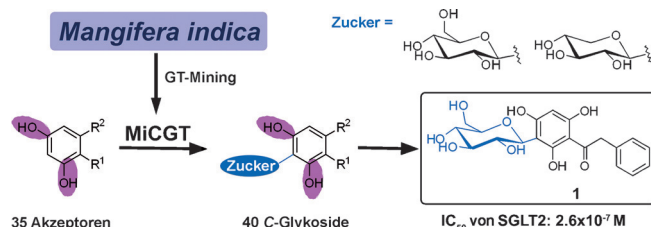
## Metalloradikale

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  $\text{Mn}^0$ -Monoradikal  $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp2}})_2]$  ( $\text{Ar}^{\text{Dipp2}} = 2,6\text{-}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ; 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.



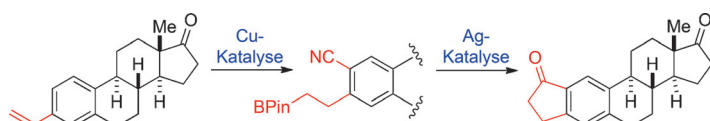
**C-Glykodiversifizierung:** MiCGT, die erste Benzophenon-C-Glykosyltransferase (CGT) aus *Mangifera indica*, weist robuste regio- und stereospezifische C-Glykosylierungsaktivität für 35 strukturell diverse

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*



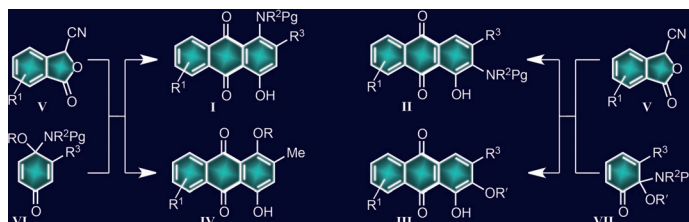
**Ein Cu- und Ag-Sequenz:** Die Difunktionalisierung von Styrolen gelingt durch einen Kupfer-katalysierten Prozess, der die Hydroborierung des Alkens und die regioselektive *ortho*-Cyanierung des Arens

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 Amino-semichinon-aminen (VI, VII) unter basischen Bedingungen und liefern damit auf selek-

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

## Anthrachinone

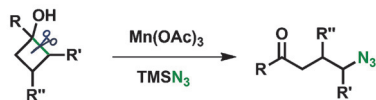
K. C. Nicolaou,\* M. Lu, P. Chen, A. A. Shah — 12878–12882

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



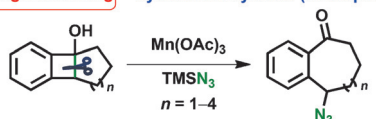
## Ringöffnung

Lineare Alkylazide (28 Beispiele)



## Ringerweiterung

Cyclische Alkylazide (8 Beispiele)



**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

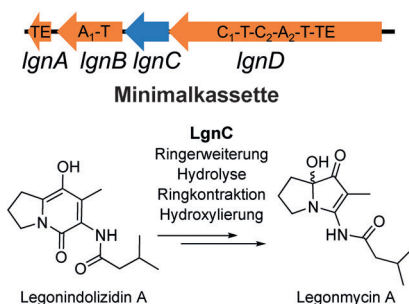
S. Huang, J. Tabudravu, S. S. Elsayed,  
J. Travert, D. Peace, M. H. Tong,  
K. Kyeremeh, S. M. Kelly, L. Trembleau,  
R. Ebel, M. Jaspars, Y. Yu,\*  
H. Deng\* ————— 12888 – 12892



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



## Rücktitelbild



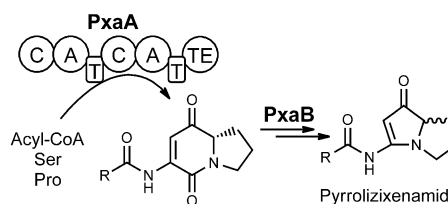
**Enzym-Solo:** Die Legonmycine, neue bakterielle Pyrrolizidin-Alkaloide, werden von einer nicht-ribosomalen Peptidsynthetase produziert. Das multifunktionelle, FAD-enthaltende Enzym LgnC katalysiert die Umsetzung der Indolizidin-Intermediate zu Pyrrolizidinen durch Carbamatbildung gefolgt von Hydrolyse,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

## 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-

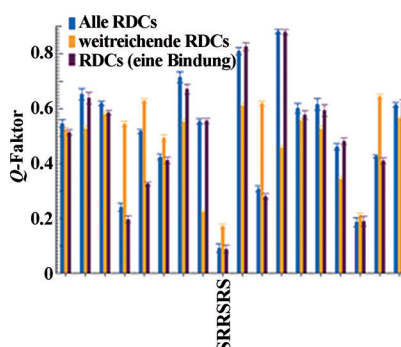
klärt. Zudem wird gezeigt, dass die bimodulare nicht-ribosomale Peptidsynthetase PxaA und die einzigartige Monooxygenase PxaB an der Biosynthese dieser Verbindungen entscheidend beteiligt sind.

## 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



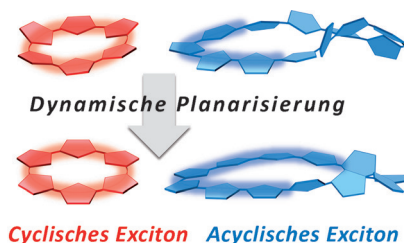
**Lohnende Distanzbeziehung:** Weitreichende dipolare Restkopplungen (RDCs) zwischen Protonen und entfernten Kohlenstoffatomen ergänzen Ein-Bindungs-RDCs bei der Gewinnung NMR-spektroskopischer Informationen über dreidimensionale Molekülstrukturen in Lösung. Auf Grundlage des Qualitätsfaktors (*Q*) konnte 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

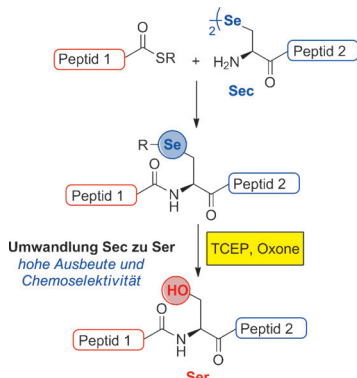


Excited-State Dynamic Planarization of  
Cyclic Oligothiophenes in the Vicinity of  
a Ring-to-Linear Excitonic Behavioral  
Turning Point



**Kreisverkehr:** Dynamische Planarisierungsprozesse im angeregten Zustand von  $\pi$ -konjugierten cyclischen Oligothiophenen wurden mit zeitauflösender 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.

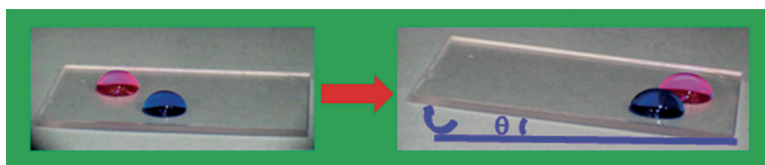
**Eine einfache Methode** zur schnellen und chemoselektiven Umwandlung von Selenocystein (Sec) in Serin (Ser) in wässrigen Medien wird beschrieben. Diese mechanistisch neuartige Transformation am Selen erleichtert die Herstellung von komplexen Peptiden und Proteinen, wie am Beispiel der Synthese von 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.

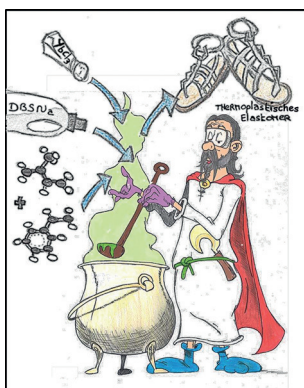
## Beschichtungen

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

Fluorine-Free Anti-Smudge Polyurethane  
Coatings



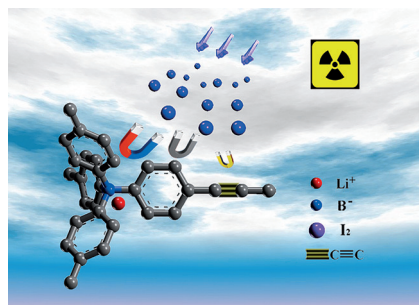
**Aus dem Topf gezaubert:** Mischt man wohlbekannte hochverzweigte anionische Tenside mit Salzen der seltenen Erden, erhält man Lewis-Säure/Tensid-Komplexe. Die Komplexe zeigen eine beachtliche Aktivität in (Co)Polymerisationen von z. B. Styrol und Isopren zu langen, linearen Ketten.



## 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



**„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 Iodadsorption unter allen porösen Materialien (Zeolithe, MOFs und POFs).

## 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

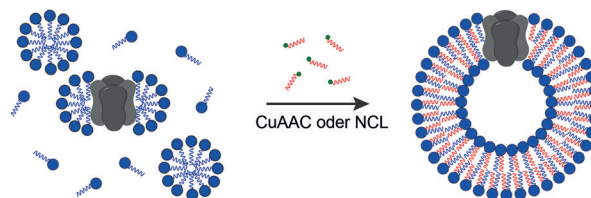


## Membranproteine

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 Kuppelungsreaktionen zur nichtenzymatischen

Herstellung von Proteoliposomen aus mizellgelösten Proteinen. Dieser chemoselektive Ansatz resultiert in einer schnellen und sauberen Rekonstitution und kommt ohne Dialyse zur Entfernung von überschüssigem Detergens aus.

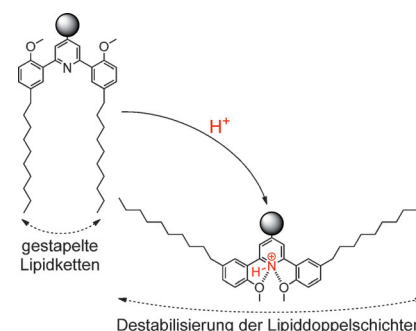
## Wirkstofftransport

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 Zytoplasma. 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).



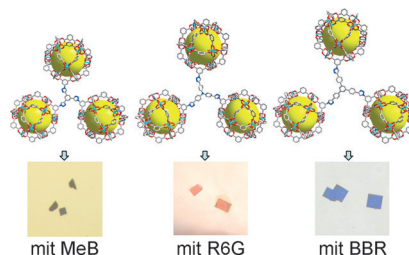
## Titelbild

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



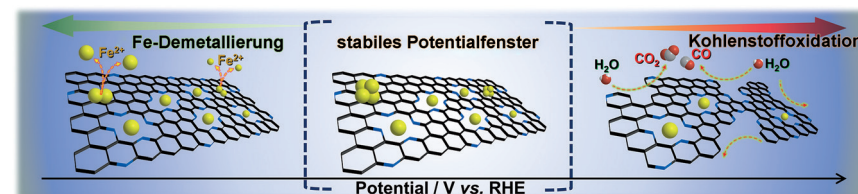
**Moleküleinfang:** Hoch poröse Metall-organische Gerüststrukturen mit einheitlicher Topologie wurden durch isoretikulären Fortsatz mittels Klick-Reaktionen aufgebaut. Die Poren sind auch für große Moleküle zugänglich, was die MOFs zu vielversprechenden Materialien für die größenabhängige Adsorption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

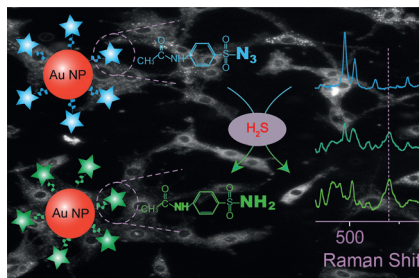


**Das stabile Potentialfenster** von Fe-N-C-Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion wurde in einer mit moderner analytischer Online-Technik ausgestatteten Durchflusszelle untersucht. Eisen-Demetallierung und Kohlenstoffoxidation (siehe Bild) werden bei niedrigen (< 0,7 V) und hohen (> 0,9 V) Potentialen beobachtet, die signifikante Leistungsabfälle in einer Brennstoffzelle einleiten können.

lierung 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.



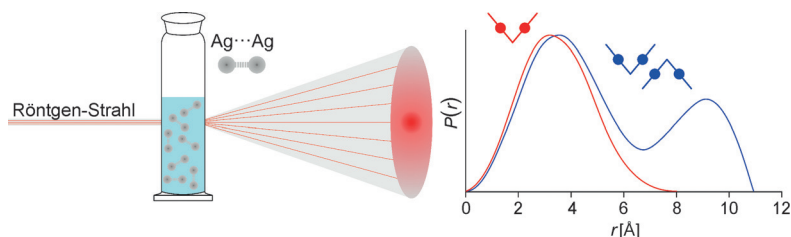
**Schnell, selektiv und empfindlich** wird endogenes  $\text{H}_2\text{S}$  in lebenden Zellen mithilfe von 4-Acetamidobenzolsulfonylazid-funktionalisierten Goldnanopartikeln (AuNPs/4-AA) als Nanosensor für die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) nachgewiesen. Dank der schnellen und spezifischen Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{S}$  und 4-AA und der Nachweisempfindlichkeit von SERS erkennt der Nanosensor endogenes  $\text{H}_2\text{S}$ , das über verschiedene pathophysiologische Wege entsteht.



## $\text{H}_2\text{S}$ -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



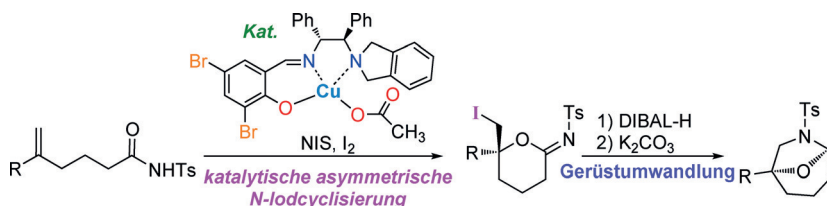
**Auf fremdem Terrain:** Die Kleinwinkel-Röntgenbeugung (SAXS) von Strukturen in Lösung wird durch die ausgezeichnete Streuintensität metallophil wechselwirkender Schwermetallzentren ermöglicht.

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 Aminoiminophenoxykupfercarboxylat 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 Carboxylatanion am Cu-Zentrum aktiviert.

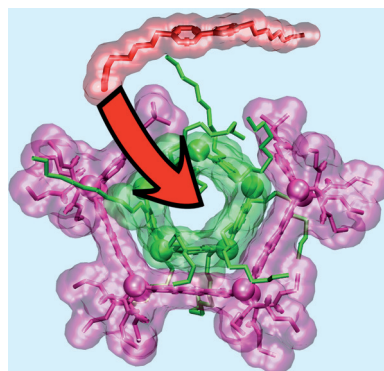
## Asymmetrische Iodocyclisierung

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



**Wirte 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  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und solvophoben Effekten beruhenden Bindungsmodus. Der Vorgang reguliert kooperativ die Affinität des Makrocyclen für elektronenarme Gastmoleküle.



## Shape Control

X. Liu, Z. J. Weinert, M. Sharafi, C. Liao,  
J. Li,\* S. T. Schneebeli\* — 12963 – 12967

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



Innentitelbild



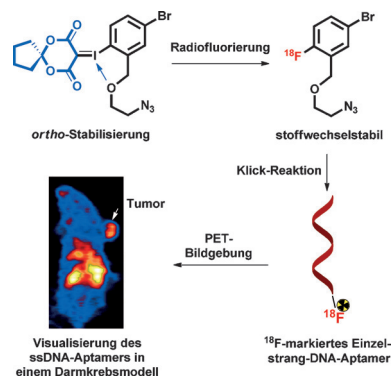
## Kontrastmittel

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  $^{18}\text{F}$ -Azido Click Agents and their Application in PET Imaging with Single-Stranded DNA Aptamers**

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



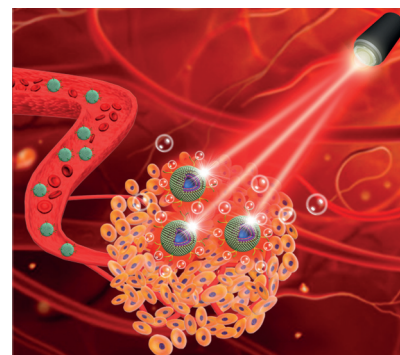
## Nanopartikel gegen Krebs

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 Thera nostik mit biokompatiblen Goldnanostab-Aggregat-kapseln 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.



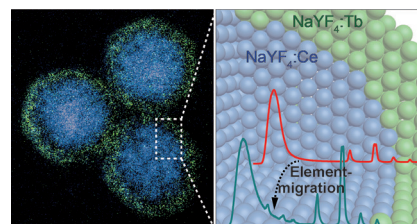
## Kern-Schale-Nanostrukturen

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 ( $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Tb}^{3+}$ ). Nasschemisch synthetisierte Kern-Schale-Nanopartikel behalten ihre hohe strukturelle Integrität, und nach Tempern wird die Migration von Elementen über die Kern-Schale-Grenzfläche beobachtet.



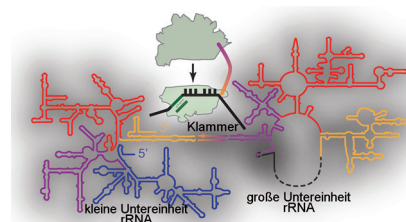
## Orthogonale Translation

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

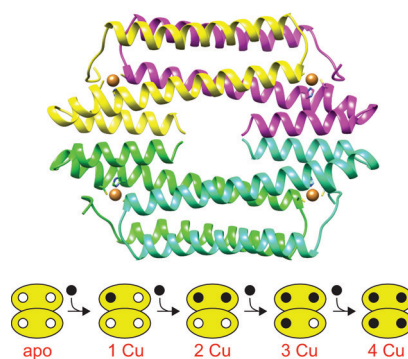


**Ribosome Subunit Stapling for Orthogonal Translation in *E. coli***

**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.



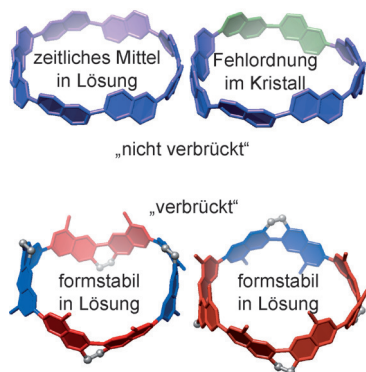
**Die stufenweisen Kooperativitäten** der Cu-Bindung an den homotetrameren kupfer-sensitiven Operonrepressor (CsoR) wurden durch Massenspektrometrie aufgelöst, wobei das Ausmaß der Kooperativität auf Gasphaseneigenschaften bezogen wurde. Die Holo(Cu<sub>4</sub>)-Struktur in der Gasphase bevorzugt einen 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

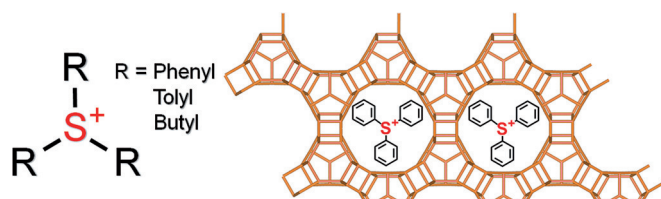


**Stabil mit Brücke:** Cyclonaphthylen-Nanogürtel wurden synthetisiert und in Lösung und im Festkörper charakterisiert. Die Naphthylen-Einheiten in [8]Cyclo-*amphi*-naphthylen wurden über die 2,6-Positionen verknüpft und können rotieren. Die Einführung von Methylenbrücken führt aber zur Versteifung und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

### Strukturdirektierende Reagentien

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

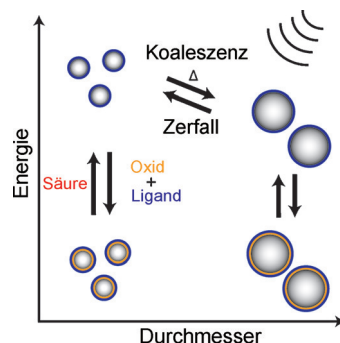
Synthesis of Silicate Zeolite Analogues Using Organic Sulfonium Compounds as Structure-Directing Agents



Innen-Rücktitelbild



**Balanceakt:** Eine Ultraschallmethode zur reversiblen Größenänderung von Gallium-Nanopartikeln (GaNPs) wurde entwickelt. 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 größenabhängige plasmonische Absorption charakterisiert.



### Nanopartikel

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

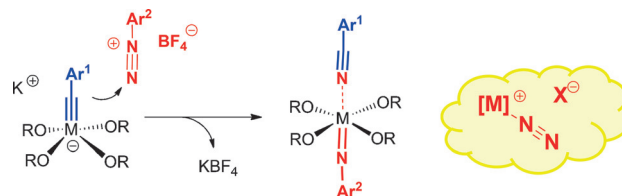
Reversible Size Control of Liquid-Metal Nanoparticles under Ultrasonication





## 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 Alkyldien-at-Komplexen von Molybdän

oder Wolfram noch schneller. Die Analogie zwischen  $[\text{Ar-N}_2]^+$  und bekannten  $[\text{M-N}_2]$ -Komplexen macht diesen Prozess zu einem möglichen Modell für die Distickstoffspaltung ohne jegliche Redox-schritte.

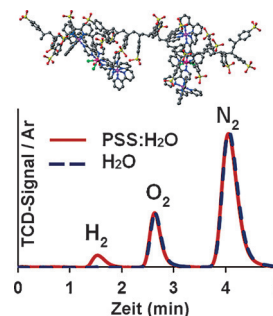
## Photokatalyse

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 Photokatalyse-einheiten für die Wasserreduktion elektrostatisch an Poly(4-Styrol-sulfonat) (PSS) gebunden ist. 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](http://www.angewandte.de)  
erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation  
unter [www.angewandte.de](http://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.

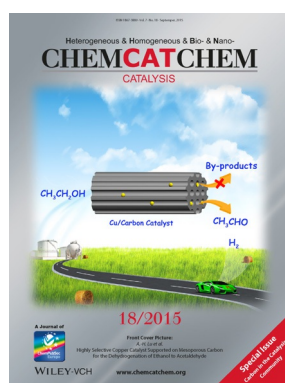


Hot Paper – von der Redaktion auf der  
Basis von Gutachten als von großer  
Bedeutung für ein besonders intensiv  
bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

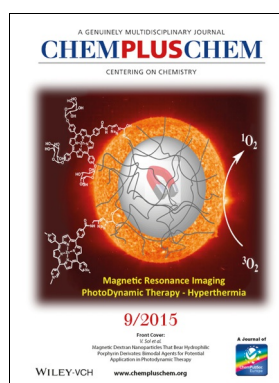
## Weitere Informationen zu:



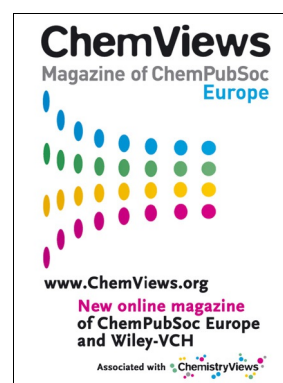
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



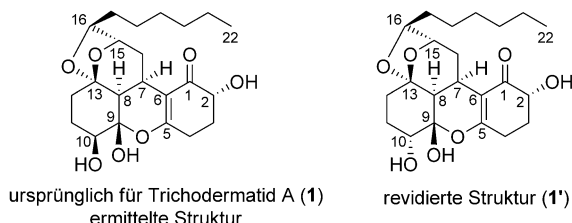
[www.chempluschem.org](http://www.chempluschem.org)



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

## Angewandte Berichtigung

Eine Veröffentlichung der Gruppe um Trauner<sup>[1]</sup> 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.<sup>[2]</sup> 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- $\alpha$ -OH) was not detected because the  $\alpha$  face the C8–C9 olefin is probably shielded by the axially oriented C13- $\alpha$ -O ether bond“ muss ersetzt werden durch „The diastereomer of **17** (C10- $\beta$ -OH) was not detected probably because of the stereoelectronically required axial  $\alpha$ -allylic C–H bond“, und der Satz „The stereochemistry of the C9 hydroxy group is fixed at the  $\beta$  position by intramolecular hydrogen bonding with C10- $\beta$ -OH because of its hemiketal character“ muss ersetzt werden durch „... by plausible intramolecular hydrogen bonding with the C13- $\beta$ -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. Kara-  
ghiosoff, P. Knochel\* — **11113–11117**

*Angew. Chem.* **2015**, 127

DOI: 10.1002/ange.201505740

## Angewandte Berichtigung

Nitril-Nitril-C-C-Kupplungen an Gruppe-4-Metalocen 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  $[\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{NPh})_2]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) (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  $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{NPh})_2]$  und  $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{NPh})_2]$  (Schema 4) ist stark exergonisch mit Reaktionsenergien von 26.1 bzw. 23.4 kcal mol<sup>-1</sup>, womit deren thermodynamische Wahrscheinlichkeit gegeben ist. Für die Kupplung der beiden Nitrile in  $[\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{NPh})_2]$  wurden die Übergangszustände  $[\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{NPh})_2]\text{-TS}$  ermittelt, wobei die Energiebarrieren bei 10.3 kcal mol<sup>-1</sup> für  $\text{M} = \text{Ti}$  und 9.6 kcal mol<sup>-1</sup> für  $\text{M} = \text{Zr}$  liegen. Die Bildung von **2a-Ti** ist mit -1.6 kcal mol<sup>-1</sup> und die von **2a-Zr** mit -3.6 kcal mol<sup>-1</sup> exergonisch. Diese sehr niedrigen Werte belegen die thermodynamische Wahrscheinlichkeit der Rückreaktion von **2a-M** zu  $[\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{NPh})_2]$  (die Energiebarriere der Rückreaktion liegt bei 11.9 bzw. 13.2 kcal mol<sup>-1</sup> für **2a-Ti** bzw. **2a-Zr**) sowie die mögliche Existenz eines Gleichgewichts zwischen **2a-M** und  $[\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{NPh})_2]$ . Die freie Reaktionsenergie für die gesamte Reaktion von **1-Ti** zu **2a-Ti** beträgt -27.7 kcal mol<sup>-1</sup> und für die Reaktion von **1-Zr** zu **2a-Zr** -27.0 kcal mol<sup>-1</sup>.“

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<sup>[1]</sup> sowie Forscher der Ruhrchemie AG<sup>[2]</sup> über das Cracken von Isobutyraldehyd in Propylen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese Arbeit wurde 1972 auch in der akademischen Literatur veröffentlicht.<sup>[3]</sup> 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.<sup>[4]</sup>

[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.