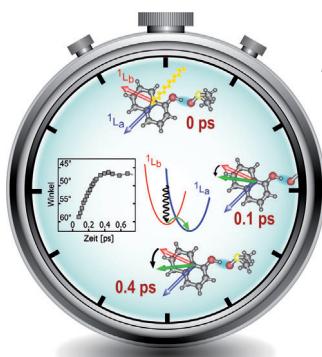
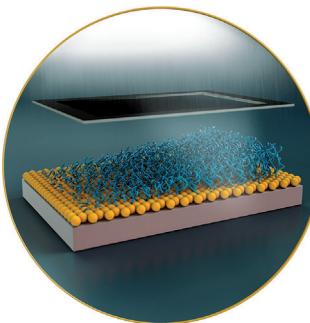


... Halogenbrückendonoren (halogenbasierte Lewis-Säuren) können als Organokatalysatoren in einer Halogenid-Abstraktionsreaktion eingesetzt werden. In der Zuschrift auf S. 7166 ff. beschreiben S. M. Huber et al. die halogenbrücken-katalysierte Reaktion von 1-Chlorisochroman mit Ketensilylacetalen. Die organokatalytische Aktivität hängt dabei entscheidend von den Iodsubstituenten ab, wobei versteckte Säurekatalyse mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann.

Photochemie

In der Zuschrift auf S. 6982 ff. stellen C. J. Hawker et al. einen einfachen Zugang zu dreidimensionalen gemusterten Polymerbürsten vor, der eine einfache Photomaske und eine durch sichtbares Licht vermittelte kontrollierte Radikalpolymerisation nutzt.



Femtochemie

Mit der nicht-adiabatischen Dynamik der ersten angeregten Zustände von 1-Naphthol auf der Femtosekunden-Zeitskala befassen sich E. T. J. Nibbering, M. Chergui et al. in der Zuschrift auf Seite 7009 ff.



Therapeutische Proteine

K. C. Lee, S. Lee et al. nutzen in der Zuschrift auf S. 7018 ff. die Wechselwirkung zwischen Ni-NTA (konjugiert an PEG) und Oligohistidin (gebunden an ein Protein), um TRAIL-Proteine spezifisch zu modifizieren und deren Halbwertzeit in vivo deutlich zu verlängern.

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

jpiess@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

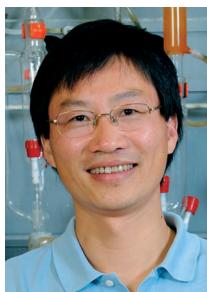
- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

6942 – 6944

Autoren-Profile



„Wem ich nicht widerstehen kann, ist ein köstlicher französischer Nachtisch.
Meine größte Motivation ist jeden Tag etwas Neues zu lernen ...“
Dies und mehr von und über Jieping Zhu finden Sie auf Seite 6946.

Jieping Zhu **6946 – 6947**

Nachrichten



K. Anseth



J. S. Francisco



M. Gruebele



G. D. Stucky



C.-M. Che



C. M. Dobson



V. Gouverneur



M. S. Islam



D. O'Hagan



G. Thornton

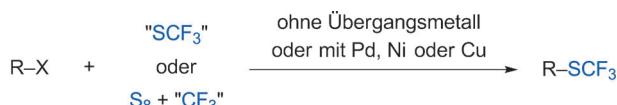
Neue Mitglieder der National Academy of Sciences

Wolfson-Forschungspreise

der Royal Society **6948 – 6949**

Highlights

Trifluormethylthiolierung

A. Tlili, T. Billard* — **6952–6954**Bildung von C-SF₃-Bindungen durch direkte Trifluormethylthiolierung

Aufsätze

Nichtnatürliche Translation

K. Gorska, N. Winssinger* — **6956–6980**

Reaktionen an Nucleinsäuretempalten: mehr Methoden zur Übersetzung Oligonukleotid-basierter Informationen in neue Funktionen



Die Programmierbarkeit der Oligonukleotid-Erkennung bietet eine vielversprechende Grundlage, um den Prozess der Anordnung von Reaktanten so zu lenken, dass ein funktionales Ergebnis erzielt wird. Jüngste Fortschritte bei der Art der Transformationen und deren Anwendungen (z. B. die Übersetzung von Oligonukleotid-Informationen in Funktionsmaterialien und neuartige Architekturen, Bioaktivität oder Fluoreszenz) werden zusammengefasst.

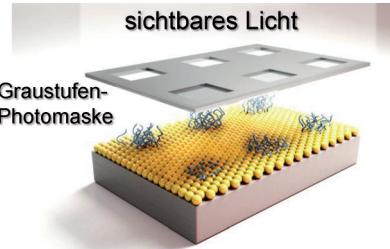
Zuschriften

Photochemie

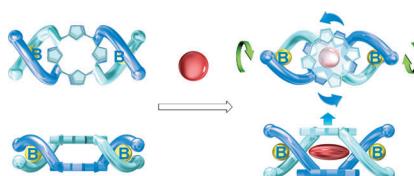
J. E. Poelma, B. P. Fors, G. F. Meyers, J. W. Kramer, C. J. Hawker* — **6982–6986**

Fabrication of Complex Three-Dimensional Polymer Brush Nanostructures through Light-Mediated Living Radical Polymerization

Ein einfacher Zugang zu gemusterten 3D-Polymerbürsten basiert auf einer durch sichtbares Licht angeregten radikalischen Polymerisation. Die zeitliche und örtliche Kontrolle der Polymerisation ermöglicht die Musterung der Polymerbürsten ausgehend von einer einheitlichen Initiatorschicht durch eine einfache Photomaske (siehe Bild). Durch Änderung der Lichtintensität können unter anderem gemusterte Polymerblöcke und komplexe 3D-Strukturen aufgebaut werden.



Frontispiz

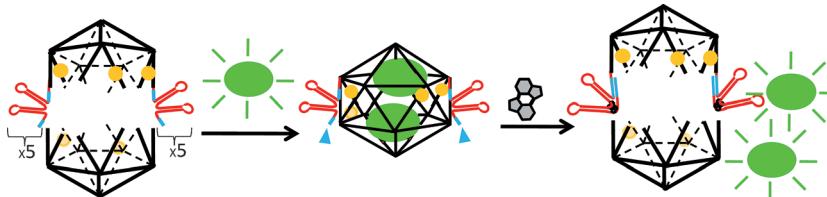


Einflussreiche Gäste: Die Interkalation eines elektronenarmen aromatischen Gastes (rot) zwischen zwei Porphyrinringen eines optisch aktiven, porphyrinverknüpften doppelsträngigen Spiroborat-Helikats induzierte eine Rotationsbewegung der Porphyrinringe und damit eine unidirektionale Verdrehung der Spiroborat-Helix. Das System könnte für die Entwicklung chiralitätssensitiver molekulärer Funktionseinheiten geeignet sein.

Wirt-Gast-Systeme

S. Yamamoto, H. Iida, E. Yashima* — **6987–6991**

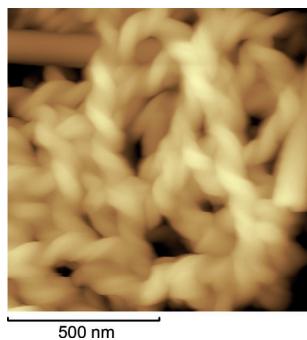
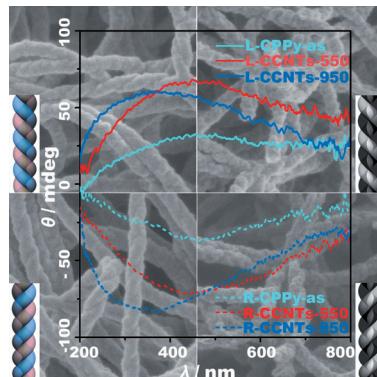
Guest-Induced Unidirectional Dual Rotary and Twisting Motions of a Spiroborate-Based Double-Stranded Helicate Containing a Bisporphyrin Unit



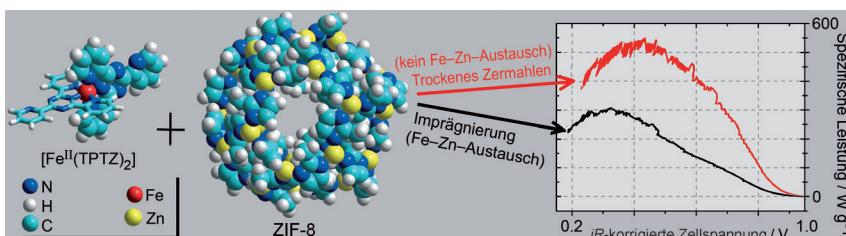
Trojanisches Pferd: Ein DNA-Ikosaeder (schwarz, siehe Schema), das durch Aptamere (rot) zusammengehalten wird, kann molekulare Frachten wie fluoreszierendes Dextran (grün) einschließen. In

Gegenwart eines molekularen Auslösers (graue Sechsecke) weichen die Aptamere zurück, und das Ikosaeder öffnet sich unter Freisetzung seines Inhalts.

In einem Schritt wurden selbstorganisierte helicale Polypyrrol-Nanoröhren zu enantiomerenreinen chiralen kohlenstoffhaltigen Nanoröhren mit teilweise graphitisierter Nanostruktur (siehe Bild) carbonisiert. Die geordnete helicale Anordnung der Kohlenstoff-Nanostrukturen ergab enantiomerenreine Materialien mit eindeutiger optischer Aktivität. Darüber hinaus verleiht ihnen ihre einzigartige Struktur eine hohe reversible Speicherkapazität für Lithiumionen.



Homochirale helikale Nanofasern (HNFs) mit verdreht-nematischer (TN)-Konfiguration sind nach einer allgemeinen Methode herstellbar. Durch Mischen gebogener Moleküle in der B4-Phase mit stabförmigen Molekülen in der nematischen Phase erhält man die Phasenabfolge N-Bx(B4/N). Homochirale HNFs in der Bx-Phase resultierten aus diesen Mischungen, wenn TN-Zellen abgekühlt wurden. Die homochiralen HNFs wurden rasterelektronenmikroskopisch untersucht (siehe Bild).



Nur im Originalzustand aktiv: Hoch aktive Fe/N/C-Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion in Polymerelektrolytmembran(PEM)-Brennstoffzellen wurden aus dem zeolithischen Imidazolatgerüst ZIF-8 und einem Eisenkomplex herge-

stellt. Entscheidend für die hohe Aktivität ist, dass jegliche Substitution der Zn^{II}-Ionen in ZIF-8 durch Fe^{II}-Ionen unterdrückt wird (siehe Bild; TPTZ = 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-s-triazin).

DNA-Nanokapseln

A. Banerjee, D. Bhatia, A. Saminathan, S. Chakraborty, S. Kar, Y. Krishnan* — **6992–6995**

Controlled Release of Encapsulated Cargo from a DNA Icosahedron using a Chemical Trigger



Nanostrukturen

S. Liu, Y. Duan, X. Feng, J. Yang, S. Che* — **6996–7000**

Synthesis of Enantiopure Carbonaceous Nanotubes with Optical Activity



Flüssigkristalle

T. Ueda, S. Masuko, F. Araoka, K. Ishikawa, H. Takezoe* — **7001–7004**

A General Method for the Enantioselective Formation of Helical Nanofilaments



Brennstoffzellen

J. Tian, A. Morozan, M. T. Sougrati, M. Lefèvre, R. Chenitz, J.-P. Dodelet,* D. Jones, F. Jaouen* — **7005–7008**

Optimized Synthesis of Fe/N/C Cathode Catalysts for PEM Fuel Cells: A Matter of Iron–Ligand Coordination Strength



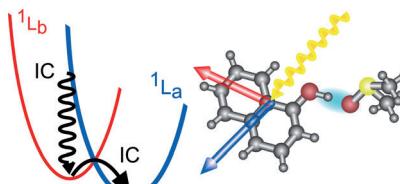
Esst mehr Obst. Lest mehr Angewandte.



[www.angewandte.de](http://www angewandte de)

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

Der Einfluss des Lösungsmittels: Die nicht-adiabatische Inversionsdynamik der angeregten Zustände der Photosäure 1-Naphthol wurde mittels Femtosekundenpektroskopie verfolgt (siehe Bild; IC = interne Konversion). Die energetische Reihenfolge der angeregten Zustände L_a und L_b des 1-Naphthols kann in polarem Dimethylsulfoxid in 60 fs umgekehrt werden.



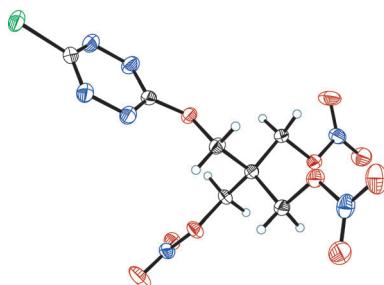
Femtochemie

F. Messina, M. Prémont-Schwarz,
O. Braem, D. Xiao, V. S. Batista,
E. T. J. Nibbering,*
M. Chergui* **7009–7013**

Ultrafast Solvent-Assisted Electronic Level Crossing in 1-Naphthol

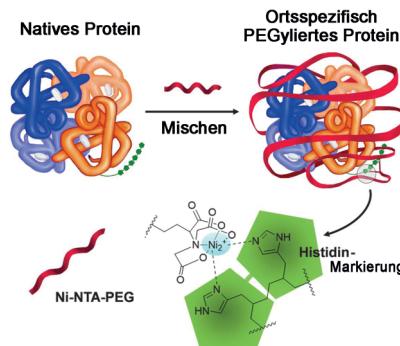


Innen-Rücktitelbild



Redoxkontrolle: Zwei Nitratester-funktionalisierte elektroaktive Tetrazine (siehe Beispiel; N blau, Cl grün, O rot, C schwarz) wurden synthetisiert und charakterisiert. Die Verbindungen sind redoxaktiv und haben wünschenswerte Explosiveigenschaften. Sie lassen sich reversibel reduzieren, was zur Kontrolle ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften genutzt werden könnte.

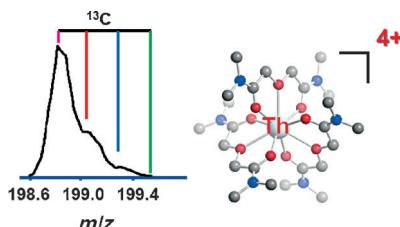
Umgartnes Protein: Die PEGylierung von Proteinen über komplementäre Wechselwirkungen zwischen einer His-Markierung und einem Ni^{2+} -Komplex von Nitrilotriessigsäure (NTA; siehe Bild) – ein gängiges Verfahren in der Proteinforschung – verlängert die Halbwertszeit therapeutischer Proteine in der Blutbahn nach systemischer Verabfolgung. In Tiermodellen verbesserte diese ortsspezifische Modifikation die Wirksamkeit der modifizierten TRAIL-Proteine.



Stickstoffreiche Verbindungen

D. E. Chavez,* S. K. Hanson,
J. M. Veauthier,
D. A. Parrish **7014–7017**

Electroactive Explosives: Nitrate Ester-Functionalized 1,2,4,5-Tetrazines



Neun Sauerstoffatome umgeben das Th^{4+} -Ion im chiralen Komplex mit drei neutralen Tetramethyl-3-oxaglutarimid-Liganden (L), der in der Gasphase durch Elektrosprayionisation erhalten wurde (siehe Graph und Bild; O rot, N blau, C grau). Nach quantenchemischen Studien nehmen mit der Zahl der koordinierenden Liganden die Th-O-Bindungsenergien und -Bindungsordnungen ab und die Bindungslängen zu.

Proteinmodifikationen

T. H. Kim, M. Swierczewska, Y. Oh, A. Kim,
D. G. Jo, J. H. Park, Y. Byun,
S. Sadegh-Nasseri, M. G. Pomper,
K. C. Lee,* S. Lee* **7018–7022**

Mix to Validate: A Facile, Reversible PEGylation for Fast Screening of Potential Therapeutic Proteins In Vivo



Rücktitelbild



Metallpolykationen

Y. Gong, H.-S. Hu, G. Tian, L. Rao, J. Li,*
J. K. Gibson* **7023–7026**

A Tetrapositive Metal Ion in the Gas Phase: Thorium(IV) Coordinated by Neutral Tridentate Ligands





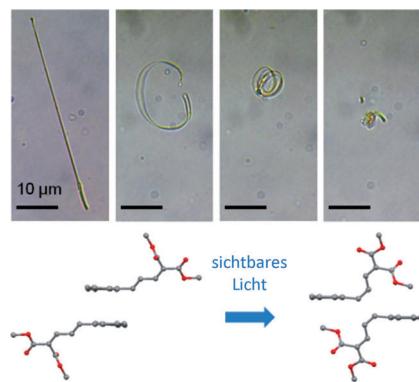
Photoresponsive Nanodrähte

T. Kim, M. K. Al-Muhanna,
S. D. Al-Suwaidan, R. O. Al-Kaysi,*
C. J. Bardeen* **7027–7031**



Photoinduced Curling of Organic
Molecular Crystal Nanowires

Molekulare Nanodrähte aus einem Anthracen-9-(1,3-Butadien)-Derivat rollen sich auf, sobald sie einem Lichtpuls ausgesetzt werden. Das Aufrollen ist unabhängig von der Richtung der Lichteinstrahlung und tritt bei Nanodrähten sowohl des *E*- als auch des *Z*-Isomers auf. Die Formänderung wird durch eine $E \rightleftharpoons Z$ -Photoisomerisierung angetrieben, die einen Nanodraht mit gemischten Isomeren erzeugt.

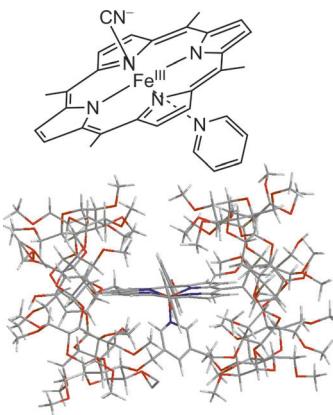


Supramolekulare Medizin

K. Watanabe, H. Kitagishi,
K. Kano* **7032–7035**



Supramolecular Iron Porphyrin/
Cyclodextrin Dimer Complex that Mimics
the Functions of Hemoglobin and
Methemoglobin



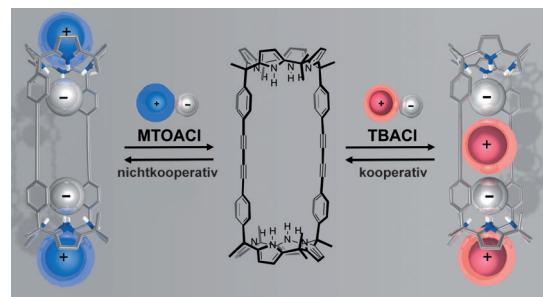
Lebensrettend: Das Supramolekül met-hemoCD3 (siehe Schema) resultiert aus der Verkapselung eines wasserlöslichen Porphinato-Eisen(III)-Komplexes in dem Cyclodextrin-Dimer Py3OCD, das durch eine zweistufige Synthese zugänglich ist. Die Struktur von met-hemoCD3 wurde röntgenkristallographisch bestimmt (siehe Bild). Eisen(II)-haltiges hemoCD3 hatte ähnliche Funktionen wie Hämoglobin/Myoglobin und wirkte als Gegengift für Cyanid.

Supramolekulare Chemie

V. Valderrey, E. C. Escudero-Adán,
P. Ballester* **7036–7040**

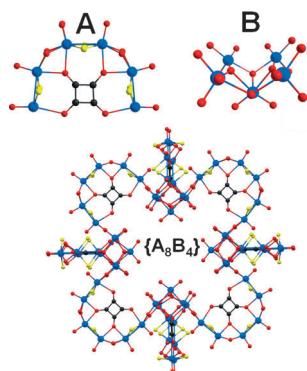


Highly Cooperative Binding of Ion-Pair
Dimers and Ion Quartets by
a Bis(calix[4]pyrrole) Macrotricyclic
Receptor



Vier verbindet: Ein makrotricyclischer Rezeptor mit zwei konvergenten Calix[4]-pyrrol-Einheiten zeichnet sich durch die ungewöhnliche Bindung zweier Ionen-

paare aus. Im Fall von Tetrabutylammonium(TBA)-Salzen werden die Paare hoch kooperativ gebunden.
MTOA = Methyltriocetylammnonium.



Mit dem Squarat-Anion als Templat für die Selbstorganisation von [Mo₂O₂S₂(H₂O)₆]²⁺ (A) mit dem strukturdireigenden Anion [Mo₅O₁₈]⁶⁻ (B), dessen Geometrie die Bildung der Polyoxothiomolybdat-Bausteine [(Mo₂O₂S₂)₃(OH)₄(C₄O₄)₄] und [(Mo₂O₂S₂)₂(OH)₂(C₄O₄)₄] dirigiert, wurde eine neue Familie von nanomolekularen Clustern erhalten. Mit jeder neuen Generation von POM-Cyclen wird eine Erhöhung der Symmetrie und Vervollständigung der Strukturen beobachtet.

POM-Cyclen

H.-Y. Zang, H. N. Miras, D.-L. Long,
B. Rausch, L. Cronin* ————— 7041–7044

Template-Directed Assembly of Polyoxothiomolybdate Scaffolds into Nanomolecular Architectures



spezifisches Binden von RGDS und Zelladhäsion bei 37°C



Zellen können auf einer Polymeroberfläche adhären und als Zellschichten wieder abgelöst werden, indem man thermoresponsive Zellkultursubstrate einsetzt, die durch molekulares Prägen

RGDS-Freisetzung und schnelles Ablösen der Zellen bei 20°C

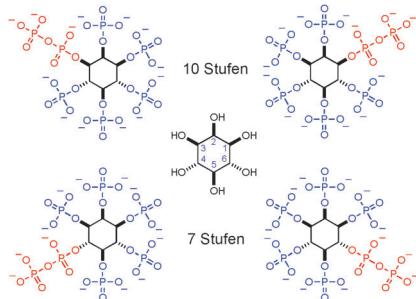


nichtkovalent biofunktionalisiert wurden. Entscheidend dafür ist das temperaturabhängige „spezifische Binden“ des zelladhäsviven Peptids RGDS auf dem Zellschichtaufbausystem (siehe Bild).

Molekulares Prägen

G. Pan,* Q. Guo, Y. Ma, H. Yang,
B. Li* ————— 7045–7049

Thermo-Responsive Hydrogel Layers Imprinted with RGDS Peptide: A System for Harvesting Cell Sheets



Eines für alle: Ein neuartiges C₂-symmetrisches Phosphoramidit wurde entwickelt, das alle vier unsymmetrischen Diphosphoinositolpentaphosphate (PP-InsP₅) zugänglich macht. Die Zielstrukturen wurden in wenigen Schritten und in hoher Enantiomerenreinheit synthetisiert. Die erhaltenen Verbindungen wurden genutzt, um die Spezifität von Hefe-Ddp1 (einer PP-InsP₅-Phosphatase) zu untersuchen.

Phosphorylierungen

S. Capolicchio, D. T. Thakor, A. Linden,
H. J. Jessen* ————— 7050–7054

Synthesis of Unsymmetric Diphosphoinositol Polyphosphates



Am schnellsten und hellsten: Die enge Verknüpfung von Tetrazin an ein BODIPY-Fluorophor führt zu einem außergewöhnlich effizienten Energietransfer und starker Fluoreszenzlösung. Nach Reaktion

des Tetrazins nimmt die Fluoreszenzintensität um mehr als das Tausendfache zu. Damit ist die fluorogene Aktivierung um zwei Größenordnungen höher als zuvor beschrieben.

Fluorogene Sonden

J. C. T. Carlson, L. G. Meimetis,
S. A. Hilderbrand,
R. Weissleder* ————— 7055–7058

BODIPY-Tetrazine Derivatives as Superbright Bioorthogonal Turn-on Probes



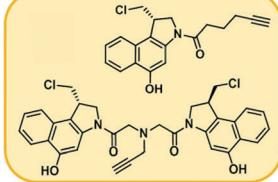
Tumortherapeutika

T. Wirth, G. F. Pestel, V. Ganal, T. Kirmeyer,
I. Schuberth, T. Rein, P. L. F. Tietze,*
P. S. A. Sieber* **7059–7063**

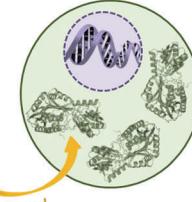


The Two Faces of Potent Antitumor Duocarmycin-Based Drugs: A Structural Dissection Reveals Disparate Motifs for DNA versus Aldehyde Dehydrogenase 1 Affinity

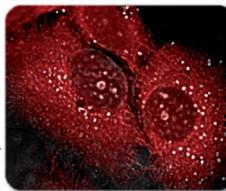
Keine DNA-bindende Einheit



A549-Lungenkrebszelle



Fluoreszenzmikroskopie



Cytosol

Seco-Cyclopropabenzindol(CBI)-Verbindungen: Die von Duocarmycin abgeleiteten Seco-Cyclopropabenzindol(CBI)-Verbindungen binden an DNA und an eine Aldehyddehydrogenase (ALDH1A1) in Lungenkrebszellen, wie bereits zuvor gezeigt wurde. Die Entfernung der DNA-bindenden

Indoleinheit resultiert in einer CBI-Verbindung, die nicht an DNA in Zellen bindet, aber immer noch cytotoxisch ist. Diese CBI-Verbindung hat eine erhöhte Affinität für ALDH1A1. Rh = Rhodamin.

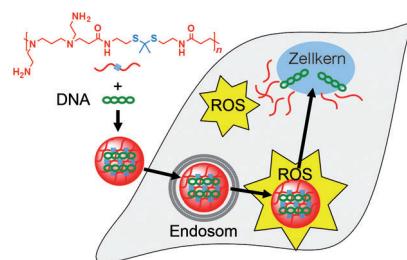
Gerichteter Transport

M. S. Shim, Y. Xia* **7064–7067**



A Reactive Oxygen Species (ROS)-Responsive Polymer for Safe, Efficient, and Targeted Gene Delivery in Cancer Cells

Stimulierte Freisetzung: Die hohe Konzentration reaktiver Sauerstoffspezies (ROS) in Prostata-Krebszellen lässt sich für den gezielten Gentransport nutzen. Ein ROS-responsives Thioketal-basiertes kationisches Polymer wurde synthetisiert, und seine Funktionalisierung mit einem krebssuchenden Peptid führte zur selektiven und verstärkten Gentransfektion in Prostata-Krebszellen (siehe Schema).

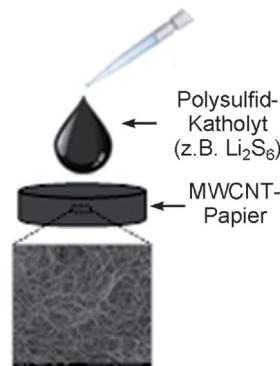


Lithium-Schwefel-Batterien

Y. Fu, Y.-S. Su,
A. Manthiram* **7068–7073**



Highly Reversible Lithium/Dissolved Polysulfide Batteries with Carbon Nanotube Electrodes



Auf Papier: Die im Titel beschriebene Zelle nutzt ein „Papier“ aus verwobenen mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs) als Wirtgerüst für das gelöste aktive Polysulfid und die Reaktionsprodukte. Außergewöhnlich hohe Kapazitäten von 1600 mAh g^{-1} (Anfangswert) und 1411 mAh g^{-1} (nach 50 Zyklen, bezogen auf die Schwefelmasse) werden bei einer Rate von C/10 erhalten.

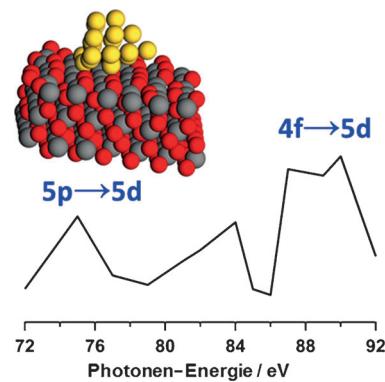
Gold-Katalysatoren

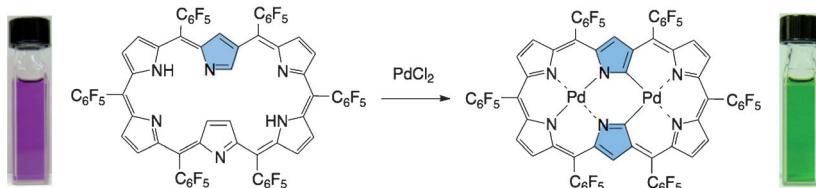
Y. Zhou, N. J. Lawrence, L. Wang, L. Kong,
T.-S. Wu, J. Liu, Y. Gao, J. R. Brewer,
V. K. Lawrence, R. F. Sabirianov, Y.-L. Soo,
X. C. Zeng, P. A. Dowben, W. N. Mei,
C. L. Cheung* **7074–7077**



Resonant Photoemission Observations and DFT Study of s-d Hybridization in Catalytically Active Gold Clusters on Ceria Nanorods

Erhebend: Eine 6s-5d-Hybridisierung und ein Anheben des 5d-Bands an das Fermi-Niveau wurden für katalytisch aktive Goldcluster auf Ceroxid-Nanostäben mittels resonanter Photoemissionsspektroskopie und Dichtefunktionalrechnungen festgestellt. Die Resultate helfen, die hohe Aktivität dieses Systems als Katalysator in der CO-Oxidation zu erklären.





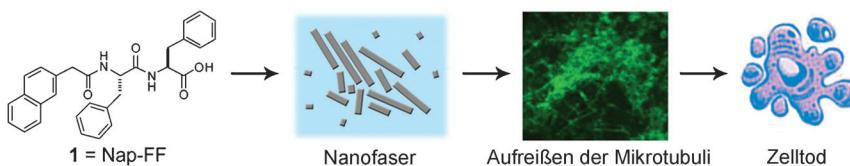
Eine Pyrrol-Umlagerung überführt ein einfach N-verdrehtes [26]Hexaphyrin unter Einwirkung von PdCl_2 in den Dipalladium(II)-Komplex eines doppelt N-ver-

drehten [26]Hexaphyrins. Dieser Komplex ist eines von wenigen Beispielen für aromatische Verbindungen mit definierter nichtentartetem HOMO und LUMO.

Erweiterte Porphyrine

S. Gokulnath, K. Nishimura, M. Togano, S. Mori, H. Furuta* ————— 7078–7081

Palladium-Induced Pyrrolic Rearrangement of a Singly to a Doubly N-Confused [26]Hexaphyrin



Nanofasern aus 1 hemmten das Wachstum von Glioblastomzellen und zeigten nur wenig akute Toxizität gegen eine neuronale Zelllinie. Die selektive Zytotoxizität ist wahrscheinlich auf den Warburg-Effekt von Krebszellen und die Exis-

tenz mikrotubulstabilisierender Proteine in Neuronen zurückzuführen. Supramolekulare Nanofasern, die die Selbstorganisation der Proteine unterbrechen, könnten Potenzial für die Krebstherapie haben.

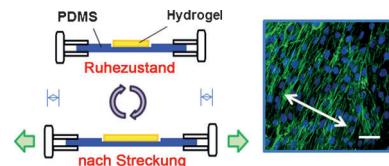
Nanofasern gegen Tumoren

Y. Kuang, B. Xu* ————— 7082–7086

Disruption of the Dynamics of Microtubules and Selective Inhibition of Glioblastoma Cells by Nanofibers of Small Hydrophobic Molecules



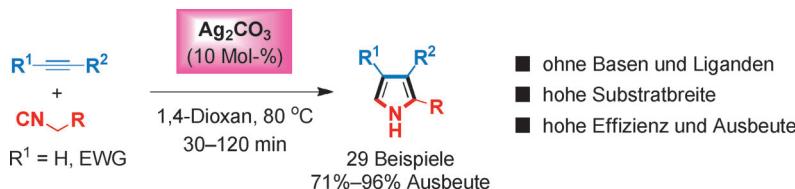
Hydrogel trifft Silicon: Die chemische Funktionalisierung einer Polydimethylsiloxan(PDMS)-Oberfläche mit einem „klebenden“ Polysaccharid induziert eine starke dauerhafte Adhäsion zwischen dem Hydrogel und PDMS. Das hydrogelbeschichtete Siliconsubstrat war von Nutzen für die kontrollierte Organisation von Zellen unter mechanischer Streckung (siehe Bild) und zum Aufbau gelgeföllter Mikrofluidikeinheiten.



Weiche Materialien

C. Cha, E. Antoniadou, M. Lee, J. H. Jeong, W. W. Ahmed, T. A. Saif, S. A. Boppart, H. Kong* ————— 7087–7090

Tailoring Hydrogel Adhesion to Polydimethylsiloxane Substrates Using Polysaccharide Glue



Ag_2CO_3 macht den Unterschied: Die Übergangsmetall-katalysierte Cycloaddition von Isocyaniden mit nichtaktivierten endständigen Alkinen wurde mit Ag_2CO_3 als einzigartigem und robustem Katalysator erreicht (siehe Schema). Die Reaktion ist sehr effizient, ermöglicht die

Umsetzung einer Vielzahl endständiger und interner Alkine ohne Basen und Liganden und ergibt präparativ nützliche, mehrfach substituierte Pyrrole in hohen Ausbeuten. EWG = elektronenziehende Gruppe.

Cycloadditionen

J. Liu, Z. Fang, Q. Zhang,* Q. Liu, X. Bi* ————— 7091–7095

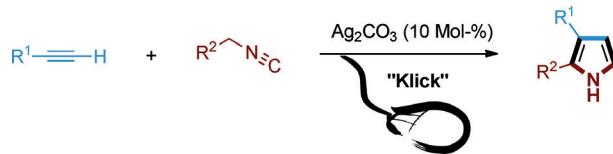
Silver-Catalyzed Isocyanide-Alkyne Cycloaddition: A General and Practical Method to Oligosubstituted Pyrroles





Cycloadditionen

M. Gao, C. He, H. Chen, R. Bai, B. Cheng,
A. Lei* — 7096–7099



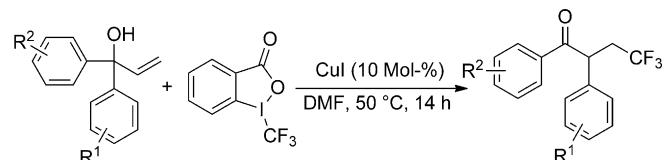
Synthesis of Pyrroles by Click Reaction:
Silver-Catalyzed Cycloaddition of Terminal
Alkynes with Isocyanides

Klick, nur mit Silber: Pyrrole wurden durch Cocyclisierung endständiger Alkine und Isocyanide in einer Silber-katalysierten Klick-Reaktion hergestellt. Die Reaktion bietet einen einfachen, effizienten und atomökonomischen Zugang zu substi-

tuierten Pyrrolen in guten Ausbeuten mit hoher Selektivität und ergänzt daher die klassischen Klick-Methoden für den schnellen Aufbau multifunktioneller Heterocyclen.

Trifluormethylierung

X. Liu, F. Xiong, X. Huang, L. Xu, P. Li,*
X. Wu* — 7100–7104



Copper-Catalyzed Trifluoromethylation-Initiated Radical 1,2-Aryl Migration in α,α -Diaryl Allylic Alcohols

Nicht nur symmetrische, sondern auch unsymmetrische α,α -Diaryllallylalkohole wurden in der Titelreaktion als Substrate eingesetzt. Eine Reihe von Arenen und sogar Heteroarene reagierten in der radikalischen 1,2-Arylmigration („Neophyl-Umlagerung“) zu α -Aryl- β -trifluormethyl-

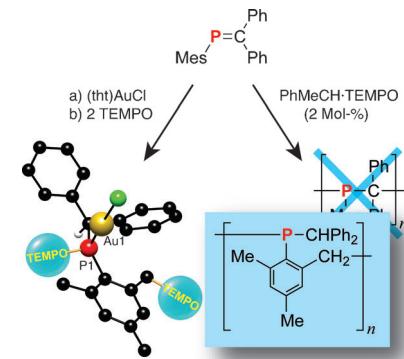
ketonen. Die bevorzugte Migration elektronenärmer gegenüber elektronenreichen Arylgruppen in unsymmetrischen Substraten spricht für den radikalischen Mechanismus, der mit DFT-Rechnungen bestätigt wurde.

Phosphorhaltige Polymere

P. W. Siu, S. C. Serin, I. Krummenacher,
T. W. Hey, D. P. Gates* — 7105–7108

Isomerization Polymerization of the Phosphaalkene MesP=CPh₂: An Alternative Microstructure for Poly(methylenephosphine)s

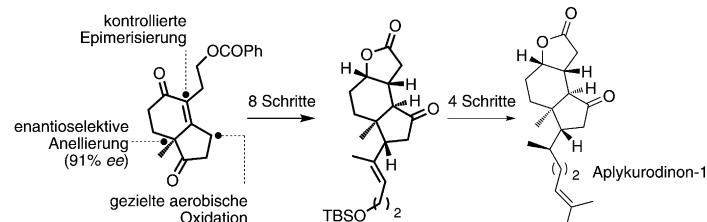
Einzigartige Route: Die radikalische Additionspolymerisation von $\text{MesP}=\text{CPh}_2$ verläuft über die C-H-Aktivierung einer *ortho*-CH₃-Gruppe des Mes-Restes (siehe Schema; Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, tht = Tetrahydrothiophen, TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinoxyl). Dieser einzigartige Mechanismus der Isomerisierungspolymerisation steht im Kontrast zur früher vorgeschlagenen, für Olefine typischen Kopf-Schwanz-Verketzung.



Naturstoffe

P. A. Peixoto, A. Jean, J. Maddaluno,
M. De Paolis* — 7109–7111

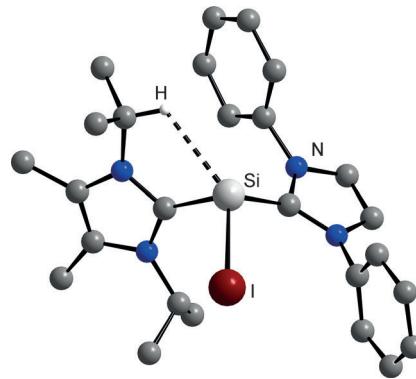
Formal Enantioselective Synthesis of Aplykuroidinone-1



Stufenökonomie und Simplizität wurden in der asymmetrischen formalen Synthese von Aplykuroidinon-1 miteinander kombiniert (siehe Schema; TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl). Schlüssel dieser Strategie

sind eine einstufige gezielte aerobe Oxidation/Desoxygenierung und eine späte kontrollierte Epimerisierung, die zum chiralen Gerüst des Moleküls führt.

Der Austausch von N-heterocyclischen Carbenliganden (NHC) an Si^{II}-Zentren öffnet einen Zugang zu einem dikationischen NHC-Komplex von Silicium(II) sowie zu [Sil(I*iPr*₂Me₂)(IDipp)]⁺, einem NHC-Addukt des Iodosilyliumyliden-Kations SiI⁺ (siehe Bild). Im Zuge von Charakterisierungsstudien wurde eine bei- spiellose anagostische C—H—Si-Wechselwirkung in [Sil(I*iPr*₂Me₂)(IDipp)]⁺ ent- deckt.



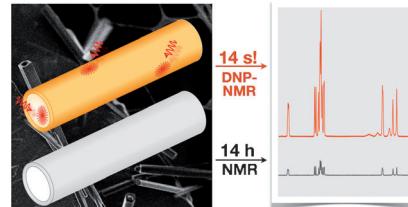
Ionische Silicium(II)-Verbindungen

A. C. Filippou,* Y. N. Lebedev, O. Chernov,
M. Straßmann,
G. Schnakenburg — **7112–7116**

Silicon(II) Coordination Chemistry:
N-Heterocyclic Carbene Complexes of
Si²⁺ and SiI⁺



Sehr empfindlich: Festkörper-NMR-Spektroskopie mit Signalverstärkung durch dynamische Kernpolarisation (DNP) wurde verwendet, um selbstorganisierte Peptidnanoröhren zu untersuchen. Dieser Ansatz führt zu einer deutlichen Zeiter sparsnis (um ungefähr fünf Größenordnungen; siehe Bild) und zeigt, dass supramolekulare organische Nanostruk turen auf atomarer Ebene aufgeklärt werden können.

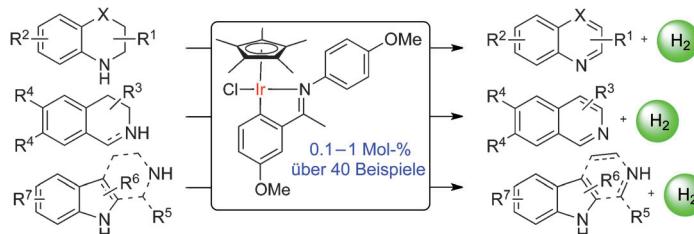


Peptid-Nanostrukturen

H. Takahashi, B. Viverge, D. Lee,
P. Rannou, G. De Paëpe* — **7117–7120**



Towards Structure Determination of Self-Assembled Peptides Using Dynamic Nuclear Polarization Enhanced Solid-State NMR Spectroscopy



Heterocyclen von H₂ befreit: Ein cyclo-metallierter Iridiumkomplex katalysiert die Dehydrierung verschiedener benz-anellierter N-Heterocyclen unter Freiset-

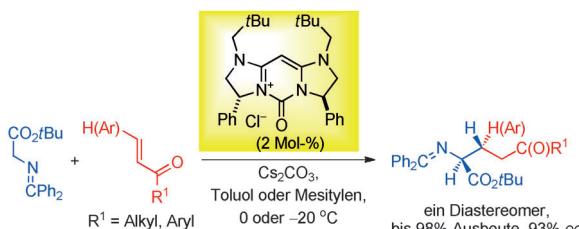
zung von H₂. Mit nur 0.1 Mol-% des Katalysators liefert die Reaktion Chinoline, Indole, Chinoxaline, Isochinoline und β-Carboline in hohen Ausbeuten.

Synthesemethoden

J. Wu, D. Talwar, S. Johnston, M. Yan,
J. Xiao* — **7121–7125**



Acceptorless Dehydrogenation of Nitrogen Heterocycles with a Versatile Iridium Catalyst



Alles andere als zweidimensional: Die Titelverbindungen mit planar umgebenen Stickstoffzentren erwiesen sich als erfolg-reiche Phasentransferkatalysatoren für

hoch diastereo- und enantioselektive Michael-Reaktionen der *tert*-Butylglycinat-Benzophenon-Schiff-Base mit Vinylketon- und Chalkonderivaten (siehe Schema).

Asymmetrische Synthese

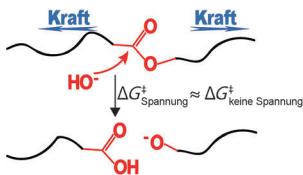
A. E. Sheshenev, E. V. Boltukhina,
A. J. P. White, K. K. Hii* — **7126–7129**



Methylene-Bridged Bis(imidazoline)-Derived 2-Oxopyrimidinium Salts as Catalysts for Asymmetric Michael Reactions

Reaktionskinetik

S. Akbulatov, Y. Tian, E. Kapustin,
R. Boulatov* **7130–7133**



Model Studies of the Kinetics of Ester Hydrolysis under Stretching Force

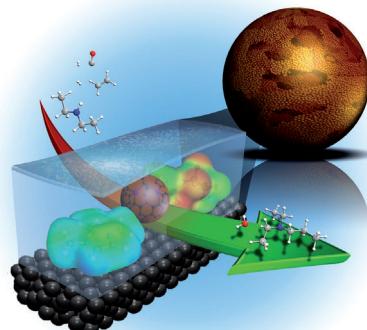
Experimentell und rechnerisch wurde untersucht, wie sich das Dehnen eines Ester-haltigen Polymers auf die Kinetik der basischen Hydrolyse auswirkt (siehe Bild). DFT-Rechnungen vollständiger Konformationsensembles aus drei homologen Estern besagen, dass die Zugkraft die tetraedrische Zwischenstufe und den zweiten Übergangszustand (TS) stabilisiert, jedoch keinen Einfluss auf die relative Energie des ersten TS hat.

Trägerkatalysatoren

M. J. Schneider, M. Lijewski, R. Woelfel,
M. Haumann,
P. Wasserscheid* **7134–7137**

Continuous Gas-Phase Hydroaminomethylation using Supported Ionic Liquid Phase Catalysts

Gasphasen-Aminsynthese mit SILP-Katalysatoren: Die Hydroaminomethylierung von Ethylen mit Diethylamin zu Diethylpropylamin wurde als kontinuierliche Gasphasenreaktion (siehe Bild) mit einer trägerfixierten ionischen Katalysatorlösung eines Rh-Xantphos-Homogenkatalysators durchgeführt. Dieser SILP-Katalysator arbeitete hoch selektiv und war über 18 Tage stabil, wenn eine ionische Flüssigkeit mit möglichst geringer Basizität und Lipophilie in Kombination mit einem porösen Aktivkohleträger eingesetzt wurde.



DOI: 10.1002/ange.201304630

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

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

In einem viel zitierten Aufsatz fasst Rolf Huisgen die damaligen Erkenntnisse auf dem Gebiet der 1,3-dipolaren Cycloadditionen zusammen, darunter die Cycloaddition von Aziden mit Alkinen, die heute dank ihrer Einfachheit, Vielseitigkeit und Effizienz breite Verwendung in der Klick-Chemie findet. Schon damals erkannte Huisgen: „*Die 1,3-Dipolare Addition ist ungewöhnlich variationsfähig. Das Spektrum der sich hier eröffnenden synthetischen Möglichkeiten dürfte hinter dem der Diels-Alder-Synthese nicht zurückstehen.*“

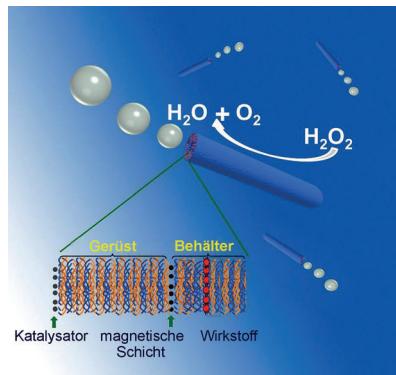
Einen zweiten Schwerpunkt dieses Heftes bilden die Nobelpreise von Max Perutz und John Kendrew, die zusammen 1962 den Chemie-Nobelpreis

für ihre Studien über Strukturen der Globulinproteine erhalten hatten. Perutz und Kendrew war es gelungen, durch den Einbau von Schweratomen die Struktur von Hämoglobin und Myoglobin mithilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse – und damit die ersten atomaren Proteinstrukturen – aufzuklären. Kendrew schließt seinen Vortrag mit den Worten: „*Die Bestimmung der Struktur von zwei Proteinen ist ein Anfang, nicht das Ende. Wir haben die Küste eines riesigen Kontinents gesichtet, der auf seine Entdeckung wartet.*“ Heute sind in der Protein Data Bank bereits die Strukturen von knapp 84000 Proteinstrukturen verzeichnet, davon allein 75000 röntgenographisch ermittelte.

Ausgedehnte Weinprobe: Unter den Versammlungsberichten findet sich ein Vortrag von Hans Rebelein vom Staatlichen Chemischen Untersuchungsamt in Würzburg. Er entwickelte Formeln, nach denen sich die Qualität eines Weines (d.h., ob er nachgezuckert, mit zusätzlichem Alkohol versehen oder gestreckt ist) mathematisch klar nachweisen lässt. Die von ihm gefundenen Gesetzmäßigkeiten konnten bis dato „*an ca. 500 natureinen Weinen der Jahrgänge 1949 bis 1962 [...] bestätigt werden*“. Panschern lässt sich so das Handwerk legen. In vino veritas!

Lesen Sie mehr in Heft 13/1963

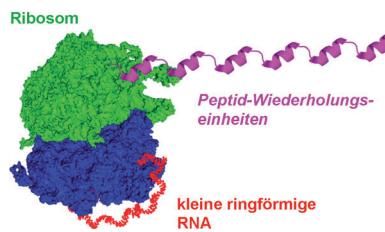
Nanotransporter: Selbstorganisierte Mehrschichtpolymer-Nanoraketen, die nach einem Templatansatz schichtweise aufgebaut wurden, können sich aus eigenem Antrieb fortbewegen. Die Energie dafür beziehen sie aus der Zersetzung von Wasserstoffperoxid. Die Strukturen können Wirkstoffe aufnehmen, transportieren und auf externe physikalische Reize hin kontrolliert freisetzen.



Selbständige Fortbewegung

Z. Wu, Y. Wu, W. He, X. Lin, J. Sun,
Q. He* — **7138–7141**

Self-Propelled Polymer-Based Multilayer Nanorockets for Transportation and Drug Release

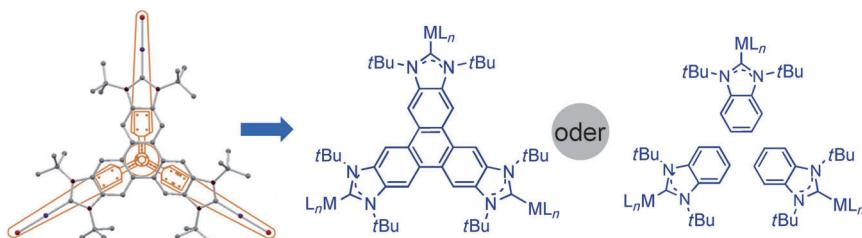


Die bessere Arbeitsbühne: Kleine ringförmige RNA-Moleküle mit einem unendlichen offenen Leserahmen wurden synthetisiert und in einem zellfreien *E. coli*-Translationssystem getestet. Eine 126 Nucleotide lange ringförmige RNA lieferte um zwei Größenordnungen mehr Produkt als ihr lineares Analogon, weil ein Ribosom bei dieser kontinuierlichen Peptidsynthese an ringförmiger RNA effektiver als an linearer an der Verlängerung arbeiten kann.

Kontinuierliche Translationsreaktion

N. Abe, M. Hiroshima, H. Maruyama,
Y. Nakashima, Y. Nakano, A. Matsuda,
Y. Sako, Y. Ito,* H. Abe* — **7142–7146**

Rolling Circle Amplification in a Prokaryotic Translation System Using Small Circular RNA



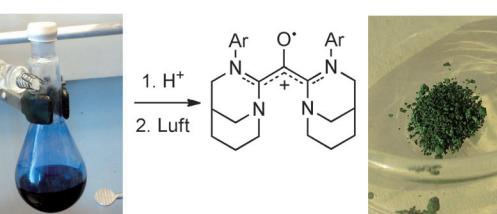
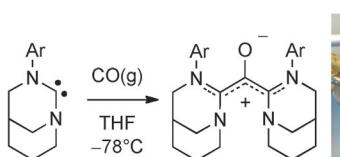
Katalytisches Dreigestirn: Ein neuartiger D_{3h} -symmetrischer Ligand mit drei N-heterocyclischen Carbenringen an einem Triphenylengerüst und einem stark delokalisierten π -System wurde hergestellt und an Palladium- und Gold-Komplex-fragmente (siehe Bild) koordiniert. Die

neuen Komplexe wurden bezüglich ihrer katalytischen Aktivitäten in drei Reaktionen mit einem Komplex eines entsprechenden Liganden mit Triptycengerüst sowie mit Trisbenzimidazolyliden-Komplexen verglichen.

Homogene Katalyse

S. Gonell, M. Poyatos,
E. Peris* — **7147–7151**

Triphenylene-Based Tris(N-Heterocyclic Carbene) Ligand: Unexpected Catalytic Benefits



Stabile Radikale

D. Martin, C. E. Moore, A. L. Rheingold,
G. Bertrand* — **7152–7155**

Ein luftstables Oxyallyl-Radikalkation

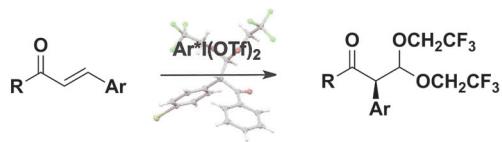


Radikal einfach: Man gebe zwei Carbene zu Kohlenmonoxid, füge etwas Salzsäure hinzu und lasse den Kolben offen an der

Luft stehen – und siehe da: Schon erhält man ein Oxyallyl-Radikalkation.

Stereoselektive Umlagerungen

U. Farid, F. Malmedy, R. Claveau,
L. Albers, T. Wirth* — 7156–7160



Icon: Stereoselektive Umlagerungen mit chiralen hypervalenten Iodreagentien

I mag Umlagerungen: Hypervalente Iodverbindungen können als umweltverträgliche, milde und selektive Reagenzien für hoch enantioselektive Umlagerungen von Alkenen eingesetzt werden. Erstmals

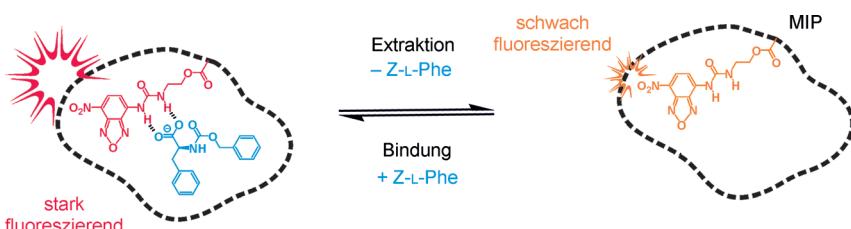
werden enantioselektive Umlagerungen zu α -arylsesubstituierten Ketonen mit Milchsäurederivaten von Iod(III)-Reagentien vorgestellt.

Innentitelbild

Sensorpartikel

W. Wan, M. Biyikal, R. Wagner,
B. Sellergren,* K. Rurack* — 7161–7165

Icon: Sensorische Mikropartikel aus einem Silicatkern und einem molekulargrapierten Polymer als Schale mit aufleuchtender Fluoreszenz

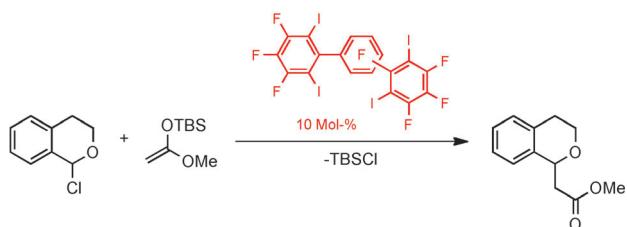


Und es ward Licht – der Einbau eines auf Harnstoff basierenden Fluoreszenzfarbstoffs in eine mit Anionen geprägte dünne Polymerschale (MIP) auf Silicatkornpar-

tikeln führt zu einem spezifischen und enantioselektiven Aufleuchten der Fluoreszenz in Gegenwart des Zielanalyten.

Halogenbrücken

F. Kniep, S. H. Jungbauer, Q. Zhang,
S. M. Walter, S. Schindler,
I. Schnapperelle, E. Herdtweck,
S. M. Huber* — 7166–7170

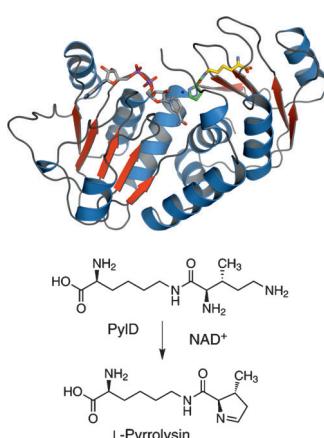


Icon: Organokatalyse mit neutralen mehrzähligen Halogenbrückendonoren

I(n)organokatalyse: Neutrale mehrzählige Halogenbrückendonoren (Halogenbasierte Lewis-Säuren) katalysieren die Reaktion von 1-Chloroisochroman mit Ketensilylacetalen. Die organokatalytische Aktivität hängt von der Gegenwart (sowie Anzahl und relativen Orientierung) der

Iodsubstituenten ab. Da versteckte Säurekatalyse mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann, liegen im untersuchten Fall starke Hinweise auf Halogenbrücke-basierte Organokatalyse vor. TBB = *tert*-Butyldimethylsilyl.

Titelbild



Der letzte Schritt der Biosynthese der 22. genetisch kodierten Aminosäure Pyrolysin wird katalysiert durch PyLD, eine strukturell und mechanistisch einzigartige Dehydrogenase. Im Rahmen der Reaktion durchläuft die N-terminale Helix Konformationsänderungen im Sinne eines „Induced-fit“-Mechanismus. Mehrere Schritte der Reaktionsabfolge werden durch Komplexstrukturen von PyLD mit Substrat und Produkt der direkten Beobachtung zugänglich.



Bor oben auf: Umsetzung von $\text{IMes}\cdot\text{BBr}_3$ ($\text{IMes} = 1,3\text{-Bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{imidazol-2-yliden}$) mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ liefert hoch selektiv das Trimetalloborid $[(\text{CO})_9\text{Co}_3(\mu_3\text{-B-IMes})]$. Diese Spezies weist eine für $\mu_3\text{-Boridkomplexe}$ ungewöhnliche tetraedrische Geometrie mit

einer elektronenpräzisen Bindungssituation auf und kann folglich als „fehlendes Bindeglied“ zwischen tetraedrischen $\mu_3\text{-Borylen-}$ (nichtklassisch) und planaren $\mu_3\text{-Boridkomplexen}$ (elektronenpräzise) betrachtet werden.

Borliganden

P. Bissinger, H. Braunschweig,*
A. Damme, T. Kupfer,
K. Radacki _____ 7176–7179

Ein elektronenpräziser $\mu_3\text{-Boridkomplex}$ mit tetraedrischer Struktur



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.

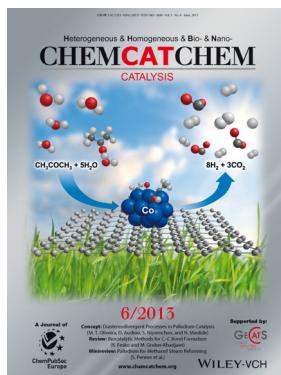


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org