



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

T. Lewis, M. Faubel, B. Winter, J. C. Hemminger*
CO₂ Capture in an Aqueous Solution of an Amine: Role of the Solution Interface

Y. H. Kim, S. Banta*
Complete Oxidation of Methanol in an Enzymatic Biofuel Cell by a Self-Assembling Hydrogel Created from Three Modified Dehydrogenases

M. Nakanishi, D. Katayev, C. Besnard, E. P. Kündig*
Synthesis of Fused Indolines by Palladium-Catalyzed Asymmetric C–C Coupling Involving an Unactivated Methylene Group

A. W. Fay, M. A. Blank, C. C. Lee, Y. Hu,* K. O. Hodgson,*
B. Hedman,* M. W. Ribbe*
Spectroscopic Characterization of a Precursor Isolated from NifEN of an Iron–Molybdenum Cofactor

P. G. Cozzi,* A. Gualandi, E. Emer, M. G. Capdevila
Highly Enantioselective α -Alkylation of Aldehydes with 1,3-Benzodithiolylium Tetrafluoroborate: A General Formal Organocatalytic α -Alkylation of Aldehydes by Carbenium Ions

V. Zinth, T. Dellmann, H.-H. Klauss, D. Johrendt*
Recovery of a Parentlike State in Ba_{1-x}K_xFe_{1.86}Co_{0.14}As₂

I. Coin, M. H. Perrin, W. W. Vale, L. Wang*
Photo-Cross-Linkers Incorporated into G-Protein-Coupled Receptors in Mammalian Cells: A Ligand Comparison

C. Nilewski, N. R. Deprez, T. C. Fessard, D. Bo Li, R. W. Geisser, E. M. Carreira*
Synthesis of Undecachlorosulfolipid A: Reevaluation of the Nominal Structure

S. Kawamorita, H. Ohmiya, T. Iwai, M. Sawamura*
Palladium-Catalyzed Borylation of Sterically Demanding Aryl Halides with a Silica-Supported Compact Phosphane Ligand

R. A. Sanguramath, T. N. Hooper, C. P. Butts, M. Green,*
J. E. McGrady, C. A. Russell*
Interaction of Gold(I) Cations with 1,3-Dienes

F. Freire, A. M. Almeida, J. D. Fisk, J. D. Steinkruger, S. H. Gellman*
Impact of Strand Length on the Stability of Parallel- β -Sheet Secondary Structure

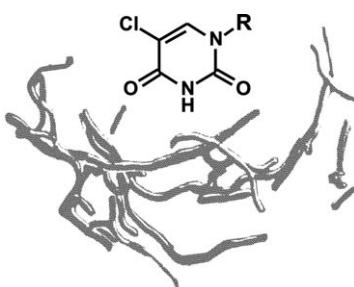
Autoren-Profile



Mit achtzehn wollte ich Maschinenbauingenieur werden. Die größte Herausforderung, der Wissenschaftler aktuell gegenüberstehen, ist die Nichtlinearität ...“ Dies und mehr von und über Younan Xia finden Sie auf Seite 7092.

Younan Xia 7092–7093

Highlights



Ein automatisiertes System für die kontinuierliche Kultivierung von Zellen in Suspension wurde zur globalen Veränderung der *E. coli*-Genom-DNA verwendet. Thymin wurde während der künstlichen Zellevolution fast ganz durch 5-Chloruracil ersetzt, nachdem bakterielles Erbgut unter konstanten Bedingungen der Proliferation und Zuchtwahl weitreichend mutiert worden war. So entstanden an 5-Chloruracil angepasste Nachkommen mit der Fähigkeit zum Wachstum auf 5-Chloruracil.

Organismus-Chemie

C. G. Acevedo-Rocha,
N. Budisa* 7094–7096

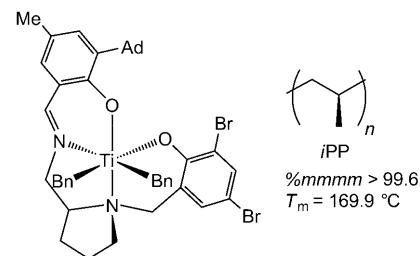
Auf dem Weg zu chemisch veränderten Organismen mit genetischer Firewall

Stereoselektive Polymerisation

L. R. Sita* 7097–7099

Dualität im Katalysatordesign: Kopplung von sterischer und stereoelektronischer Kontrolle der Polyolefin-Mikrostruktur

Zweigleisig: Eine neue Strategie für den Entwurf von Katalysatoren koppelt sterische mit stereoelektronischen Faktoren. Ein damit entworfener Salalen-Titan-Komplex erzeugte einen der höchsten Grade an Stereokontrolle, der bei der Herstellung von isotaktischem Polypropen (*i*PP) je beobachtet wurde. Ad = Adamantyl, Bn = Benzyl.

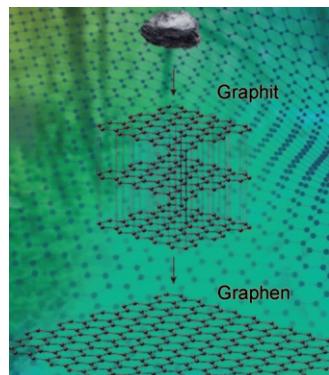


Aufsätze

Graphen

A. K. Geim* 7100–7122

Zufallswege zum Graphen (Nobel-Aufsatz)



K. S. Novoselov* 7123–7141

Graphen: Materialien im Flachland (Nobel-Aufsatz)

Wunderbare (Ge)schichten: In ihren Nobel-Aufsätzen berichten die Preisträger von ihrem wechselvollen, aufregenden wissenschaftlichen Weg, der sie letztlich – unter anderem mithilfe von schlichtem Klebeband – zur Entdeckung des Graphens geführt hat, einer Monoschicht aus Kohlenstoff mit geradezu magischen Eigenschaften. So zeichnet es sich u.a. durch außergewöhnliche Festigkeit, Stabilität und elektronische Eigenschaften aus, mit masselosen Dirac-Fermionen als Ladungsträgern.

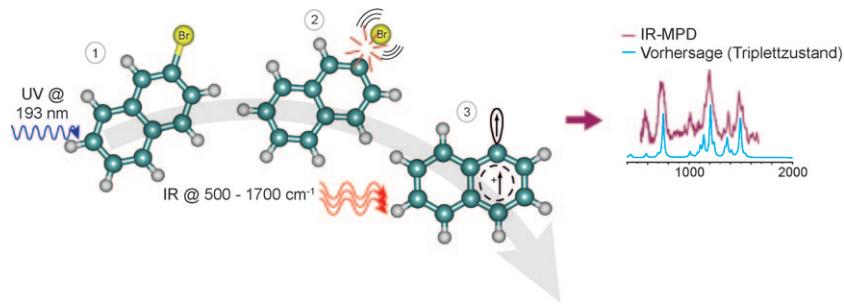
Zuschriften

Triplet-Naphthylkation

H. Alvaro Galué,
J. Oomens* 7142–7145

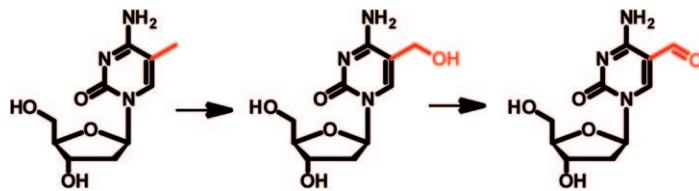


Spectroscopic Evidence for a Triplet Ground State in the Naphthyl Cation



Geklärte Zustände: Die IR-Spektren des isolierten Naphthylcarbokations, C₁₀H₇⁺ (aus C₁₀H₇Br; siehe Schema), offenbaren einen elektronischen Triplettgrundzustand (³A''), in dem ein π-Elektron in das

leere σ-Orbital verschoben ist. Entgegen früheren Rechnungen wird vorausgesagt, dass Singulett- und Triplettzustände praktisch isoenergetisch sind.



Ein großer Schritt vorwärts: Durch aufwändige Massenspektrometrie wurde 5-Formylcytosin in DNA von embryonalen Stammzellen der Maus identifiziert. Es entsteht vermutlich aus Methylcytosin

über Hydroxymethylcytosin (siehe Schema) und könnte ein Intermediat des lange gesuchten Mechanismus der aktiven Demethylierung von DNA sein.

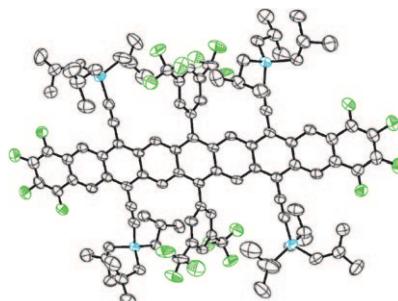
Bioorganische Chemie

T. Pfaffeneder, B. Hackner, M. Truß,*
M. Müntzel, M. Müller, C. A. Deiml,
C. Hagemeier, T. Carell* — 7146–7150

The Discovery of 5-Formylcytosine in Embryonic Stem Cell DNA



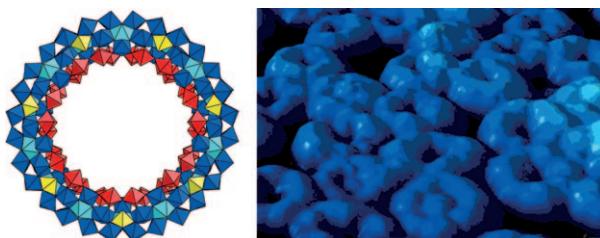
Alle Neune: Ein vielseitiger Zugang zu stabilen Nonacenderivaten (siehe Bild, F grün, Si blau), der eine Silylethylen-Funktionalisierungsstrategie einschließt, ermöglicht ein bislang unerreichtes Ausmaß an Charakterisierung, darunter elektrochemische, photophysikalische und kristallographische Untersuchungen. Die Nonacene zeigen einen starken S_0 - S_1 -Übergang und keine Fluoreszenz im sichtbaren Bereich.



Oligoacene

B. Purushothaman, M. Bruzek,
S. R. Parkin, A.-F. Miller,
J. E. Anthony* — 7151–7155

Synthesis and Structural Characterization of Crystalline Nonacenes



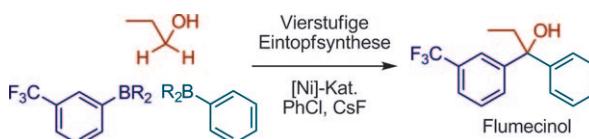
Immer zu zweit: Rastertunnelmikroskopie-/spektroskopie (STM/STS) ergibt für den riesigen radförmigen Mo_{154} -Cluster eine einzigartige Lokalisierung der Zustände in jedem der 14 identischen Kompartimente seiner halskettenartigen

Struktur (siehe Bild). Jedes Kompartiment enthält zwei delokalisierte Elektronen. Damit unterscheidet sich dieses System von konventionellen Quantenpunkten mit vollständig freien Elektronen oder exzitonschen Zuständen.

Polyoxometallat-Halskette

D. Zhong, F. L. Sousa, A. Müller,* L. Chi,*
H. Fuchs* — 7156–7159

A Nanosized Molybdenum Oxide Wheel with a Unique Electronic-Necklace Structure: STM Study with Submolecular Resolution



Alles in einem Topf: Eine universelle Synthesemethode ermöglicht die kontrollierte Umsetzung von Alkoholen und Carbonylverbindungen in einer Eintopfreaktion. Mithilfe eines Ni-Katalysators, PhCl und CsF wurden Arylboronate über mehrstufige Alkohol-Carbonyl-Umwand-

lungen mit guter Gesamtausbeute an die Ausgangsverbindungen addiert (siehe Schema). Eine Ni-katalysierte Eintopfsynthese von Flumecinol (einem hepatisch-mikrosomalen Enzyminduktionsmittel) wurde ebenfalls realisiert.

Alkohol-Carbonyl-Umwandlung

T. Maekawa, H. Sekizawa,
K. Itami* — 7160–7164

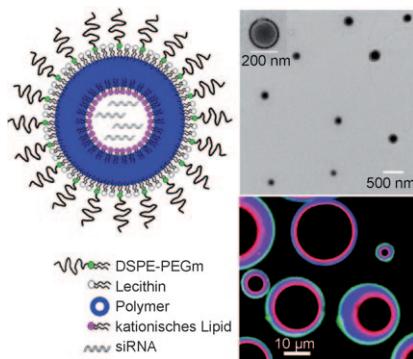
Controlled Alcohol–Carbonyl Interconversion by Nickel Catalysis



Funktionelle Nanopartikel

J. Shi, Z. Xiao, A. R. Votruba, C. Vilos,
O. C. Farokhzad* **7165–7169**

 Differentially Charged Hollow Core/Shell Lipid–Polymer–Lipid Hybrid Nanoparticles for Small Interfering RNA Delivery



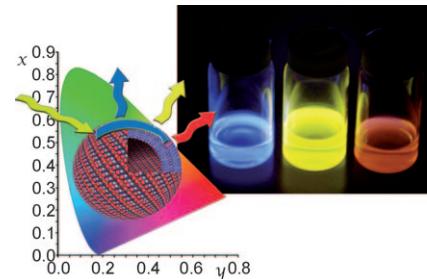
Schnellzustellung: Biologisch abbaubare und verträgliche Polymere und Lipide bilden Kern-Schale-Hybridnanopartikel (links im Bild) für den Transport von siRNA in vitro wie in vivo. Die einzigartige Lipid-Polymer-Lipid-Nanostruktur, die dem Transportsystem seine bemerkenswerten Funktionen verleiht, wurde elektronen- und fluoreszenzmikroskopisch charakterisiert (rechts).

Selbstorganisation

K.-P. Tseng, F.-C. Fang, J.-J. Shyue,
K.-T. Wong,* G. Raffy, A. Del Guerzo,
D. M. Bassani* **7170–7174**

 Spontaneous Generation of Highly Emissive RGB Organic Nanospheres

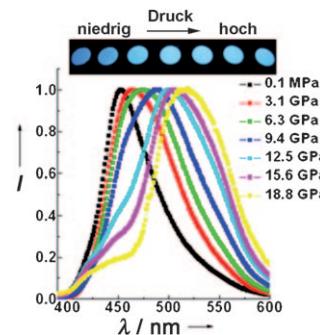
Über dem Regenbogen: Drei stark lumineszierende Verbindungen bilden durch Wasserstoffbrückenbindungen hohle Nanokugeln, wenn sie per Tropfbeschichtung aus wasserfreien Lösungsmitteln abgeschieden werden (siehe Bild). Zusammengenommen decken sie mehr als 75 % der Farbskala konventioneller Flüssigkristallanzeigen ab.



Piezochromie Lumineszenz

D. P. Yan, J. Lu,* J. Ma, S. H. Qin, M. Wei,*
D. G. Evans, X. Duan **7175–7178**

 Layered Host–Guest Materials with Reversible Piezochromic Luminescence

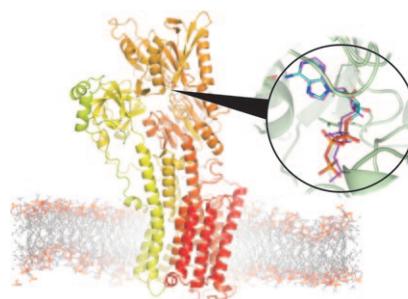


Das Stilbenderivat BTZB, ein anionischer organischer Fluorophor, zeigt nach Einlagerung in ein Doppelhydroxid mit Schichtstruktur ein reversibles optisches Ansprechverhalten auf äußerem Druck: Es kommt zu Änderungen des Absorptionspektrums, der Lumineszenzfarbe und der Fluoreszenzlebensdauer (siehe Bild). Dieses Verhalten ist für reines BTZB nicht zu beobachten.

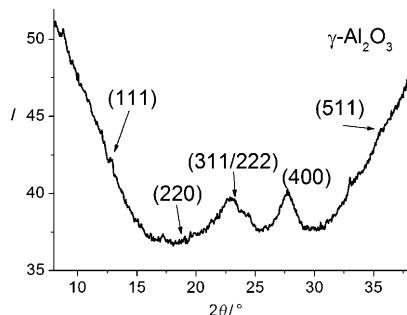
Konformationsanalyse

D. A. Middleton,* E. Hughes,
M. Esmann **7179–7182**

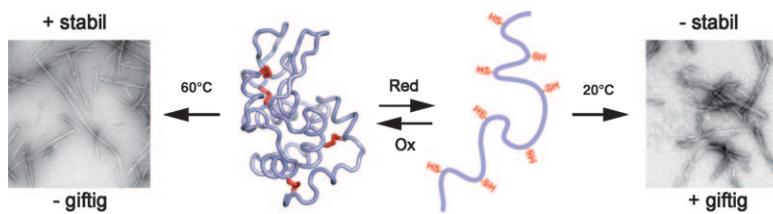
 The Conformation of ATP within the Na,K-ATPase Nucleotide Site: A Statistically Constrained Analysis of REDOR Solid-State NMR Data



Vereinfachung durch Statistik: Die Konformation von Adenosintriphosphat (ATP), gebunden an die hoch affine Nucleotidbindungsstelle von Na,K-ATPase in ihrer natürlichen Membran, (siehe Bild) kann durch REDOR-Festkörper-NMR-Messungen bestimmt werden. Die Strukturanalyse wird durch die Berücksichtigung der bevorzugten Ligan denkonformation, die aus der statistischen Analyse einer begrenzten Zahl von ³¹P-¹³C-Abständen resultiert, drastisch verbessert.

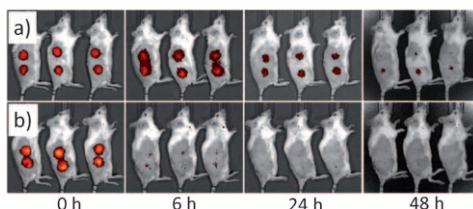


Aluminiumoxid im Fluss: Auf Informationen aus Synchrotron-Röntgenpulverbeugungs(PXRD)-Messungen *in situ*, die einen Reaktionsmechanismus ohne kristalline Intermediate nahelegen, baut die erste einstufige und schnelle Synthese von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Großmaßstab auf. Das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde bei niedriger Temperatur in einem kontinuierlichen Flussreaktor aus Aluminiumisopropoxid in 2-Propanol/Wasser ohne anschließende Kalzinierung erhalten.



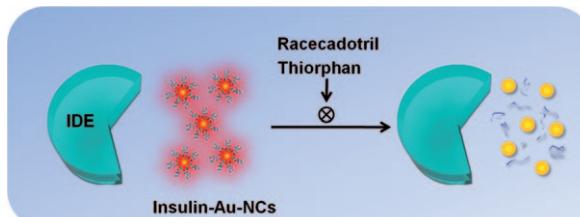
In stabilem Zustand: Disulfidbindungen stabilisieren gefaltete Proteine primär dadurch, dass sie die Entropiekosten der Faltung minimieren. Solche Vernetzungen vermindern auch die giftige Aggregation, indem sie die Bildung von hoch struktu-

rierten Amyloidfasern begünstigen (siehe Bild). Es wird vorgeschlagen, dass Disulfidbindungen in extrazellulären Proteinen durch evolutionären Druck selektiert wurden, weil sie die Bildung giftiger Aggregate verringern.



Amphiphile Oligonucleotide, die durch kovalente Konjugation zwischen einem hydrophoben Diacyllipid und chemisch stabilisierten RNA- oder DNA-Oligonucleotiden synthetisiert wurden, markieren Tumorzellen nach Injektion in feste

Tumoren. In einem murinen Melanom-Modell zeigten zellmembranverankerte CpG-ODNs mit nukleaseresistentem Phosphorthioat-Rückgrat (Reihe a) deutlich höhere immunstimulatorische Aktivität als lösliche CpGs (Reihe b).



Ein Cluster für alle Fälle: Insulin-Au-Nanocluster (NCs) zeigen eine intensive rote Fluoreszenz und exzellente Biokompatibilität, und sie behalten die natürliche Bioaktivität des Insulins zur Senkung des Blutglucosespiegels bei. Mehrere Anwen-

dungen werden demonstriert: in der Fluoreszenzbildgebung, der Röntgen-Computertomographie und zur Untersuchung von Insulin-Inhibitor-Wechselwirkungen (siehe Bild; IDE = Insulin abbauendes Enzym).

Nanopartikel

N. Lock, M. Christensen, K. M. Ø. Jensen, B. B. Iversen* ————— 7183–7185

Rapid One-Step Low-Temperature Synthesis of Nanocrystalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Amyloide

M. F. Mossuto, B. Bolognesi, B. Guixer, A. Dhulesia, F. Agostini, J. R. Kumita, G. G. Tartaglia, M. Dumoulin, C. M. Dobson, X. Salvatella* ————— 7186–7189

Disulfide Bonds Reduce the Toxicity of the Amyloid Fibrils Formed by an Extracellular Protein



Hybridisierbare Oligonucleotide

H. Liu, B. Kwong, D. J. Irvine* ————— 7190–7193

Membrane Anchored Immunostimulatory Oligonucleotides for In Vivo Cell Modification and Localized Immunotherapy



Gold-Nanocluster

C.-L. Liu, H.-T. Wu, Y.-H. Hsiao, C.-W. Lai, C.-W. Shih, Y.-K. Peng, K.-C. Tang, H.-W. Chang, Y.-C. Chien, J.-K. Hsiao, J.-T. Cheng*, P.-T. Chou* ————— 7194–7198

Insulin-Directed Synthesis of Fluorescent Gold Nanoclusters: Preservation of Insulin Bioactivity and Versatility in Cell Imaging

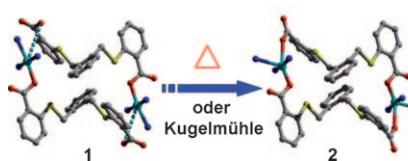


Einkristalltransformationen

J. Sun, F. Dai, W. Yuan, W. Bi, X. Zhao,
W. Sun, D. Sun* — **7199–7202**

- (Dimerization of a Metal Complex through Thermally Induced Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation or Mechanochemical Reaction

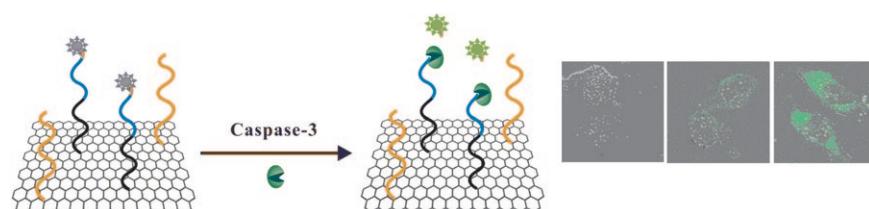
Auf zweierlei Weise: Monomere des Kupfercarboxylatkomplexes **1** (siehe Bild; Cu türkis, N blau, O rot, S gelb, C grau) können zu **2** dimerisieren, wenn zuvor H-gebundene Carboxylatgruppen an Kupfer koordinieren. Diese Dimerisierung lässt sich durch eine thermische Einkristall-zu-Einkristall(SCSC)-Umwandlung oder eine mechanochemische Reaktion induzieren.



Graphenkonjugate

H. Wang, Q. Zhang, X. Chu,* T. Chen,
J. Ge, R. Yu — **7203–7207**

- (Graphene Oxide–Peptide Conjugate as an Intracellular Protease Sensor for Caspase-3 Activation Imaging in Live Cells



Lebendzellbildung: Ein kovalentes Konjugat aus Graphenoxid und Peptidsubstraten mit fluorophoren Markierungen dient als intrazellulärer Protease-sensor. Das Konjugat kann in lebende

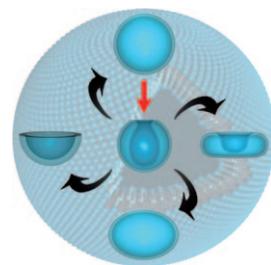
Zellen geschleust werden und ermöglicht eine spezifische Hochkontrastbildgebung der Caspase-3-Aktivierung (siehe Bild; orange=zellpenetrierendes Peptid, blau/schwarz=Peptidsonde für Caspase-3).

Polymersom-Morphologien

S. A. Meeuwissen, K. T. Kim, Y. Chen,
D. J. Pochan,
J. C. M. van Hest* — **7208–7211**

- (Controlled Shape Transformation of Polymersome Stomatocytes

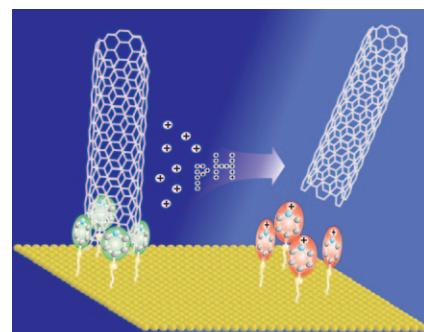
Gestaltwandler: Polymeric vesikel aus Blockcopolymeren mit einem glasartigen hydrophoben Segment müssen nicht mehr notwendigerweise die Morphologie beibehalten, die direkt nach der Selbstorganisation resultiert. Die graduelle Einführung plastifizierender Lösungsmittel ergibt eine permeable, vesikuläre Membran, die zusammen mit Unterschieden im osmotischen Druck zur Formumwandlung führt (siehe Bild).



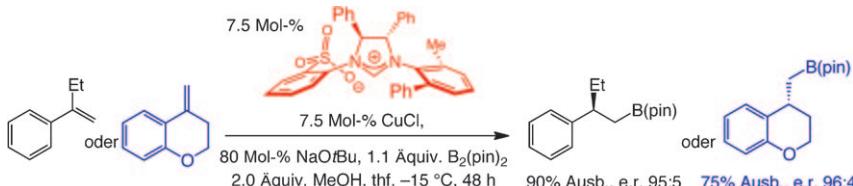
Selbstorganisation

T. Ferri,* D. Frasca, O. Arias de Fuentes,
R. Santucci, M. Frasconi* — **7212–7216**

- (Spatially Oriented and Reversible Surface Assembly of Single-Walled Carbon Nanotubes: A Strategy Based on π – π Interactions



Nanoröhren freigesetzt: Die π – π -Stapelwechselwirkungen zwischen einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs) und einer auf einer Goldoberfläche verankerten Monoschicht aromatischer Ringe bewirken eine reversible Assoziation der SWCNTs an der Oberfläche. Die Protionierung einer pyridinbasierten selbstorganisierten Monoschicht verringert die Pyridin-SWCNT-Wechselwirkung und setzt so die SWCNTs frei (siehe Bild).



Harte Nuss zu knacken: Chirale zweizähnige NHC-Kupfer-Komplexe wurden entwickelt, die enantioselektive Hydroborierungen einer der problematischsten Substratklassen vermitteln: Acyclische und exocyclische 1,1-disubstituierte

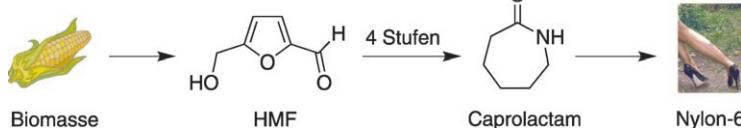
Alkene wurden mit > 98 % Positionsselektivität in bis zu > 98 % Ausbeute und e.r. = 96.5:3.5 umgesetzt (siehe Schema, $B_2(\text{pin})_2$ = Bis(pinakolato)dibor, NHC = N-heterocyclisches Carben).

Enantioselektive Katalyse

R. Corberán, N. W. Mszar,
A. H. Hoveyda* — 7217–7220



NHC-Cu-Catalyzed Enantioselective Hydroboration of Acyclic and Exocyclic 1,1-Disubstituted Aryl Alkenes



Erneuerbares Nylon: 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), das aus erneuerbaren Quellen wie D-Fructose zugänglich ist, wurde in nur drei Stufen mit einer sehr guten Gesamtselektivität in Caprolacton

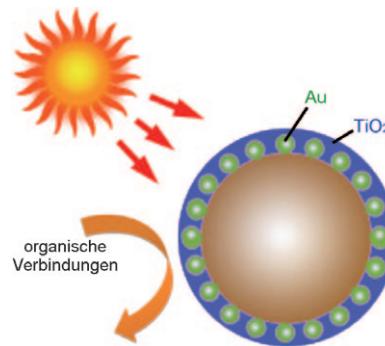
überführt. Dieser neue Ansatz umfasst zwei Hydrierungen, die 1,6-Hexandiol liefern, und dessen oxidative Cyclisierung zu Caprolacton. Dieses wurde schließlich zu Caprolactam umgesetzt.

Nachhaltige Chemie

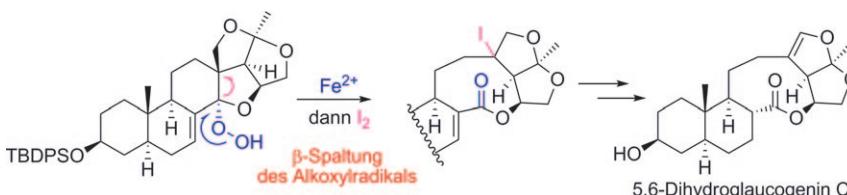
T. Buntara, S. Noel, P. H. Phua,
I. Melián-Cabrera, J. G. de Vries,*
H. J. Heeres* — 7221–7225



Caprolactam from Renewable Resources: Catalytic Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural into Caprolactone



Hübsch dekoriert: Ein Photokatalysator mit Sandwichstruktur katalysiert den Abbau organischer Verbindungen unter UV-Licht, sichtbarem Licht und direktem Sonnenlicht hoch effizient (siehe Bild). Der Katalysator wurde durch Nichtmetalldotierung und Dekoration von TiO_2 -Nanokristallen mit plasmonischem Metall erhalten, was die Aktivität unter sichtbarem Licht verbessert und die Lichtausbeute bzw. Ladungstrennung erhöht.



Radikale Lösung: Eine biomimetische Synthese der natürlichen Titelverbindung gelang in 19 Stufen mit 6.4 % Gesamtausbeute. Die Eisen(II)-vermittelte Fragmentierung eines α -Alkoxyhydroperoxids mit anschließendem Abfangen des resul-

tierenden tertiären Kohlenstoffradikals durch Iod führte dabei zu dem anspruchsvollen 13,14:14,15-Disecopregnane-Gerüst (siehe Schema; TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl).

Naturstoffsynthese

J. Gui, D. Wang, W. Tian* — 7231–7234



Biomimetic Synthesis of 5,6-dihydroglucogen C: Construction of the Disecopregnane Skeleton by Iron(II)-Promoted Fragmentation of an α -Alkoxy Hydroperoxide

Synthesemethoden

D.-G. Yu, Z.-J. Shi* ————— 7235–7238



Mutual Activation: Suzuki–Miyaura Coupling through Direct Cleavage of the sp^2 C–O Bond of Naphtholate



Teamarbeit kennzeichnet den neuen Ansatz der wechselseitigen Aktivierung von Naphtholaten und Arylboronsäurederivaten: Die Bildung von Boraten erleichtert die Suzuki–Miyaura-Kupplung durch direkte nickelkatalysierte Spaltung

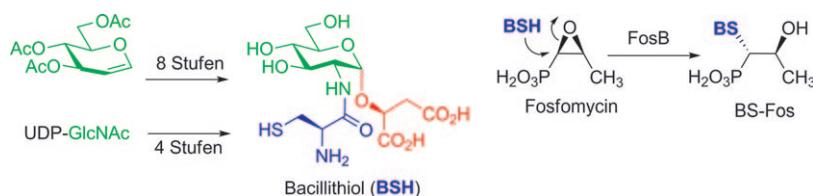
der sp^2 -C–O-Bindung (siehe Schema; R': anelliertes Ringsystem). Eine Reihe von Naphtholaten und Arylboronsäurederivaten konnte mit guten Ausbeuten direkt gekuppelt werden.

Naturstoffe

S. V. Sharma, V. K. Jothivasan, G. L. Newton, H. Upton, J. I. Wakabayashi, M. G. Kane, A. A. Roberts, M. Rawat, J. J. La Clair, C. J. Hamilton* ————— 7239–7242



Chemical and Chemoenzymatic Syntheses of Bacillithiol: A Unique Low-Molecular-Weight Thiol amongst Low G + C Gram-Positive Bacteria



Das volle Programm: Der kürzlich entdeckte Thiol-Cofaktor Bacillithiol (BSH), seine Biosynthesevorstufe und sein symmetrisches Disulfid wurden auf zwei Arten hergestellt. Das Fosfomycinresistenz-

protein (FosB) zeigt BSH-S-Transferaseaktivität mit einer starken Bevorzugung von BSH gegenüber L-Cystein als Thiol-Substrat.

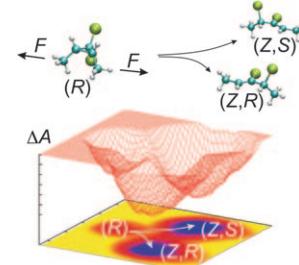
Erzwungene Ringöffnung

P. Dopieralski,* J. Ribas-Arino,* D. Marx ————— 7243–7246



Force-Transformed Free-Energy Surfaces and Trajectory-Shooting Simulations Reveal the Mechano-Stereochemistry of Cyclopropane Ring-Opening Reactions

Bitte kräftig ziehen: Krafttransformierte Freie-Energie-Flächen, die mithilfe von Ab-initio-Metadynamiksimulationen auf krafttransformierten Potentialflächen erhalten wurden, erklären die erstaunlichen experimentellen Befunde zur Ringöffnung von Dichlorcyclopropan (siehe Schema) unter Einwirkung einer mechanischen Kraft F .



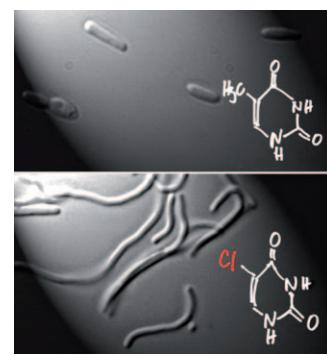
Chemisch modifizierte Organismen

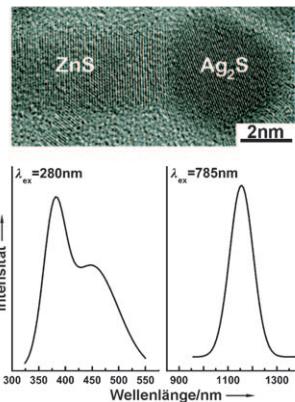
P. Marlière, J. Patrouix, V. Döring, P. Herdewijn, S. Tricot, S. Cruveiller, M. Bouzon, R. Mutzel* ————— 7247–7252



Chemical Evolution of a Bacterium's Genome

Durch automatisierte Selektion wurde ein *E. coli*-Stamm, der keine Thyminnucleotide synthetisieren kann, in einen chemisch modifizierten Organismus umgewandelt, dessen DNA-Genom aus Adenin, Cytosin, Guanin und dem künstlichen Thyminanalogon 5-Chloruracil besteht. Sich entwickelnde Zellen wurden zu Beginn als irreguläre Filamente beobachtet und nahmen dann immer stärker wieder die Gestalt kurzer Stäbe an, wie sie typisch für Wildtyp-*E. coli* ist (siehe Bild).



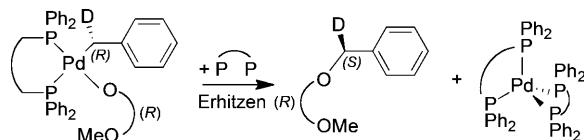


Heterostrukturierte Halbleiter-„Streichhölzer“ mit Ag₂S-Köpfen und ZnS-Spänen (siehe TEM-Bild) wurden durch gemeinsame thermische Zersetzung von Ag(DDTC) und Zn(DDTC)₂ (DDTC = Diethyldithiocarbamat) hergestellt. Die Heteronanostrukturen zeigen sowohl UV/blaue ($\lambda_{ex} = 280\text{ nm}$) als auch nahinfrarote ($\lambda_{ex} = 785\text{ nm}$) Photolumineszenz.

Heteronanostrukturen

S. Shen, Y. Zhang, L. Peng, Y. Du,
Q. Wang* **7253 – 7256**

Matchstick-Shaped Ag₂S–ZnS Heteronanostructures Preserving both UV/Blue and Near-Infrared Photoluminescence



Ganz im Gegenteil: Isolierte Benzyl-palladiumaryloxid-Komplexe gehen reduktive Eliminierungen unter C(sp³)-O-Bindungsbildung ein (siehe Schema). Die Daten sprechen für einen stufenweisen ionischen Mechanismus, der sich vom allgemein akzeptierten, konzertierten

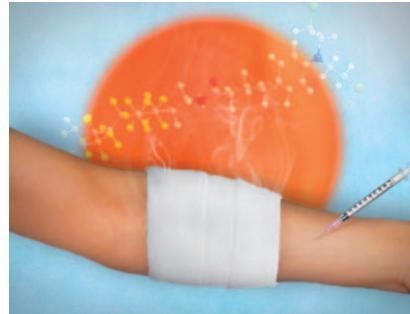
Reaktionspfad für die reduktive Eliminierung aromatischer Ether aus Arylpalladium(II)-Spezies unterscheidet. Es wird vorgeschlagen, dass der Aryloxidligand dissoziert und sich ein nucleophiler Angriff am benzylischen Kohlenstoffatom anschließt.

C-O-Bindungsbildung

S. L. Marquard,
J. F. Hartwig* **7257 – 7261**

C(sp³)-O Bond-Forming Reductive Elimination of Ethers from Bisphosphine-Ligated Benzylpalladium(II) Aryloxide Complexes

Wärme macht aktiv: Wirkstoffe, die bei 37°C praktisch inaktiv sind, aber bei leicht erhöhter Temperatur aktiv werden, lassen sich durch das Anbringen thermoresponsiver Gruppen von Chlorambucil synthetisieren (siehe Bild; C grau, Cl grün, F gelb, H weiß, N blau, O rot). Diese Modifizierung sollte den gezielteren Einsatz zytotoxischer Substanzen ermöglichen und folglich deren Nebenwirkungen vermeiden.



Tumorthерапеutика

C. M. Clavel, O. Zava, F. Schmitt,
B. Halama Kenzaoui, A. A. Nazarov,
L. Juillerat-Jeanneret,
P. J. Dyson* **7262 – 7265**

Thermoresponsive Chlorambucil Derivatives for Tumour Targeting



Drastisch ist der Einfluss, den das koordinative Binden von Verdazylradikalen an diamagnetische Metallionen auf die Kristallpackung der Träger des Elektronenspins hat. Die Stapelanordnung der

beiden Radikale hat ein magnetisches Verhalten zur Folge, das typischer für einen Spinübergang vom Typ $S=0 \rightarrow S=1$ ist als für die üblicherweise angenommene Austauschwechselwirkung.

Spinübergang

L. Norel, J.-B. Rota, L.-M. Chamoreau,
G. Pilet, V. Robert,*
C. Train* **7266 – 7269**

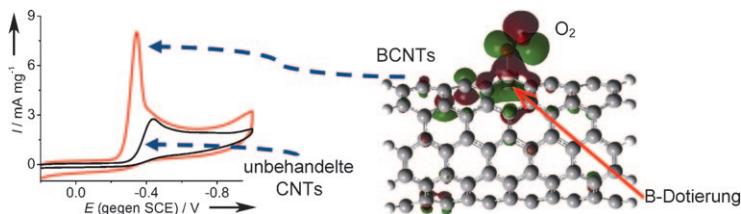
Spin Transition and Exchange Interaction: Janus Visions of Supramolecular Spin Coupling between Face-to-Face Verdazyl Radicals

Elektrokatalyse

L. Yang, S. Jiang, Y. Zhao, L. Zhu, S. Chen,
X. Wang, Q. Wu, J. Ma, Y. Ma,*
Z. Hu* — **7270–7273**



Boron-Doped Carbon Nanotubes as Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction



Bor wirkt leistungssteigernd: Ein metallfreier Elektrokatalysator aus bordotierten Kohlenstoffnanoröhren erzielt gute Ergebnisse in der Sauerstoffreduktion. DFT-Rechnungen zufolge liegt dies an einer

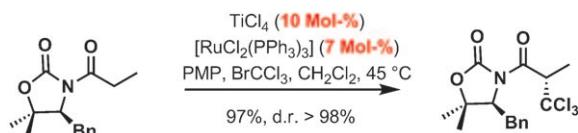
verstärkten O₂-Chemisorption und dem effektiven Einsatz von π-Elektronen des infolge der Bordotierung konjugierten Kohlenstoffmaterials.

Übergangsmetallkatalyse

Z. Gu, A. T. Herrmann,
A. Zakarian* — **7274–7277**



Dual Ti–Ru Catalysis in the Direct Radical Haloalkylation of N-Acyl Oxazolidinones



Eine mechanistische Studie der Ru-katalysierten Halogenalkylierung von Titanenolaten führte zur Entwicklung eines Prozesses, der bezüglich des Titans wie auch des Rutheniums katalytisch ist (siehe Schema; Bn = Benzyl, PMP =

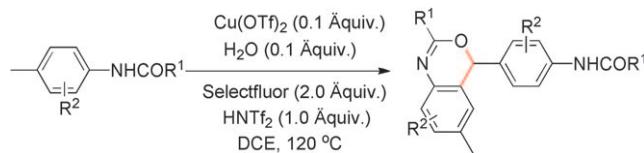
1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin). Bei der Bildung der Titanenolate aus N-Acyloxazolidinonen wurde katalytischer Umsatz beobachtet, und es wurden Einblicke in die Inhibitorwirkung der Aminbase erhalten.

C–H-Aktivierung

T. Xiong, Y. Li, X.-H. Bi,* Y.-H. Lv,
Q. Zhang* — **7278–7281**



Copper-Catalyzed Dehydrogenative Cross-Coupling Reactions of *N*-*para*-Tolylamides through Successive C–H Activation: Synthesis of 4*H*-3,1-Benzoxazines



Eine neuartige Anellierung leicht zugänglicher Tolylamide wird durch Cu(OTf)₂ in Gegenwart von Selectfluor und Wasser katalysiert. Die Reaktion verläuft über eine Abfolge aus intermolekularen C–H-aktivierten dehydrierenden Kreuzkupplungen

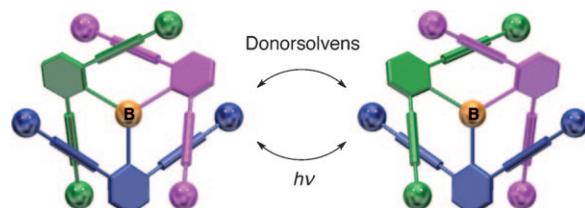
von C(sp³)-H- (mit C als Teil einer benzyllischen Methylgruppe) und C(sp²)-H-Bindungen (mit C als Teil eines aromatischen Rings) und eine nachfolgende intramolekulare C–O-Kupplung (siehe Schema).

Propellerstrukturen

H. Ito,* T. Abe, K. Saigo* — **7282–7285**

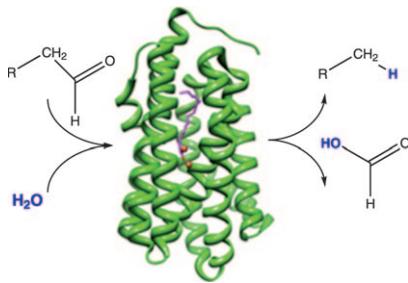


Enantioseparation and Electronic Properties of a Propeller-Shaped Triarylborane



Sperrige Substituenten führen zu einer hohen Barriere für die Isomerisierung der helical chiralen Enantiomere des Titel-Triarylborans (siehe Bild), was die Enantiomerentrennung durch chirale Chromatographie erlaubt. Die elektronischen

Eigenschaften des zentralen Boratoms sind wesentlich für den Umlappvorgang der Propellerstruktur, und UV-Licht beschleunigt die Racemisierung erheblich.

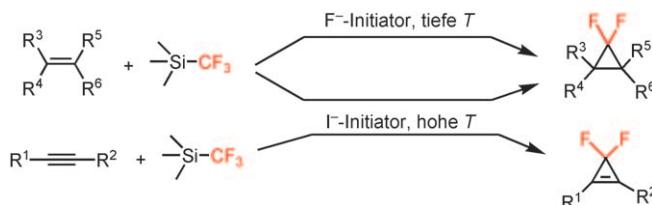


Einfach Wasser zugeben: Mit ihrer Struktur gehören cyanobakterielle Aldehyd-Decarbonylaser zur Enzymfamilie der Nichthäm-Dieisen-Oxygenasen – allerdings katalysiert das Enzym, in einer Sauerstoff-unabhängigen Reaktion, die Hydrolyse von aliphatischen Aldehyden zu Alkanen und Formiat (siehe Schema). Die ungewöhnliche und chemisch schwierige Reaktion läuft höchstwahrscheinlich unter Beteiligung freier Radikale ab.

Enzymologie

D. Das, B. E. Eser, J. Han, A. Sciore,
E. N. G. Marsh* ————— 7286–7290

Oxygen-Independent Decarbonylation of Aldehydes by Cyanobacterial Aldehyde Decarbonylase: A New Reaction of Diiron Enzymes



Sehr vielseitig: Das Ruppert-Prakash-Reagens (Me_3SiCF_3) kann eine effiziente Quelle für Difluorcarbenen sein. Durch Variation des verwendeten, nichtmetallischen Initiators (F^- bei tiefen Temperaturen

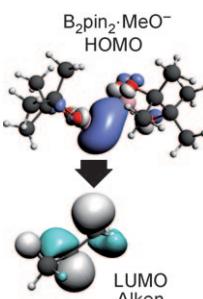
und I^- bei hohen Temperaturen) wurden verschiedene Alkene und Alkine mit guter Ausbeute in ihre entsprechenden *gem*-difluorinierten Cyclopropane bzw. Cyclopropene umgesetzt (siehe Schema).

Fluorchemie

F. Wang, T. Luo, J. Hu,* Y. Wang,
H. S. Krishnan, P. V. Jog, S. K. Ganesh,
G. K. S. Prakash,*
G. A. Olah ————— 7291–7295

Synthesis of *gem*-Difluorinated Cyclopropanes and Cyclopropenes: Trifluoromethyltrimethylsilane as a Difluorocarbene Source

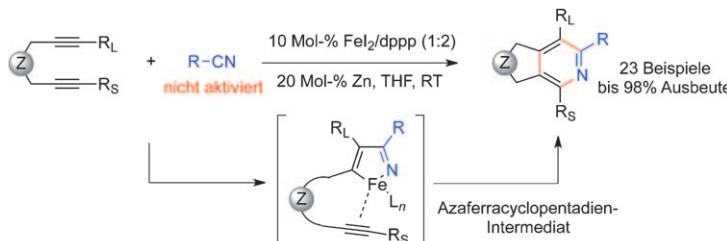
Wechselnde Vorlieben: Durch die Wechselwirkung eines Tetraalkoxydiborans mit einer Lewis-Base entsteht eine nukleophile Boryleinheit vom sp^2 -Carbentyp, die nichtaktivierte C=C-Bindungen angreifen kann. Laut Computerstudien überlappt die stark polarisierte B-B- σ -Bindung (HOMO) mit dem antibindenden π^* -Orbital (LUMO) der C=C-Bindung. Das normalerweise elektrophile Bor wird dabei nukleophil und zwingt das Olefin, sich wie ein Elektrophil zu verhalten.



Borchemie

A. Bonet, C. Pubill-Uldemolins, C. Bo,*
H. Gulyás,* E. Fernández* ————— 7296–7299

Transition-Metal-Free Diboration Reaction by Activation of Diboron Compounds with Simple Lewis Bases



[2+2+2]-Cycloadditionen

C. X. Wang, X. C. Li, F. Wu,
B. S. Wan* ————— 7300–7304

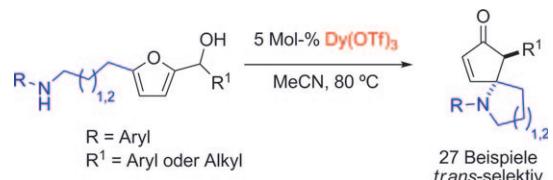
A Simple and Highly Efficient Iron Catalyst for a [2+2+2] Cycloaddition to Form Pyridines

In Eisen gelegt: Der Eisenkatalysator für die Synthese von Pyridinen bei Raumtemperatur (siehe Schema), der in situ

aus einem anorganischen Eisensalz und einem Diphosphanligand erzeugt wurde, wirkte hoch reaktiv und regioselektiv.

Dominoreaktionen

L. I. Palmer,
J. Read de Alaniz* **7305 – 7308**



27 Beispiele
trans-selektiv

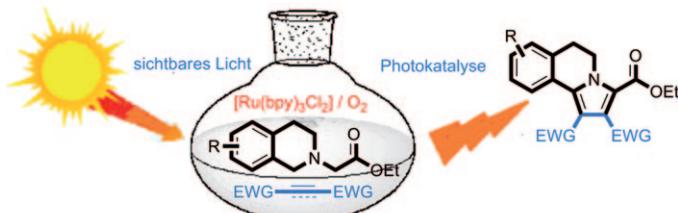
Direct and Highly Diastereoselective Synthesis of Azaspirocycles by a Dysprosium(III) Triflate Catalyzed Aza-Piancatelli Rearrangement

Im ersten Beispiel für eine intramolekulare Aza-Piancatelli-Umlagerung katalysiert Dysprosium(III)-trifluormethansulfonat effizient die Synthese funktionalisierter Azaspirocyclen in einer *trans*-

selektiven Weise durch eine 4π-Elektronencyclisierung substituierter Furylcarbinole (siehe Schema; Tf = Trifluormethansulfonyl).

Photochemie

Y.-Q. Zou, L.-Q. Lu, L. Fu, N.-J. Chang,
J. Rong, J.-R. Chen,
W.-J. Xiao* **7309 – 7313**



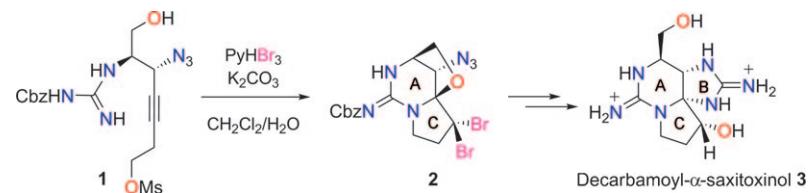
Sonnige Aussichten: Durch die im Titel beschriebene Sequenz werden 2-(3,4-Dihydroisoquinolin-2(1H)-yl)essigsäure-ethylester mit einer Reihe elektronenärmer Alkene und Alkine effizient in Pyrrolo[2,1-a]isoquinoline umgewandelt

(siehe Schema; bpy = 2,2'-Bipyridin, EWG = elektronenziehende Gruppe). Die Reaktion bietet eine neue Strategie zum direkten Aufbau der Kernstruktur natürlicher Lamellarin-Alkaloide.

Naturstoffe

Y. Sawayama, T. Nishikawa* **7314 – 7316**

A Synthetic Route to the Saxitoxin Skeleton: Synthesis of Decarbamoyl α-Saxitoxinol, an Analogue of Saxitoxin Produced by the Cyanobacterium *Lyngbya wollei*



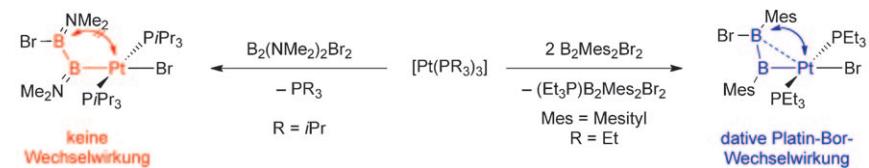
Die wesentlichen Elemente eines kurzen Synthesewegs zum Saxitoxingerüst sind eine Bromonium-initiierte Kaskadencyclisierung von einfach zugänglichem **1** zum tricyclischen Intermediat **2** und die Überführung der *gem*-Dibrommethylengruppe

in eine Enolacetateinheit. Auf diesem Weg gelang auch die Synthese von **3**, einem natürlich vorkommenden Analogon von Saxitoxin. Cbz = Benzyloxycarbonyl, Ms = Methansulfonyl, Py = Pyridin.

Borliganden

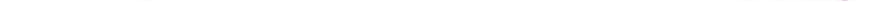
H. Braunschweig,* A. Damme,
T. Kupfer **7317 – 7320**

Kombination aus Boryl- und dативной Pt-B-Bindung: ein unerwarteter Koordinationsmodus für den Diboran(4)yl-Liganden

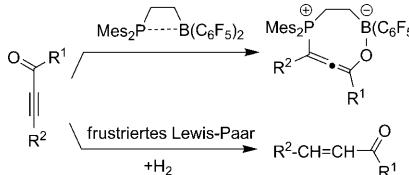


Doppelt verankert: Obwohl Diborane(4) im Allgemeinen unter B-B-Aktivierung reagieren, gelang in der Reaktion von B₂Mes₂Br₂ mit [Pt(PEt₃)₃] die selektive oxidative Addition einer B-Br-Bindung; der erhaltene Diboran(4)yl-Komplex zeigt

eine unerwartete dative Pt-B-Bindung zum zweiten Borzentrum der Diboran(4)yl-Einheit. Die oxidative Addition einer B-Br-Bindung von B₂(NMe₂)₂Br₂ an [Pt(PEt₃)₃] liefert eine Diboran(4)yl-Spezies ohne dative Pt-B-Wechselwirkung.



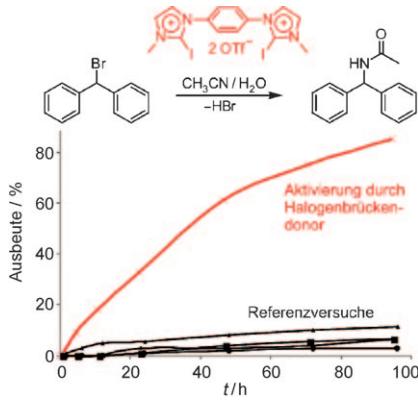
Ungeachtet ihres Namens können frustrierte Lewis-Paare selektive 1,4-Additionen an konjugierte Inone eingehen (siehe Schema). Nach Wasserstoffaktivierung durch frustrierte Lewis-Paare gelingt die selektive Hydrierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung des Ions in einem Fall sogar katalytisch.



Frustrierte Lewis-Paare

B.-H. Xu, G. Kehr, R. Fröhlich,
B. Wibbeling, B. Schirmer, S. Grimme,
G. Erker* **7321–7324**

Reaktionen frustrierter Lewis-Paare mit konjugierten Inonen – selektive Hydrierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung



I...Br-Ückenschlag: Benzhydrylbromid kann durch neuartige Halogenbrücken-donoren aktiviert werden und geht in der Folge eine Ritter-Reaktion mit Acetonitril ein (siehe Schema). Vergleichsexperimente mit nichtiodierten Referenzverbindungen und Tests mit zugesetzten Säuren lassen auf eine ursächliche Wirkung der Halogenbrücken schließen (siehe Diagramm). Die Aktivierung ist offenbar auch auf andere Substrate anwendbar.

Halogenbrücken

S. M. Walter, F. Kniep, E. Herdtweck,
S. M. Huber* **7325–7329**

Halogenbrücken-induzierte Aktivierung einer Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar
(Open Access)

Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?
... Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren,
Verkaufsrepräsentanten ...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65, Fax: 0 62 01 – 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Verband Deutscher Chemiker

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten **7086–7088**

Vorschau **7331**

Berichtigung

Backbone Dynamics of Cyclotide MCoTI-I Free and Complexed with Trypsin

S. S. Puttamaradappa, K. Jagadish,
A. Shekhtman,
J. A. Camarero* ————— 7184–7188

Angew. Chem. **2010**, 122

DOI 10.1002/ange.201002906

Die Autoren dieser Zuschrift möchten die in Abbildung 1d und Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse berichtigten. Aufgrund eines Fehlers beim Skalieren der NOE-Werte wurden für den MCoTI-I/Trypsin-Komplex (Abbildung S2 C und D in den Hintergrundinformationen) keine genauen S^2 -Werte angegeben. Korrigierte Versionen von Abbildung 1 und Tabelle 1 sind hier gezeigt.

Die Textpassage mit Bezug auf Abbildung 1d und Tabelle 1 (S. 7185, linke Spalte) soll wie folgt lauten: „Thus, although loop 1 showed $\langle S^2 \rangle = 0.75 \pm 0.29$, which is slightly lower than the value for the rest of the molecule ($\langle S^2 \rangle = 0.78 \pm 0.23$), Lys⁴ showed a significant lower value of S^2 upon complex formation. Several other residues in loop 2 (Cys⁹), loop 5 (Cys²⁷ and Arg²²), and loop 6 (Val¹) also showed significantly lower values of S^2 upon complex formation (Figures 1d and 2c). It is likely that the increase in mobility observed in these loops may help to accommodate the increased flexibility of Lys⁴ in the binding loop (Figure 2c).“

Since our data clearly shows that backbone flexibility of MCoTI-I cyclotide increases in some of the MCoTI-I residues upon binding to trypsin, we decided to estimate the contribution of these motions to the overall Gibbs free energy of binding (ΔG). The energetic benefit of this increase in backbone flexibility can be estimated from the experimental relaxation data, by using the experimentally measured order parameters, S^2 .^[27] The estimated ΔG value was approximately 10 kJ mol⁻¹ at 298 K. This value should be compared to the calculated value from the trypsin inhibitory constant of MCoTI-I (the trypsin inhibitory constant of MCoTI-I ($K_i \approx 20$ pm),^[28] $\Delta G \approx -61$ kJ mol⁻¹). The calculated entropic contribution ($-T\Delta S$) at the same temperature was approximately 7 kJ mol⁻¹.“

Dieser Berichtigung sind außerdem modifizierte Versionen von Abbildung S2 C und D (korrigierte NOE- und R_{ex} -Werte für den MCoTI/Trypsin-Komplex) als Hintergrundinformationen beigelegt.

Die Autoren weisen darauf hin, dass diese Korrektur keinen Einfluss auf die Interpretation der Ergebnisse ihrer Zuschrift hat.

[27] A. G. Palmer III, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2001**, 30, 129.

[28] O. Avrutina, H. U. Schmoldt, D. Gabrijelcic-Geiger, D. Le Nguyen, C. P. Sommerhoff, U. Diederichsen, H. Kolmar, *Biol. Chem.* **2005**, 386, 1301.

Table 1: Average order parameters of structural elements in MCoTI-I in the free state and bound to trypsin.

Structural element	Sequence	$\langle S^2 \rangle^{[a]}$ Free MCoTI-I	$\langle S^2 \rangle^{[b]}$ Trypsin–MCoTI-I
loop 1	3–8	0.81 ± 0.01	0.75 ± 0.29
loop 2	10–14	0.81 ± 0.01	0.93 ± 0.04
loop 3	16–18	0.84 ± 0.02	0.82 ^[c]
loop 4	20	0.88 ^[c]	0.98 ^[c]
loop 5	22–26	0.92 ± 0.02	0.80 ± 0.24
loop 6	28–34	0.76 ± 0.05	0.71 ± 0.34
cystine knot	2,9,15,19,21,27	0.84 ± 0.02	0.62 ± 0.33

[a] S^2 values for residues 5 and 23 from free MCoTI-I are not included in the average because the relaxation data could not be fitted to a monoexponential function. [b] S^2 values for residues 2, 5, 8, 18, 19, 23, 29, 31, 32, and 33 from trypsin-bound MCoTI-I are not included in the average because of the lack of signal intensity or because the relaxation data could not be fitted to a monoexponential function. [c] $\langle S^2 \rangle$ contains the S^2 value for a single residue.

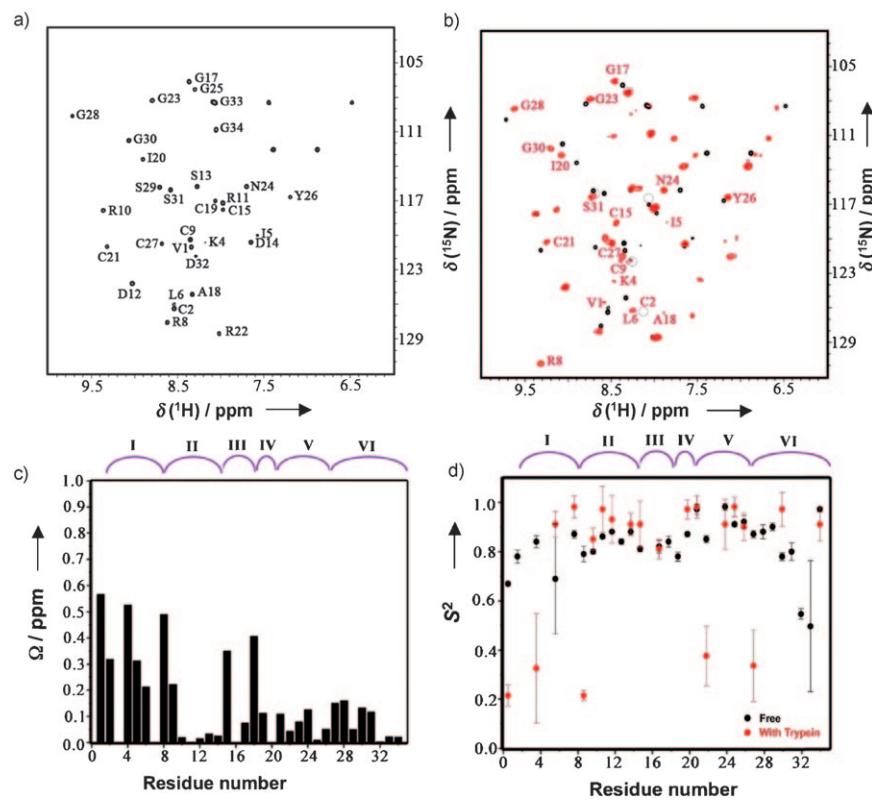


Figure 1. NMR analysis of the backbone dynamic of free and trypsin bound MCoTI-I.
 a) {¹⁵N,¹H}NMR heteronuclear single quantum correlation (HSQC) spectrum of free MCoTI-I. Chemical shift assignments of the backbone amides are indicated. b) Overlay of the {¹⁵N,¹H} HSQC spectra of free (black) and trypsin bound MCoTI-I (red). Residues with large average amide chemical shift differences between two different states (> 0.3 ppm) are indicated. Peaks that are broadened in trypsin bound MCoTI-I are indicated by grey circles. c) Average amide chemical shift difference for all the assigned residues in free and trypsin bound MCoTI-I. Chemical shift difference was calculated as: $\Delta\Omega = [(\Delta\Omega_{\text{NH}}^2 + 0.04\Delta\Omega_{\text{N}}^2)/2]^{1/2}$, where $\Delta\Omega_{\text{NH}}$ and $\Delta\Omega_{\text{N}}$ are the changes in the amide proton and nitrogen chemical shifts (ppm), respectively. d) Order parameter, S^2 , for the free (black) and the trypsin bound MCoTI-I (red). The S^2 value is a measure of backbone flexibility and represents the degree of angular restriction of the N–H vector in the molecular frame. The MCoTI-I loops are shown on top of panels (c) and (d). Small unassigned peaks in the spectra of both free and trypsin-bound of MCoTI-I are from a minor conformation of the protein, and result from a known isomerization of the backbone at an Asp-Gly sequence in loop 6 of MCoTI-I.