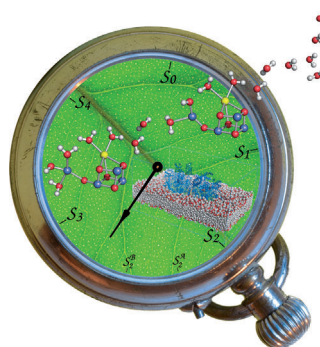




... wurden ausgehend von tertiären Phosphanen synthetisiert. In ihrer Zuschrift auf S. 12108 ff. zeigen K. Baba, M. Tobisu und N. Chatani, wie die Substrate auf dem Weg zu den Produkten mithilfe eines Palladiumkatalysators zwei Barrieren überwinden: die Spaltung einer C-H- und einer C-P-Bindung. Einige der so zugänglichen phosphorhaltigen π -Systeme zeigen eine intensive Fluoreszenz im festen Zustand.

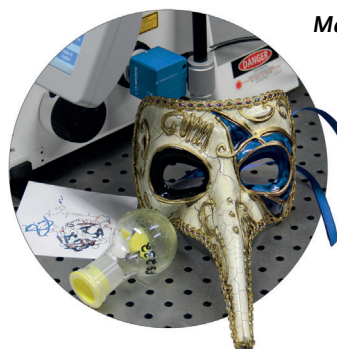
Photosynthese

In ihrer Zuschrift auf S. 11960 ff. erklären L. Guidoni und Mitarbeiter mit theoretischen Studien zu den $\{Mn_4CaO_5\}$ -Clustern des S_2 -Zustands von Photosystem II die widersprüchlichen Resultate früherer EPR-Untersuchungen an diesem System.



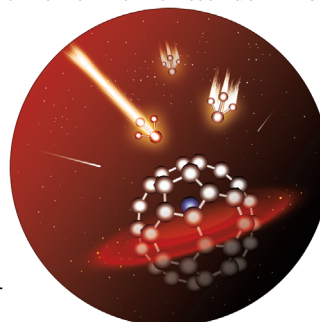
Maskierungsmethoden

Eine neuartige „Apta-Caging“ genannte Maskierungsmethode verwendet Aptamere zur Maskierung und lichtinduzierten Freilegung von Proteinomänen, wie A. Heckel, G. Mayer et al. in ihrer Zuschrift auf S. 12129 ff. erläutern. Die Methode erfordert keine Kenntnisse der Proteinstruktur.



Fullerene

In ihrer Zuschrift auf S. 11986 ff. zeigen H. Shinohara et al., wie instabile Metallofullerene stabilisiert und leicht extrahiert werden können. Diese Untersuchung macht eine Vielzahl von vermissten Metallofullerenen zugänglich.



So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-331
Telefon: (+49) 62 01-606-315

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner
E-Mail: chem-reprints@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-331
Telefon: (+49) 62 01-606-327

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke
E-Mail: rights-and-licences@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-332
Telefon: (+49) 62 01-606-280

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner
E-Mail: angewandte@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-331
Telefon: (+49) 62 01-606-315

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com
Telefax: (+49) 62 01-606-184
Telefon: 0800 1800536
(innerhalb Deutschlands)
+44(0) 1865476721
(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz
E-Mail: mschulz@wiley-vch.de
jspiess@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-550
Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinentaleuropa. 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.

GDCh

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.

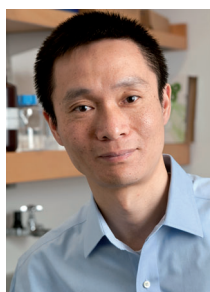


Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

11904–11907

Autoren-Profil



„In einer freien Stunde gehe ich schwimmen oder besuche Sportveranstaltungen. Wenn ich ein Jahr bezahlten Urlaub hätte, würde ich Trainer für American Football werden. ...“
Dies und mehr von und über Chuan He finden Sie auf Seite 11908.

Chuan He _____ 11908

Nachrichten



B. L. Feringa



N. Chatani



P. S. Baran



R. Kniep

Nagoya-Goldmedaille:
B. L. Feringa _____ 11909

Nagoya-Silbermedaille:
N. Chatani _____ 11909

MacArthur Fellowship:
Phil S. Baran _____ 11909

Ehrendoktorwürde:
R. Kniep _____ 11909



D. G. Lynn



V. Gotor



M. Alcarazo



K. Matyjaszewski

Herty Medal:
D. G. Lynn _____ 11909

Premio de la Real Academia de Ciencias:
V. Gotor _____ 11910

Akademiepreis für Chemie:
M. Alcarazo _____ 11910

Madison Marshall Award:
K. Matyjaszewski _____ 11910

Bücher

Gas! Gas! Quick, Boys! How Chemistry Changed the First World War

Michael Freemantle

rezensiert von B. Friedrich 11911

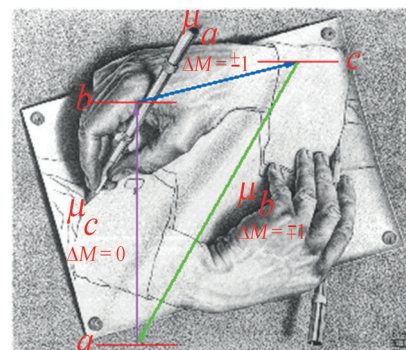
Highlights

Rotierende Enantiomere

J.-U. Grabow* 11914–11916

Fourier-Transformations-Mikrowellenspektroskopie: Händigkeit durch Rotationskohärenz gefasst

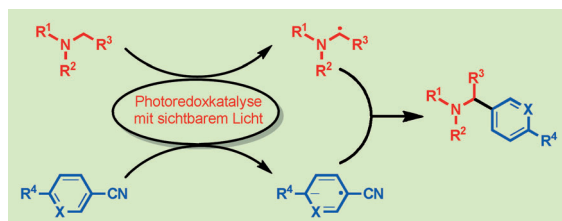
Die optische Aktivität kann positiv oder negativ sein – abhängig davon, ob das elektrische und magnetische Dipol-Übergangsmoment in dieselbe oder entgegengesetzte Hälften einer am Molekül zentrierten Sphäre weisen. Eine neue Technik geht einen anderen Weg: Von Molekülen mit entgegengesetzter Chiralität im Zusammenhang mit einer Schleife von drei dipolerlaubten Übergängen zwischen Rotationszuständen emittierte Strahlung ist genau aus der Phase und bietet damit ein direktes Signal der molekularen Chiralität.



Photochemie

Y.-Q. Zou, J.-R. Chen,
W.-J. Xiao* 11917–11919

Homogene Photoredoxkatalyse im sichtbaren Spektralbereich



Zwei Fliegen mit einer Klappe: Kürzlich wurden Fortschritte in der simultanen Aktivierung von zwei Reaktanten bei einer homogenen Photoredoxkatalyse im sicht-

baren Spektralbereich beschrieben. Dieses konzeptuell neue katalytische Verfahren könnte die Planung umweltverträglicher Reaktionen unterstützen.

Essays

Geschichte der Chemie

D. E. Lewis* 11920–11928

Behinderung, Despotismus, Deoxygenierung – vom Exil zum Mitglied der Akademie: Nikolai Matwejewitsch Kishner

Hydrazone und mehr: 1901 wurde Nikolai Kishner Professor für organische Chemie am neu gegründeten Technologischen Institut in Tomsk, Sibirien. In den ersten zehn Jahren seiner Laufbahn errichtete Kishner eines der besten Laboratorien Russlands, erlitt Wundbrand, der zur Amputation seiner Unterschenkel führte, schlug sich auf die Seite der Revolution, wurde aus Tomsk verbannt und wieder zurückbeordert und entdeckte jene Reaktion, die seinen Namen trägt.

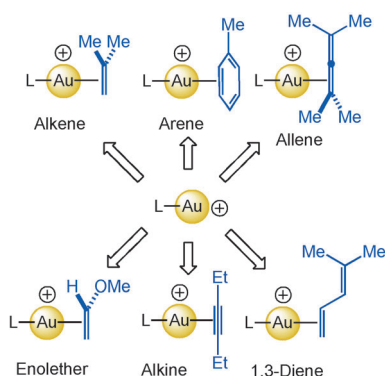


Kurzaufsätze

Ligandeneffekte

R. E. M. Brooner,
R. A. Widenhoefer* — 11930–11941

Kationische, zweifach koordinierte Gold- π -Komplexe



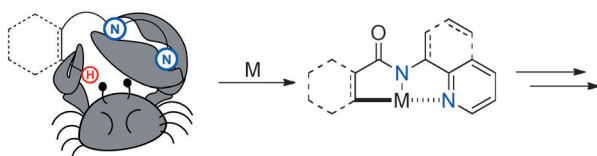
Enträtselung des Goldes: Obwohl die Titelkomplexe häufig als Zwischenstufen der goldkatalysierten Funktionalisierung von C-C-Mehrfachbindungen postuliert wurden, blieben sie bis vor kurzem noch unbekannt. Dieser Kurzaufsatz fasst die jüngsten Bemühungen um die Synthese derartiger Intermediate zusammen und gibt einen Einblick in ihre Strukturen, Bindungsverhältnisse und Ligandenaustauschverhalten.

Aufsätze

C-H-Funktionalisierung

G. Rouquet, N. Chatani* — 11942–11959

Katalytische Funktionalisierung von $C(sp^2)$ -H- und $C(sp^3)$ -H-Bindungen unter Verwendung von zweizähligen dirigierenden Gruppen



In die Zange genommen: Die regiochemische Funktionalisierung von C-H-Bindungen ist eine anspruchsvolle Herausforderung in der Synthesechemie. Erzielt werden kann eine Regiokontrolle mithilfe einer dirigierenden Gruppe im Substrat,

die den Katalysator an die umzusetzende C-H-Bindung heranbringt. Insbesondere zweizählige dirigierende Gruppe haben sich als außerordentlich wirkungsvoll erwiesen.

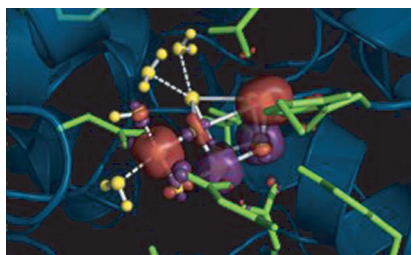
Zuschriften

Photosynthese

D. Bovi, D. Narzi,
L. Guidoni* — 11960–11965

The S_2 State of the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II Explored by QM/MM Dynamics: Spin Surfaces and Metastable States Suggest a Reaction Path Towards the S_3 State

Quantenmechanik/Molekülmechanik-Simulationen enthüllen die Rolle von Spin-Oberflächen, Kinetik und Thermodynamik bei der Umwandlung zwischen zwei Strukturmodellen des $\{Mn_4CaO_5\}$ -Clusters (siehe Bild) im S_2 -Zustand bei der Wasserspaltung im Kok-Zyklus. Die Ergebnisse liefern eine Deutung der Auswirkungen von Temperatur, Bestrahlung und Methodik bei historischen EPR-Experimenten und legen einen detaillierten Reaktionspfad für den Übergang von S_2 nach S_3 nahe.



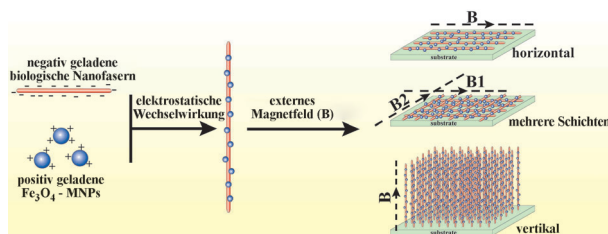
Frontispiz

Ein kleines Kraftpaket



www.angewandte.de

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



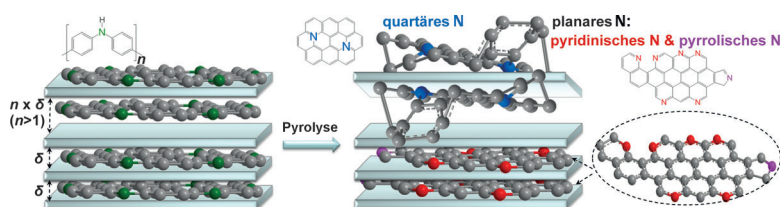
Magnetische Nanopartikel (MNPs), die mit einem Magnetfeld ausgerichtet werden können, werden genutzt, um großflächige Anordnungen aus biologischen Nanofasern zu erzeugen, deren Orientierung durch das angelegte

Magnetfeld vorgegeben ist. Wenn diese Nanofasern mit MNPs bedeckt sind, können sie durch das externe Magnetfeld horizontal oder vertikal ausgerichtet werden.

Biomolekulare Anordnungen

B. R. Cao, Y. Zhu, L. Wang,
C. B. Mao* — 11966 – 11970

Controlled Alignment of Filamentous Supramolecular Assemblies of Biomolecules into Centimeter-Scale Highly Ordered Patterns by Using Nature-Inspired Magnetic Guidance



Schichtförmiger Montmorillonit (MMT) wurde als Nanoreaktor für die Erzeugung von planaren pyridinischen und pyrrolic-N-Zentren in N-dotiertem Graphen (NG) verwendet (siehe Bild). Die Selektivität für die Bildung der planaren N-Zentren war umgekehrt proportional zum

Schichtabstand (δ) des MMT und erreicht ein Maximum von 90.27 %. Der NG-Katalysator zeichnet sich durch einen niedrigen elektrischen Widerstand, hohe elektrokatalytische Aktivität und gute Stabilität aus.

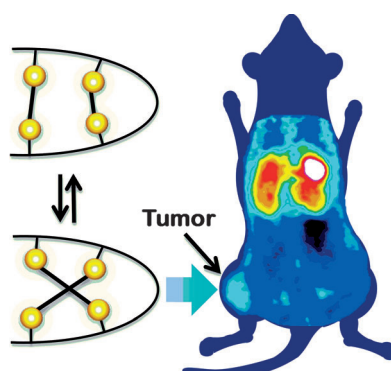
Elektrokatalyse

W. Ding, Z.-D. Wei,* S.-G. Chen, X.-Q. Qi,
T. Yang, J.-S. Hu, D. Wang, L.-J. Wan,*
S. F. Alvi, L. Li — 11971 – 11975

Space-Confinement-Induced Synthesis of Pyridinic- and Pyrrolic-Nitrogen-Doped Graphene for the Catalysis of Oxygen Reduction



Falte und halte mich: Ein Ligand für das Delta-artige Ligand-4-Protein, das während der Angiogenese exprimiert wird, wurde durch Ribosomen-Display identifiziert. Die tumorspezifische Bindungsaffinität dieser molekularen Bildgebungssubstanz ist von der richtigen Disulfid-Verbrückung seines Gerüsts abhängig.



Miniproteine

F. Zoller, A. Markert, P. Barthe,
U. Hebling, A. Altmann, T. Lindner,
W. Mier, U. Haberkorn* — 11976 – 11980

A Disulfide-Constrained Miniprotein with Striking Tumor-Binding Specificity Developed by Ribosome Display

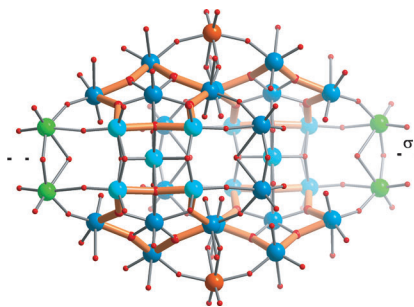


Abfangen von Intermediaten

A. Merca, S. Garai, H. Bögge,
E. T. K. Haupt, A. Ghosh, X. López,
J. M. Poblet, F. Averseng, M. Che,
A. Müller* ————— **11981 – 11985**



An Unstable Paramagnetic
Isopolyoxomolybdate Intermediate Non-
Homogeneously Reduced at Different
Sites and Trapped in a Host Based on
Chemical Adaptability



Stabilisiert: Ein Metalloxid-Wirt mit einem eingeschlossenen instabilen $\{Mo_{36}\}$ -artigen Polyoxomolybdat-Gast weist reduzierte diamagnetische Bausteine sowie paramagnetische Zentren auf (beide Arten mit anderen Farben als dem Schwarzblau der Mo-Zentren gekennzeichnet). Der Gast in solchen Systemen wird unter anderem durch ein Netzwerk aus Wasserstoffbrücken zwischen dem Kern und der Schale stabilisiert.



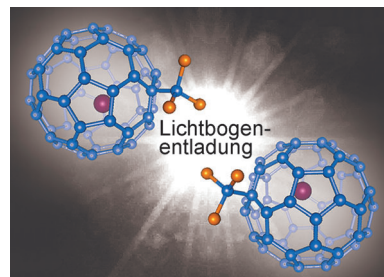
Fullerene

Z. Wang, Y. Nakanishi, S. Noda, H. Niwa,
J. Zhang, R. Kitaura,
H. Shinohara* ————— **11986 – 11990**



Missing Small-Bandgap
Metallofullerenes: Their Isolation and
Electronic Properties

Verloren und wiedergefunden: Die exohedrale In-situ-Trifluormethylierung von endohedralen Fullerenen in einer Lichtbogenentladung (siehe Bild) macht eine Vielzahl von bislang vermissten Metallofullerenen zugänglich. Die ansonsten unlöslichen und instabilen Metallofullerene werden nach einer äußeren Funktionalisierung in organischen Lösungsmitteln löslich und stabil.



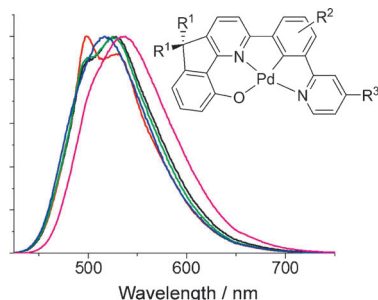
Rücktitelbild

Funktionelle Materialien

P. K. Chow, C. Ma, W.-P. To, G. S. M. Tong,
S.-L. Lai, S. C. F. Kui, W.-M. Kwok,
C.-M. Che* ————— **11991 – 11995**



Strongly Phosphorescent Palladium(II)
Complexes of Tetradentate Ligands with
Mixed Oxygen, Carbon, and Nitrogen
Donor Atoms: Photophysics,
Photochemistry, and Applications



Ein gesundes Strahlen: Eine Serie von Palladium(II)-Komplexen mit vierzähligen $O^{\wedge}N^{\wedge}C^{\wedge}N$ -Liganden (siehe Struktur) wurde entwickelt. Die Komplexe zeigen eine intensive grüne Phosphoreszenz sowie langlebige Anregungszustände mit Emissionsquantenausbeuten bis 22 % und Lebensdauern bis 122 μs . Sie bieten vielversprechende Perspektiven für Anwendungen in der Sauerstoffsensoren, der Photokatalyse und in organischen Leuchtdioden.

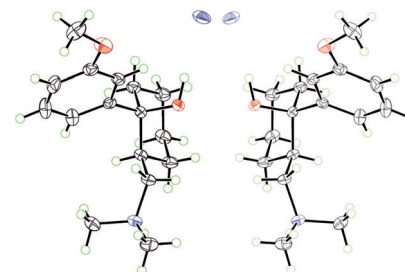
Naturstoffe

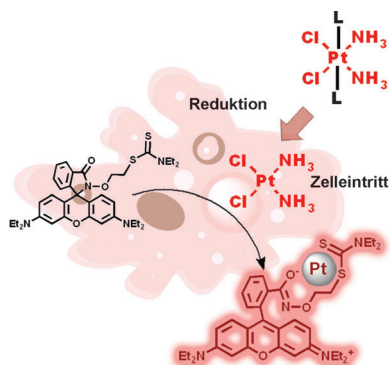
A. Boumendjel, G. Sotoing Taiwe,*
E. Ngo Bum, T. Chabrol, C. Beney,
V. Sinniger, R. Haudecoeur, L. Marcourt,
S. Challal, E. Ferreira Queiroz, F. Souard,
M. Le Borgne, T. Lomberget, A. Depaulis,
C. Lavaud, R. Robins, J.-L. Wolfender,
B. Bonaz, M. De Waard* — **11996 – 12000**



Occurrence of the Synthetic Analgesic
Tramadol in an African Medicinal Plant

Heilende Wurzel: Aus der Wurzelrinde von *N. latifolia*, einer afrikanischen Heilpflanze, wurde das Schmerzmittel Tramadol isoliert. Dies ist ein seltenes Beispiel eines synthetischen Wirkstoffs, der in der Natur in nennenswerten Konzentrationen vorkommt. Cl lila, N blau, O rot.



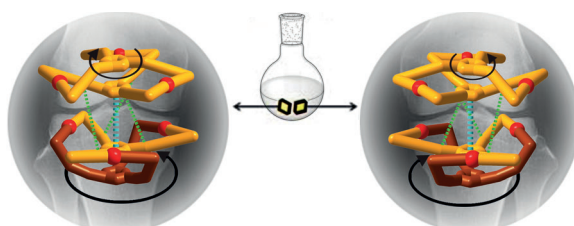


Unter Beobachtung: Eine Fluoreszenz-sonde zur Detektion von klinisch relevantem Cisplatin innerhalb einer zellulären Umgebung wurde entwickelt. Die Sonde ermöglicht die Visualisierung des Zelleintritts und der Aktivierung von Platin(IV)-Wirkstoffvorstufen in Krebszellen.

Zelluläre Bildgebung

D. Montagner, S. Q. Yap,
W. H. Ang* 12001 – 12005

A Fluorescent Probe for Investigating the Activation of Anticancer Platinum(IV) Prodrugs Based on the Cisplatin Scaffold



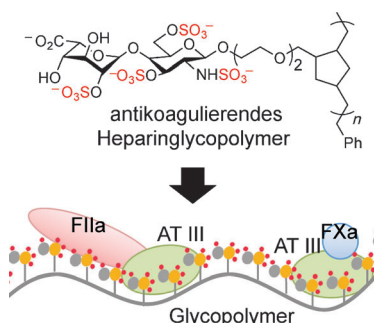
Flexibles Gelenk: Die Synthese und die Charakterisierung eines nanoskaligen Kugelgelenk-ähnlichen Wirt-Gast-Systems werden beschrieben. Dieses System besteht aus bislang nicht beschriebenen

Konglomeraten von zwei unterschiedlichen helicalen Metallacyclophanen. Seine Struktur weist eine $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkung und drei $\text{NH} \cdots \text{O}=\text{C}$ -Wasserstoffbrücken auf.

Helicale Metallacyclophane

H. Lee, T. H. Noh,
O.-S. Jung* 12006 – 12011

A Ball-Joint-Type Host-Guest System that Consists of Conglomerate Helical Metallacyclophanes



Gerinnungshemmer: Heparin und seine niedermolekularen Derivate werden zur Vorbeugung und klinischen Behandlung von Blutgerinnseln verwendet. Als potenziell sicherere Heparinmimetika wurden nun Heparin-basierte Glycopolymere synthetisiert, die gegen Proteasen (FXa und FIIa) in der Koagulationskaskade wirken und die Gerinnungszeit in humanem Blutplasma ähnlich effizient verlängern wie klinische Antikoagulantien. ATIII = Antithrombin III.

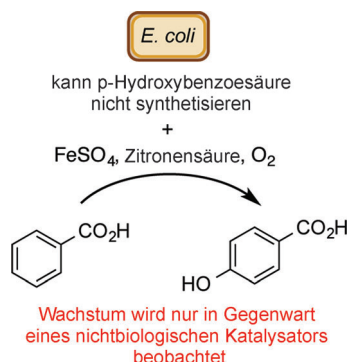
Biomimetische Polymere

Y. I. Oh, G. J. Sheng, S.-K. Chang,
L. C. Hsieh-Wilson* 12012 – 12015

Tailored Glycopolymers as Anticoagulant Heparin Mimetics



Organische Chemie hilft: Zwei nichtenzymatische chemische Reaktionen ohne direkten Bezug zueinander ermöglichen das Wachstum auxotropher *E. coli*-Stämme durch die Erzeugung lebenswichtiger Nährstoffe in situ. Die biokompatiblen Reaktionen laufen in Gegenwart der Organismen ab und sind so ausgelegt, dass sie Prozesse des Zellmetabolismus verknüpfen. Somit hängt das Wachstum der Organismen vom Erfolg nichtbiologischer chemischer Umwandlungen ab.



Biokompatible Chemie

Y. Lee, A. Umeano,
E. P. Balskus* 12016 – 12019

Rescuing Auxotrophic Microorganisms with Nonenzymatic Chemistry

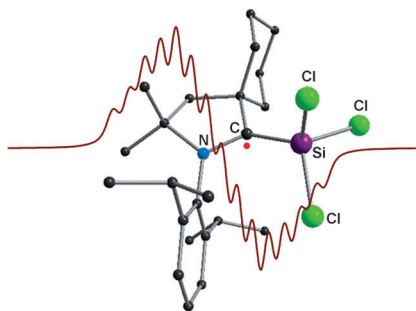


Kohlenstoff-zentrierte Radikale

K. C. Mondal, H. W. Roesky,* A. C. Stückl,
F. Ehret, W. Kaim,* B. Dittrich,* B. Maity,
D. Koley* ————— 12020 – 12023



Formation of Trichlorosilyl-Substituted
Carbon-Centered Stable Radicals through
the Use of π -Accepting Carbenes



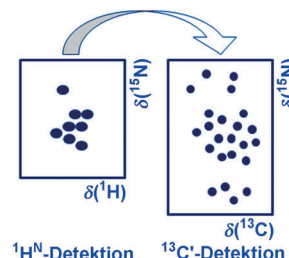
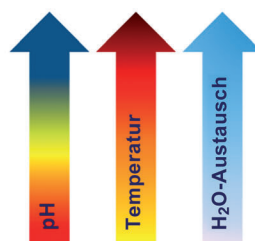
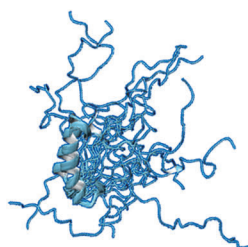
Radikale Veränderung: Cyclische Alkyl-(amino)carbene bilden zwitterionische Addukte mit SiCl_4 , die zu Kohlenstoff-zentrierten Radikalen umgesetzt wurden, indem die koordinative Donor-Akzeptor- $\text{C} \rightarrow \text{Si}$ -Bindung durch eine KC_8 -vermittelte Reduktion zu einer kovalenten C-Si -Bindung wird. Da das Kohlenstoff-Radikalzentrum an einen SiCl_3 -Substituenten gebunden ist, wird somit die Synthese von Radikalen ermöglicht, deren Radikalzentrum sich direkt neben einem Akzeptor befindet.

Protein-NMR-Spektroskopie

S. Gil, T. Hošek, Z. Solyom, R. Kümmerle,
B. Brutscher, R. Pierattelli,
I. C. Felli* ————— 12024 – 12028



NMR Spectroscopic Studies of
Intrinsically Disordered Proteins at Near-
Physiological Conditions



Beim Annähern an physiologische Bedingungen wird der Austausch von Lösungsmittel- und Amidprotonen in intrinsisch ungefalteten Proteinen (IDPs) so ausgeprägt, dass er für die Konzeption von NMR-Experimenten unbedingt berücksichtigt werden muss. ^{13}C -NMR-

Experimente liefern Informationen, die nicht über die Detektion von Amidprotonen zugänglich sind, und der Austausch mit den Lösungsmittelprotonen kann genutzt werden, um die experimentelle Empfindlichkeit zu erhöhen.

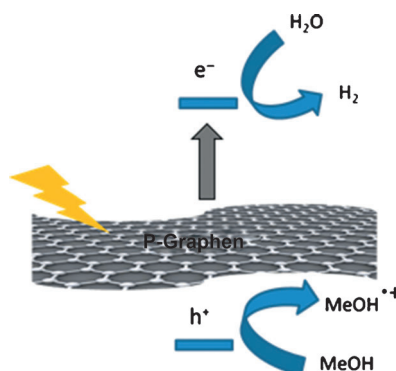
Graphen zur Wasserstoffherzeugung

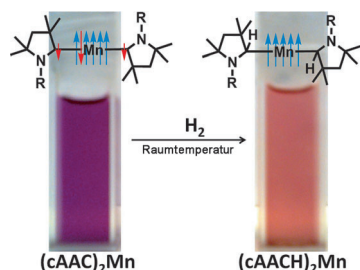
M. Latorre-Sánchez, A. Primo,*
H. García* ————— 12029 – 12032



P-Doped Graphene Obtained by Pyrolysis
of Modified Alginate as a Photocatalyst for
Hydrogen Generation from Water–
Methanol Mixtures

Richtig dotiert: Phosphordotiertes Graphen wurde durch die Pyrolyse von natürlichem, mit H_2PO_4^- versetztem Alginat bei 900°C erhalten. Dieses Material katalysierte die Erzeugung von Wasserstoff aus einer Wasser/Methanol-Mischung bei Bestrahlung mit UV- oder sichtbarem Licht. Wurde die Menge an eingesetztem H_2PO_4^- erhöht, wurde eine höhere photokatalytische Aktivität beobachtet.



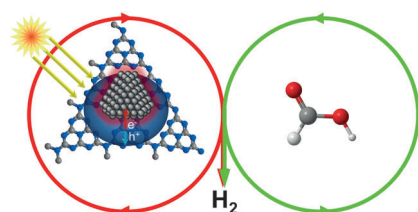


Der (cAAC)₂Mn-Komplex (cAAC = cyclisches Alkyl(amino)carben) enthält ein lineares zweifach koordiniertes Mn-Zentrum. Die antiferromagnetische Wechselwirkung eines ungepaarten Elektrons, das zwischen den zwei Carben-C-Atomen delokalisiert ist, mit dem zentralen Mn^{II}, das eine d⁶-Konfiguration hat, trägt hauptsächlich zum $S_T = 3/2$ -Grundzustand bei. Die Behandlung von (cAAC)₂Mn mit H₂ bei Raumtemperatur führt zur Addition der H-Atome an beide Carben-C-Atome, wonach für das zentrale Mn-Atom ein $S_T = 5/2$ -Grundzustand resultiert.

Wasserstoffspaltung

P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky,* M. Hermann, G. Frenking,* S. Demeshko, F. Meyer, A. C. Stückl, J. H. Christian, N. S. Dalal, L. Ungur, L. F. Chibotaru, K. Pröpper, A. Meents, B. Dittrich* — **12033–12037**

Synthesis and Characterization of a Two-Coordinate Manganese Complex and its Reaction with Molecular Hydrogen at Room Temperature

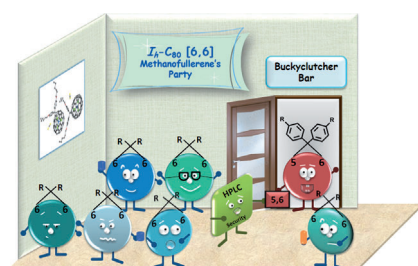


Kontakte nutzen: Ein Photokatalysator aus Pd-Nanopartikeln und mesoporösem Kohlenstoffnitrid zeigt eine außergewöhnliche katalytische Aktivität für die Dehydrierung von Ameisensäure unter H₂-Entwicklung bei Raumtemperatur in Wasser (siehe Bild). Ursache der hohen Aktivität ist die erhöhte Elektronenreicherung der Pd-Nanopartikel durch Ladungstransfer am Mott-Schottky-Kontakt.

Wasserstoffherzeugung

Y. Y. Cai, X. H. Li,* Y. N. Zhang, X. Wei, K. X. Wang, J. S. Chen* — **12038–12041**

Highly Efficient Dehydrogenation of Formic Acid over a Palladium-Nanoparticle-Based Mott-Schottky Photocatalyst

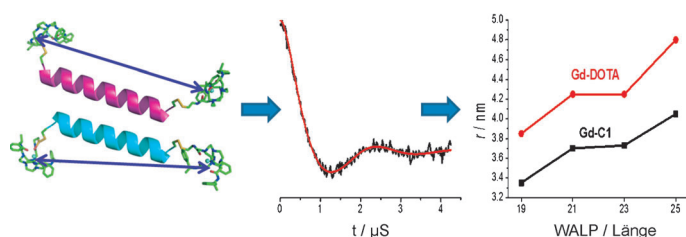


Neuankömmling: Die Modifizierung von endohedralen Metallofullerenen mit I_h -C₈₀-Käfig durch cyclopropanierende Addition führt normalerweise zu den [6,6]-Methanofulleren-Addukten. Unter relativ milden, stöchiometrischen Bedingungen wurden nun auch [5,6]-offene Methanofullerene mit I_h -C₈₀-Käfig synthetisiert und röntgenkristallographisch charakterisiert.

Fulleren-Derivatisierung

M. Izquierdo, M. R. Cerón, M. M. Olmstead, A. L. Balch,* L. Echegoyen* — **12042–12046**

[5,6]-Open Methanofullerene Derivatives of I_h -C₈₀



Abstandsmessungen an helicalen Transmembranpeptiden (ca. 0.15 nmol; WALP-Peptide) in einer Modellmembran wurden mit der Doppel-Elektron-Elektron-Resonanz (DEER)-Technik bei hoher Frequenz unter Verwendung von Gd³⁺-Markern

(Gd-DOTA und Gd-C1) durchgeführt. Der Ansatz ist attraktiv für Membranproteinstudien, da kleine Abstandsänderungen detektiert werden können und die Marker chemisch flexibel sind.

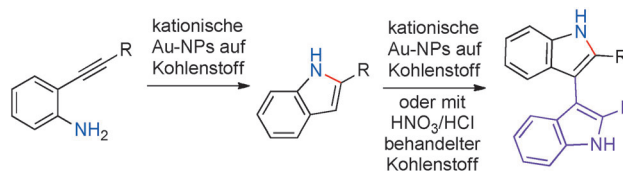
EPR-Spektroskopie

E. Matalon, T. Huber, G. Hagelueken, B. Graham, V. Frydman, A. Feintuch, G. Otting, D. Goldfarb* — **12047–12050**

Gadolinium(III) Spin Labels for High-Sensitivity Distance Measurements in Transmembrane Helices

Heterogene Katalyse

J. E. Perea-Buceta, T. Wirtanen, O.-V. Laukkanen, M. K. Mäkelä, M. Nieger, M. Melchionna, N. Huittinen, J. A. Lopez-Sanchez,* J. Helaja* **12051 – 12055**



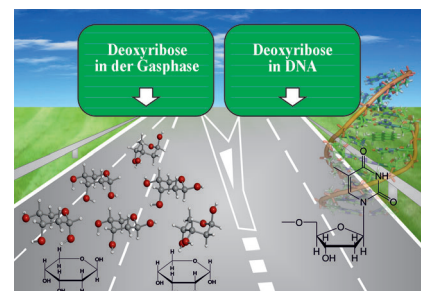
Ein Hoch auf den Träger: Die Cycloisomerisierung von 2-Alkynylanilinen zu Indolen wird durch kationische Au-Nanopartikel (NPs) auf einem Kohlenstoffträger katalysiert. Elektronisch neutrale und elektronenreiche 2-Arylindole wandeln

sich durch oxidative Homokupplung weiter in 3,3'-Biindole um; dieser Schritt wird ebenfalls glatt durch Au-NPs auf Kohlenstoff katalysiert, aber ebenso, wenn auch langsamer, durch den Kohlenstoffträger alleine.

Mikrowellenspektroskopie

I. Peña, E. J. Cocinero,* C. Cabezas, A. Lesarri, S. Mata, P. Écija, A. M. Daly, Á. Cimas, C. Bermúdez, F. J. Basterretxea, S. Blanco, J. A. Fernández, J. C. López, F. Castaño, J. L. Alonso* **12056 – 12061**

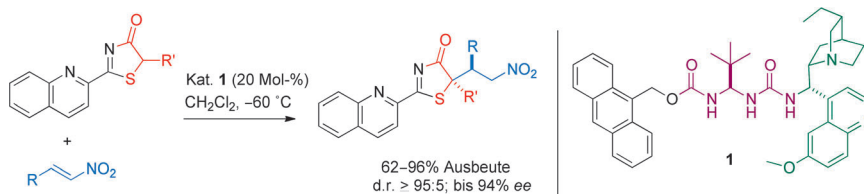
Ein klares Bild von den Konformationen isolierter 2-Deoxy-D-ribose wurde mithilfe von Chirped-Puls- und Balle-Flygare-Fourier-Transformations-Mikrowellenspektrometrie jeweils in Kombination mit Laserablationsquellen erhalten. Zwei Konformere der α -D-Deoxyribopyranose und vier der β -D-Deoxyribopyranose wurden auf Basis der spektroskopischen Rotationsparameter und von Ab-initio-Rechnungen identifiziert. Das Substitutionsmuster und die effektiven Strukturen der häufigsten Konformere wurden bestimmt.



Six Pyranoside Forms of Free 2-Deoxy-D-ribose

Organokatalyse

S. Diodado, J. Etxabe, J. Izquierdo, A. Landa, A. Mielgo, I. Olaizola, R. López, C. Palomo* **12062 – 12067**

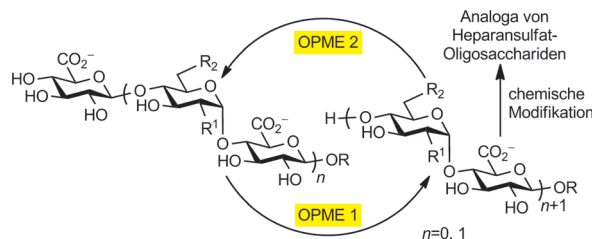


Alles dran: Die difunktionelle Brønsted-Base **1** mit Ureido-peptid-Gerüst vermittelt die erste direkte katalytische Michael-Reaktion von α -Mercaptocarboxylat-Sur-

rogaten mit Nitroolefinen. Hierbei wird ein vollständig substituiertes Kohlenstoffzentrum in α -Stellung aufgebaut.

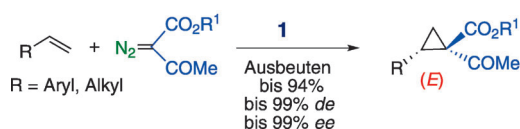
Enzymatische Synthese

Y. Chen, Y. Li, H. Yu, G. Sugiarto, V. Thon, J. Hwang, L. Ding, L. Hie, X. Chen* **12068 – 12072**



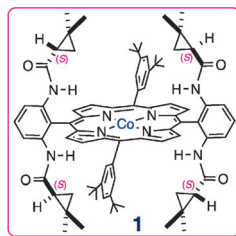
Heparansulfat-Analoga: Hoch effiziente, chemoenzymatische Eintopf-Multienzym-(OPME)-Systeme wurden zur Aktivierung und zum Transfer von N-Acetylglucosamin (GlcNAc) und Glucuronsäure (GlcA) entwickelt. Diese Systeme wurde

für die sequentielle und maßgeschneiderte Synthese von N-sulfatierten Analoga von Heparansulfat-Oligosacchariden verwendet, die wirksame Therapeutika sein könnten.



Porphyrin und Co.: Der Cobalt(II)-Komplex **1** ist ein effektiver Metalloradikal-Katalysator der Cyclopropanierung von Alkenen mit α -Acetodiazooacetaten bei Raumtemperatur. Als Produkte entstehen E-1,1-Cyclopropylketoester in hohen

Ausbeuten und mit hohen Diastereo- und Enantioselektivitäten. Die enantiomerenangereicherten E-Diastereomere können durch Einwirkung von Iodid unter Erhaltung der Enantiomerenreinheit in die Z-Isomere epimerisiert werden.



Synthesemethoden

X. Xu, S. Zhu, X. Cui, L. Wojtas,
X. P. Zhang* 12073 – 12077

Cobalt(II)-Catalyzed Asymmetric
Olefin Cyclopropanation with
 α -Ketodiazooacetates



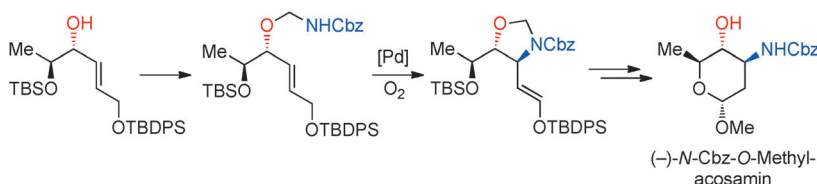
C-H wird C-N: In den chelatunterstützten Titelreaktionen in Gegenwart eines hypervalenten Iodreagens dienten Natriumazid und Natriumnitrit als leicht verfügbare Stickstoffquellen und Pyridin-, Pyrimidin- und Pyrazol-Substituenten als effiziente

dirigierende Gruppen (DGs; siehe Schema; Cp* = C₅Me₅). Der präparative Nutzen der Azidierungsprodukte wurde in anschließenden Umsetzungen der N₃-Gruppe demonstriert.

Synthesemethoden

F. Xie, Z. Qi, X. Li* 12078 – 12082

Rhodium(III)-Catalyzed Azidation and
Nitration of Arenes by C–H Activation



Diastereoselektive Aza-Wacker-Cyclisierungen von O-Allyl-Halbaminaleen unter Luftzutritt ergeben 1,2-Aminoalkohol-Derivate ausgehend von Allylalkoholen. Die Anwendungsbreite dieser Methode wird aufgezeigt, und ihr Nutzen wird durch

eine straffe Synthese des biologisch wichtigen Aminoszuckers (–)-Acosamin belegt. Cbz = Benzyloxycarbonyl, TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

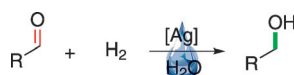
Synthesemethoden

A. B. Weinstein, D. P. Schuman, Z. X. Tan,
S. S. Stahl* 12083 – 12086

Synthesis of Vicinal Aminoalcohols by
Stereoselective Aza-Wacker Cyclizations:
Access to (–)-Acosamine by Redox Relay



Ein Silberkomplex mit einem sperrigen einzähnigen Phosphanliganden ermöglicht die erste silberkatalysierte Hydrierung in Wasser, die aliphatische, aromatische und heterocyclische Aldehyde direkt in die entsprechenden Alkohole überführt. Die Methode erschließt ein neues Anwendungsgebiet für die Silberkatalyse.



Homogene Katalyse

Z.-H. Jia, F. Zhou, M. Liu, X.-S. Li,
A. S. C. Chan, C.-J. Li* 12087 – 12090

Silver-Catalyzed Hydrogenation of
Aldehydes in Water



Innentitelbild

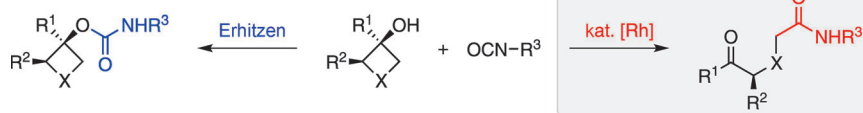


Selektive Katalyse

N. Ishida, Y. Nakanishi,
M. Murakami* 12091 – 12094



Reactivity Change of Cyclobutanols towards Isocyanates: Rhodium Favors C-Carbamylation over O-Carbamylation



Umgekehrt: In Gegenwart bzw. Abwesenheit eines Rhodium-Katalysators wurden bei der Addition von Cyclobutanolen an Isocyanate gegensätzliche Reaktionswege beobachtet: Bloßes Erhitzen führte zu

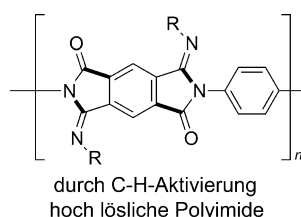
einer direkten O-Carbamylierung und somit zu Cyclobutylcarbamaten. Die Hinzugabe eines Rhodium-Katalysators ermöglichte hingegen eine C-Carbamylierung durch eine Ringöffnungsreaktion.

Heterocyclen

S. Sueki, Y. Guo, M. Kanai,
Y. Kuninobu* 12095 – 12099



Rhenium-Catalyzed Synthesis of 3-Imino-1-isindolinones by C–H Bond Activation: Application to the Synthesis of Polyimide Derivatives



Polyimid-Lösung: Die Titelverbindungen wurden über eine Rhenium-katalysierte C-H-Aktivierung in guten bis exzellenten Ausbeuten aus aromatischen Imidaten und Isocyanaten synthetisiert. Auch im Gramm-Maßstab waren die Ausbeuten hoch, und die Reaktion konnte auf die Synthese von Polyimid-Derivaten angewendet werden (siehe Bild), die in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich sind.

DOI: 10.1002/ange.201308603

Vor 100 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 Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Eine kurze Übersicht zu ätherischen Ölen liefert die *Angewandte Chemie* am 24. Oktober 1913. Während Campher-, Minz- und Terpinöl – nur um einige Beispiele zu nennen – aus natürlichen Extrakten im Großmaßstab weltweit gehandelt werden, rätselt man immer noch über die Strukturen und chemischen Reaktionen mancher ihrer Inhaltsstoffe; und so bildet eine Zusammenfassung der jüngsten wissenschaftlichen Mitteilungen zu Terpenkörpern den Mittelpunkt des Beitrags von A. Leclaire.

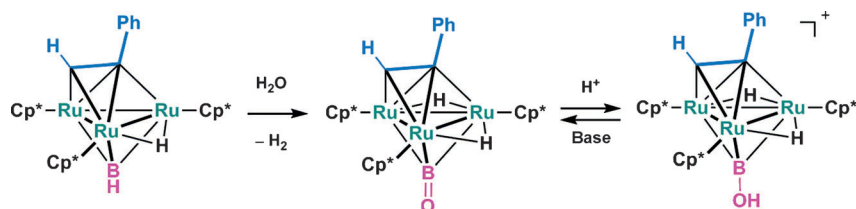
[Lesen Sie mehr in Heft 85/1913](#)

„In den grünen Pflanzen geschieht durch die Wirkung des Chlorophylls die unermessliche Produktion organischer Materie.“ Mit diesem Satz beginnt Richard Willstätter seinen Vortrag über das Chlorophyll, der im letzten Oktoberheft der *Angewandten Chemie* 1913 abgedruckt wurde. Es folgt eine Beschreibung älterer Ergebnisse zu den optischen und (bio)chemischen Eigenschaften des Blattfarbstoffs, und bald darauf ist seine Kernstruktur als ein Ätioporphyrin identifiziert, das ein Magnesiumion über vier Stickstoffatome bindet. Die Konstitutionsbestimmung

bereitet allerdings noch Probleme: Für das Ätioporphyrin wird – „mit einiger Wahrscheinlichkeit“ – eine offene Bis(dipyrrolomethin)-Dimerstruktur angenommen, und nicht das heute so vertraute makrocyclische Porphyrinsystem.

Unter anderem für seine bahnbrechenden Studien zum Chlorophyll erhielt Willstätter im Jahr 1915 den Nobel-Preis für Chemie.

[Lesen Sie mehr in Heft 87/1913](#)



Neue Brücken: Ein dreifach verbrückender Oxoborylligand entstand bei der Umsetzung des μ_3 -Borylenkomplexes $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-PhCCH})(\mu_3\text{-BH})]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit H_2O (siehe Schema). Der Mehrfachbindungscharakter der B-O-Bindung wurde durch

Röntgenkristallographie, Spektroskopie und DFT-Rechnungen aufgeklärt. Die Protonierung des μ_3 -BO-Komplexes zu einem kationischen μ_3 -Hydroxyborylenkomplex bestätigt die stark polarisierte Natur der $\text{B}^+\text{-O}^-$ -Bindung.

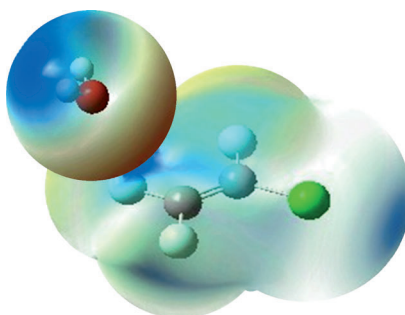
Clusterverbindungen

T. Kaneko, T. Takao,*
H. Suzuki* 12100–12103

A Triruthenium Complex Capped by a Triply Bridging Oxoboryl Ligand



Die Rotationsspektren mehrerer Isotopologen des Chlortrifluorethylen-Wasser-Addukts zeigen, dass die beiden Untereinheiten durch eine Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar und den π -Elektronen verbunden sind (siehe Bild). Diese Struktur wird auch durch theoretische Studien bestätigt.



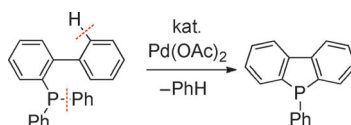
Mikrowellenspektroskopie

Q. Gou, G. Feng, L. Evangelisti,
W. Caminati* 12104–12107

Lone-Pair... π Interaction: A Rotational Study of the Chlorotrifluoroethylene–Water Adduct



Auf dem direkten Weg zu Phospholen umgeht die Titelreaktion einige Beschränkungen, die bisher berichteten Synthesemethoden anhaften. Phosphole mit einem breiten Spektrum an Funktionalitäten (darunter Br, F, CO_2Me , Ac und CN) können leicht hergestellt werden, desgleichen Systeme mit anellierten Ringen (Naphthaline, Anthracene, Furan und Pyrrole).



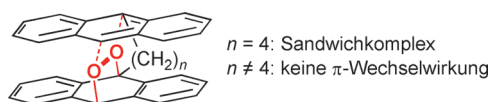
Heterocyclensynthese

K. Baba, M. Tobisu,*
N. Chatani* 12108–12111

Palladium-Catalyzed Direct Synthesis of Phosphole Derivatives from Triarylphosphines through Cleavage of Carbon–Hydrogen and Carbon–Phosphorus Bonds



Titelbild



Sauerstoff steckt zwischen Acenen: Die Geschwindigkeit der Photooxygenierung von Bis(anthryl)alkanen mit Singulett-Sauerstoff zeigt ein Maximum für eine bestimmte Kettenlänge ($n=4$). In Verbindung mit Rechnungen, einer bathochro-

men Verschiebung in den UV/Vis-Absorptionen für nur ein Endoperoxid und einer CT-Absorptionsbande gibt dies deutliche Hinweise auf einen Sauerstoff-Anthracen-Sandwichkomplex.

Sandwichkomplexe

M. Klaper, T. Linker* 12112–12115

Hinweise auf einen Sauerstoff-Anthracen-Sandwichkomplex

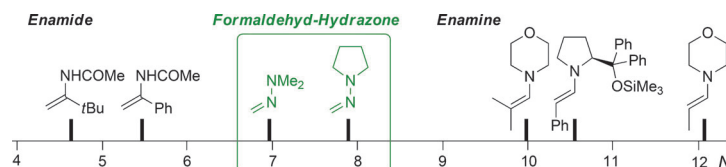


Ambidente Reaktivität

B. Maji,* K. Troshin,
H. Mayr* — 12116–12120



Ambidente Reaktivität von Formaldehyd-*N,N*-dialkylhydrazonen



Wem gelingt der C-Angriff? Mit einem Nucleophiliewert von $N \approx 7$ für einen Angriff auf das Azomethin-C-Atom können Formaldehyd-Hydrazone bei

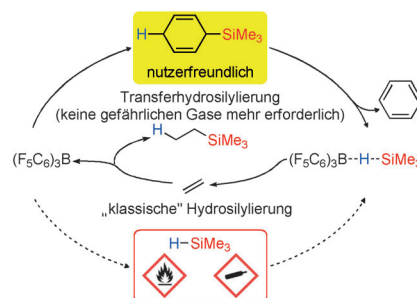
Raumtemperatur unkatalysierte Reaktionen mit Elektrophilen eingehen, die einen Elektrophilieparameter $E > -12$ aufweisen.

Transferhydrosilylierung

A. Simonneau,
M. Oestreich* — 12121–12124



3-Silylierte Cyclohexa-1,4-diene als Vorstufen für gasförmige Hydrosilane: die $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Transferhydrosilylierung von Alkenen



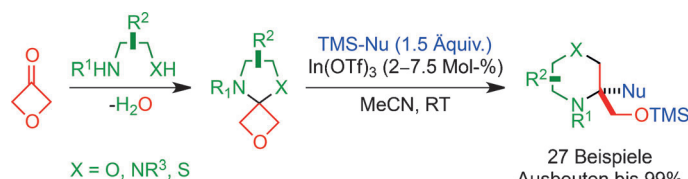
Wolf im Schafspelz: Die starke Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ katalysiert die Freisetzung von Hydrosilanen aus 3-silylierten Cyclohexa-1,4-dienen unter gleichzeitiger Bildung von Benzol. Die nachgeschaltete $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Si-H-Bindungsaktivierung ermöglicht die Hydrosilylierung von Alkenen (siehe Schema). Die Gesamtreaktion ist eine ionische Transferhydrosilylierung! Das neue Verfahren ist vielversprechend im Fall von ansonsten gasförmigen, hochentzündlichen Hydrosilanen.

Synthesemethoden

S. A. Ruider, S. Müller,
E. M. Carreira* — 12125–12128



Ringerweiterung von Oxetan-3-on-abgeleiteten Spirocyclen: ein praktischer Zugang zu gesättigten Stickstoffheterocyclen



One ring to bring them all: Ausgehend von Oxetan-3-on-abgeleiteten Spirocyclen entstehen unter Lewis-Säure-Katalyse in einer hoch selektiven Reaktionskaskade gesättigte N-Heterocyclen. Die inhärente

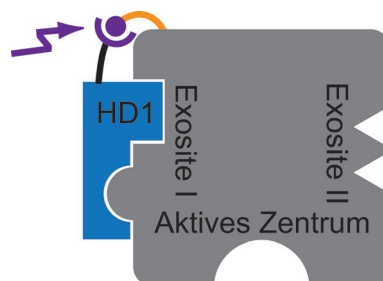
Reaktivität von 3-Oxetanon ermöglicht einen einfachen Zugang zu biologisch wichtigen Morpholinen, Piperazinen und Thiomorpholinen mit bisher schwer zugänglichem Substitutionsmuster.

Maskierungsmethoden

F. Rohrbach, F. Schäfer, M. A. H. Fichte,
F. Pfeiffer, J. Müller, B. Pötzsch,
A. Heckel,* G. Mayer* — 12129–12132

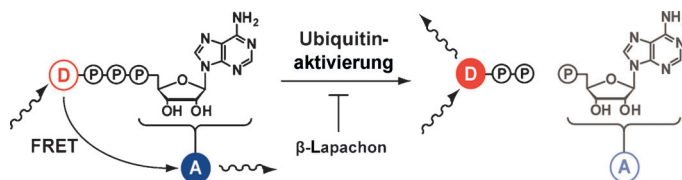


Aptamerbasiertes Caging zur selektiven Maskierung von Proteindomänen



Photoaktivierung: Aptamere in Verbindung mit einem photospaltbaren Linker wurden für die selektive Maskierung und photolytische Freisetzung von großen Proteinsubdomänen eingesetzt. Kenntnisse über die Struktur des Proteins sind dabei nicht nötig. Als Fallbeispiel wurde die Exosite I von Thrombin reguliert (siehe Bild), um eine lichtgesteuerte Induktion der Blutgerinnung zu ermöglichen.

Innen-Rücktitelbild



Viele Enzyme nutzen ATP zur Signaltransduktion oder als Energiequelle. Neue fluorogene ATP-Analoga detektieren in Echtzeit ATP-Verbrauch durch Enzyme, die Ubiquitin und ubiquitinähnliche Proteine aktivieren, und ermöglichen so die Untersuchung von Inhibitoren und Sti-

mulatoren dieser ATP-prozessierenden Enzyme ohne zusätzliche Enzyme oder Reagentien. β-Lapachon wurde als Inhibitor des ubiquitinaktivierenden Enzyms UBA1 identifiziert (siehe Schema; A = Akzeptor, D = Donor).

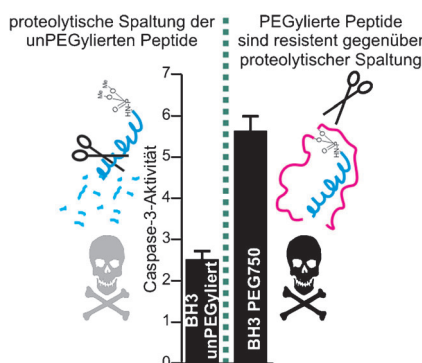
ATP-FRET-Sonden

S. M. Hacker, D. Pagliarini, T. Tischer, N. Hardt, D. Schneider, M. Mex, T. U. Mayer, M. Scheffner,*
A. Marx* — 12133 – 12137

Fluorogene ATP-Analoga zur Detektion von ATP-Verbrauch: Beobachtung der Aktivierung von Ubiquitin in Echtzeit



PEG intrazellulär! Obwohl PEGylierungen die biologische Halbwertszeit von Peptiden in Serum und Lysat verlängern, wurde der Einfluss der PEGylierung auf das Verhalten biologischer Wirkstoffe in Zellen bis jetzt kaum untersucht. Hier wird gezeigt, dass Phosphoramidat-verzweigte PEGylierte proapoptotische Peptide eine erhöhte Stabilität in Jurkat-Zelllysate aufweisen, homogen in der Zelle verteilt sind und eine hohe apoptotische Aktivität in Zellen zeigen.



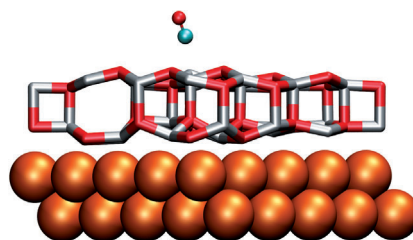
Bioaktive PEG-Peptide

N. Nischan, A. Chakrabarti, R. A. Serwa, P. H. M. Bovee-Geurts, R. Brock, C. P. R. Hackenberger* — 12138 – 12142

Stabilisierung von Peptiden für intrazelluläre Anwendungen mit Phosphoramidat-verzweigten Polyethylenglycol-Ketten



Einflussreiche Unterlage: Metallsubstrate nehmen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten von ZnO-Schichten, einem für die industrielle Herstellung von Methanol durch CO-Oxidation wichtigen Katalysatormaterial. Wechselwirkungen mit dem Substrat führen zur Bildung einer neuen, planaren ZnO-Schichtform, deren weniger hoch oxidierte Zn-Atome CO stärker binden als die Zn-Atome in der normalen Wurtzit-Modifikation.



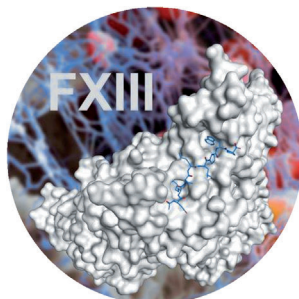
Oberflächenchemie

V. Schott, H. Oberhofer, A. Birkner, M. Xu, Y. Wang, M. Muhler, K. Reuter, C. Wöll* — 12143 – 12147

Chemische Aktivität von dünnen Oxidschichten: Starke Träger-Wechselwirkungen ergeben eine neue ZnO-Dünnschichtphase



Verfügbare Arzneistoffe gegen Herz-Kreislauf-Erkrankungen hemmen Blutgerinnungsproteine, können aber zu lebensbedrohlichen Blutungen führen. Ein aussichtsreiches Zielenzym für sicherere Wirkstoffe ist die Transglutaminase Faktor XIII (FXIII), deren aktive Struktur nun aufgeklärt wurde. Die Aktivierung von FXIII erfolgt über die Bindung von drei Calciumionen, die Domänenbewegungen des Enzyms auslösen.



Wirkstoffentwicklung

M. Stieler, J. Weber, M. Hils, P. Kolb, A. Heine, C. Büchold, R. Pasternack, G. Klebe* — 12148 – 12153

Kristallstruktur des aktiven Gerinnungsfaktors XIIIa, induziert durch Calciumbindung: Grundlage für die Entwicklung neuartiger Antikoagulantien





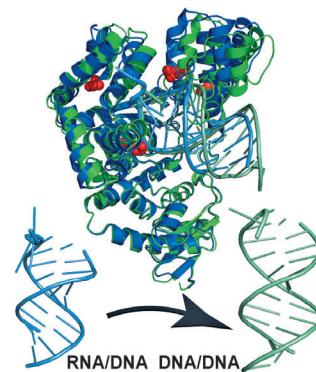
DNA-Polymerasen

N. Blatter, K. Bergen, O. Nolte, W. Welte,
K. Diederichs, J. Mayer, M. Wieland,
A. Marx* ————— **12154–12158**



Struktur und Funktion einer RNA-
lesenden thermostabilen DNA-
Polymerase

„Untreu“: Eine DNA-abhängige DNA-Polymerase, deren Wildtyp-Vorläufer keine signifikante Reverse-Transkriptase-Aktivität zeigte, wurde beim Einbau eines Nukleotids gegenüber einem RNA-Templat abgefangen und erstmals strukturell charakterisiert. Die signifikant erhöhte Reverse-Transkriptase-Aktivität der DNA-Polymerase-Variante ermöglicht ihre Anwendung in PCR-basierten molekular-diagnostischen Prozessen.



Hintergrundinformationen
sind unter www.angewandte.de
erhältlich (siehe Beitrag).



Diesen Artikel begleitet eines der Titel-
bilder dieses Hefts (Front- und Rück-
seite, 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.



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



Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access).

Abstracts bei Zuschriften

Ab Januar 2014 werden die Zuschriften in der *Angewandten Chemie* eine Zusammenfassung (einen Abstract) als ersten Absatz enthalten. Bitte reichen Sie darum ab sofort jede neue Zuschrift mit einem solchen Text ein. Bitte beachten Sie dabei folgende Punkte, die Sie ausführlicher auch in unseren Hinweisen für Autoren auf der Homepage der Zeitschrift unter Punkt 3.1 finden können:

Im Abstract sollten die **Motivation** für die Arbeit, die angewendeten **Methoden**, die **Ergebnisse** und die **Schlussfolgerungen** in zusammen maximal 1000 Zeichen präsentiert werden. Der Abstract sollte mehrere Schlüsselwörter enthalten, die den Beitrag bei Online-Recherchen leicht finden lassen, und er sollte keine Hinweise auf graphische Elemente und Tabellen des Beitrags oder auf Literaturstellen enthalten.

Angewandte Berichterstattung

Direct Peptide Lipidation through Thiol-
Ene Coupling Enables Rapid Synthesis
and Evaluation of Self-Adjuvanting
Vaccine Candidates

T. H. Wright, A. E. S. Brooks,
A. J. Didsbury, G. M. Williams,
P. W. R. Harris, P. R. Dunbar,
M. A. Brimble* ————— **10810–10813**

Angew. Chem. **2013**, 125

DOI: 10.1002/ange.201305620

In dieser Zuschrift wurde eine Coautorin, Dr. Julie D. MacIntosh, versehentlich nicht genannt. Die vollständige Autorenliste muss daher lauten:

Tom H. Wright, Anna E. S. Brooks, Alicia J. Didsbury, Julie D. MacIntosh,
Geoffrey M. Williams, Paul W. R. Harris, P. Rod Dunbar, and Margaret A. Brimble*

Die Adresse von Dr. J. D. MacIntosh ist:

School of Biological Sciences, the University of Auckland
3 Symonds Street, Auckland Central 1142 (New Zealand)