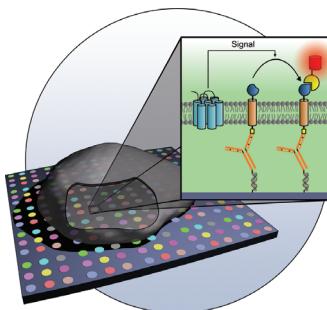


... nach Aufklärung der Struktur von L-threo-Ascorbinsäure (Vitamin C) ist die Chemie dieses reaktiven reduzierenden Kohlenhydrats immer noch aufregend. In der Zuschrift auf S. 4987 ff. berichten M. A. Glomb und M. Smuda über ihre Untersuchungen zu den Maillard-Abbauwegen, die drei Hauptfragmentierungsmechanismen ergaben, die zu Carbonyl- und Dicarbonylverbindungen, Carbonsäuren oder Amid-Endprodukten führen.

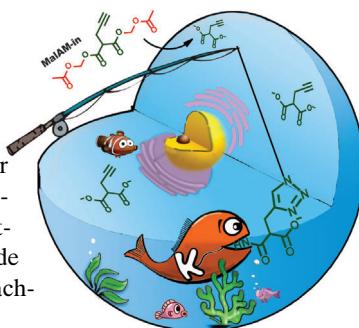
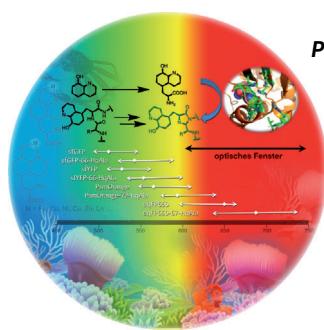
Proteinarrays in Zellen

Mit den Protein-Interaktions-Arrays aus der Zuschrift von P. I. H. Bastiaens, L. Dehmelt et al. auf S. 4890 ff. kann gleichzeitig die Kinetik der Wechselwirkung eines Beute-Proteins mit zwei verschiedenen Köder-Proteinen in einzelnen lebenden Zellen verfolgt werden.



Protein-Engineering

In der Zuschrift auf S. 4905 ff. schildern J. Y. Wang et al. die Synthese und den Einbau einer 8-Hydroxychinolin-modifizierten Aminosäure in fluoreszierende Proteine. Dies hat eine Rotverschiebung der Emissionsspektren der Proteine zur Folge.



Posttranskriptionale Modifikationen

Y. M. E. Fung, X. D. Li et al. beschreiben in der Zuschrift auf S. 4983 ff. eine Sonde für die Malonylierung von Lysin, eine neuartige posttranskriptionale Modifikation. Mit dieser Sonde können Modifikationen in lebenden Zellen nachgewiesen werden.

So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: chem-reprints@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-327

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: rights-and-licences@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-550

Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinental-europa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter www.gdch.de oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



Erhältlich im
App Store

Stöbern und lesen Sie in der **Angewandten** mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad

- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.



„... Das Programm 'TUM Faculty Tenure Track' der Technischen Universität München will einen Aufstieg der Besten im System erreichen, indem talentierten Nachwuchskräften bei überzeugender Leistung der Weg bis zum 'Full Professor' (Lehrstuhl) an der TUM offensteht ...“
Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Wolfgang A. Herrmann.

Editorial

W. A. Herrmann* ————— 4798–4799

Tenure Track: Königsweg zur Professur?

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

4816–4818



„Was ich nicht widerstehen kann, ist ein frisch zubereitetes Sushi mit grünem Tee.
Meine größte Leistung bisher sind unsere drei wunderbaren Kinder ...“
Dies und mehr von und über Thomas Ward finden Sie auf Seite 4820.

Service

Autoren-Profile

Thomas Ward ————— 4820



Im Januar verstarb Rudolf Wiechert, der ehemalige Leiter der chemischen und molekularbiologischen Forschung der Schering AG und Professor an der TU Berlin. Bekannt war er unter anderem für seine frühen Arbeiten zur Organokatalyse, insbesondere für seinen Beitrag zur Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert-Reaktion, einer Prolin-katalysierten asymmetrischen Aldolreaktion.

Nachrufe

Rudolf Wiechert (1928–2013)

E. Winterfeldt* ————— 4821–4822

Bücher

Applications of Supramolecular Chemistry

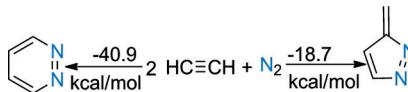
Hans-Jörg Schneider

rezensiert von U. Lüning — 4823

Essays

Stickstoff-Fixierung

J. G. Andino, S. Mazumder, K. Pal,
K. G. Caulton* — 4824–4831



Neue Ansätze zur Funktionalisierung von metallkoordiniertem N₂

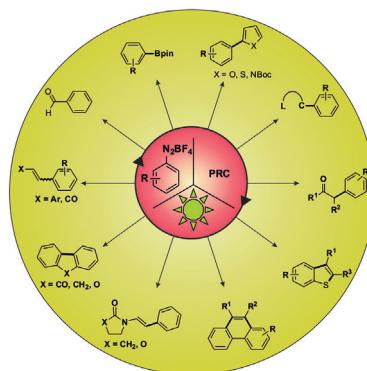
N₂ kann es: Die Umwandlung des stabilen Moleküls N₂ in wertvolle Chemikalien ist thermodynamisch günstig, wenn der Reaktionspartner ein „energiereiches Molekül“ ist, d. h. ein Molekül mit positiver Bildungsenthalpie. Aussichtsreiche Kandidaten sind Alkine und Allene (siehe Schema); das Spektrum möglicher Produkte wird untersucht, einschließlich solcher mit N/N-Bindung.

Kurzaufsätze

Photokatalyse

D. P. Hari, B. König* — 4832–4842

Die photokatalytische Meerwein-Arylierung: eine klassische Aryldiazoniumsalz-Reaktion in neuem Licht



Diazoniumsalze im Rampenlicht: Die Photoredoxkatalyse erweist sich als eine ausgezeichnete Alternative zum Einsatz stöchiometrischer Reduktionsmittel für die Erzeugung von Arylradikalen. Dieser Kurzaufsatzz beschreibt die Photoredox-chemie von Diazoniumsalzen in sichtbarem Licht von ihren Anfängen bis hin zu den aktuellen Weiterentwicklungen.

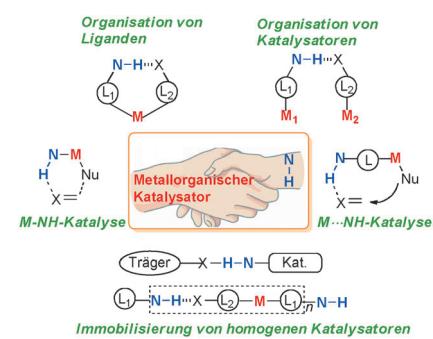
Aufsätze

Metallorganische Katalyse

B. Zhao, Z. Han, K. Ding* — 4844–4889

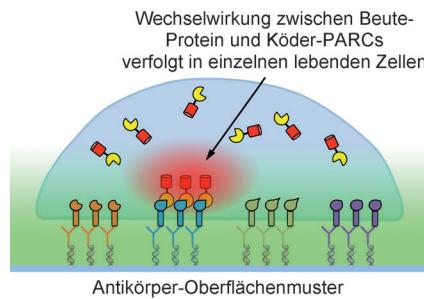
Die N-H-Funktion in der metallorganischen Katalyse

Die „magischen“ Effekte von NH-Einheiten in der metallorganischen Katalyse wurden in verschiedenen Reaktionssystemen beobachtet. In diesem Aufsatz werden die neuesten Fortschritte in der Entwicklung kooperativer metallorganischer Katalysatoren mit einer NH-Einheit im Liganden vorgestellt, die durch die Bildung von Katalysator-Substrat-, Ligand-Ligand- und Katalysator-Katalysator-Wechselwirkungen agiert.



Zuschriften

Schnapp' den Köder: Protein-Interaktions-Arrays wurden in lebenden Zellen aus Köder-präsentierenden künstlichen Rezeptorkonstrukten (Köder-PARCs) und mikrometergroßen Antikörper-Oberflächenmustern erzeugt (siehe Bild). Mit diesen Arrays konnte gleichzeitig die Kinetik der Wechselwirkung eines Beute-Proteins mit zwei verschiedenen Köder-Proteinen in einzelnen lebenden Zellen verfolgt werden.



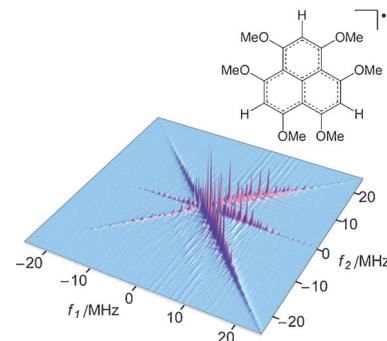
Proteinarrays in Zellen

S. Gandor, S. Reisewitz,
M. Venkatachalapathy, G. Arrabito,
M. Reibner, H. Schröder, K. Ruf,
C. M. Niemeyer, P. I. H. Bastiaens,*
L. Dehmelt* **4890–4894**

A Protein-Interaction Array Inside a Living Cell

Frontispiz

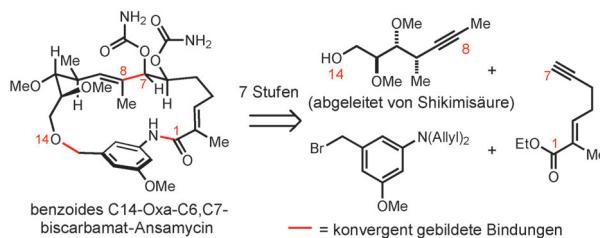
Ein Phenalenyl-Radikal mit sechs Methoxygruppen, die symmetrisch angeordnet sind, wurde synthetisiert. Das stark delokalisierte und hochsymmetrische Elektronenspinsystem wurde mit cw- und gepulsten ESR-Techniken untersucht und liefert ein experimentelles Modell für einen molekularen Quantenspinsimulator mit neuartiger Quantenkohärenz, die auf eine hohe Entartung der Kernspinzustände aufgrund der 18 äquivalenten Protonen zurückzuführen ist.



Quantensimulator

A. Ueda, S. Suzuki, K. Yoshida, K. Fukui,
K. Sato, T. Takui,* K. Nakasaji,
Y. Morita* **4895–4899**

Hexamethoxyphenalenyl as a Possible Quantum Spin Simulator: An Electronically Stabilized Neutral π Radical with Novel Quantum Coherence Owing to Extremely High Nuclear Spin Degeneracy



Eines ist nicht wie die anderen: Die Titelsynthese umfasst die stufenweise Kupplung dreier relativ einfacher Substrate. Drei Reagenzien werden beschrieben, eines davon mit einer naturstoff-

artigen Toxizität für HeLa- und MCF7-Zellen. Es ist isoformselektiv und greift Hsp90 α/β bevorzugt vor Grp94 an. Seine Konformation im Komplex mit Hsp90 ähnelt der von Geldanamycin.

Naturstoffsynthese

V. Jeso, S. Iqbal, P. Hernandez,
M. D. Cameron, H. Park, P. V. LoGrasso,*
G. C. Micalizio* **4900–4904**

Synthesis of Benzoquinone Ansamycin-Inspired Macrocyclic Lactams from Shikimic Acid

Angewandte – viel für's Gehirn bei nur wenig Kalorien

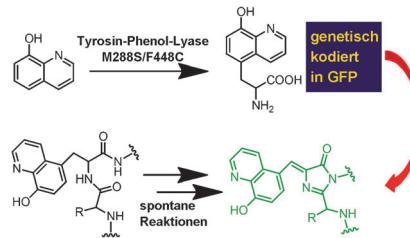


www.angewandte.de

Angewandte
125
JAHRE Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker **Chemie**

GDCh

Grund zum Erröten: Eine chelatbildende nichtnatürliche Aminosäure mit einer 8-Hydroxychinolin-Gruppe (HqAla) kann enzymatisch in FPs eingebaut werden. Die Austausch eines Tyr-Restes im Chromophor von FPs gegen HqAla bewirkt eine merkliche Rotverschiebung der Anregungs- und Emissionsmaxima. Die Kristallstruktur von Superfolder-GFP mit HqAla im Chromophor zeigt die strukturelle Grundlage für diese Rotverschiebungen.



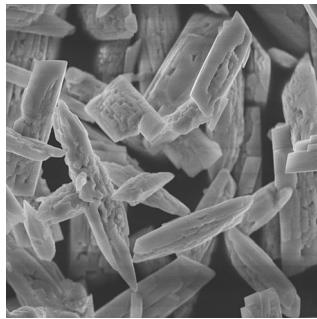
Protein-Engineering

X. H. Liu, J. S. Li, C. Hu, Q. Zhou,
W. Zhang, M. R. Hu, J. Z. Zhou,
J. Y. Wang* **4905–4909**

Significant Expansion of the Fluorescent Protein Chromophore through the Genetic Incorporation of a Metal-Chelating Unnatural Amino Acid



Innen-Rücktitelbild



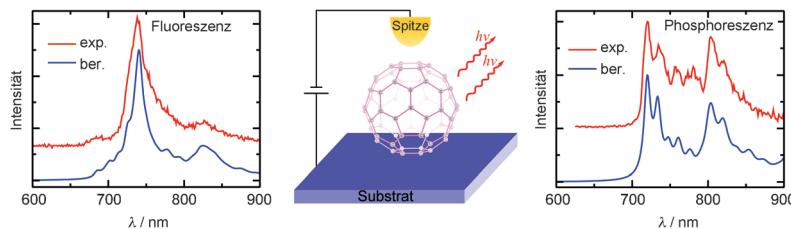
Stark im Nahinfrarot(NIR)-Bereich absorbernder Libethenit ($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$; siehe Bild, $4\text{--}5\ \mu\text{m} \times 1.5\ \mu\text{m}$) wirkt als Photokatalysator des 2,4-Dichlorphenol-Abbaus in wässriger Lösung. Die NIR-Aktivierung des Photokatalysators folgt aus dem leichten Transfer photochemisch erzeugter Elektronen von trigonal-bipyramidal koordinierten Cu^{II} -Zentren auf benachbarte oktaedrische Cu^{II} -Zentren.



Photokatalyse

G. Wang, B. Huang,* X. Ma, Z. Wang,
X. Qin, X. Zhang, Y. Dai,
M.-H. Whangbo **4910–4913**

$\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$, a Near-Infrared-Activated Photocatalyst



Molekulare Elektrolumineszenz

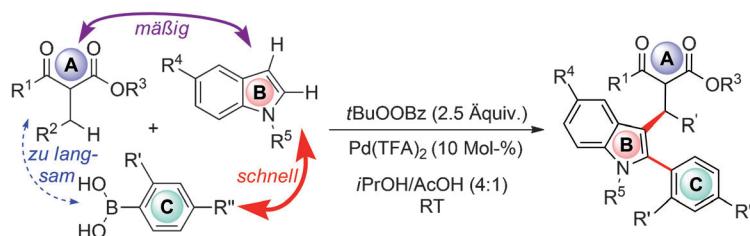
G. Tian, Y. Luo* **4914–4917**

Fluorescence and Phosphorescence of Single C_{60} Molecules as Stimulated by a Scanning Tunneling Microscope



Buckyballs, die im Dunkeln leuchten: Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren einzelner C_{60} -Moleküle in einem Rastertunnelmikroskop wurden durch First-Principles-Simulationen reproduziert

(siehe Bild). Die Studien klärten die zugrundeliegenden Mechanismen auf und ermöglichen die korrekte Zuordnung der Spektren.



So einfach wie das ABC ... oder CBA! Indole können durch eine katalytische oxidative Dreikomponentenkupplung mit Arylboronaten und β -Ketoestern selektiv doppelt funktionalisiert werden. Die

unterschiedlichen Geschwindigkeiten der konkurrierenden Prozesse (siehe Schema) treten unter den Bedingungen der Dreikomponentenreaktion verstärkt hervor.

Mehrkomponentenreaktionen

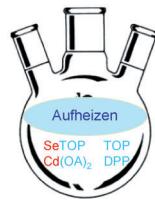
R. Y. Nimje, M. V. Leskinen,
P. M. Pihko* **4918–4922**

A Three-Component Palladium-Catalyzed Oxidative C–C Coupling Reaction: A Domino Process in Two Dimensions



Nanokristallbildung

K. Yu,* X. Liu, Q. Zeng, D. M. Leek,
J. Ouyang, K. M. Whitmore,
J. A. Ripmeester, Y. Tao,
M. Yang* **4923–4928**



- Effect of Tertiary and Secondary Phosphines on Low-Temperature Formation of Quantum Dots

Einfach TOP: Die Koordination von Tri-octylphosphoran (TOP) anstelle von Diphenylphosphoran (DPP) an Cadmiumoleat ($\text{Cd}(\text{OA})_2$) macht deutlich, wie tertiäre und sekundäre Phosphane die Ausbeute und die Reproduzierbarkeit der Synthese

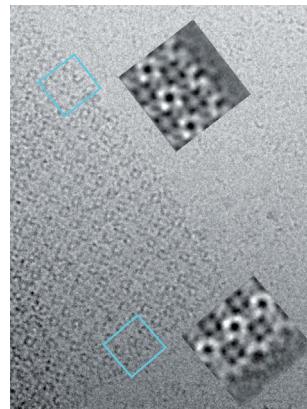
von Nanokristallen verbessern, indem sie das Reaktionsgleichgewicht nach rechts verschieben (siehe Bild). Hohe Cd-Se- und Se-TOP-Verhältnisse erleichtern die Bildung von Se=DPP durch Se-Austausch zwischen TOP und DPP.

Selbstorganisation

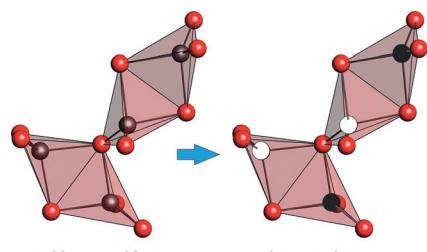
L. R. Comolli,* C. E. Siegerist, S.-H. Shin,
C. Bertozzi, W. Regan, A. Zettl,
J. De Yoreo **4929–4932**

- Conformational Transitions at an S-Layer Growing Boundary Resolved by Cryo-TEM

Eine einzelne Graphenschicht als Substrat für die Selbstorganisation von Protein-Schichten erweist sich als ideale Oberfläche, um die Grenzausdehnung durch schnelles Einfrieren und Kryo-TEM zu verfolgen und die Konformationen an der Ausdehnungsfront zu beobachten (siehe Bild). Man erhält Momentaufnahmen der Rekrutierung und Reifung von Untereinheiten im Zuge des Selbstorganisationsprozesses.



Innentitelbild



Fe^{II}-Fe^{III}-Ladungsordnung

M. F. Lü, J. C. Waerenborgh,
C. Greaves* **4933–4936**

- SR₄Fe₆O₁₂:** Low-Temperature Fe^{2+} – Fe^{3+} Charge Order within Pairs of Edge-Linked Tetrahedra

Den Zufall ausgefroren: Durch topotaktische Hydridreduktion gelang die Synthese der vollständig reduzierten Stammmphase $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12}$ der wichtigen Verbindungsreihe $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$. Als eine von wenigen zeigt die Struktur Paare kantenverknüpfter Tetraeder, die in diesem Fall bei 300 K zufällig verteilte Fe^{II} - und Fe^{III} -Zentren enthalten. Beim Abkühlen kommt es zu einer Ladungsordnung, sodass jedes Tetraederpaar ein Fe^{II} - (weiß) und ein Fe^{III} -Zentrum (schwarz) aufweist.

Systemchemie

S. Zarra, J. K. Clegg,
J. R. Nitschke* **4937–4940**

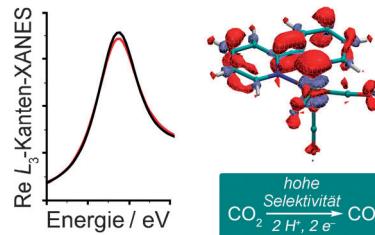
- Selective Assembly and Disassembly of a Water-Soluble $\text{Fe}_{10}\text{L}_{15}$ Prism



Survival of the fittest: Die gleichen Bausteine führten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen selektiv zu zwei wasserlöslichen metallorganischen Strukturen, einem Tetraeder und einem pentagonalen Prisma. Nach Zugabe von

4-Methoxyanilin zu einer Mischung der beiden Strukturen wurde das Prisma zu einem einkernigen Komplex abgebaut, und die stabilere Tetraederstruktur blieb erhalten.

Wo sind die Elektronen, die es einem stark reduzierten Rhenium-Bipyridyl(bpy)-Katalysator ermöglichen, CO_2 , aber nicht H^+ anzugreifen? XAS und quantenchemische Rechnungen deuten darauf hin, dass die negative Ladung in $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]^-$ und $[\text{Re}(\text{bpy}-t\text{Bu})(\text{CO})_3]^-$ nicht in einem lokalisierten $\text{Re} 5d$ -Zustand, sondern im Bipyridyl-Liganden gespeichert ist. Die aktiven Zustände dieser Katalysatorklasse haben formal Re^0 -Metallzentren mit einfach reduzierten Bipyridyl-Liganden.



Nachhaltige Katalyse

E. E. Benson, M. D. Sampson, K. A. Grice, J. M. Smieja, J. D. Froehlich, D. Friebel, J. A. Keith, E. A. Carter, A. Nilsson, C. P. Kubiak* **4941–4944**

The Electronic States of Rhenium Bipyridyl Electrocatalysts for CO_2 Reduction as Revealed by X-ray Absorption Spectroscopy and Computational Quantum Chemistry



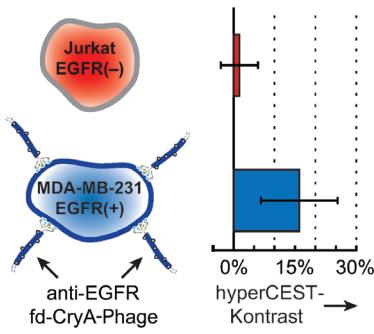
Alternierende Copolymeren aus phenyl-funktionalisiertem Dithiophen (rot im Bild) und Oligoethylenglycol organisieren sich in manchen organischen Lösungsmitteln durch Faltung des Polymers hierarchisch in Nanoblätter. Die laterale

Größe der Nanoblätter kann über Temperatur und Konzentration der Lösung gesteuert werden. Die Oberfläche kann durch eine Kupfer-katalysierte Huisgen-Cycloaddition modifiziert werden, ohne die Nanoblatt-Struktur zu zerstören.

Selbstorganisation

Y. Zheng, H. Zhou, D. Liu, G. Floudas, M. Wagner, K. Koynov, M. Mezger, H.-J. Butt, T. Ikeda* **4945–4948**

Supramolecular Thiophene Nanosheets

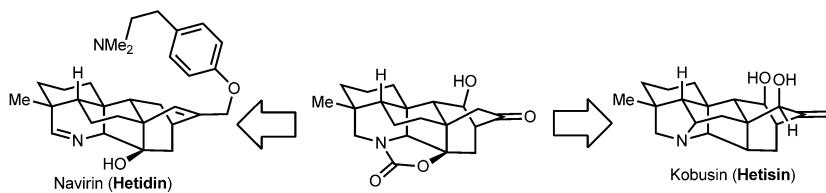


NMR-Bildgebung: Der fadenförmige Bakteriophage fd, der Antikörper exprimiert und den epidermalen Wachstumsfaktor-Rezeptor (EGFR) erkennt, wurde mit käfigartigen Xenon-bindenden Molekülen (CryA) modifiziert. Das resultierende Kontrastmittel bindet an EGFR-positive Zelllinien und wurde mit einer Kombination aus hyperpolarisierter ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie und CEST (hyperCEST, siehe Bild) detektiert.

Xenon-Biosensor

K. K. Palaniappan, R. M. Ramirez, V. S. Bajaj, D. E. Wemmer, A. Pines, M. B. Francis* **4949–4953**

Molecular Imaging of Cancer Cells Using a Bacteriophage-Based ^{129}Xe NMR Biosensor



Eine vielseitige Kernstruktur wurde als Basis für die Synthese von Hetidin- und Hetisin-Diterpenoidalkaloiden aufgebaut. Hergestellt wurde die polycyclische Käfigstruktur mit neun benachbarten Stereo-

zentren über eine Gallium(III)-katalysierte Cycloisomerisierung eines Alkinylindens und eine Michael-Aldol-Reaktionssequenz, die das Bicyclo[2.2.2]-Gerüst liefert.

Naturstoffsynthese

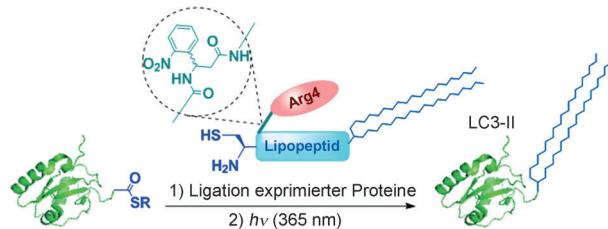
A. M. Hamlin, F. de J. Cortez, D. Lapointe, R. Sarpong* **4954–4957**

Gallium(III)-Catalyzed Cycloisomerization Approach to the Diterpenoid Alkaloids: Construction of the Core Structure for the Hetidines and Hetisines



Proteinlipidierung

Y.-C. Huang, Y.-M. Li, Y. Chen, M. Pan,
Y.-T. Li, L. Yu, Q.-X. Guo,
L. Liu* **4958 – 4962**

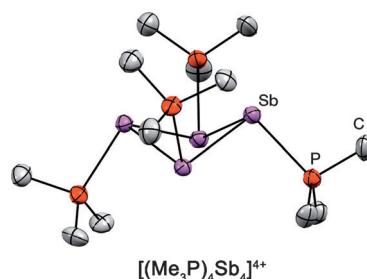


Ohne Einsatz von Tensiden können lipidierte Proteine synthetisiert werden, wenn eine lichtaktivierbare Löslichkeitsvermittelnde Seitenkette (eingekreist im Schema) die Ligation der Lipopeptide unterstützt. Diese Methode ermöglicht

die effiziente Herstellung eines Phosphatidylethanolamin-konjugierten autophagosomalen Markerproteins (LC3-II) und markierter Derivate für Untersuchungen der Autophagieregulierung.

Hauptgruppenchemie

S. S. Chitnis, Y.-Y. Carpenter, N. Burford,*
R. McDonald,
M. J. Ferguson **4963 – 4966**



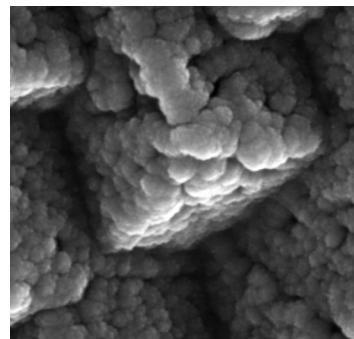
Antimon im Quadrat: SbF_3 reagiert mit $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ unter Bildung von Sb - und $\text{Sb}-\text{F}$ -Kationen, die zwei oder drei Me_3P^- -Liganden komplexieren. Durch anschließende reduktive Eliminierung von Diphosphonium- oder Fluorphosphonium-Kationen aus diesen Komplexen entsteht in hohen Ausbeuten das gefaltete quadratische $\text{cyclo-}[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Sb}_4]\text{[OTf]}_4$.

Kristallwachstum

A. Gal, W. Habraken, D. Gur, P. Fratzl,
S. Weiner, L. Addadi* **4967 – 4970**

Calcite Crystal Growth by a Solid-State Transformation of Stabilized Amorphous Calcium Carbonate Nanospheres in a Hydrogel

Das hässliche Entlein wird zum Schwan: Viele Organismen bilden ihre kristalline Mineralphase durch Sekundärnukleation sphärischer amorpher Nanoteilchen. Stabile amorphe Calciumcarbonat-Biominerale wurden verwendet, um eine ähnliche Umwandlung *in vitro* auszulösen. Die amorphen Nanosphären gingen eine Festphasenumwandlung zu hoch geordneten Calcitkristallen aus aggregierten Partikeln ein (siehe SEM-Bild).

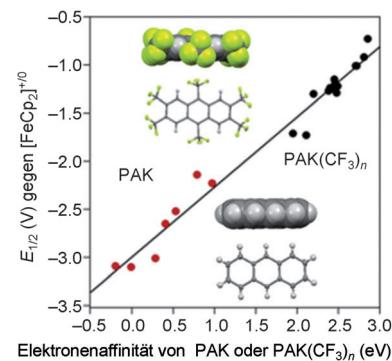


Polycyclische Arene

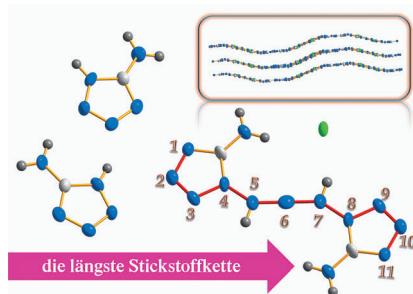
I. V. Kuvychko,* K. P. Castro,
S. H. M. Deng, X.-B. Wang,*
S. H. Strauss,*
O. V. Boltalina* **4971 – 4974**

Taming Hot CF_3 Radicals: Incrementally Tuned Families of Polyarene Electron Acceptors for Air-Stable Molecular Optoelectronics

Die regioselektive Perfluoralkylierung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) mit CF_3I ohne Lösungsmittel und Katalysator ergibt die luftstabilen organischen Elektronenakzeptoren ($\text{PAK}(\text{CF}_3)_n$). Die Elektronenaffinitäten dieser Verbindungen in der Gasphase korrelieren mit dem Ausmaß der CF_3 -Substitution; Anzahl und Position der CF_3 -Gruppen beeinflussen auch die π - π -Stapelung und die Kristallmorphologie.



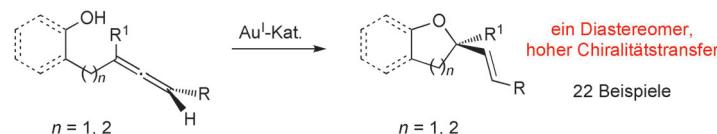
Ein stickstoffreiches energetisches Salz, das die längste bekannte Stickstoffkette (N_{11}) enthält, wurde durch eine Azokupplung aus 1,5-Diaminotetrazol erhalten. Dies ist das erste Beispiel einer Azoreaktion zwischen einem NNH_2 -Diazoniumsalz und einem Aminderivat. Die Produktstruktur wurde durch Röntgenkristallographie bestätigt, und die physikalischen und Explosiveigenschaften wurden charakterisiert.



Energetische Materialien

Y. Tang, H. Yang,* B. Wu, X. Ju, C. Lu,
G. Cheng* ————— 4975–4977

Synthesis and Characterization of a Stable, Catenated N_{11} Energetic Salt



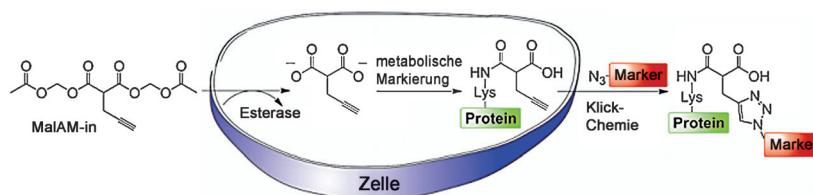
Furane und Pyrane à la carte: Die *exo*-selektive Cyclisierung enantiomerenangereicherter Allenole gelingt mit hohem Chiralitätstransfer in Gegenwart von nur 0.02 Mol-% eines Goldkatalysators. Ein

breites Spektrum cyclischer Ether konnte in hohen Ausbeuten in drei Stufen aus leicht verfügbaren Propargylphosphaten hergestellt werden.

Asymmetrische Synthese

N. Cox, M. R. Uehling, K. T. Haelsig,
G. Lalic* ————— 4978–4982

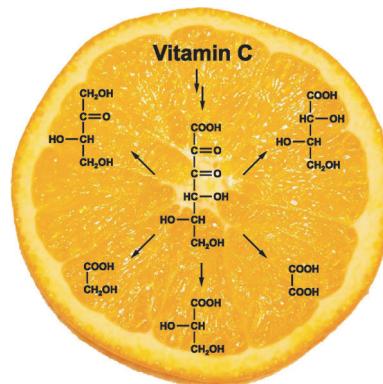
Catalytic Asymmetric Synthesis of Cyclic Ethers Containing an α -Tetrasubstituted Stereocenter



Markiert! MalAM-in ist ein chemischer Reporter für die Malonylierung von Lysinen in Proteinen (siehe Schema), eine neu identifizierte posttranskriptionale Modifikation. MalAM-in ist zellgängig und wird in lebenden Zellen metabolisch in Proteine

eingelegt. Die anschließende Konjugation mit einem bioorthogonalen Marker ermöglicht die Visualisierung der Malonylierung in Zellen und die Untersuchung malonierte Proteine mithilfe von Fluoreszenz.

75 % der Maillard-Abbauwege von Ascorbinsäure können als oxidative α -Fragmentierung (31%), β -Spaltung (32%) und Decarboxylierung von Hydrat/Halbaminal-Intermediaten (12%) interpretiert werden, wobei Carbonyl- und Dicarbonylverbindungen, Carbonsäuren und Amid-Endprodukte entstehen. Die vorgestellten Resultate tragen stark zum Verständnis von Veränderungen in Vitamin-C-haltigen Systemen bei.



Proteinmodifikationen

X. Bao, Q. Zhao, T. Yang, Y. M. E. Fung,*
X. D. Li* ————— 4983–4986

A Chemical Probe for Lysine Malonylation

Rücktitelbild



Abbau von Vitamin C

M. Smuda, M. A. Glomb* — 4987–4991

Maillard Degradation Pathways of Vitamin C

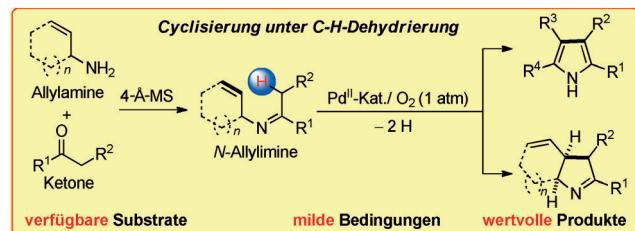
Titelbild



Synthesemethoden

Z. Shi, M. Suri, F. Glorius* — 4992–4996

- Aerobic Synthesis of Pyrroles and Dihydropyrroles from Imines: Palladium(II)-Catalyzed Intramolecular C–H Dehydrogenative Cyclization

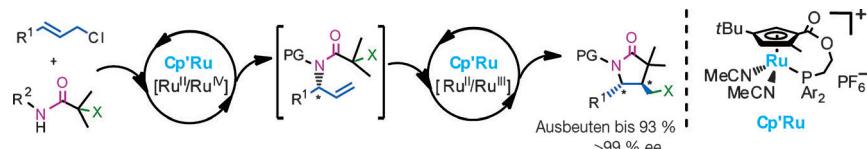


sp³ektakülär mild! Die Titelreaktion überführt effizient Imine in Dihydropyrrole, wobei lediglich molekularer Sauerstoff als Oxidationsmittel dient. Ausgehend von billigen und leicht verfügbaren Allylaminen und Ketonen führt diese milde formale C_{sp³}-H-Funktionalisierung schnell und atomökonomisch zu Dihydropyrrolringen mit einem breiten Spektrum an funktionellen Gruppen.

Asymmetrische Auto-Tandemkatalyse

N. Kanbayashi, K. Takenaka, T. Okamura,*
K. Onitsuka* — 4997–5001

- Asymmetric Auto-Tandem Catalysis with a Planar-Chiral Ruthenium Complex: Sequential Allylic Amidation and Atom-Transfer Radical Cyclization



Ru zeigt, was es kann: Eine asymmetrische Auto-Tandemreaktion mit einem planar-chiralen Cyclopentadienyl-Ruthenium-Komplex als Katalysator verbindet Allylchloride und α -Halogenamide zu nützlichen diastereomeren- und enantio-

merenangereicherten γ -Lactamen mit mehreren Stereozentren. Die Umsetzung verläuft als Eintopfsequenz aus allylischer Amidierung und radikalischer Atom-transfercyclisierung. PG = Schutzgruppe.

Synthesemethoden

D. Shan, Y. Gao, Y. Jia* — 5002–5005

- Intramolecular Larock Indole Synthesis: Preparation of 3,4-Fused Tricyclic Indoles and Total Synthesis of Fargesine



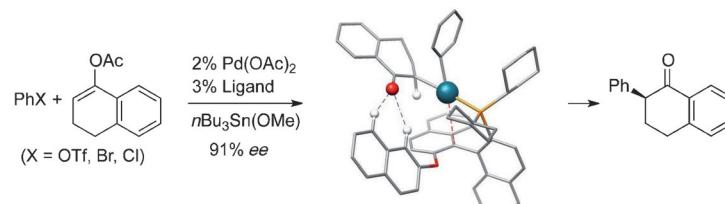
Zum Kern der Sache: Durch eine allgemeine Strategie gelingt der Aufbau von 3,4-verknüpften tricyclischen Indolen, den Kernstrukturen zahlreicher Naturstoffe und biologisch aktiver Verbindungen. Das

entwickelte Verfahren nutzt eine einstufige intramolekulare Larock-Indolisierung; es bewährte sich in der ersten Totalsynthese von Fargesin.

Kreuzkupplungen

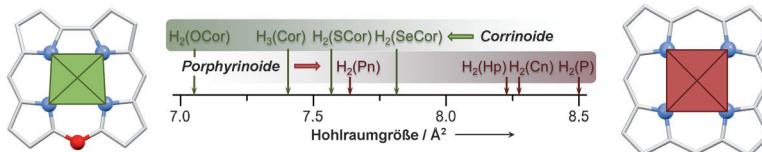
Z. Huang, L. H. Lim, Z. Chen, Y. Li,
F. Zhou, H. Su, J. Zhou* — 5006–5011

- Arene CH–O Hydrogen Bonding: A Stereocontrolling Tool in Palladium-Catalyzed Arylation and Vinylation of Ketones



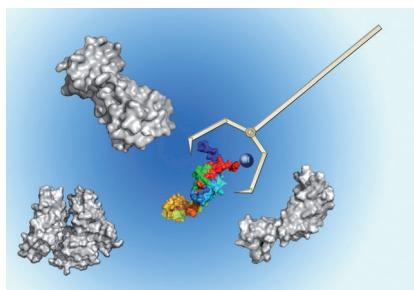
Subtiler Einfluss: Bei einer Arylierung von Zinnenolaten nutzt der Palladiumkatalysator schwache CH–O-Wasserstoffbrücken, um die Stereoselektivität zu

steuern (siehe Schema). Ähnliche Katalysatoren, die NH–O-Wasserstoffbrücken bilden, erwiesen sich gleichfalls als wirksam.



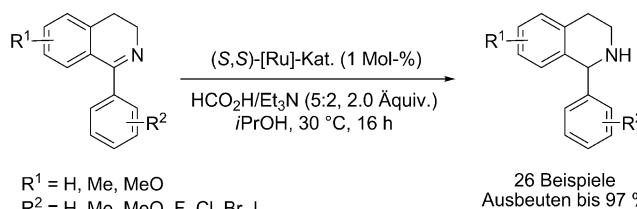
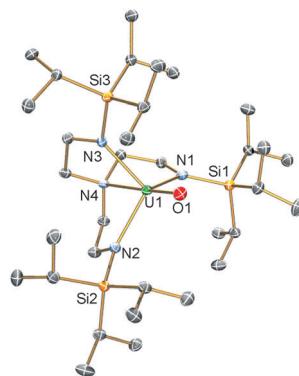
Eine homologe Reihe ringverengter Corrinoids, die 10-Heterocorrole $H_2(XCor)$, sind nun in Form ihrer freien Basen verfügbar. Die höheren Homologen, 10-Thia- und 10-Selenacorrol, ähneln in ihren spektroskopischen Eigenschaften den

Porphyrinen, während das 10-Oxacorrol schwächer aromatisch ist. Diese Verbindung hat den kleinsten N_4 -Hohlraum aller bislang synthetisierten Porphyrinoidbasen – kleiner sogar als in Corrol und Porphyren (siehe Bild).



Metalldetektor: Die im Titel genannte Strategie ebnert einen neuen Weg zur schnellen Identifizierung von Metall-assoziierten Proteinen auf Proteom- wie Metallom-Ebene. Die Zielproteine eines Bismut-basierten Wirkstoffs in *Helicobacter pylori* wurden so identifiziert, und das Metallbindungsverhalten von SlyD, einem Mitglied der FK506 bindenden Protein-familie, wurde in *E. coli* untersucht.

Die direkte Oxidation eines Triamidoamin-Uran(III)-Komplexes mit Trimethyl-N-oxid liefert einen terminalen Uran(V)-Mono(oxo)komplex, der das erste gesicherte Beispiel eines Uran(V)-Einzelmolekülmagnets ist. Dieser monometallische Komplex zeigt eindeutig, dass ein starkes axiales und somit anisotropes Ligandenfeld die begrenzte magnetische Anisotropie von Uran(V) beseitigen kann.



Gib mir ein H! – Und noch ein H! Die erste allgemeine und hoch enantioselektive Ruthenium-katalysierte Transferhydrierung von 1-Aryl-substituierten 1,2,3,4-Dihydroisoquinolinen öffnet einen schnellen und atomökonomischen

Zugang zu biologisch wichtigen 1-Aryltetrahydroisoquinolin-Derivaten, die unter milden Bedingungen in hohen Ausbeuten und mit Enantioselektivitäten bis 99% erhalten werden.

Ringverengte Porphyrinoide

D. Sakow, B. Böker, K. Brandhorst,
O. Burghaus, M. Bröring* — **5012–5015**

10-Heterocorroles: Ring-Contracted Porphyrinoids with Fine-Tuned Aromatic and Metal-Binding Properties



Metallom-Analyse

L. Hu, T. Cheng, B. He, L. Li, Y. Wang,
Y.-T. Lai, G. Jiang, H. Sun* — **5016–5020**

Identification of Metal-Associated Proteins in Cells by Using Continuous-Flow Gel Electrophoresis and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry



Einzelmolekülmagnete

D. M. King, F. Tuna, J. McMaster,
W. Lewis, A. J. Blake, E. J. L. McInnes,*
S. T. Liddle* — **5021–5024**

Single-Molecule Magnetism in a Single-Ion Triamidoamine Uranium(V) Terminal Mono-Oxo Complex



Asymmetrische Transferhydrierung

Z. Wu, M. Perez, M. Scalone,* T. Ayad,*
V. Ratovelomanana-Vidal* — **5025–5028**

Ruthenium-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of 1-Aryl-Substituted Dihydroisoquinolines: Access to Valuable Chiral 1-Aryl-Tetrahydroisoquinoline Scaffolds



Synthesemethoden

F.-L. Yang, S.-K. Tian* — 5029–5032

Iodine-Catalyzed Regioselective Sulenylation of Indoles with Sulfonyl Hydrazides

Neue Schwefelquelle: Sulfonylhydrazide reagieren in Gegenwart von 10 Mol-% I_2 bereitwillig mit Indolen und ergeben eine Bandbreite von Indolthioethern mit hoher Regioselektivität. Diese Reaktion ebnet den Weg zur Verwendung von Sulfonylhydraziden als charakteristische Schwefelektrophile in der chemischen Synthese.

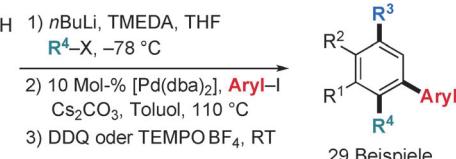


Aren-Funktionalisierung

E. Koch, A. Studer* — 5033–5036

Regioselektive dreifache aromatische Substitution von Benzoesäurederivaten durch Dearomatisierung, regioselektive Funktionalisierung und Rearomatisierung

Ipso, meta und para! Benzoesäurederivate werden hoch regioselektiv in *ipso*-, *meta*- und *para*-Position derivatisiert. Die Reaktionsfolge beinhaltet alkylierende



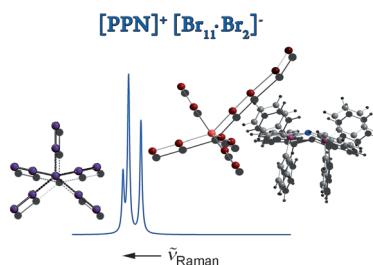
29 Beispiele

Birch-Reduktion, 4-Alkylierung, Pd-katalysierte γ -Arylierung und oxidative Rearomatisierung. Alle Reaktionen sind robust und experimentell leicht durchführbar.

Polyhalogenanionen

H. Haller, J. Schröder,
S. Riedel* — 5037–5040

Strukturbestimmung des Undecabromids $[Br_{11}]^-$



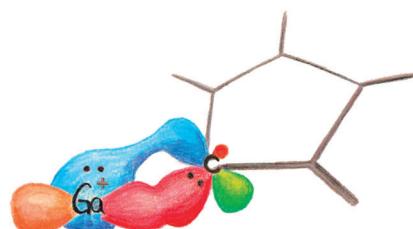
Verteilte Ladung: Außer für Iod wurden bisher nur wenige der bekannten Polyhalogenanionen strukturell charakterisiert. Es ist deshalb bemerkenswert, dass das bisher höchste Element/Ladung-Verhältnis nun in dem neuen Undecabromid $[Br_{11}]^-$ gefunden wurde. Dieses neue Polybromid-Monoanion wurde in reinem Halogen hergestellt und mithilfe von Ein-Kristallstrukturanalyse, Raman-Spektroskopie (siehe Bild) und quantenchemischen Methoden charakterisiert.

Carbenkomplexe

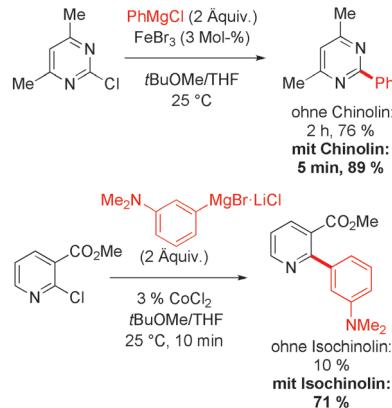
A. Higelin, S. Keller, C. Göhringer,
C. Jones,* I. Krossing* — 5041–5044

Ungewöhnliche gekippte Carbenkoordination in Carbenkomplexen von Gallium(I) und Indium(I)

Krumm und schief: Basierend auf den experimentellen Strukturen von ungestörten Gallium(I)- und Indium(I)-Carben-Komplexen des schwach koordinierenden Anions $[Al(OR^f)_4]^-$ ($R^f = C(CF_3)_3$) wird, unterstützt von ausführlichen DFT-Studien, eine allgemeine Erklärung der ungewöhnlich gekippten Koordination gegeben.



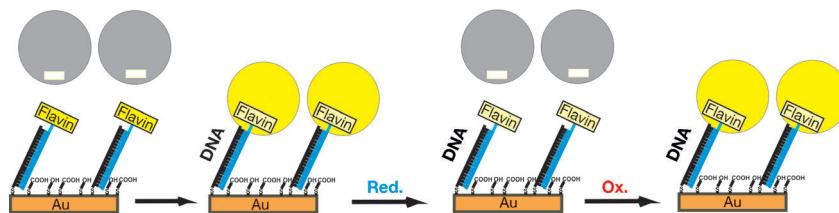
Chinolin und Isochinolin erhöhen signifikant die Geschwindigkeit und die Ausbeute von Fe- und Co-katalysierten Kreuzkupplungen. Dieses neue katalytische Verfahren erweitert die Bandbreite solcher Kupplungen auf komplexe funktionelle Gruppen und ermöglicht die Bildung von Heteroaryl-Heteroaryl-Bindungen.



Kreuzkupplungen

O. M. Kuzmina, A. K. Steib,
J. T. Markiewicz, D. Flubacher,
P. Knochel* **5045–5049**

Ligandenbeschleunigte Eisen- und Cobalt-katalysierte Kreuzkupplung zwischen N-Heteroarylhalogeniden und Arylmagnesiumreagentien



Dodecin bindet oxidierte Flavine, wogen Flavinreduktion die Dissoziation des Holoproteins in Apododecin und freie Flavinliganden bewirkt. Die schrittweise Rekonstitution von Dodecin (gelbe Kreise) auf Flavin-terminierten ds-DNA-Monolagen (ds=doppelsträngig) wurde

durchgeführt. Es war keine elektrochemische Flavinreduktion (Elektronentransfer durch DNA) möglich, jedoch konnte Apododecin (graue Kreise) durch chemische Reduktion freigesetzt werden (siehe Schema).

Elektronentransfer

Y. Yu, B. Heidel, T. L. Parapugna,
S. Wenderhold-Reeb, B. Song,
H. Schönherr, M. Grininger,
G. Nöll* **5050–5054**

Das Flavoprotein Dodecin als redoxaktive Sonde für Elektronentransfer durch DNA



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).



Angewandte Berichtigung

Die Zuordnung der Formaldehyd-Schutzgruppe zu dem Rest W203, so wie sie im Text und den Hintergrundinformationen gegeben wird, ist falsch. Statt W203 war W105 mit dieser Schutzgruppe versehen. Die Schlussfolgerungen und die Diskussion werden durch diesen Irrtum jedoch nicht beeinträchtigt, da beide Reste nahe beieinander an der Peripherie des Moleküls liegen.

Rekonstitution des katalytischen ($\alpha\beta$) 3γ -Kernkomplexes der F-ATPase aus *Escherichia coli* mithilfe der chemisch synthetisierten Untereinheit γ

F. Wintermann,*
S. Engelbrecht* **1347–1351**

Angew. Chem. **2013**, *125*, 4801–4813

DOI: 10.1002/ange.201206744