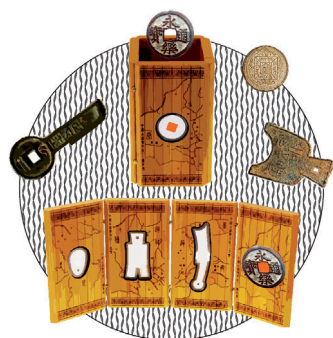
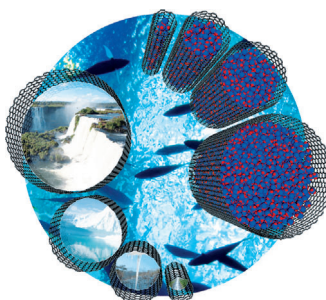




... wie Teflon oder hydrophile Polymeroberflächen können die Adhäsion von Proteinen verhindern, um proteinresistente Oberflächen zu erzeugen. Der Aufsatz von R. Haag et al. auf S. 8138 ff. schildert die Methoden und neuesten Fortschritte auf dem Gebiet der Proteinwechselwirkungen auf Polymermaterialien. Das Titelbild illustriert die Adsorption von Proteinen (Eiweißen) an Materialoberflächen am Beispiel eines Spiegeleis in der Pfanne (Graphikentwurf Achim Wiedekind; Hintergrundbild Ruben Haag).

Wasserstoffbrücken

In seiner Zuschrift auf S. 8170 ff. beschreibt T. Ohba die anomale Struktur von Wasser in Kohlenstoffnanoröhren. In Nanoröhren mit Durchmesser von 2 und 3 nm bildet Wasser aufgrund zahlreicher Wasserstoffbrücken Cluster.

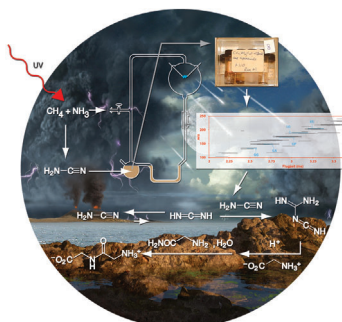


DNA-Origami-Nanostrukturen

In ihrer Zuschrift auf S. 8275 ff. berichten M. Endo, H. Sugiyama, H. Mao et al. über DNA-Origami-Nanostrukturen, die als erweiterte Plattformen zum mehrfachen mechanochemischen Abtasten verwendet werden können.

Präbiotische Chemie

Eine Analyse archivierter Proben von Stanley Millers Cyanamid-Experiment aus dem Jahr 1958 führt F. M. Fernández, J. L. Bada et al. in der Zuschrift auf S. 8270 ff. zu der Erkenntnis, dass Cyanamid die Aminosäure-Polymerisation unter präbiotischen Bedingungen verstärkt.



So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: chem-reprints@wiley-vch.de

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

Telefon: (+49) 62 01-606-327

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: rights-and-licences@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536
(innerhalb Deutschlands)
+44(0) 1865476721
(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-550

Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im
App Store

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

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



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

8114–8117



„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.

Autoren-Profil

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 SPSJ:
S. I. Stupp und C.-S. Hsu _____ 8119

Bücher

Microwaves in Nanoparticle Synthesis

Satoshi Horikoshi, Nick Serpone

rezensiert von P.-X. Gao _____ 8120

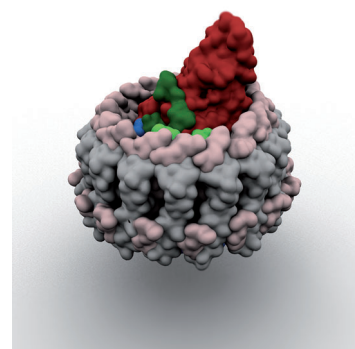
Highlights

Photosynthese

O. Einsle* ————— 8122–8124

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

Neben dem einzigartigen Reaktionszentrum benötigt die organismische Photosynthese ein zusätzliches System lichtsammelnder Cofaktoren, die Photonenenergie durch strahlungslosen Resonanztransfer zu vereinzeltten 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.



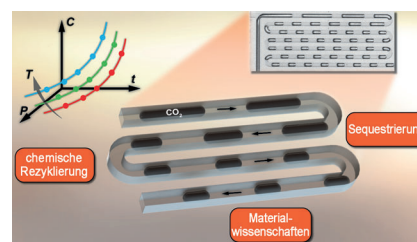
Kurzaufsätze

Mikrofluidik

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

Microfluidic Studies of Carbon Dioxide

Nutzbarmachung von Treibhausgasen: Die Mikrofluidik bietet zahlreiche Vorzüge für die Untersuchung von Prozessen unter Beteiligung von CO₂, z. B. dem physikalischen und chemischen Einfang von CO₂ und dessen Rezyklierung zu wertvollen Produkten. Dieser Kurzaufsatz fasst jüngste Fortschritte auf diesem Gebiet zusammen.

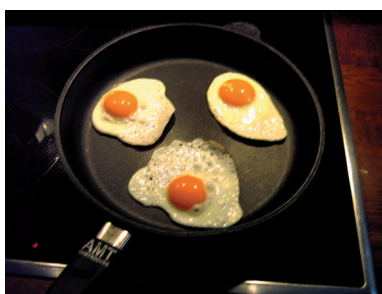


Aufsätze

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

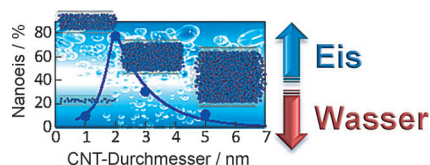
Zuschriften

Wasser

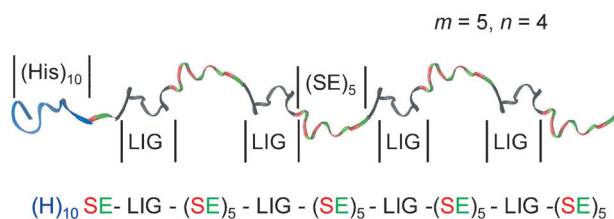
T. Ohba* ————— 8170–8174

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.



Frontispiz



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

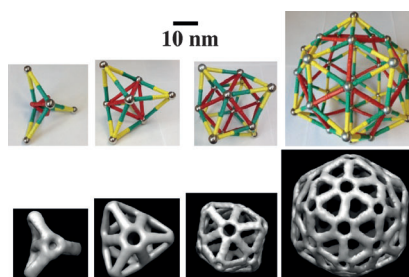
denabstand und die Valenz genau einstellbar sind. Auf diesem Weg wurden wirksame Inhibitoren des Anthraxtoxins erhalten.

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 Kleeblatt-Polyederform. Die erhaltenen Strukturen wurden mit Gel-Elektrophorese und Kryoelektronenmikroskopie charakterisiert.

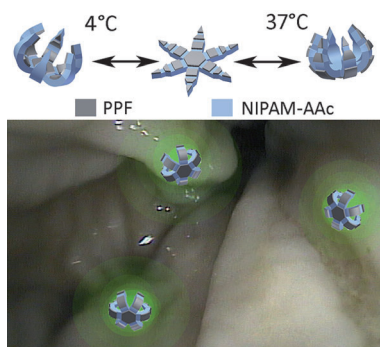


Nanostrukturen

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.

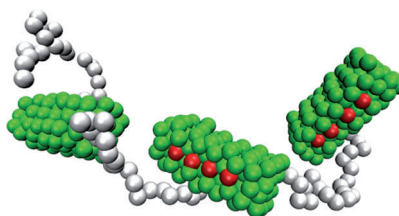


Wirkstofftransport

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

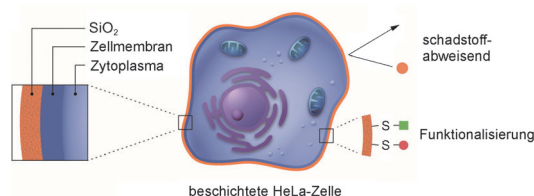
Cooperative, Reversible Self-Assembly of Covalently Pre-Linked Proteins into Giant Fibrous Structures

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-

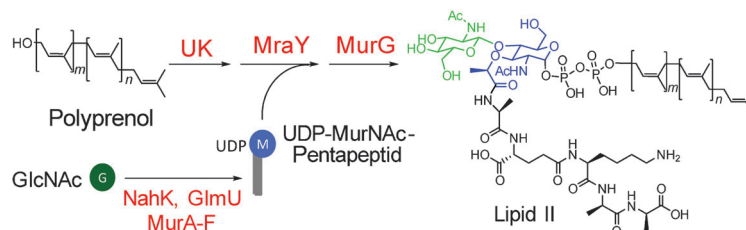
trächtigt die Lebensfähigkeit der Zellen nur minimal, und die Beschichtung schützt gegen Schadstoffe wie Trypsin und Poly(allylamin)-Hydrochlorid.

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 Analogues



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 Transglycolase untersucht wurde.

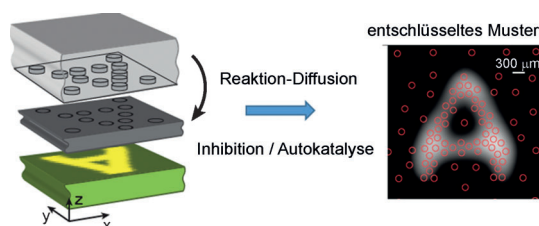


Biochemische Netzwerke

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.

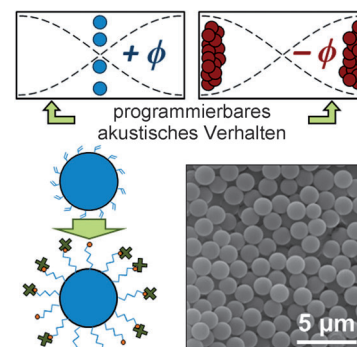
Elastomerpartikel

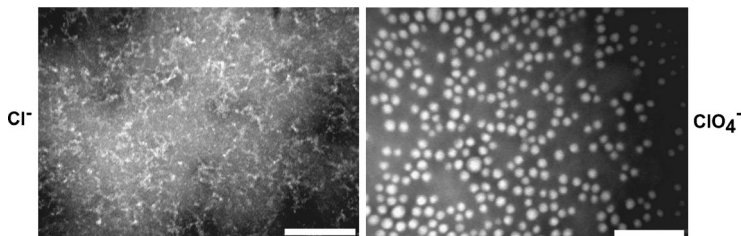
C. W. Shields IV, D. Sun, K. A. Johnson,
K. A. Duval, A. V. Rodriguez, L. Gao,
P. A. Dayton, G. P. López* — 8208–8211



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 Herstellungsverfahren für Silikon-gel-Partikel ermöglicht das direkte Einprogrammieren vielseitiger Kontrolleigenschaften in Akustofluidiksysteme für Biosensor- und Sortieranwendungen.





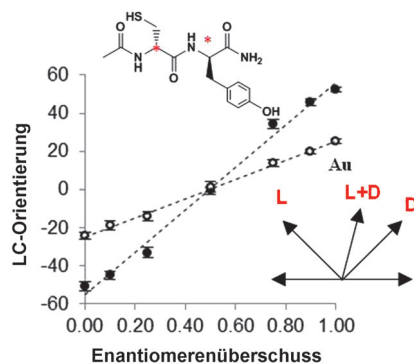
Unerwartet: Die Mizellbildung protonierter Polymere wird bei niedrigen pH-Werten überraschenderweise durch chaotrope (ClO_4^-) anstatt kosmotrope (Cl^-) Anionen induziert. Dieses Verhalten läuft

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

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



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

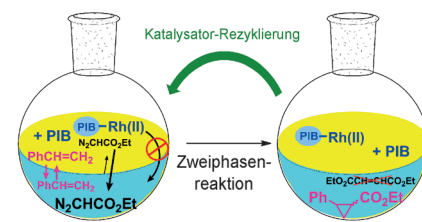
Chiralität und Oberflächen

Y. Bai, R. Abbasi, C. Wang, N. L. Abbott* 8217–8221

Liquid Crystals Anchored on Mixed Monolayers of Chiral versus Achiral Molecules: Continuous Change in Orientation as a Function of Enantiomeric Excess



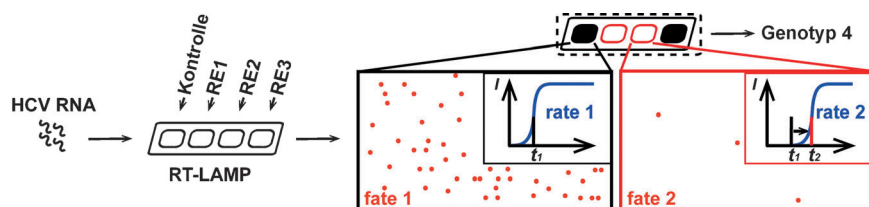
Nebenprodukt unterdrückt: Rhodium(II)-Cyclopropanierungs- und O-H-Insertionskatalysatoren wurden an Polyisobutylen (PIB) gebunden und erzeugen in zweiphasigen Heptan-Wasser-Mischungen nur geringe Mengen des unerwünschten Carbendimers. Durch Zugabe eines Polyolefin-Oligomer-Cosolvens wurde die Phasenisolierung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



Antileaching-Polymere

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



Der Wettstreit zwischen reverser Transkription, exponentieller Amplifikation (RT-LAMP) und linearem Abbau (Restriktionsenzyme) wurde auf Einzelmolekülebene 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.

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

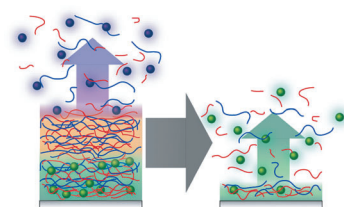


Sequenzielle Proteinfreisetzung

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



Ordered and Kinetically Discrete
Sequential Protein Release from
Biodegradable Thin Films



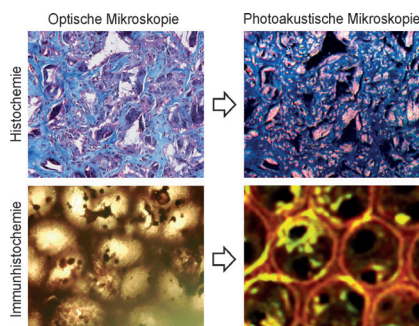
Nicht alle auf einmal! Das Implementieren kovalenter sowie Cu-freier Klick-Chemie in dünne Layer-by-Layer-Filme während deren Aufbau ermöglicht eine sequenzielle Freisetzung, ohne dabei das eingebettete Protein selbst zu modifizieren. Barrierelagen zunehmender Dicke auf Protein-haltigen Lagen verzögern 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



Optical-Resolution Photoacoustic
Microscopy for Volumetric and Spectral
Analysis of Histological and
Immunochemical Samples



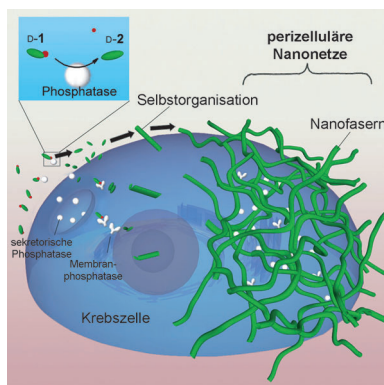
Ganz neue Sichtweisen: Optisch aufgelöste photoakustische Mikroskopie wurde zur quantitativen Analyse biologischer Proben nach (immun)histochemischer Färbung verwendet. Zusätzlich zur dreidimensionalen Bildgebung konnten Komponenten mit unterschiedlichen Absorptionsspektren leicht durch die Aufnahme 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 Krebszellapoptose auslöst. Dies ist das erste Beispiel, in dem ein synthetisches Peptid durch die Bildung von Nanonetzen eine biologische Funktion erzielt.

Chemische Linguistik

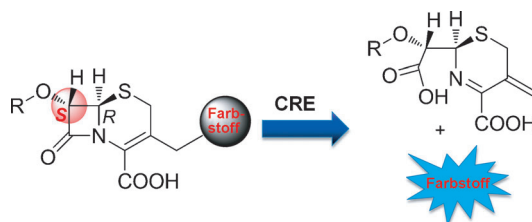
A. Cadeddu, E. K. Wylie, J. Jurczak,
M. Wampler-Doty,
B. A. Grzybowski* — 8246 – 8250



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 Strukturformative 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: Fluorogene Sonden auf der Basis von stereochemisch modifiziertem Cephalosporin sind spezifisch für Carbapenem-resistente *Enterobacteriaceae* (CRE). Mithilfe von rekombinanten β -Lactamasen und leben-

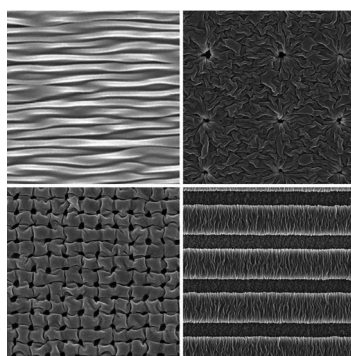
den Bakterien erhaltene Daten belegen, dass diese Sonden zum spezifischen Nachweis von Carbapenemasen, speziell für Metallo- β -lactamase-aktive bakterielle Pathogene, verwendet werden können.

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

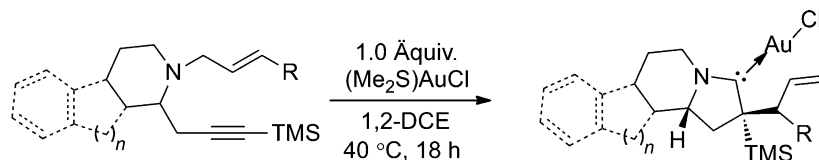
Gewollter Faltenwurf: In einem Prozess zur Bildung von Nanofurchen mit kontrollierter Amplitude und Orientierung führte die musterförmige Spannungsverteilung auf der obersten Schicht eines Polymersubstrats zur Bildung geordneter Strukturen. Repräsentative Arten von nanotexturierten Oberflächen sind hier 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-

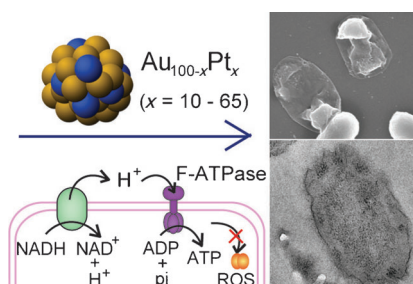
Gold(I)-Komplexe in hohen Ausbeuten liefert. Die Komplexe sind katalytisch aktiv und zeigen biologische Aktivität gegen Krebszelllinien. 1,2-DCE = 1,2-Dichlor-ethan, TMS = Trimethylsilyl.

Goldkomplexe

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

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

Ohne Nebenwirkungen: Bimetallische AuPt-Nanopartikel erweisen sich als wirksame antibiotische Reagentien 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



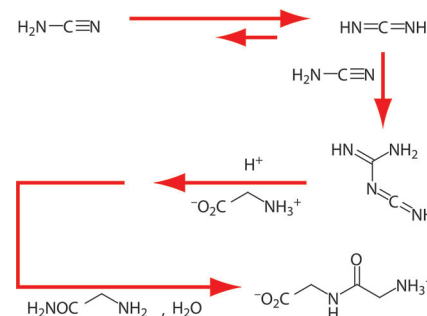
Präbiotische Chemie

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

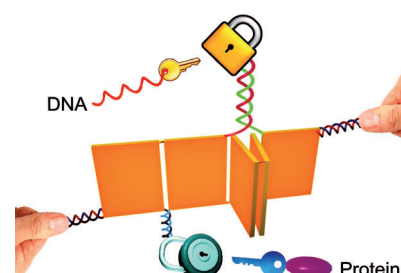
Mechanochemische Fühler

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.



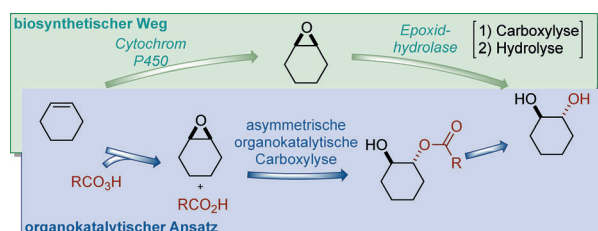
Innen-Rücktitelbild

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 hochenantioselektive Route zur *anti*-Dihydroxylierung einfacher Olefine.

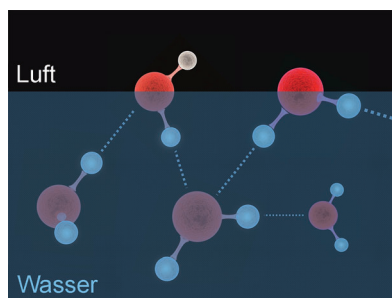


Grenzflächenheterogenität

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

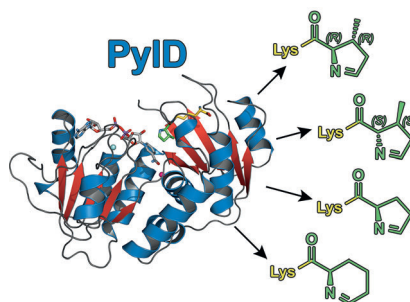


Heterogenität der Luft/Wasser-
Grenzfläche gezeigt durch 2D-HD-SFE-
Spektroskopie



Einsames Wasser: Im Unterschied zum Inneren des Wassers verhalten sich Wassermoleküle an der Luft/Wasser-Grenzfläche auffallend heterogen. Mit zweidimensionaler Summenfrequenzerzeugungs-Spektroskopie 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 Tetrahydropyridinringe in diversen Aminosäuren zu generieren. Das hier vorgestellte System bietet somit interessante Möglichkeiten für den In-vivo-Einbau von Pyrrolysin-Analoga in definierte Zielproteine.

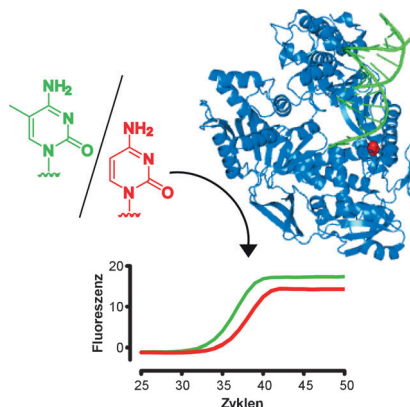


Pyrrolysinanaloga

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 erfüllen. Auf dieser Grundlage wurde eine DNA-Polymerase-Mutante mit verbesserter 5mC-Detektion erzeugt, die erfolgreich in einer methylierungsspezifischen Polymerasekettenreaktion angewendet werden konnte.

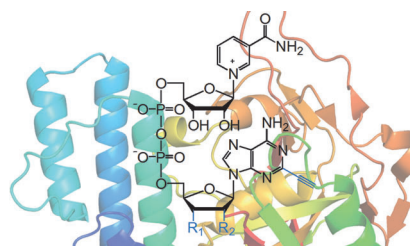


DNA-Methylierung

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-Ribosylierung) ist eine posttranslationale Modifikation von Proteinen und wird durch ADP-Ribosyltransferasen (ARTs) mit NAD⁺ ausgeführt. Um die Komplexität dieser Modifikation, die eine nachfolgende Analyse erschwert, zu reduzieren, wurden neue NAD⁺-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⁺-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 beispielloser Weise als spurlose nichtchelatisierende und hoch regiodirigierende Gruppe.

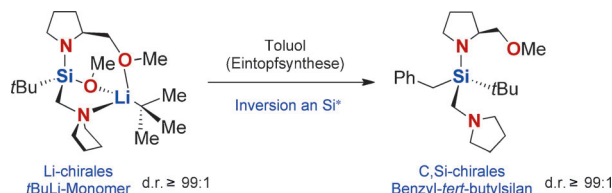
C-H-Aminierung

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 α -funktionalisierten siliciumstereogenen N,O-Silan zu einem monomeren tetrakoordinierten $t\text{BuLi}$ -Addukt mit lithiumzentrierter Chiralität

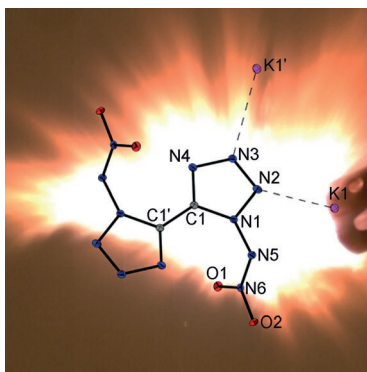
Eine ausbalancierte Reaktivität wird für ein siliciumchirales *tert*-butylsubstituiertes Aminomethoxysilan mit einer zusätzlichen Stickstoffdonorfunktion in geminaler Position zum Siliciumzentrum aufgezeigt. Dieses Silan überträgt seine ste-

reochemische Information auf das Lithiumatom eines $t\text{BuLi}$ -Moleküls unter Bildung eines monomeren [Methoxysilan- $t\text{BuLi}$]-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

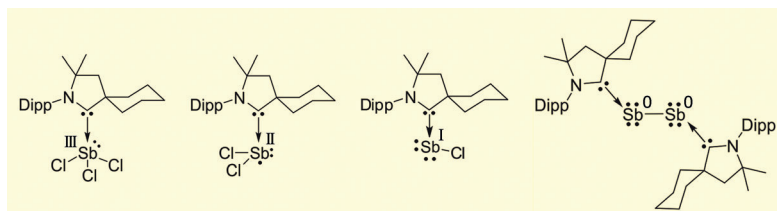


Bleifreie Zündung: Das nebenstehende Bild zeigt den Moment der Detonation des neuen Primärsprengstoffes Dikalium-1,1'-dinitramino-5,5'-bistetrazolat, der mithilfe eines sicheren und nachhaltigen Syntheseverfahrens hergestellt werden kann. Er zeichnet sich durch eine schnellere Detonation mit höherer 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-SbCl₃-Addukts



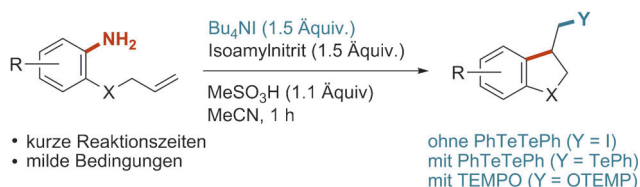
3..2..1..0: Die stufenweise Reduktion des Komplexes eines cyclischen Alkyl-(amino)carbens mit SbCl₃ ergibt drei verschiedene Antimonspezies in den formalen Oxidationsstufen Zwei, Eins und Null. Die Ein-Elektronen-Reduktion liefert dabei

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

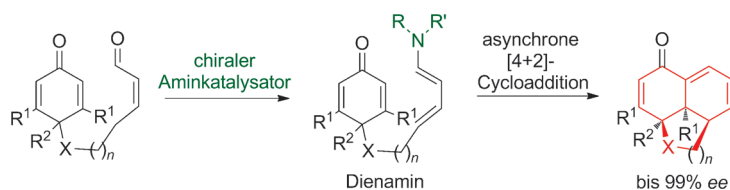
M. Hartmann, A. Studer* 8319–8322

Cyclisierende radikalische Carboiodierung, Carbotellurierung und Carboaminoxilyierung 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 carboaminoxilyierten bzw. carbotellurierten cyclisierten Produkte erhalten werden.



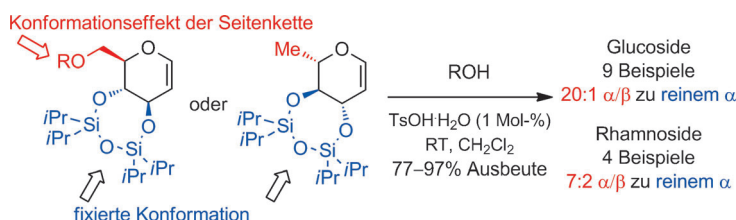
Bei der asymmetrischen Synthese tricyclischer Verbindungen mit heterocyclischem Ring durch Desymmetrisierung von Cyclohexadienonen werden vielfältige Substituenten an verschiedenen Positio-

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-Ballesté, S. Cabrera, J. Alemán* **8323–8328**

Highly Enantioselective Construction of Tricyclic Derivatives by the Desymmetrization of Cyclohexadienones



Eingerastet: Glucale und Rhamnale werden mit *p*-Toluolsulfonsäure (TsOH·H₂O) als Katalysator mit hohen α -Selektivitäten und Ausbeuten in Disaccharide oder Glycokonguate umgewandelt. Die Stereoselektivität resultiert aus

dem konformativen Abgang 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.

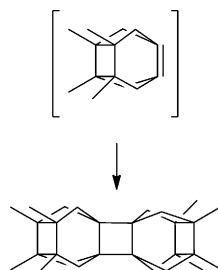
Synthesemethoden

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

A 3,4-*trans*-Fused Cyclic Protecting Group Facilitates α -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.



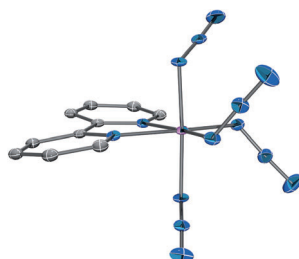
Polycyclen

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

Dimerization of Pyramidalized 3,4,8,9-Tetramethyltetraacyclo [4.4.0.0^{3,9}.0^{4,8}]dec-1(6)-ene to a Hydrocarbon Featuring Four Cyclohexane Rings in Boat Conformations



Ausgehend von MnF₃ wurde Mn(N₃)₃·CH₃CN durch Fluorid-Azid-Austausch mit Me₃SiN₃ in CH₃CN erhalten. Mn(N₃)₃·CH₃CN reagiert mit PPh₄N₃ oder 2,2'-Bipyridin (bipy) unter Disproportionierung zu 1:1-Mischungen aus (bipy)₂Mn(N₃)₂ und (bipy)Mn(N₃)₄ (siehe Struktur) bzw. [PPh₄]₂[Mn(N₃)₄] und [PPh₄]₂[Mn(N₃)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



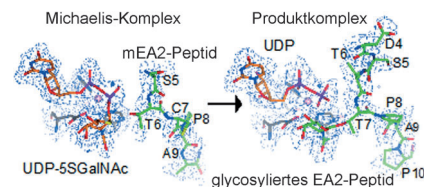
Katalysemechanismen

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. Voadlo, 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 Substraterkennung, die die Spezifität für Thr gegenüber Ser erklären und eine Reaktion begünstigen, in der das Substrat *N*-Acetylzucker den Glycosyltransfer koordiniert, wurden identifiziert.

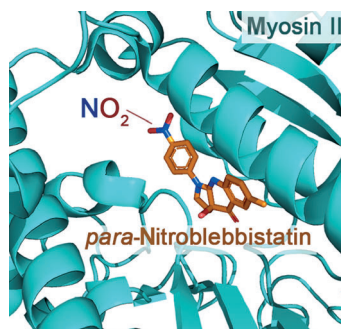


Enzyminhibierung

M. Képiró, 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



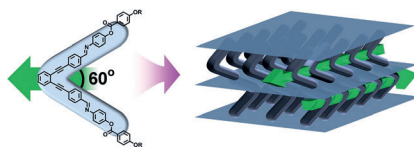
Ohne Nebenwirkungen: Blebbistatin, der bekannteste Myosin II-Inhibitor, ist phototoxisch, cytotoxisch und lichtempfindlich. Diese Nebenwirkungen können durch Nitrosubstitution an C15 behoben werden, ohne die Spezifität und Inhibitionseigenschaften zu beeinflussen. *para*-Nitroblebbistatin kann Blebbistatin 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 Biegrichtung 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

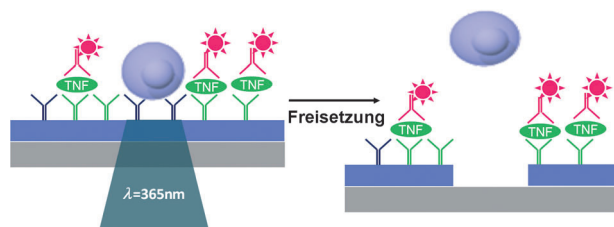
Schon vor fünfzig Jahren war die *Angewandte Chemie* interdisziplinär ausgerichtet, wie die drei Aufsätze der Medizin-Nobelpreisträger des Jahres 1963, Alan L. Hodgkin, Andrew F. Huxley und John C. Eccles, in Heft 15/1964 eindrucksvoll belegen. Die Neurophysiologen Hodgkin und Huxley entdeckten gemeinsam,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

Übergang auf das Aktionspotenzial eine Potenzialumkehr eintritt. Darüber hinaus postulierten sie in ihrer sogenannten „Natriumhypothese“, dass die ruhende und aktive Membran jeweils selektiv durchlässig für K⁺- bzw. Na⁺-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



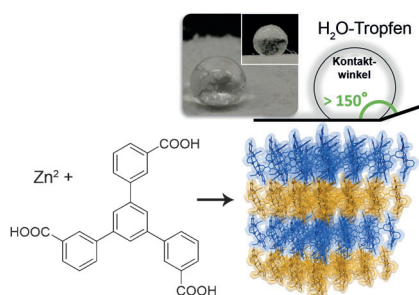
Funktionsbezogene Zellsuche: Die funktionsbezogene Sortierung von lebenden Zellen wird durch ein photochemisch abbaubares Polyethylenglycol-Hydrogel ermöglicht. Hydrogel-beschichtete Substrate wurden zur Isolierung von T-Zellen

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

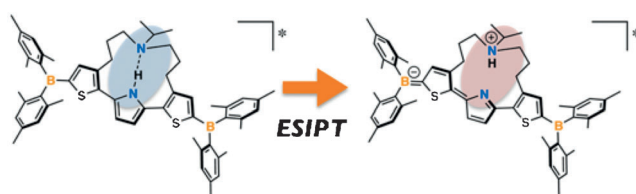


Starke Abneigung gegen Wasser: Um ohne Alkylierung oder Fluorierung an wasserresistente poröse Materialien mit superhydrophober Oberfläche zu gelangen, wurde ein poröses Koordinationspolymer mit einem niedrig-symmetrischen nanoskaligen organischen Linker synthetisiert. Das Material ist superhydrophob, 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-Schleife in ein borylsubstituiertes Diethienylpyrrolgerüst wurde ein neuer Chromophor entwickelt, der im angeregten Zustand intramolekulare Protonentransfers (ESIPT) eingeht. In

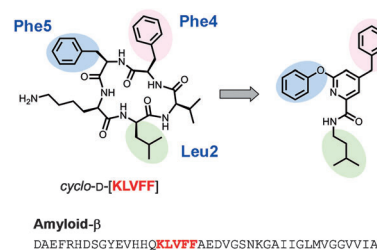
Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität deckt die Doppelfluoreszenz des Produkts einen weiten Teil des sichtbaren Bereichs ab. Die Schleife und die endständigen Borylgruppen stabilisieren den zwitterionischen ESIPT-Zustand.

Chromophore

N. Suzuki, A. Fukazawa, K. Nagura, S. Saito, H. Kitoh-Nishioka, D. Yokogawa, S. Irle,* 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 β ($A\beta$), 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-Peptide Aggregation Inhibitor of Amyloid- β Based on a Pharmacophore Motif Obtained from *cyclo*-[Lys-Leu-Val-Phe-Phe-]

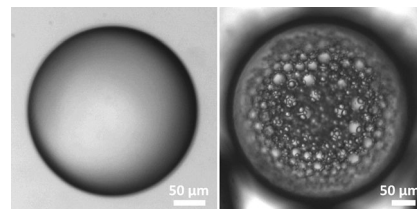
Emulsionen

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 Multivesikelstrukturen und hierarchisch strukturierte poröse Filme liefert.

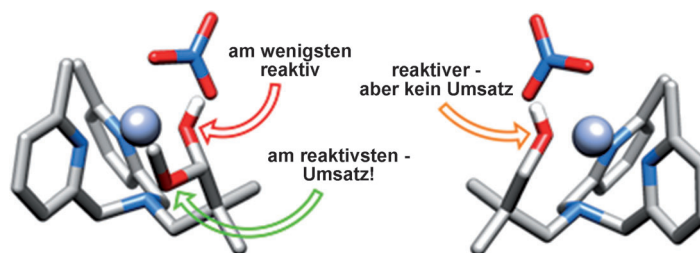


Enzymmodelle

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 erhältlich (siehe Beitrag).



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



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

Angewandte Berichterstattung

Fluoreszente Mimetika von CMP-Neu5Ac sind hochaffine, zellgängige Polarisationssonden eukaryotischer und bakterieller Sialyltransferasen 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.