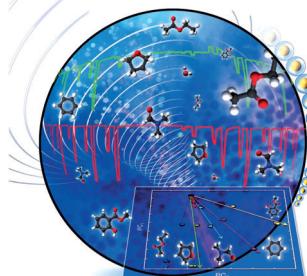
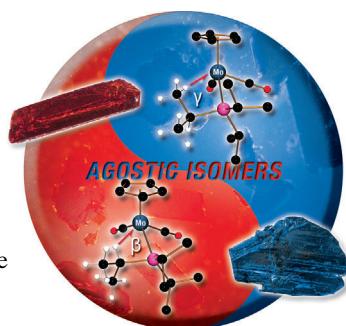


... , die auf Änderungen der Feuchtigkeit reagieren, beschreiben M. J. Serpe et al. in der Zuschrift auf S. 10520 ff. Günstige Wechselwirkungen zwischen geladenen Mikrogele und Polyelektronen und Mikrogele und einem flexiblen Substrat führen dazu, dass sich das Substrat abhängig von der Feuchtigkeit in der Umgebung biegt. Der erhaltene Aktuator oder Muskel kann ein Mehrfaches seines Eigengewichtes heben.

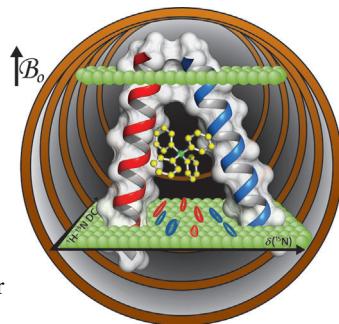
Agostische Wechselwirkungen

E. F. van der Eide, P. Yang und R. M. Bullock stellen in ihrer Zuschrift auf S. 10380 ff. einen Molybdänkomplex vor, der in Form von zwei agostischen Isomeren isoliert und charakterisiert werden kann. Die Isomere haben deutlich verschiedene Farben.



Analytische Methoden

In ihrer Zuschrift auf S. 10550 ff. zeigen R. A. Potyrailo et al., dass mit einem dreidimensionalen Film aus plasmonischen Nanopartikeln Dämpfe und Dampfmischungen selektiv detektiert werden können.



Festkörper-NMR-Spektroskopie

N. J. Traaseth et al. nutzen in der Zuschrift auf S. 10511 ff. eine NMR-spektroskopische Methode, um Änderungen bei der Bindung von Liganden an das Membrantransportprotein EmrE nachzuweisen. EmrE bildet in der Membran Dimeren mit unterschiedlichen Neigungswinkeln der Monomere.

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*

10334 – 10337

Autoren-Profile



„Chemie macht Spaß, weil sie ein Angriff auf die Sinne ist!
Mein Lieblingszitat ist ‚To strive, to seek, to find, and not to
yield‘ aus Tennysons Gedicht ‚Ulysses‘. ...“
Dies und mehr von und über Gautam R. Desiraju
finden Sie auf Seite 10338.

Gautam R. Desiraju ————— 10338

Nachrichten



I. P. Beletskaya



E. Hey-Hawkins



E. Reichmanis



C. Rovira

IUPAC 2013 Distinguished
Women in Chemistry or
Chemical Engineering ————— 10340

Neue Mitglieder der königlichen
schwedischen Akademie der
Wissenschaften ————— 10341



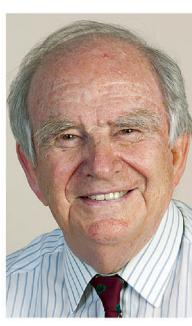
M. Vallet-Regí



Y. Xie



O. Ramström



J. M. Thomas

Bücher

Carbohydrates – Tools for Stereoselective Synthesis

Mike Martin Kwabena Boysen

rezensiert von G. A. O'Doherty — 10342

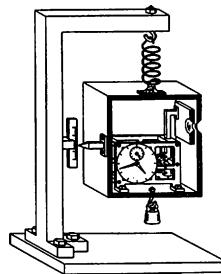
Aufsätze

Quantenelektrodynamik

S. Haroche* — 10344–10366

Über die Kontrolle von Photonen im Kasten und die Erforschung des Übergangs von der Quanten- zur klassischen Welt (Nobel-Aufsatz)

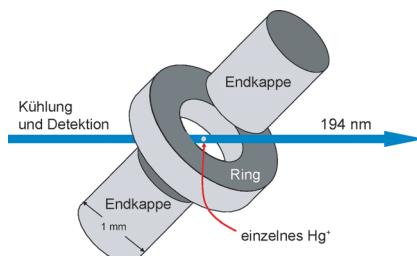
Erschließung der Quantenwelt: In einem supraleitenden Resonator gefangene Photonen stellen ein ideales System dar, um die Gedankenexperimente der Gründeräder der Quantenmechanik zu verwirklichen. Physik-Nobelpreisträger S. Haroche beschreibt aus erster Hand die Experimente, die mit diesem „Photonenkasten“ an der Ecole Normale Supérieure durchgeführt wurden.



Quantenmechanik

D. J. Wineland* — 10367–10378

Überlagerungen, Verschränkungen und Schrödingers Katze (Nobel-Aufsatz)



Seit der Entwicklung der Quantenmechanik ist die experimentelle Kontrolle von Quantensystemen Thema eingehender Studien. Heute ist es möglich, sogar mit einzelnen Quantensystemen zu experimentieren und dabei auf deterministische Weise Überlagerungen und Verschränkungen zu erzeugen. D. J. Wineland gibt in seinem Nobel-Aufsatz einen Überblick über diese Forschungen, die zum Physik-Nobelpreis 2012 führten.

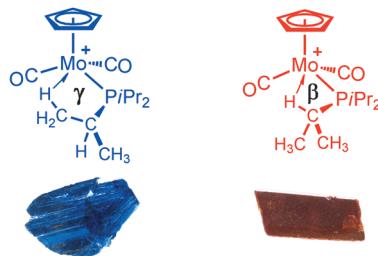
Zuschriften

Agostische Isomere

E. F. van der Eide, P. Yang,*
R. M. Bullock* — 10380–10384



Isolation of Two Agostic Isomers of an Organometallic Cation: Different Structures and Colors



Vom selben Schlag: Zwei agostische Isomere von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PiPr}_3)]^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ wurden isoliert und durch Röntgenkristallographie im Festkörper sowie durch Spektroskopietechniken und Dichtefunktionalrechnungen charakterisiert. Deutlich verschiedene LUMO-Energien sind der Grund für den Farbunterschied der blauen und orangefarbenen Isomeren.

Frontispiz

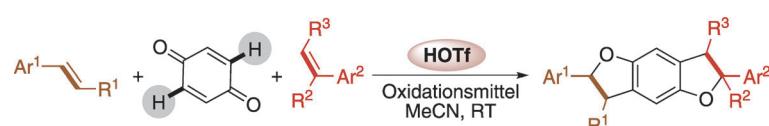


Protonenkatalyse

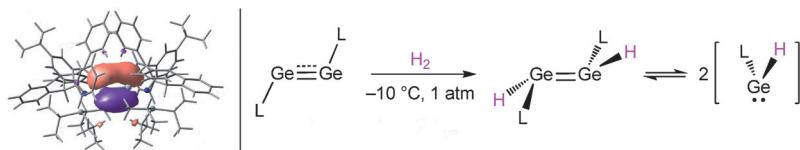
L. Meng, G. Zhang, C. Liu, K. Wu,
A. Lei* — 10385–10388



Trifluoromethanesulfonic Acid Catalyzed Synergetic Oxidative/[3+2] Cyclization of Quinones with Olefins



Das Proton war es! Tetrahydrobenzodifurane wurden durch direkte oxidative C–H-Funktionalisierung von Benzochinonen mit Olefinen in Gegenwart von Trifluoromethansulfonsäure (HOTf) als Katalysator synthetisiert. Die Reaktion ist mit vielen Substituenten kompatibel und folgt offenbar einem synergistischen oxidativen [3+2]-Cyclisierungsmechanismus.



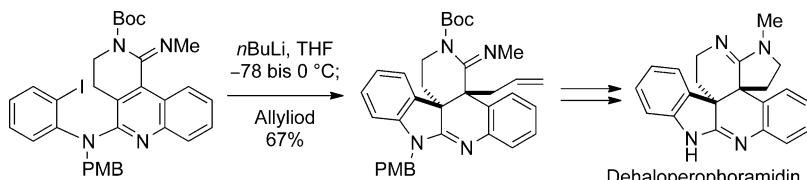
Über kurz oder lang: Das erste Amido-digermin [LGeGeL] mit kurzer Ge-Ge-Mehrfachbindung aktiviert H_2 unterhalb von 0°C unter Bildung des Hydrido-digermens [$\text{L}(\text{H})\text{Ge}=\text{Ge}(\text{H})\text{L}$], das eine sehr lange Ge=Ge-Bindung aufweist.

Spektroskopische und theoretische Daten sprechen für eine Dissoziation des Dimers in Lösung, wodurch zweifach koordinierte Hydridogermylene [$:\text{Ge}(\text{H})(\text{L})$] entstehen. $\text{L} = \text{N}(\text{Ar})(\text{SiPr}_3)$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}[\text{C}(\text{H})\text{Ph}_2]_2\text{-}4\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_2$.

Germaniumkomplexe

T. J. Hadlington, M. Hermann, J. Li,
G. Frenking,* C. Jones* — **10389–10393**

Activation of H_2 by a Multiply Bonded Amido-Digermyne: Evidence for the Formation of a Hydrido-Germylene



Dehaloperophoramidin, ein Analogon des marinen hexacyclischen Alkaloids Perophoramidin, wurde synthetisiert. Eine intramolekulare nucleophile dearomatisierende Arylierung eines Aminochinolins, die aus einem Lithium-Iod-Austausch und

einer direkten Allylierung des erhaltenen Azaenolats besteht, führte zu einem pentacyclischen Bisamidin mit zwei benachbarten quartären Zentren in guter Ausbeute und mit ausgezeichneter Diastereoselektivität.

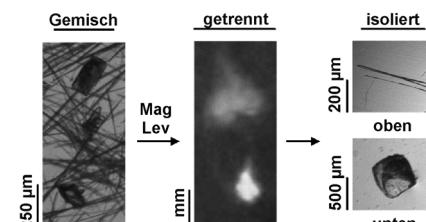
Naturstoffsynthese

T. Ishida, H. Ikota, K. Kurahashi,
C. Tsukano, Y. Takemoto* **10394–10397**

Dearomatizing Conjugate Addition to Quinolinyl Amidines for the Synthesis of Dehaloperophoramidine through Tandem Arylation and Allylation



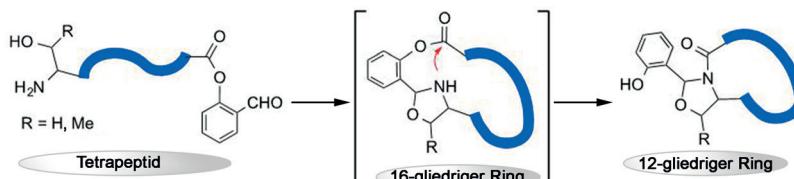
Magnetische Levitation (MagLev) ist eine einfache Trennmethode für Kristallpolymorphe mit Dichteunterschieden ($\Delta\rho$) von nur 0.001 g cm^{-3} . Für vier organische Verbindungen wurden dichtegebasierte Trennungen verschiedener kristalliner Formen gezeigt: 5-Methyl-2-[*(2*-nitrophenyl)amino]-3-thiophencarbonitril, Sulfa-thiazol, Carbamazepin und *trans*-Zimtsäure.



Kristallpolymorphe

M. B. J. Atkinson, D. K. Bwambok, J. Chen,
P. D. Chopade, M. M. Thuo, C. R. Mace,
K. A. Mirica, A. A. Kumar, A. S. Myerson,*
G. M. Whitesides* — **10398–10401**

Using Magnetic Levitation to Separate Mixtures of Crystal Polymorphs



Wo vorne und hinten ist: Eine Strategie mit Kopf-Schwanz-Ringschluss mit Iminbildung und anschließender Ringverengung ermöglicht die Synthese schwer zugänglicher cyclischer Tetrapeptide. Gegenüber der direkten Lactamisierung

sind die Aktivierungsenergien für die Bildung des cyclischen Imins und die Ringverengung um 7.3 bzw. $7.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ gesenkt, sodass Tetrapeptid-Cyclisierungen gelingen.

Peptidcyclisierung

C. T. T. Wong, H. Y. Lam, T. Song,
G. Chen,* X. Li* — **10402–10405**

Synthesis of Constrained Head-to-Tail Cyclic Tetrapeptides by an Imine-Induced Ring-Closing/Contraction Strategy



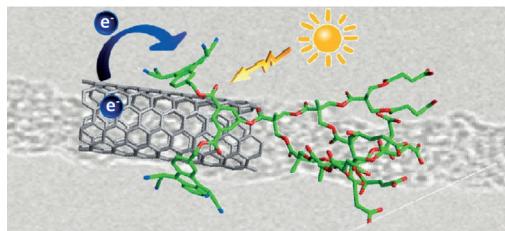
Angewandte – viel für's Gehirn bei nur wenig Kalorien



www.angewandte.de

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

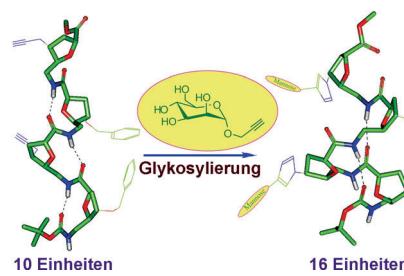
GDCh



Getunte Kohlenstoffröhren: Eine elektro-nenakzeptierende Nanopinzette aus 11,11,12,12-Tetracyano-9,10-anthrachinodimethan (TCAQ), die mit Carbonsäure enthaltenden dendritischen Einheiten funktionalisiert ist, bildet mit einwändigen

Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs) außergewöhnlich stabile wässrige *n/p*-Dispersio-nen. Nach Lichtanregung gehen die Nanohybride einen weniger bekannten Elektronentransfer von der SWCNT zur TCAQ-Nanopinzette ein.

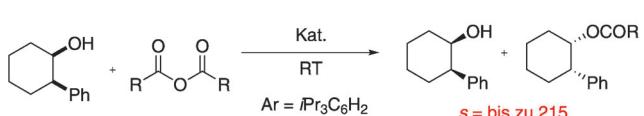
Falten oder nicht falten? Die Zucker-Reste haben einen entscheidenden Einfluss darauf, welche Konformationen zwei neuartige, von Zuckaraminosäuren abgeleitete Foldamere in Wasser einnehmen. Die unterschiedlichen Konformationen spiegeln sich in den gegensätzlichen Wechselwirkungen dieser Glykofoldamere mit biologischen Zielstrukturen wider. C grün, O rot, N blau, H grau; grüngelbe Ovale = Mannose.



Kohlenstoffnanoröhren

C. Romero-Nieto, R. García,
M. A. Herranz, L. Rodríguez-Pérez,
M. Sánchez-Navarro, J. Rojo, N. Martín,*
D. M. Guldi* — **10406–10410**

Stable Electron Donor–Acceptor
Nanohybrids by Interfacing *n*-Type TCAQ
with *p*-Type Single-Walled Carbon
Nanotubes



Säure statt Base: Die kinetische Racematspaltung von sekundären Alkoholen durch Acylierung wurde nicht wie üblich unter basischen Bedingungen, sondern mithilfe eines chiralen Brønsted-Säure-

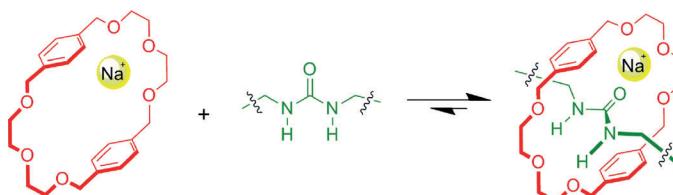
Katalysators erzielt. Eine Bandbreite von funktionellen Gruppen wie Aldehyde, Carbonsäuren und Enoate wird toleriert. Der Selektivitätsfaktor (*s*) beträgt bis zu 215 bei Umgebungstemperatur.



Kinetische Racematspaltung

S. Harada, S. Kuwano, Y. Yamaoka,
K. Yamada,* K. Takasu* — **10417–10420**

Kinetic Resolution of Secondary Alcohols
Catalyzed by Chiral Phosphoric Acids



Geschickt eingefädelt: Der Makrocyclus Bis-*p*-xylyl[26]Krone-6 kann sich mit einzelnen nichtkonjugierten Harnstoff- oder Amideinheiten zu Pseudorotaxan-artigen Strukturen verbinden, vorausgesetzt es sind Na⁺-Ionen als Templat vorhanden

(siehe Beispiel). Auf diese Weise wurden Rotaxane mit Glycinresten oder der Wiederholungseinheit von Nylon-6,6 als Schlüsselmotive der linearen Komponente synthetisiert.

Templatsynthesen

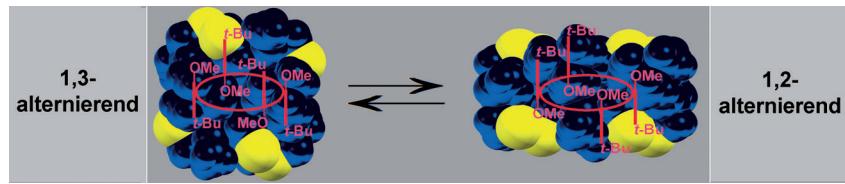
Y.-H. Lin, C.-C. Lai, Y.-H. Liu, S.-M. Peng,
S.-H. Chiu* — **10421–10426**

Sodium Ions Template the Formation of
Rotaxanes from BPX26C6 and
Nonconjugated Amide and Urea
Functionalities

Gastresponsive Materialien

J. Thomas, G. Reekmans, P. Adriaensens,
L. Van Meervelt, M. Smet, W. Maes,
W. Dehaen,*
L. Dobrzańska* **10427–10430**

Actuated Conformational Switching in a Single Crystal of a Homodithiacalix[4]arene

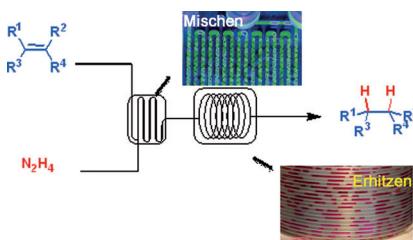


Flexibel im Festkörper: Calixarenmoleküle haben nicht nur in Lösung eine flexible Konformation, sondern auch in Einkristallen – als Antwort auf geeignete externe Auslöser.

Strömungschemie

B. Pieber, S. T. Martinez, D. Cantillo,
C. O. Kappe* **10431–10434**

In Situ Generation of Diimide from Hydrazine and Oxygen: Continuous-Flow Transfer Hydrogenation of Olefins

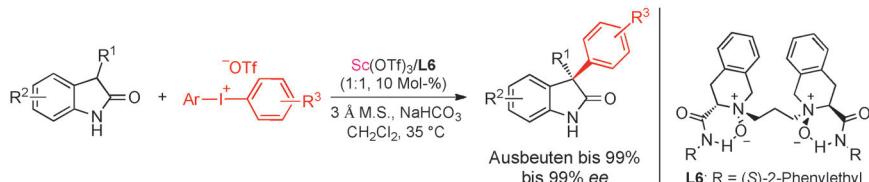


Katalysator? Wozu! Ein hoch effizienter katalysatorfreier Prozess zur In-situ-Erzeugung von Diimid aus Hydrazin-Monohydrat und molekularem Sauerstoff für die selektive Reduktion von Alkenen wurde entwickelt. Ein System mit segmentiertem Gas-Flüssigkeits-Strom garantiert sichere Arbeitsbedingungen und beschleunigt die atomökonomische Reaktion so stark, dass eine kurze Prozessdauer ausreicht.

Asymmetrische Katalyse

J. Guo, S. X. Dong, Y. L. Zhang,
Y. L. Kuang, X. H. Liu, L. L. Lin,
X. M. Feng* **10435–10439**

Chiral Scandium(III)-Catalyzed Enantioselective α -Arylation of N-Unprotected 3-Substituted Oxindoles with Diaryliodonium Salts



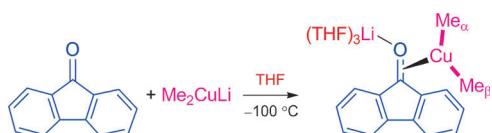
Eine chirale Lewis-Säure vermittelt die elektrophile Addition und Arylumlagerung in der Titelreaktion. Die Produkte der

einfachen C3-Arylierung, die ein quartäres Kohlenstoffstereozentrum enthalten, werden hoch enantioselektiv gebildet.

Kupferkomplexe

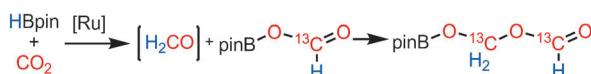
S. H. Bertz,* R. A. Hardin, T. J. Heavey,
C. A. Ogle* **10440–10442**

The X-ray Crystal Structure of a Cuprate-Carbonyl π -Complex



π! – aber wie? Die erste Röntgenkristallstruktur eines Cuprat-Carbonyl- π -Komplexes – und überhaupt eines π -Komplexes aus einem Organocuprat und einer

Doppelbindung jedweder Art – wurde für ein Intermediat der Reaktion von Me_2CuLi mit Fluoren erhalten (siehe Schema).



Außer Zweifel: Die Entstehung von Formaldehyd im Zuge einer rutheniumkatalysierten CO_2 -Reduktion und dessen Beteiligung an der Bildung des C_2 -End-

produkts wurden klar bewiesen. Schlussendlich kann Formaldehyd durch Methanol abgefangen werden. HBPin = Pinakolboran.

Reaktive Zwischenstufen

S. Bontemps,*

S. Sabo-Etienne* ————— 10443 – 10445

Trapping Formaldehyde in the Homogeneous Catalytic Reduction of Carbon Dioxide



Fünf ist Trumpf: Fünffachbindungen von Gruppe-VI-Metallen können Friedel-Crafts-Halogenacylierungen eingehen. Entsprechende Dimolybdänkomplexe reagieren mit einem Äquivalent RCOX ($\text{R} = \text{Me}, \text{C}_6\text{H}_5, 2\text{-MeC}_6\text{H}_4; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zu

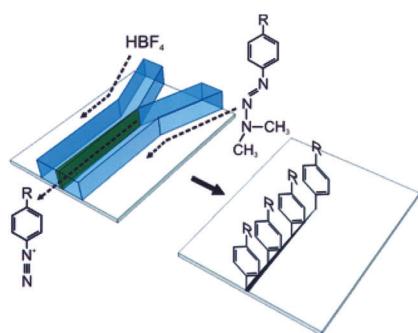
Acylkomplexen mit Metall-Metall-Vierfachbindung. Der Zusatz eines zweiten Äquivalents an Acylhalogenid führt zu einer Disproportionierung unter Bildung von Dimolybdän-Carbin-Carboxylat-Komplexen.

Fünffachbindungen

H.-G. Chen, H.-W. Hsueh, T.-S. Kuo,

Y.-C. Tsai* ————— 10446 – 10450

Haloacetylation of the Quintuple-Bonded Group VI Metal Amidinate Dimers and Disproportionation of Acyl Groups to Form Carbynes



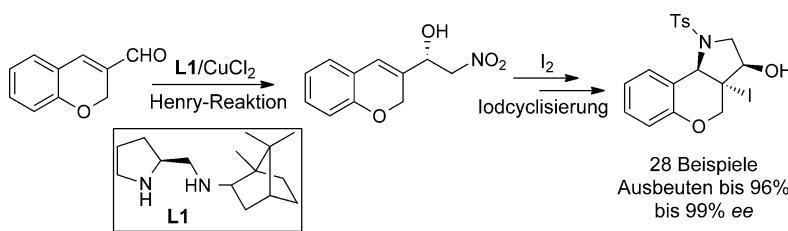
In der Reaktionszone: Die Reaktion eines Aryltriazens mit Säure erzeugt das entsprechende Aryldiazoniumion. Wenn diese Reaktion in der Mischzone an der Grenzfläche zwischen zwei Strömen stattfindet, die laminar und parallel durch einen $100 \mu\text{m}$ breiten Mikrokanal fließen, erhält man eine submikrometerdünne Linie eines organischen Films auf der Substratoberfläche.

Oberflächenmodifizierung

A. J. Gross, V. Nock, M. I. J. Polson,
M. M. Alkaissi,

A. J. Downard* ————— 10451 – 10454

Surface Patterning Using Two-Phase Laminar Flow and In Situ Formation of Aryldiazonium Salts



28 Beispiele
Ausbeuten bis 96%
bis 99% ee

Stickstoffzyklus aus dem Nichts: Eine Kaskadensequenz aus einer kupferkatalysierten asymmetrischen Henry-Reaktion in Gegenwart des Liganden **L1** und einer stereoselektiven intramolekularen Iod-

cyclisierung führt direkt zu einem enantiomerenangereicherten tricyclischen Hexahydrochromeno[4,3-*b*]pyrrol-Gerüst (siehe Schema).

Asymmetrische Katalyse

Y. Zhou, Y. Zhu, S. Yan,

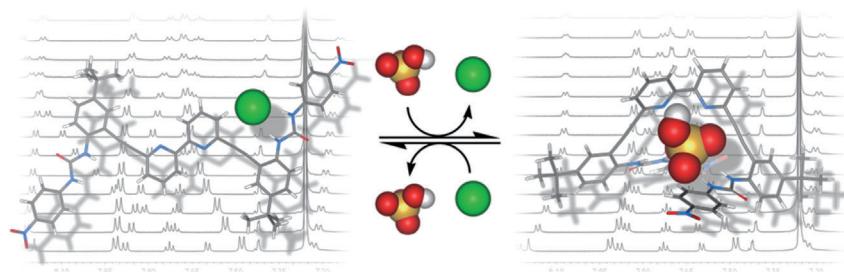
Y. Gong* ————— 10455 – 10459

Copper-Catalyzed Enantioselective Henry Reaction of Enals and Subsequent Iodocyclization: Stereoselective Construction of Chiral Azatricyclic Frameworks

Molekulare Funktionseinheiten

J. V. Gavette, N. S. Mills, L. N. Zakharov,
C. A. Johnson, II, D. W. Johnson,*
M. M. Haley* **10460–10464**

An Anion-Modulated Three-Way
Supramolecular Switch that Selectively
Binds Dihydrogen Phosphate, H_2PO_4^-



Anionischer Dreiegeschalter: Ein Anionenrezeptor mit Bipyridyl-Di(harnstoff)-Gerüst und hoher Selektivität für Dihydrogenphosphat zeigt bei der Bindung von Halogeniden und ausgewählten Oxoanionen spektroskopisch unter-

scheidbare Konformationen. ^1H -NMR-Studien zufolge werden die anioneninduzierten Konformationen reversibel eingenommen, sodass das System als molekularer Dreiegeschalter wirken kann.

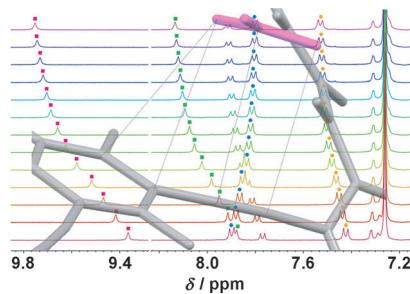
Anionenbindung

M. M. Watt, L. N. Zakharov, M. M. Haley,*
D. W. Johnson* **10465–10470**

Selective Nitrate Binding in Competitive Hydrogen Bonding Solvents: Do Anion- π Interactions Facilitate Nitrate Selectivity?

Neue tripodale Harnstoffrezeptoren

binden Anionen bevorzugt gegenüber konkurrierenden, Wasserstoffbrücken bildenden Lösungsmitteln. ^1H -NMR-Titrationen in 10% [D_6]DMSO/ CDCl_3 bescheinigen dem fluorierten Rezeptor eine höhere Affinität für Nitrat als für Halogenide, die der nichtfluorierte Rezeptor nicht zeigt. Der Grund für diese Selektivität ist vermutlich eine Anion- π -Wechselwirkung zwischen Nitrat und dem π -System des ethinylsubstituierten Arens.



Gold-Photochemie

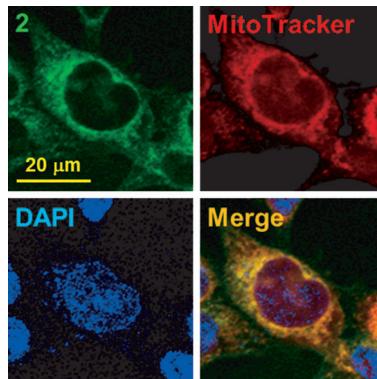
G. Cui, X.-Y. Cao, W.-H. Fang,* M. Dolg,*
W. Thiel* **10471–10475**

Photoinduced Gold(I)-Gold(I) Chemical Bonding in Dicyanoaurate Oligomers

Nicht nur $\sigma^*\sigma$, sondern auch $\sigma^*\pi$: Elektronenstrukturrechnungen zeigen ein $\sigma^*\sigma$ - und $\sigma^*\pi$ -Bindungsmuster für Au^I-Au^I-Bindungen in angeregten Zuständen und legen zwei konformationsabhängige Relaxationsmechanismen für Gold-Dicyano-Oligomere ($n=2–5$; siehe Bild) in wässriger Lösung nahe. Eine derartige elektronische Struktur der angeregten Zustände könnte auch für andere Goldkomplexe mit einem ähnlichen Goldgerüst relevant sein.



Auf der Jagd: Um ein Protein zu identifizieren, das direkt an den HIF-1 α -Inhibitor LW6 bindet, wurde eine Reihe neuer chemischer Sonden mit einer Klick-reaktiven und/oder einer photoaktivierbaren Einheit synthetisiert. LW6 konnte in Mitochondrien lokalisiert werden (siehe Bilder; „Merge“ = Überlagerung), und MDH2 wurde als Zielprotein von LW6 ausfindig gemacht. Diesen Ergebnissen zufolge resultiert die HIF-1 α -Inhibition durch LW6 aus einer MDH2-Suppression.



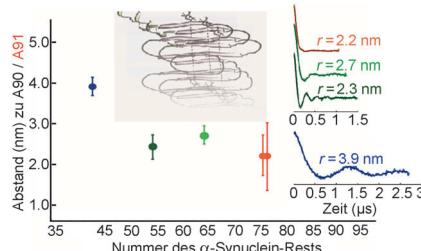
Zielidentifizierung in Zellen

K. Lee, H. S. Ban, R. Naik, Y. S. Hong,
S. Son, B.-K. Kim, Y. Xia, K. B. Song,
H.-S. Lee, M. Won* — **10476–10479**

Identification of Malate Dehydrogenase 2 as a Target Protein of the HIF-1 Inhibitor LW6 using Chemical Probes



Abstandsmessungen mit gepulster EPR und das strategische Markieren mit Spinsonden liefern auf molekularer Ebene strukturelle Informationen über die Faltung von α -Synuclein in Amyloid-Fibrillen (siehe Bild; r = Abstand). Die Detektion der Abstände zwischen einzelnen Strängen in den Fibrillen bietet die Möglichkeit, die Messungen auf oligomere Zustände dieser Proteinfamilien auszudehnen.

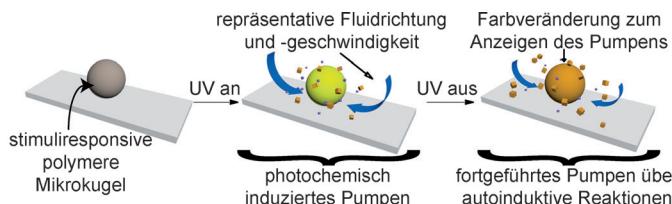


Biophysik



S. Pornsuwan, K. Giller, D. Riedel,
S. Becker, C. Griesinger,
M. Bennati* — **10480–10484**

Long-Range Distances in Amyloid Fibrils of α -Synuclein from PELDOR Spectroscopy



Minipumpe: Die Einführung einer autoinduktiven, sich selbst fortpflanzenden Reaktion direkt in ein Polymer resultierte in stimuliresponsiven Materialien, die sich das Vorhandensein eines Reizes „merken“ können, selbst nach dessen

Abklingen. Zum Test dieses Konzepts wurde eine nichtmechanische, polymerbasierte Pumpe hergestellt, die ein das Polymer umgebendes Fluid pumpen kann, wenn sie einem kurzzeitigen Signal ausgesetzt ist (UV-Licht; siehe Bild).

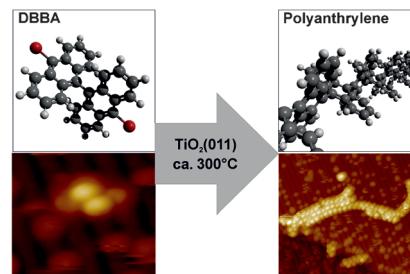
Intelligente Materialien



M. S. Baker, V. Yadav, A. Sen,*
S. T. Phillips* — **10485–10489**

A Self-Powered Polymeric Material that Responds Autonomously and Continuously to Fleeting Stimuli

Durch thermisch ausgelöste kovalente Verknüpfung werden 10,10'-Dibrom-9,9'-bianthryl-Moleküle auf einer TiO₂(011)-(2×1)-Oberfläche polymerisiert. Dieses Resultat bereitet den Weg für thermische Polymerisationen auf Halbleiteroberflächen, die allgemeiner anwendbar sein könnten als bisher gedacht.



Oberflächenchemie

M. Kolmer, A. A. Ahmad Zebari,
J. S. Prauzner-Bechcicki,* W. Piskorz,
F. Zasada, S. Godlewski, B. Such, Z. Sojka,
M. Szymonski — **10490–10493**

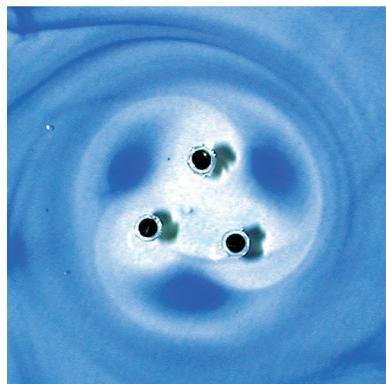
Polymerization of Polyanthrylene on a Titanium Dioxide (011)-(2×1) Surface

Nichtgleichgewichts-Selbstorganisation

K. V. Tretiakov, I. Szleifer,
B. A. Grzybowski* — **10494–10498**



The Rate of Energy Dissipation
Determines Probabilities of Non-
equilibrium Assemblies



Jenseits des thermodynamischen Gleichgewichts kann das Ergebnis einer Selbstorganisation nicht nur von der Energie, sondern auch von der Geschwindigkeit der Energiedissipation abhängen. Solche Prozesse können zu Strukturen mit geringer wie mit hoher Dissipation führen. Letztere sind aus thermodynamischer Sicht weniger günstig, und ihre Bildungswahrscheinlichkeit sinkt exponentiell mit zunehmender Dissipationsgeschwindigkeit. Quantifiziert wird dies durch eine Art Boltzmann-Gleichung für Nichtgleichgewichtssysteme.

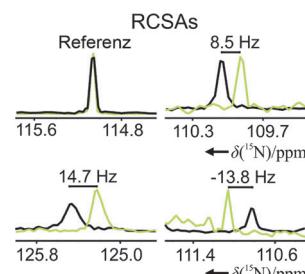
NMR-Spektroskopie

C. Merle, G. Kummerlöwe,
J. C. Freudenberger, F. Halbach,
W. Stöwer, C. L. v. Gostomski, J. Höpfner,
T. Beskers, M. Wilhelm,
B. Luy* — **10499–10502**



Crosslinked Poly(ethylene oxide) as
a Versatile Alignment Medium for the
Measurement of Residual Anisotropic
NMR Parameters

Ein universelles Alignment-Medium zur Messung anisotroper NMR-Parameter, das für fast alle Probenarten verwendet werden kann, wäre sehr hilfreich für die Strukturaufklärung in Lösung. Vernetztes Poly(ethylenoxid) ist mit vielen Lösungsmitteln und gelösten Substanzen kompatibel und damit ein geeignetes Alignment-Medium. Das Bild zeigt residuale chemische ^{15}N -Verschiebungsanisotropien (RCSAs) für ^{15}N -markiertes Ubiquitin.

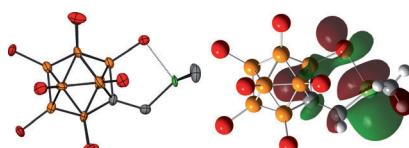


Silyliumkationen

R. Ramírez-Contreras, N. Bhuvanesh,
J. Zhou, O. V. Ozerov* — **10503–10505**



Synthesis of a Silylium Zwitterion



Positiv und negativ zugleich: In einem neuen Zwitterion sind ein Trialksilyliumkation und ein schwach koordinierendes Carborananion in einem einzigen neutralen Molekül kovalent miteinander verknüpft (siehe Röntgenkristallstruktur; Si grün, C grau, B orange, Cl rot). Der Silyliumcharakter dieses Moleküls wird durch DFT-Rechnungen (siehe LUMO), ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektroskopie und seine Reaktivität gestützt.

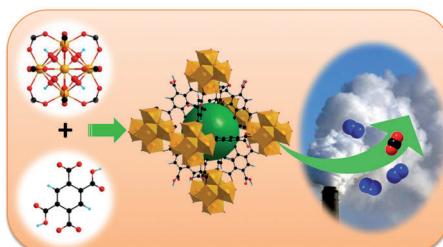
Metall-organische Gerüste

Q. Yang, S. Vaesen, F. Ragon,
A. D. Wiersum, D. Wu, A. Lago, T. Devic,
C. Martineau, F. Taulelle, P. L. Llewellyn,
H. Jobic, C. Zhong, C. Serre,*
G. De Weireld,*
G. Maurin* — **10506–10510**



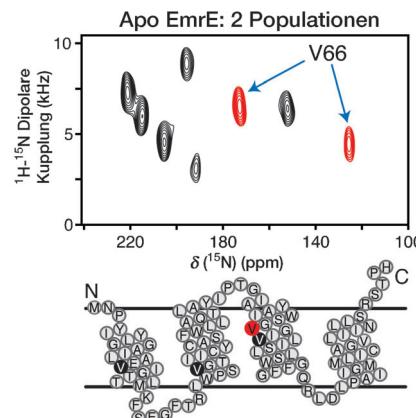
A Water Stable Metal–Organic Framework with Optimal Features for CO₂ Capture

Ein poröses Zr-basiertes MOF wurde hergestellt, das chemisch sehr stabil ist und leicht, umweltschonend und in größeren Mengen synthetisiert werden kann. Das Material, das Carboxylatfunktionen in



seinen organischen Brücken trägt, zeigt thermodynamisch und kinetisch vielversprechende Eigenschaften für die CO₂-Abtrennung aus Rauchgas unter realen Arbeitsbedingungen.

Maßarbeit: Orientierte Festkörper-NMR-Spektroskopie und biochemische Vernetzungsexperimente zeigen, dass der Membranproteintransporter EmrE im ligandenfreien Zustand antiparallele Dimere mit unterschiedlichen Verkipungswinkeln der Monomere relativ zur Lipiddoppelschicht bildet. Die kleinen Konformationsänderungen, die Efflux-pumpen auf die Bindung von Wirkstoffen hin eingehen, wurden nur in Studien in einer fluiden Doppelschicht beobachtet.

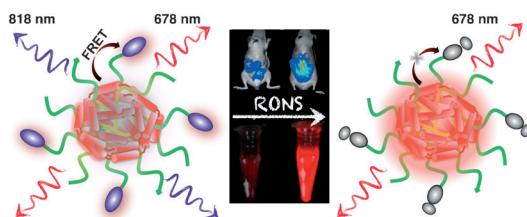


Membranproteine

A. Gayen, J. R. Banigan,
N. J. Traaseth* **10511 – 10514**

Ligand-Induced Conformational Changes of the Multidrug Resistance Transporter EmrE Probed by Oriented Solid-State NMR Spectroscopy

Rücktitelbild



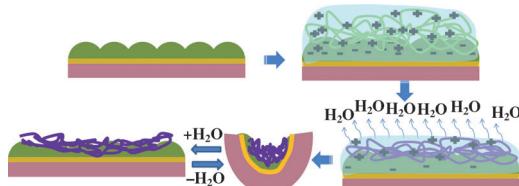
Biosensoren

K. Y. Pu, A. J. Shuhendler,
J. Rao* **10515 – 10519**

Semiconducting Polymer Nanoprobe for In Vivo Imaging of Reactive Oxygen and Nitrogen Species

Halbleitende Polymernanopartikel, die gegenüber freien Radikalen inert sind und als Lichtfänger wirken, werden zur In-vivo-Bildgebung von reaktiven Sauerstoff- und Stickstoffspezies (RONS) verwendet.

Diese Nanosonde ermöglichte die Detektion von RONS in der Mikroumgebung spontaner bakterieller Infektionen (siehe Bild; FRET = resonanter Fluoreszenzenergietausch).



Polymer-Aktuatoren

M. R. Islam, X. Li, K. Smyth,
M. J. Serpe* **10520 – 10523**

Polymer-Based Muscle Expansion and Contraction

Gewichtheben: Das Trocknen einer Lösung des Polykations Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (pDADMAC) auf einer Mikrogel-beschichteten Oberfläche führt zu einem Objekt, das ein

Mehrfaches seines Eigengewichts heben kann. Die Oberfläche biegt sich beim Trocknen und rollt sich auf, hohe Luftfeuchtigkeit kehrt den Vorgang wieder um.

Kern-Schale-Biohybridkapseln (siehe Bild), die flüchtige Verbindungen verkap-seln können, entstehen durch Fällung von amorphem Siliciumdioxid in einem Protein-Polyanion-Koazervatgerüst. Dieses Gerüst gibt der Kapselhülle ihre endgültige Form und Struktur und stellt eine acide Mikroumgebung bereit, in der die Hydrolyse und Kondensation flüssiger Siliciumdioxidvorstufen lokal induziert werden können.



Kontrollierte Freisetzung

P. Erni,* G. Dardelle, M. Sillick, K. Wong,
P. Beaussoubre,
W. Fieber **10524 – 10528**

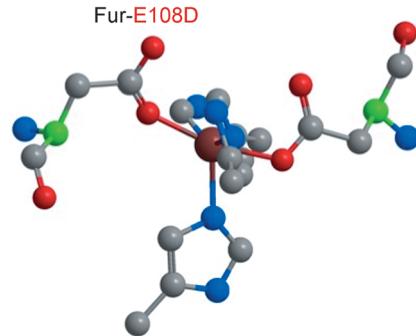
Turning Coacervates into Biohybrid Glass: Core/Shell Capsules Formed by Silica Precipitation in Protein/Polysaccharide Scaffolds

Bioanorganische Chemie

A. Parent, C. Caux-Thang, L. Signor, M. Clémancey, R. Sethu, G. Blondin, P. Maldivi, V. Duarte,* J.-M. Latour* **10529–10533**

Single Glutamate to Aspartate Mutation Makes Ferric Uptake Regulator (Fur) as Sensitive to H₂O₂ as Peroxide Resistance Regulator (PerR)

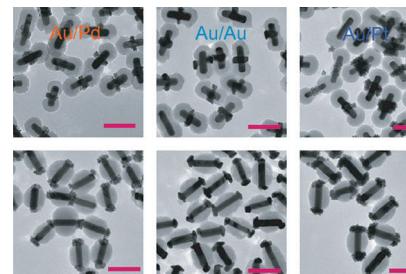
Kleine Änderung, große Wirkung: Nach Ersatz eines einzigen Glutamatrests durch einen Aspartatrest reagiert der Fe-Sensor Fur auf H₂O₂ genauso gut wie der Peroxid-Sensor PerR. Die In-vivo- und In-vitro-Peroxidempfindlichkeiten einer Reihe von PerR- und Fur-Asp/Glu-Mutanten wurden massenspektrometrisch untersucht. Mit einer Kombination aus Mößbauer-Spektroskopie und DFT-Rechnungen ließ sich eine strukturbasierte Begründung für das Verhalten finden.



Metallnanostrukturen

F. Wang, S. Cheng, Z. H. Bao, J. F. Wang* **10534–10538**

Anisotropic Overgrowth of Metal Heterostructures Induced by a Site-Selective Silica Coating



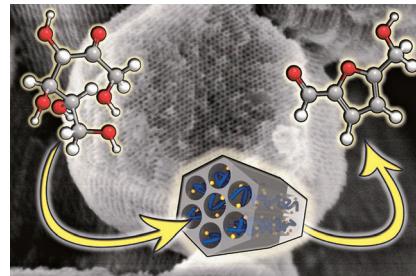
Selektiver Bewuchs: Die selektive Beschichtung der Enden und Seiten von Goldnanostäben mit Siliciumdioxid ermöglicht ein gezieltes Überwachsen mit Palladium, Gold, Platin und Silber auf deren Oberfläche. Auf diese Weise wurden acht Arten beispieloser Homo- und Heterometallstrukturen erzeugt.

Hybridnanoreaktoren

R. Alamillo, A. J. Crisci, J. M. R. Gallo, S. L. Scott,* J. A. Dumesic* **10539–10541**

A Tailored Microenvironment for Catalytic Biomass Conversion in Inorganic–Organic Nanoreactors

Entwässert nach Plan: Ein Nanokompositkatalysator für die Dehydratisierung von Fructose zu der Plattformchemikalie 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) wurde gezielt entworfen und hergestellt. Durch Einlagerung und Vernetzung von Polyvinylpyrrolidon in den säurefunktionalisierten Mesoporen eines Silicats wird das Tautomerengleichgewicht der Fructose so verschoben, dass die Bildung von HMF begünstigt ist.

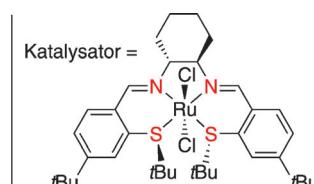
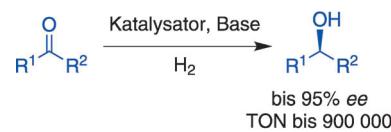


Innentitelbild

Phosphanfreie Hydrierung

R. Patchett, I. Magpantay, L. Saudan, C. Schotes, A. Mezzetti,* F. Santoro* **10542–10545**

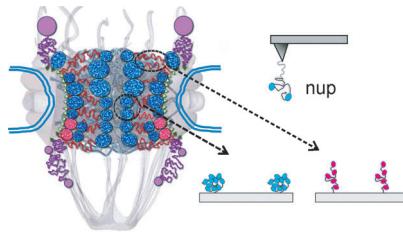
Asymmetric Hydrogenation of Ketones with H₂ and Ruthenium Catalysts Containing Chiral Tetradentate S₂N₂ Ligands



Luft- und feuchtigkeitsverträgliche Ru^{II}-Komplexe katalysieren die Hydrierung von Ketonen und Aldehyden mit H₂ in Gegenwart einer Base unter milden Bedingungen mit hohen Aktivitäten. Die Reaktionen ergeben exzellente Chemo- und Enantioselektivitäten

bis 95%. Das Substrat-Katalysator-Verhältnis kann bis auf 10⁶:1 erhöht werden, und die Reaktionen lassen sich in größerem Maßstab und fast ohne Lösungsmittel ausführen. Für baseempfindliche Substrate ist eine basefreie Variante verfügbar.

Transportkräfte: Damit Moleküle sich durch die Kernhülle bewegen können, müssen sie selektive Barrieren der Kernpore überwinden, die aus Nucleoporinen (nups) mit FG-Wiederholungen bestehen. Die Moleküle werden von pendelnden Rezeptoren begleitet, die mit den FG-nups wechselwirken, und passieren unter Verwendung eines ungeklärten Mechanismus die Barriere. Der Prozess wurde mit Einzelmolekülspektroskopie untersucht (siehe Bild).



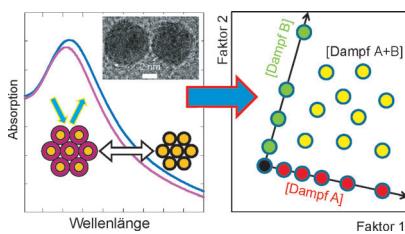
Rasterkraftmikroskopie

M. Rangl, A. Ebner, J. Yamada, C. Rankl,
R. Tampé, H. J. Gruber, M. Rexach,*
P. Hinterdorfer* — **10546–10549**



Single-Molecule Analysis of the Recognition Forces Underlying Nucleo-Cytoplasmic Transport

Sensorselektivität: Mit einem dreidimensionalen Film aus Organothiol-funktionalisierten plasmonischen Nanopartikeln können Dämpfe und Dampfmischungen selektiv detektiert werden (siehe Bild). Bei diesem Ansatz wird eine einstellbare Selektivität mit einem einzelnen Sensorfilm anstelle eines Arrays individueller Sensoren erreicht, was eine neue Perspektive für die Sensorik bietet.



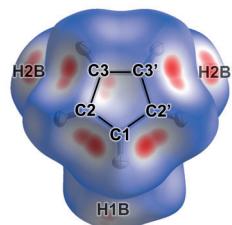
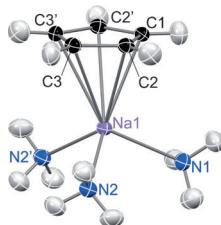
Multivariable Sensoren

R. A. Potyrailo,* M. Larsen,
O. Riccobono — **10550–10554**



Detection of Individual Vapors and Their Mixtures Using a Selectivity-Tunable Three-Dimensional Network of Plasmonic Nanoparticles

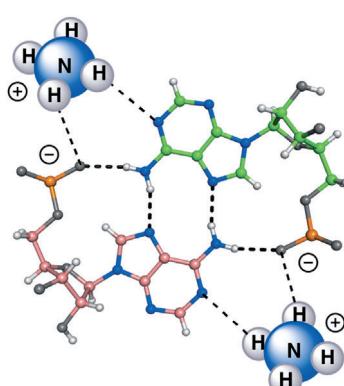
Innen-Rücktitelbild



Der kleinste Klavierstuhl $[\text{CpNa}(\text{NH}_3)_3]$ steht im Festkörper keineswegs alleine da. Seine Gestalt wird von starken intermolekularen N-H...π-Wechselwirkungen bestimmt. Subtile Strukturmerkmale wie das Abwinkeln der C-H-Bindungen hin zum

Natriumatom, belegt durch experimentelle Ladungsdichtebestimmung, können nur dann durch quantenchemische Rechnungen reproduziert werden, wenn man die Umgebung mit mehr als 300 Nachbarn simuliert.

Die andere Doppelhelix: Die Molekülstruktur der doppelsträngigen Poly(rA) wurde schon 1961 postuliert, kann aber erst jetzt bestätigt werden. Die Kristallstruktur der parallelen $(\text{rA})_{11}$ -Doppelhelix wurde bei physiologischem pH-Wert bestimmt, mit ab-initio-direkten Methoden gelöst und bis 1.0 Å Auflösung verfeinert. In ihr sind Ammoniumionen gebunden, die von den RNA-Phosphatgruppen und Adenin-N1-Atomen koordiniert werden (siehe Strukturausschnitt).



Natriumcyclopentadienid

J. Hey, D. M. Andrade, R. Michel,
R. A. Mata,* D. Stalke* — **10555–10559**



Ein kleiner Klavierstuhl-Komplex, geformt durch starke intermolekulare Wechselwirkungen

Poly(A)-Duplex

N. Safaee,* A. M. Noronha, D. Rodionov,
G. Kozlov, C. J. Wilds, G. M. Sheldrick,
K. Gehring* — **10560–10564**



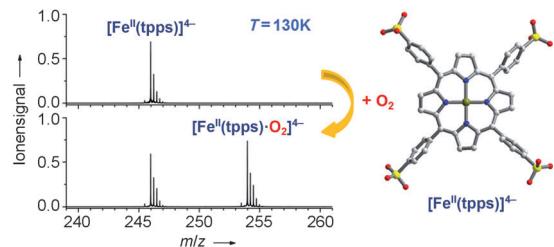
Struktur der parallelen Poly(A)-RNA-Doppelhelix: Bewertung einer 50 Jahre alten Vorhersage



Häm-analoge Komplexe

T. Karpuschkin, M. M. Kappes,
O. Hampe* **10565 – 10568**

Fixierung von O₂ und CO an Metallporphyrin-Anionen in der Gasphase



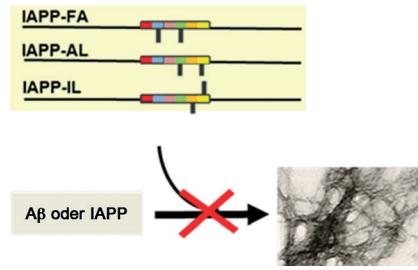
Die Bindungsenergien von O₂ und CO an Eisen(II)- und Mangan(II)-Porphyrin-Anionen in der Gasphase wurden bestimmt. Die Ionen-Molekül-Gleichgewichte bei niedrigen Drücken wurden in einer gekühlten Falle eines FT-ICR-Massenspek-

trometers gemessen. Für die Häm-analogen Eisen(II)-Porphyrin-Komplexe wurden Bindungsenergien von (40.8 ± 1.3) kJ mol⁻¹ für molekularen Sauerstoff und (66.3 ± 2.6) kJ mol⁻¹ für Kohlenmonoxid erhalten.

Proteinaggregation

L.-M. Yan, A. Velkova, M. Tatarek-Nossol,
G. Rammes, A. Sibaev, E. Andreetto,
M. Kracklauer, M. Bakou, E. Malideli,
B. Göke, J. Schirra, M. Storr,
A. Kapurniotu* **10569 – 10574**

Selektiv N-methylierte lösliche IAPP-Mimetika als potente IAPP-Rezeptoragonisten und nanomolare Inhibitoren der Selbstassoziation von IAPP und Aβ40



Auf die stark amyloidogene und zelltoxische Sequenz des Insel-Amyloid-Poly-peptids (IAPP) des Typ-2-Diabetes wurden selektive N-Methylierungsstrategien angewendet, um eine neuartige Klasse von IAPP-Mimetika zu erschließen. Diese Mimetika sind löslich und nichttoxisch und blockieren mit einer Affinität im nanomolaren Bereich die Amyloidogenese und zellschädigende Wirkung der beiden Polypeptide IAPP und β-Amyloid-Peptid (Aβ40) der Alzheimer-Krankheit. Darüber hinaus sind sie auch potente IAPP-Rezeptoragonisten.

DOI: 10.1002/ange.201307541

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 hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

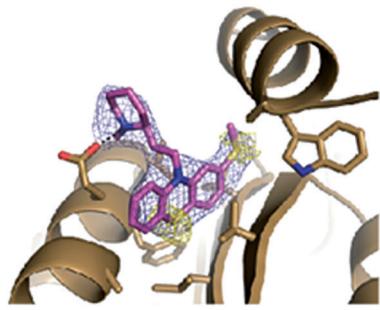
Das Heft ist dem Biochemiker Otto Warburg zum 80. Geburtstag gewidmet, der 1931 den Nobelpreis für Physiologie und Medizin für die Entdeckung des Atmungsferments erhielt. Der Aufsatz „Gleichgewicht und Ungleichgewicht im System der Glykolyse“ ist von Theodor Bücher, einem Schüler Warburgs. Zusammen mit W. Rüssmann diskutiert er „die Beziehung zwischen der Stromstärke im Netz des energieliefernden Stoffwechsels und der Ablenkung seiner

Glieder aus dem Gleichgewicht“. Im Aufsatz „Nicht-hormonale Kontrolle des Glucosestoffwechsels in normalen und malignen Geweben“ legt Heinz Tielemann, der bei Warburg promovierte, den Schwerpunkt auf „die Steuerung durch die Hexokinase- und Phosphofructokinase-Reaktion“.

Aus seiner Zeit bei Bayer in Leverkusen stammt die Zuschrift von Ivar Ugi und K. Offermann, die die „Asymmetrische

1,3-Induktion bei der α-Addition von Immonium-Ionen und Carboxylat-Anionen an Isonitrile“ beschreiben. Ugi ist u. a. bekannt für die nach ihm benannte Vierkomponentenkondensation von Carbonylverbindung, Amin, Isonitril und Carbonsäure und deren Anwendungen in der kombinatorischen Chemie.

Lesen Sie mehr in Heft 19/1963



Die Kristallstruktur von humanem MALT1 (mucosa-associated lymphoid tissue lymphoma translocation protein 1), bestehend aus der Paracaspase und der C-terminalen Ig3-Domäne, in Komplex mit dem tricyclischen Phenothiazin-Derivat Thioridazin (violett im Bild) zeigt den Inhibitor an einer weit vom aktiven Zentrum entfernten Bindungsstelle. Dies erklärt warum Phenothiazin-Derivate als nichtkompetitive, reversible Inhibitoren wirken.

Medizinische Chemie

F. Schlauderer, K. Lammens,* D. Nagel, M. Vincendeau, A. C. Eitelhuber, S. H. L. Verhelst, D. Kling, A. Chrusciel, J. Ruland, D. Krappmann, K.-P. Hopfner **10575 – 10579**



Strukturelle Analyse von Phenothiazin-Derivaten als allosterische Inhibitoren der MALT1-Paracaspase



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.



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

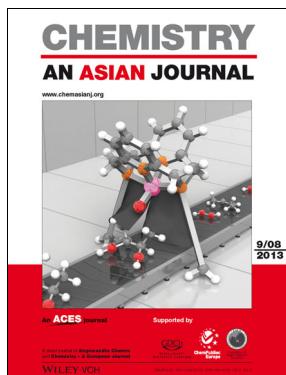


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

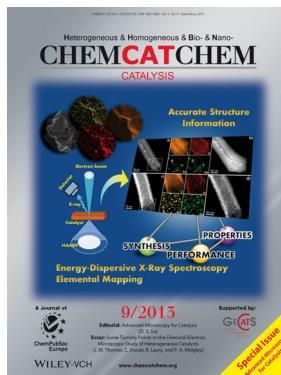


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

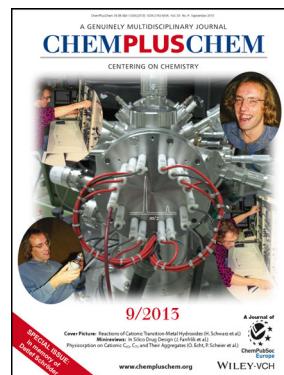
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org