



## 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**

8114–8117

## Autoren-Profile



„Meine größte Leistung steht hoffentlich noch aus und resultiert dann aus einer unerwarteten Beobachtung. Ich verliere mein Zeitgefühl, wenn ich Musik von Johann Sebastian Bach spiele ...“  
Dies und mehr von und über Nuno Maulide finden Sie auf Seite 8118.

Nuno Maulide 8118

## Nachrichten



T. W. Ebbesen



S. W. Hell



J. B. Pendry



S. I. Stupp



C.-S. Hsu

Kavli-Preis in den Nanowissenschaften:  
T. W. Ebbesen, S. W. Hell,  
J. B. Pendry 8119

Internationale Preise der SPS:  
S. I. Stupp und C.-S. Hsu 8119

## Bücher

Microwaves in Nanoparticle Synthesis

Satoshi Horikoshi, Nick Serpone

rezensiert von P.-X. Gao 8120

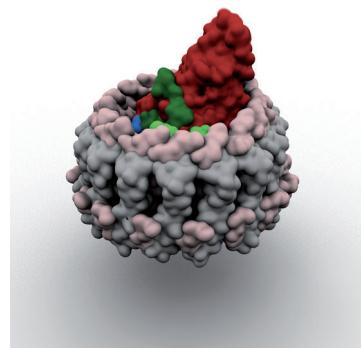
## Highlights

### Photosynthese

O. Einsle\* **8122–8124**

Ein genauerer Blick auf das Zusammenspiel von Lichtsammlung und Ladungstrennung in der Photosynthese

Neben dem einzigartigen Reaktionszentrum benötigt die organische Photosynthese ein zusätzliches System lichtsammelnder Cofaktoren, die Photonenenergie durch strahlungslosen Resonanztransfer zu vereinzelten Aktivzentren der Ladungstrennung ableiten. Die Kristallstruktur eines Komplexes aus einem bakteriellen Reaktionszentrum mit Lichtsammelkomplex I zeigt nun im Detail, wie der Speicherring mit dem Zentrum der Ladungstrennung interagiert.



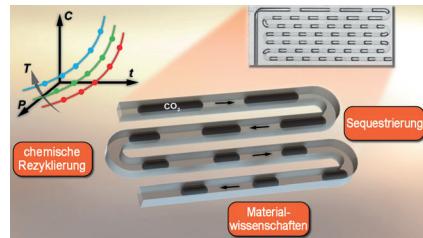
## Kurzaufsätze

### Mikrofluidik

M. Abolhasani, A. Günther,  
E. Kumacheva\* **8126–8136**

Microfluidic Studies of Carbon Dioxide

**Nutzbarmachung von Treibhausgasen:** Die Mikrofluidik bietet zahlreiche Vorteile für die Untersuchung von Prozessen unter Beteiligung von  $\text{CO}_2$ , z. B. dem physikalischen und chemischen Einfang von  $\text{CO}_2$  und dessen Rezyklierung zu wertvollen Produkten. Dieser Kurzaufsatz fasst jüngste Fortschritte auf diesem Gebiet zusammen.

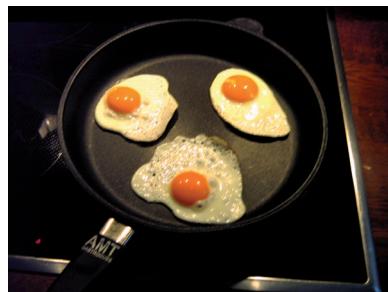


## Aufsätze

### Proteinresistente Oberflächen

Q. Wei, T. Becherer, S. Angioletti-Uberti,  
J. Dzubiella, C. Wischke, A. T. Neffe,  
A. Lendlein, M. Ballauff,  
R. Haag\* **8138–8169**

Wechselwirkungen von Proteinen mit Polymerbeschichtungen und Biomaterialien



**Die Unterdrückung von Proteinwechselwirkungen** spielt im Alltag eine wichtige Rolle, wie man leicht am Beispiel einer gewöhnlichen Teflonoberfläche sehen kann. Dieser Aufsatz präsentiert die aktuellen Entwicklungen bei den analytischen, biochemischen und theoretischen Methoden, die zu einem besseren Verständnis polymerer Biomaterialien, z. B. für Anwendungen als bioinerte Beschichtungen in medizinischen Systemen, führen.

### Titelbild

## Zuschriften

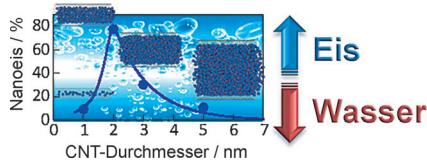
### Wasser

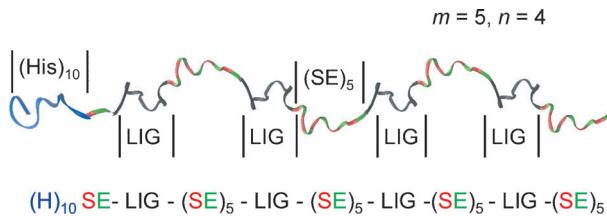
T. Ohba\* **8170–8174**



Size-Dependent Water Structures in Carbon Nanotubes

**Wasser in Kohlenstoffnanoröhren (CNTs)** vom Durchmesser 1 nm bildet weniger Wasserstoffbrücken als flüssiges Wasser unter Umgebungsbedingungen. In CNTs vom Durchmesser 2–3 nm bildet Wasser dagegen Clusterstrukturen aufgrund zahlreicher Wasserstoffbrücken. Die kritische Clustergröße ist 0.8–3.4 nm, d. h., die fundamentale Größe eines Clusters ist 0.8 nm.





**(SE)<sub>5</sub>-LIG machend:** Ein Protein-Engineering-Ansatz liefert monodisperse polyvalente Moleküle mit Tandem-Repeat-Polypeptidgerüsten, in denen der Ligan-

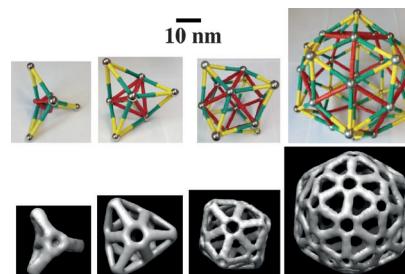
denabstand und die Valenz genau einstellbar sind. Auf diesem Weg wurden wirksame Inhibitoren des Anthraxtoxins erhalten.

## Polyvalente Inhibitoren

S. Patke, M. Boggara, R. Maheshwari, S. K. Srivastava, M. Arha, M. Douaisi, J. T. Martin, I. B. Harvey, M. Brier, T. Rosen, J. Mogridge, R. S. Kane\* **8175–8178**

Design of Monodisperse and Well-Defined Polypeptide-Based Polyvalent Inhibitors of Anthrax Toxin

**Ganz von alleine** organisieren sich dirigierende (gelb) und Gerüst-DNA-Kacheln (rot/grün) in planbarer Weise zu komplexen DNA-Nanokäfigen mit Bipyramiden- oder Kleetop-Polyederform. Die erhaltenen Strukturen wurden mit Gel-Elektrophorese und Kryo-Elektronenmikroskopie charakterisiert.

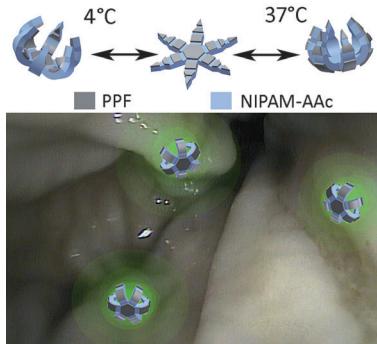


## Nanostrukturen

C. Tian, X. Li, Z. Liu, W. Jiang, G. Wang,\* C. Mao\* **8179–8182**

Directed Self-Assembly of DNA Tiles into Complex Nanocages

**Thermoresponsive polymere Greifer** für die kontrollierte Wirkstofffreisetzung („Theragreifer“) unterliegen oberhalb von 32°C einer spontanen Schließbewegung und krallen sich an Gewebe fest. Die Greifer wurden mit Mesalamin und Doxorubicin beladen, die bis zu 7 Tage lang eluierten. Sie bewirken einen verbesserten ortsspezifischen Transport und bieten eine neuartige Strategie für die nachhaltige Freisetzung mit direkter Anwendbarkeit im Magen-Darm-Trakt.

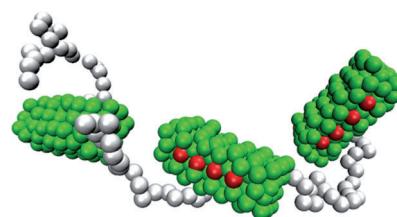


## Wirkstofftransport

K. Malachowski, J. Breger, H. R. Kwag, M. O. Wang, J. P. Fisher, F. M. Selaru, D. H. Gracias\* **8183–8187**

Stimuli-Responsive Theragrippers for Chemomechanical Controlled Release

**Proteinoligomere**, die aus Diazido-GRP (grün fluoreszierendes Protein) und Dialkin-PEO (Polyethylenoxid) hergestellt wurden, lagern sich zu mikrometergroßen Objekten zusammen. Die Dynamik der Proteinaggregation wurde untersucht, und die Triebkraft der Faserbildung sind die diskreten Wechselwirkungen hydrophober Reste am GFP.



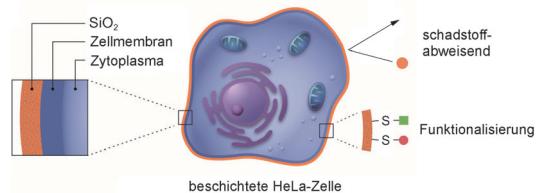
## Makroskopische Objekte

S. Averick, O. Karácsony, J. Mohin, X. Yong, N. M. Moellers, B. F. Woodman, W. Zhu, R. A. Mehl, A. C. Balazs,\* T. Kowalewski,\* K. Matyjaszewski\* **8188–8193**

Cooperative, Reversible Self-Assembly of Covalently Pre-Linked Proteins into Giant Fibrous Structures

Zellbeschichtung

J. Lee, J. Choi, J. H. Park, M.-H. Kim,  
D. Hong, H. Cho, S. H. Yang,\*  
I. S. Choi\* **8194–8197**



Cytoprotective Silica Coating of Individual Mammalian Cells through Bioinspired Silicification

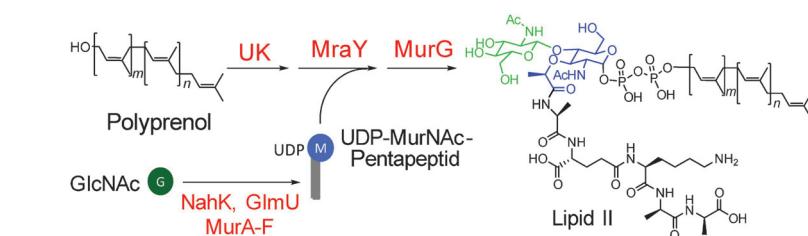
**Sicherheitsglas:** Verschiedenartige Säugerzellen (NIH-3T3-Fibroblasten, HeLa- und Jurkat-Zellen) wurden einzeln mit Siliciumdioxid überzogen. Der biologisch inspirierte Silifizierungsprozess beein-

trächtigt die Lebensfähigkeit der Zellen nur minimal, und die Beschichtung schützt gegen Schadstoffe wie Trypsin und Poly(allylamin)-Hydrochlorid.

Synthesemethoden

L.-Y. Huang, S.-H. Huang, Y.-C. Chang,  
W.-C. Cheng, T.-J. R. Cheng,\*  
C.-H. Wong\* **8198–8203**

Enzymatic Synthesis of Lipid II and Analogs



**Eine praktische Methode** zur enzymatischen Synthese von Lipid II, gekoppelt mit Cofaktor-Regenerierung, ergibt das Produkt in 50–70% Ausbeute. Das Verfahren

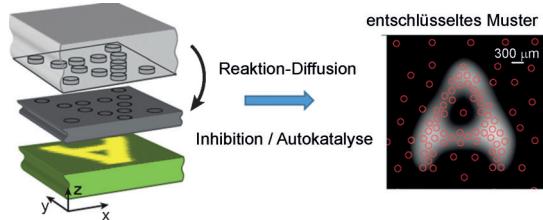
lieferte auch Lipid-II-Analoga, deren Aktivität bezüglich bakterieller Transglykose untersucht wurde.

VIP

Biochemische Netzwerke

S. N. Semenov, A. J. Markvoort,  
T. F. A. de Greef,  
W. T. S. Huck\* **8204–8207**

Threshold Sensing through a Synthetic Enzymatic Reaction–Diffusion Network



**Gemischte Signale:** Durch eine Nassstempelmethode können die Konzentrationen von Enzymen und Inhibitoren in schichtartig aufgebauten Gelen räumlich und zeitlich präzise eingestellt werden. Die Kombination der Diffusion von defi-

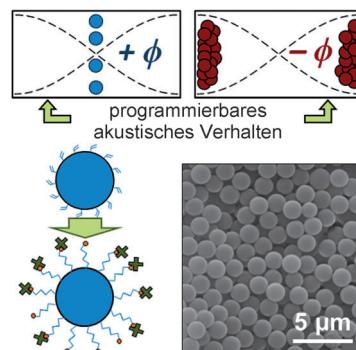
nierten Plätzen mit enzymatischen Reaktionen wie Autokatalyse und Inhibition in einem Hydrogel ergibt ein komplexes biochemisches Netzwerk mit hoher Nachweisempfindlichkeit.

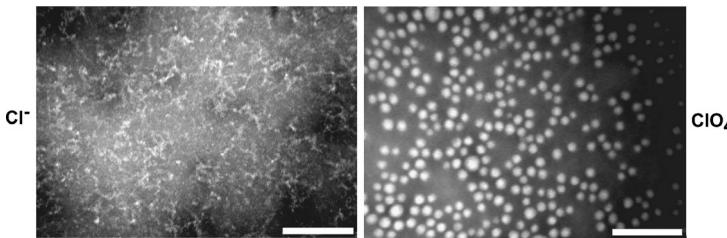
Elastomerpartikel

C. W. Shields IV, D. Sun, K. A. Johnson,  
K. A. Duval, A. V. Rodriguez, L. Gao,  
P. A. Dayton, G. P. López\* **8208–8211**

Nucleation and Growth Synthesis of Siloxane Gels to Form Functional, Monodisperse, and Acoustically Programmable Particles

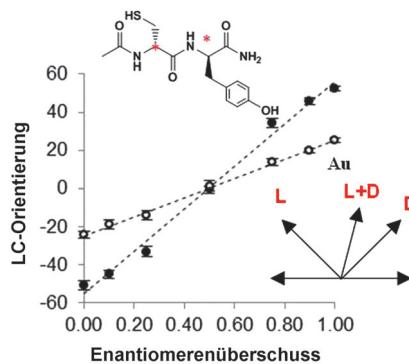
**Lass hören!** Eine Klasse funktionaler, monodisperser und akustisch programmierbarer (FMAP) Partikel wurde durch Nukleation und Wachstum synthetisiert. Dieses Herstellungsvorfahren für Silikongel-Partikel ermöglicht das direkte Einprogrammieren vielseitiger Kontrolleigenschaften in Akustofluidiksysteme für Biosensor- und Sortieranwendungen.





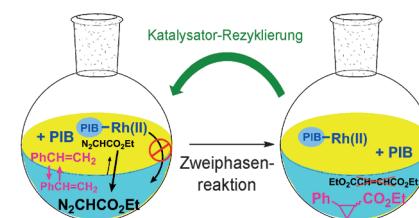
**Unerwartet:** Die Mizellbildung protonierter Polymere wird bei niedrigen pH-Werten überraschenderweise durch chaotrope ( $\text{ClO}_4^-$ ) anstatt kosmotrope ( $\text{Cl}^-$ ) Anionen induziert. Dieses Verhalten läuft

der Hofmeister-Reihe zuwider, da diese Anionen einen entgegengesetzten Effekt auf die Solubilisierung von Proteinen haben.



**Die Orientierung** von Flüssigkristallen (LCs) auf Monoschichten aus Mischungen von chiralen oder achiralen Molekülen wurde verglichen. Änderungen des Enantiomerenüberschusses von gemischten Monoschichten chiraler Dipeptide ergaben kontinuierliche Änderungen in der Orientierung nematischer LCs, was eine Feinabstimmung ihrer azimutalen Orientierung ermöglichte. Auf achiralen Oberflächen zeigten die gleichen LCs hingegen diskontinuierliche Orientierungsänderungen.

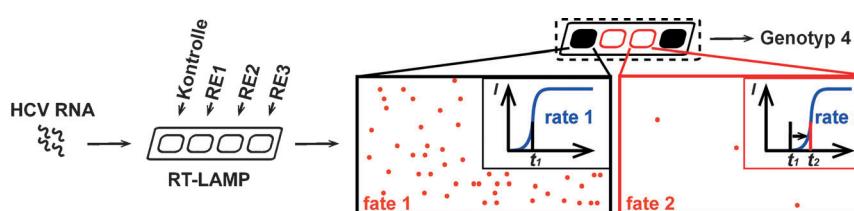
**Nebenprodukt unterdrückt:** Rhodium(II)-Cyclopropanierungs- und O-H-Insertionskatalysatoren wurden an Polyisobutylen (PIB) gebunden und erzeugen in zweiphasigen Heptan-Wasser-Mischungen nur geringe Mengen des unerwünschten Carbendimers. Durch Zugabe eines Polyolefin-Oligomer-Cosolvens wurde die Phasenisolierung der Katalysatoren verstärkt und bei Flüssig/flüssig-Extraktionen ihre Auswaschung in die polare Phase verringert.



## Mizellbildung

Y. Li, Y. Wang, G. Huang, X. Ma, K. Zhou, J. Gao\* **8212–8216**

Chaotropic-Anion-Induced Supramolecular Self-Assembly of Ionic Polymeric Micelles



**Der Wettstreit** zwischen reverser Transkription, exponentieller Amplifikation (RT-LAMP) und linearem Abbau (Restriktionsenzyme) wurde auf Einzelmolekül-Ebene verfolgt und für die schnelle Genotypisierung des Hepatitis-C-Virus genutzt. Digitale Endpunktmessungen

erfassten primär das Schicksal („fate“) einzelner Moleküle, während kinetische Echtzeitmessungen in der Volumenphase von der Amplifikationsgeschwindigkeit („rate“) der frühesten Moleküle dominiert waren.

## Antileaching-Polymer

Y. Liang, M. L. Harrell, D. E. Bergbreiter\* **8222–8225**

Using Soluble Polymers to Enforce Catalyst-Phase-Selective Solubility and as Antileaching Agents to Facilitate Homogeneous Catalysis



## Genotypisierung

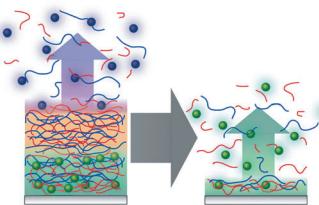
B. Sun, J. Rodriguez-Manzano, D. A. Selck, E. Khorosheva, M. A. Karymov, R. F. Ismagilov\* **8226–8230**

Measuring Fate and Rate of Single-Molecule Competition of Amplification and Restriction Digestion, and Its Use for Rapid Genotyping Tested with Hepatitis C Viral RNA



## Sequenzielle Proteinfreisetzung

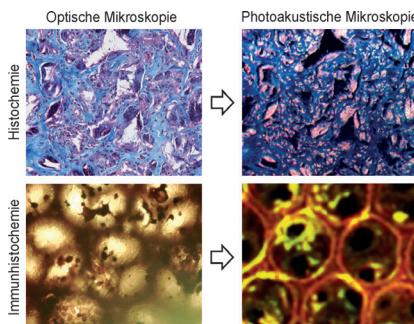
B. B. Hsu, K. S. Jamieson,  
S. R. Hagerman, E. Holler, J. Y. Ljubimova,  
P. T. Hammond\* **8231–8236**



**Nicht alle auf einmal!** Das Implementieren kovalenter sowie Cu-freier Klick-Chemie in dünne Layer-by-Layer-Filme während deren Aufbau ermöglicht eine sequenzielle Freisetzung, ohne dabei das eingebettete Protein selbst zu modifizieren. Barrierelagen zunehmender Dicke auf Protein-haltigen Lagen verzögern den Beginn der Proteinfreisetzung und führen so zu einer wohldefinierten, sequenziellen Freisetzung mit minimaler Überlappung.

## Biomedizinische Bildgebung

Y. S. Zhang, J. Yao, C. Zhang, L. Li,  
L. V. Wang,\* Y. Xia\* **8237–8241**

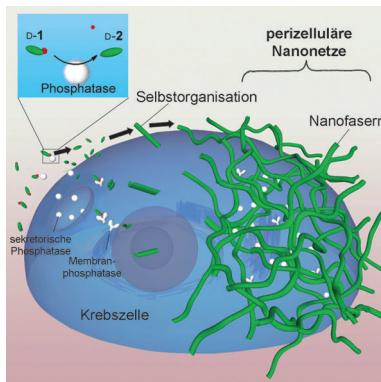


**Ganz neue Sichtweisen:** Optisch aufgelöste photoakustische Mikroskopie wurde zur quantitativen Analyse biologischer Proben nach (immun)histochemischer Färbung verwendet. Zusätzlich zur dreidimensionalen Bildgebung konnten Komponenten mit unterschiedlichen Absorptionsspektren leicht durch die Aufnahme von Bildern bei verschiedenen Wellenlängen getrennt aufgelöst werden.

## Krebszellapoptose

Y. Kuang, J. Shi, J. Li, D. Yuan, K. A. Alberti,  
Q. Xu, B. Xu\* **8242–8245**

Pericellular Hydrogel/Nanonets Inhibit  
Cancer Cells



**Ein kleines d-Peptid** bildet Fasern und Nanonetze im perizellulären Raum. Die perizellulären Nanonetze verkapseln Krebszellen, was die Zelladhäsion unterdrückt und eine selektive Krebszell-apoptose auslöst. Dies ist das erste Beispiel, in dem ein synthetisches Peptid durch die Bildung von Nanonetzen eine biologische Funktion erzielt.

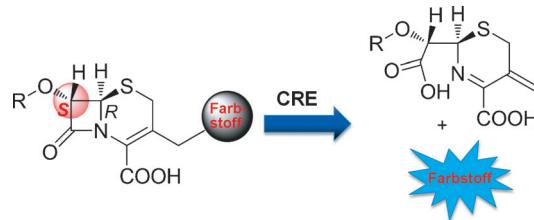
## Chemische Linguistik

A. Cadeddu, E. K. Wylie, J. Jurczak,  
M. Wampler-Doty,  
B. A. Grzybowski\* **8246–8250**

Organic Chemistry as a Language and the  
Implications of Chemical Linguistics for  
Structural and Retrosynthetic Analyses



**Eine formale Analyse** bestätigt Lehns Analogie von Chemie und Sprache: Englische Sprachmuster und die Strukturmotiv organischer Moleküle folgen denselben Statistiken. Methoden der Computerlinguistik können damit auf organische Moleküle angewendet werden, um charakteristische Muster zu identifizieren, die Symmetrie/Wiederholungseinheiten und Bindungen definieren, die retrosynthetischen Bindungsbrüchen zugänglich sind.



**Die Sonde bringt es an den Tag:** Fluoreszente Sonden auf der Basis von stereoisomatisch modifiziertem Cephalosporin sind spezifisch für Carbapenem-resistente *Enterobacteriaceae* (CRE). Mithilfe von rekombinanten  $\beta$ -Lactamasen und leben-

den Bakterien erhaltene Daten belegen, dass diese Sonden zum spezifischen Nachweis von Carbapenemasesen, speziell für Metallo- $\beta$ -lactamase-aktive bakterielle Pathogene, verwendet werden können.

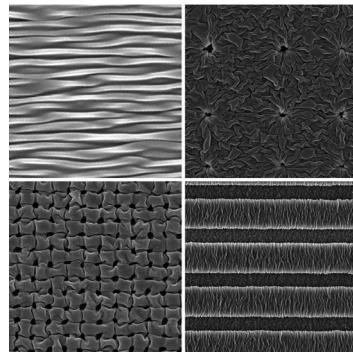
## Fluoreszenzsonden

H. Shi, Y. Cheng, K. H. Lee, R. F. Luo, N. Banaei, J. Rao\* **8251–8254**

Engineering the Stereochemistry of Cephalosporin for Specific Detection of Pathogenic Carbapenemase-Expressing Bacteria



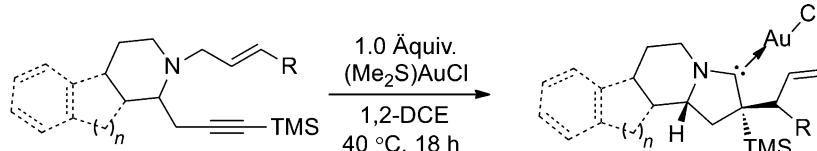
**Gewollter Faltenwurf:** In einem Prozess zur Bildung von Nanofurchen mit kontrollierter Amplitude und Orientierung führt die musterförmige Spannungsverteilung auf der obersten Schicht eines Polymersubstrats zur Bildung geordneter Strukturen. Repräsentative Arten von nanotexturierten Oberflächen sind hier gezeigt: 1D-Nanofurchen, gerichtete Nanofurchen, gerichtete Nanofaltungen und hierarchische gerichtete 1D-Nanofurchen.



## Nanomuster

M. D. Huntington, C. J. Engel, T. W. Odom\* **8255–8259**

Controlling the Orientation of Nanowrinkles and Nanofolds by Patterning Strain in a Thin Skin Layer on a Polymer Substrate



**Goldene Zeiten:** Die Zugabe von  $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$  zu verschiedenen 1,7-Eninen löst eine Cyclisierungs-Umlagerungs-Kaskade aus, die strukturell einzigartige, chirale, cyclische Alkylaminocarben-

Gold(I)-Komplexe in hohen Ausbeuten liefert. Die Komplexe sind katalytisch aktiv und zeigen biologische Aktivität gegen Krebszelllinien. 1,2-DCE = 1,2-Dichlorethan, TMS = Trimethylsilyl.

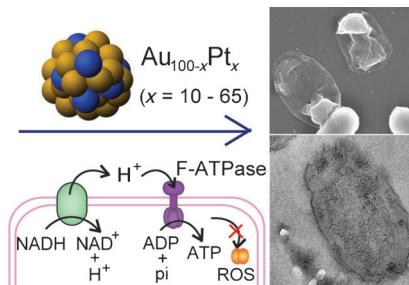
## Goldkomplexe

F. Kolundžić, A. Murali, P. Pérez-Galán, J. O. Bauer, C. Strohmann, K. Kumar,\* H. Waldmann\* **8260–8264**

A Cyclization–Rearrangement Cascade for the Synthesis of Structurally Complex Chiral Gold(I)-Aminocarbene Complexes



**Ohne Nebenwirkungen:** Bimetallische AuPt-Nanopartikel erweisen sich als wirksame antibiotische Reagenzien mit niedriger Cytotoxizität. Der antibiotische Mechanismus beinhaltet das Aufbrechen der inneren Bakterienmembran und den Anstieg der intrazellulären Adenosintriphosphat-Konzentration, nicht jedoch die Bildung von reaktiven Sauerstoffspezies (siehe Bild).



## Antibakterielle Nanopartikel

Y. Zhao, C. Ye, W. Liu, R. Chen, X. Jiang\* **8265–8269**

Tuning the Composition of AuPt Bimetallic Nanoparticles for Antibacterial Application



## Innentitelbild



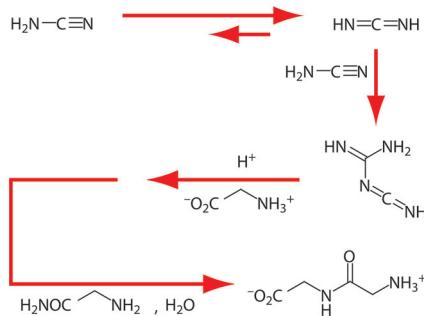
## Präbiotische Chemie

E. T. Parker, M. Zhou, A. S. Burton,  
D. P. Glavin, J. P. Dworkin,  
R. Krishnamurthy, F. M. Fernández,\*  
J. L. Bada\* **8270–8274**



A Plausible Simultaneous Synthesis of Amino Acids and Simple Peptides on the Primordial Earth

**Präbiotische Polymerisation:** Archivproben eines Cyanamid-Experiments von Stanley Miller aus dem Jahr 1958 wurden im Zusammenhang mit der Cyanamid-vermittelten Aminosäure-Polymerisation unter präbiotischen Bedingungen untersucht. Beim Erhitzen in wässrigem Medium kommt es, begünstigt durch Cyanamid-Dimerisierung, in Gegenwart eines Aminosäureamids zu Polymerisationsreaktionen.



## Rücktitelbild

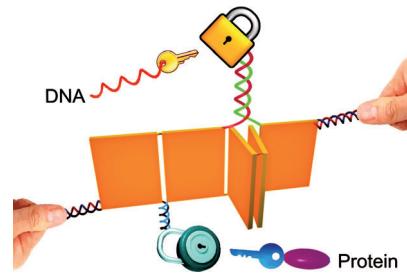
## Mechanochemische Fühler

D. Koirala, P. Shrestha, T. Emura,  
K. Hidaka, S. Mandal, M. Endo,\*  
H. Sugiyama,\* H. Mao\* **8275–8279**



Single-Molecule Mechanochemical Sensing Using DNA Origami Nanostructures

**DNA-Origami-Nanostrukturen** wurden als erweiterte Plattformen zum mehrfachen mechanochemischen Abtasten mit einem verbesserten Durchsatz auf der Einzelmolekülebene verwendet. Topologische Umlagerungen der DNA-Origami-Nanostrukturen als Antwort auf das Binden spezifischer Zielmoleküle konnten mittels einer optischen Pinzette in Echtzeit beobachtet werden.



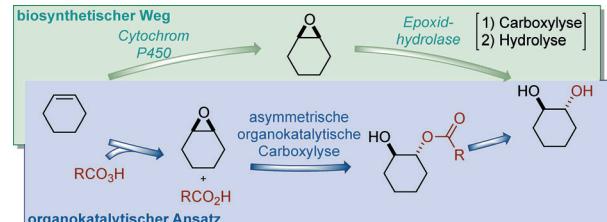
## Innen-Rücktitelbild

## Asymmetrische Katalyse

M. R. Monaco, S. Prévost,  
B. List\* **8280–8283**



Organokatalytische asymmetrische Hydrolyse von Epoxiden



**Die natürliche Strategie:** Unter Nutzung der Aktivierung von Carbonsäuren mit chiralen Phosphorsäuren und mit dem Mechanismus der Epoxidhydrolase als Vorbild wurde die asymmetrische Hydrolyse von *meso*-Epoxiden entwickelt. Die

Methode ist, in Verbindung mit der Prilzhaev-Oxidation und einer abschließenden Hydrolyse, die erste hohenantioselektive Route zur *anti*-Dihydroxylierung einfacher Olefine.

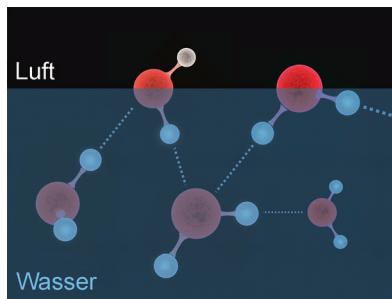


## Grenzflächenheterogenität

C.-S. Hsieh, M. Okuno, J. Hunger,  
E. H. G. Backus, Y. Nagata,  
M. Bonn\* **8284–8288**

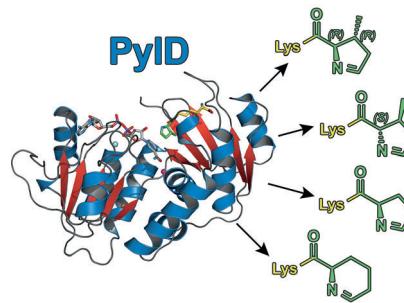


Heterogenität der Luft/Wasser-Grenzfläche gezeigt durch 2D-HD-SFE-Spektroskopie



**Einsames Wasser:** Im Unterschied zum Inneren des Wassers verhalten sich Wassermoleküle an der Luft/Wasser-Grenzfläche auffallend heterogen. Mit zweidimensionaler Summenfrequenzspektroskopie wird beobachtet, dass schwach Wasserstoffbrücken-gebundene Wassermoleküle vom Volumenwasser weitgehend entkoppelt sind.

**Das letzte Enzym bei der Biosynthese** der zweiundzwanzigsten proteinogenen Aminosäure Pyrrolysin ist PyID. Die strukturell und mechanistisch einzigartige Dehydrogenase weist ein breites Substratspektrum auf, das genutzt werden kann, um Pyrrolin- und Tetrahydropyridinringen in diversen Aminosäuren zu generieren. Das hier vorgestellte System bietet somit interessante Möglichkeiten für den In-vivo-Einbau von Pyrrolysin-Analoga in definierte Zielproteine.



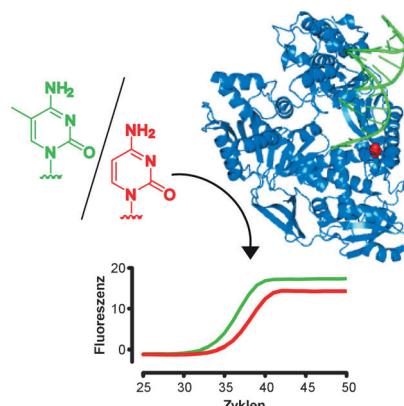
### Pyrrolysinanaloge

F. Quitterer, P. Beck, A. Bacher,  
M. Groll\* ————— 8289–8292



Pyrrolysin-Synthase (PyID) katalysiert die Bildung von Pyrrolin- und Tetrahydropyridinringen in Aminosäuren

**Feinfühlig:** Die hitzestabilen DNA-Polymerasen KlenTaq und KOD exo- können 5-Methylcytosin (5mC) in Primerverlängerungsreaktionen von fehlgepaarten Primern erfühlen. Auf dieser Grundlage wurde eine DNA-Polymerase-Mutante mit verbesserter 5mC-Detektierung erzeugt, die erfolgreich in einer methylierungsspezifischen Polymerasekettenreaktion angewendet werden konnte.



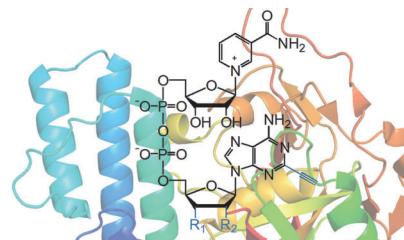
### DNA-Methylierung

J. Aschenbrenner, M. Drum, H. Topal,  
M. Wieland, A. Marx\* ————— 8293–8297



Detektion von 5-Methylcytosin in unbehandelter genomischer DNA durch Polymerasekettenreaktion

**Stoppe und klicke es:** Die Poly(ADP-Ribosyl)ierung ist eine posttranskriptionale Modifikation von Proteinen und wird durch ADP-Ribosyltransferasen (ARTs) mit NAD<sup>+</sup> ausgeführt. Um die Komplexität dieser Modifikation, die eine nachfolgende Analyse erschwert, zu reduzieren, wurden neue NAD<sup>+</sup>-Analoga entwickelt, die Substrate für Wildtyp-ARTs sind, aber als Kettenterminatoren wirken und eine Markierung mittels Click-Chemie erlauben.

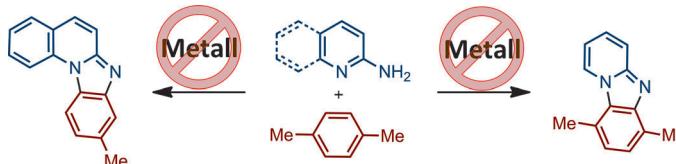


### ADP-Ribosylierung

Y. Wang, D. Rösner, M. Grzywa,  
A. Marx\* ————— 8298–8301



Kettenterminierende und durch Click-Chemie modifizierbare NAD<sup>+</sup>-Analoga zur Markierung von Zielproteinen der ADP-Ribosyltransferasen



**Methyl verbindet – und verschwindet!** Eine neue selektive Anellierung zwischen 2-Aminopyridin-Derivaten und Arenen unter metallfreien Bedingungen ermöglicht den Zugang zu dem wichtigen Pyrido[2,3-*a*]benzimidazol-Gerüst durch einen

intermolekularen Prozess. Unter milden Reaktionsbedingungen wirkt die Methylgruppe von Methylbenzolen in beispieloser Weise als spurlose nichtchelatisierende und hoch regiodirigierende Gruppe.

### C-H-Aminierung

S. Manna, K. Matcha,  
A. P. Antonchick\* ————— 8302–8305

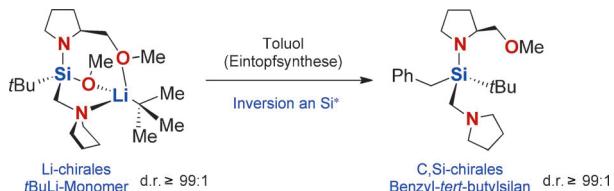


Metallfreie Anellierung von Arenen mit 2-Aminopyridin-Derivaten: die Methylgruppe als spurlose nichtchelatisierende dirigierende Gruppe

**Si- und Li-chirale Verbindungen**

J. O. Bauer, C. Strohmann\* 8306–8310

 Von einem  $\alpha$ -funktionalisierten siliciumstereogenen N,O-Silan zu einem monomeren tetrakoordinierten  $t$ BuLi-Addukt mit lithiumzentrierter Chiralität



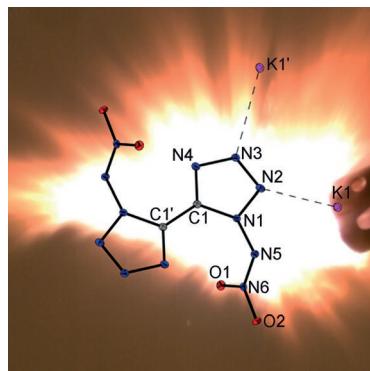
Eine ausbalancierte Reaktivität wird für ein siliciumchirales  $t$ -butylsubstituiertes Aminomethoxysilan mit einer zusätzlichen Stickstoffdonorfunktion in geminaler Position zum Siliciumzentrum aufgezeigt. Dieses Silan überträgt seine ste-

reochemische Information auf das Lithiumatom eines  $t$ BuLi-Moleküls unter Bildung eines monomeren [Methoxysilan- $t$ BuLi]-Adduktes mit einem vierfach und asymmetrisch koordinierten Lithiumzentrum.

**Energetische Materialien**

D. Fischer, T. M. Klapötke,\*  
J. Stierstorfer 8311–8314

 Dikalium-1,1'-dinitramino-5,5'-bistetrazolat – ein Primärsprengstoff mit schneller Detonation und hoher Initiierungsleistung

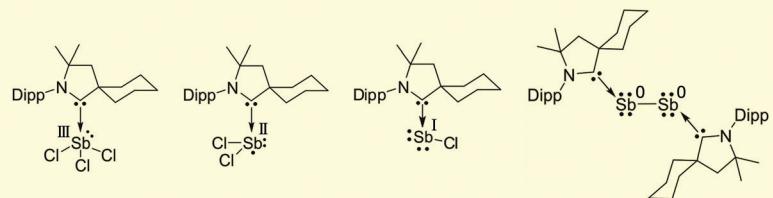


**Bleifreie Zündung:** Das nebenstehende Bild zeigt den Moment der Detonation des neuen Primärsprengstoffs Dikalium-1,1'-dinitramino-5,5'-bistetrazolat, der mithilfe eines sicheren und nachhaltigen Syntheseverfahrens hergestellt werden kann. Er zeichnet sich durch eine schnellere Detonation mit höherer Initiierungsleistung als Bleiazid aus und ist zugleich umweltverträglich.

**Carben-Antimon-Addukte**

R. Kretschmer, D. A. Ruiz, C. E. Moore,  
A. L. Rheingold,  
G. Bertrand\* 8315–8318

 Ein-, Zwei- und Drei-Elektronen-Reduktion eines CAAC-SbCl<sub>3</sub>-Addukts



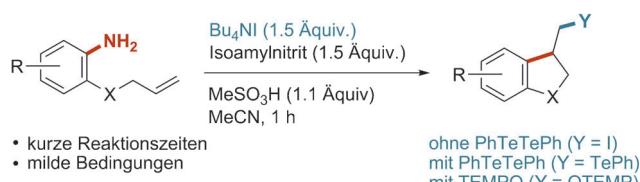
3.2.2.1.0: Die stufenweise Reduktion des Komplexes eines cyclischen Alkyl-(amino)carbens mit SbCl<sub>3</sub> ergibt drei verschiedene Antimonspezies in den formalen Oxidationsstufen Zwei, Eins und Null. Die Ein-Elektronen-Reduktion liefert dabei

das erste Beispiel eines neutralen Antimon-zentrierten Radikals in Lösung. Das Radikal und die drei anderen Verbindungen wurden durch EPR-Spektroskopie bzw. Röntgenbeugung charakterisiert.

**Radikalische Cyclisierung**

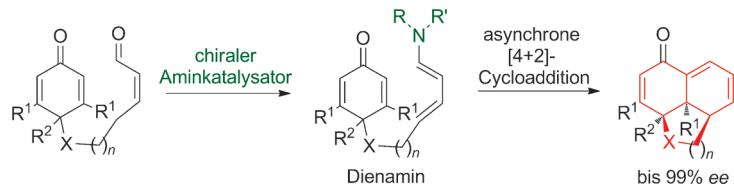
M. Hartmann, A. Studer\* 8319–8322

 Cyclisierende radikalische Carboiodierung, Carbotellurierung und Carboaminoxylierung von Arylaminen



Eine praktische Methode für die Carboiodierung von Anilinderivaten zur Synthese iodierter Cyclisierungsprodukte wird vorgestellt. In situ erzeugte Aryldiazoniumsalze reagieren mit Iodid zu den Arylradikalen, die nach Cyclisierung und Iod-

abstraktion die gewünschten Verbindungen liefern. Durch Zusatz von TEMPO oder PhTeTePh können die entsprechenden carboaminoxylierten bzw. carbotellurierten cyclisierten Produkte erhalten werden.



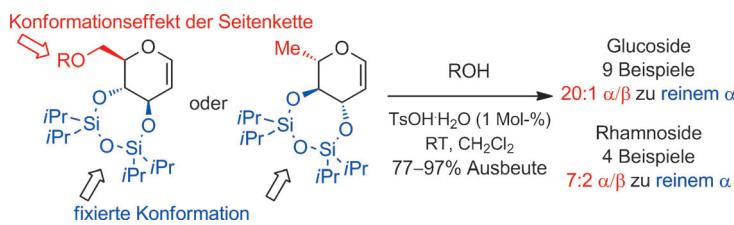
**Bei der asymmetrischen Synthese** tricyclischer Verbindungen mit heterocyclischem Ring durch Desymmetrisierung von Cyclohexadienonen werden vielfältige Substituenten an verschiedenen Positio-

nen des Cyclohexadienons toleriert; zudem lässt sich die Größe des Rings variieren. DFT-Rechnungen zufolge verläuft die Reaktion über eine asynchrone [4+2]-Cycloaddition (siehe Schema).

## Asymmetrische Synthese

C. Martín-Santos, C. Jarava-Barrera, S. del Pozo, A. Parra S. Díaz-Tendero, R. Mas-Balleste, S. Cabrera, J. Alemán\* **8323–8328**

Highly Enantioselective Construction of Tricyclic Derivatives by the Desymmetrization of Cyclohexadienones



**Eingerastet:** Glucale und Rhamnale werden mit *p*-Toluolsulfinsäure ( $\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) als Katalysator mit hohen  $\alpha$ -Selektivitäten und Ausbeuten in Disaccharide oder Glycokonjugate umgewandelt. Die Stereoselektivität resultiert aus

dem konformativen Abfang der Oxacarbenium-Zwischenstufe durch eine 3,4-O-Disiloxan-Schutzgruppe. Glucale sind besser als Rhamnale, weil die Konformation der C6-Seitenkette die Selektivität weiter verstärkt.

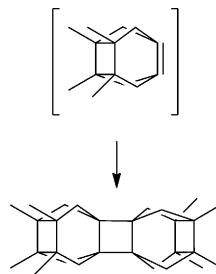
## Synthesemethoden

E. I. Balmond, D. Benito-Alfonso, D. M. Coe, R. W. Alder, E. M. McGarrigle,\* M. C. Galan\* **8329–8333**

A 3,4-*trans*-Fused Cyclic Protecting Group Facilitates  $\alpha$ -Selective Catalytic Synthesis of 2-Deoxyglycosides



**Die Dimerisierung** eines stark pyramidalisierten Alkens führte zu einer nonacyclischen Verbindung mit drei planaren Cyclobutanringen, vier Cyclopentanringen und vier Cyclohexanringen mit Bootkonformation. In den Cyclohexanringen wurden sehr kleine H-H- und C-C-Abstände zwischen den vorderen und hinteren Atomen der Bootkonformation gefunden.



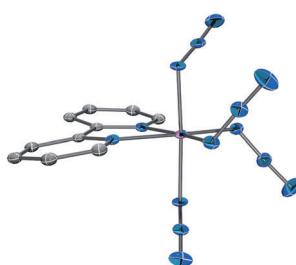
## Polycyclen

M. Rey-Carrizo, M. Barniol-Xicota, M. Font-Bardia, S. Vázquez\* **8334–8338**

Dimerization of Pyramidalized 3,4,8,9-Tetramethyltetracyclo [4.4.0.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,8</sup>]dec-1(6)-ene to a Hydrocarbon Featuring Four Cyclohexane Rings in Boat Conformations



**Ausgehend von**  $\text{MnF}_3$  wurde  $\text{Mn}(\text{N}_3)_3\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  durch Fluorid-Azid-Austausch mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  erhalten.  $\text{Mn}(\text{N}_3)_3\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  reagiert mit  $\text{PPh}_4\text{N}_3$  oder 2,2'-Bipyridin (bipy) unter Disproporti-  
nierung zu 1:1-Mischungen aus (bipy)<sub>2</sub> $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$  und (bipy) $\text{Mn}(\text{N}_3)_4$  (siehe Struktur) bzw.  $[\text{PPh}_4]_2[\text{Mn}(\text{N}_3)_4]$  und  $[\text{PPh}_4]_2[\text{Mn}(\text{N}_3)_6]$ .



## Polyazide

R. Haiges,\* R. J. Buszek, J. A. Boatz, K. O. Christe **8339–8344**

Preparation of the First Manganese(III) and Manganese(IV) Azides



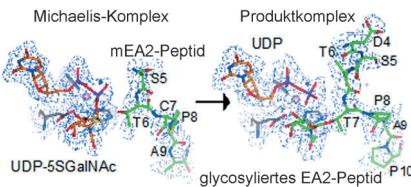
## Katalysemechanismen

E. Lira-Navarrete, J. Iglesias-Fernández, W. F. Zandberg, I. Compañón, Y. Kong, F. Corzana, B. M. Pinto, H. Clausen, J. M. Peregrina, D. J. Vocadlo, C. Rovira,\* R. Hurtado-Guerrero\* **8345–8349**



Substrate-Guided Front-Face Reaction Revealed by Combined Structural Snapshots and Metadynamics for the Polypeptide *N*-Acetylgalactosaminyltransferase 2

**Momentaufnahmen** von GalNAc-T2-Komplexen während des Katalysezyklus wurden mit QM/MM-Rechnungen kombiniert und weisen auf einen geordneten bi-bi-Mechanismus hin. Die entscheidenden Faktoren der Substratkennung, die die Spezifität für Thr gegenüber Ser erklären und eine Reaktion begünstigen, in der das Substrat *N*-Acetylzucker den Glycosyltransfer koordiniert, wurden identifiziert.

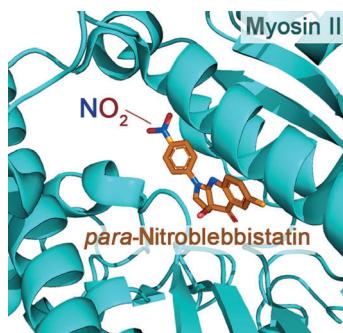


## Enzyminhibition

M. Képíró, B. H. Várkuti, L. Végner, G. Vörös, G. Hegyi, M. Varga, A. Málnási-Csizmadia\* **8350–8354**



*para*-Nitroblebbistatin, the Non-Cytotoxic and Photostable Myosin II Inhibitor



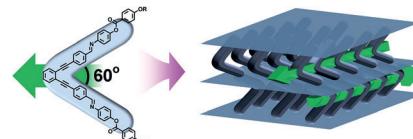
**Ohne Nebenwirkungen:** Blebbistatin, der bekannteste Myosin II-Inhibitor, ist phototoxisch, cytotoxisch und lichtempfindlich. Diese Nebenwirkungen können durch Nitrosubstitution an C15 behoben werden, ohne die Spezifität und Inhibitionseigenschaften zu beeinflussen. *para*-Nitroblebbistatin kann Blebbistatin somit sowohl *in vitro* als auch *in vivo* ersetzen.

## Flüssigkristalle

E.-W. Lee, K. Takimoto, M. Tokita, J. Watanabe, S. Kang\* **8355–8359**



Bent Molecules with a 60° Central Core Angle that Form B7 and B2 Phases



**Schaltbare Bananenphasen** entstehen aus flüssigkristallbildenden Molekülen mit 60°-Winkel, die sich innerhalb der Schichten effektiv in Biegungsrichtung anordnen. Das System gibt Einblick in die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen solcher schaltbarer Phasen.

DOI: 10.1002/ange.201406358

## Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

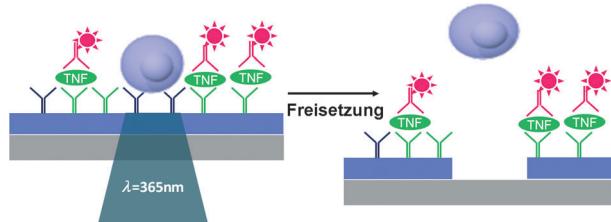
Schon vor fünfzig Jahren war die *Angewandte Chemie* interdisziplinär ausgerichtet, wie die drei Aufsätze der Medizin-Nobelpreisträger des Jahres 1963, Alan L. Hodgkin, Andrew F. Huxley und John C. Eccles, in Heft 15/1964 eindrucksvoll belegen. Die Neurophysiologen Hodgkin und Huxley entdeckten gemeinsam, dass Ionenbewegungen die Grundlage der Nervenleitung sind. Sie bestimmten das Ruhe- und Aktionspotential der Nervenfasern von Tintenfischen mit einer intrazellulären Mikroelektrode und konnten zeigen, dass beim

Übergang auf das Aktionspotential eine Potenzialumkehr eintritt. Darüber hinaus postulierten sie in ihrer sogenannten „Natriumhypothese“, dass die ruhende und aktive Membran jeweils selektiv durchlässig für K<sup>+</sup>- bzw. Na<sup>+</sup>-Ionen sind, und mutmaßten bereits, dass hierfür Natrium- und Kalium-Ionenkanäle in den Membranen verantwortlich sind. Diese Prozesse wurden jahrzehntelang untersucht; schließlich erhielt Roderick MacKinnon im Jahr 2003 (zusammen mit Peter Agre) den Chemie-Nobelpreis für seine Studien von Io-

nenkanälen in Zellmembranen (*Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4363).

Auf den Arbeiten von Hodgkin und Huxley aufbauend, beschreibt Eccles die Vorgänge in Synapsen und den Mechanismus der postsynaptischen Hemmung. In seinem Nobel-Aufsatz geht er darauf ein, wie hemmende Synapsen im Zusammenspiel mit erregenden Synapsen die Aussendung von Impulsen durch die Nervenzellen kontrollieren.

*Lesen Sie mehr in Heft 15/1964*



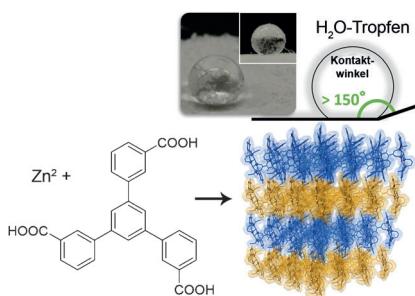
**Funktionsbezogene Zellsuche:** Die funktionsbezogene Sortierung von lebenden Zellen wird durch ein photochemisch abbaubares Polyethylenglycol-Hydrogel ermöglicht. Hydrogel-beschichtete Substrate wurden zur Isolierung von T-Zellen

aus einer heterogenen Mischung von Immunzellen, zur zellweisen Analyse der Zytokinsekretion und zur Freisetzung von aktiv Zytokine produzierenden Zellen verwendet. TNF = Tumornekrosefaktor.

## Photochemisch abbaubare Hydrogele

D.-S. Shin,\* J. You, A. Rahimian, T. Vu, C. Siltanen, A. Ehsanipour, G. Stybayeva, J. Sutcliffe, A. Revzin\* **8360–8363**

Photodegradable Hydrogels for Capture, Detection, and Release of Live Cells

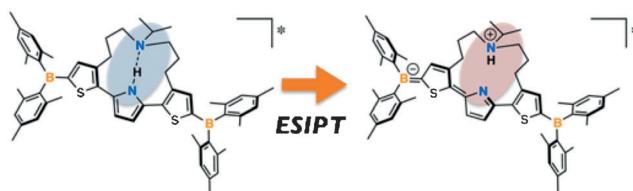


**Starke Abneigung gegen Wasser:** Um ohne Alkylierung oder Fluorierung an wasserresistente poröse Materialien mit superhydrophober Oberfläche zu gelangen, wurde ein poröses Koordinationspolymer mit einem niedrig-symmetrischen nanoskaligen organischen Linker synthetisiert. Das Material ist superhydrophob, weil der aromatische Kohlenwasserstoff eine gewellte Oberfläche erzeugt (siehe Bild), und sorbiert selektiv organische Moleküle aus Wasser.

## Koordinationspolymere

K. P. Rao, M. Higuchi, K. Sumida, S. Furukawa, J. Duan, S. Kitagawa\* **8364–8369**

Design of Superhydrophobic Porous Coordination Polymers through the Introduction of External Surface Corrugation by the Use of an Aromatic Hydrocarbon Building Unit



**Bitte festhalten:** Durch Einfügen einer Amin-Alkyl-Schlaufe in ein borylsubstituiertes Diethienylpyrrolgerüst wurde ein neuer Chromophor entwickelt, der im angeregten Zustand intramolekulare Protonentransfers (ESIPT) eingeht. In

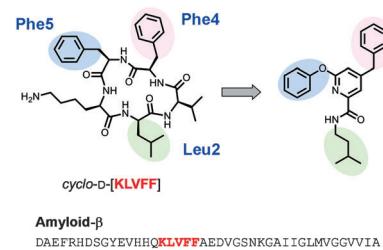
Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität deckt die Doppelfluoreszenz des Produkts einen weiten Teil des sichtbaren Bereichs ab. Die Schlaufe und die endständigen Borylgruppen stabilisieren den zwitterionischen ESIPT-Zustand.

## Chromophore

N. Suzuki, A. Fukazawa, K. Nagura, S. Saito, H. Kitoh-Nishioka, D. Yokogawa, S. Irie,\* S. Yamaguchi\* **8370–8374**

A Strap Strategy for Construction of an Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) System with Dual Fluorescence

**Ein Pharmakophormotiv** für Aggregationshemmer des Alzheimer-Amyloids  $\beta$  ( $A\beta$ ), der nicht auf ein Amidrückgrat angewiesen ist (rechts), wurde in Struktur-Aktivitäts-Studien mit *cyclo-[KLVFF]* (links) identifiziert. Auf dieser Grundlage wurden nichtpeptidische niedermolekulare Aggregationshemmer entworfen, die ähnlich aktiv sind wie entsprechende cyclische Peptide.



## Amyloidhemmer

T. Arai, T. Araya, D. Sasaki, A. Taniguchi, T. Sato, Y. Sohma,\* M. Kanai\* **8375–8378**

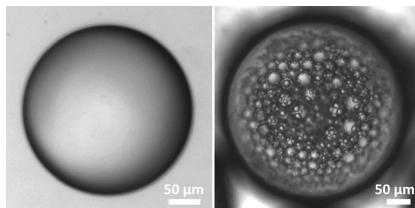
Rational Design and Identification of a Non-Peptidic Aggregation Inhibitor of Amyloid- $\beta$  Based on a Pharmacophore Motif Obtained from *cyclo*-[Lys-Leu-Val-Phe-Phe]

## Emulsionen

J. Bae, T. P. Russell,\*  
R. C. Hayward\* **8379–8384**

 Osmotically Driven Formation of Double Emulsions Stabilized by Amphiphilic Block Copolymers

**Wasser-in-Öl-in-Wasser(w/o/w)-Doppel-emulsionen** entstehen spontan aus einfachen o/w-Emulsionen unter dem osmotischen Druck ursprünglich in der Ölphase dispergierter Salze. Dieses Phänomen liegt einem einfachen Verfahren der Blockcopolymer-Selbstorganisation zugrunde, das nach Trocknung Multi-vesikelstrukturen und hierarchisch strukturierte poröse Filme liefert.



## Enzymmodelle

E. Y. Tirel, Z. Bellamy, H. Adams,  
V. Lebrun, F. Duarte,  
N. H. Williams\* **8385–8389**

 Catalytic Zinc Complexes for Phosphate Diester Hydrolysis



**Helfende Hand am Ligand:** Ein Acetal als Teil eines Liganden wirkt als Nucleophil in einem Zn-Komplex, der DNA-ähnliche Phosphodiester mit erhöhter Reaktivität spalten kann. Vermutlich entsteht bei

diesem Prozess ein Tautomer, das eine effektive Lewis-Säure und ein reaktiveres Nucleophil vereint – ein mögliches Vorbild für effizientere Metallionenkatalysen.

 Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).

 Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).

 Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

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

 Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

## Angewandte Berichtigung

Fluoreszente Mimetika von CMP-Neu5Ac sind hochaffine, zellgängige Polarisationssonden eukaryotischer und bakterieller Sialytransferasen und inhibieren die zelluläre Sialylierung

J. J. Preidl, V. S. Gnanapragassam,  
M. Lisurek, J. Saupe, R. Horstkorte,  
J. Rademann\* **5808–5813**

*Angew. Chem.* **2014**, *126*

DOI: 10.1002/ange.201400394

In dieser Zuschrift wurden die Referenzverbindung **1-Ac** und das Zwischenprodukt **5-p** verwendet. Beide Verbindungen wurden erstmals in der bereits zitierten Lit. [12b] beschrieben, detaillierte experimentelle Protokolle und spektroskopische Daten wurden anschließend in Lit. [12c] publiziert, die hiermit hinzugefügt wird. Die erste Anwendung chiraler Oxaziridine zur stereoselektiven Oxidation von Phosphonaten wurde in der bereits zitierten Lit. [15a] publiziert. Die Methode wurde in Lit. [15b] auch auf Allylphosphonate angewendet, die hiermit hinzugefügt wird. Die Literaturzitate [12] und [15] lauten somit wie folgt:

- [12] a) B. Müller, C. Schaub, R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3021–3024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2893–2897; b) K. H. Jung, R. Schwörer, R. R. Schmidt, *Trends Glycosci. Glycotechnol.* **2003**, *15*, 275–289; c) D. Skropeta, R. Schwörer, T. Haag, R. R. Schmidt, *Glycoconjugate J.* **2004**, *21*, 205–219.
- [15] a) D. Pogatchnik, D. Wiemer, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3495–3498; b) D. Skropeta, R. R. Schmidt, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 265–273.