



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-Benzodithiolium 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

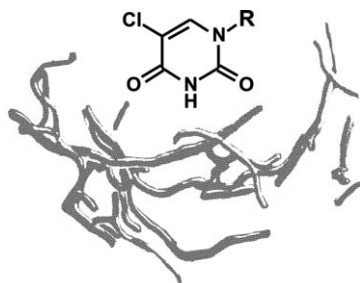


Mit achtzehn wollte ich Maschinenbauingenieur werden. Die größte Herausforderung, der Wissenschaftler aktuell gegenüberstehen, ist die Nichtlinearität ...“

Dies und mehr von und über Younan Xia finden Sie auf Seite 7092.

Autoren-Profil

Younan Xia ————— 7092 – 7093



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.

Highlights

Organismus-Chemie

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

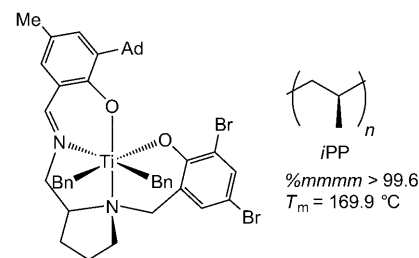
Auf dem Weg zu chemisch veränderten Organismen mit genetischer Firewall

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 Polypropylen (iPP) je beobachtet wurde. Ad = Adamantyl, Bn = Benzyl.

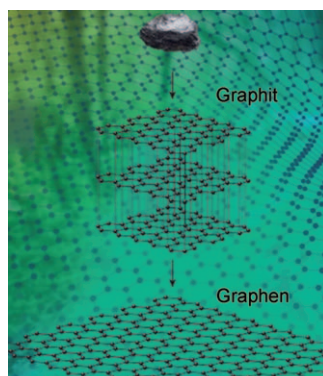


Aufsätze

Graphen

A. K. Geim* 7100 – 7122

Zufallswege zum Graphen (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.

K. S. Novoselov* 7123 – 7141

Graphen: Materialien im Flachland (Nobel-Aufsatz)

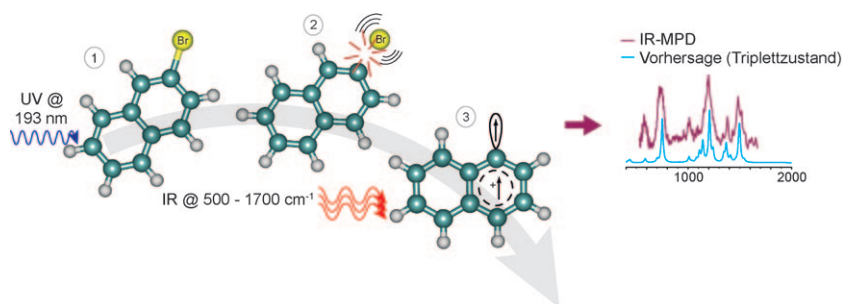
Zuschriften

Triplet-Naphthylkation

H. Alvaro Galué,
J. Oomens* 7142 – 7145

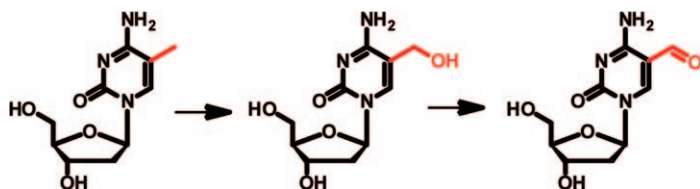


Spectroscopic Evidence for a Triplet Ground State in the Naphthyl Cation



Geklärte Zustände: Die IR-Spektren des isolierten Naphthylcarbokations, $\text{C}_{10}\text{H}_7^+$ (aus $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$; 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.

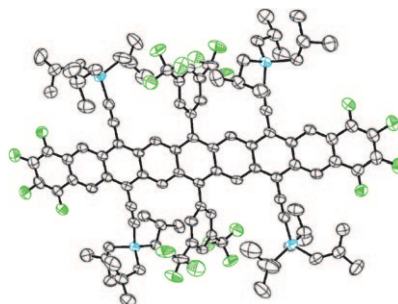
Bioorganische Chemie

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

The Discovery of 5-Formylcytosine in Embryonic Stem Cell DNA



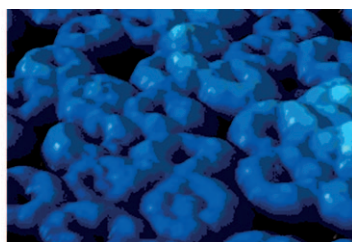
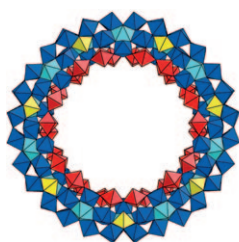
Alle Neune: Ein vielseitiger Zugang zu stabilen Nonacenderivaten (siehe Bild, F grün, Si blau), der eine Silylethylen-Funktionalisierungsstrategie einschließt, ermöglicht ein bislang unerreichtes Ausmaß an Charakterisierung, darunter elektrochemische, photophysikalische und kristallographische Untersuchungen. 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



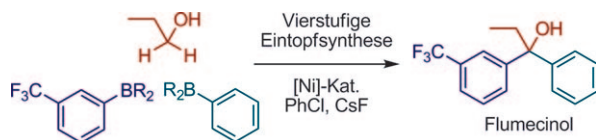
Immer zu zweit: Rastertunnelmikroskopie/-spektroskopie (STM/STS) ergibt für den riesigen radförmigen Mo_{154} -Cluster eine einzigartige Lokalisierung der Zustände in jedem der 14 identischen Kompartimente seiner halskettenartigen

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

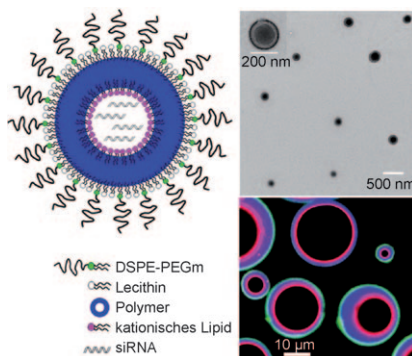


Funktionelle Nanopartikel

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).

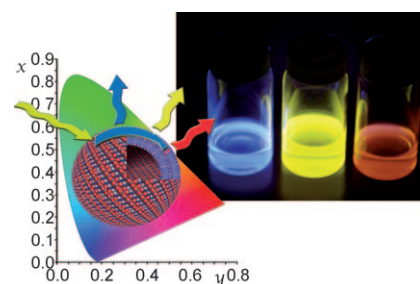
Selbstorganisation

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.

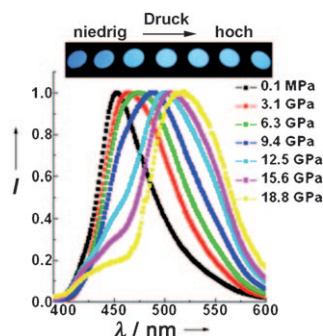


Piezochrome Lumineszenz

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



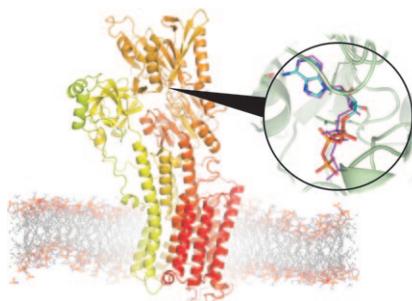
Das Stilbenderivat BTZB, ein anionischer organischer Fluorophor, zeigt nach Einlagerung in ein Doppelhydroxid mit Schichtstruktur ein reversibles optisches Ansprechverhalten auf äußeren Druck: Es kommt zu Änderungen des Absorptionsspektrums, der Lumineszenzfarbe und der Fluoreszenzlebensdauer (siehe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

Konformationsanalyse

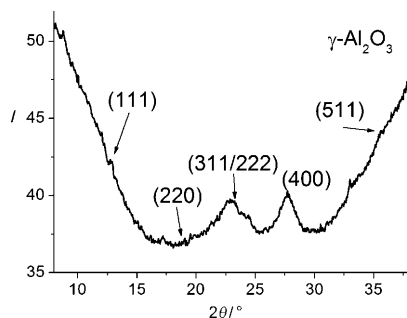
D. A. Middleton,* E. Hughes,
M. Esmann ————— 7179–7182



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 Ligandenkonformation, die aus der statistischen Analyse einer begrenzten Zahl von ^{31}P - ^{13}C -Abständen resultiert, drastisch verbessert.

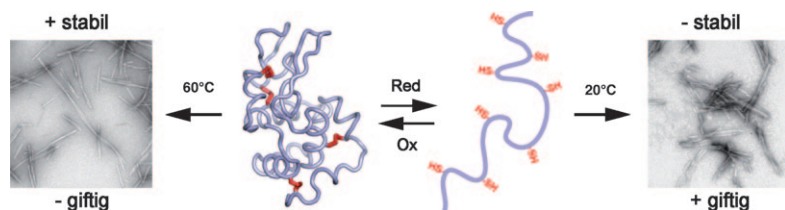


Aluminiumoxid im Fluss: Auf Informationen aus Synchrotron-Röntgenpulverbeugungs (PXRD)-Messungen in situ, die einen Reaktionsmechanismus ohne kristalline Intermediate nahelegen, baut die erste einstufige und schnelle Synthese von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Großmaßstab auf. Das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$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

Nanopartikel

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

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



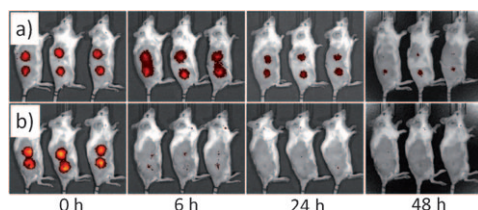
In stabilem Zustand: Disulfidbindungen stabilisieren gefaltete Proteine primär dadurch, dass sie die Entropiekosten der Faltung minimieren. Solche Vernetzungen vermindern auch die giftige Aggregation, indem sie die Bildung von hoch struktu-

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.

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



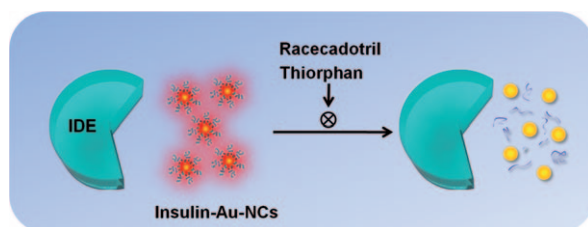
Amphiphile Oligonucleotide, die durch kovalente Konjugation zwischen einem hydrophoben Diacyllipid und chemisch stabilisierten RNA- oder DNA-Oligonucleotiden synthetisiert wurden, markieren Tumorzellen nach Injektion in feste

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

Hybridisierbare Oligonucleotide

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

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



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).

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



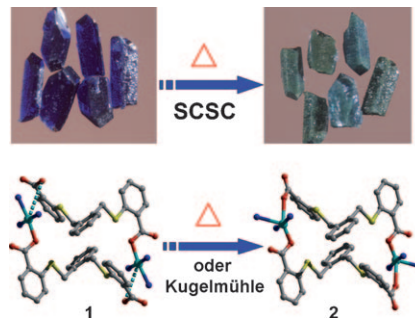
Einkristalltransformationen

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.

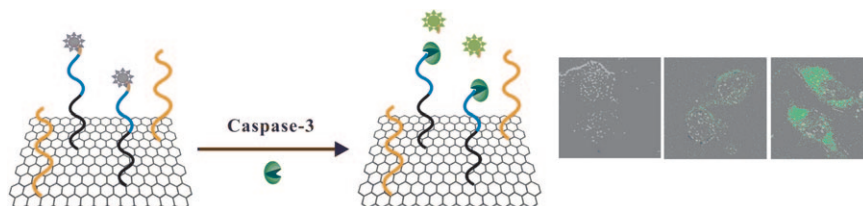


Graphenkonjugate

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



Lebendzellbildgebung: 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).

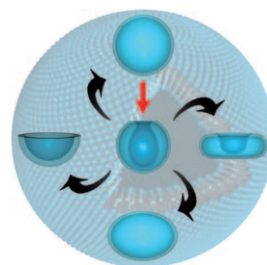
Polymersom-Morphologien

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: Polymervesikel 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).

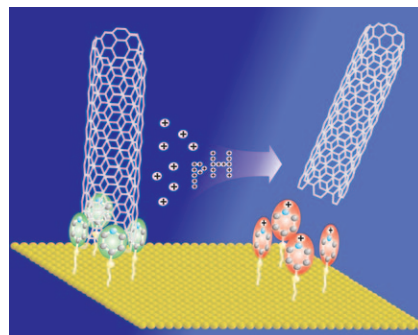


Selbstorganisation

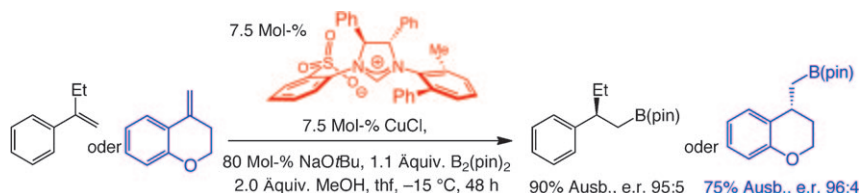
T. Ferri,* D. Frasca, O. Arias de Fuentes,
R. Santucci, M. Frasconi* — 7212 – 7216



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 Protonierung einer pyridinbasierten selbstorganisierten Monoschicht verringert die Pyridin-SWCNT-Wechselwirkung und setzt so die SWCNTs frei (siehe Bild).



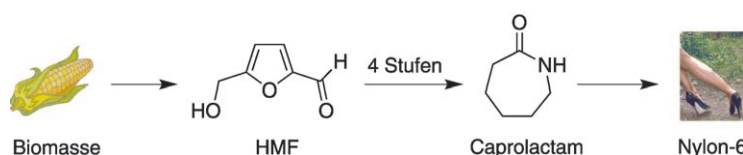
Harte Nuss zu knacken: Chirale zwei-zählige NHC-Kupfer-Komplexe wurden entwickelt, die enantioselective Hydroborierungen einer der problematischsten Substratklassen vermitteln: Acyclische und exocyclische 1,1-disubstituierte

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

Enantioselective 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 Gesamtelektivität in Caprolacton

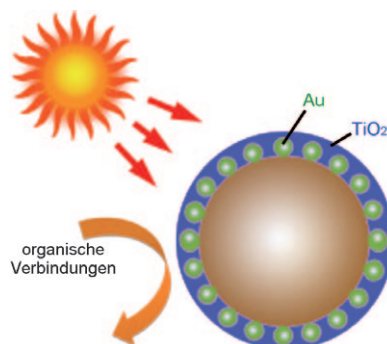
überführt. Dieser neue Ansatz umfasst zwei Hydrierungen, die 1,6-Hexandiol liefern, und dessen oxidative Cyclisierung zu Caprolacton. Dieses wurde schließlich zu Caprolactam umgesetzt.

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

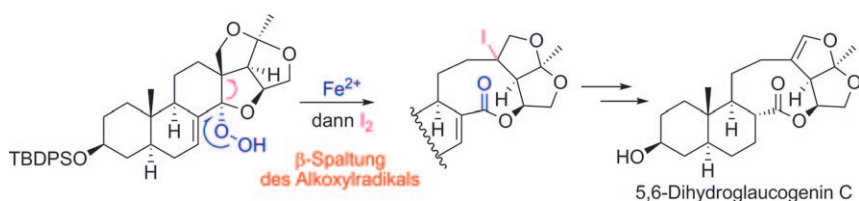
Hübsch dekoriert: Ein Photokatalysator mit Sandwichstruktur katalysiert den Abbau organischer Verbindungen unter UV-Licht, sichtbarem Licht und direktem Sonnenlicht hoch effizient (siehe Bild). Der Katalysator wurde durch Nichtmetall-dotierung und Dekoration von TiO_2 -Nanokristallen mit plasmonischem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



Photokatalysatoren

Q. Zhang, D. Q. Lima, I. Lee, F. Zaera,
M. Chi, Y. Yin* — 7226 – 7230

A Highly Active Titanium Dioxide Based Visible-Light Photocatalyst with Nonmetal Doping and Plasmonic Metal Decoration



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-Disecopregnan-Gerüst (siehe Schema; TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl).

Naturstoffsynthese

J. Gui, D. Wang, W. Tian* — 7231 – 7234

Biomimetic Synthesis of 5,6-dihydroglaucogenin 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

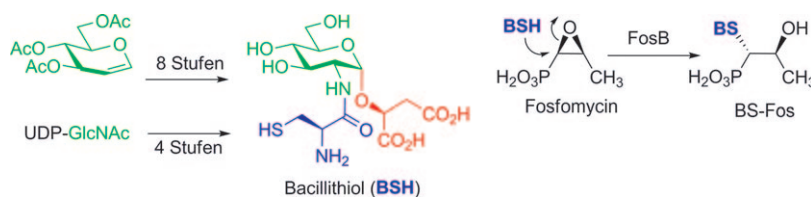


Teamarbeit kennzeichnet den neuen Ansatz der wechselseitigen Aktivierung von Naphtholaten und Arylboronsäurederivaten: Die Bildung von Boraten erleichtert die Suzuki–Miyaura-Kupplung durch direkte nickelkatalysierte Spaltung

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 Biosynthesestufe 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 Thiolsubstrat.

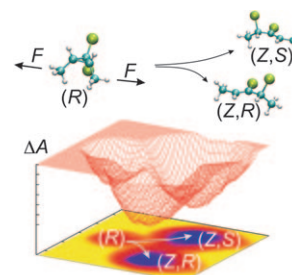
Erzwungene Ringöffnung

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 .



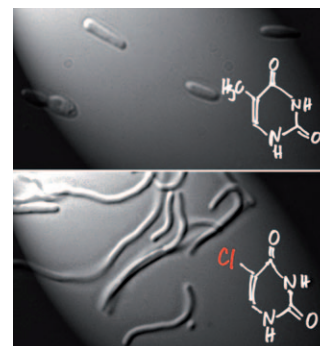
Chemisch modifizierte Organismen

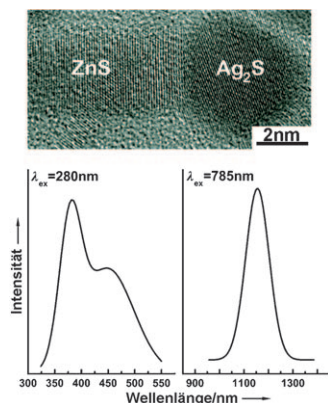
P. Marlière, J. Patrouix, V. Döring, P. Herdewijn, S. Tricot, S. Cruveiller, M. Bouzon, R. Mutzel* — 7247 – 7252



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).



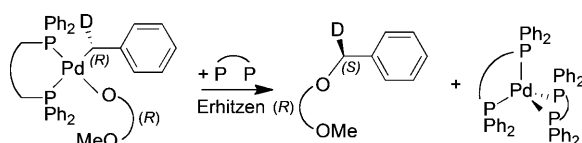


Heterostrukturierte Halbleiter-„Streichhölzer“ mit Ag_2S -Köpfen und ZnS -Spänen (siehe TEM-Bild) wurden durch gemeinsame thermische Zersetzung von $\text{Ag}(\text{DDTC})$ und $\text{Zn}(\text{DDTC})_2$ (DDTC = Diethyldithiocarbamat) hergestellt. Die Heteronanostrukturen zeigen sowohl UV/blaue ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$) als auch nahinfrarote ($\lambda_{\text{ex}} = 785 \text{ nm}$) Photolumineszenz.

Heteronanostrukturen

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

Matchstick-Shaped Ag_2S - ZnS Heteronanostructures Preserving both UV/Blue and Near-Infrared Photoluminescence



Ganz im Gegenteil: Isolierte Benzylpalladiumaryloxid-Komplexe gehen reduktive Eliminierungen unter $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ -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 dissoziiert und sich ein nucleophiler Angriff am benzyliischen Kohlenstoffatom anschließt.

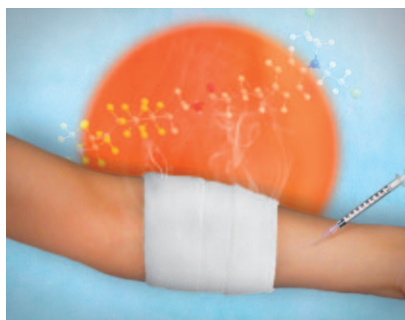
C-O-Bindungsbildung

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

$\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ 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.



Tumortheraeutika

C. M. Clavel, O. Zava, F. Schmitt, B. Halamoda 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

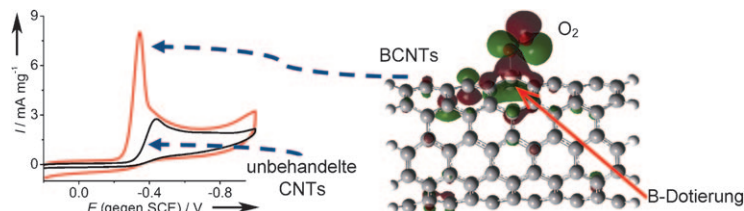


Elektrokatalyse

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 metall-
freier Elektrokatalysator aus bordotierten
Kohlenstoffnanoröhren erzielt gute Er-
gebnisse in der Sauerstoffreduktion. DFT-
Rechnungen zufolge liegt dies an einer

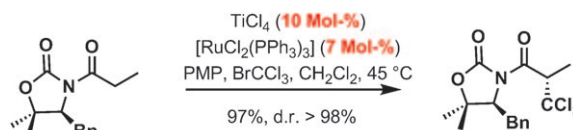
verstärkten O₂-Chemisorption und dem
effektiven Einsatz von π -Elektronen des
infolge der Bordotierung konjugierten
Kohlenstoffmaterials.

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-kata-
lysierten Halogenalkylierung von Titan-
enolaten führte zur Entwicklung eines
Prozesses, der bezüglich des Titans wie
auch des Rutheniums katalytisch ist
(siehe Schema; Bn = Benzyl, PMP =

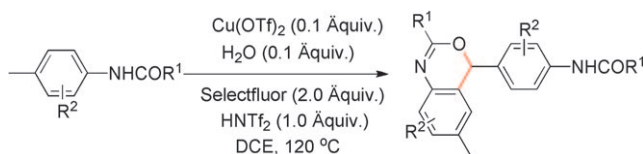
1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin). Bei der
Bildung der Titanenolate aus *N*-Acyloxa-
zolidinonen wurde katalytischer Umsatz
beobachtet, und es wurden Einblicke in
die Inhibitorwirkung der Aminbase erhal-
ten.

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 zugäng-
licher Tolyamide wird durch Cu(OTf)₂ in
Gegenwart von Selectfluor und Wasser
katalysiert. Die Reaktion verläuft über eine
Abfolge aus intermolekularen C–H-aktivi-
erten dehydrierenden Kreuzkupplungen

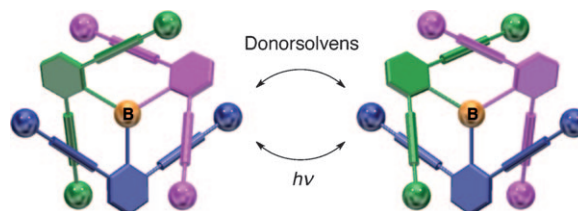
von C(sp³)-H- (mit C als Teil einer ben-
zylichen Methylgruppe) und C(sp²)-H-
Bindungen (mit C als Teil eines aromati-
schen Rings) und eine nachfolgende
intramolekulare C–O-Kupplung (siehe
Schema).

Propellerstrukturen

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

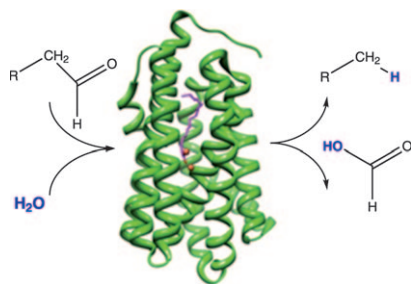


Enantioseparation and Electronic
Properties of a Propeller-Shaped
Triarylborane



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

Eigenschaften des zentralen Boratoms
sind wesentlich für den Umklappvorgang
der Propellerstruktur, und UV-Licht
beschleunigt die Racemisierung erheb-
lich.

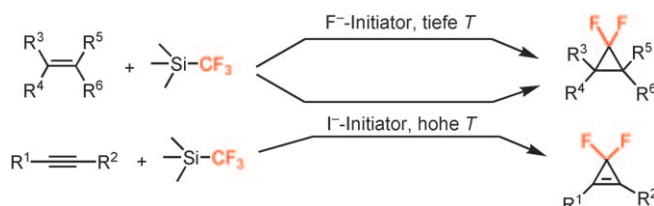


Einfach Wasser zugeben: Mit ihrer Struktur gehören cyanobakterielle Aldehyd-Decarboxylasen zur Enzymfamilie der Nicht-Häm-Deisen-Oxygenasen – allerdings katalysiert das Enzym, in einer Sauerstoff-unabhängigen Reaktion, die Hydrolyse von aliphatischen Aldehyden zu Alkanen und Formiat (siehe Schema). Die 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 Decarboxylation of Aldehydes by Cyanobacterial Aldehyde Decarboxylase: A New Reaction of Diiron Enzymes



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

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

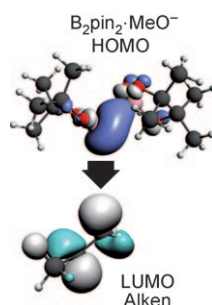
Fluorchemie

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

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



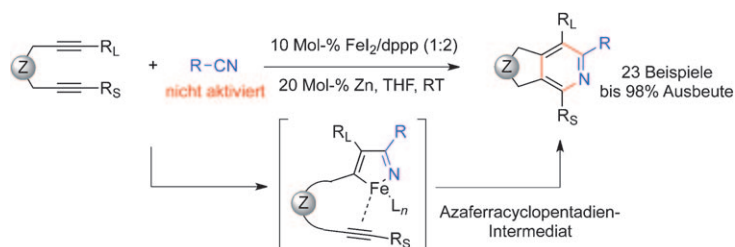
Wechselnde Vorlieben: Durch die Wechselwirkung eines Tetraalkoxydiborans mit einer Lewis-Base entsteht eine nukleophile Boryleinheit vom sp^2 -Carbentyp, die nichtaktivierte $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen angreifen kann. Laut Computerstudien überlappt die stark polarisierte B-B- σ -Bindung (HOMO) mit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



Borchemie

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

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



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.

[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



Dominoreaktionen

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



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*-

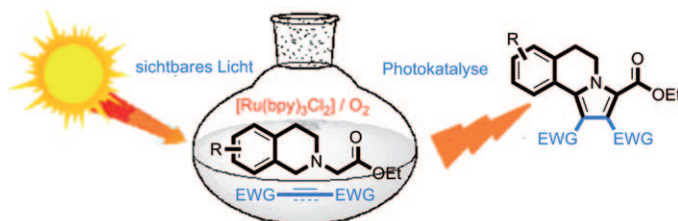
selektiven Weise durch eine 4 π -Elektrocyclisierung substituerter Furfylcarbinole (siehe Schema; Tf = Trifluormethansulfonyl).

Photochemie

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



Visible-Light-Induced Oxidation/[3+2] Cycloaddition/Oxidative Aromatization Sequence: A Photocatalytic Strategy To Construct Pyrrolo[2,1-*a*]isoquinolines



Sonnige Aussichten: Durch die im Titel beschriebene Sequenz werden 2-(3,4-Dihydroisochinolin-2(1*H*)-yl)essigsäureethylester mit einer Reihe elektronenarmer Alkene und Alkine effizient in Pyrrolo[2,1-*a*]isochinoline umgewandelt

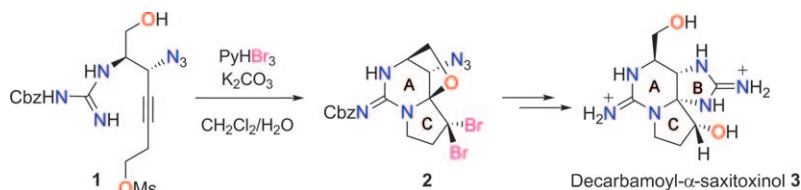
(siehe Schema; bpy = 2,2'-Bipyridin, EWG = elektronenziehende Gruppe). Die Reaktion bietet eine neue Strategie zum direkten Aufbau der Kernstruktur natürlicher Lamellarin-Alkaloide.

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

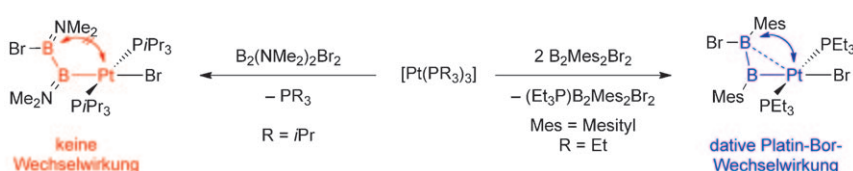
in eine Enolacetateinheit. Auf diesem Weg gelang auch die Synthese von **3**, einem natürlich vorkommenden Analogon von Saxitoxin. Cbz = Benzyloxycarbonyl, Ms = Methansulfonyl, Py = Pyridin.

Borliganden

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



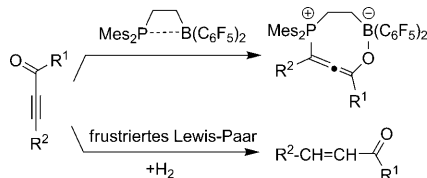
Kombination aus Boryl- und dativer Pt-B-Bindung: ein unerwarteter Koordinationsmodus für den Diboran(4)yl-Liganden



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(PiPr₃)₂] liefert eine Diboran(4)yl-Spezies ohne dative Pt-B-Wechselwirkung.

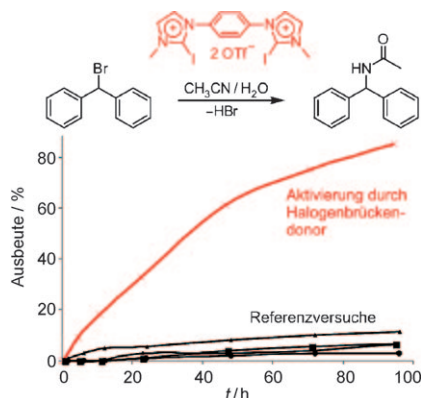
Ungeachtet ihres Namens können frustrierte Lewis-Paare selektive 1,4-Additionen an konjugierte Inone eingehen (siehe Schema). Nach Wasserstoffaktivierung durch frustrierte Lewis-Paare gelingt die selektive Hydrierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung des Inons in einem Fall sogar katalytisch.



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 Halogenbrückendonoren 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

Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften
der Angewandten 7086 – 7088

Vorschau 7331

Berichtigung

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

S. S. Puttamadappa, 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 1 d und Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse berichtigen. 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 1 d 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 1 d and 2 c). 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 2 c).

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	$\langle S^2 \rangle^{[a]}$	$\langle S^2 \rangle^{[b]}$
		Free MCoTI-I	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.

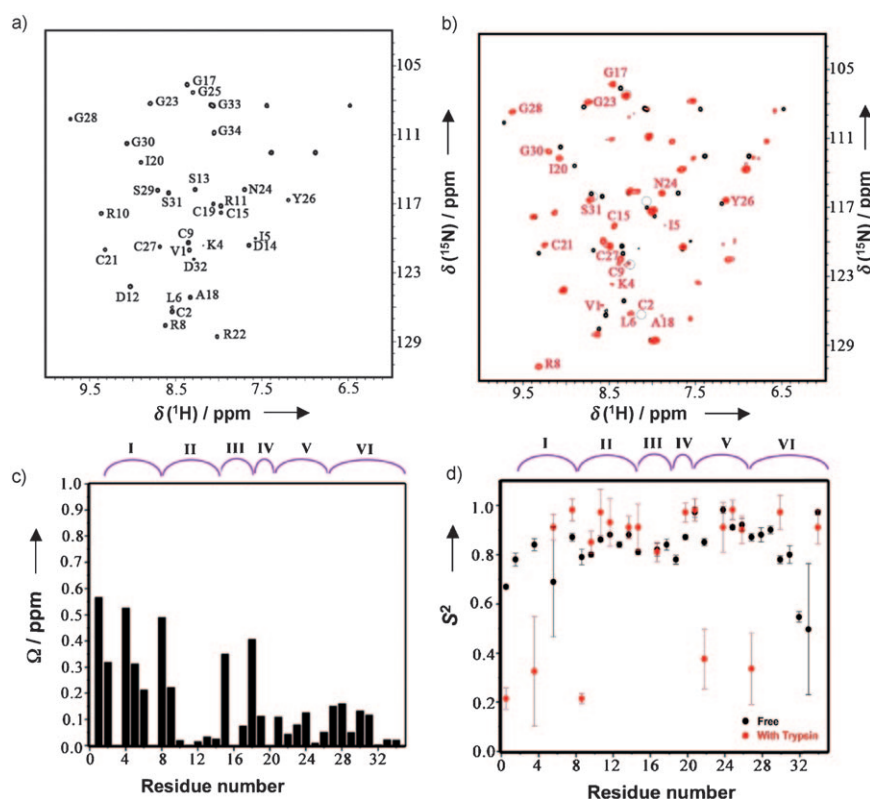


Figure 1. NMR analysis of the backbone dynamic of free and trypsin bound MCoTI-I. a) $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ NMR heteronuclear single quantum correlation (HSQC) spectrum of free MCoTI-I. Chemical shift assignments of the backbone amides are indicated. b) Overlay of the $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ 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.