



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

A. Patzer, M. Schütz, T. Möller, O. Dopfer*

IR Spectrum and Structure of the Adamantane Cation: Direct Evidence for Jahn–Teller Distortion

C. Lux, M. Wollenhaupt, T. Bolze, Q. Liang, J. Köhler, C. Sarpe, T. Baumert*

Zirkulardichroismus in den Photoelektronen-Winkelverteilungen von Campher und Fenchon aus der Multiphotonenionisation mit Femtosekunden-Laserpulsen

C. Giese, F. Zosel, C. Puorger, R. Glockshuber*

Der stabilste Protein-Liganden-Komplex: Anwendung für die Einschnitt-Affinitätsreinigung und Identifizierung von Protein-komplexen

X.-F. Xiong, Q. Zhou, J. Gu, L. Dong, T.-Y. Liu, Y.-C. Chen*

Trienamine Catalysis of 2,4-Dienones: Development and Application in Asymmetric Diels–Alder Reaction

M. T. C. Walvoort, H. van den Elst, O. J. Plante, L. Kröck, P. H. Seeberger, H. S. Overkleeft, G. A. van der Marel,* J. D. Codée*
Automated Solid-Phase Synthesis of β -Mannuronic Acid Alginates

P. G. Schiro, M. Zhao, J. S. Kuo, K. M. Koehler, D. E. Sabath, D. T. Chiu*

Sensitive and High-Throughput Isolation of Rare Cells from Peripheral Blood with Ensemble-Decision Aliquot Ranking

H. Ding, A. G. Roberts, P. G. Harran*

Synthetic (\pm)-Axinellamines Deficient in Halogen

J. Lu, C. Aydin, N. D. Browning, B. C. Gates*

Imaging Gold Atom Catalytic Sites in Zeolite NaY

J. W. Medley, M. Movassaghi*

A Concise and Versatile Double Cyclization Strategy for Highly Stereoselective Synthesis and Novel Arylative Dimerization of Aspidosperma Alkaloids



„Was ich gerne entdeckt hätte, ist das Triphenylmethylradikal.

Mein Lieblingsgericht ist Fondue ...“

Dies und mehr von und über Armido Studer finden Sie auf Seite 4072.

Autoren-Profil

Armido Studer _____ 4072 – 4073



D. Seidel



J. Hartig



M. Mann



P. Bruce



J. A. Lercher

Nachrichten

Carl-Duisberg-Gedächtnispreis:

D. Seidel _____ 4074

Chemie-Preis der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen:

Jörg Hartig _____ 4074

Gottfried-Wilhelm-Leibniz-, Louis-Jeantet- und Ernst-Schering-Preis:

M. Mann _____ 4074

AkzoNobel UK Science Award:

P. Bruce _____ 4074

Robert Burwell Lectureship in Catalysis:

J. A. Lercher _____ 4074

Bücher

Anion Coordination Chemistry

Kristin Bowman-James, Antonio Bianchi, Enrique García-España

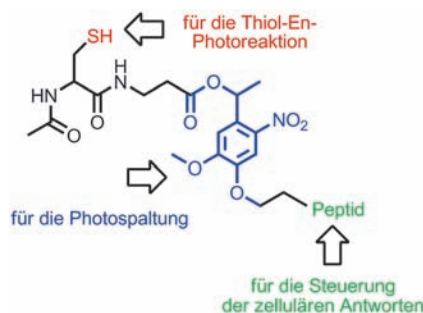
rezensiert von P. Gale _____ 4075

Highlights

Gewebezüchtung

L. A. Lee, Q. Wang* — 4076–4078

Dynamische 3D-Musterung
biochemischer Auslösereize durch
photoinduzierte bioorthogonale
Reaktionen



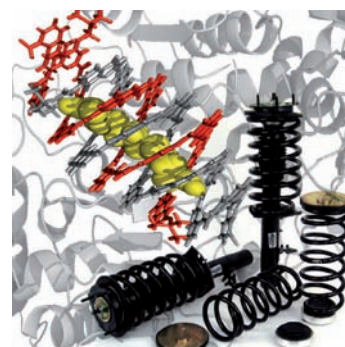
Klick, Klick und Licht an: Eine neue Generation von Biomaterialien, die als Matrix für lebende Zellen genutzt werden, weist Charakteristika auf, die die natürliche zeitliche und räumliche Kontrolle bioaktiver Moleküle nachahmen. Das hier beschriebene System ermöglicht das Anfügen und Entfernen biorelevanter Liganden in einer einzigen Stufe, was ein Schritt hin zur Nachbildung der dynamischen Progression in der natürlichen Organ- und Gewebeentwicklung ist.

Molekulare Shuttles

P. Prabhakaran, G. Priya,
G. J. Sanjayan* — 4079–4081

Foldamere: Anwendungen jenseits der
Biomedizin

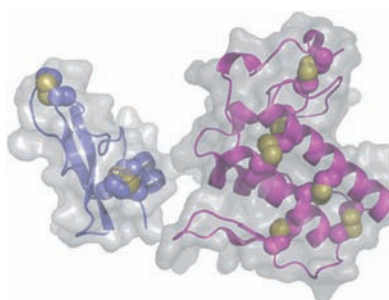
Molekularer Stangentanz: Foldamere wurden zum Aufbau molekularer Funktionseinheiten genutzt, die aus einem doppelhelikalen Foldamer mit einem stabförmigen Gastmolekül bestehen und in Anlehnung an Rotaxane als Foldaxane bezeichnet werden. Die Foldaxane führen eine schraubenartige Bewegung aus und sind vielversprechend für Anwendungen in den Materialwissenschaften.



Naturstoffe

K. Strømgaard,*
A. S. Kristensen* — 4082–4084

Ein heteromeres Schlangengift und die
molekularen Details der
Schmerzempfindung



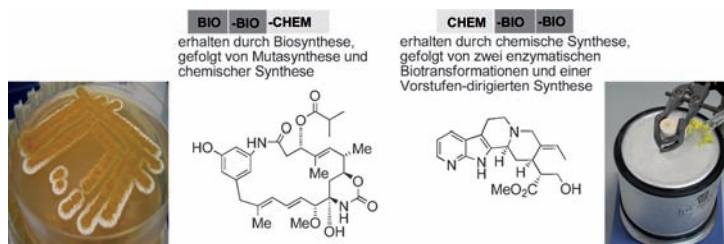
Dem Schmerz auf der Spur: Zwei Schlangengifte vereinen sich und bilden den heteromeren Komplex MitTx, der säureempfindliche Ionenkanäle (ASICs) aktiviert und Schmerz auslöst. MitTx wird verwendet, um die Rollen spezifischer ASIC-Untertypen bei der Schmerzweiterleitung zu untersuchen. Diese Erkenntnisse könnten neue pharmakologische Möglichkeiten liefern, um neue Behandlungsmethoden gegen Schmerz zu finden.

Kurzaufsätze

Totalsynthese

A. Kirschning,* F. Hahn* — 4086–4096

Vereinigung von chemischer Synthese und Biosynthese: ein neues Kapitel in der Totalsynthese von Naturstoffen und Naturstoffbibliotheken



Totalsynthese neu belebt: Die Naturstoffsynthese ist eine anspruchsvolle Aufgabe. Die Nutzung des Verständnisses von Biosynthesewegen und die Implementierung der Molekularbiologie in das Portfolio des Synthesechemikers eröffnen neue

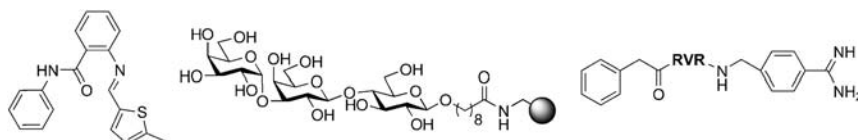
Alternativen für die Naturstoffsynthese. Dieser Kurzaufsatz zeigt „Hybrid“-Strategien aus organischer Synthese und Biosynthese, die einfache Zugänge zu komplexen Naturstoffen und darauf basierenden Bibliotheken ermöglichen.

Aufsätze

Antivirulenzmittel

M. E. Ivarsson, J.-C. Leroux,
B. Castagner* — 4098–4121

Therapien gegen Bakterientoxine



Nicht immer gleich Antibiotika! Die Verwendung von Antibiotika zur Behandlung bakterieller Infektionen hat gravierende Nachteile. Eine vielversprechende Alternative bieten Wirkstoffe, die die Wirkung

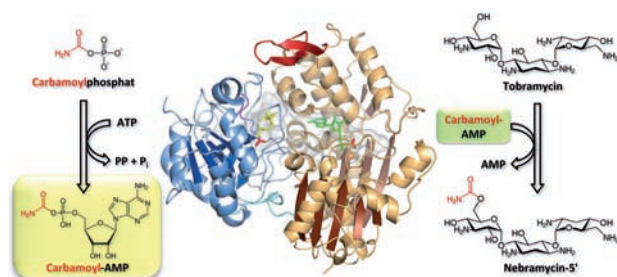
von Bakterientoxinen hemmen und damit zur Behandlung von Krankheiten, die durch Toxin produzierende Bakterien verursacht werden, eingesetzt werden können.

Zuschriften

Antibiotikum-Biosynthese

C. Parthier, S. Görlich, F. Jaenecke,
C. Breithaupt, U. Bräuer, U. Fandrich,
D. Clausnitzer, U. F. Wehmeier,
C. Böttcher, D. Scheel,
M. T. Stubbs* — 4122–4128

Die O-Carbamoyltransferase TobZ katalysiert eine enzymatische Reaktion frühen Ursprungs



Ein uraltes Reaktionsgefäß: TobZ carbamoyliert das Antibiotikum Tobramycin unter Bildung von Nebramycin-5'. Dabei katalysiert die YrdC-ähnliche Domäne (blau) die Bildung eines intermediären

Carbamoyladenylats, das innerhalb einer tunnelartigen Reaktionskammer zur Kael-ähnlichen Domäne (braun), dem Ort des Carbamoyltransfers, transferiert wird.

Frontispiz

Terpen-Biosynthese

C. A. Citron, N. L. Brock, P. Rabe,
J. S. Dickschat* 4129–4137



Der stereochemische Verlauf und Mechanismus der IspH-Reaktion



Es kann nur einen Weg geben: Der stereochemische Verlauf der IspH-Reaktion, des letzten Schrittes des Desoxyxylulose-phosphatweges zu den Terpenen, wurde in Fütterungsexperimenten mit deuterierten Isotopologen von 1-Desoxy-D-xylulose untersucht. Die Ergebnisse stützen einen Enzymmechanismus für IspH, der ein zuvor vorgeschlagenes Metallacyclopropan-Intermediat beinhaltet.

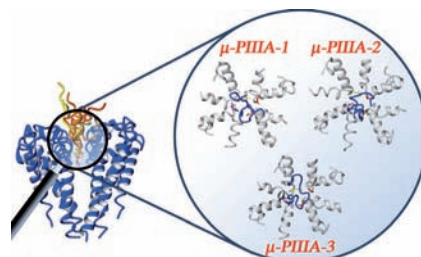
Natriumkanalblocker

A. A. Tietze, D. Tietze, O. Ohlenschläger,
E. Leipold, F. Ullrich, T. Kühl, A. Mischo,
G. Buntkowsky, M. Görlach,
S. H. Heinemann,
D. Imhof* 4134–4137



Strukturell diverse Isomere des μ -Conotoxins PIIIA blockieren den Natriumkanal $\text{Na}_v1.4$

Die einzig wahre Faltung? Drei chemisch synthetisierte Isomere von μ -Conotoxin PIIIA mit unterschiedlicher Disulfidkonnektivität blockieren den spannungsgesteuerten Natriumkanal $\text{Na}_v1.4$ mit ähnlichen, wenn auch unterscheidbaren Wirkungen. Damit ist nachgewiesen, dass auch nicht-nativ gefaltete μ -Conotoxine biologische Aktivität aufweisen. Zukünftige Entwicklungen Conotoxin-abgeleiteter Analgetika könnten von solch einem erweiterten Strukturrepertoire profitieren.



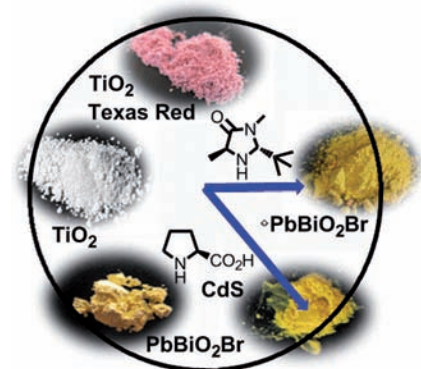
Stereoselektive Photokatalyse

M. Cherevatskaya, M. Neumann,
S. Földner, C. Harlander, S. Kümmel,
S. Dankesreiter, A. Pfitzner, K. Zeitler,
B. König* 4138–4142



Stereoselektive Alkylierung mit sichtbarem Licht durch Kombination von heterogener Photokatalyse mit Organokatalyse

Eine gute Mischung: Heterogene anorganische Halbleiter und chirale Organokatalysatoren bilden ein gutes Team in der stereoselektiven photokatalytischen Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Allerdings sollte die Bindung zwischen organischem und anorganischem Katalysator nicht zu eng sein: Die kovalente Immobilisierung auf dem heterogenen Substrat deaktiviert den Katalysator.



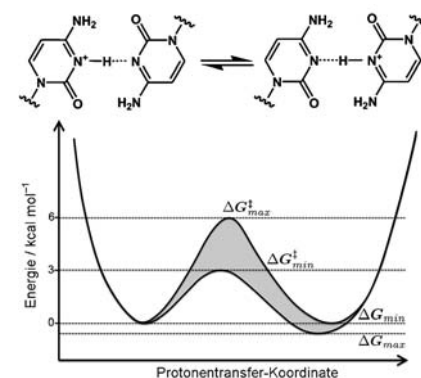
Wasserstoffbrücken in i-Motiv-DNA

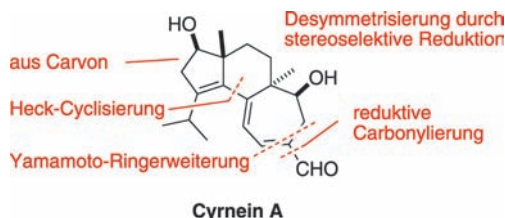
A. L. Lieblein, M. Krämer, A. Dreuw,*
B. Fürtig, H. Schwalbe* 4143–4146



Wasserstoffbrücken in Cytidin...H⁺...Cytidin-DNA-Basenpaaren

Wo ist das Proton? Mit NMR-Spektroskopie und quantenchemischen Rechnungen werden kationische Wasserstoffbrücken in C⁺-Basenpaaren in i-Motiv-DNA-Strukturen untersucht. Das Proton des hemiprotonierten Basenpaars springt zwischen beiden Cytidinen hin und her. Energetisch ist der Protonentransfer durch ein asymmetrisches Doppelminimumpotential mit einer Sprungrate von mindestens 10⁸ s⁻¹ zu beschreiben.





Neuritogene Naturstoffe: Das tricyclische Diterpen Cyrnein A mit einer Hexatrienal-Einheit wurde durch eine Heck-Reaktion, eine Ringerweiterung nach Yamamoto und eine reduktive Carbonylierung erst-

malig synthetisiert. Die Struktur des Naturstoffs wurde durch eine Kristallstrukturanalyse an einer synthetischen Probe bewiesen.

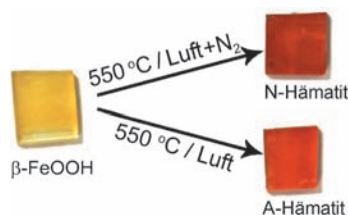
Naturstoffsynthese

E. Elamparuthi, C. Fellay, M. Neuburger, K. Gademann* 4147–4149

Totalsynthese von Cyrnein A



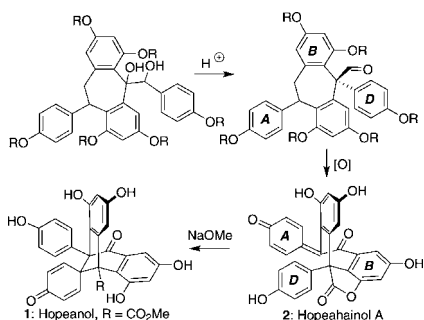
Auf Draht: Die thermische Zersetzung von β -FeOOH-Nanodrähten bei 550 °C in sauerstoffarmer Atmosphäre erzeugt Hämatit-Nanodrähte (N-Hämatit) mit deutlich höherer Photostromdichte als Hämatit-Proben, die an Luft präpariert wurden (A-Hämatit). Diese verstärkte Photoaktivität wird der höheren Donordichte in den Hämatit-Nanodrähten zugeschrieben, die aus der Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen resultiert.



Photochemie

Y. Ling, G. Wang, J. Reddy, C. Wang, J. Z. Zhang, Y. Li* 4150–4155

The Influence of Oxygen Content on the Thermal Activation of Hematite Nanowires

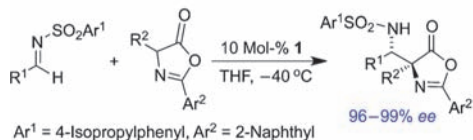


Die Resveratrol-dimere Hopeanol (1) und Hopeahainol A (2; siehe Schema) wurden durch Totalsynthese erhalten. Die Gerüste wurden schnell und in skalierbarer Weise aufgebaut, indem eine reagensgetriebene Pinakolumlagerung mit spezifischen Oxidationsreaktionen kombiniert wurde. Diese Syntheseroute hat auch einen biogenetischen Bezug, indem sie den Ursprung der beiden Verbindungen bis hin zu geläufigeren dimeren Familienmitgliedern zurückverfolgt.

Naturstoffe

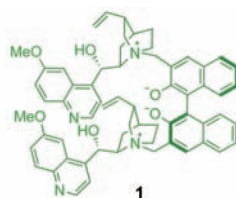
S. A. Snyder,* S. B. Thomas, A. C. Mayer, S. P. Breazzano 4156–4160

Total Syntheses of Hopeanol and Hopeahainol A Empowered by a Chiral Brønsted Acid Induced Pinacol Rearrangement



Gezielt entworfen: Neue chirale Bis-(betaine), die zwei katalytisch aktive Zentren enthalten, erwiesen sich als vielversprechende Organokatalysatoren für die direkte Mannich-Reaktion von Azlactonen

mit aliphatischen Iminen (siehe Schema). Die Reaktion liefert in α -Stellung vierfach substituierte α,β -Diaminosäuresurrogate mit exzellenten Enantioselektivitäten.



Organokatalyse

W.-Q. Zhang, L.-F. Cheng, J. Yu, L.-Z. Gong* 4161–4164

A Chiral Bis(betaine) Catalyst for the Mannich Reaction of Azlactones and Aliphatic Imines



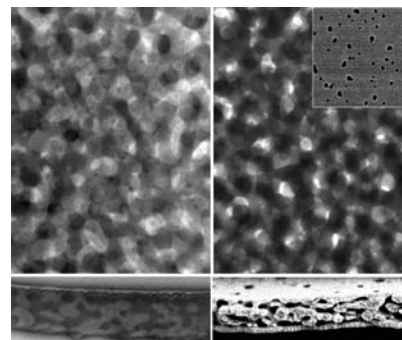
Dünne Filme

L. Li, X. Shen, S. W. Hong, R. C. Hayward,*
T. P. Russell* 4165–4170



Fabrication of Co-continuous Nanostructured and Porous Polymer Membranes: Spinodal Decomposition of Homopolymer and Random Copolymer Blends

Dünne Filme mit kokontinuierlichen Morphologien und charakteristischen Längenskalen bis hinab zu 10 nm wurden durch Phasentrennung eines Polymerblends hergestellt. Der Grad an Nichtmischbarkeit zwischen Polystyrol und Poly(2-vinylpyridin) wurde so eingestellt, dass ungünstige Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten vermieden werden. Die kokontinuierlich strukturierten Filme dienen als Template für dünne nanoporöse Membranen (siehe Bilder).

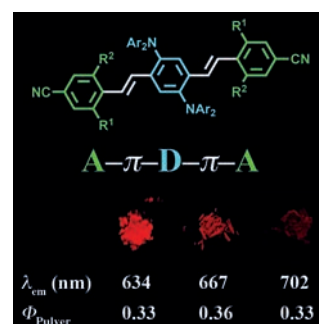


Materialwissenschaften

M. Shimizu,* R. Kaki, Y. Takeda,
T. Hiyama, N. Nagai, H. Yamagishi,
H. Furutani 4171–4175

1,4-Bis(diarylamino)-2,5-bis(4-cyanophenylethenyl)benzenes: Fluorophores Exhibiting Efficient Red and Near-Infrared Emissions in Solid State

Molekulare Fluorophore mit A- π -D- π -A-Struktur (D = Donor, A = Akzeptor) emittieren als Festkörper hoch effizient im roten bis nahinfraroten Spektralbereich, wobei die Farbe über Substituenten an den Diarylamino- und Cyanphenyl-einheiten eingestellt werden kann. Die beobachtete Elektrolumineszenz des Fluorophors deutet auf potenzielle Anwendungen als Emittier in organischen Leuchtmitteln hin.

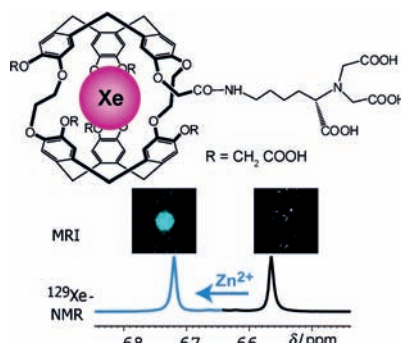


Metallionensensoren

N. Kotera, N. Tassali, E. Léonce, C. Boutin,
P. Berthault,* T. Brotin, J. P. Dutasta,
L. Delacour, T. Traoré, D. A. Buisson,
F. Taran, S. Coudert,
B. Rousseau* 4176–4179



A Sensitive Zinc-Activated ^{129}Xe MRI Probe



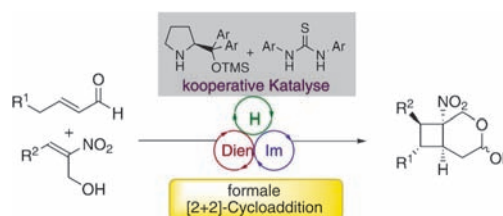
Xenon-Kapsel: Ein „intelligenter“ Zn^{2+} -Sensor für die Kernspintomographie (MRI) basiert auf ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie. Zn^{2+} -Ionen ändern die Resonanzfrequenz von Xenon, das in einem Cryptophan mit anhängendem Nitrilotriessigsäure-Liganden eingeschlossen ist (siehe Bild). Mit hyperpolarisiertem Gas können mit diesem Konstrukt 100 nm Zink mit einer Xenonbeladung detektiert werden; so wird eine 300-mal niedrigere Nachweisgrenze erzielt als mit Gadoliniumchelaten.

Organokatalyse

G. Talavera, E. Reyes, J. L. Vicario,*
L. Carrillo 4180–4183

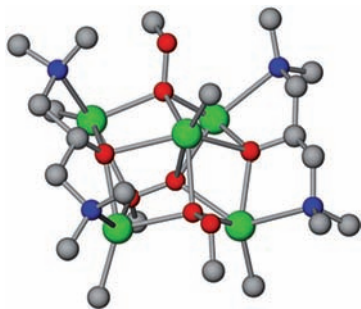


Cooperative Dienamine/Hydrogen-Bonding Catalysis: Enantioselective Formal [2+2] Cycloaddition of Enals with Nitroalkenes



Doppeltes Spiel: Die enantio- und diastereoselektive Titelreaktion wird durch ein chirales sekundäres Amin in Gegenwart eines achiralen Thioharnstoffs katalysiert und liefert hoch funktionalisierte Cyclobutane (siehe Schema). Dabei laufen nacheinander zwei Michael-Reaktionen über eine ungewöhnliche Kombination aus Dienamin- und Iminium-Aktivierung ab.

butane (siehe Schema). Dabei laufen nacheinander zwei Michael-Reaktionen über eine ungewöhnliche Kombination aus Dienamin- und Iminium-Aktivierung ab.

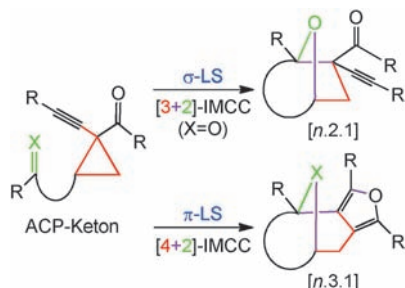


Die heftige Reaktion zwischen CdMe_2 und O_2 lässt sich unter Kontrolle bringen, indem ein Aminoalkoxid-Stützligand für Cadmium verwendet wird. Dabei wurden die ersten Cadmiumorganoperoxide als Produkte einer O_2 -Insertion in die Cd-C-Bindung gebildet (siehe Bild; Cd grün, C grau, N blau, O rot).

Cadmiumperoxide

A. L. Johnson, N. Hollingsworth,
G. Kociok-Köhn,
K. C. Molloy* _____ 4184–4187

O_2 Insertion into a Cadmium–Carbon Bond: Structural Characterization of Organocadmium Peroxides

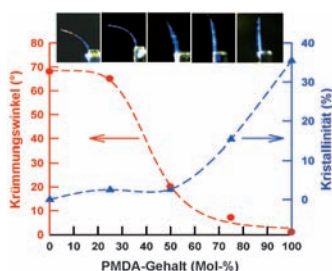


Ein Baustein, zwei Brücken: Die Wahl der katalysierenden Lewis-Säure (LS, π : π -elektrophil, σ : σ -elektrophil) bestimmt den Reaktionsweg ([4+2] oder [3+2]) von katalytischen intramolekularen Cycloadditionen (IMCCs) eines Alkynylcyclopropan(ACP)-Ketons. Mit dieser allgemeinen Methode gelingt der stereoselektive Aufbau verschiedener verbrückter Oxa-/Aza-[$n.3.1$]- und Oxa-/Aza-[$n.2.1$]-Gerüste (siehe Schema).

Cycloadditionen

Y. Bai, W. Tao, J. Ren,
Z. Wang* _____ 4188–4192

Lewis Acid Catalyzed Intramolecular [4+2] and [3+2] Cross-Cycloaddition of Alkynylcyclopropane Ketones with Carbonyl Compounds and Imines



Krumme Dinger: Die Bedeutung der Kristallinität für das Auftreten photo-mechanischer Effekte wurde für eine Reihe linearer Polyimide mit Azobenzolfunktionen untersucht. Je weniger Pyromellitsäure-Dianhydrid (PMDA) eingesetzt wird, desto weniger kristallin ist das Polyimid, und desto stärker verbiegt es sich folglich unter Bestrahlung (siehe Bild).

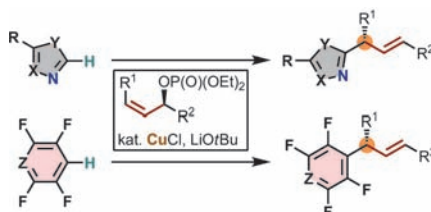
Azoverbindungen

K. M. Lee, D. H. Wang, H. Koerner,
R. A. Vaia, L.-S. Tan,*
T. J. White* _____ 4193–4197

Enhancement of Photogenerated Mechanical Force in Azobenzene-Functionalized Polyimides



Die kupferkatalysierte allylische Alkylierung von Azolen, einem Pyridin-N-oxid und Fluorarenen mit sekundären Allylphosphaten liefert unter milden Bedingungen die Produkte mit ausgezeichneter γ -E-Selektivität. Reaktionen mit enantiomerenangereicherten Allylphosphaten verliefen 1,3-*anti*-stereoselektiv unter Einführung eines allylischen Stereozentrums in α -Stellung zum aromatischen Ring.



Allylische Alkylierung

Y. Makida, H. Ohmiya,*
M. Sawamura* _____ 4198–4203

Regio- and Stereocontrolled Introduction of Secondary Alkyl Groups to Electron-Deficient Arenes through Copper-Catalyzed Allylic Alkylation

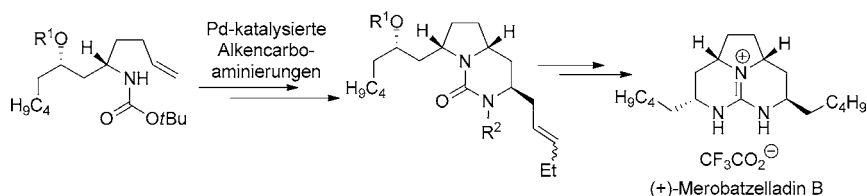


Alkaloidsynthese

N. R. Babij, J. P. Wolfe* — 4204–4206



Asymmetric Total Synthesis of
(+)-Merobatzelladine B



Eine iterative Folge aus stereoselektiven palladiumkatalysierten Alkencarbonylierungen wurde bei der ersten Totalsynthese von (+)-Merobatzelladin B zum Aufbau von zwei der drei Ringe genutzt. Dies ist eine neue Strategie für

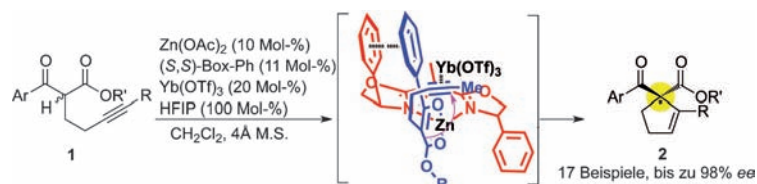
die Synthese polycyclischer Guanidin-Naturstoffe und macht Verbindungen mit einer *syn*-Beziehung zwischen dem C6-Wasserstoffatom und der C8-Alkylgruppe zugänglich.

Homogene Katalyse

S. Suzuki, E. Tokunaga, D. S. Reddy,
T. Matsumoto, M. Shiro,
N. Shibata* — 4207–4211



Enantioselective 5-*endo*-dig
Carbocyclization of β -Ketoesters with
Internal Alkynes Employing a Four-
Component Catalyst System



Es gehören vier dazu: Die Titelreaktion gelang erstmals mit einem aus vier Komponenten bestehenden Katalysatorsystem, Zn^{II} /Box-Ph/ $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ /HFIP, und lieferte die Produkte in hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten. Die Fluorie-

rung eines der Produkte mit Selectfluor bietet effizienten Zugang zu einem medizinisch relevanten Allylfluorid. Box-Ph = 2,2'-Isopropylidenebis(4-phenyl-2-oxazolin), HFIP = Hexafluorisopropylalkohol.

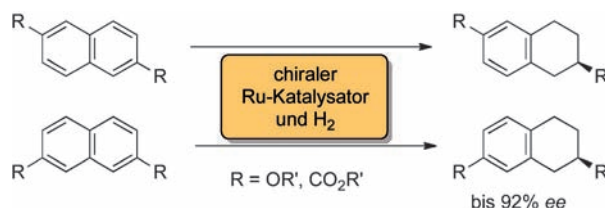


Asymmetrische Hydrierung

R. Kuwano,* R. Morioka, M. Kashiwabara,
N. Kameyama — 4212–4215



Catalytic Asymmetric Hydrogenation of
Naphthalenes



Aromatisch war einmal: Ein chiraler Rutheniumkomplex katalysiert die Hydrierungen von 2,6- oder 2,7-disubstituierten Naphthalinen zu chiralen Tetralinen mit bis zu 92 % *ee*. Der Katalysator

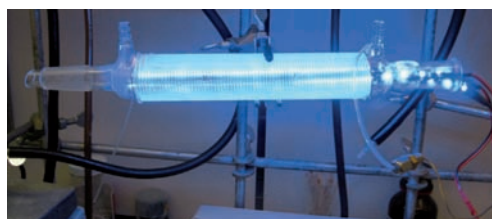
vermittelt die regio- und enantioselective Reduktion von 6-substituierten 2-Alkoxy-naphthalinen unter bevorzugter Hydrierung der alkoxy-substituierten Arenringe.

Photochemie

R. S. Andrews, J. J. Becker,
M. R. Gagné* — 4216–4219



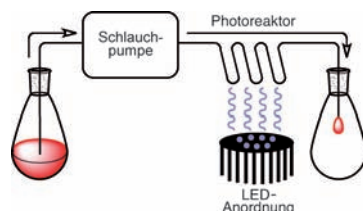
A Photoflow Reactor for the Continuous
Photoredox-Mediated Synthesis of
C-Glycoamino Acids and C-Glycolipids



Photochemie im Fluss: Durch den Einsatz stark absorbierender $[\text{RuL}_3]^{2+}$ -Photosensibilisatoren in einem einfachen Flussreaktor gelingen Photoredoxreaktionen unter anderenfalls zu schwacher Bestrahlung

(siehe Bild), wobei geringe Röhrendurchmesser die Effizienz der Reaktion erhöhen. Die Methode wurde in der divergenten Synthese von C-Glycokonjugaten angewendet.

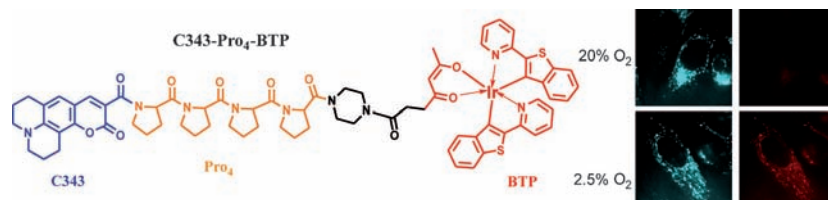
Photoredoxkatalyse: Verschiedene organische Reaktionen, die im sichtbaren Bereich photokatalysiert werden, konnten in einem photochemischen Strömungsreaktor durchgeführt werden. Der Reaktor ist einfach aufzubauen, lässt sich in jedem Labor betreiben und liefert als Bonus höhere Reaktionsgeschwindigkeiten als typische Batch-Reaktoren.



Photochemie

J. W. Tucker, Y. Zhang, T. F. Jamison, C. R. J. Stephenson* — 4220–4223

Visible-Light Photoredox Catalysis in Flow



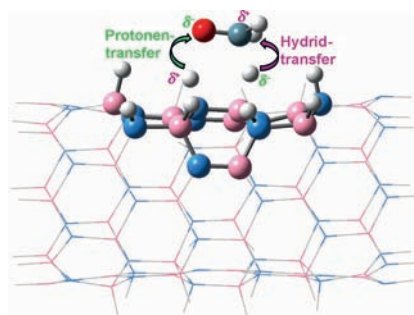
Ein ratiometrischer Sauerstoffsensor (C343-Pro₄-BTP), der aus Cumarin 343 (blau im Bild) als dem sauerstoffunempfindlichen Fluorophor und einem Iridium-Komplex (BTP, rot) als dem sauerstoffempfindlichen phosphoreszierenden Molekülteil besteht, ermöglicht die

Bestimmung von Sauerstoffkonzentrationen in Lösung und in Zellen, wie ratiometrische Messungen der blauen Cumarin-343-Fluoreszenz und der roten BTP-Phosphoreszenz in C343-Pro₄-BTP zeigen (siehe Bild).

Fluoreszenzsonden

T. Yoshihara, Y. Yamaguchi, M. Hosaka, T. Takeuchi, S. Tobita* — 4224–4227

Ratiometric Molecular Sensor for Monitoring Oxygen Levels in Living Cells

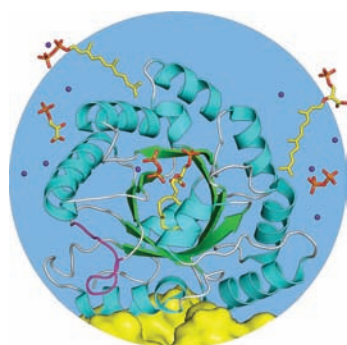


Chemischer Wasserstoffspeicher: Rechnungen zufolge wird die Dehydrierung von auf Bornitrid-Nanoröhren (BNNTs) chemisorbierten Wasserstoffatomen durch geeignete Reagentien unter zeitgleichem Protonen- und Hydridtransfer ausgelöst (siehe Bild). Für die Reduktion von Formaldehyd zu Methanol durch Wasserstoffatome, die auf einer zickzackförmigen BNNT chemisorbiert waren, wurde eine Aktivierungsenergie von 12.7 kcal mol⁻¹ in THF berechnet.

Konzertierte Dehydrierung

L. Roy, S. Mittal, A. Paul* — 4228–4232

Breaking the Myth of the Recalcitrant Chemisorbed Hydrogens on Boron Nitride Nanotubes: A Theoretical Perspective



Fassförmig: Das Enzym MoeO5 katalysiert den Transfer der C₁₅-Einheit von Farnesylpyrophosphat an die 2-Hydroxygruppe von 3-Phosphoglycerat unter Bildung von 2-(Z,E)-Farnesyl-3-phosphoglycerat (FPG; Ligand im Zentrum der gezeigten Struktur). Röntgenkristallstrukturen zeigen, dass MoeO5 die Fass-Struktur einer Triosephosphatisomerase hat, und das FPG aufgrund des langen λ₃-Loops (magenta im Bild) in einer gebogenen Tasche bindet.

Enzymmechanismen

F. Ren, T.-P. Ko, X. Feng, C.-H. Huang, H.-C. Chan, Y. Hu, K. Wang, Y. Ma, P.-H. Liang, A. H.-J. Wang, E. Oldfield,* R.-T. Guo* — 4233–4236

Insights into the Mechanism of the Antibiotic-Synthesizing Enzyme MoeO5 from Crystal Structures of Different Complexes



Rücktitelbild



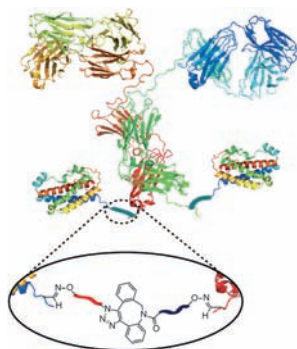
Proteinchemie



J. E. Hudak, R. M. Barfield, G. W. de Hart,
P. Grob, E. Nogales, C. R. Bertozzi,*
D. Rabuka* — 4237 – 4241



Synthesis of Heterobifunctional Protein
Fusions Using Copper-Free Click
Chemistry and the Aldehyde Tag



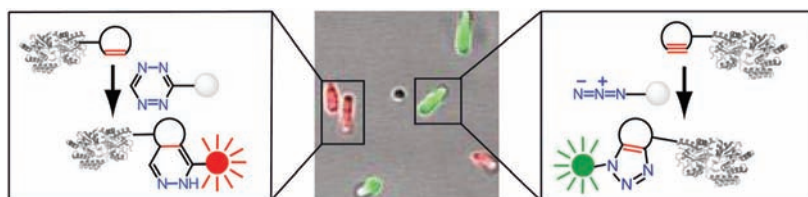
Auf einen Klick: Kupferfreie Klick-Chemie und eine Aldehydmarkierungsstrategie werden kombiniert, um heterodifunktionelle Proteinfusionen mit den orthogonalen Triazol- und Oxim-Verknüpfungen herbeizuführen (siehe Schema). Durch die Einführung eines Formylglycins ermöglicht die Methode eine ortsspezifische Proteinkonjugation an humane Antikörper.

Protein-Markierung

T. Plass, S. Milles, C. Koehler,
J. Szymański, R. Mueller, M. Wießler,
C. Schultz,* E. A. Lemke* — 4242 – 4246



Amino Acids for Diels–Alder Reactions in
Living Cells



Unter Spannung: Eine Reihe genetisch codierter nichtnatürlicher Aminosäuren kann für die biokompatible ortsspezifische Markierung von Proteinen mit fluorigen Farbstoffen verwendet werden. Die neuen Verbindungen haben Norbornen- und *trans*-Cycloocten-Einheiten, die

mit Tetrazinen in einer Diels-Alder-Cycloaddition mit inversem Elektronenbedarf reagieren (links im Bild). Diese schnelle Markierungsreaktion ist orthogonal zur Azid-Cyclooctin-Klick-Reaktion (rechts).

DOI: 10.1002/ange.201202268

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

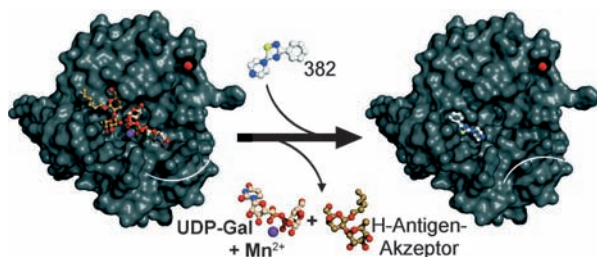
Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. der 125. Jahrgang steht vor der Tür! Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Auch nach dem Bau der Berliner Mauer im Jahre 1961 erreichten die *Angewandte Chemie* noch Zuschriften aus der damaligen DDR. R. Mayer und J. Jentsch aus Dresden berichten in Heft 08/1962 von der ersten Synthese monomerer Thioketone. Das aus dem jeweiligen Keton unter Einwirkung von Schwefelwasserstoff erhaltene geminale Dithiol (*Chem. Ber.* **1962**, 95, 1764) reagiert quantitativ mit Malonsäuredinitril zu einer instabilen Zwischenstufe, welche oberhalb ihres Flammpunktes in das jeweilige

Thioketon und das entsprechende Thio-säureamid zerfällt. Die Thioketone werden als unbeständig, tiefrot und unangenehm riechend beschrieben. Heute verwendet man natürlich als Methode der Wahl zur Herstellung von Thioketonen aus den entsprechenden Ketonen Lawessons Reagens.

Trimethylsilylazid, das heute aus der organischen Synthese kaum noch wegzudenken ist, wurde ebenfalls vor 50 Jahren in der *Angewandten Chemie*

erstmals vorgestellt. Entscheidender Schritt ist die Thermolyse von 1-*N*-Trimethylsilyl-amino-*N*-trimethylsilyltetrazol, das aus 1-Aminotetrazol durch Kochen mit Hexamethyldisilazan erhalten wird. Trimethylsilylazid wird heute aus Trimethylsilylchlorid und Natriumazid erzeugt. Seine Einsatzgebiete umfassen sowohl das Schützen von Alkoholen mit einer Trimethylsilylgruppe als auch die Einführung einer Azidgruppe in ein Molekül.



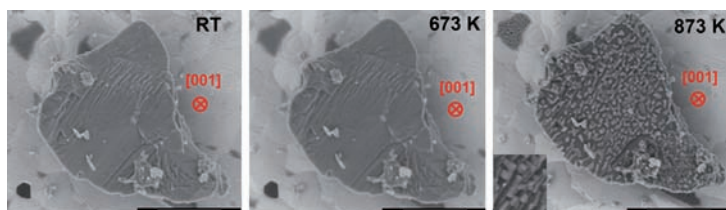
Dreifach wirksam: 3-Phenyl-5-piperazino-1,2,4-thiadiazol (als „Verbindung 382“ in der Ro5 Maybridge Fragment Library bezeichnet, siehe Schema) erwies sich als effektiver Inhibitor der humanen Blut-

gruppen-Glycosyltransferase B. Die Verbindung wechselwirkt sowohl mit der Akzeptor- als auch mit der Donorbindung und verdrängt zudem das Mn^{2+} -Ion aus der Bindetasche.

Wirkstoff-Forschung

R. Jørgensen, L. L. Grimm,
N. Sindhuwinata, T. Peters,
M. M. Palcic* 4247 – 4251

A Glycosyltransferase Inhibitor from a Molecular Fragment Library Simultaneously Interferes with Metal Ion and Substrate Binding



Es liegt an der Oberfläche: Die Oberflächenumstrukturierung eines MoVTeO-Mischoxidkatalysators wurde mit einer Reihe von Elektronenmikroskopietechni-

ken direkt beobachtet. Die Ergebnisse erklären das erstaunliche Verhalten in Katalysen.

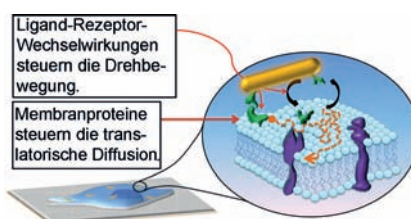
Oberflächenwissenschaft

Y. Zhu, Q. Wang, L. Zhao,
Y. Han* 4252 – 4256

Direct Observation of Surface Reconstruction and Termination on a Complex Metal Oxide Catalyst by Electron Microscopy



Änderungen auf der Spur: Ein robustes, schnelles und sehr genaues Verfahren wurde entwickelt, um die Wechselwirkungen zwischen mit Transferrin modifizierten Nanolasten (Goldnanostäben) und den Membranproteinen vor der Endozytose zu verfolgen (siehe Bild). Damit ließ sich zeigen, dass die translatorische und die rotatorische Diffusion von Nanolasten auf den Membranen lebender Zellen weder orts- noch zeitsynchronisiert ist.



Nanolastendiffusion

L. Xiao, L. Wei, C. Liu, Y. He,
E. S. Yeung* 4257 – 4260

Unsynchronized Translational and Rotational Diffusion of Nanocargo on a Living Cell Membrane



Materialien mit Köpfchen: Metastabile Nanopartikel aus einzelnen Polymerketten wurden durch stimuli-responsive reversible intramolekulare Vernetzung der Polymerketten in Wasser erhalten: Funktionalisieren des Poly(*N*-hydroxyethyl-

acrylamid)-Polymers mit Viologen und Naphthalin, zwei Gastmolekülen für Cucurbit[8]uril (CB[8]), und Zugabe des Makrocyclus lieferten die Nanopartikel (siehe Bild).

Faltung von Polymerketten

E. A. Appel, J. Dyson, J. del Barrio,
Z. Walsh, O. A. Scherman* 4261 – 4265

Formation of Single-Chain Polymer Nanoparticles in Water through Host-Guest Interactions

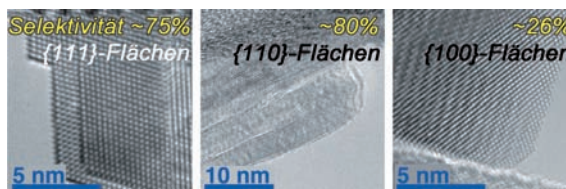


CeO₂-Nanokatalysatoren

S. Laursen, D. Combita, A. B. Hungria,
M. Boronat, A. Corma* — 4266–4269



First-Principles Design of Highly Active
and Selective Catalysts for Phosgene-Free
Synthesis of Aromatic Polyurethanes



Design-Katalysator: DFT-Rechnungen
zufolge kann Phosgen in der Carba-
moylierung von Arylaminen durch Dime-
thylcarbonat (DMC) ersetzt werden, wenn
ein CeO₂-Katalysator genutzt wird, der
vorrangig die energiearme {111}-Fläche

präsentiert. Experimente bestätigen diese
Voraussage: CeO₂-Nanooktaeder mit
energiearmen {111}-Flächen führen hoch
aktiv und selektiv zum gewünschten,
doppelt carbamoylierten Produkt.

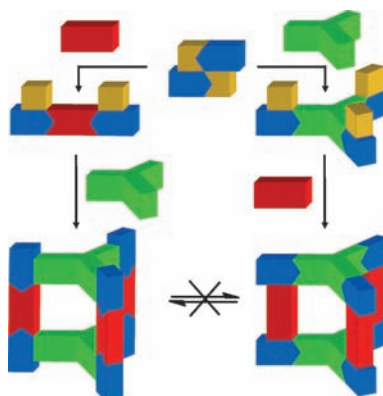


Selbstorganisation

O. Chepelin, J. Ujma, P. E. Barran,*
P. J. Lusby* — 4270–4273



Sequential, Kinetically Controlled
Synthesis of Multicomponent
Stereoisomeric Assemblies



Unter Kontrolle: Stereoisomere Mehr-
komponentenaggregate wurden aus
asymmetrischen cyclometallierten Platin-
Eckbausteinen erhalten, die austau-
schende *cis*-Koordinationsstellen mit
unterschiedlichen Labilitäten aufweisen.
Ein templatfreier, kinetisch kontrollierter
Ansatz führte durch Änderung der Rei-
henfolge der Zugabe von 4,4'-Bipyridin
(rot) und Tris(4-pyridyl)triazin (grün) zu
[(LPt)₂Cl₂] (blau und gelb; H₂L = 2-
Phenylpyridin) selektiv zu trigonal-pris-
matischen Isomeren.

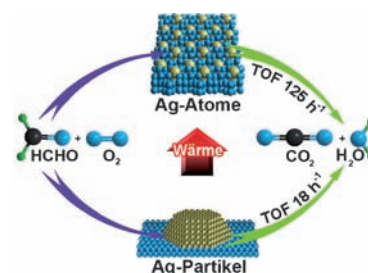
Einzelatom-Katalyse

Z. Huang, X. Gu, Q. Cao, P. Hu, J. Hao,
J. Li,* X. Tang* — 4274–4279



Catalytically Active Single-Atom Sites
Fabricated from Silver Particles

Silberketten wurden aus Silberpartikeln
auf einem Träger erzeugt und in ein
Manganoxid mit Hollandit-Struktur ein-
gebaut, wodurch einzelne Silberatome als
katalytisch aktive Zentren präsentiert
werden (siehe Bild). So ergaben sich eine
hervorragende Sauerstoffaktivierung und
eine hohe Aktivität in der katalytischen
Oxidation von Formaldehyd.

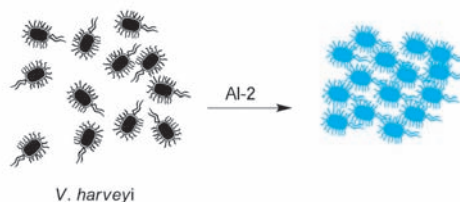
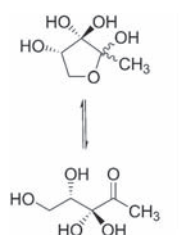


Strukturaufklärung

D. Globisch, C. A. Lowery, K. C. McCague,
K. D. Janda* — 4280–4284



Uncharacterized 4,5-Dihydroxy-2,3-
Pentanedione (DPD) Molecules Revealed
Through NMR Spectroscopy:
Implications for a Greater Signaling
Diversity in Bacterial Species

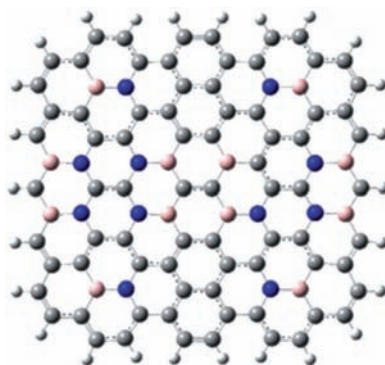


Sprachbegabte Bakterien? Die Kombina-
tion aus NMR-Spektroskopie und 4,5-
Dihydroxy-2,3-pentandion(DPD)-Homolo-
genanalyse belegt, dass die Molekül-
struktur von DPD, einem bakteriellen
Signalstoff der Autoinducer-2(AI-2)-

Klasse (siehe Schema), über ein komple-
xes Spektrum variieren kann. Diese Ent-
deckung deutet darauf hin, dass Bakterien
über eine umfangreichere chemische
Signalsprache verfügen, als bisher ange-
nommen.

Innen-Rücktitelbild

Einen einfachen Zugang zu B,N-dotiertem Graphen mit einstellbarer Zusammensetzung eröffnet das Tempern von Graphenoxid in Gegenwart von Borsäure und Ammoniak. Das gebildete BCN-Graphen (siehe Bild; C grau, H weiß, B rosa, N blau) ist bei der Sauerstoffreduktion in alkalischem Milieu ein aktiverer Katalysator als kommerzielle Pt/C-Elektrokatalysatoren.



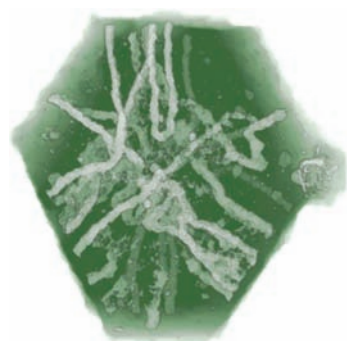
Heterogene Katalyse

S. Wang, L. Zhang, Z. Xia, A. Roy,
D. W. Chang, J.-B. Baek,
L. Dai* **4285–4288**

BCN Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction



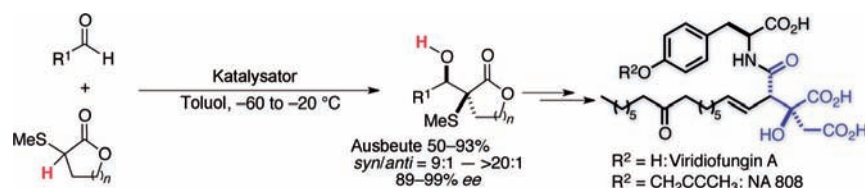
Quantitativen Einblick in die dreidimensionale Morphologie des komplexen Zeolith-Y-Mesoporennetzwerks verschaffte eine Kombination aus Elektronentomographie und Bildbearbeitung, durch die anders nicht untersuchbare Eigenschaften, wie die Größenverteilung der intakten mikroporösen Domänen, zugänglich wurden. Das ist für die Beschreibung der Moleküldiffusion durch Zeolithkristalle und damit die katalytische Aktivität und Selektivität von großer Bedeutung.



Zeolithe

J. Zečević, C. J. Gommès, H. Friedrich,
P. E. de Jongh,
K. P. de Jong* _____ **4289–4293**

Mesoporosity of Zeolite Y: Quantitative Three-Dimensional Study by Image Analysis of Electron Tomograms



Es geht auch sanft: Die Titelreaktion mit dem Katalysatorsystem $\text{AgPF}_6/(\text{R})\text{-Bi-phep/DBU}$ bietet einen enantioselektiven Zugang zu *syn*-konfigurierten α -Thio- β -hydroxylactonen (siehe Schema). In einem speziellen Fall wurde die Sulfid-

gruppe stereospezifisch durch eine Hydroxygruppe ersetzt, und aus dem resultierenden tertiären Alkohol konnte eine Klasse von dicht funktionalisierten SPT-Inhibitoren erzeugt werden.

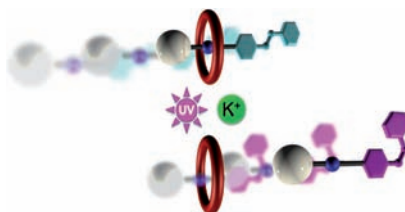
Asymmetrische Aldolreaktion

S. Takechi, S. Yasuda, N. Kumagai,*
M. Shibasaki* _____ 4294–4298

A Direct Catalytic Asymmetric Aldol Reaction of α -Sulfanyl Lactones: Efficient Synthesis of SPT Inhibitors



Auf photochemische und chemische Reize hin fädelt eine unsymmetrische molekulare Achse einen Kronenetherring auf und in der Folge in derselben Richtung wieder ab. Die thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften des Systems sind für einen Ratschenmechanismus maßgeschneidert.



Molekulare Funktionseinheiten

M. Baroncini, S. Silvi, M. Venturi,*
A. Credi* **4299–4302**

Photoactivated Directionally Controlled Transit of a Non-Symmetric Molecular Axle Through a Macrocycle



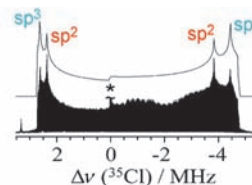
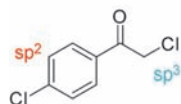
NMR-Spektroskopie



F. A. Perras, D. L. Bryce* — 4303–4306



Direct Investigation of Covalently Bound Chlorine in Organic Compounds by Solid-State ^{35}Cl NMR Spectroscopy and Exact Spectral Line-Shape Simulations



Simuliert: Die chemischen Verschiebungen und quadrupolaren Asymmetrieparameter, die mithilfe von Festphasen- ^{35}Cl -NMR-Spektroskopie erhalten werden, können zur Art der Cl-C-Bindung (siehe Bild) und der Kristallpackungsum-

gebung von Cl-Atomen in kovalenter Bindung an C-Atome in Beziehung gesetzt werden. Eine Methode für die exakte Berechnung der NMR-Spektren wurde entwickelt und für die Analyse von sieben verschiedenen Verbindungen genutzt.

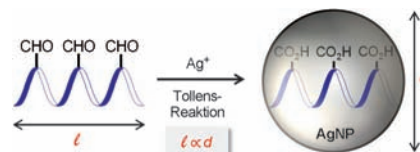
Nanopartikel

G. Upert, F. Bouillère,
H. Wennemers* — 4307–4310



Oligoprolines as Scaffolds for the Formation of Silver Nanoparticles in Defined Sizes—Correlating Molecular and Nanoscopic Dimensions

Metallisierte Gerüste: Durch Tollens-Reaktionen von Aldehyd-funktionalisierten Oligoprolingerüsten lassen sich Ag-Nanopartikeln mit einstellbarer Größe bilden. Die Partikelgröße hängt linear von der Gerüstellänge ab, und die durch Oxidation der Aldehydfunktionen im Zuge der Reaktion gebildeten Carbonsäuregruppen stabilisieren die Nanopartikel durch Koordination.



Titelbild



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).

Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).

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

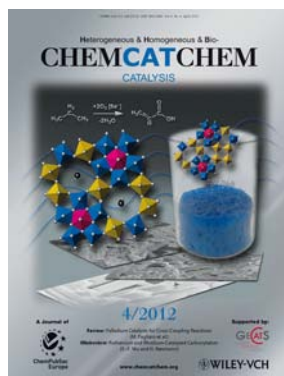
Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften
der Angewandten — 4068–4070

Vorschau — 4312

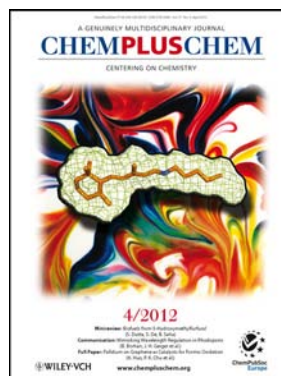
Weitere Informationen zu:



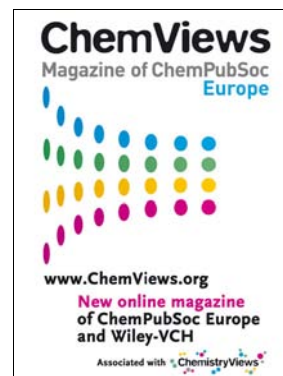
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviewschem.org

Neugierig?



Sachbücher von WILEY-VCH

GERHARD GOTTSCHALK

Welt der Bakterien

Die unsichtbaren Beherrscher
unseres Planeten

ISBN: 978-3527-32520-7

April 2009 274 S. mit 75 Abb., davon

49 in Farbe Broschur € 24,90

Gerhard Gottschalks Buch gibt überraschende Einblicke in die erstaunliche Welt der Bakterien. Diese Mikroorganismen haben unsere Erde in einem Ausmaß verändert, wie keine andere Lebensform und sie zu dem Planeten gemacht, auf dem wir leben können. Jedoch haben Bakterien auch ihre „schlechten“ Seiten: Sie verursachen Krankheiten und produzieren die stärksten Gifte, die es überhaupt gibt.

Was Sie schon immer über Bakterien wissen wollten und nie zu fragen wagten; was es an faszinierenden Leistungen dieser Kleinstlebewesen zu bestaunen gibt, das beschreibt einer der bekanntesten Mikrobiologen unserer Zeit.



WILEY-VCH

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400 • Fax +49 (0) 62 01-606-184 • E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch