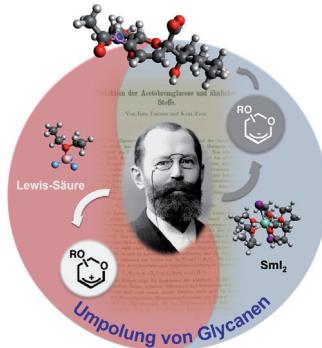




... ist das Wachstum von Neuriten primärer Hippocampus-Neuronen auf Monoschichten aus Kieselgkugelchen. In der Zuschrift auf S. 6189 ff. berichten Y. Nam, J. S. Lee, I. S. Choi et al., dass bis zu einem Durchmesser der Kugelchen von etwa 1 µm das Neuritenwachstum auf größeren Kugelchen (weiß) schneller ist als auf kleineren (schwarz). Nach einer biochemischen Analyse ist vor allem die Dynamik von Aktin im Cytoskelett für das Erkennen der Oberflächentopographie ursächlich.

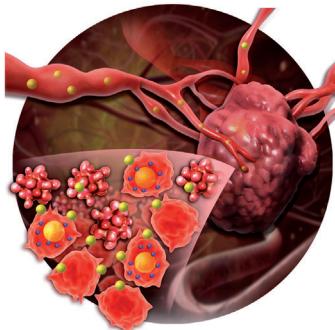
NMR-Fingerabdrücke

¹H-NMR-Fingerabdrücke weisen den Weg zu neuartigen Verbindungen wie Iotrochotazin A. Wie R. J. Quinn und Mitarbeiter in ihrer Zuschrift auf S. 6184 ff. zeigen, ist dieser Naturstoff wirksam gegen ein Zellmodell der Parkinson-Krankheit.



Umpolung

In ihrer Zuschrift auf S. 6298 ff. beschreiben G. Doisneau, J.-M. Beau et al. die chemoselektive reduktive Kupplung von Carbonylverbindungen mit Glycanen, die durch Samariumdiiodid ermöglicht wird.



Wirkstofftransport

R. Mo, C. Zhang, et al. stellen in ihrer Zuschrift auf S. 6367 ff. ein pH-responsives Nanogel vor, das in eine Tumorzelle eindringt, ein Chemothrapeutikum freisetzt, von der Zelle ausgestoßen wird und weitere Tumorzellen infiziert.

So erreichen Sie uns:

Redaktion:

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

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

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

Rechte und Lizenzen:

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

Online Open:

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

Abonnements:

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

Anzeigen:

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



Erhältlich im
App Store

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

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



Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

6142 – 6145

Autoren-Profile



„Meine Lieblingsgerichte sind Hot Pot (Feuertopf) und Suppe.
Das Spannendste an meiner Forschung ist hochchromophore und lumineszierende Moleküle zu entdecken und ihre Absorptions- und Emissionsfarben durch Beeinflussung der nichtkovalenten intermolekularen Wechselwirkungen und der supramolekularen Assoziationen und Nanostrukturen zu steuern. ...“
Dies und mehr von und über Vivian Wing-Wah Yam finden Sie auf Seite 6146.

Vivian Wing-Wah Yam — **6146 – 6147**

Nachrichten



N. L. Abbott



M. Flytzani-Stephanopoulos



N. J. Halas



J. L. Hedrick



R. G. Bergman

In die National Academy of Engineering gewählt: N. L. Abbott, M. Flytzani-Stephanopoulos, N. J. Halas und J. L. Hedrick — **6148**

Welch-Preis: R. G. Bergman — **6148**

Bücher

Stereoselective Synthesis of Drugs and Natural Products

Vasyl Andrushko, Natalia Andrushko

rezensiert von E. V. Prusov — **6149**

Korrespondenz

Chemische Bindung

G. Frenking* **6152–6158**

Dative Bindungen bei Hauptgruppen-elementverbindungen: ein Plädoyer für mehr Pfeile

Eine große Bereicherung der Chemie der sp-Block-Elemente folgte aus der Beschreibung der elektronischen Struktur von Hauptgruppen-elementverbindungen mithilfe dатiver Bindungen. Diese Sichtweise erwies sich als nützlicher Wegweiser

für die Synthese von neuartigen Donor-Akzeptor-Komplexen und führte zur Entdeckung neuer Verbindungsklassen wie der Carbone CL_2 und der Borylenkomplexe $(\text{BH})_2$ sowie zu einem Verständnis von ungewöhnlichen Molekülstrukturen.

Chemische Bindung

D. Himmel, I. Krossing,*
A. Schnepp **6159–6160**

Dativ oder nicht dativ?

Ist Leberwurst Schweinemarmelade? Hier reagieren die Autoren des Essays *Dative Bindungen bei Hauptgruppen-elementver-*

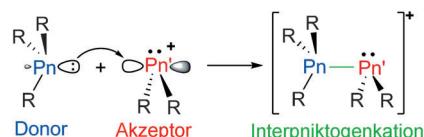
bindungen: ein Plädoyer für weniger Pfeile auf die Kritik von Gernot Frenking und berichtigen ihren Essay in einem Punkt.

Aufsätze

Hauptgruppenchemie

A. P. M. Robertson, P. A. Gray,
N. Burford* **6162–6182**

Interpniktogenkationen: Neue Perspektiven in der Koordinationschemie



Koordinations- oder Donor-Akzeptor-Bindungen bilden die Grundlage der Übergangsmetallchemie, sie treten aber auch zwischen Nichtmetallen auf. Dieser Aufsatz betrachtet koordinative Wechselwirkungen zwischen Pniktogenen (Pn) und zeigt deren strukturelle Vielfältigkeit. Verbindungen, die Pn-Pn- oder Pn'-Pn-Bindungen enthalten, werden geordnet nach dem als kationischer Akzeptor wirkenden Pniktogenelement behandelt.

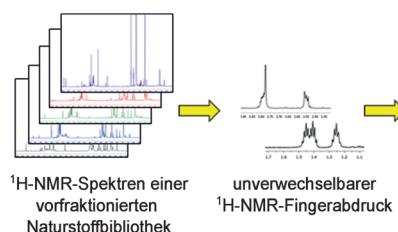
Zuschriften

Naturstoffe

T. Grkovic, R. H. Pouwer, M.-L. Vial,
L. Gambini, A. Noël, J. N. A. Hooper,
S. A. Wood, G. D. Mellick,
R. J. Quinn* **6184–6188**

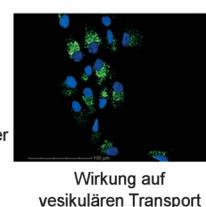


NMR Fingerprints of the Drug-like Natural-Product Space Identify Iotrochotazine A: A Chemical Probe to Study Parkinson's Disease



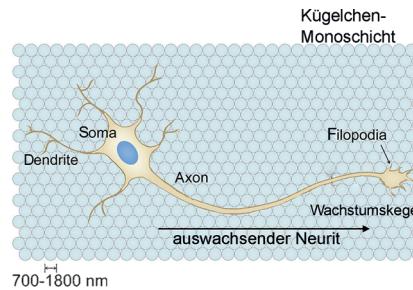
Den Schleier gelüftet: Ein neuartiger Naturstoff – Iotrochotazin A – wurde mithilfe einer NMR-basierten Strategie isoliert, die auf der Analyse von ^1H -NMR-Fingerabdrücken einer vorfraktionierten Naturstoffbibliothek beruhte. In einem

phänotypischen Assay von hONS-Zellen idiopathischer Parkinson-Patienten beeinflusste die Substanz die Morphologie und zelluläre Verteilung von Lysosomen und frühen Endosomen.



Frontispiz

Ihr habt Nerven! Die Neuritenentwicklung von Hippocampusneuronen wurde auf Anordnungen aus SiO₂-Kügelchen mit 700–1800 nm Durchmesser untersucht. Eine Vergrößerung des Durchmessers beschleunigte das Auswachsen der Neurite, bis bei etwa 1000 nm Sättigung eintrat. Biochemische Analysen deuten auf die Aktindynamik im Zellgerüst als wichtigsten Parameter bei der Erkennung der Oberflächentopographie.



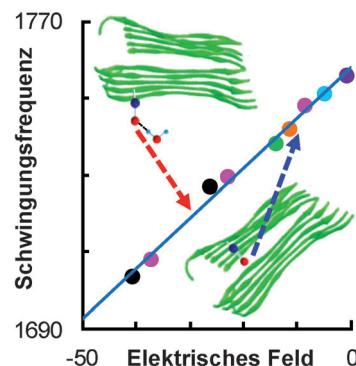
Neurochemie

K. Kang, S. Y. Yoon, S.-E. Choi, M.-H. Kim, M. Park, Y. Nam,* J. S. Lee,* I. S. Choi* **6189–6193**

Cytoskeletal Actin Dynamics are Involved in Pitch-Dependent Neurite Outgrowth on Bead Monolayers

Titelbild

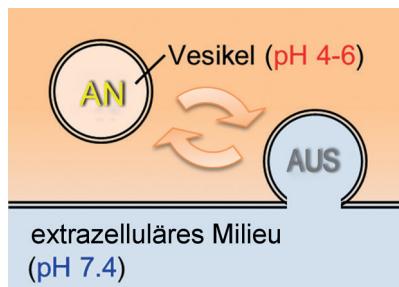
Eine vielsagende Beziehung: Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Proteinen und anderen Molekülen spielen in biologischen Prozessen oft eine Schlüsselrolle. Allerdings erfordert ihre Quantifizierung die Kenntnis der lokalen Umgebung. Die C=O-Streckschwingungsfrequenz einer Estergruppe an zwei nichtnatürlichen Aminosäuren wurde als eine geeignete Sonde für das lokale elektrostatische Feld identifiziert (siehe Bild).



Elektrostatik von Proteinen

I. M. Pazos, A. Ghosh, M. J. Tucker,* F. Gai* **6194–6198**

Ester Carbonyl Vibration as a Sensitive Probe of Protein Local Electric Field

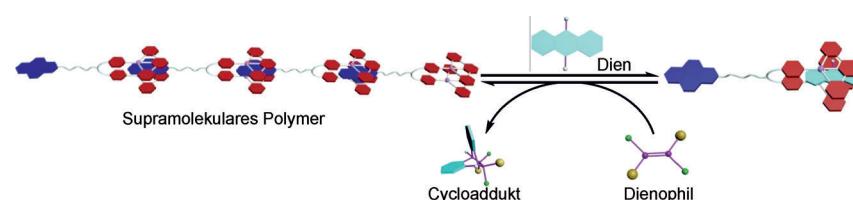


Liveschaltung: Die Bildgebung von Exozytosevorgängen ist wichtig für ein präzises Verfolgen von Sekretionsphänomenen. Niedermolekulare Fluoreszenzsonden, die so entwickelt wurden, dass sie unter sauren intravesikulären Bedingungen aktiviert werden, ermöglichen die empfindliche Visualisierung von Vesikelbewegungen mit hoher räumlich-zeitlicher Präzision (siehe Bild).

Vesikelbildung

D. Asanuma, Y. Takaoka, S. Namiki, K. Takikawa, M. Kamiya, T. Nagano, Y. Urano,* K. Hirose* **6199–6203**

Acidic-pH-Activatable Fluorescence Probes for Visualizing Exocytosis Dynamics



Man kennt sich: Ein neuartiges Erkennungsmotiv aus einem Bis[alkynylplatin(II)]terpyridin-Greifer und Pyren wurde zum Aufbau von supramolekularen Polymeren genutzt. Die Zugabe von Anthracen als Dienkomponente und eines

cyanfunktionalisierten Dienophils löst den reversiblen supramolekularen Polymerisationsprozess aus. Das System illustriert die Anwendung der Diels-Alder-Reaktion zum Aufbau stimuliresponsiver Materialien.

Molekulare Erkennung

T.-K. Tian, Y.-G. Shi, Z.-S. Yang, F. Wang* **6204–6208**

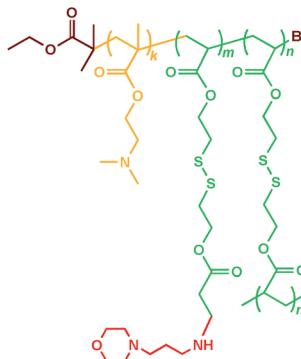
Responsive Supramolecular Polymers Based on the Bis[alkynylplatinum(II)] Terpyridine Molecular Tweezer/Arene Recognition Motif

Gentransport

T. Zhao, H. Zhang, B. Newland, A. Aied,
D. Zhou, W. Wang* ————— **6209–6214**

- Significance of Branching for Transfection: Synthesis of Highly Branched Degradable Functional Poly(dimethylaminoethyl methacrylate) by Vinyl Oligomer Combination

Abzweig in neues Territorium: Verzweigte PDMAEMA-Copolymere (siehe Struktur) mit kontrolliertem Verzweigungsgrad und der Fähigkeit, effizient abgebaut zu werden, wurden als Gentransportvektoren untersucht. Ihr Transfektionsprofil (Transfektionsvermögen und Aufrechterhaltung der Zellüberlebensfähigkeit) war dem von linearem PDMAEMA überlegen. PDMAEMA: Poly(dimethylaminoethyl-methacrylat).

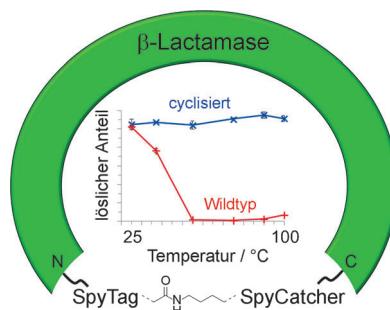


Protein-Engineering

C. Schoene, J. O. Fierer, S. P. Bennett,
M. Howarth* ————— **6215–6218**

- SpyTag/SpyCatcher Cyclization Confers Resilience to Boiling on a Mesophilic Enzyme

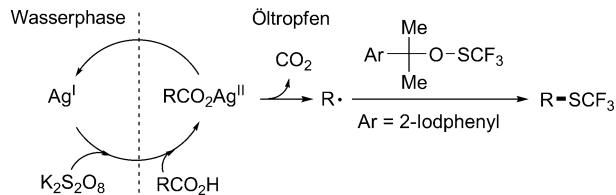
Der Kreis schließt sich: Die Enzyme β -Lactamase und Dihydrofolat-Reduktase wurden durch ein N-terminales SpyTag-Peptid und ein C-terminales SpyCatcher-Protein cyclisiert, die spontan unter Bildung einer Amidbindung reagieren. Die cyclisierten Enzyme sind deutlich widerstandsfähiger und bleiben nach Sieden bei 100 °C löslich und aktiv. Dies ist ein einfacher Weg zur Cyclisierung von Proteinen, der die Robustheit biologischer Katalysatoren stark verbessern kann.



Trifluormethylthiolierung

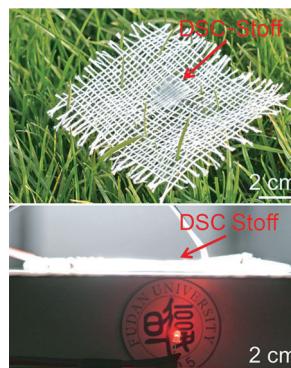
F. Hu, X. Shao, D.-H. Zhu, L. Lu,
Q. Shen* ————— **6219–6223**

- Silver-Catalyzed Decarboxylative Trifluoromethylthiolation of Aliphatic Carboxylic Acids in Aqueous Emulsion



Öl-in-Wasser: Sekundäre und tertiäre Carbonsäuren wurden mit der Titelreaktion, die eine Vielzahl funktioneller Gruppen toleriert, erfolgreich in ihre trifluoromethylthiolierten Derivate umgewandelt.

Mithilfe einer wässrigen Emulsion als Reaktionsmedium, die durch die Zugabe von Natriumdodecylsulfat zu Wasser hergestellt wurde, konnte die Reaktion drastisch beschleunigt werden.

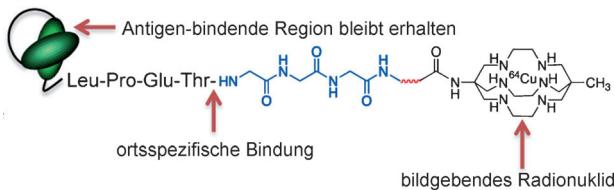


Solarzellen

S. Pan, Z. Yang, P. Chen, J. Deng, H. Li,
H. Peng* ————— **6224–6228**

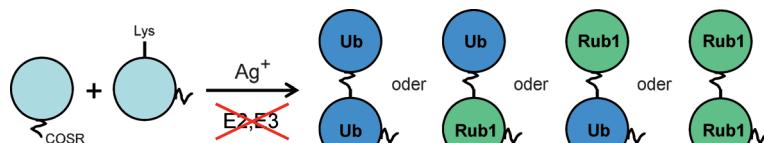
- Wearable Solar Cells by Stacking Textile Electrodes

Tragbare und effiziente farbstoff-sensibilisierte Solarzellen (DSC), die auf Textilelektronen basieren, wurden nach einer neuen Methode synthetisiert. Diese DSC-Stoffe sind flexibel und stabil und können leicht in einen Schaltkreis integriert werden, um Ausgangsspannung und -stromstärke einzustellen. Ihre Verwendung zum Betrieb einer Leuchtdiode wurde demonstriert.



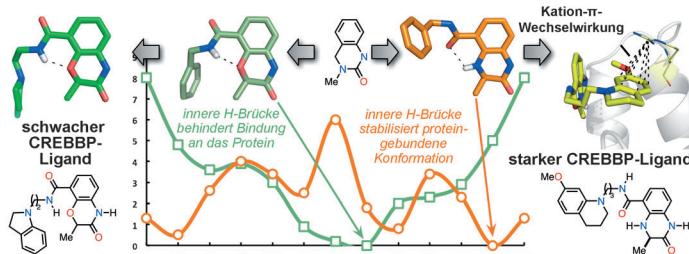
Enzymvermittelte Biokonjugation mit Sortase A führt zu ortsspezifischer und kontrollierter Anlagerung eines makrocyclischen metallbindenden Aminliganden an einen Einzelketten-Antikörper gegen das Blutplättchen-Integrin GPIIb/IIIa in

dessen aktiver ligandengebundener Form. Das neue Konjugat wurde mit Kupfer-64 radioaktiv markiert und ist eine vielversprechende Imaging-Substanz für die Positronenemissionstomographie.



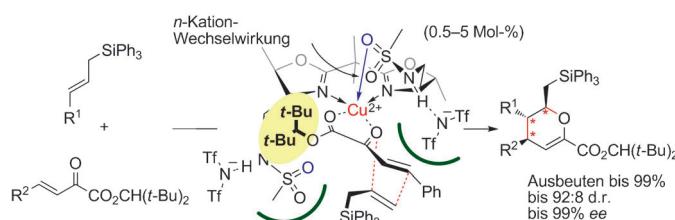
E wie entbehrlich: Die Untersuchung der Struktur und Funktion der Polymerketten von Ubiquitin (Ub) oder Ub-ähnlichen Proteinen wie Rub1 ist wegen des Fehlens konjugierender E2-Enzyme anspruchsvoll. Eine neue Methode zur Rubylierung von

Ub und Rub1 sowie zur Ubiquitinierung von Rub1 kommt nun ohne E2- und E3-Enzyme aus. So wird es möglich, die Struktur, Erkennung und Prozessierung dieser Ketten zu studieren.



Passende Liganden: Dihydrochinoxalinonfragmente dienten als Acetyllysin-Mimetika in der Entwicklung von Liganden für die CREBPP-Bromodomäne, deren Seitenkette in eine Tasche mit

induzierter Passform bindet und eine Kation- π -Wechselwirkung mit R1173 von CREBPP bildet. Die wirksamste Verbindung inhibiert die Bindung von CREBPP an Chromatin in U2OS-Zellen.



Chirale Oxane: Die diastereo- und hoch enantioselektive Titelreaktion gelang mit β,γ -ungesättigten α -Ketoestern und Allylsilanen. Chirale Kupfer(II)-Katalysatoren

aktivieren die Ketoester für die Umsetzung mit den Allylsilanen, die nützliche chirale Oxane liefert. Tf = Trifluormethansulfonyl.

Ortspezifische Biokonjugation

B. M. Paterson, K. Alt, C. M. Jeffery,
R. I. Price, S. Jagdale, S. Rigby,
C. C. Williams, K. Peter, C. E. Hagemeyer,*
P. S. Donnelly* **6229–6233**

Enzyme-Mediated Site-Specific Bioconjugation of Metal Complexes to Proteins: Sortase-Mediated Coupling of Copper-64 to a Single-Chain Antibody

Proteinmodifizierung

R. K. Singh, A. Sundar,
D. Fushman* **6234–6239**

Nonenzymatic Rubylation and Ubiquitination of Proteins for Structural and Functional Studies

Ligandendesign

T. P. C. Rooney, P. Filippakopoulos,
O. Fedorov, S. Picaud, W. A. Cortopassi,
D. A. Hay, S. Martin, A. Tumber,
C. M. Rogers, M. Philpott, M. Wang,
A. L. Thompson, T. D. Heightman,
D. C. Pryde, A. Cook, R. S. Paton,
S. Müller, S. Knapp, P. E. Brennan,
S. J. Conway* **6240–6244**

A Series of Potent CREBPP Bromodomain Ligands Reveals an Induced-Fit Pocket Stabilized by a Cation- π Interaction

Asymmetrische Catalyse

Y. Matsumura, T. Suzuki, A. Sakakura,*
K. Ishihara* **6245–6248**

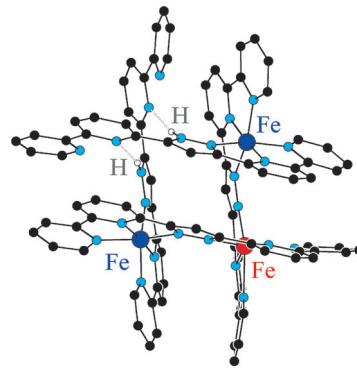
Catalytic Enantioselective Inverse Electron Demand Hetero-Diels–Alder Reaction with Allylsilanes

Spin-Schalter

M. Steinert, B. Schneider, S. Dechert,
S. Demeshko, F. Meyer* — **6249–6253**

A Trinuclear Defect-Grid Iron(II) Spin Crossover Complex with a Large Hysteresis Loop that is Readily Silenced by Solvent Vapor

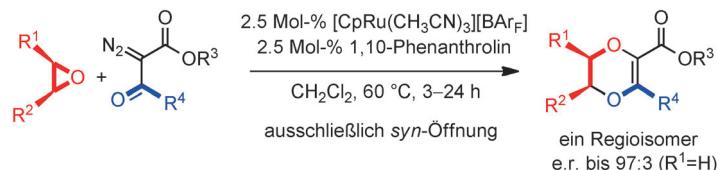
[**2x2**-Matrix-artige Komplexe], in denen das Metallion an einer Ecke fehlt, werden vorgestellt. Ein solcher Triisen(II)-„Defektgitter“-Komplex zeigt einen scharfen und vollständigen Spin-Crossover (SCO) mit großer Hysterese nahe Raumtemperatur. Das Vorliegen einer durch H-Brücken verbundenen Ecke stabilisiert Spinzustände, vermittelt aber auch eine drastische und doch reversible Antwort auf die Aufnahme externer Lösungsmittelmoleküle, die den SCO zum Erliegen bringt.



Synthesemethoden

T. Achard, C. Tortoreto,
A. I. Poblador-Bahamonde, L. Guénée,
T. Bürgi, J. Lacour* — **6254–6258**

[CpRu]-Catalyzed Carbene Insertions into Epoxides: 1,4-Dioxene Synthesis through S_N1 -Like Chemistry with Retention of Configuration



Nicht die übliche Desoxygenierung, sondern eine Drei-Atom-Insertion in Epoxide gehen von α -Diazo- β -ketoestern abgeleitete Metallcarbene in Gegenwart von 1,10-Phenanthrolin und $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{BAr}_F]$

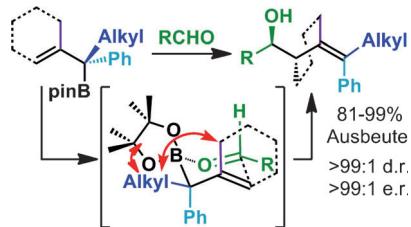
ein. 1,4-Dioxen-Motive werden in Form einzelner Regio- und Stereoisomere mit perfekter *syn*-Konfiguration erhalten.
 BAr_F = Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat, Cp = Cyclopentadienyl.

Allylborierung

M. J. Hesse, S. Essafi, C. G. Watson,
J. N. Harvey, D. Hirst, C. L. Willis,
V. K. Aggarwal* — **6259–6263**

Highly Selective Allylborations of Aldehydes Using α,α -Disubstituted Allylic Pinacol Boronic Esters

Asymmetrische C-C-Kupplung: α,α -Disubstituierte acyclische wie auch cyclische Allylpinakolboronsäureester gehen hoch selektive Allylborierungen von Aldehyden ein und bilden tetrasubstituierte Homoallylalkohole mit außerordentlich hohen *anti-Z*-Selektivitäten (siehe Schema). β -Borylierte Allylboronsäureester ergaben vollständig substituierte Vinylboronate, die in Kreuzkupplungen eingesetzt werden können.



Asymmetrische Katalyse

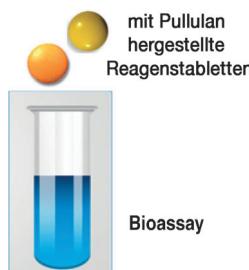
K. Weidner, N. Kumagai,*
M. Shibasaki* — **6264–6268**

A Designed Amide as an Aldol Donor in the Direct Catalytic Asymmetric Aldol Reaction



Neu im Spiel: Durch direkte katalytische asymmetrische Aldolreaktion sind β -Hydroxycarbonyl-Einheiten effizient zugänglich. Entsprechend liefert die Titelreaktion mit α -Sulfanyl-7-azaindolinyl-

amid aromatische wie aliphatische β -Hydroxyamide mit hohen *ee*-Werten. Die Umwandlung ist durch ein kooperatives Wechselspiel zwischen einer weichen und einer harten Lewis-Säure gekennzeichnet.



Bei Raumtemperatur verschicken und lagern lassen sich instabile Biomoleküle (wie Enzyme und ihre Substrate) nach Verkapselung mit Pullulan. Die Pullulan-Tabletten lösen sich in wässriger Lösung rasch auf und setzen definiert zugesetzte Mengen des Reagens frei. Die Reagensstabilisierung und die einfache Handhabung, die diese Methode bietet, sollten besonders vorteilhaft für Bioassays sein, die in Situationen mit begrenzten Ressourcen genutzt werden.

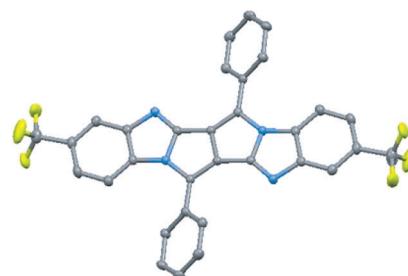
Bioassays

S. Jahanshahi-Anbuhi, K. Pennings,
V. Leung, M. Liu, C. Carrasquilla,
B. Kannan, Y. Li, R. Pelton, J. D. Brennan,*
C. D. M. Filipe* **6269–6272**

Pullulan Encapsulation of Labile Biomolecules to Give Stable Bioassay Tablets



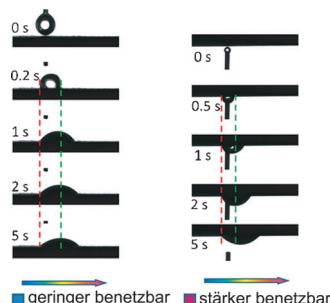
Acen-Ersatz: Eine Familie von neuartigen kondensierten 6-5-5-5-6-Ringsystemen, die in ihrem vollständig konjugierten Zustand den aromatischen Azahexacenen ähneln, wurde ausgehend von den entsprechenden Diketopyrrolopyrrolen synthetisiert (siehe Struktur; C schwarz, N blau, F grün). Die optischen und elektronischen Eigenschaften dieser Systeme lassen hoffen, dass sie in Materialanwendungen die klassischen Acene ersetzen könnten.



Polycyclische Arene

W. Yue, S.-L. Suraru, D. Bialas, M. Müller,
F. Würthner* **6273–6276**

Synthesis and Properties of a New Class of Fully Conjugated Azahexacene Analogues

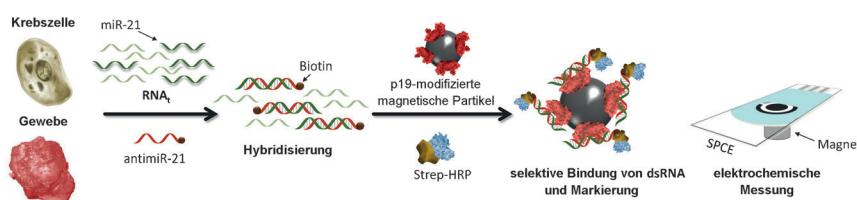


Die gerichtete Ausbreitung von Tropfen gelingt auf einer hoch adhäsiven Oberfläche durch gezielte Steuerung der anodischen Oxidation. Wenn ein Tropfen mit dem Substrat in Kontakt kommt, breitet er sich entlang der Richtung des Benetzungsbereichsgradienten aus, selbst wenn die Oberfläche auf den Kopf gestellt wird (siehe Bild). V- und Δ -förmige Gradienten, an denen sich zwei Tropfen entweder voneinander weg oder aufeinander zu ausbreiten, wurden ebenfalls erzeugt.

Adhäsive Oberflächen

S. Feng, S. Wang, L. Gao, G. Li, Y. Hou,*
Y. Zheng* **6277–6281**

Controlled Directional Water-Droplet Spreading on a High-Adhesion Surface



Ein amperometrischer Magnetsensor basierend auf einer spezifischen RNA-Sonde (rote Stränge) und Protein p19 als Erkennungselemente wurde als Einweg-Diagnoseinstrument für die Bestimmung von miR-21 (grüne Stränge) in Krebszellen

und -gewebe entwickelt. Durch Markieren des biotinylierten Hybrids mit an Meerrettichperoxidase konjugiertem Streptavidin (Strep-HRP) gelang der elektrochemische Nachweis auf einer aufgedruckten Kohlenstoffelektrode.

Krebspezifische MikroRNAs

S. Campuzano,*
R. M. Torrente-Rodríguez,
E. López-Hernández, F. Conzuelo,
R. Granados, J. M. Sánchez-Puelles,
J. M. Pingarrón* **6282–6285**

Magnetobiosensors Based on Viral Protein p19 for MicroRNA Determination in Cancer Cells and Tissues

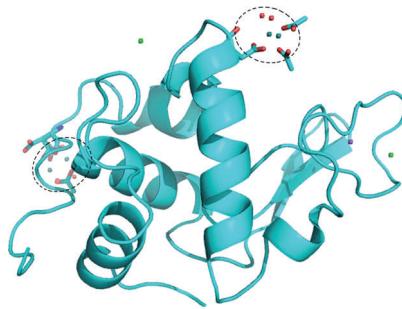


Metall-Protein-Wechselwirkungen

L. Messori,* T. Marzo, R. N. F. Sanches, Hanif-Ur-Rehman, D. de Oliveira Silva,* A. Merlini* **6286–6289**

Unusual Structural Features in the Lysozyme Derivative of the Tetrakis(acetato)chloridodiruthenium(II,III) Complex

Räderwerk: Das Addukt aus dem Schaukelrad-förmigen Tetrakis(acetato)chlorido-diruthenium(II,III)-Komplex und dem Hühnereiweißlysozym (türkisfarbenes Band) wurde mithilfe von ESI-Massen-spektrometrie und Röntgenbeugung charakterisiert. Dabei wurden ungewöhnliche und interessante Merkmale der Bindung der Dirutheniumzentren (eingekreist) an die Proteineiteketten enthüllt.

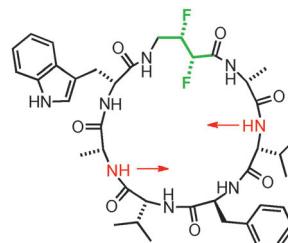


Gestaltverwandlung

X.-G. Hu, D. S. Thomas, R. Griffith, L. Hunter* **6290–6293**

Stereoselective Fluorination Alters the Geometry of a Cyclic Peptide: Exploration of Backbone-Fluorinated Analogues of Unguisin A

Welch eine Wirkung! Die stereoselektive Fluorierung wird als neue Strategie zur Feineinstellung der Gestalt cyclischer Peptide vorgestellt. Vier vicinal difluorierte Analoga eines natürlichen cyclischen Heptapeptids wurden effizient synthetisiert. Diese Analoga (siehe Beispiel) haben drastisch andere Geometrien als der Naturstoff.

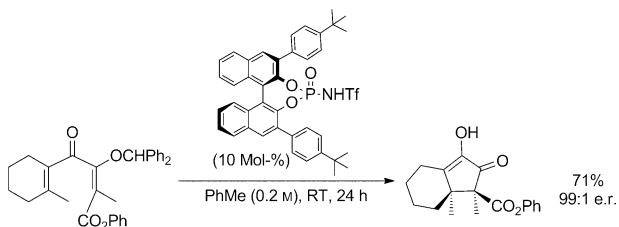


Benachbarte quartäre Stereozentren

A. Jolit, P. M. Walleser, G. P. A. Yap, M. A. Tius* **6294–6297**

Catalytic Enantioselective Nazarov Cyclization: Construction of Vicinal All-Carbon-Atom Quaternary Stereocenters

Nazarov-Cyclisierung: Die diastereoselektive asymmetrische Synthese benachbarter quartärer Stereozentren stellt in der organischen Synthese eine große Herausforderung dar. Eine katalytische asymmetrische Nazarov-Cyclisierung von voll-

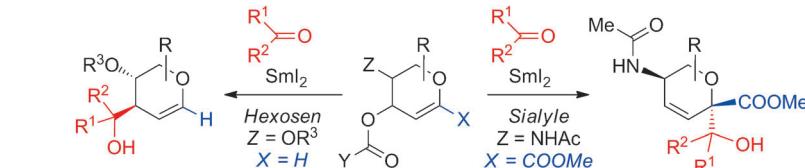


ständig substituierten Dienonen liefert Cyclopentanonderivate mit benachbarten quartären Stereozentren in hoher optischer Reinheit und als einzelne Diastereomere.

Umpolung

T. X. Le, C. Papin, G. Doisneau,* J.-M. Beau* **6298–6301**

Direct Umpolung of Glycals and Related 2,3-Unsaturated N-Acetylneuraminic Acid Derivatives Using Samarium Diiodide

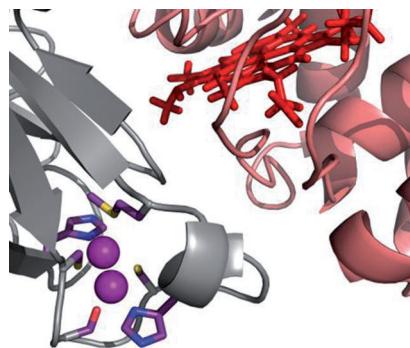


Samarium schafft's ganz allein: Ohne die Mithilfe von Übergangsmetallen ermöglicht Samariumdiiodid die chemoselektive reduktive Kupplung von Carbonylverbin-

dungen mit Glycanen. Die Struktur der Substrate steuert die hohe Regio- und Stereoselektivität dieser Reaktion.

Innen-Rücktitelbild

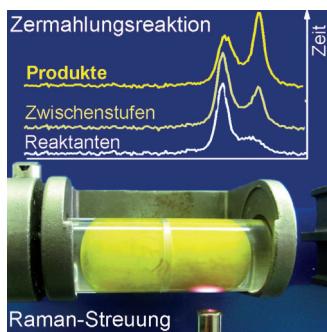
Die elektronische Struktur eines Cu_A-Zentrums kann durch Ligandenaustausch in der zweiten Schale abgestimmt werden. So lässt sich das Gleichgewicht zwischen zwei Grundzuständen mit σ_u*- und π_u-Symmetrie verschieben, ohne die direkt am Metall gebundenen Liganden auszutauschen. Damit bleibt das Redoxpotenzial des Metallzentrums beibehalten, während alternative Elektronentransferprozesse möglich werden.



Elektronentransfer in Proteinen

M. N. Morgada, L. A. Abriata, U. Zitare, D. Alvarez-Paggi, D. H. Murgida, A. J. Vila* **6302–6306**

Control of the Electronic Ground State on an Electron-Transfer Copper Site by Second-Sphere Perturbations

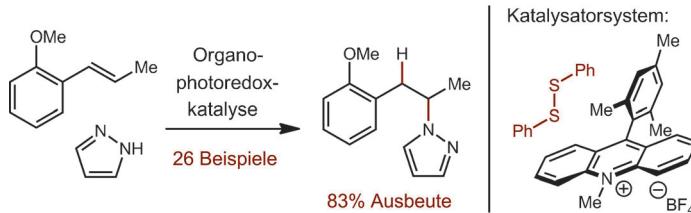


Verborgenes wird entschlüsselt: Eine Raman-spektroskopische Technik wurde entwickelt, die die Analyse von mechano-chemischen Reaktionsmechanismen durch Echtzeitverfolgung von Zermahlungsreaktionen erlaubt (siehe Bild). Die Technik ermöglichte die Verfolgung mechanochemischer Umwandlungen von Koordinationspolymeren und organischen Materialien sowie die Untersuchung flüssiger Additive.

Mechanochemie

D. Gracin, V. Štrukil, T. Friščić, I. Halasz,* K. Užarević* **6307–6311**

Laboratory Real-Time and In Situ Monitoring of Mechanochemical Milling Reactions by Raman Spectroscopy



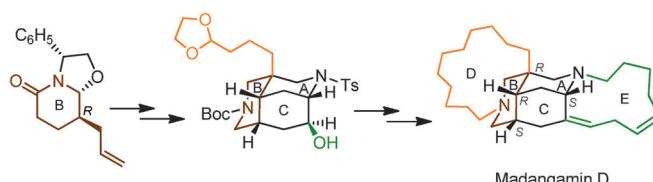
Mit Licht zu Wirkstoffen: Ein organokatalytisches Photoredoxsystem für die intermolekulare *anti*-Markownikow-Hydroamierung setzt α- und β-substituierte Styrolerivate und aliphatische Alkene um.

Als Stickstoffnukleophile konnten auch heterocyclische Amine verwendet werden, um direkt zu bekannten Motiven medizinischer Wirkstoffe zu gelangen.

Photochemie

T. M. Nguyen, N. Manohar, D. A. Nicewicz* **6312–6315**

anti-Markownikov Hydroamination of Alkenes Catalyzed by a Two-Component Organic Photoredox System: Direct Access to Phenethylamine Derivatives



Ein Alkaloid der Madangamin-Familie konnte erstmals synthetisiert werden. Ausgehend von einem Lactam auf Phenylglycinolbasis wurden nacheinander die Sechsringe C und A von (+)-Madanga-

min D aufgebaut, und die so erhaltenen funktionalisierten ABC-Diazatricyclen wurden dann mit den äußeren Makrocyclen D und E versehen. Ts = 4-Toluolsulfonyl.

Naturstoffsynthese

R. Ballette, M. Pérez, S. Proto, M. Amat,* J. Bosch **6316–6319**

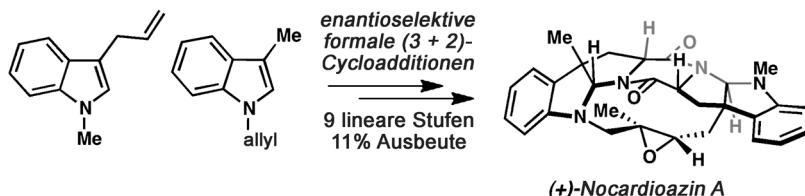
Total Synthesis of (+)-Madangamine D



Naturstoffe

H. Wang, S. E. Reisman* — 6320–6324

Enantioselective Total Synthesis of (−)-Lansai B and (+)-Nocardioazines A and B



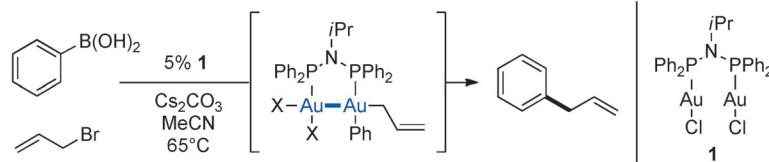
Die kurze **Totalsynthese** der Bis(pyrrolo-indoline) (−)-Lansai B und (+)-Nocardioazin A und B wird beschrieben. Die Pyrroloindolin-Schüsselbausteine wurden durch schnelle enantioselektive formale

(3+2)-Cycloadditionen erhalten, und der Makrocyclus von (+)-Nocardioazin A ging aus einer außergewöhnlichen intramolekularen Diketopiperazinbildung hervor.

Gold-katalysierte Kreuzkupplung

M. D. Levin, F. D. Toste* — 6325–6329

Gold-Catalyzed Allylation of Aryl Boronic Acids: Accessing Cross-Coupling Reactivity with Gold



Au mit neuen Tricks: Eine neue goldkatalysierte Reaktion ermöglicht die Kreuzkupplung von Arylborationen und Allylbromiden ohne zusätzliches Oxidationsmittel. Ein Dimetallkatalysator liefert die

Allylbenzolprodukte mit einzigartiger Chemospezifität. Stöchiometrische Experimente, einschließlich der Isolierung eines Au^{III}-Allylkomplexes, geben Hinweise auf den Reaktionsmechanismus.

Heterocyclensynthese

S. Shang, D. Zhang-Negrerie, Y. Du,*
K. Zhao* — 6330–6333

Intramolecular Metal-Free Oxidative Aryl-Aryl Coupling: An Unusual Hypervalent-Iodine-Mediated Rearrangement of 2-Substituted N-Phenylbenzamides



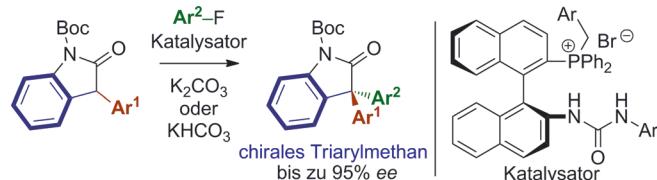
Die oxidative Kupplung zweier Arylgruppen in 2-Acylamino-N-phenylbenzamiden oder 2-Hydroxy-N-phenylbenzamiden unter Insertion des N- bzw. O-Atoms aus dem *ortho*-Substituenten in die ursprüngliche Brücke wird durch hypervalente

Iodoreagentien vermittelt. Die ungewöhnliche metallfreie Umlagerung verläuft über eine oxidative C(sp²)-C(sp²)-Kupplung zwischen den Aryleinheiten, einen C(sp²)-C(O)-Bindungsbruch und eine Lactamisierung bzw. Lactonisierung.

Asymmetrische Katalyse

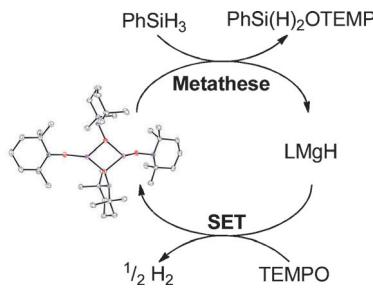
S. Shirakawa, K. Koga, T. Tokuda,
K. Yamamoto, K. Maruoka* — 6334–6337

Catalytic Asymmetric Synthesis of 3,3'-D diaryloxindoles as Triarylmethanes with a Chiral All-Carbon Quaternary Center: Phase-Transfer-Catalyzed S_NAr Reaction



Erfolgreiche Phase: Die katalytische asymmetrische Synthese von unsymmetrischen Triarylmethanen mit einem quartären C-substituierten Kohlenstoffsterozentrum gelang unter Verwendung eines

chiralen difunktionellen Phosphoniumbromid-Katalysators in der S_NAr-Reaktion von 3-Aryloxindolen. Die Reaktionen liefern unter Phasentransferbedingungen ab. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

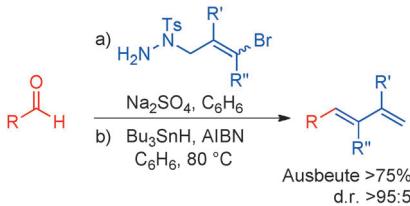


Mit Tempo zum Ziel: Reaktionen von TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyl-oxyl) mit Magnesiumhydridspezies initiieren die katalytische Freisetzung von Wasserstoff über sequenzielle TEMPO-vermittelte Redox- und Mg-O/Si-H-Metatheseprozesse (siehe Schema). Dies ist das erste Beispiel eines katalytischen Ein-Elektronen-Transfers mit einem s-Block-Metall.

σ-Bindungsmetathese

D. J. Liptrot, P. M. S. Hill,*
M. F. Mahon _____ 6338–6341

Accessing the Single-Electron Manifold:
Magnesium-mediated Hydrogen Release
from Silanes

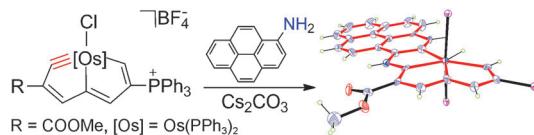


E-Diene werden hoch effizient über die radikalische Cyclisierung von Bromallylhydrazenen synthetisiert. Die Ein-topfsequenz aus Kondensation, radikalischer Cyclisierung und Cycloreversion geht von einfachen Aldehyden aus und liefert die Produkte hoch diastereoselektiv und in hohen Ausbeuten (siehe Schema; AIBN = Azobis(isobutyronitril), Ts = 4-Toluolsulfonyl).

Synthesemethoden

N. E. Campbell,
G. M. Sammis* _____ 6342–6345

Single-Electron/Pericyclic Cascade for the Synthesis of Dienes



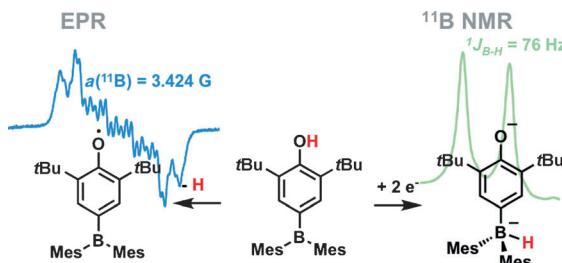
Ein allgemeiner Syntheseweg führt zu metallverbrückten polycyclischen Komplexen, in denen sich drei kondensierte aromatische Fünfringe das Metallzentrum

teilen. Diese Synthesemethode ebnet einen neuen Weg zu großen, metallverbrückten polycyclischen aromatischen Komplexen.

Polycyclische Arene

C. Zhu, Q. Zhu, J. Fan, J. Zhu, X. He,
X.-Y. Cao,* H. Xia* _____ 6346–6350

A Metal-Bridged Tricyclic Aromatic System: Synthesis of Osmium Polycyclic Aromatic Complexes



Die chemische Reduktion eines Hydroxyphenyl-substituierten Borans löst eine Sequenz aus Elektronen- und Wasserstoffatomtransfer aus, an deren Ende ein Hydridoborat-Phenoxyd-Dianion steht.

Nach H-Abspaltung aus dem Boran wurde ein neutrales boryliertes Phenoxyradikal isoliert, dessen Reduktion mit Cobaltocen zu einem Benzochinonborataalken führt.

Boranreduktion

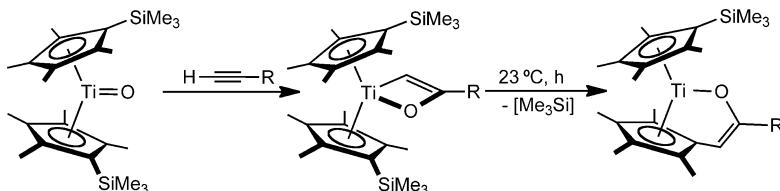
P.-Y. Feng, Y.-H. Liu, T.-S. Lin, S.-M. Peng,
C.-W. Chiu* _____ 6351–6354

Redox Chemistry of a Hydroxyphenyl-Substituted Borane

Cyclopentadienylmodifizierung

I. Pappas, P. J. Chirik* — 6355–6358

Alkyne Cycloaddition to a Titanocene Oxide as a Route to Cyclopentadienyl Modification



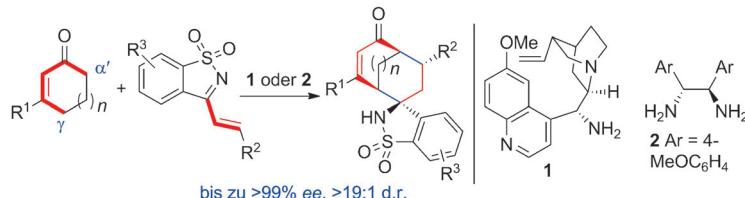
Eine reizvolle Route: Die Cycloaddition von endständigen und inneren Alkinen an ein basenfreies Titanocenoxid ergibt kinetisch instabile Oxatitanacyclobuten-Komplexe, die einer reduktiven C-C-Elimi-

nierung mit dem Cyclopentadienylring unterliegen. Die anschließende Abspaltung einer SiMe₃-Gruppe resultiert in einer einzigartigen Sequenz für die Cyclopentadienylmodifizierung.

Organokatalyse

X. Yin, Y. Zheng, X. Feng, K. Jiang, X.-Z. Wei, N. Gao,* Y.-C. Chen* — 6359–6362

Asymmetric [5+3] Formal Cycloadditions with Cyclic Enones through Cascade Dienamine–Dienamine Catalysis



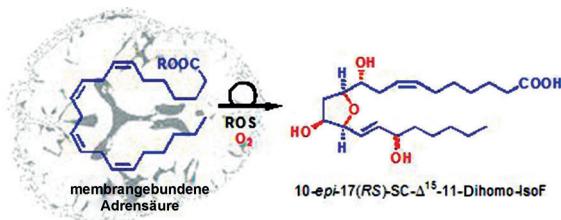
Effiziente Fusionierung: Die Titelreaktion wurde mit β -substituierten 2-Cyclohexonen oder 2-Cyclohexenonen und biselektrephilen 3-Vinyl-1,2-benzoisothiazol-1,1-dioxiden ausgeführt. Die α' -regioselektive Michael-Addition und anschlie-

ßende γ -regioselektive Mannich-Reaktion führten mit exzellenten Stereoselektivitäten zu fusionierten oder verbrückten Strukturen, von denen einige vielversprechende Antitumoraktivität zeigten.

Totalsynthese

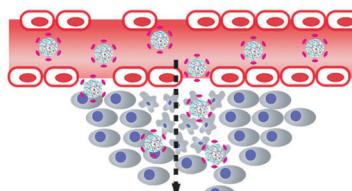
A. de La Torre, Y. Y. Lee, C. Oger, P. T. Sangild, T. Durand, J. C. Y. Lee,* J.-M. Galano* — 6363–6366

Synthesis, Discovery, and Quantitation of Dihomo-Isofurans: Biomarkers for In Vivo Adrenic Acid Peroxidation



Die enantioselektive Totalsynthese von Dihomo-Isofurancen (Dihomo-IsoF), Peroxidationsprodukten der in der weißen Substanz des Gehirns vorkommenden Adrenosäure, beruht auf einer divergenten Strategie ausgehend von einer C_2 -symmetrischen Vorstufe. Eine massenspek-

trometrische Analyse bestätigte das Vorliegen von IsoF in Schweinegehirn, und mittels quantitativer Analyse wurde erstmals die Bedeutung eines solchen Biomarkers für die Quantifizierung der Lipidperoxidation aufgezeigt.



Ein Transportsystem auf Basis eines reversibel quellenden und schrumpfenden Nanogels schleust Chemotherapeutika in Tumoren ein und setzt sie dort effizient frei, sodass sie Krebszellen abtöten können. Nach Freisetzung aus den toten Zellen dringen die Wirkstoffe in benachbarte Krebszellen ein und bewegen sich so weiter in Richtung des Tumorzentrums.

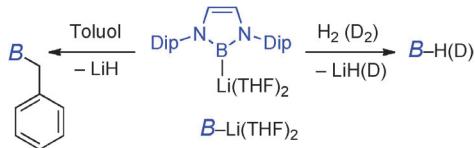
Wirkstofftransport

C. Ju, R. Mo,* J. Xue, L. Zhang, Z. Zhao, L. Xue, Q. Ping, C. Zhang* — 6367–6372

Sequential Intra-Intercellular Nanoparticle Delivery System for Deep Tumor Penetration

Rücktitelbild

Ein Transportsystem auf Basis eines reversibel quellenden und schrumpfenden Nanogels schleust Chemotherapeutika in Tumoren ein und setzt sie dort effizient frei, sodass sie Krebszellen abtöten



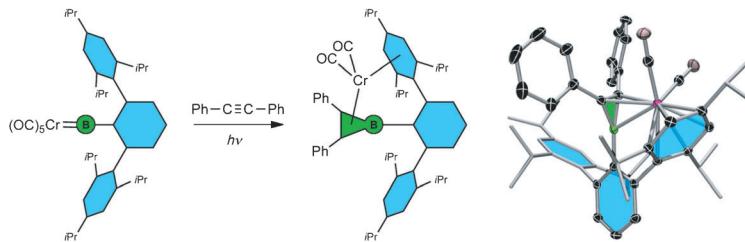
Die Deprotonierung methylierter Benzolverbindungen und H_2 durch hoch basische Boryl-Anionen wurde untersucht. Die Reaktion der methylierten Benzole verläuft über eine nukleophile Substitution am Borzentrum von intermedärem $B\text{-H}$ unter Bildung von Benzylboran-Spezies

(Struktur der B -Einheit siehe Schema; Dip = 2,6-iPr₂C₆H₃). Es wird ein Mechanismus für diese Reaktionen erarbeitet und mithilfe von DFT-Rechnungen die Reaktivität von $B\text{-Li(THF)}_2$ gegenüber H_2 untersucht.

Super-Basen

N. Dettenrieder, Y. Aramaki, B. M. Wolf,
C. Maichle-Mössmer, X. Zhao,
M. Yamashita,* K. Nozaki,*
R. Anwander* **6373–6377**

Zur Brønsted-Basizität von Diaminoboryl-Anionen: Reaktivität gegenüber methylierten Benzolverbindungen und Wasserstoff



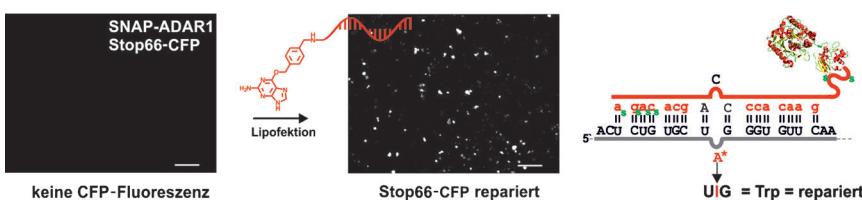
Der erste einkernige Komplex mit einem η^3 -koordinierten Borirenliganden wurde durch photolytischen Transfer eines Arylborylenfragments auf Diphenylacetylen unter Verdrängung von drei CO-Liganden aus der Vorstufe erhalten (siehe

Schema). Damit wurde gezeigt, dass Arylsubstituierte Borylene genauso wie die elektronenreichereren Amino- und Metallocborylene von einem Borylenkomplex aus übertragen werden können.

Borirenliganden

H. Braunschweig,* R. D. Dewhurst,
K. Radacki, C. W. Tate,
A. Vargas **6378–6381**

Trihaptische Koordination eines Borirens an ein einzelnes Metallatom: ein heterocyclisches Analogon des η^3 -Cyclopropenylliganden



Antagomir-ähnliche guideRNAs adressieren die Adenosin-zu-Inosin-Editierung an beliebige mRNAs. Die massive chemische Modifikation verbessert klar die enzymatische Wirkung der kovalenten Konjugate

aus guideRNA und SNAP-ADAR in der Zelle. Gezielte Modifikation ermöglicht die Kontrolle der Selektivität und die Reparatur der Faktor-5-Leiden-Mutation.

RNA-Reparatur

P. Vogel, M. F. Schneider, J. Wettengel,
T. Stafforst* **6382–6386**

Chemisch modifizierte guideRNAs verbessern die ortsgerechte RNA-Editierung *in vitro* und in Zellkultur



Fingerabdrücke

A. van Dam, J. C. V. Schwarz, J. de Vos,
M. Siebes, T. Sijen, T. G. van Leeuwen,
M. C. G. Aalders,
S. A. G. Lambrechts* **6387–6390**

Oxidationsbeobachtung mit Fluoreszenzspektroskopie offenbart das Alter von Fingerabdrücken



Derzeit gibt es keine forensische Methode zur Abschätzung des Alters von Fingerabdrücken. Informationen über die Zeit seit dem Entstehen des Abdrucks sind wünschenswert, weil sie dessen Verursacher außer mit dem Tatort auch mit der Tatzeit in Verbindung bringen können. Anhand der Oxidation von Proteinen im Fingerabdruck und der entsprechenden Fluoreszenzänderung lässt sich das Alter von einer Teilmenge von Fingerabdrücken bis zu drei Wochen mit einer Ungenauigkeit von 1.9 Tagen schätzen.

Innentitelbild

IUPAC-Empfehlungen

Halogenbrücke

C. Schmuck* **6391–6392**

Definition der Halogenbrücke (IUPAC-Empfehlungen 2013)

Der Begriff **Halogenbrücke**, der für eine spezifische Untergruppe der inter- und intramolekularen Wechselwirkungen unter Beteiligung eines Halogenatoms in einer molekularen Einheit steht, wird hier

definiert. Es geht um Halogenatome, die als elektronenarme (elektrophile) Zentren fungieren und eine anziehende Wechselwirkung mit elektronenreichen (nucleophilen) Zentren eingehen.

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.

VIP 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.

Angewandte Berichtigung

Structural Characterization of α/β -Peptides having Alternating Residues: X-ray Structures of the 11/9-Helix from Crystals of Racemic Mixtures

M. Lee, J. Shim, P. Kang, I. A. Guzei,
S. H. Choi* **12796–12799**

Angew. Chem. **2013**, *125*

DOI: 10.1002/ange.201306404

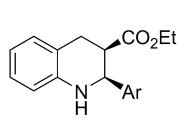
Die Autoren dieser Zuschrift möchten Fehler in ihren Literaturzitaten berichtigen. Die korrekte CCDC-Nummer für *rac-4* in Lit. [16] lautet 946118, und die korrekte Lit. [13] ist hier gezeigt.

[13] D. J. Barlow, J. M. Thorton, *J. Mol. Biol.* **1988**, *201*, 601–619.

Angewandte Berichtigung

Die relative Konfiguration von **4ac–4ah** in Tabelle 2 (Nr. 8–13) dieser Zuschrift wurde auf der Grundlage einer Röntgenstrukturanalyse von **4fa** falsch zugeordnet. Die richtigen Strukturen, ermittelt anhand einer Röntgenstrukturanalyse nach Derivatisierung von **4ac**, sind hier gezeigt. Mit dieser Berichtigung wird außerdem eine aktualisierte Fassung der Hintergrundinformationen bereitgestellt, in der **4ac–4ah** richtig benannt sind.

Diese Berichtigung hat keinerlei Einfluss auf die Schlussfolgerung der Zuschrift. Die Autoren danken Professor Yong-Gui Zhou, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, für den Hinweis.



- 4ac**, Ar = Ph
4ad, Ar = 4-MeC₆H₄
4ae, Ar = 4-FC₆H₄
4af, Ar = 4-ClC₆H₄
4ag, Ar = 4-NO₂C₆H₄
4ah, Ar = 2-naphthyl

Step-Economical Synthesis of Tetrahydroquinolines by Asymmetric Relay Catalytic Friedlander Condensation/Transfer Hydrogenation

L. Ren, T. Lei, J.-X. Ye,
L.-Z. Gong* **795–798**

Angew. Chem. **2012**, *124*

DOI: 10.1002/ange.201106808



Weitere Informationen zu:

www.chemasianj.org

www.chemcatchem.org

www.chempluschem.org

www.chemviews.org