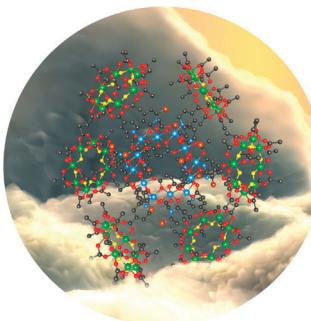


... ist der erste Schritt zur Bestimmung der Struktur von RNA mithilfe der NMR-Spektroskopie. In der Zuschrift auf Seite 10180 ff. stellen T. Carluomagno et al. Festkörper-NMR-Experimente vor, mit denen Intranucleotid-RNA-Signale zugeordnet werden können. Diese Experimente ebnen den Weg für Strukturuntersuchungen von RNA mithilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie.

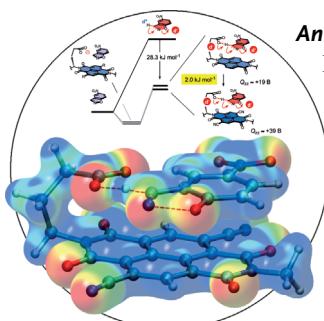
### Nanoskalige Aggregate

R. E. P. Winpenny et al. berichten in ihrer Zuschrift auf S. 10116 ff. über Aggregate, die durch Verknüpfung von mehrkernigen Metallkomplexkomponenten entstehen. In einem Beispiel ist ein zehnkerniger zentraler Ring von sechs achtkernigen Ringen umgeben.



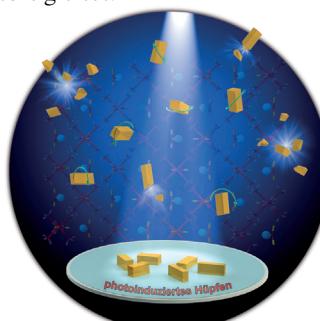
### Anion- $\pi$ -Wechselwirkungen

In der Zuschrift auf S. 10124 ff. legen S. Matile et al. experimentelle Beweise dafür vor, dass Anion- $\pi$ -Wechselwirkungen zur Katalyse beitragen können. Mithilfe von Simulationen zeigen sie zudem, wie die negative Ladung über die  $\pi$ -acide Oberfläche des Katalysators gleitet.



### Aktuator

P. Naumov, E. V. Boldyreva et al. beschreiben in der Zuschrift auf S. 10174 ff., wie bestimmte Kristalle nach Bestrahlung mit Licht hüpfen, um die Spannung freizusetzen, die sich in ihrem Inneren als Folge einer photochemischen Reaktion aufbaut.



### So erreichen Sie uns:

#### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

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

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

#### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://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](mailto:mschulz@wiley-vch.de)

[jspiess@wiley-vch.de](mailto: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](http://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.



## Editorial



„... Angesichts dieser Explosion in der 'Sensor'forschung muss man sich fragen, warum es so wenige Sensoren gibt, die eine kontinuierliche Überwachung zumindest der wichtigsten Messgrößen im Gesundheitswesen und in der Umwelt ermöglichen. Warum gibt es noch keine Sensoren zur kontinuierlichen Erfassung von  $Hg^{II}$  und anderen Schadstoffen im Grundwasser oder von Glucose im Blut von Diabetikern, zumindest über einen Monat? ...“  
Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Otto S. Wolfbeis.

O. S. Wolfbeis\* 10048–10049

Sonden, Sensoren, Marker:  
Warum der langsame Fortschritt?

## Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

10068–10071

## Autoren-Profile

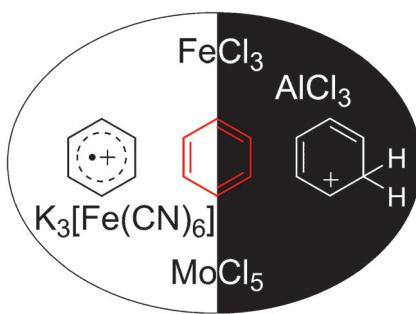


„Mein Motto ist: erst die einfachen Dinge erledigen.  
Mein Lieblingskomponist ist Johann Sebastian Bach ...“  
Dies und mehr von und über Bernhard Breit finden Sie auf Seite 10072.

Bernhard Breit 10072–10073



## Aufsätze



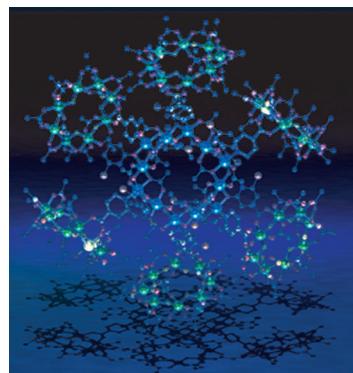
**Wo ist das Oxidationsmittel?** Während die Kupplung von Arenen in Gegenwart von Lewis-Säuren seit längerer Zeit bekannt ist, ist die Unterscheidung zwischen Reaktionen in Gegenwart einer nichtoxidierenden Lewis-Säure (Scholl-Reaktion) einerseits und in Gegenwart einer oxidierenden Lewis-Säure andererseits über die Jahre verloren gegangen. Dieser Aufsatz macht auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede dieser Reaktionen aufmerksam, die mit großer Wahrscheinlichkeit nach zwei unterschiedlichen Reaktionsmechanismen ablaufen.

### Dehydrierende Kupplungen

M. Grzybowski, K. Skonieczny,  
H. Butenschön,\*  
D. T. Gryko\* **10084 – 10115**

Oxidative aromatische Kupplung und Scholl-Reaktion im Vergleich

**Ringe als Bausteine:** Erstaunliche molekulare Nanoassoziate wurden gezielt aufgebaut, indem einzelne Polymetallkomponenten durch einfache Reaktionen verknüpft wurden. Unter den Produkten ist eine Spezies, in der sechs äußere achtkernige Ringe einen zwölfkernigen zentralen Ring umgeben.



## Zuschriften

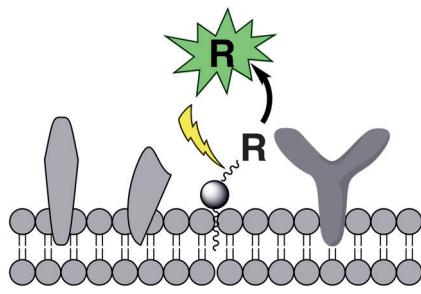
### Polymetall-Nanoassoziate

G. F. S. Whitehead, F. Moro, G. A. Timco,  
W. Wernsdorfer, S. J. Teat,  
R. E. P. Winpenny\* **10116 – 10119**

A Ring of Rings and Other  
Multicomponent Assemblies of Cages



### Frontispiz

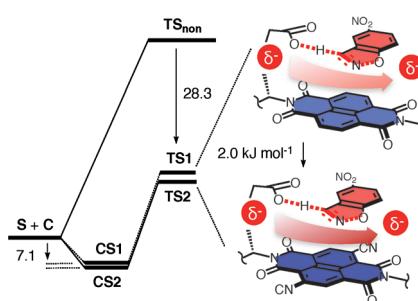


**Inaktiv an der Membran:** Lichtresponsive lipidierte Konstrukte, die biologische Wirkstoffe (R, siehe Schema) an den Membranen von Organellen und Zellen befestigen, wurden hergestellt. Die membrangebundenen Wirkstoffe können nicht durch ihre biologischen Zielstrukturen prozessiert werden, durch Photolyse lässt sich jedoch ihre Membranverankerung lösen, und sie werden biologisch aktiv.

### Fluoreszenzsonden

L. T. Nguyen, N. P. Oien, N. L. Allbritton,  
D. S. Lawrence\* **10120 – 10123**

Lipid Pools As Photolabile „Protecting Groups“: Design of Light-Activatable Bioagents



**Eindeutige Hinweise** belegen eine erhöhte Stabilisierung des anionischen Über-gangszustands mit zunehmender  $\pi$ -Acidität des Katalysators. Dies bedeutet, dass Anion- $\pi$ -Wechselwirkungen an Katalysen beteiligt sein können.

### Anion- $\pi$ -Wechselwirkungen

Y. Zhao, Y. Domoto, E. Orentas,  
C. Beuchat, D. Emery, J. Mareda, N. Sakai,  
S. Matile\* **10124 – 10127**

Catalysis with Anion- $\pi$  Interactions



### Innen-Rücktitelbild

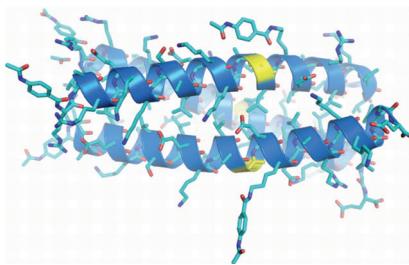


# Knackig auf den Punkt gebracht



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

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

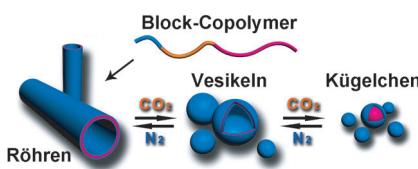


**Stabil und reaktiv zugleich:** Eine Kristallstruktur mit 1.35 Å Auflösung bescheinigt einem Coiled-coil-Thioesterprotein starke Ähnlichkeit mit Proteinen, die ausschließlich Peptidbindungen enthalten. In diesen Assoziaten bleiben die Thioesterbindungen reaktiv gegenüber Thiomolekülen im Gemisch, was einen effizienten Domänaeaustausch zwischen Protein als Antwort auf veränderte Faltungsbedingungen oder das Einbringen externer Template ermöglicht.

### Thiodepsipeptide

Z. Dadon, M. Samiappan, A. Shahar, R. Zarivach, G. Ashkenasy\* **10128–10131**

A High-Resolution Structure that Provides Insight into Coiled-Coil Thiodepsipeptide Dynamic Chemistry

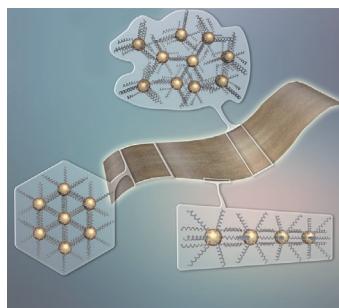


**Das Gas mit dem gewissen Etwas:** Durch Selbstorganisation eines gasresponsiven Triblockcopolymers aufgebaute Polymerröhren können schrittweise ihre Form ändern und über eine Stufe als submikroskopische Vesikel in sphärische Nanomicellen übergehen. Diese Sequenz wird durch die CO<sub>2</sub>-Konzentration beeinflusst.

### Formänderung

Q. Yan, Y. Zhao\* **10132–10135**

Polymeric Microtubules That Breathe: CO<sub>2</sub>-Driven Polymer Controlled-Self-Assembly and Shape Transformation



**In zwei mischbaren hochsiedenden Lösungsmitteln** mit leicht verschiedener Polarität organisieren sich Au-Nanocluster zu Nanoschichten mit der Dicke eines einzelnen Clusters. Der Polaritätsunterschied bewirkt eine Mikrophasentrennung und als Folge daraus die zweidimensionale Selbstorganisation.

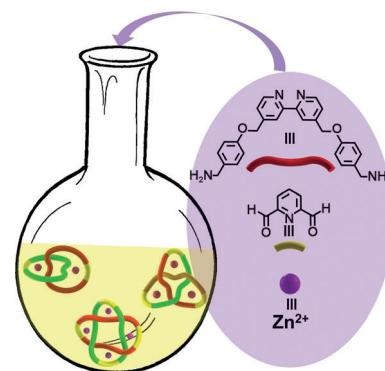
### Goldnanoschichten

Z. N. Wu, C. W. Dong, Y. C. Li, H. X. Hao, H. Zhang,\* Z. Y. Lu,\* B. Yang **10136–10139**

Self-Assembly of Au<sub>15</sub> into Single-Cluster-Thick Sheets at the Interface of Two Miscible High-Boiling Solvents



**Ein topologisches Triptychon:** Drei molekulare Knoten, ein [2]Catenan, ein Kleeballatknoten und ein Salomonsknoten, wurden durch die Selbstorganisation von zwei einfachen Liganden in Gegenwart von Zn<sup>II</sup> hergestellt (siehe Bild). Dem Ansatz liegen dynamische kovalente Chemie und Metalltemplating zugrunde.



### Molekulare Knoten

T. Prakasam, M. Lusi, M. Elhabiri, C. Platas-Iglesias, J.-C. Olsen, Z. Asfari, S. Cianfrani-Sanglier, F. Debaene, L. J. Charbonnière,\* A. Trabolsi\* **10140–10144**

Simultaneous Self-Assembly of a [2]Catenane, a Trefoil Knot, and a Solomon Link from a Simple Pair of Ligands

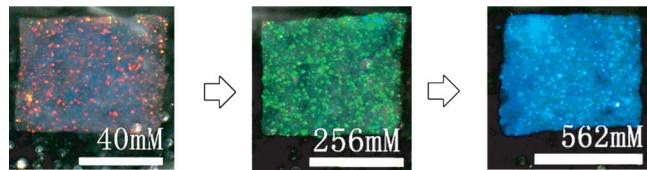


### Innentitelbild



## Photonische Hydrogele

M. Chen, L. Zhou, Y. Guan,  
Y. Zhang\* **10145–10149**



**Polymerized Microgel Colloidal Crystals: Photonic Hydrogels with Tunable Band Gaps and Fast Response Rates**

**Alle Farben im Angebot:** Die hoch geordnete Struktur eines PNIPAM-Mikrogel-Kolloidkristalls (MCC) wird durch Photopolymerisation von angebundenen Vinylgruppen an seiner Oberfläche stabilisiert. Es entstehen polymerisierte MCCs, die

schnell und reversibel auf externe Reize, z. B. Änderungen von Temperatur und Ionenstärke des Mediums, reagieren. Dabei können die Farbe (siehe Bilder) und die Bandlücke über das gesamte sichtbare Spektrum genau eingestellt werden.

## B,N-Heterocyclen

B. Neue, J. F. Araneda, W. E. Piers,\*  
M. Parvez **10150–10153**

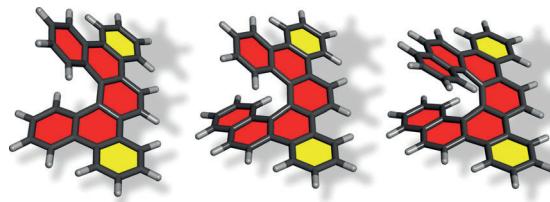
**BN-Dibenzo[*a*,*o*]picenes: Analogues of an Unknown Polycyclic Aromatic Hydrocarbon**

**Der Kohlenwasserstoff ist unzugänglich**, dafür ist Dibenzo[*a*,*o*]picen jetzt in BN-substituierter Form bekannt. Einige Beispiele für diese wasserstabilen nichtlinearen Heptacenenanaloga wurden in zwei Stufen ausgehend von bekannten Verbindungen synthetisiert. Dabei kam eine potenziell allgemeine Herstellungs methode für BN-Analoga schwer zugänglicher polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe zur Anwendung.



## Helicale Strukturen

A. Jančářík, J. Rybáček, K. Cocq,  
J. Vacek Chocholoušová, J. Vacek, R. Pohl,  
L. Bednárová, P. Fiedler, I. Císařová,  
I. G. Stará,\* I. Starý\* **10154–10159**



**Rapid Access to Dibenzohelicenes and their Functionalized Derivatives**

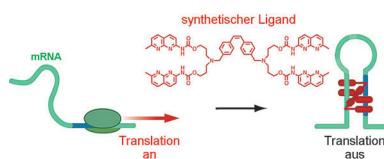
**... 5,6,7 ...:** Über Sonogashira- und Suzuki-Miyaura-Kupplungen, Desilylierung und [2+2+2]-Alkincycloisomerisierung sind Dibenzo[5]-, Dibenzo[6]- und Dibenzo[7]-helicene (siehe Bild) und ihre funktionalisierten Derivate leicht zugänglich. Dieser

nichtphotochemische Ansatz mit potenzieller Kontrolle der Helizität verschafft den Dibenzohelicenen im Hinblick auf praktische Anwendungen einen Vorteil gegenüber ihren Stammverbindungen.

## Synthetische RNA-Schalter

C. Dohno,\* I. Kohyama, M. Kimura,  
M. Hagiwara,  
K. Nakatani\* **10160–10163**

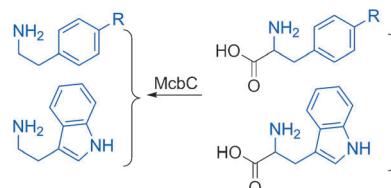
**A Synthetic Riboswitch that Operates using a Rationally Designed Ligand–RNA Pair**



**Ein künstlicher RNA-Schalter** wurde basierend auf einem Ligand-RNA-Paar ohne Einsatz molekularbiologischer Selektionsprozesse entworfen. Der Ligand stabilisiert stark und selektiv eine Doppelstrang-RNA mit r(XGG)/r(XGG)-Sequenz (X = U, A, G). Durch Einführung ligandbindender Sequenzen in die 5'-nichttranslatierte Region von mRNA wurde der künstliche RNA-Schalter erhalten, der auf Z-NCTS reagiert.



**Drei Gene**, *mcbABC*, die für die Biosynthese von Marinacarbolinen zuständig sind, wurden mithilfe von Genom-Mining, Gen-Inaktivierung, heterologer Expression, Befütterung und ortsgerichteter

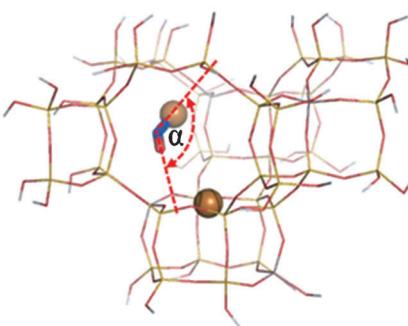


Mutagenese aufgeklärt. McbB ist ein neuartiges Enzym für den Aufbau des  $\beta$ -Carbolinkerns unter Beteiligung einer Pictet-Spengler-Cyclisierung; dabei wird E<sub>97</sub> für biochemische Aktivität benötigt.

## Alkaloidbiosynthese

Q. Chen, C. Ji, Y. Song, H. Huang, J. Ma, X. Tian, J. Ju\* **10164–10168**

Discovery of McbB, an Enzyme Catalyzing the  $\beta$ -Carboline Skeleton Construction in the Marinacaroline Biosynthetic Pathway



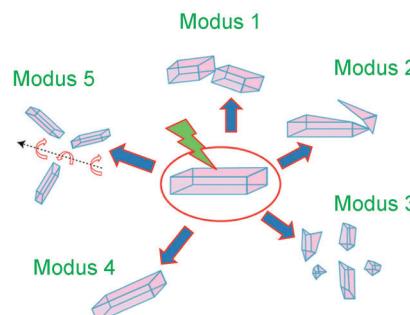
**Eine Kombination** aus FTIR- und NMR-spektroskopischen Studien zeigt das Vorhandensein einer Side-on-Nitrosylspezies im Zeolith Cu-SSZ-13. Dieses Intermediat ähnelt stark denjenigen in Nitritreduktasen. Seine Identifizierung führte zu einem postulierten Reaktionsmechanismus, der völlig in Einklang mit den Ergebnissen kinetischer und spektroskopischer Studien ist.

## Zeolithkatalyse

J. H. Kwak,\* J. H. Lee, S. D. Burton, A. S. Lipton, C. H. F. Peden, J. Szanyi\* **10169–10173**

A Common Intermediate for N<sub>2</sub> Formation in Enzymes and Zeolites: Side-On Cu-Nitrosyl Complexes

**Kristalle in Bewegung:** Bei Bestrahlung mit Licht springen und hüpfen Kristalle der Cobalt-Koordinationsverbindung [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)Cl(NO<sub>3</sub>) und legen dabei Distanzen zurück, die 10<sup>2</sup>- bis 10<sup>5</sup>-Mal größer als sie selbst sind, um die Spannung abzubauen, die sich in ihrem Inneren aufbaut. Die erste quantitative kinematische Analyse dieses Phänomens wird beschrieben. Der beobachtete Effekt könnte für Antriebe im makroskopischen Maßstab genutzt werden.



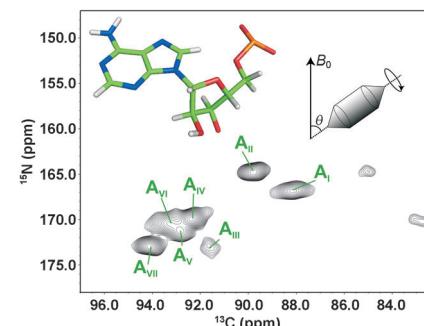
## Aktuatoren

P. Naumov,\* S. C. Sahoo, B. A. Zakharov, E. V. Boldyreva\* **10174–10179**

Dynamic Single Crystals: Kinematic Analysis of Photoinduced Crystal Jumping (The Photosalient Effect)

## Rücktitelbild

**Intranukleotid-Resonanzen** der von dem L7Ae-Protein komplexierten 26meren box C/D RNA wurden mithilfe von Festkörper-NMR-Spektroskopie zugeordnet (siehe Bild). Damit eröffnet sich die Möglichkeit, RNA-Moleküle in großen Protein-RNA-Komplexen durch Festkörper-NMR-Spektroskopie zu untersuchen.



## Protein-RNA-Komplexe

A. Marchanka, B. Simon, T. Carloni\* **10180–10185**

A Suite of Solid-State NMR Experiments for RNA Intranucleotide Resonance Assignment in a 21 kDa Protein–RNA Complex

## Titelbild

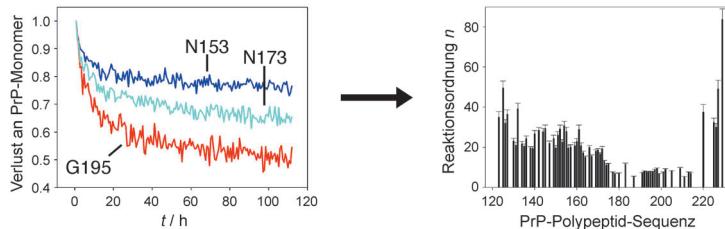


NMR-Spektroskopie

K. Schlepckow,  
H. Schwalbe\* **10186–10189**



Molecular Mechanism of Prion Protein Oligomerization at Atomic Resolution



**Oligomerisierung des Prionproteins:** Obwohl die Bildung von Oligomeren während der Pathogenese des Prionproteins (PrP) eine zentrale Rolle spielt, ist der Mechanismus ihrer Bildung auf

molekularer Ebene weitestgehend unbekannt. Mittels zeitaufgelöster 2D-NMR-Spektroskopie wird die Kinetik der Oligomerisierung mit beispielloser Ortsspezifität untersucht (siehe Bild).

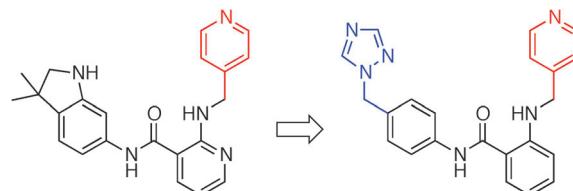


Wirkstoff-Forschung

T. Rodrigues, T. Kudoh, F. Roudnick, Y. F. Lim, Y.-C. Lin, C. P. Koch, M. Seno, M. Detmar, G. Schneider\* **10190–10193**



Steering Target Selectivity and Potency by Fragment-Based De Novo Drug Design



**Kinase-Inhibitoren:** Liganden-basiertes De-novo-Design wurde als geeignete Technik für die schnelle Erzeugung neuer Verbindungen mit einem gewünschten biochemischen Profil bestätigt. Die Studie führte zur Entdeckung des derzeitig

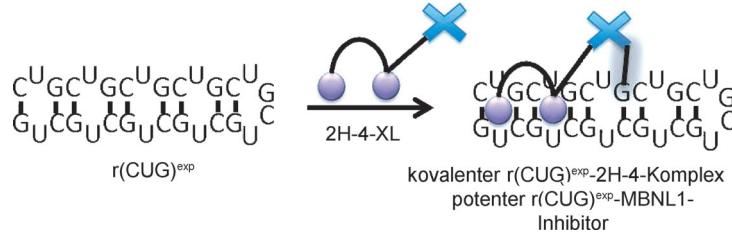
selektivsten Hemmers (rechts im Schema) der VEGFR-2-Kinase (VEGFR = vascular endothelial growth factor receptor) und bietet so einen ausgezeichneten Ausgangspunkt für die Wirkstoff-Entwicklung zur Anti-Angiogenese-Therapie.

Auf RNA zielende Wirkstoffe

L. Guan, M. D. Disney\* **10194–10197**



Covalent Small-Molecule–RNA Complex Formation Enables Cellular Profiling of Small-Molecule–RNA Interactions



**Anhänglich:** Eine Strategie zum Design niedermolekularer Substanzen, die auf zelluläre RNA wirken, steigert nicht nur die Aktivität der auf RNA zielenden Wirk-

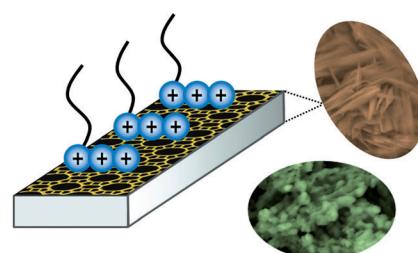
stoffe in Zellkulturen um das 2500-Fache, sondern ermöglicht auch das Erstellen eines zellweiten Profils ihrer Ziel-RNA.

Nanopartikel

C. Jo, J. Jung, H. S. Shin, J. Kim, R. Ryoo\* **10198–10201**

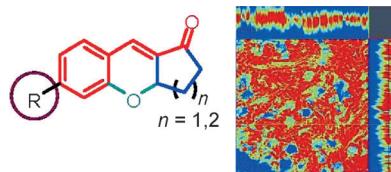


Capping with Multivalent Surfactants for Zeolite Nanocrystal Synthesis



**Multiammonium-Tenside** wirken auch dann als Oberflächenbeschichtung in der Synthese von Zeolith-Nanopartikeln, -Nanostäben und -Nanoschwämmen, wenn übliche einwertige Tenside versagen. Mithilfe dieser Tenside hergestellte Mordenit-Nanostäbe sind saure Katalysatoren der Cumolsynthese mit verlängerter Lebensdauer.

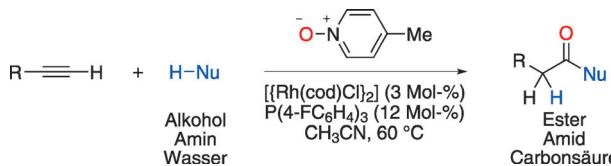
**Konformativ eingeschränkte Analoga des GFP-Chromophors**, bezeichnet als GCTPOCs, wurden synthetisiert und spektroskopisch untersucht. Sie verfügen über einen verstellbaren Zweiphotonen-Wirkungsquerschnitt, färben endogene Thiole in vitro und in vivo an und erwiesen sich als robuste Plattform für die Entwicklung eines Thiolsensors auf der Basis von Zweiphotonenfluoreszenz.



## Fluoreszenzsonden

L. Yuan, W. Lin,\* H. Chen, S. Zhu,  
L. He ————— 10202–10206

A Unique Family of Rigid Analogs of the GFP Chromophore with Tunable Two-Photon Action Cross-Sections for Biological Imaging



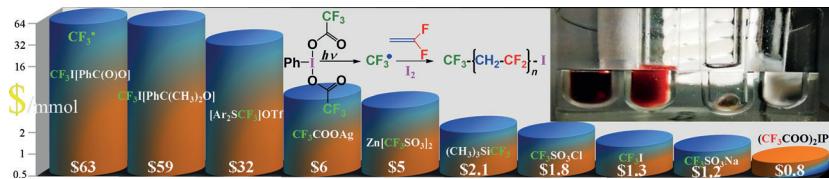
**Und Sauerstoff dazu:** In Gegenwart von  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ,  $\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$  und 4-Picolin-N-oxid reagieren terminale Alkyne mit O- und N-Nukleophilen (Alkoholen, Aminen und Wasser) zu Estern, Amiden und

Carbonsäuren. Die Reaktion verläuft über die Bildung eines Rhodiumvinylidenkomplexes, Oxidation zum Keten durch Sauerstofftransfer und nukleophile Addition.

## Synthesemethoden

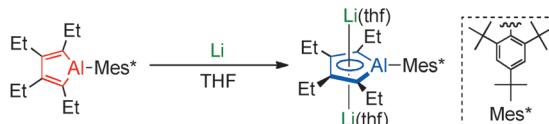
I. Kim, C. Lee\* ————— 10207–10210

Rhodium-Catalyzed Oxygenative Addition to Terminal Alkynes for the Synthesis of Esters, Amides, and Carboxylic Acids



$(\text{CX}_3\text{COO})_2\text{I}^{\text{III}}\text{Ph}$  ( $\text{X} = \text{F, H}$ ) und  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{I}^{\text{IV}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})$  wurden als  $\text{CX}_3^+$ /  $\text{CX}_3\text{I}$ -Quellen in metallfreien radikalischen (Trifluor) (Iod)Methylierungen von Alkenen unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht genutzt; illustriert wird dies durch

ihre Anwendung als Photoinitiatoren bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Vinylidenfluorid mit externen  $(\text{I}(\text{CF}_2)_6\text{I})$  und in situ erzeugten  $(\text{CF}_3\text{I})$  iodhaltigen Kettenübertragungsreagentien.



**Ein Alumol** wurde synthetisiert und durch Behandlung mit Lithium in das Lithiumsalz des Alumol-Dianions überführt. Strukturuntersuchungen ergaben annähernd gleich lange C-C-Bindungen im AlC<sub>4</sub>-Ring des Dianions, und Dichtefunk-

tionalrechnungen belegen, dass die 3p(Al)-π\*-Konjugation des LUMO des Alumols energetisch absenkt und dass die Koordination von zwei Lithiumkationen an das Dianion in einem planaren AlC<sub>4</sub>-Ring resultiert.

## Polymerisationen

A. D. Asandei,\* O. I. Adebolu,  
C. P. Simpson, J. S. Kim ————— 10211–10214

Visible-Light Hypervalent Iodide Carboxylate Photo(trifluoro)methylations and Controlled Radical Polymerization of Fluorinated Alkenes

## Organoaluminiumverbindungen

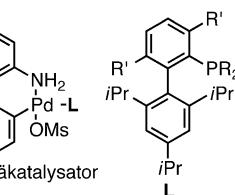
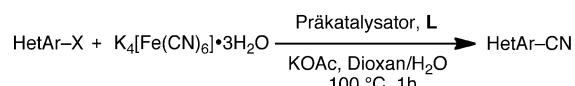
T. Agou, T. Wasano, P. Jin, S. Nagase,  
N. Tokitoh\* ————— 10215–10218

Syntheses and Structures of an „Alumole“ and Its Dianion

Kreuzkupplungen

T. D. Senecal, W. Shu,  
S. L. Buchwald\* **10219–10223**

 A General, Practical Palladium-Catalyzed Cyanation of (Hetero)Aryl Chlorides and Bromides



Mit der ungiftigen Cyanidquelle

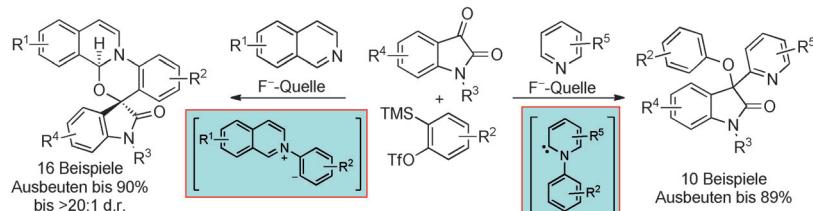
$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  gelingt die Cyanierung von (Hetero-)Arylhalogeniden. Durch Einsatz von Palladacylen werden Vergiftungsprozesse bei der Bildung des Kata-

lysators vermieden. Die Vorteile sind geringe Katalysatormengen, kurze Reaktionsdauer und ein weites Heterocyclen-Substratspektrum.

Synthesemethoden

A. Bhunia, T. Roy, P. Pachfule,  
P. R. Rajamohanan,  
A. T. Biju\* **10224–10227**

 Transition-Metal-Free Multicomponent Reactions Involving Arynes, N-Heterocycles, and Isatins

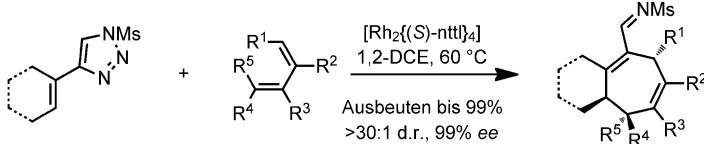


**Eine Frage des Nukleophils:** Eine Mehrkomponentenreaktion mit einem Isochinolin als auslösendem Nukleophil führt über eine 1,4-dipolare Zwischenstufe zu Spirooxazinoisochinolin-Derivaten. Mit

Pyridin-Nukleophilen werden Indolin-2-on-Derivate erhalten, und die Reaktion verläuft vermutlich über eine Pyridyliden-Zwischenstufe.

Asymmetrische Katalyse

B. T. Parr,  
H. M. L. Davies\* **10228–10231**



 Rhodium-Catalyzed Tandem

Cyclopropanation/Cope Rearrangement of 4-Alkenyl-1-sulfonyl-1,2,3-triazoles with Dienes

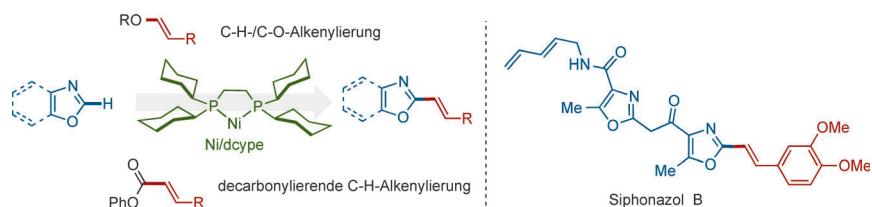
**Produkte wahlweise:** Ein praktischer Weg zu strukturell verschiedenen Rhodium-vinylcarbenen geht von beständigen 4-Alkenyl-1-sulfonyl-1,2,3-triazolen und Dienen aus. Das Verfahren ermöglicht die

stereoselektive Synthese vielfältiger polycyclischer Imine, die in einem Eintopfprozess glatt in Amine oder Aldehyde umgewandelt werden können. DCE = Dichlorethan.

C–H-Aktivierung

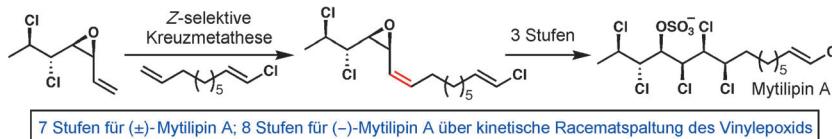
L. Meng, Y. Kamada, K. Muto,  
J. Yamaguchi,\* K. Itami\* **10232–10235**

 C–H Alkenylation of Azoles with Enols and Esters by Nickel Catalysis



**Spezialeinsatz für Nickel:** Zwei neue C–H Alkenylationsreaktionen von Azolen – eine C–H/C–O-Alkenylierung und eine decarbonylierende C–H-Alkenylierung –

werden einzig durch Ni/dcype katalysiert. Diese Reaktionen kamen in einer konvergenten formalen Synthese von Siphonazol B zum Einsatz.



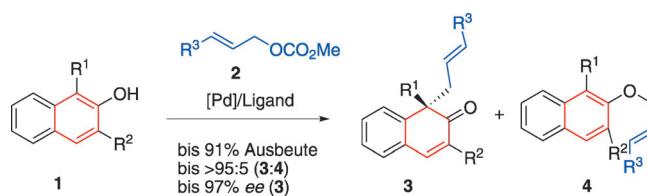
**Über sieben Stufen musst Du geh'n:** Das Chlorosulfolipid Mytilipin A wurde in sieben Stufen in racemischer Form und in acht Stufen in enantiomerenreicher Form synthetisiert. Schlüsselschritte dabei waren die hoch diastereoselektive Bromallylierung eines empfindlichen  $\alpha,\beta$ -

Dichloraldehyds, die kinetische Racematspaltung eines Vinylepoxids, eine konvergente und hoch Z-selective Alkenkreuzmetathese sowie die chemo- und diastereoselektive Dichlorierung eines komplexen Dien.

## Naturstoffsynthese

W.-j. Chung, J. S. Carlson, D. K. Bedke, C. D. Vanderwal\* — 10236–10239

A Synthesis of the Chlorosulfolipid Mytilipin A via a Longest Linear Sequence of Seven Steps



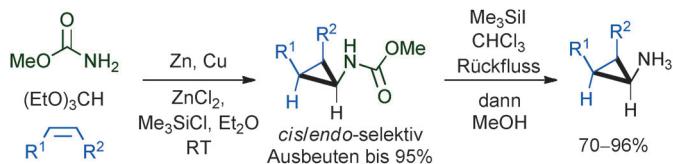
**Aufgabe erfüllt:** Die Titelreaktion liefert  $\beta$ -Naphthalenone mit quartärem Kohlenstoffzentrum in guten bis exzellenten

Ausbeuten (siehe Schema). Chemo- und Enantioselektivität sind ebenfalls hervorragend.

## Asymmetrische Katalyse

C.-X. Zhuo, S.-L. You\* — 10240–10243

Palladium-Catalyzed Intermolecular Asymmetric Allylic Dearomatization Reaction of Naphthol Derivatives



**Drei einfache Zutaten** – Methylcarbamat, Orthoameisensäuretriethylester und leicht zugängliche Alkene – reagieren in einer höchst praktischen Umsetzung zu geschützten Aminocyclopropanen. Die

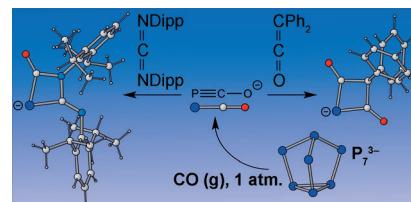
Reaktion verläuft unter bevorzugter *cis*-Addition an das Alken und liefert nach Spaltung des Methylcarbamats die H<sub>1</sub>-Salze der freien Aminocyclopropane (siehe Schema).

## Synthesemethoden

S. Ishikawa, T. D. Sheppard, J. M. D'Oyley, A. Kamimura, W. B. Motherwell\* — 10244–10247

A Rapid Route to Aminocyclopropanes via Carbamatoorganozinc Carbenoids

**Aus dem Käfig ins Quadrat:** Durch direkte Carbonylierung des Heptaphosphid-Tri-anions ( $P_7^{3-}$ ) in Lösung entsteht in mäßigen Ausbeuten das Phosphaethinolat-Anion, welches mit Diphenylketen oder Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid in [2+2]-Cycloadditionen unter Bildung der viergliedrigen heterocyclischen Anionen  $P[C(O)]_2C(C_6H_5)_2^-$  bzw.  $PC(O)^- (CNDipp)NDipp^-$  reagiert.



## Organophosphorverbindungen

A. R. Jupp, J. M. Goicoechea\* — 10248–10251

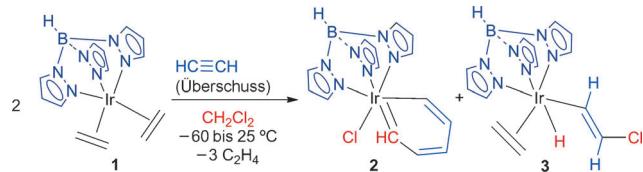
The 2-Phosphaethynolate Anion: A Convenient Synthesis and [2+2] Cycloaddition Chemistry

Metallabenzole

Á. Vivancos, M. Paneque,\* M. L. Poveda,\*  
E. Álvarez ————— 10252–10255



Building a Parent Iridabenzene Structure from Acetylene and Dichloromethane on an Iridium Center



**Es geht auch ohne (Substituenten):**  $[\text{TpI}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  ( $\text{Tp}=\text{Hydrotris(pyrazolyl)borat}$ ) reagiert mit Acetylen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu einem 1:1-Gemisch des „Stamm“-Metallabenzols **2** (ausschließlich CH-Einheiten im Ring) und der  $\beta$ -Chlorvinyl-Spezies **3**.

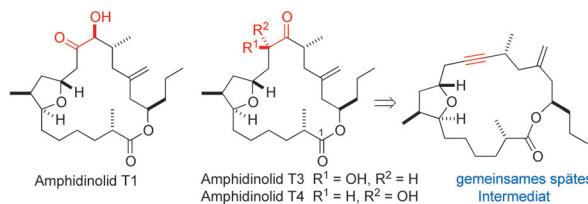
Produkt **2** entsteht durch die Kupplung eines Iridacyclopentadiens (erzeugt aus zwei Acetylenmolekülen am Ir-Zentrum) mit „ $:\text{C}(\text{H})\text{Cl}$ “ (gebildet aus Dichlormethan) und anschließende  $\alpha$ -Cl-Eliminierung.

Naturstoffe

J. S. Clark,\* F. Romiti ————— 10256–10259



Total Syntheses of Amphidinolides T1, T3, and T4



**Kurz und bündig:** Die Totalsynthesen der Amphidinolide T1, T3 und T4 wurden über ein Alkinylmakrolacton als gemeinsames spätes Intermediat erreicht. Die benötigte  $\alpha$ -Hydroxyketon-Funktion wurde durch

sequentielle Alkinhydrosilylierung, Epoxidierung und Fleming-Tamao-Oxidation aufgebaut. Eine Oxonium-Ylid-Umlagerung ergab den trisubstituierten Tetrahydofuran-Teil in diesen Naturstoffen.

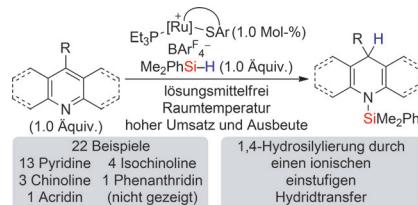


Partielle Reduktion

C. D. F. Königs, H. F. T. Klare,  
M. Oestreich\* ————— 10260–10263



Katalytische 1,4-selective Hydrosilylierung von Pyridinverbindungen und benzanellierten Verwandten



**Radikal anders!** Die Hydrosilylierung von Pyridin- und Chinolinverbindungen ist ausnahmslos 1,4-selectiv und verläuft wohl eher über einen einstufigen ionischen als den etablierten zweistufigen radikalischen Hydridtransfer von einem  $\text{Ru}^{II}$ -Hydridkomplex auf die Pyridinium- und Chinoliniumzwischenstufen (siehe Schema;  $\text{Ar}^{\text{F}}=3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ). Selbst 4-substituierte Substrate reagieren hoch regioselektiv. Isochinolinverbindungen ergeben die 1,2-reduzierten Heterocyclen.

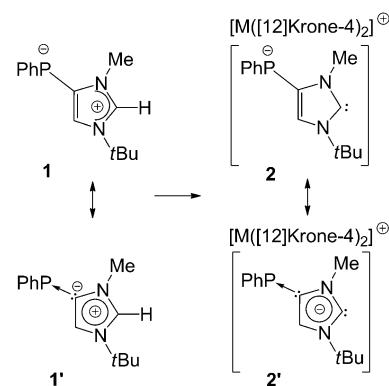
Anomale N-heterocyclische Carbene

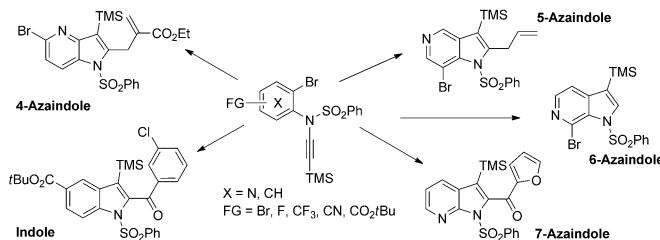
P. K. Majhi, G. Schnakenburg, Z. Kelemen,  
L. Nyulaszi,\* D. P. Gates,  
R. Streubel\* ————— 10264–10267



Synthese eines Imidazolium-Phosphanid-Zwitterions und seine Umwandlung in anionische Imidazol-2-yliden-Derivate

**Ansichtssache:** Synthese und Berechnungen des neuartigen Zwitterions **1** und seine Umwandlung in anionische NHC-Derivate **2** werden beschrieben. Die diskutierten Verbindungstypen **1** und **2** können alternativ auch als Phosphaniden-Addukt eines aNHC (**1'**) bzw. als Phosphaniden-Addukt eines anionischen N-heterocyclischen Dicarbens (**2'**) beschrieben werden. NHC = N-heterocyclisches Carben.





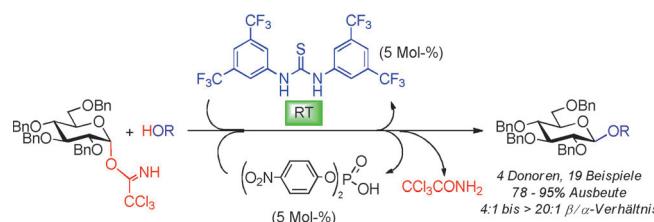
**Große Ringvielfalt:** Eine milde und allgemeine intramolekulare Kupfer-vermittelte Carbomagnesierung zur Synthese von funktionalisierten Indolen sowie 4-, 5-, 6- und 7-Azaindolen geht von leicht zu-

gänglichen Inamiden aus. Anschließende Reaktionen mit Elektrophilen wie Säurechloriden oder Allylbromiden ergeben hoch funktionalisierte N-Heterocyclen in guten Ausbeuten.

## Azaindolsynthese

A. Frischmuth,  
P. Knochel\* 10268–10272

Synthese von funktionalisierten Indolen und Azaindolen durch intramolekulare Kupfer-vermittelte Carbomagnesierung von Inamiden



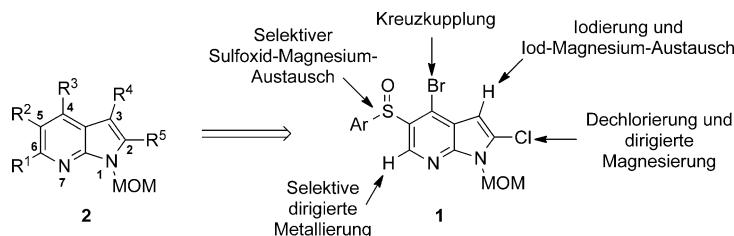
**Organokatalyse in der Glycosidierung:** Thioharnstoff vermittelt die kooperative Katalyse durch Wasserstoffbrücken. So unterstützt *N,N'*-Diarylthioharnstoff als Kokatalysator die säurekatalysierte *S*<sub>N</sub>2-Glycosidierung selbst bei Raumtempera-

tur (siehe Schema; Bn = Benzyl). Aus *O*-( $\alpha$ -Glycosyl)trichloracetimidaten als Glycosyldonoren und unterschiedlichen Akzeptoren werden vorwiegend oder ausschließlich  $\beta$ -Glycoside erhalten.

## Glycosidierung

Y. Geng, A. Kumar, H. M. Faidallah,  
H. A. Albar, I. A. Mhkalid,  
R. R. Schmidt\* 10273–10277

Kooperative Katalyse bei der Glycosidierung mit *O*-Glycosyltrichloracetimidaten als Glycosyldonoren



**Legt Wert auf Vollständigkeit:** 7-Azaindole sind wichtige Zielverbindungen in der pharmazeutischen Industrie. Ausgehend von dem Schlüsselintermediat **1** gelingt es unter Anwendung von dirigierten Metal-

lierungen sowie Halogen-Magnesium- und Sulfoxid-Magnesium-Austausch, alle fünf Kohlenstoffpositionen des 7-Azaindol-Systems in den Produkten **2** gezielt zu funktionalisieren.

## Synthesemethoden

N. M. Barl, E. Sansiaume-Dagousset,  
K. Karaghiosoff,  
P. Knochel\* 10278–10281

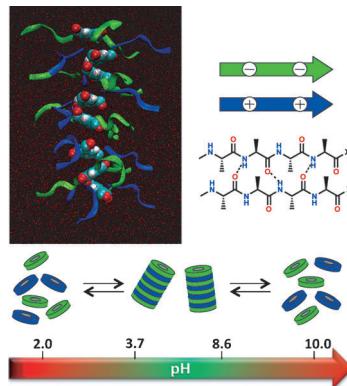
Vollfunktionalisierung des 7-Azaindol-Gerüsts durch selektive Metallierung und Sulfoxid-Magnesium-Austausch

Selbstassemblierung

H. Frisch, J. P. Unsleber, D. Lüdeker,  
M. Peterlechner, G. Brunklaus, M. Waller,  
P. Besenius\* **10282–10287**



pH-Schaltbare amphotere supramolekulare Copolymerne



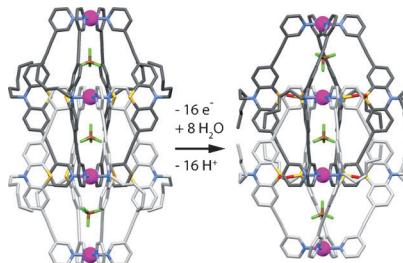
**β-Faltblatt-kodierte anionische und kationische dendritische Peptidamphiphile** aggregieren in einem Comonomerverhältnis von 1:1 zu supramolekularen Copolymeren. Diese amphoteren Materialien sind so konzipiert, dass sich ihre Copolymerisation über den pH-Wert ein- und ausschalten lässt. Der supramolekulare Selbstassemblierungsprozess findet bei physiologisch relevantem pH statt und lässt sich durch Erhöhung oder Verringerung des pH-Wertes ausschalten.

Koordinationskäfige

M. Frank, J. Hey, I. Balcioğlu, Y.-S. Chen,  
D. Stalke, T. Suenobu, S. Fukuzumi,  
H. Frauendorf,  
G. H. Clever\* **10288–10293**



Selbstassemblierung und schrittweise Oxidation von Phenothiazin-basierten, interpenetrierten Koordinationskäfigen



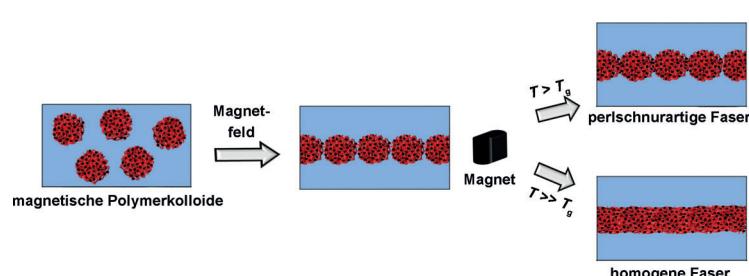
**Ein Hauch von Frischluft** ist nötig für die achtfache S-Monoxygenierung von interpenetrierten Doppelkäfigen basierend auf acht Phenothiazinliganden und vier quadratisch-planar koordinierten Pd<sup>II</sup>-Kationen. Abgesehen von diesen beiden Käfigen, die über ihre Kristallstruktur charakterisiert werden konnten, konnte ein achtfach S-dioxygenierter Doppelkäfig unter Verwendung harscherer Oxidationsbedingungen erhalten werden.

Hybridmaterialien

M. B. Bannwarth,\* S. W. Kazer, S. Ulrich,  
G. Glasser, D. Crespy,  
K. Landfester\* **10294–10298**

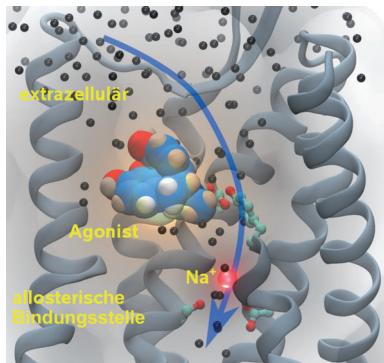


Definierte Nanofasern mit einstellbarer Morphologie aus sphärischen Kolloidbausteinen



**Von Partikeln zu Fasern:** Bei einer neuen Methode zur Herstellung von Nanofasern mit variabler Morphologie und Periodizität durch suprapartikuläre Anordnung von magnetischen Nanopartikeln schmilzt ein linearer Sinterprozess die angeordneten

Kolloide zusammen (siehe Schema). Die Struktur der erhaltenen Fasern kann über die Prozessparameter sowie über die Morphologie der eingesetzten sphärischen Kolloid-Bausteine kontrolliert werden.

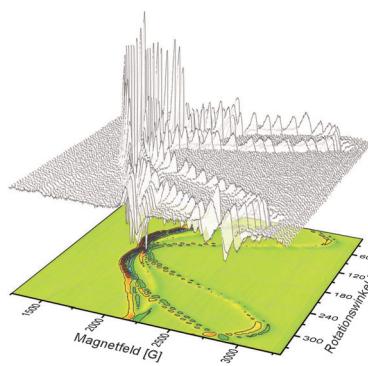


**Doppelter Effekt von Natriumionen:** Die Aktivierung der G-Protein-gekoppelten Rezeptoren hängt von der Anwesenheit von Wassermolekülen innerhalb des Rezeptors und von allosterischen Wechselwirkungen ab. Mithilfe von  $\mu$ s-Moleküldynamik-Simulationen war es möglich, zu erklären, wie Natriumionen an die allosterische Bindungsstelle des  $\mu$ -Opioidrezeptors binden und scheinbar gegensätzliche Effekte hervorrufen, wie die Vermin-derung der Ligandenbindungsaffinität und die Erhöhung der Rezeptoraktivie-rung.

## Strukturbioologie

S. Yuan,\* H. Vogel,  
S. Filipek\* **10299 – 10302**

Rolle des Wassers und der Natriumionen bei der Aktivierung des  $\mu$ -Opioidrezeptors

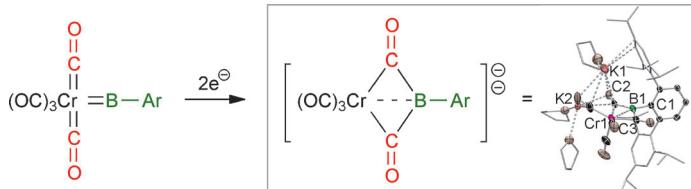


**Das katalytische Zentrum** der Nitrogenase, der [Mo:7Fe:9S:C]:Homocitrat-FeMo-Cofaktor, ist ein  $S=3/2$ -System mit einem rhombischen magnetischen **g**-Tensor. Einkristall-EPR-Spektroskopie wurde in Kombination mit Röntgenbeugung einge-setzt, um die relative Orientierung von **g**-Tensor und Clusterstruktur zu bestimmen. Die Proteinumgebung beeinflusst die elektronische Struktur des FeMo-Cofak-tors und gibt bevorzugte Orientierungen von möglicher funktioneller Relevanz vor.

## $N_2$ -Fixierung

T. Spatzal, O. Einsle,\*  
S. L. A. Andrade\* **10303 – 10306**

Analyse der magnetischen Eigenschaften des FeMo-Cofaktors der Nitrogenase mittels Einkristall-EPR-Spektroskopie



**Reduktion eines neuen, sperrigen Aryl-borylenkomplexes** führte zur partiellen Spaltung der Metall-Bor-Bindung und Kupplung des Borylens mit zwei CO-Li-ganden. Die Borylenvorstufe und das dianionische Produkt wurden strukturell

und spektroskopisch analysiert. Die Re-duk-tion eines Aminoborylenkomplexes verläuft dagegen analog zur Hieberschen Basenreaktion unter völligem Verlust des Borylenliganden. Dieses Verhalten wurde mit DFT-Rechnungen untersucht.

## Borylenreduktion

H. Braunschweig,\* R. D. Dewhurst,  
C. Hörl, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas,  
Q. Ye **10307 – 10310**

Reduktive Borylen-CO-Kupplung an einem sterisch anspruchsvollen Aryl-borylenkomplex



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://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](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Die als Very Important Paper (VIP) gekennzeichneten Beiträge müssen von zwei Gutachtern unisono als „sehr wichtig“ eingestuft worden sein.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.