



**Die folgenden Zuschriften wurden von mindestens zwei Gutachtern als sehr wichtig
(very important papers) eingestuft und sind in Kürze unter www.angewandte.de verfügbar:**

C. Costentin, M. Robert, J. Savéant, C. Tard

Inserting a Hydrogen Bond Relay between Proton Exchanging
Sites in Proton-Coupled Electron Transfers

A. Wilbuer, D. H. Vlecken, D. J. Schmitz, K. Kräling, K. Harms,
C. P. Bagowski, E. Meggers*

Iridium Complex with Antiangiogenic Properties

R. Rose, S. Erdmann, S. Bovens, A. Wolf, M. Rose, S. Hennig,
H. Waldmann, C. Ottmann*

Identifizierung und Struktur von niedermolekularen Substanzen
als Stabilisatoren von 14-3-3-Protein-Protein-Wechselwirkungen

A. Schlossbauer, S. Warncke, P. E. Gramlich, J. Kecht, A. Manetto,
T. Carell, T. Bein*

Ein programmierbares, molekulares Ventil für kolloidales
mesoporöses Silicat

M. Walz, M. Schirmer, F. Vollnhals, T. Lukasczyk, H.-P. Steinrück,
H. Marbach*

Electrons as "Invisible Ink"!

J. Zhang, X.-J. Wu, Z. Wang, Yu Chen, X. Wang, M. Zhou, H. Scheer,
K. Zhao*

Single Fused Gene Approach to Photoswitchable and
Fluorescent Biliproteins



„Meine bis heute aufregendste Entdeckung war die
Funktionalisierung von endohedralen Metallofullerenen.
Meine größte Motivation ist das Motto: „Wo ein Wille ist,
ist auch ein Weg“ ...“
Dies und mehr von und über Takeshi Akasaka finden
Sie auf Seite 3482.

Autoren-Profile

Takeshi Akasaka _____ 3482

Concepts of Nanochemistry

Ludovico Cademartiri, Geoffrey A. Ozin

Click Chemistry for Biotechnology and
Materials Science

Joerg Lahann

Bücher

rezensiert von N. Korber _____ 3483

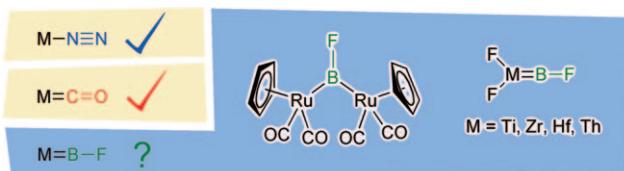
rezensiert von R. Hoogenboom _____ 3484

Highlights

Borylenkomplexe

H. Braunschweig,*
R. D. Dewhurst _____ 3486–3488

Spät aber mit Stil: Synthese und
Charakterisierung der ersten
Übergangsmetall-Fluorborylenkomplexe



B und F im Komplex: BF hat als letztes
neutrales zweiatomiges Molekül aus Ele-
menten der ersten Achterperiode allen
Versuchen getrotzt, es in der Koordina-
tionssphäre von Übergangsmetallen zu

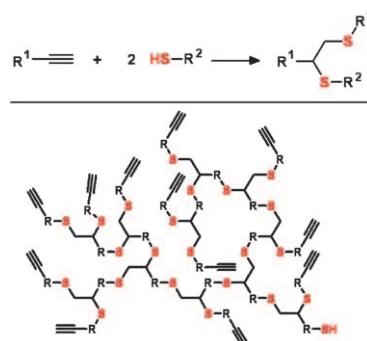
stabilisieren, doch nur konnten zwei ver-
schiedene Arten von Fluorborylenkom-
plexen zweifelsfrei erhalten werden. Die
richtungweisenden Arbeiten von Aldridge
und Andrews werden hier vorgestellt.

Thiol-Alkin-Chemie

R. Hoogenboom* 3489–3491

Thiol-Alkin-Chemie: ein leistungsfähiges Syntheseverfahren für hochfunktionalisierte Verbindungen

Mit Klick zu Dendrimeren: Die Thiol-Alkin-Chemie gibt Polymerchemikern eine effiziente Kupplungsreaktion an die Hand, mit deren Hilfe verzweigte Strukturen erzeugt werden können (siehe Schema). Die Methode eignet sich zum Aufbau hochfunktionalisierter Dendrimere und stark verzweigter Polymere.



Kurzaufsätze

Cyclopamin

P. Heretsch, L. Tzagkaroulaki,
A. Giannis* 3492–3502

Cyclopamin und der Hedgehog-Signaltransduktionsweg: Chemie, Biologie, medizinische Perspektiven

Das unheimliche Molekül: Von Odysseus' Zusammentreffen mit dem Zyklopen und dem Auftreten einäugiger Schafe in Idaho mehr als 3000 Jahre später bis hin zur Entdeckung des Cyclopamins und Hedgehog-Signaltransduktionsweges und der Anwendung dieses seltsamen Moleküls in einer hochselektiven Krebstherapie spannt sich eine manchmal unheimliche, aber immer spannende Geschichte, die in diesem Kurzaufsatz erzählt wird.



Aufsätze

Nanokatalyse

S. Shylesh,* V. Schünemann,
W. R. Thiel* 3504–3537

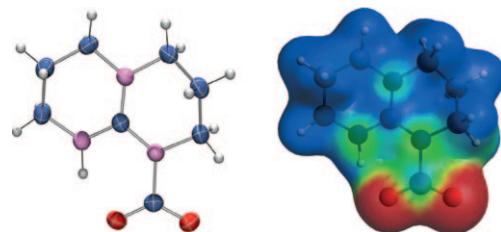
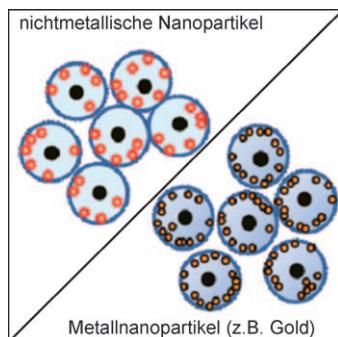
Magnetisch abtrennbare Nanokatalysatoren: Brücken zwischen homogener und heterogener Katalyse



Attraktives Konzept: Quasi-homogen verteilte magnetische Nanopartikel und magnetische Nanokomposite finden zunehmend Anwendung in der organischen Synthese; z. B. sind sie ideale Trägermaterialien für die Heterogenisierung von Homogenkatalysatoren (das Bild zeigt einen Katalysator, der sich durch einen einfachen Haftmagneten abtrennen lässt). Der Aufsatz beleuchtet die aktuellen Entwicklungen bei der Synthese, Charakterisierung und Anwendung dieser Materialien.

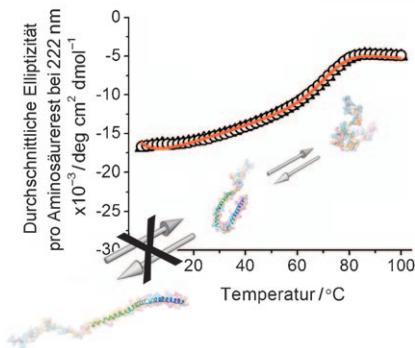
Zuschriften

Vollzählig angetreten? Massenspektrometrie an Zellen wurde angewendet, um zu bestimmen, wie viele Gold- und Polystyrol-Nano-/Mikropartikel aufgenommen werden (siehe Bild). Die Menge an Goldnanopartikeln war ähnlich wie bei massenspektrometrischen Messungen mit induktiv gekoppeltem Plasma – eine Technik, die sich nicht zur Analyse der Aufnahme nichtmetallischer Partikel in Zellen eignet.



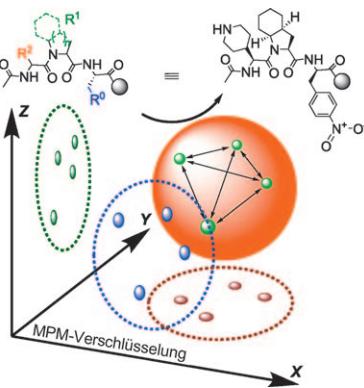
Jetzt auch im Kristall: CO_2 bindet reversibel an das Guanidinderivat TBD. Die Struktur des zwitterionischen Addukts wurde durch Röntgenbeugung und Rech-

nungen untersucht (siehe Bild; links: C blau, H weiß, N rosa, O rot), und in Lösung wurde NMR-spektroskopisch ein fluxionales Verhalten nachgewiesen.



Krankhafte Verformungen: Eine Einzelmolekül-Fluoreszenztechnik wurde bei Strukturuntersuchungen an einem intrinsisch fehlgeordneten Gehirnprotein angewendet. Bei einer Mutation wurde festgestellt, dass sie die gekoppelte Bindungs- und Faltungsenergie des Proteins veränderte und das Schalten zwischen induzierten geordneten Strukturen verhinderte (siehe Bild). Die Beobachtungen liefern grundlegende Informationen zu molekularen Vorgängen bei der Parkinson-Krankheit.

Die optische Kodierung von Harzen auf Polyethylen glycol (PEG)-Basis ermöglicht eine direkte Identifizierung von Verbindungen in kombinatorischen Bibliotheken und eine Korrelation zwischen Struktur und biologischer Aktivität. Diese Mikropartikelmatrix (MPM)-Kodierung (siehe Bild) vermeidet einige Probleme, die häufig bei der kombinatorischen Chemie an der Festphase auftreten, und lässt sich zudem leicht einbauen.



Massenspektrometrie an Zellen

H.-C. Lin, H.-H. Lin, C.-Y. Kao, A. L. Yu, W.-P. Peng,* C.-H. Chen* — 3538–3542

Quantitative Measurement of Nano-/Microparticle Endocytosis by Cell Mass Spectrometry

CO_2 -Fixierung

C. Villiers,* J. P. Dognon,* R. Pollet, P. Thuéry, M. Ephritikhine* — 3543–3546

An Isolated CO_2 Adduct of a Nitrogen Base: Crystal and Electronic Structures



Proteinfaltung

A. C. M. Ferreon, C. R. Moran, J. C. Ferreon, A. A. Deniz* — 3547–3550

Alteration of the α -Synuclein Folding Landscape by a Mutation Related to Parkinson's Disease



Kombinatorische Chemie

M. Meldal,*
S. F. Christensen — 3551–3554

Microparticle Matrix Encoding of Beads



Frontiers of Chemistry: From Molecules to Systems

A One-Day Symposium

On 21st May 2010 in Paris

at the Maison de la Chimie

(near the Eiffel Tower and Les Invalides)

Speakers



Gerhard Ertl
Nobel Prize 2007



Jean-Marie Lehn
Nobel Prize 1987



Roger Y. Tsien
Nobel Prize 2008



Ada Yonath
Nobel Prize 2009



Luisa De Cola



Alan R. Fersht



Marc Fontecave



Michael Grätzel

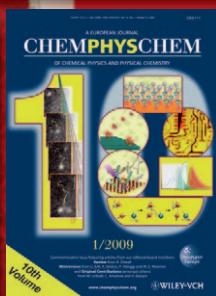
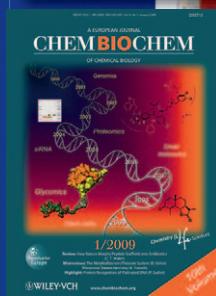


Michel Orrit



Nicolas Winssinger

Celebrating 10 Years of



Scientific committee

E. Amouyal, M. Che,
F.C. De Schryver,
A.R. Fersht, P. Gölitz,
J.T. Hynes, J.-M. Lehn

Posters

will be displayed also online from 1st April

www.chembiophyschem.org

Organized by



Partner of the event

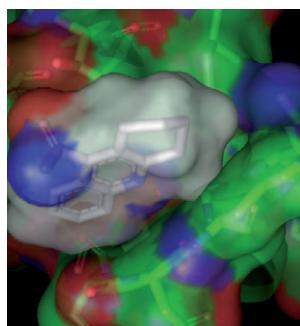


Because health matters

Topics

catalysis, biochemical imaging,
chemical biology, bionanotechnology,
proteomics, spectroscopy, solar cells

WILEY-VCH

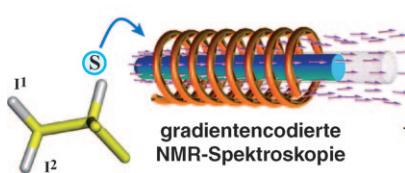


Hand in Hand: Eine vielseitige Methode zur Entwicklung niedermolekularer Affinitätsliganden wird beschrieben. Die Kombination aus Datenbankanreicherung mit automatisiertem Screening und Affinitätskartierung einer optisch codierten kombinatorischen Bibliothek ermöglichte die Identifizierung eines neuen Satzes von Liganden für die einstufige Aufreinigung des menschlichen Wachstumshormons (siehe Bild).

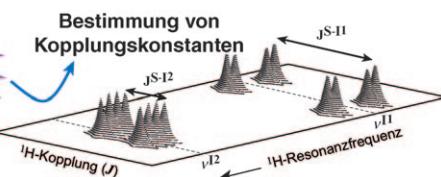
Proteinreinigung

J. E. Rasmussen,* C. B. Schiødt,
S. F. Christensen, L. Nørskov-Lauritsen,
M. Meldal, P. M. St. Hilaire,*
K. J. Jensen* **3555–3558**

Small-Molecule Affinity Ligands for Protein Purification: Combined Computational Enrichment and Automated In-line Screening of an Optically Encoded Library



Fühle den Puls: Mit räumlich codierten NMR-Sequenzen lassen sich selektive Experimente an unterschiedlichen Teilen einer Probe gleichzeitig ausführen. Bei der Anwendung einer gradientencodierten

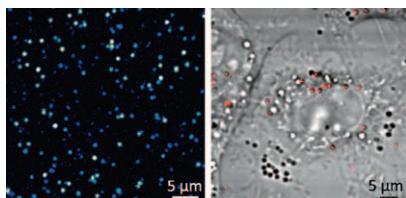


Sequenz konnten alle Kopplungen für einen bestimmten Protonspin bequem aus einem Spektrum erhalten und zugeordnet werden.

NMR-Techniken

N. Giraud, L. Béguin, J. Courtieu,
D. Merlet* **3559–3562**

Nuclear Magnetic Resonance Using a Spatial Frequency Encoding: Application to *J*-Edited Spectroscopy along the Sample

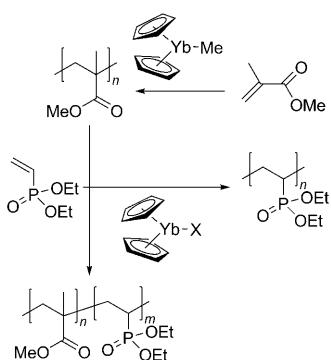


Au/Ag-Nanopartikellegierungen zeigen bei Anregung mit einem Nahinfrarot-Femtosekundenlaser (1290 nm) eine helle Drei-Photonen-Lumineszenz (linkes Bild) mit einer um eine Größenordnung höheren Intensität als reine Au- oder Ag-Nanopartikel. Weil die Anregung außerhalb des Plasmonenresonanzbereichs liegt, gelingt die biologische Bildgebung (rechts) ohne photothermische Schäden.

Bildgebungsreagentien

L. Tong, C. M. Cobley, J. Chen, Y. Xia,*
J.-X. Cheng* **3563–3566**

Bright Three-Photon Luminescence from Gold/Silver Alloyed Nanostructures for Bioimaging with Negligible Photothermal Toxicity



Übertragbar: Auf einem Gruppentransferpolymerisations(GTP)-Mechanismus beruht die lebende Polymerisation von Diethylvinylphosphonat zu Homopolymeren und Copolymeren mit hohen Molekulargewichten in Gegenwart einfacher Seltenen-Erdmetall-Komplexe (siehe Schema). Dieser Mechanismus, der dem etablierten Mechanismus für polare Monomere wie Acrylate entspricht, öffnet einen neuen Zugang zu phosphorhaltigen Polymeren.

Phosphorhaltige Polymere

U. B. Seemann, J. E. Dengler,
B. Rieger* **3567–3569**

High-Molecular-Weight Poly(vinylphosphonate)s by Single-Component Living Polymerization Initiated by Rare-Earth-Metal Complexes

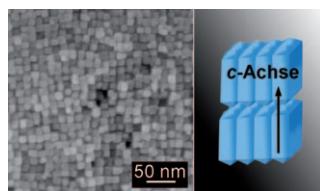


Anordnungen aus Nanostäbchen

J. F. Liu, L. L. Wang, X. M. Sun,*
X. Q. Zhu _____ 3570–3573

Cerium Vanadate Nanorod Arrays from Ionic Chelator-Mediated Self-Assembly

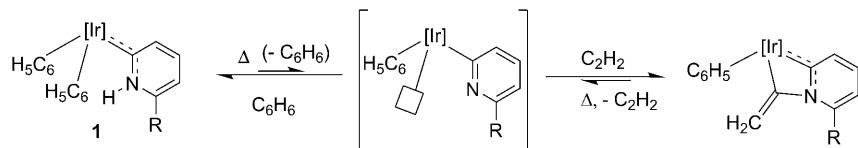
Aufgereiht: Einheitliche Aggregate aus CeVO₄-Nanostäbchen (siehe Bild) entstehen durch Selbstorganisation in Gegenwart von Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) in wässrigen Medien. EDTA steuert das anisotrope Wachstum, indem es die aktiven Wachstumszentren bestimmter Kristallflächen blockiert, und vermittelt die Aggregation durch Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken.



Cycloadditionen

E. Álvarez, Y. A. Hernández,
J. López-Serrano, C. Maya, M. Panque,
A. Petronilho, M. L. Poveda,* V. Salazar,
F. Vattier, E. Carmona* _____ 3574–3577

Metallacyclic Pyridylidene Structures from Reactions of Terminal Pyridylidenes with Alkenes and Acetylene



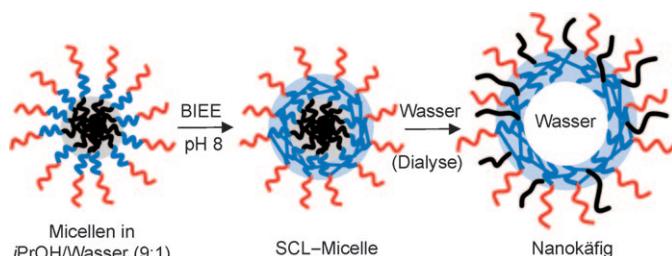
Iridiumpyridyle sind Schlüsselintermediate in den Titelreaktionen. Die thermische Eliminierung von Benzol aus Komplexen **1** ($R = \text{Me, Ph}$) erzeugt eine freie Koordinationsstelle, die für ungesättigte Kohlenwasserstoffe zugänglich ist. Der

nachfolgende intramolekulare nucleophile Angriff durch das Pyridyl-Stickstoffatom an die Alken- oder Vinylidengruppe führt zu iridacyclischen Pyridylidenstrukturen (siehe Schema).

Polymere

S. Sugihara,* S. P. Armes,*
A. L. Lewis _____ 3578–3581

One-Pot Synthesis of Biomimetic Shell Cross-Linked Micelles and Nanocages by ATRP in Alcohol/Water Mixtures



Ein ABC-Triblockcopolymer wurde für die Eintopfsynthese von Micellen mit verzweigter Schale (SCL) verwendet (siehe Schema; BIEE = 1,2-Bis(2-iodethoxy)-ethan). Bei deren Dialyse werden die

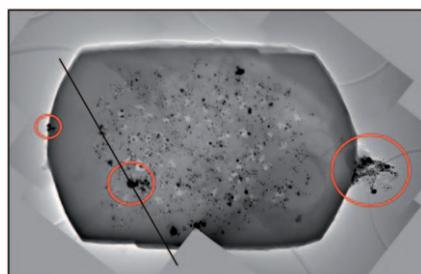
PMPC-Ketten des Kerns solvatisiert. Bei nicht zu starker Vernetzung wandern die Ketten durch die Schale, um zusammen mit den PEO-Ketten die Micellencorona zu konstituieren.

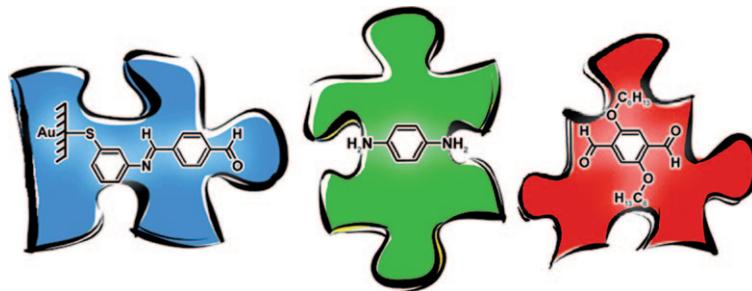
Hybridmaterialien

A. B. Laursen, K. T. Højholt,
L. F. Lundsgaard, S. B. Simonsen,
S. Helveg, F. Schüth, M. Paul,
J.-D. Grunwaldt, S. Kegnæs,
C. H. Christensen,*
K. Egebлад* _____ 3582–3585

Substrate Size-Selective Catalysis with Zeolite-Encapsulated Gold Nanoparticles

Es muss passen: Das vorgestellte Hybridmaterial besteht aus 1–2 nm großen Goldnanopartikeln, die nur über die Zeolithmikroporen in einem Silicalit-1-Kristall zugänglich sind, wie dreidimensionale TEM-Tomographie belegt (siehe Bild). In Kalzinierungsexperimenten waren die eingebetteten Nanopartikel gegenüber Sintern sehr stabil.





Molekulare Elektronik

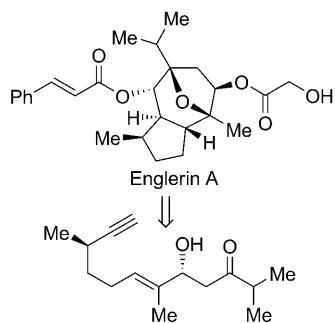
G. J. Ashwell,* B. Urasinska-Wojcik,
L. J. Phillips ————— 3586–3590

In Situ Stepwise Synthesis of Functional
Multijunction Molecular Wires on Gold
Electrodes and Gold Nanoparticles



Höchst wirksam: Das Aufreihen von elektronenschiebenden und -ziehenden Komponenten, die durch eine σ -Elektro-

nenbrücke getrennt sind, hat zum höchsten bisher mit einer molekularen Diode erreichten Gleichrichterverhältnis geführt.

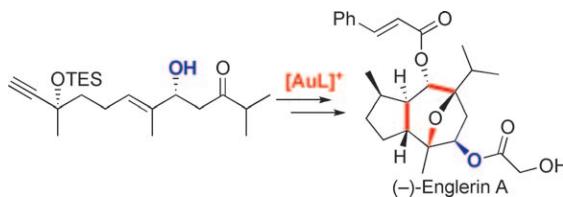


Eine goldkatalysierte Cyclisierung (siehe Schema) ist der Schlüsselschritt einer Totalsynthese des Naturstoffs (–)-Englerin A aus (R)-Citronellal, die über alle Stufen ohne Schutzgruppenmanipulationen auskommt.

Naturstoffsynthese (1)

Q. Zhou, X. Chen, D. Ma* — 3591–3594

Asymmetric, Protecting-Group-Free Total
Synthesis of (–)-Englerin A



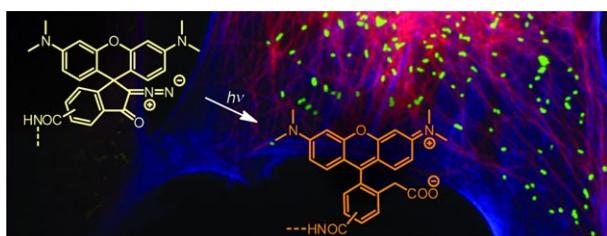
Gold zeigt, was es kann: Die Totalsynthesen der natürlichen Englerin-Enantiomere A und B gelangen durch goldkatalysierte stereoselektive Alkin-Alken-Carbonyl-

Dominocyclisierung eines Enins mit einer ungeschützten Alkoholfunktion an der stereogenen Allylposition (siehe Schema; TES = Triethylsilyl).

Naturstoffsynthese (2)

K. Molawi, N. Delpont,
A. M. Echavarren* — 3595–3597

Enantioselective Synthesis of
(–)-Englerins A and B



Maskierte Fluoreszenzfarbstoffe

V. N. Belov,* C. A. Wurm,* V. P. Boyarskiy,
S. Jakobs, S. W. Hell* — 3598–3602

Rhodamine NN: eine neue Klasse
maskierter Fluoreszenzfarbstoffe



Strahlende Zukunft: Die Reaktion von Diazomethan mit *N,N,N',N'*-Tetraalkylrhodamin-Säurechloriden führt zu 2-Diazo-2,3-dihydro-1*H*-indenspiro[1,9']-9*H*-xanthen-3-onen als einer neuen Klasse

maskierter Rhodamine. Diese Farbstoffe ermöglichen neue Mikroskopieverfahren, die auf der stufenweisen Aktivierung und Detektion unterschiedlicher Fluoreszenzmarker beruhen (siehe Bild).

Wirkstoff-Design

J. A. Burkhard, B. Wagner, H. Fischer,
F. Schuler, K. Müller,*
E. M. Carreira* **3603 – 3606**



Synthese von azaspirocyclischen Bausteinen und deren Evaluierung für die Wirkstoff-Forschung

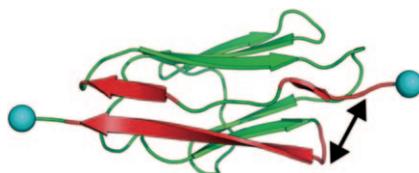
Mach's spiro! Bequem synthetisierbare heterosubstituierte Spiro[3.3]heptane sind generell besser wasserlöslich als analoge Cyclohexanderivate, und sie verfügen tendenziell über eine höhere metabolische Stabilität. Die neuen Bausteine lassen sich leicht in die Gerüste wirkstoffähnlicher Substanzen einbauen, wobei aktive Verbindungen mit ähnlicher oder höherer metabolischer Stabilität entstehen können, wie für Fluorchinolone gezeigt wird.

Proteinentfaltung

J. M. Nunes, U. Hensen, L. Ge,
M. Lipinsky, J. Helenius, H. Grubmüller,*
D. J. Muller* **3607 – 3610**



Ein „Kraftpuffer“ schützt
Titinimmunglobulin



In Wirbeltieren kontrollieren Titinfilamente die Ausdehnung des Sarkomers. Das Immunglobulin I27 des Filaments entfaltet sich über einen Zwischenzustand, der praktisch unabhängig von der angelegten Zugkraft ist. Da eine Entfaltung nur über diesen Zustand möglich ist, können die geringen Kräfte im Muskel die Entfaltungsbarriere des Immunglobulins nicht beeinflussen. So wird das Immunglobulin vor der Entfaltung unter physiologischen Bedingungen geschützt.

DOI: 10.1002/ange.201002168

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, und im nächsten Jahr gibt es auch die International Edition schon 50 Jahre. Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorrufen: Deshalb finden Sie ab jetzt an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

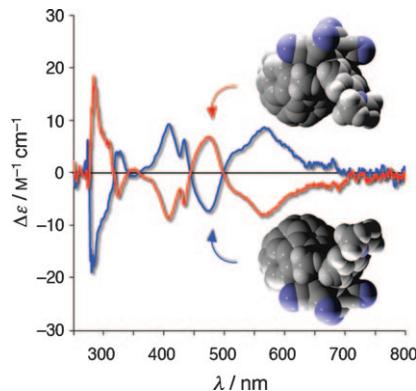
In einem Aufsatz über „nucleophile aromatische Substitutionen mit additivem Chemismus“, legt R. Huisgen die präparative Bedeutung dieser Substitution dar und stellt Überlegungen zur Kinetik und zum Mechanismus an. Er kommt zu dem allgemeinen Schluss: „Die experimentelle Bearbeitung der Reaktionsmechanismen erhält gleichermaßen Impulse von der sich entwickelnden Theorie wie von zunächst als ‚Ausnahmen‘ erscheinenden Einzelbeobachtungen. Jedes Teilstück [...] spiegelt so den Fortschritt im Verstehen des Reaktionsablaufes wider.“ Im Umfeld seiner Arbeiten zu Arinen

berichtet G. Wittig über das intermediäre Auftreten von Cyclopentin bei der Reaktion von 1,2-Dibromcyclopenten mit Mg in Gegenwart des reaktiven 1,3-Diphenylisobenzofurans unter Bildung des entsprechenden Diels-Alder-Addukts. Eine kolorimetrische Bestimmung des Bleigehalts im Trinkwasser mehrerer norddeutscher Versorgungsleitungen kommt zu dem beruhigenden Ergebnis, dass „in den Wasserproben aus Hart-PVC-Rohren [...], die mit schwerlöslichem Bleistearat in gebräuchlichen Mengen stabilisiert sind, [...] in keinem Fall Blei nachgewiesen werden [konnte]“; auch eine Ratte, an die ein ent-

sprechendes Hart-PVC-Pulver verfüttert wurde, nahm offensichtlich keinen Schaden. Eine ganze GDCh-Tagung befasst sich mit den negativen Auswirkungen von Tensiden auf die Umwelt. So wird klar erkannt, dass phosphathaltige Waschmittel, wie sie zu jener Zeit noch gängig waren, über das Abwasser in Gewässer gelangen, und es wird dringend geraten, eine solche Nährstoffanreicherung „auf das geringstmögliche Maß zu reduzieren“.

Lesen Sie mehr in Heft 9/1910

Hohe Barrieren der Rotation um die Chiralitätsachse zeichnen axial-chirale push-pull-substituierte Buta-1,3-dien-Chromophore aus, die mit vicinal methylierten Fullerenen verknüpft sind. Dadurch gelingen die Trennung der Enantiomere und die Bestimmung ihrer absoluten Konfiguration durch Vergleich von experimentellen und berechneten Circular dichroismus-Spektren. Die Methylgruppe auf der Fullerenoberfläche ist entscheidend für die hohen Rotationsbarrieren.



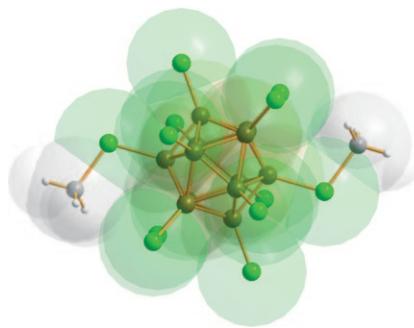
Gehinderte Rotation

M. Yamada, P. Rivera-Fuentes,
W. B. Schweizer,
F. Diederich* **3611–3615**

Optische Stabilität axial-chiraler push-pull-substituierter Buta-1,3-diene: Effekt einer einzelnen Methylgruppe auf der Oberfläche von C₆₀



Stärker als Methyltriflat: Die Methylierung des leicht zugänglichen, schwach koordinierenden Dianions [B₁₂Cl₁₂]²⁻ liefert Me₂B₁₂Cl₁₂ (siehe Bild). Diese Neutralverbindung ist ein stärkeres Methylierungsmittel als das weit verbreitete Methyltriflat und methyliert sogar Benzol. Synthese, Kristallstruktur und Reaktivität von Me₂B₁₂Cl₁₂ in Lösung und in der Gasphase werden besprochen.



Dodecaborate

C. Bolli, J. Derendorf, M. Keßler,
C. Knapp,* H. Scherer, C. Schulz,
J. Warneke **3616–3619**

Synthese, Kristallstruktur und Reaktivität des starken Methylierungsmittels Me₂B₁₂Cl₁₂



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



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

Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten **3476–3478**

Stichwortregister **3620**

Autorenregister **3621**

Vorschau **3623**

Die Aprilhefte 2010 wurden zu folgenden Terminen online veröffentlicht:
Heft 15: 26. März · Heft 16: 30. März · Heft 17: 1. April · Heft 18: 9. April