

**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 Einschritt-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. Overkleef, G. A. van der Marel,* J. D. Codée*
Automated Solid-Phase Synthesis of β -Mannuronic Acid Algimates

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

Autoren-Profile

„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.

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

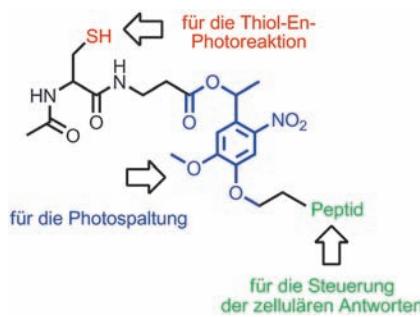
rezensiert von P. Gale 4075

Highlights

Gewebezüchtung

L. A. Lee, Q. Wang* 4076–4078

Dynamische 3D-Musterung
biochemischer Auslösereize durch
photoinduzierte bioorthogonale
Reaktionen



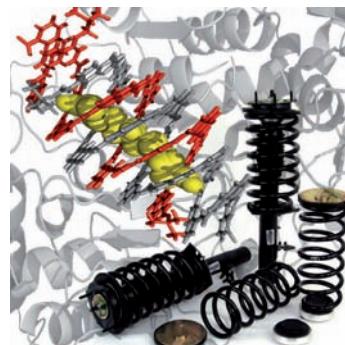
Klick, Klick und Licht an: Eine neue Generation von Biomaterialien, die als Matrix für lebende Zellen genutzt werden, weist Charakteristika auf, die die natürliche zeitliche und räumliche Kontrolle bioaktiver Moleküle nachahmen. Das hier beschriebene System ermöglicht das Anfügen und Entfernen biorelevanter 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

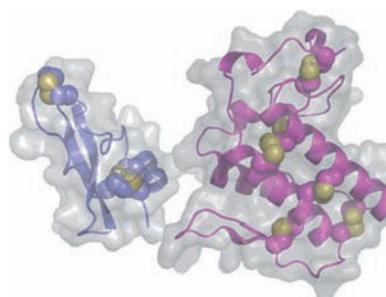
Molekularer Stangentanz: Foldamere wurden zum Aufbau molekularer Funktionseinheiten genutzt, die aus einem doppelhelikalen Foldamer mit einem stabförmigen Gastmolekül bestehen und in Anlehnung an Rotaxane als Foldaxane bezeichnet werden. Die Foldaxane führen eine schraubenartige Bewegung aus und sind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



Naturstoffe

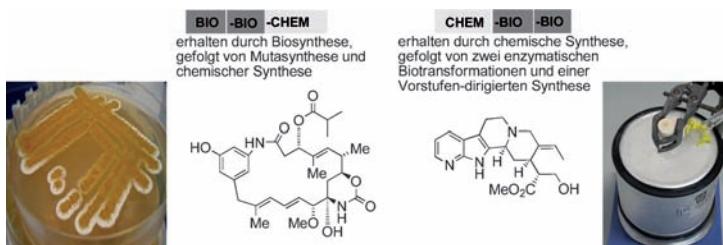
K. Strømgaard,*
A. S. Kristensen* 4082–4084

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



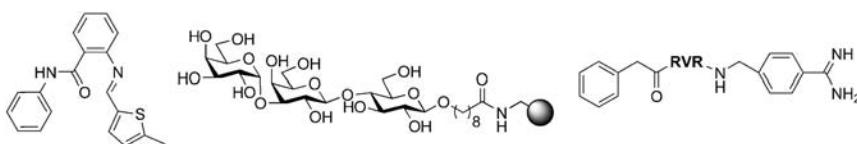
Totalsynthese neu belebt: Die Naturstoffsynthese ist eine anspruchsvolle Aufgabe. Die Nutzung des Verständnisses von Biosynthesewegen und die Implementierung der Molekularbiologie in das Portfolio des Synthesechemikers eröffnen neue

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.

Totalsynthese

A. Kirschning,* F. Hahn* — 4086–4096

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



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

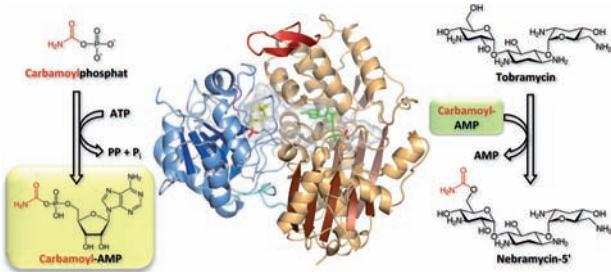
von Bakterientoxinen hemmen und damit zur Behandlung von Krankheiten, die durch Toxin produzierende Bakterien verursacht werden, eingesetzt werden können.

Aufsätze

Antivirulenzmittel

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

Therapien gegen Bakterientoxine



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

Carbamoyladenylns, das innerhalb einer tunnelartigen Reaktionskammer zur Kae1-ähnlichen Domäne (braun), dem Ort des Carbamoyltransfers, transferiert wird.

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

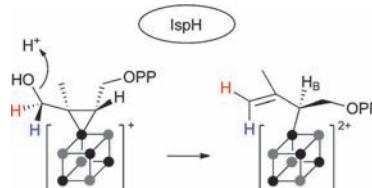
Die O-Carbamoyltransferase TobZ katalysiert eine enzymatische Reaktion frühen Ursprungs

Frontispiz

Terpen-Biosynthese

C. A. Citron, N. L. Brock, P. Rabe,
J. S. Dickschat* 4129–4133

Der stereochemische Verlauf und
Mechanismus der IspH-Reaktion



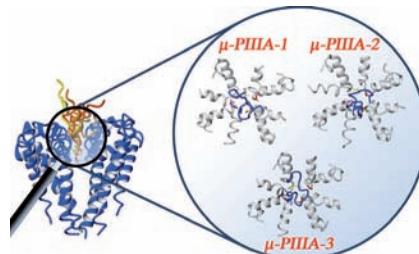
Es kann nur einen Weg geben: Der stereochemische Verlauf der IspH-Reaktion, des letzten Schrittes des Desoxyxylulosephosphatweges zu den Terpenen, wurde in Fütterungsexperimenten mit deuterierten Isotopologen von 1-Desoxy-D-xylulose untersucht. Die Ergebnisse stützen einen Enzymmechanismus für IspH, 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 spannungssteuerten 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.

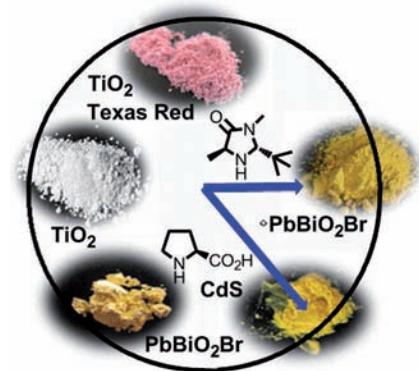


Stereoselektive Photokatalyse

M. Cherevatskaya, M. Neumann,
S. Füldner, 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 organischen und anorganischen Katalysator nicht zu eng sein: Die kovalente Immobilisierung auf dem heterogenen Substrat deaktiviert den Katalysator.

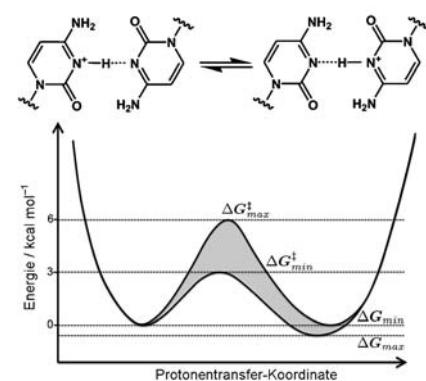


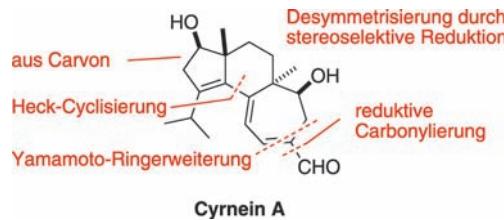
Wasserstoffbrücken in i-Motiv-DNA

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-C⁺-Basenpaaren in i-Motiv-DNA-Strukturen untersucht. Das Proton des hemiprotonierten Basenpaares springt zwischen beiden Cytidinen hin und her. Energetisch ist der Protonentransfer durch ein asymmetrisches Doppelminimumpotential mit einer Sprungrate von mindestens 10^8 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-

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

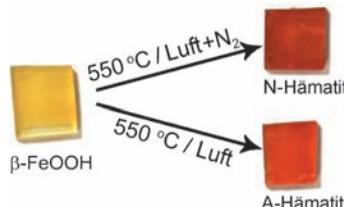
Naturstoffsynthese

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

Totalsynthese von Cyrnein A



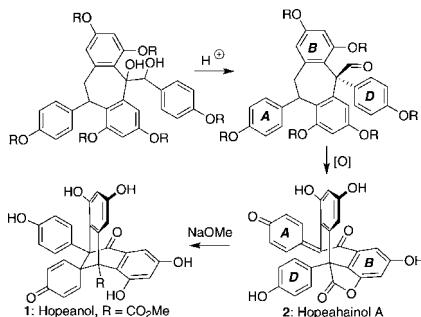
Auf Draht: Die thermische Zersetzung von β -FeOOH-Nanodrähten bei 550 °C in sauerstoffarmer Atmosphäre erzeugt Hämatit-Nanodrähte (N-Hämatit) mit deutlich höherer Photostromdichte als Hämatit-Proben, die an Luft präpariert wurden (A-Hämatit). Diese verstärkte Photoaktivität wird der höheren Donordichte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

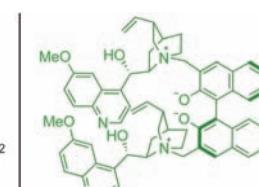
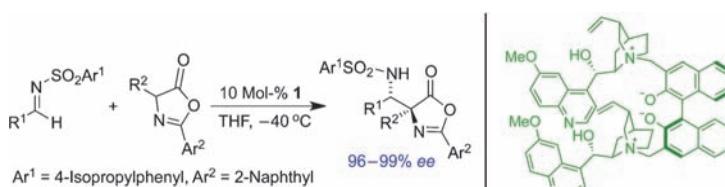


Die Resveratrol-Dimere Hopeanol (1) und Hopeahainol A (2; siehe Schema) wurden durch Totalsynthese erhalten. Die Gerüste wurden schnell und in skalierbarer Weise aufgebaut, indem eine reagensgetriebene Pinakolummlagerung mit spezifischen Oxidationsreaktionen kombiniert wurde. Diese Syntheseroute hat auch einen bio-gegenetischen 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



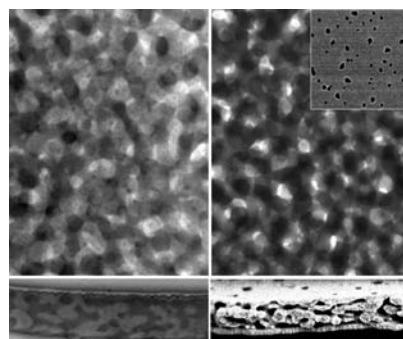
Dünne Filme

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

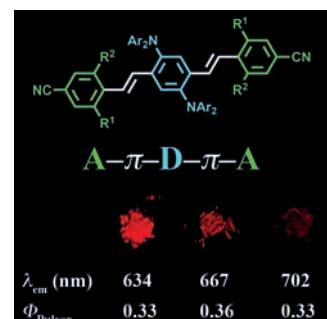


Materialwissenschaften

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

1,4-Bis(diarylarnino)-2,5-bis(4-cyano-phenylethenyl)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 Diarylarnino- und Cyanphenyleinheiten eingestellt werden kann. Die beobachtete Elektrolumineszenz des Fluorophors deutet auf potenzielle Anwendungen als Emitter in organischen Leuchtmitteln hin.

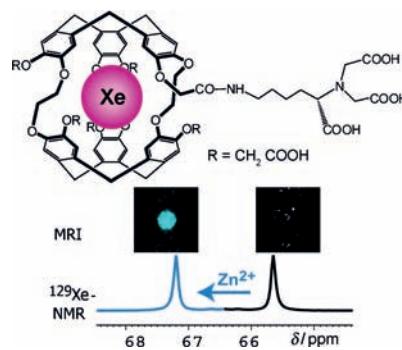


Metallionensensoren

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



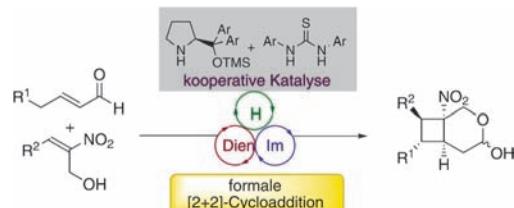
Xenon-Kapsel: Ein „intelligenter“ Zn^{2+} -Sensor für die Kernspintomographie (MRI) basiert auf ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie. Zn^{2+} -Ionen ändern die Resonanzfrequenz von Xenon, das in einem Cryptophan mit anhängendem Nitrilo-triessigsäure-Liganden eingeschlossen ist (siehe Bild). Mit hyperpolarisiertem 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**

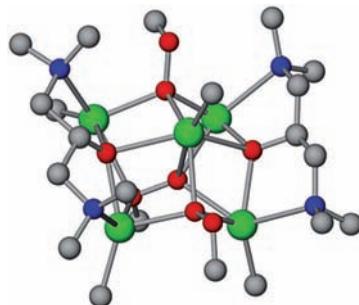


Cooperative Dienamine/Hydrogen-Bonding Catalysis: Enantioselective Formal [2+2] Cycloaddition of Enals with Nitroalkenes



Doppeltes Spiel: Die enantio- und diastereoselektive Titelreaktion wird durch ein chirales sekundäres Amin in Gegenwart eines achiralen Thioharnstoffs katalysiert und liefert hoch funktionalisierte Cyclo-

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

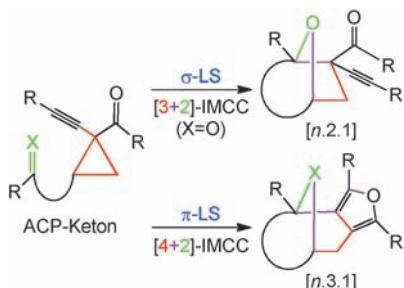


Die heftige Reaktion zwischen CdMe_2 und O_2 lässt sich unter Kontrolle bringen, indem ein Aminoalkoxid-Stützligand für Cadmium verwendet wird. Dabei wurden die ersten Cadmiumorganoperoxide als Produkte einer O_2 -Insertion in die Cd-C-Bindung gebildet (siehe Bild; Cd grün, C grau, N blau, O rot).

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

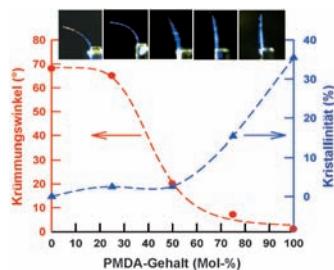


Ein Baustein, zwei Brücken: Die Wahl der katalysierenden Lewis-Säure (LS, σ : σ -elektrophil, π : π -elektrophil, σ : σ -elektrophil) bestimmt den Reaktionsweg ([4+2] oder [3+2]) von katalytischen intramolekularen Cycloadditionen (IMCCs) eines Alkynylcyclopropan(ACP)-Ketons. Mit dieser allgemeinen Methode 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 photomechanischer Effekte wurde für eine Reihe linearer Polyimide mit Azobenzol-funktionen 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).

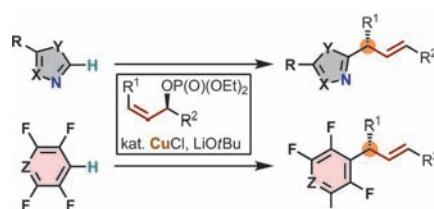
Azoverbindungen

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

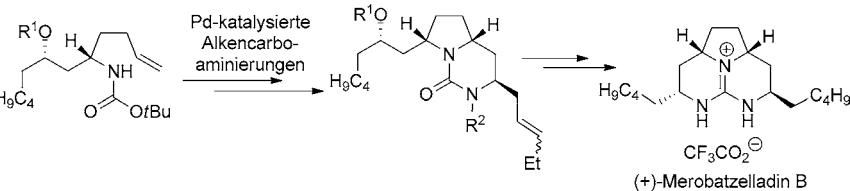
Regio- and Stereocontrolled Introduction of Secondary Alkyl Groups to Electron-Deficient Arenes through Copper-Catalyzed Allylic Alkylation



Alkaloidsynthese

N. R. Babij, J. P. Wolfe* — 4204–4206

Asymmetric Total Synthesis of
(+)-Merobatzelladine B



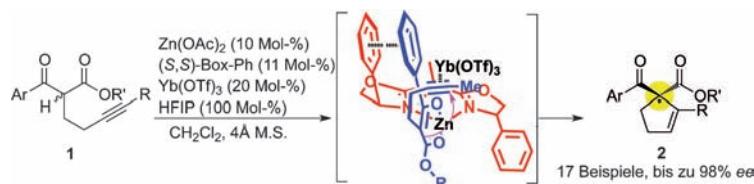
Eine iterative Folge aus stereoselektiven palladiumkatalysierten Alkencarbo-aminierungen wurde bei der ersten Totalsynthese von (+)-Merobatzelladin B zum Aufbau von zwei der drei Ringe genutzt. Dies ist eine neue Strategie für

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, $Zn^{II}/Box-Ph/Yb(OTf)_3/HFIP$, und lieferte die Produkte in hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten. Die Fluorie-

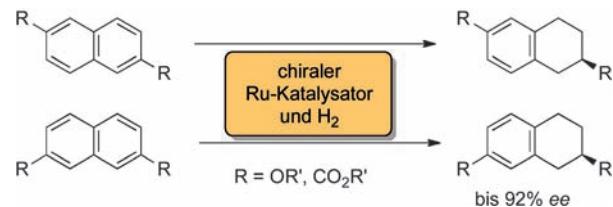
rung eines der Produkte mit Selectfluor bietet effizienten Zugang zu einem medizinisch relevanten Allylfluorid. Box-Ph = 2,2'-Isopropylidinbis(4-phenyl-2-oxazolin), HFIP = Hexafluorisopropylalkohol.



Asymmetrische Hydrierung

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

Catalytic Asymmetric Hydrogenation of Naphthalenes



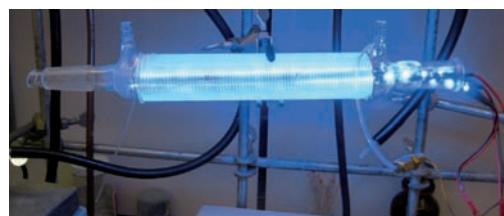
Aromatisch war einmal: Ein chiraler Rutheniumkomplex katalysiert die Hydrierungen von 2,6- oder 2,7-disubstituierten Naphthalinen zu chiralen Tetralinen mit bis zu 92 % ee. Der Katalysator

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

Photochemie

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

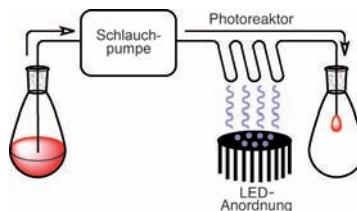
A Photoflow Reactor for the Continuous Photoredox-Mediated Synthesis of C-Glycoamino Acids and C-Glycolipids



Photochemie im Fluss: Durch den Einsatz stark absorbierender $[RuL_3]^{2+}$ -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.

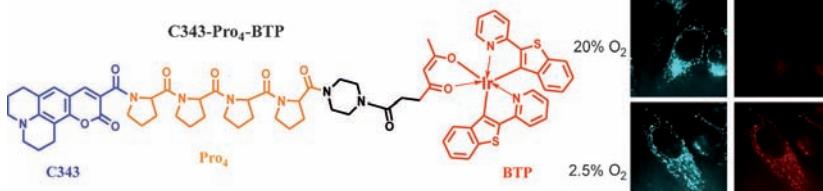
Photoredoxkatalyse: Verschiedene organische Reaktionen, die im sichtbaren Bereich photokatalysiert werden, konnten in einem photochemischen Strömungsreaktor durchgeführt werden. Der Reaktor ist einfach aufzubauen, lässt sich in jedem Labor betreiben und liefert als Bonus höhere Reaktionsgeschwindigkeiten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



Photochemie

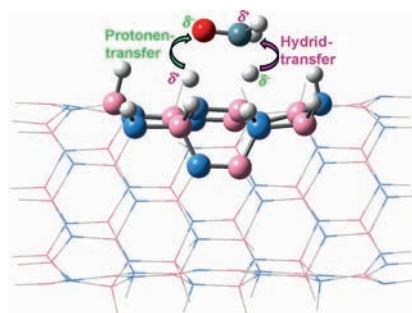
J. W. Tucker, Y. Zhang, T. F. Jamison,
C. R. J. Stephenson* — 4220–4223

Visible-Light Photoredox Catalysis in Flow

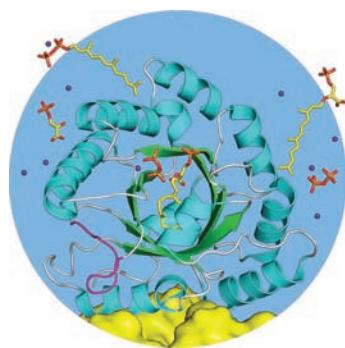


Ein ratiometrischer Sauerstoffsensor (C343-Pro₄-BTP), der aus Cumarin 343 (blau im Bild) als dem sauerstoffunempfindlichen Fluorophor und einem Iridium-Komplex (BTP, rot) als dem sauerstoffempfindlichen phosphoreszierenden Molekülteil besteht, ermöglicht die

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).



Chemischer Wasserstoffspeicher: Rechnungen zufolge wird die Dehydrierung von auf Bornitrid-Nanoröhren (BNNTs) chemisorbierten Wasserstoffatomen durch geeignete Reagenzien 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.



Fassförmig: Das Enzym MoeO5 katalysiert den Transfer der C₁₅-Einheit von Farnesylypyrophosphat 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 Triosephosphat-isomerase hat, und das FPG aufgrund des langen λ3-Loops (magenta im Bild) in einer gebogenen Tasche bindet.

Fluoreszenzsonden

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

Ratiometric Molecular Sensor for Monitoring Oxygen Levels in Living Cells



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



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



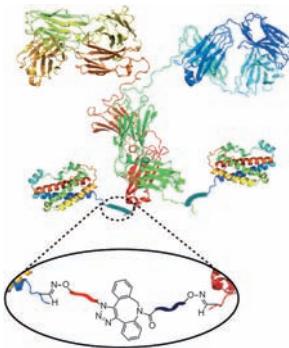
Proteinchemie



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.

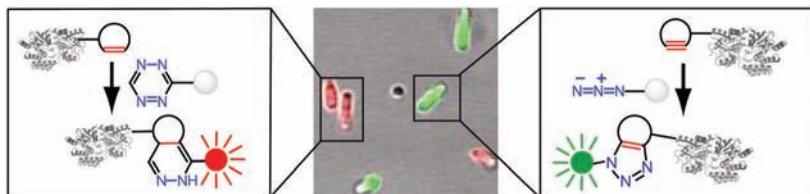
Protein-Markierung



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 fluoreszenden 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

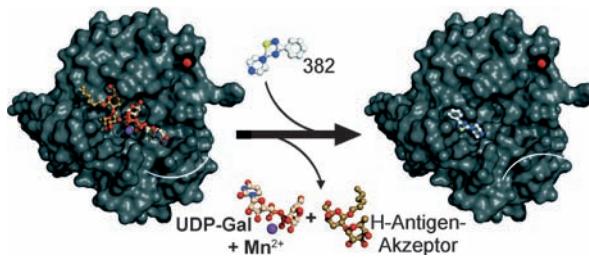
Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. der 125. Jahrgang steht vor der Tür! Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd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



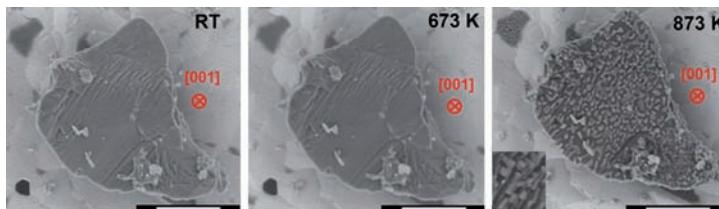
Dreifach wirksam: 3-Phenyl-5-piperazino-1,2,4-thiadiazol (als „Verbindung 382“ in der Ro5 Maybridge Fragment Library bezeichnet, siehe Schema) erwies sich als effektiver Inhibitor der humanen Blut-

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. Sindhuvinata, 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-

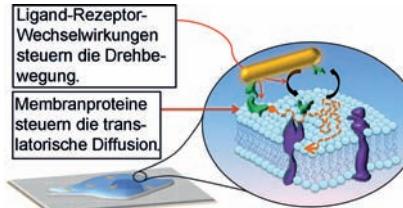
ken direkt beobachtet. Die Ergebnisse erklären das erstaunliche Verhalten in Katalysen.

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

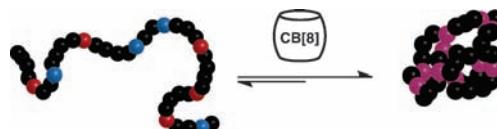
Änderungen auf der Spur: Ein robustes, schnelles und sehr genaues Verfahren wurde entwickelt, um die Wechselwirkungen zwischen mit Transferrin modifizierten Nanolasten (Goldnanostäben) und den Membranproteinen vor der Endozytose zu verfolgen (siehe Bild). Damit ließ sich zeigen, dass die translatorische 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 stimuliresponsive 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).

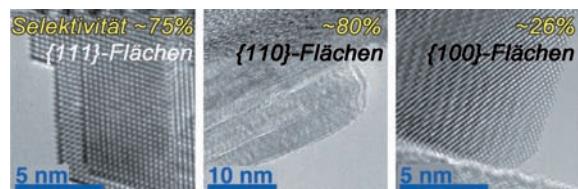
Faltung von Polymerketten

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. Hungría,
M. Boronat, A. Corma* — 4266–4269



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

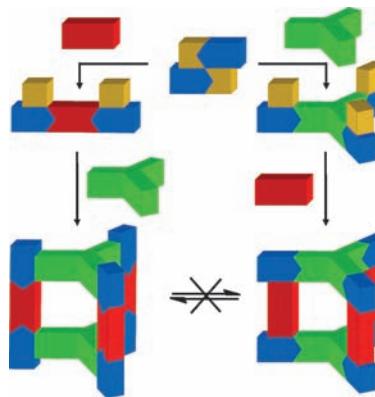
Design-Katalysator: DFT-Rechnungen zufolge kann Phosgen in der Carbamoylierung von Arylaminen durch Dimethylcarbonat (DMC) ersetzt werden, wenn ein CeO₂-Katalysator genutzt wird, der vorrangig die energiearme {111}-Fläche

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

VIP Selbstorganisation

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

- Sequential, Kinetically Controlled Synthesis of Multicomponent Stereoisomeric Assemblies



Unter Kontrolle: Stereoisomere Mehrkomponentenaggregate wurden aus asymmetrischen cyclometallierten Platin-Eckbausteinen erhalten, die austauschende *cis*-Koordinationsstellen mit unterschiedlichen Labilitäten aufweisen. Ein templatfreier, kinetisch kontrollierter Ansatz führte durch Änderung der Reihenfolge der Zugabe von 4,4'-Bipyridin (rot) und Tris(4-pyridyl)triazin (grün) zu $[(\text{L}\text{Pt})_2\text{Cl}_2]$ (blau und gelb; $\text{H}_2\text{L}=2\text{-Phenylpyridin}$) selektiv zu trigonal-prismatischen Isomeren.

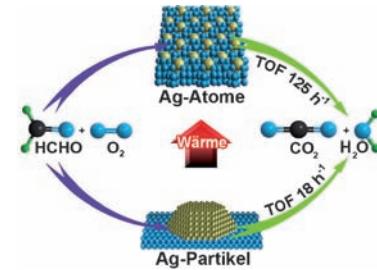
Innentitelbild

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

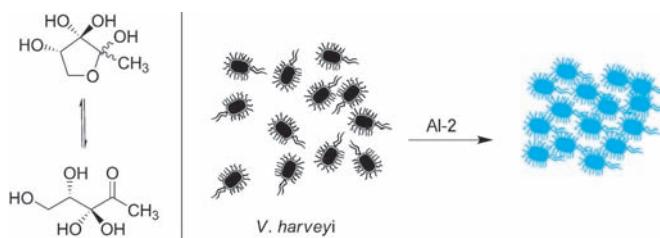
Silberketten wurden aus Silberpartikeln auf einem Träger erzeugt und in ein Manganoxid mit Hollandit-Struktur eingebaut, wodurch einzelne Silberatome als katalytisch aktive Zentren präsentiert werden (siehe Bild). So ergaben sich eine hervorragende Sauerstoffaktivierung und eine hohe Aktivität in der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



VIP Strukturaufklärung

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

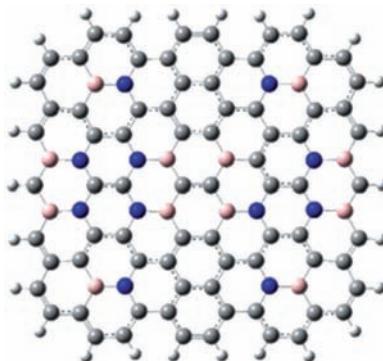
- Uncharacterized 4,5-Dihydroxy-2,3-Pentanedione (DPD) Molecules Revealed Through NMR Spectroscopy: Implications for a Greater Signaling Diversity in Bacterial Species



Sprachbegabte Bakterien? Die Kombination aus NMR-Spektroskopie und 4,5-Dihydroxy-2,3-pentandion (DPD)-Homologenanalyse belegt, dass die Molekülstruktur von DPD, einem bakteriellen Signalstoff der Autoinducer-2 (AI-2)-

Klasse (siehe Schema), über ein komplexes Spektrum variieren kann. Diese Entdeckung deutet darauf hin, dass Bakterien über eine umfangreichere chemische Signalsprache verfügen, als bisher angenommen.

Einen einfachen Zugang zu B,N-dotiertem Graphen mit einstellbarer Zusammensetzung eröffnet das Temperi von Graphen-oxid 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.



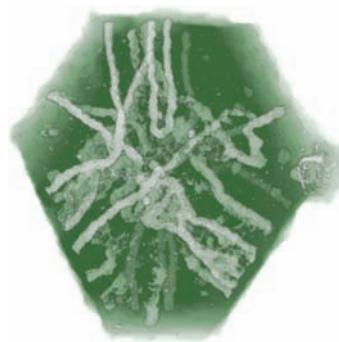
Heterogene Katalyse

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



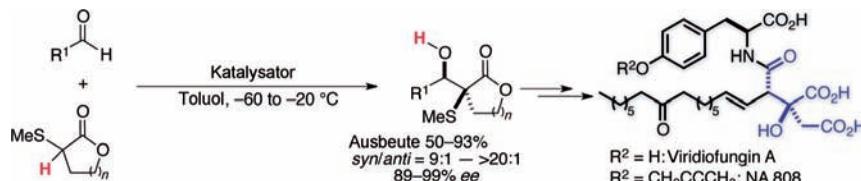
Quantitativen Einblick in die dreidimensionale Morphologie des komplexen Zeolith-Y-Mesoporennetzwerks verschaffte eine Kombination aus Elektronentomographie und Bildbearbeitung, durch die anders nicht untersuchbare Eigenschaften, wie die Größenverteilung der intakten mikroporösen Domänen, zugänglich 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. Gommes, 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 $\text{AgPF}_6/(R)\text{-Biphep/DBU}$ 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.

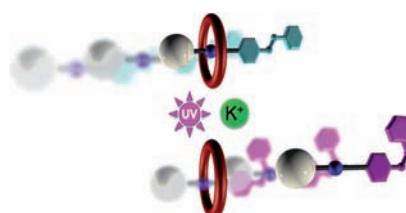
Asymmetrische Aldolreaktion

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

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



Auf photochemische und chemische Reize hin fädet 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
Axe Through a Macrocycle



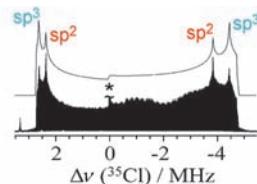
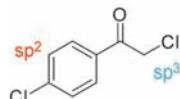
NMR-Spektroskopie



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

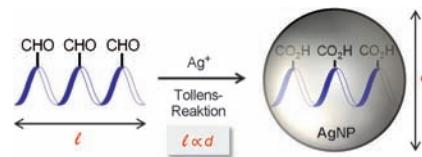


G. Upert, F. Bouillère,
H. Wennemers* — 4307 – 4310



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 Gerüstlänge 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).



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



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

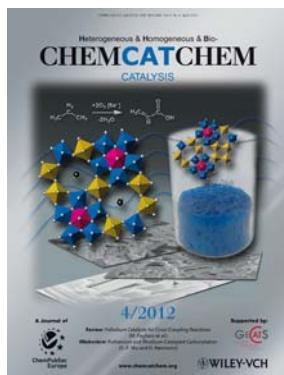
Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten — 4068 – 4070

Vorschau — 4312

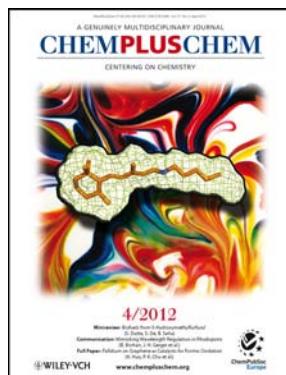
Weitere Informationen zu:



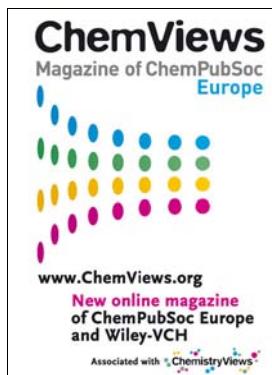
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.ChemViews.org
New online magazine
of ChemPubSoc Europe
and Wiley-VCH

www.chemviewschem.org
Associated with ChemistryViews

Neugierig? Sachbücher von WILEY-VCH

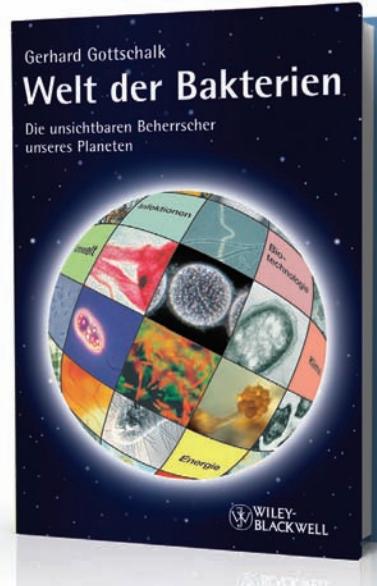


GERHARD GOTTSCHALK
Welt der Bakterien
Die unsichtbaren Beherrschner
unseres Planeten

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.



53254008_hu

 **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