



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

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

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

Imaging Gold Atom Catalytic Sites in Zeolite NaY

Editorial



„... In den letzten dreißig Jahren wurden enorme Anstrengungen unternommen, um Forschung und Forschungseinrichtungen in China zu entwickeln, und vor allem in den letzten zwanzig Jahren kam die aktive Beteiligung an internationalen Kooperationen dazu ...“
Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Chunli Bai auf S. 4318.

C. Bai* _____ 4318–4320

Internationale Zusammenarbeit ist Trumpf, auch bei der chinesischen Akademie der Wissenschaften

Autoren-Profil



„Mein Lieblingsspruch ist „einfach ist am besten“ (Ockhams Rasiermesser).
Mit achtzehn wollte ich ein großer Chemiker sein! ...“
Dies und mehr von und über Kazuaki Ishihara finden Sie auf Seite 4342.

Kazuaki Ishihara _____ 4342

Nachrichten



B. Giese



N. Cramer



R. Gilmour



J. P. Maier

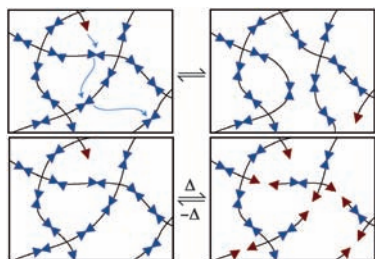
Paracelus-Preis: B. Giese
Werner-Preis: N. Cramer
Ružička-Preis: R. Gilmour
Erwin-Schrödinger-Goldmedaille:
J. P. Maier _____ 4343

Bücher

Organic Reactions

Scott E. Denmark

rezensiert von M. Oestreich _____ 4344



Elegant und flexibel: Mithilfe reversibler Umesterungsreaktionen im Rückgrat eines Polymernetzwerks wurde ein kovalent vernetztes Material erzeugt, das verarbeitet, ausgebessert und wiederaufbereitet werden kann. Die Studie erweitert den Anwendungsbereich kovalenter adaptiver Netzwerke und veranschaulicht den Spaltungs- und Neubildungsmechanismus von Bindungen, der der Anpassungsfähigkeit dieser Materialien zugrundeliegt (siehe Bild).

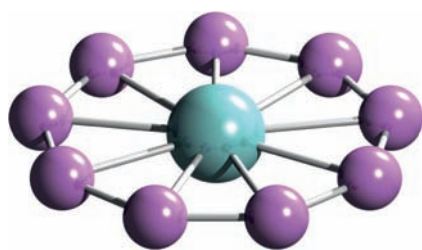
Highlights

Adaptive Materialien

C. N. Bowman,*

C. J. Kloxin* _____ 4346–4348

Kovalente adaptive Netzwerke: reversible Bindungen in Polymernetzwerken



In der Ebene hoch hinaus: Mithilfe einer Kombination aus theoretischen und experimentellen Methoden ist es gelungen, Systeme mit den bisher höchsten Koordinationszahlen in ebener Struktur vorherzusagen, zu generieren und nachzuweisen. Mit diesen ebenen MB_{10} -Rädern ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; Struktur siehe Schema) wurde der Weltrekord auf eine Koordinationszahl von zehn erhöht.

Koordinationszahlen

T. Heine,* G. Merino* _____ 4349–4350

Was ist die höchste Koordinationszahl in einer ebenen Struktur?



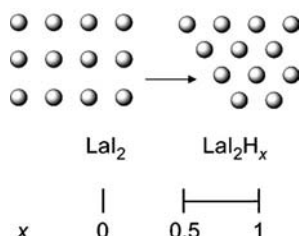
König der Nanostraße: Multiple Motor-einheiten und ein einzigartiges Moleküldesign ermöglichten die unidirektionale Bewegung eines Einzelmolekül-Nanautos mit Elektroantrieb. Hierfür regte die Spitze eines Rastertunnelmikroskops elektrisch die vier chiralen Antriebsräder

in Schwingungs- und elektronische Zustände an und brachte somit das Fahrzeug zum Vorwärtsfahren. Helixinversionen und Isomerisierungen einer Doppelbindung induzierten eine Paddel-Drehbewegung der vier Motoren.

Molekulare Maschinen

E. C. H. Sykes* _____ 4351–4352

Ein elektrisches Nanoauto mit Vierradantrieb



Wann reagieren Seltenerdmetalle mit Wasserstoff? Manche tun es gar nicht, etwa La , das aufgrund spezieller elektronischer und elektrostatischer Bedingungen keinen Wasserstoff aufnimmt. Andere benutzen einen Trick: Zwingt man z. B. La_2 Wasserstoff auf, so kollabiert das quadratische Netz in ein dichter gepacktes Dreiecknetz mit Schichtstruktur, die nun Wasserstoff einbauen kann (siehe Bild).

Kurzaufsätze

Seltenerdhydride

A. Simon* _____ 4354–4361

Oxidation durch Wasserstoff in der Chemie und Physik der Seltenerdmetalle

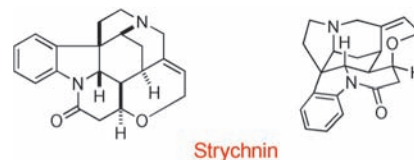
Aufsätze

Totalsynthese

J. S. Cannon,
L. E. Overman* ————— 4362 – 4386

Kein Ende für Totalsynthesen von Strychnin in Sicht? Lektionen für Strategien und Methoden in der Totalsynthese

Nicht nur Krimiautoren, sondern auch Chemiker haben eine Schwäche für das komplexe Indol-Alkaloid Strychnin. In diesem Aufsatz wird untersucht, weshalb Strychnin bis heute eine wichtige Zielstruktur für Syntheseversuche ist. Eine Auswahl der Synthesewege zu Strychnin wird erörtert, um zu ermitteln, auf welche Weise sie die Entwicklung von Strategien und Methoden in der organischen Synthese beeinflusst haben.



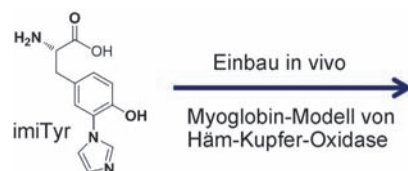
Zuschriften

Enzymmodelle

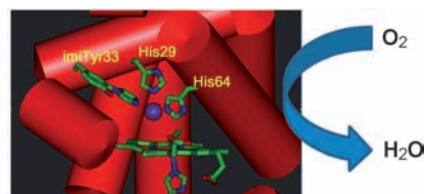
X. Liu, Y. Yu, C. Hu, W. Zhang, Y. Lu,*
J. Wang* ————— 4388 – 4392



Significant Increase of Oxidase Activity through the Genetic Incorporation of a Tyrosine–Histidine Cross-Link in a Myoglobin Model of Heme–Copper Oxidase



Spitzenmodell: Häm-Kupfer-Oxidase (HCO) enthält eine Histidin-Tyrosin-Verknüpfung im Häm-a₃/Cu_B-Sauerstoffreduktionszentrum. Die genetische Einführung der nichtnatürlichen Aminosäure imiTy_r, die die Tyr-His-Verknüpfung imi-



tiert, und des Cu_B-Zentrums in Myoglobin lieferte ein funktionierendes Modell von HCO (siehe Bild). Wie HCO reduziert dieses kleine lösliche Protein Sauerstoff selektiv unter Bildung nur geringer Mengen an reaktiven Sauerstoffspezies.

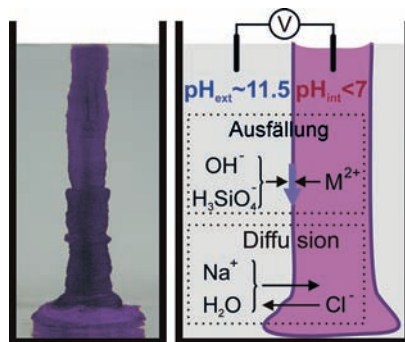
Frontispiz

Silicate

F. Glaab, M. Kellermeier, W. Kunz,*
E. Morallon,
J. M. García-Ruiz* ————— 4393 – 4397



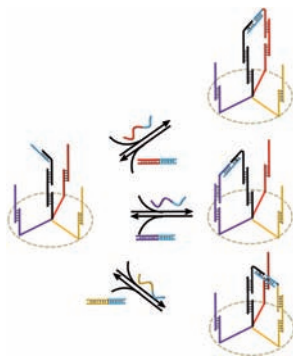
Formation and Evolution of Chemical Gradients and Potential Differences Across Self-Assembling Inorganic Membranes



Kieselgelgärten sind wohlbekannte Beispiele für selbstorganisierte anorganische Materialien (siehe Bild). Das Wachstum von hohlen Silicatröhren führt zur spontanen Bildung von zwei Kompartimenten mit stark unterschiedlichen pH-Werten und Ionenkonzentrationen, was elektrochemische Potentialdifferenzen über die Membran verursacht. Die anfänglichen Gradienten werden durch dynamische Diffusion und Fällungsprozesse mit der Zeit abgebaut.

Innentitelbild

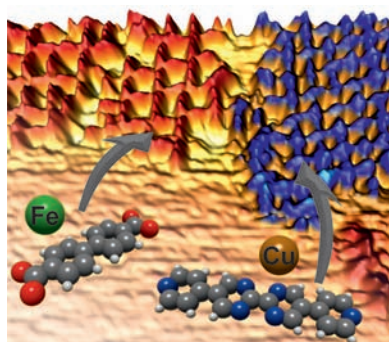
DNA in Bewegung: Eine DNA-Nanostruktur aus einer zentralen Achse und drei Armen wirkt in Gegenwart geeigneter Nucleinsäure-Treibstoffe als dynamisch programmierter DNA-Nanotransporter (siehe Schema). Die Maschine kann drei untereinander austauschbare Programme ausführen, die jeweils acht unterscheidbare Zustände umfassen.



Molekulare Maschinen

Z.-G. Wang, J. Elbaz,
I. Willner* 4398 – 4402

A Dynamically Programmed DNA
Transporter



Programmiert: Mithilfe von Rastertunnelmikroskopie konnte die hochselektive Bildung nanoskopischer Koordinationsarchitekturen aus instruierten Metall-Ligand-Mischungen an Oberflächen nachgewiesen werden. Die Verarbeitung der molekularen Information, in diesem Fall das Koordinationsverhalten von zwei Liganden und Metallzentren, führte zu zwei unterschiedlichen regulären Netzwerken (siehe Bild).

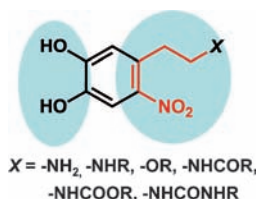
Systemchemie

A. Langner, S. L. Tait,* N. Lin,
R. Chandrasekar, V. Meded, K. Fink,
M. Ruben,* K. Kern* 4403 – 4407

Selective Coordination Bonding in
Metallo-Supramolecular Systems on
Surfaces



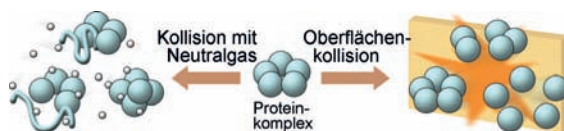
Der Klebstoff von Muscheln: Eine bioinspirierte chemische Verklebung wird vorgestellt, die unter Wasser geknüpft und durch Bestrahlung mit Licht wieder gelöst werden kann. Zu diesem Zweck wurde ein vierarmiges Polyethylenglycol-Sternpolymer mit Nitrodopamin-Endgruppen bestückt, die zum einen als 1,2-Dihydroxybenzol reagieren und zum anderen als photospaltbare *o*-Nitrophenylethyl-Gruppe wirken (siehe Bild).



Bioadhäsion

Z. Shafiq, J. Cui, L. Pastor-Pérez,
V. San Miguel, R. A. Gropeanu, C. Serrano,
A. del Campo* 4408 – 4411

Bioinspired Underwater Bonding and
Debonding on Demand



Crashtest bestanden: Mehrere nichtkovalente Proteinkomplexe wurden durch Oberflächenkollision dissoziiert und durch Ionenmobilitätsmassenspektrometrie untersucht. Die meisten der resultierenden Monomerprodukte

sowie einige undissoziierte Vorläufer behalten nach dem Aufprall auf der Oberfläche ihre native Faltung – ganz im Gegensatz zur sonst üblichen Aktivierung durch Neutralgaskollision, bei der Entfaltung beobachtet wird.

Proteinstrukturen

M. Zhou, S. Dagan,
V. H. Wysocki* 4412 – 4415

Protein Subunits Released by Surface
Collisions of Noncovalent Complexes:
Nativelike Compact Structures Revealed
by Ion Mobility Mass Spectrometry





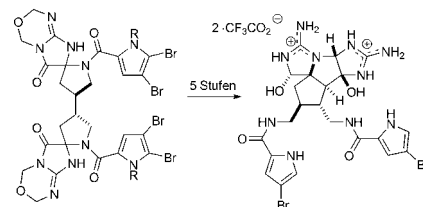
Synthesemethoden

H. Ding, A. G. Roberts,
P. G. Harran* 4416–4419



Synthetic (\pm)-Axinellamines Deficient in Halogen

Maßgeschneiderte synthetische Dimere des Naturstoffs Dispacamid existieren als ein dynamischer Satz von Strukturisomeren. Die Dimere isomerisieren zu einem spirocyclischen Glycocyamidin, von dem Ringsysteme, wie man sie aus komplexen Pyrrol/Imidazol-Alkaloiden kennt, abgeleitet werden können. Auf diese Weise wurden vollständig synthetische Axinellaminderivate durch einen Satz von ungewöhnlichen und unerwarteten Reaktionen hergestellt (siehe Schema).

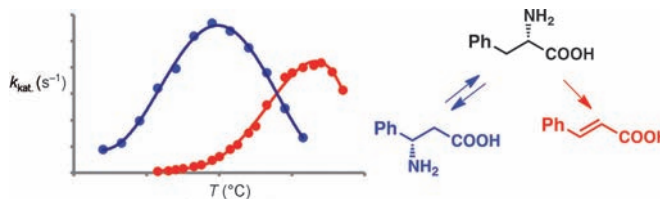


Enzymkatalyse

C. Chesters, M. Wilding, M. Goodall,
J. Micklefield* 4420–4424



Thermal Bifunctionality of Bacterial Phenylalanine Aminomutase and Ammonia Lyase Enzymes



Enzymatischer Thermoschalter: Die bakteriellen 4-Methylidenimidazol-5-on-abhängigen Enzyme AdmH und EncP zeigen bemerkenswerte thermische Bifunktionalität: Bei niedriger Temperatur agieren sie als Mutasen (blauer Graph) und bei höheren Temperaturen haupt-

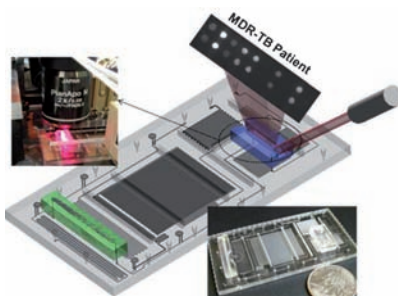
sächlich als Lyasen (roter Graph). Dieser temperaturabhängige Wechsel der Enzymklasse erklärt auch, warum diese ähnlichen Enzyme unterschiedliche katalytische Funktionen im sekundären Metabolismus wahrnehmen können.

Mikrofluidik

H. Wang, H.-W. Chen, M. L. Hupert,
P.-C. Chen, P. Datta, T. L. Pittman,
J. Goettert, M. C. Murphy, D. Williams,
F. Barany, S. A. Soper* 4425–4429



Fully Integrated Thermoplastic Genosensor for the Highly Sensitive Detection and Identification of Multi-Drug-Resistant Tuberculosis



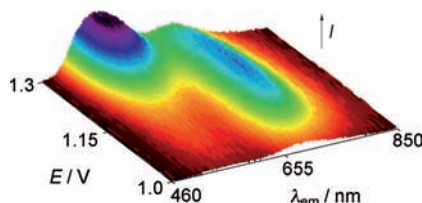
Ein Baukastensystem wurde entwickelt, mit dem wirkstoffresistente Stämme von *Mycobacterium tuberculosis* in weniger als 30 min nachgewiesen werden können (siehe Bild; MDR-TB = wirkstoffresistente Tuberkulose). Das Fluidiksystem nutzt eine Polymerkettenreaktion, eine Ligase-detektionsreaktion und einen universellen Assay, um mit hoher Wahrscheinlichkeit resistente Stämme, die als Minderheit einer Population vorliegen (<1%), zu detektieren.

Elektrochemilumineszenz

E. H. Doeven, E. M. Zammit,
G. J. Barbante, C. F. Hogan,*
N. W. Barnett, P. S. Francis* 4430–4433

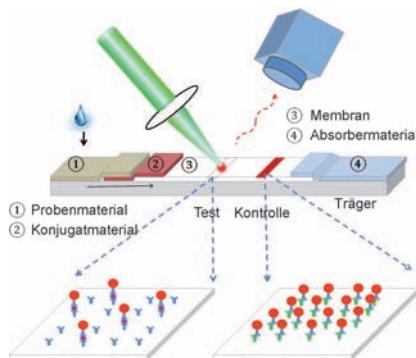


Selective Excitation of Concomitant Electrochemiluminophores: Tuning Emission Color by Electrode Potential



ECL in 3D: Die simultane selektive Elektrochemilumineszenz (ECL) von Ruthenium- und Iridiumkomplexen in Lösung lässt sich über das Elektrodenpotential beeinflussen (siehe Bild; λ_{em} = Emissionswellenlänge). Die lumineszierenden Redoxsysteme bieten neue Ansätze für den Nachweis mehrerer Analyte mit ECL, die Bewertung gekoppelter elektrochemischer und spektroskopischer Eigenschaften und die Einstellung der Farbe von Leuchtelementen.

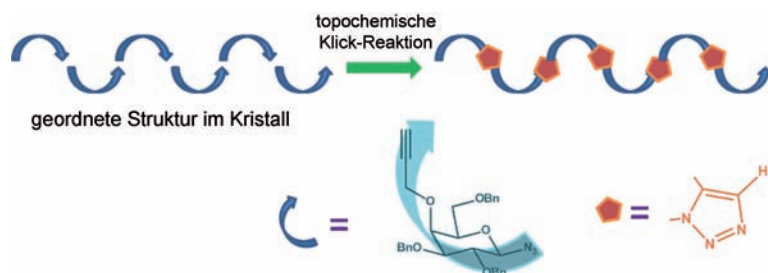
Der thermische Kontrast, der beim Erhitzen von Goldnanopartikeln unter Laser-einstrahlung verursacht wird, kann die Empfindlichkeit immunchromatographischer Assays (siehe Bild) verbessern. Ein zugelassener Assay für ein Kryptokokken-Antigen (violette Rauten) konnte 32-fach empfindlicher gestaltet werden. Durch Optimierung des Trägermaterials und der Eigenschaften der mit Antikörpern (blaue Y) bedeckten Nanopartikel (rote Kreise) sind weitere Verbesserungen möglich.



Bioassays

Z. Qin, W. C. W. Chan, D. R. Boulware, T. Akkin, E. K. Butler, J. C. Bischof* 4434 – 4437

Significantly Improved Analytical Sensitivity of Lateral Flow Immunoassays by Using Thermal Contrast



Ein Klick genügt: Eine topochemische Klick-Reaktion ohne Lösungsmittel, Katalysator oder sonstige Aktivierung findet in den Kristallen eines Zuckerderivats statt. Die spontane regiospezifische Alkin-Azid-

Cycloaddition ergibt lineare Polymere, die mit herkömmlichen Methoden in Lösung schwer zu synthetisieren wären (siehe Bild).

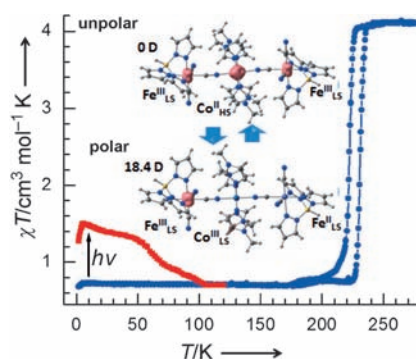
Klick-Polymerisation

A. Pathigoolla, R. G. Gonnade, K. M. Sureshan* 4438 – 4442

Topochemical Click Reaction: Spontaneous Self-Stitching of a Monosaccharide to Linear Oligomers through Lattice-Controlled Azide-Alkyne Cycloaddition



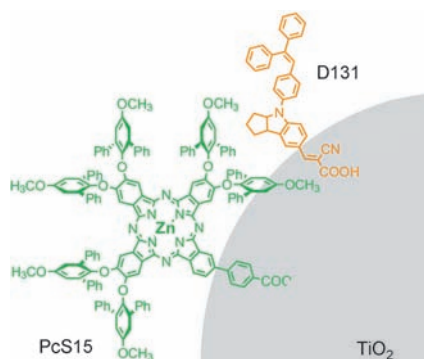
Wechselndes Licht: Ein linearer cyanidoverbrückter Fe_2Co -Komplex (siehe Bild) unterliegt bei Temperaturänderung einem reversiblen kooperativen Ladungstransfer, der von einem Spinübergang und einem Wechsel zwischen polarem und unpolarem Zustand begleitet wird. Magnetische Eigenschaften und Polarität des dreikernigen Clusters ließen sich auch durch Bestrahlung mit Licht schalten.



Bistabile Materialien

T. Liu,* D.-P. Dong, S. Kanegawa, S. Kang, O. Sato,* Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Hayami, S. Wu, C. He, C.-Y. Duan* 4443 – 4446

Reversible Electron Transfer in a Linear $\{\text{Fe}_2\text{Co}\}$ Trinuclear Complex Induced by Thermal Treatment and Photoirradiation



Farbstoffe und ihre Empfindlichkeiten:

Die Cosensibilisierung der TiO_2 -Elektrode mit PcS15 und dem Farbstoff D131 ergibt einen drastisch erhöhten Photostrom für das gesamte sichtbare Spektrum. Somit steht ein einfacher Weg für die Entwicklung von Farbstoffsolarzellen offen.

Energieumwandlung

M. Kimura,* H. Nomoto, N. Masaki, S. Mori* 4447 – 4450

Dye Molecules for Simple Co-Sensitization Process: Fabrication of Mixed-Dye-Sensitized Solar Cells



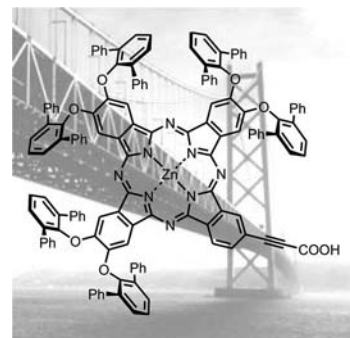
Elektronentransfer

M.-E. Ragoussi, J.-J. Cid, J.-H. Yum,
G. de la Torre, D. Di Censo, M. Grätzel,*
M. K. Nazeeruddin,*
T. Torres* 4451 – 4454



Carboxyethynyl Anchoring Ligands: A Means to Improving the Efficiency of Phthalocyanine-Sensitized Solar Cells

Starre π -konjugierte Brücken wie die Ethinylgruppe sind geeignet, um das π -System eines Phthalocyanins effektiv an das Leitungsband von TiO_2 zu koppeln. Eine Reihe von Zinkphthalocyanin-Photosensibilisatoren mit Carboxyethinyl-Ankergruppen wurde synthetisiert. Solarzellen, die mit der gezeigten Verbindung sensibilisiert wurden, zeigten Wirkungsgrade von 5.5 % und 6.1 % unter 100 (1 sun) bzw. 9.5 mWcm^{-2} .

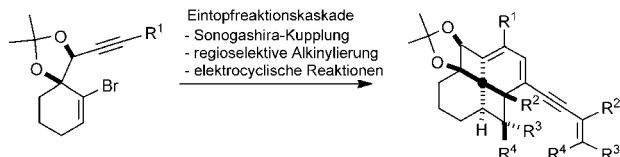


Synthesemethoden

M. Charpenay, A. Boudhar, G. Blond,
J. Suffert* 4455 – 4458



An Exeditious and Atom-Economical Synthesis of a New Generation of Substituted [4.6.4.6]Fenestradienes



Die Spannung steigt bei der Synthese hoch gespannter Fenestrane-Derivate – der [4.6.4.6]Fenestradiene – über eine bemerkenswerte Reaktionskaskade aus

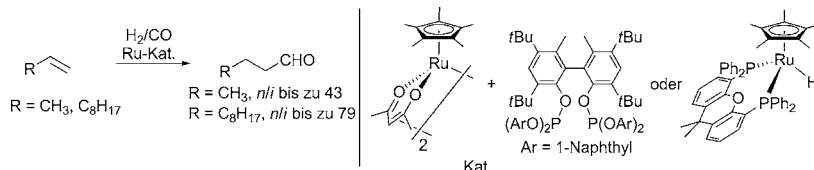
4-*exo*-dig-Cyclocarbopalladierung, Sonogashira-Kupplung, regioselektiver Alkinylierung und $8\pi/6\pi$ -Elektrocyclisierungen.

Synthesemethoden

K. Takahashi, M. Yamashita,* Y. Tanaka,
K. Nozaki* 4459 – 4463



Ruthenium/ C_5Me_5 /Bisphosphine- oder Bisphosphite-Basierte Katalysatoren für *normal*-Selektive Hydroformylierung



Der Weg zur Normalität: In Gegenwart von $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ -Komplexen mit Bisphosphit- oder Bisphosphan-Liganden gelang die selektive Hydroformylierung von Propen und 1-Decen zum verlängerten *normal*-Aldehyd mit den höchsten Aktivitäten und

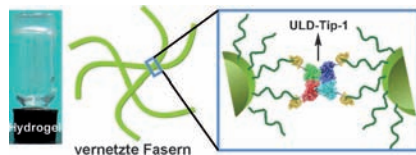
Selektivitäten, die für Rutheniumkatalysatoren beschrieben wurden (siehe Schema). Der Reaktionsmechanismus wurde durch Experimente mit stöchiometrischen Mengen an $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Xantphos})\text{H}]$ und $[\text{D}_2]$ -1-Decen untersucht.

Hydrogele

X. Zhang, X. Chu, L. Wang, H. Wang,
G. Liang, J. Zhang, J. Long,*
Z. Yang* 4464 – 4468



Rational Design of a Tetrameric Protein to Enhance Interactions between Self-Assembled Fibers Gives Molecular Hydrogels



Gel nach Maß: Das Fusionsprotein ULD-TIP-1 aus der Ubiquitin-artigen Domäne (ULD) und dem Tax-bindenden Protein 1 (TIP-1) verstärkt die Wechselwirkungen zwischen Fasern, die aus Bausteinen mit einem spezifisch an ULD-TIP-1 bindenden Peptid gebildet werden. Die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Hydrogele (siehe Bild) lassen sich einstellen, indem man Peptide mit unterschiedlichen Dissoziationskonstanten bezüglich des Proteins verwendet.



Ein großer Schritt hin zum Routine-

einsatz: Die Titelsynthese ergibt Mannuronsäurealginatfragmente mit bis zu 12 *cis*-mannosidischen Verknüpfungen in Mengen von mehreren Milligramm (siehe Schema; Bn = Benzyl, Lev = Lävulinoyl).

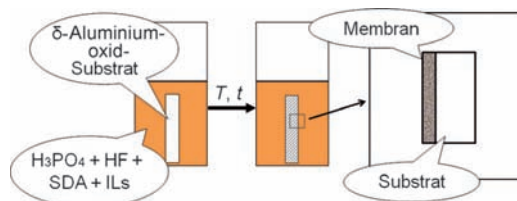
Mannuronsäure-Bausteine wurden in einen Kohlenhydrat-Synthesizer der zweiten Generation eingesetzt, der die stereoselektive Einführung der β -mannosidischen Bindungen in einem vollautomatisierten Prozess gewährleistet.

Kohlenhydrate

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. C. Codée* — 4469 – 4472

Automated Solid-Phase Synthesis of β -Mannuronic Acid Alginates

Rücktitelbild



Eine Doppelrolle als Trägermaterial und Aluminiumquelle spielt das Aluminiumoxidsubstrat in einer Ionothermalsynthese von Alumophosphat-Molekularsiebmembranen durch Substratoberflächen-

umwandlung (siehe Bild; IL: ionische Flüssigkeit, SDA: strukturbildendes Agens). Bei Umgebungsdruck wurden Alumophosphatmembranen mit CHA-, AEL-, AFI- und LTA-Strukturen erhalten.

Ionothermalsynthesen

K. Li, Z. Tian,* X. Li, R. Xu, Y. Xu, L. Wang, H. Ma, B. Wang, L. Lin — 4473 – 4476

Ionothermal Synthesis of Aluminophosphate Molecular Sieve Membranes through Substrate Surface Conversion



Multifunktionelle Cyclohexenderivate entstehen bei einer asymmetrischen Diels-Alder-Cycloaddition von δ,δ -disubstituierten 2,4-Dienonen, die über Trienamin-katalyse unter Verwendung primärer Cinchona-Amine abläuft (siehe Schema).

Elektronenarme Dienophile wie N-substituierte Maleimide und 3-Alkenyloxindole wurde umgesetzt, und die Cyclohexene wurden mit ausgezeichneter Stereoselektivität und hohem Diastereomerenverhältnis erhalten.

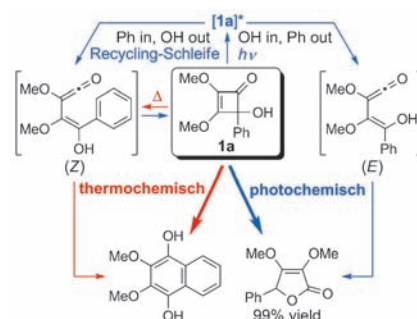
Asymmetrische Katalyse

X.-F. Xiong, Q. Zhou, J. Gu, L. Dong, T.-Y. Liu, Y.-C. Chen* — 4477 – 4480

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

Titelbild

Selektivität welcher Art? 4-Hydroxycyclobutenone wurden in einem photochemischen Strömungsreaktor in 5H-Furanone umgewandelt. Die Ergebnisse stellen die Vorstellung in Frage, dass diese und die verwandte thermochemische Umlagerung in der elektrocyclischen Ringöffnung zu einem Vinylketen-zwischenprodukt torquoselektiv sind. Die Selektivität der photochemischen Reaktion liegt in einer dichotomen Reaktivität der (E)- und (Z)-Vinylketene begründet (siehe Schema).



Photochemie

D. C. Harrowen,* M. Mohamed, T. P. Gonçalves, R. J. Whitby, D. Bolien, H. F. Sneddon — 4481 – 4484

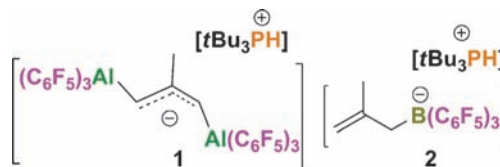
An Efficient Flow-Photochemical Synthesis of 5H-Furanones Leads to an Understanding of Torquoselectivity in Cyclobutenone Rearrangements

C-H-Aktivierung

G. Ménard, D. W. Stephan* . 4485 – 4488



C–H Activation of Isobutylene Using Frustrated Lewis Pairs: Aluminum and Boron σ -Allyl Complexes



Aktiviert statt frustriert: Frustrierte Lewis-Paare aus der Lewis-Base PtBu_3 und einer Lewis-Säure, $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ oder $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, reagieren mit Isobuten zu den Komplexen **1** bzw. **2**. Mit Ethen bildet **1** das Inser-

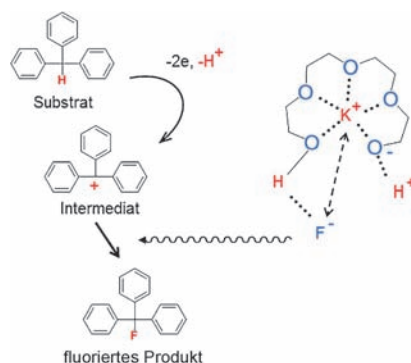
tionsprodukt $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $[\text{tBu}_3\text{PH}][\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ als Hauptprodukte sowie das Zwitterion $\text{tBu}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Nebenprodukte.

Synthesemethoden

T. Sawamura, K. Takahashi, S. Inagi, T. Fuchigami* . 4489 – 4492



Electrochemical Fluorination Using Alkali-Metal Fluorides



Aufgeladen: Die selektive elektrochemische Fluorierung von organischen Verbindungen gelingt mit dem Alkalimetallfluorid KF unter sehr milden Bedingungen (siehe Schema). Durch die Verwendung von Poly(ethylen glycol) konnten zwei lange bestehende Probleme überwunden werden: das der niedrigen Löslichkeit von Metallfluoriden in organischen Lösungsmitteln und das der niedrigen Nucleophilie von Fluoridionen in Fluorierungen.

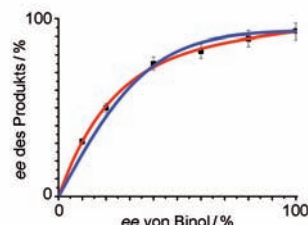
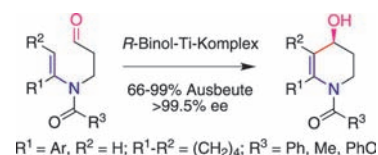
Asymmetrische Katalyse

S. Tong, D.-X. Wang, L. Zhao, J. Zhu, M.-X. Wang* . 4493 – 4496



Enantioselective Synthesis of 4-Hydroxytetrahydropyridine Derivatives by Intramolecular Addition of Tertiary Enamides to Aldehydes

Stabile tertiäre Enamide und Encarbamate liefern in einer hoch enantioselektiven, durch chirale Binol-Ti-Komplexe katalysierten intramolekularen nucleophilen Addition an Aldehydeinheiten unter milden Bedingungen die Titelverbindungen mit Enantiomerenüberschüssen bis 99.5% und mehr. Dabei wurde ein positiver nichtlinearer Effekt festgestellt, und die Bildung von Binol-Ti-Aggregaten spricht für eine komplizierte asymmetrische Katalyse.



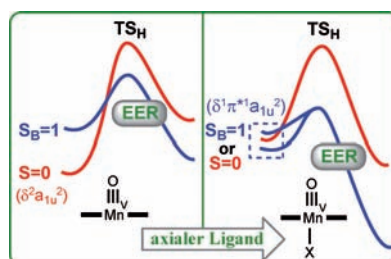
Ligandeneffekte

D. Janardanan, D. Usharani, S. Shaik* . 4497 – 4501



The Origins of Dramatic Axial Ligand Effects: Closed-Shell Mn^{VO} Complexes Use Exchange-Enhanced Open-Shell States to Mediate Efficient H Abstraction Reactions

Spinzustandseffekte: Trotz geschlossen-schaliger Singulett-Grundzustände ist in $[(\text{Cz})\text{Mn}^{\text{VO}}]$ -Komplexen der reaktive Zustand ein offenschaliges B-Triplett ($S_B=1$), das hohen Oxy-Radikalcharakter hat und einen durch austauschverstärkte Reaktivität (EER) stabilisierten Übergangszustand (TS) aufweist (siehe Bild). Der drastische axiale Ligandeneffekt hat seine Ursache in der EER dieses Zustands.



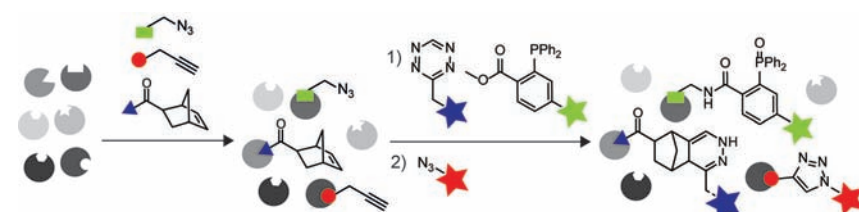
Geleitschutz: Squaramide sind exzellente Transmembrantransporter für Chlorid und Hydrogencarbonat mit besseren Wirksamkeiten als die Thioharnstoff- und Harnstoffanaloge. Untersuchungen deuten auf einen Mechanismus hin, bei dem das Squaramid als mobiler Träger das Anion (grüne Kugel im Schema) durch die Lipiddoppelschicht transportiert. Diese wirkstoffähnlichen Moleküle bieten einen Ansatzpunkt für die Entwicklung neuartiger Anionentransportsysteme.



Aniontransport

N. Busschaert, I. L. Kirby, S. Young, S. J. Coles, P. N. Horton, M. E. Light, P. A. Gale* 4502–4506

Squaramides as Potent Transmembrane Anion Transporters



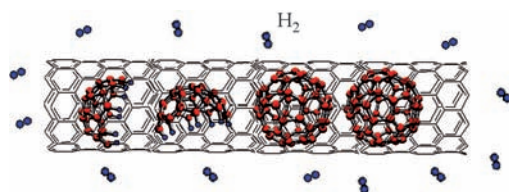
Drei zur gleichen Zeit: Eine Ligationsstrategie mit Tetrazin-Norbornen-Cycloaddition, Staudinger-Bertozzi-Ligation und Kupfer(I)-katalysierter Klick-Reaktion wurde zur simultanen Markierung der drei katalytischen Aktivitäten des

Proteasoms in einem einzigen Experiment genutzt. Die Orthogonalität der drei Ligationsreaktionen ermöglicht die gleichzeitige selektive Beobachtung mehrerer Ziele in komplexen biologischen Proben.

Aktivitätsbasierte Profilerstellung

L. I. Willems, N. Li, B. I. Florea, M. Ruben, G. A. van der Marel, H. S. Overkleeft* 4507–4510

Triple Bioorthogonal Ligation Strategy for Simultaneous Labeling of Multiple Enzymatic Activities



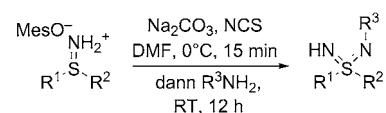
Ein kleiner Eindringling: Die Reaktion von C₆₀ mit Wasserstoff im Inneren von Kohlenstoffnanoröhren wurde bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur untersucht und mit der Reaktion von C₆₀-Pulver verglichen. Oberhalb 500°C wurde der

Zerfall der Fullerenkäfte unter Bildung von Kohlenwasserstoffen beobachtet. Es wurde direkt bewiesen, dass Wasserstoff in die Nanoröhren eindringt und dort mit den Fullerenen reagiert (siehe Bild).

Fulleren-„Erbsenschoten“

A. V. Talyzin,* S. M. Luzan, I. V. Anoshkin, A. G. Nasibulin, H. Jiang, E. I. Kauppinen 4511–4515

Hydrogen-Driven Collapse of C₆₀ Inside Single-Walled Carbon Nanotubes



R¹ = Aryl, Alkyl
R² = Aryl, Alkyl
R³ = Aryl, Alkyl,
H, CN, SO₂Ar

29 Beispiele
31–80% Ausbeute

Zugang zu Sulfondiimin: Die oxidative Eintopf-Chlorierungs-Iminierungs-Sequenz von in situ generierten freien Sulfilimin durch N-Chlorsuccinimid (NCS) ermöglicht die Synthese von N-monosubstituierten Sulfondiimin unter milden Reaktionsbedingungen und mit hoher Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen (siehe Schema, Mes = 2,4,6-Trimethylphenylsulfonyl).

Synthesemethoden

M. Candy, C. Guyon, S. Mersmann, J.-R. Chen, C. Bolm* 4516–4519

Synthesis of Sulfondiimines by N-Chlorosuccinimide-Mediated Oxidative Imination of Sulfiliminium Salts

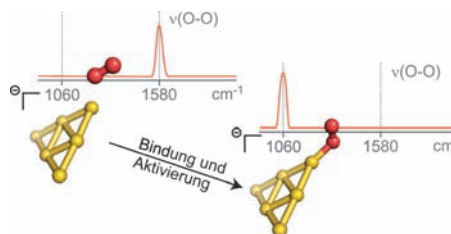


O₂-Aktivierung

A. P. Woodham, G. Meijer,
A. Fielicke* 4520–4523



Aktivierung von molekularem Sauerstoff
durch anionische Goldcluster



Gold macht es möglich: Molekularer Sauerstoff kann durch Bindung an geradzählige Goldclusteranionen in eine Superoxospezies (O₂^{•−}) umgewandelt werden. Die Schwingungsspektren deuten auf ge-

ringe Variationen im Ausmaß der O-O-Bindungsaktivierung in Abhängigkeit von der Elektronenaffinität des Ausgangsclusters hin.

DOI: 10.1002/ange.201202436

Vor 100 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.

Vor der Wuppertaler Ortsgruppe ruft Dr. Zart unter der Überschrift „Lebens- und Entwicklungsbedingungen der chemischen Industrie“ dazu auf, „keine Zeit zu versäumen ..., auch die Dokumente für die Geschichte der chemischen Technik zu sammeln.“ Er beschreibt dann in groben Zügen die Entwicklung der chemischen Industrie von der Zulieferin der Textilindustrie an und sucht nach Erklärungen für den großen Erfolg auch gegenüber anderen Ländern wie England, von wo „der nach Deutschland hinübergewehrte Samen“ nun „zu einem Walde gewachsen war, der die Erde zu überschatten drohte.“ Patent- und Verfahrensschutz spielten eine große Rolle, aber auch die (Aus)Bildung der Chemiker wird hervorgehoben: „die Jugend zu selbständigem Sehen, Denken und Urteilen zu erziehen und sie fragen, d. h. forschen zu lehren.“ Schmunzelnd zitiert Zart auch die Beobachtung eines Franzosen: „... sind die Direktoren sehr jung und gerade in dem Alter, in welchem all

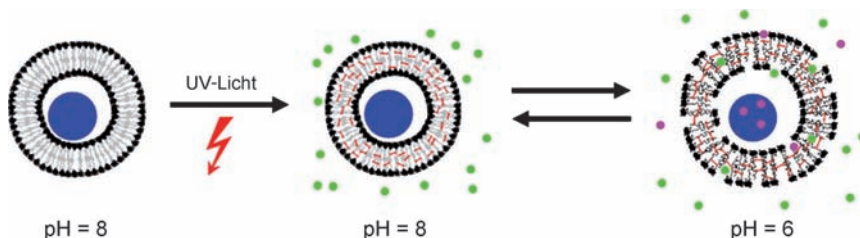
ihre Fähigkeiten sich voll entwickelt haben. Eines Tages überraschte mich die Nachricht, dass ein Direktor sich im Alter von 45 Jahren zurückzuziehen beabsichtige. [...] er besitzt diesen Rang seit 15 Jahren. Er hat dabei Zeit gehabt, all seine wertvollen Ideen zu verwirklichen. Jetzt würde er nur noch 'Routinier' sein und die Initiative der Jungen brechen [...] wird die Erfahrung des sich zurückziehenden Direktors im Aufsichtsrat noch nutzbar gemacht. [...] So haben in einer für Frankreich glorreichen Zeit 25-jährige Generale unsere Armeen gegen ganz Europa in den Kampf geführt und zum Siege!“ Für Napoleon gab es mit 45 (nach Waterloo) allerdings keinen Aufsichtsratsposten mehr.

Lesen Sie mehr in Heft 17/1912



Stabsarzt Dr. K. E. Boehnke konstatiert eingangs seines Aufsatzes über Heilsera, dass die Stoffe, mit denen die Immunitätsforschung arbeitet, Antigene und Antikörper „[...] übereinstimmend negativ charakterisiert durch den Umstand, daß sie chemisch völlig unbekannte Gebilde darstellen.“ In der Tat hat es lange gedauert, bis Chemiker mit ihnen umzugehen verstanden haben. Erst 2006 konnte R. A. Lerner in einem Aufsatz in der *Angewandten Chemie* feststellen, dass „Paul Ehrlichs Konzept der Zauberkugel heute Realität“ ist, nachdem er 2002 in einem Aufsatz mit J. Yin und P. G. Schultz die Chemie von Antikörpern beschrieben hatte.

Lesen Sie mehr in Heft 18/1912



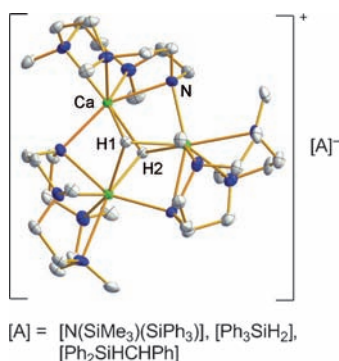
pH-responsive Polymersome wurden nach Einschluss eines Enzyms per UV-Vernetzung stabilisiert. Durch die Stabilisierung wurde ein reversibles Quell- und Entquellverhalten ermöglicht. Ein kontrollierter Einsatz des eingeschlossenen

Enzyms war damit bei pH 6 möglich, da das Substrat im leicht sauren Milieu die Membran passieren und das Enzym erreichen konnte. Dieser synthetische Bionanoreaktor ist folglich nicht auf Transmembranproteine angewiesen.

Nanoreaktoren

J. Gaitzsch, D. Appelhans, L. Wang, G. Battaglia,* B. Voit* — 4524–4527

Synthetischer Bionanoreaktor: mechanische und chemische Kontrolle der Permeabilität von Polymersom-Membranen

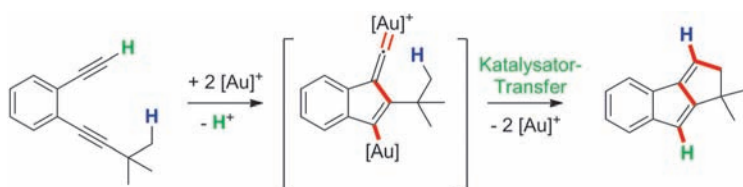


Gut abgeschirmt: Kationische Calciumhydridkomplexe mit einem [Ca₃(μ₃-H)₂]-Kern wurden ausgehend von verschiedenen Organocalcium-Vorstufen und Ph₂SiH₂ synthetisiert. Die Hydridkomplexe katalysieren die Hydrosilylierung und Hydrierung von 1,1-Diphenylethen.

Calciumhydride

P. Jochmann, J. P. Davin, T. P. Spaniol, L. Maron,* J. Okuda* — 4528–4531

Ein kationischer Calciumhydridcluster, stabilisiert durch einen von Cyclen abgeleiteten makrocyclischen N,N,N,N-Liganden



Alkylsubstituierte Diene liefern in gold-katalysierten Reaktionen Benzofulvene. Der Katalysezyklus dieser einzigartigen Reaktionssequenz beinhaltet die Bildung von Goldacetylenen durch Alkynyl-C-H-Aktivierung, die Bildung einer Vinyliden-Gold(I)-Zwischenstufe durch duale Akti-

vierung und eine Alkyl-C-H-Aktivierung durch die Vinyliden-Gold(I)-Spezies. *gem*-Diaurierte Spezies, die aus den Katalysereaktionen erhalten wurden, erwiesen sich als hochaktive Katalysatoren für diese Umsetzungen.

Gold-Katalyse

A. S. K. Hashmi,* I. Braun, P. Nösel, J. Schädlich, M. Wietek, M. Rudolph, F. Rominger — 4532–4536

Eine einfache Gold-katalysierte Synthese von Benzofulvenen – *gem*-diaurierte Spezies als „Instant-Dual-Activation“-Präkatalysatoren

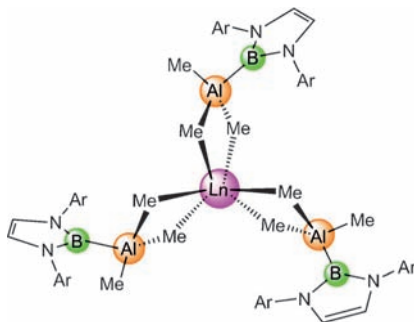


Borylkomplexe

N. Dettenrieder, H. M. Dietrich,
C. Schädle, C. Maichle-Mössmer,
K. W. Törnroos,
R. Anwander* — 4537 – 4541



Organoaluminium-Boryl-Komplexe



All inclusive – B, Al und Ln: Das Boryllithiumreagens $(\text{THF})_2\text{Li}\{\text{B}(\text{NArCH})_2\}$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{iPr}_2,6$) reagiert mit einem Überschuss an AlMe_3 zu dimerem $\{\text{Me}_2\text{Al}[\text{B}(\text{NArCH})_2]\}_2$, das leicht an $[\text{LnMe}_3]_n$ unter Bildung von homoleptischem $\text{Ln}[\text{AlMe}_2\text{B}(\text{NArCH})_2]_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$) addiert. Dieser Reaktionsweg unterstreicht die hohe Mobilität der Methylgruppen und die starke Al-B-Bindung im heteroleptischen $\{\text{Me}_2\text{Al}[\text{B}(\text{NArCH})_2]\}_2$, was NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen.

Proteinmodifikation

E. Kaya, M. Vrabel, C. Deiml, S. Prill,
V. S. Fluxa, T. Carell* — 4542 – 4545



Genetische Kodierung einer Norbornen-Aminosäure zur milden und selektiven Modifikation von Proteinen mit einer kupferfreien Klick-Reaktion



Klick-Reaktion mit Nitrilimin: Die speziell evolvierte Pyrrolsyt-tRNA-Synthetase von *Methanosarcina maezi* ermöglicht den Einbau einer Norbornen-Aminosäure in Proteine in *E. coli*. Diese Funktionalität

kann positionsspezifisch unter physiologischen Bedingungen in einer [3+2]-Cycloaddition durch Nitrilimine modifiziert werden (siehe Schema).

Häm-Komplexe

C. He, M. R. Fuchs, H. Ogata,*
M. Knipp* — 4546 – 4550



Guanidin-Ferrohäm-Koordination in der Proteinmutante Nitrophorin 4(L130R)

Taschenspielertrick: In einer Mutante des Hämproteins Nitrophorin 4 wurde erstmals eine Porphyrineisen-Guanidin-Bindung beobachtet (siehe Struktur). Die Proteinmatrix bewirkt zweierlei: Ihre Gesamtstruktur hält die Liganden zusammen, sodass Bindungsenergie aus dem Chelateffekt gewonnen wird, und sie erleichtert die Deprotonierung des sehr basischen Guanidins.



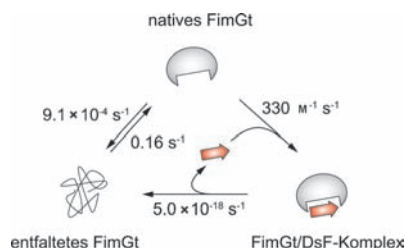
Proteinreinigung

C. Giese, F. Zosel, C. Puorger,
R. Glockshuber* — 4551 – 4555

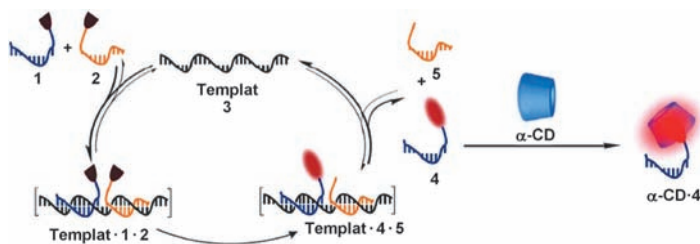


Der stabilste Protein-Liganden-Komplex: Anwendung für die Einschnitt-Affinitätsreinigung und Identifizierung von Proteinkomplexen

Sauber identifiziert: Der thermodynamisch stabilste bisher bekannte Protein-Liganden-Komplex ($K_D = 1.5 \times 10^{-20} \text{ M}$) besteht aus den beiden Komponenten FimGt und DsF, zwei Teilstücken von verschiedenen Untereinheiten des Typ-1-Pilus-Proteinkomplexes (siehe Schema). Der neue Komplex findet erste technische Anwendungen bei der Einschnittreinigung und Identifizierung von Multiproteinkomplexen aus Zellextrakten.



Innen-Rücktitelbild



Zwei ist mehr als eins: Eine Methode der Fluoreszenzverstärkung zur DNA-Detektion wurde entwickelt, bei dem ein DNA-Templat zunächst eine Wittig-Reaktion auslöst, bei der eine Benzyliden-Einheit eines DNA-gebundenen Phosphonium-

salzes auf einen DNA-gebundenen Benzaldehyd übertragen wird. Ein synthetischer Rezeptor wie α -Cyclodextrin umschließt das neu gebildete Stilben und verstärkt damit das Signal abermals.

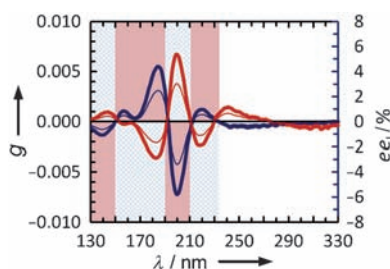
DNA-gesteuerte Reaktionen

X.-H. Chen, A. Roloff,
O. Seitz* 4556–4561

Konsequente Signalverstärkung für die DNA-Detektion basierend auf einer De-novo-Fluorophorsynthese und Wirt-Gast-Chemie



Anisotropien sind von Bedeutung, um Enantiomerenüberschüsse vorherzusagen, die durch circular polarisiertes Licht in Racemate induziert werden können. Erstmals wurden Anisotropiespektren $g=f(\lambda)$ von proteinogenen Aminosäuren aufgenommen (im Bild D-Ala (rot) und L-Ala (blau)), die entscheidende Einblicke in den Licht-Materie-Chiralitätstransfer gewähren.



Homochiralität

C. Meinert, J. H. Bredehöft, J.-J. Filippi,
Y. Baraud, L. Nahon, F. Wien, N. C. Jones,
S. V. Hoffmann,
U. J. Meierhenrich* 4562–4565

Anisotropiespektren von Aminosäuren



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 4338–4340

Vorschau 4568