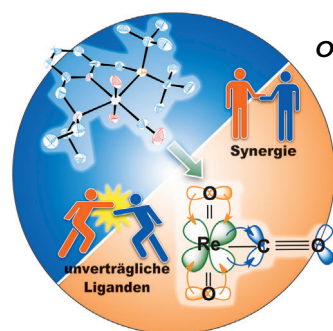
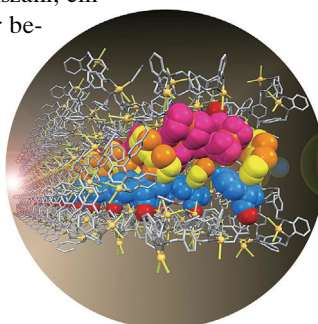


... und bei der Entwicklung von Brennstoffzellen ist die schnelle und genaue Vorhersage der chemischen Reaktivität von äußerster Wichtigkeit. D. Loffreda et al. zeigen in ihrer Zuschrift auf S. 8456 ff., dass die Adsorptionsenergien von sauerstoffhaltigen Verbindungen auf verschiedenen Platin-Nanopartikeln und -Oberflächen durch die generalisierte Koordinationszahl, ein nicht-elektronischer und genauer Deskriptor, linear beschrieben werden können.

Molekulanordnungen

M. Shionoya et al. beschreiben in ihrer Zuschrift auf S. 8450 ff. die genau kontrollierte Aufnahme von bis zu drei verschiedenen Gastmolekülen in einer einzigen Pore eines Metall-Makrocyclus-Gerüsts.

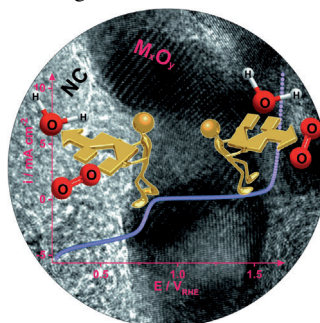


Organometallkomplexe

π -Donor-Oxo- und π -Akzeptor-Carbonylliganden treten selten gemeinsam in Metallkomplexen auf. In ihrer Zuschrift auf S. 8460 ff. beschreiben M. M. Abu-Omar et al. einen isolierbaren Dioxocarbonylkomplex, der durch eine Synergie zwischen diesen beiden Ligandenarten stabilisiert wird.

Katalysatoren mit Doppelfunktion

In ihrer Zuschrift auf S. 8648 ff. berichten W. Schuhmann, M. Muhler et al. über bifunktionale Katalysatoren für Sauerstoffreduktion und -entwicklung auf der Basis von Co-, Mn- und Ni-Oxiden, die in stickstoffdotiertem Kohlenstoff eingebettet sind.



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

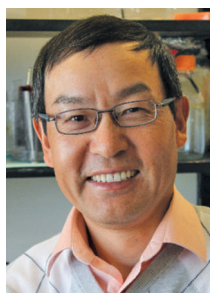
- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

8412 – 8415



„Mein liebstes Molekül ist die DNA, weil sie einfach rätselhaft ist.
Mit achtzehn wollte ich Romanautor werden ...“
Dies und mehr von und über Yingfu Li finden Sie auf Seite 8416.

Autoren-Profil

Yingfu Li _____ 8416

Nachrichten



J.-i. Yoshida



L. de Cola



S.-M. Peng



J. K. Barton



P. J. Stang

Manuel-M.-Baizer-Preis:
J.-i. Yoshida _____ 8417

Internationaler Tartufari-Preis in Chemie:
L. de Cola und S.-M. Peng _____ 8417

Priestley-Medaille:
J. K. Barton _____ 8417

Ehrendoktorwürde:
P. J. Stang _____ 8417

Bücher

The Antidote

Barry Werth

rezensiert von H. Waldmann _____ 8418

Highlights

CO₂-Fixierung

C. Hering, J. von Langermann,
A. Schulz* — 8422–8424

Das schwer fassbare Cyanformiat: ein ungewöhnlicher Cyanidtransporter

Fang mich, wenn du kannst: In einer jüngsten Studie wurde gezeigt, dass CO₂ reversibel an CN[−] bindet und so das schwer fassbare Cyanformiatanion bildet, das am Rande des Zerfalls steht. Dies stellt eine wichtige Entdeckung für das Verständnis von biologischen Prozessen in Enzymen und für molekulare CO₂-basierte Transportsysteme dar.



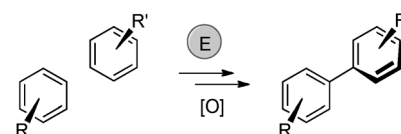
Kurzaufsätze

Naturstoffe

H. Aldemir, R. Richarz,
T. A. M. Gulder* — 8426–8433

Das biokatalytische Repertoire natürlicher Biarylbildung

Enzyme kreuzen – Die strukturelle Diversität und das biomedizinische Potenzial von Biaryl-Naturstoffen ist enorm. Genauso faszinierend sind die biosynthetischen Werkzeuge, die die Natur zur Konstruktion dieses privilegierten Strukturmotivs evolviert hat. Dieser Kurzaufsatz diskutiert ausgewählte Beispiele biokatalytischer oxidativer Kreuzkupplungsstrategien in der Naturstoff-Biosynthese.

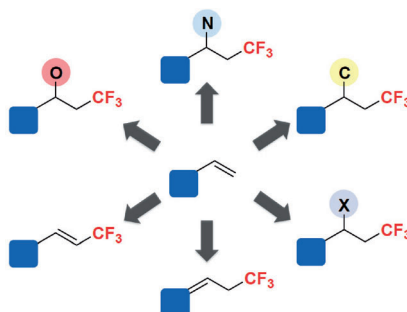


Aufsätze

Trifluormethylierungen

H. Egami, M. Sodeoka* — 8434–8449

Trifluormethylierung von Alkenen unter gleichzeitiger Einführung weiterer funktioneller Gruppen



CF₃ und mehr: Die Trifluormethylgruppe ist die meistuntersuchte fluorhaltige funktionelle Gruppe. Es stehen viele Methoden zur Einführung einer Trifluormethylgruppe in organische Moleküle zur Verfügung. Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über neueste Fortschritte bei der Trifluormethylierung von Alkenen unter gleichzeitiger Einführung weiterer funktioneller Gruppen.

Zuschriften

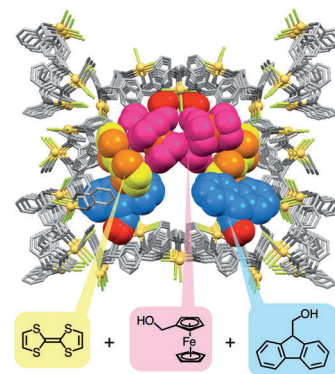
Molekülanordnung

S. Tashiro, T. Umeki, R. Kubota,
M. Shionoya* — 8450–8455

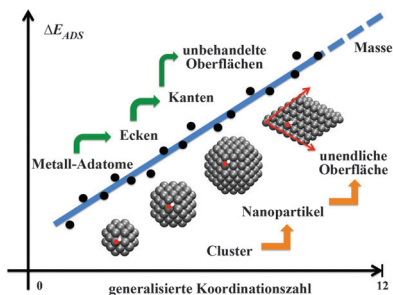


Simultaneous Arrangement of up to Three Different Molecules on the Pore Surface of a Metal–Macrocyclic Framework: Cooperation and Competition

Drei ungleiche Genossen: Tetrathiafulvalen, Ferrocen und ein Fluoren-Derivat sind laut Einkristallröntgenbeugung nebeneinander in einem porösen kristallinen Metall-Makrocyclus-Gerüst (MMF) eingeschlossen. Die Verankerung über Wasserstoffbrücken zu den Hydroxygruppen der Gastmoleküle und die Kooperation/Konkurrenz zwischen den Gastmolekülen sind entscheidende Parameter für deren Adsorptionsverhalten.



Frontispiz



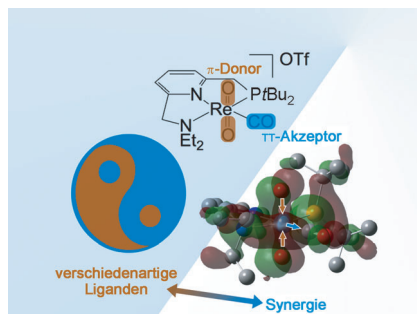
Trends in den Adsorptionsenergien von sauerstoff- und wasserstoffhaltigen Adsorbaten auf verschiedenen Platin-Nanopartikeln und großen Oberflächen wurden analysiert. Durch die Verwendung von generalisierten Koordinationszahlen ist es möglich, die Trends für unterschiedliche Strukturen und Größen zu vereinigen. Die Adsorptionsenergien für Terrassen, Ecken, Kanten und Adatome konnten genau beschrieben werden.

Nanotechnologie

F. Calle-Vallejo, J. I. Martínez, J. M. García-Lastra, P. Sautet, D. Loffreda* 8456–8459

Fast Prediction of Adsorption Properties for Platinum Nanocatalysts with Generalized Coordination Numbers

Titelbild



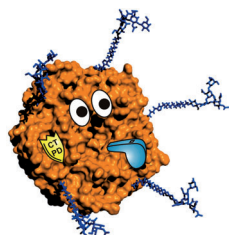
Auf gute Zusammenarbeit! [(PNN)Re(CO)(O)₂] ist der erste isolierbare Dioxo-carbonylkomplex. Solche Komplexe zeichnen sich durch das Vorliegen elektronisch verschiedenartiger Liganden aus und wurden bislang nur als transiente Spezies identifiziert. Dichtefunktionalrechnungen deuten auf eine Synergie zwischen diesen Liganden und dem Rheniumzentrum des neuartigen Komplexes hin.

Metallorganische Chemie

M. G. Mazzotta, K. R. Pichaandi, P. E. Fanwick, M. M. Abu-Omar* 8460–8462

Concurrent Stabilization of π -Donor and π -Acceptor Ligands in Aromatized and Dearomatized Pincer [(PNN)Re(CO)(O)₂] Complexes

Innen-Rücktitelbild



Cholera gegen Cholera: Die Hemmung der Protein-Kohlenhydrat-Wechselwirkungen zwischen Toxinen und Glycolipiden in Zellmembranen kann die Aufnahme der Toxine in Zellen verhindern. Die ortsspezifische Modifizierung eines Proteinge-

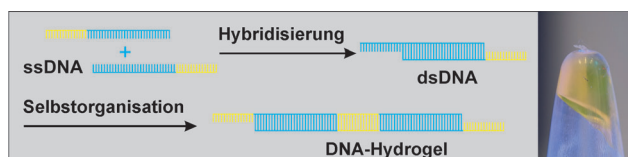
rüsts, das in Größe und Valenz zum Zieltotoxin passt, führt zu multivalenten Inhibitoren mit einem IC₅₀-Wert von 104 μ M für die B-Untereinheit des Cholera-toxins.

Multivalente Inhibitoren

T. R. Branson, T. E. McAllister, J. Garcia-Hartjes, M. A. Fascione, J. F. Ross, S. L. Warriner, T. Wennekes, H. Zuilhof, W. B. Turnbull* 8463–8467

A Protein-Based Pentavalent Inhibitor of the Cholera Toxin B-Subunit

Innentitelbild



Gen-Gelee: Ein 3D DNA-Hydrogel entsteht selbstorganisiert aus kurzen linearen Doppelstrang-DNA(dsDNA)-Bausteinen mit Überhängen. Die supramolekularen Strukturen des hoch thermoresponsiven Hydrogels wurden mit diffusions-

geordneter NMR-Spektroskopie, rheologisch und rasterkraftmikroskopisch untersucht. Bei Raumtemperatur wurden dicht gepackte Strukturen aus verschlungenen Ketten, die auch ineinandergreifende Ringe enthalten sollten, beobachtet.

DNA-Hydrogele

T. Nöll, H. Schönherr, D. Wesner, M. Schopferer, T. Paululat,* G. Nöll* 8468–8472

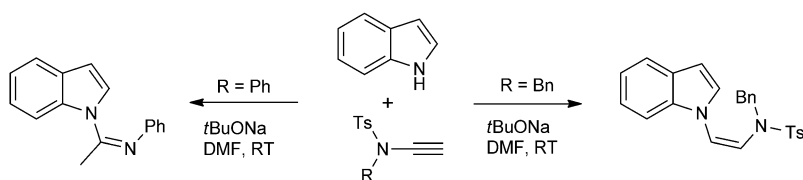
Construction of Three-Dimensional DNA Hydrogels from Linear Building Blocks

Synthesemethoden

A. Hentz, P. Retailleau, V. Gandon,
K. Cariou, R. H. Dodd* — **8473–8477**



Transition-Metal-Free Tunable
Chemoselective N Functionalization of
Indoles with Ynamides



Auf zweierlei Weise wurden Indole unter basischen Bedingungen am Stickstoffatom mit Inamiden funktionalisiert. Nichtsubstituierte *N*-Tosyl-*N*-alkylinamide addieren vollständig regioselektiv über die

β -Position unter Bildung von (*Z*)-2-Indoloethenamiden, *N*-Phenyl- und/oder *N*-Carboxyamide addieren hingegen über die α -Position unter Abspaltung der elektronenziehenden Gruppe.

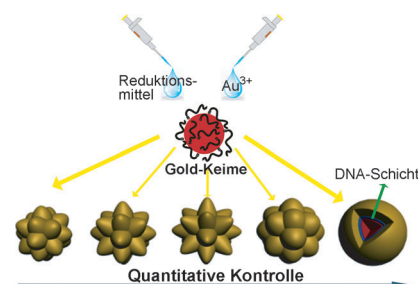
Goldnanopartikel

J. Shen, L. Xu, C. Wang, H. Pei, R. Tai,
S. Song, Q. Huang, C. Fan,*
G. Chen* — **8478–8482**



Dynamic and Quantitative Control of the
DNA-Mediated Growth of Gold Plasmonic
Nanostructures

Größe, Oberflächenmorphologie und optische Eigenschaften plasmonischer Goldnanostrukturen werden dynamisch durch DNA-vermitteltes Wachstum kontrolliert. Gemäß Kleinwinkel-Röntgen-Beugungsexperimenten und Transmissions-elektronenmikroskopie korrelieren die Strukturparameter der Nanostrukturen gut mit ihren optischen Eigenschaften.



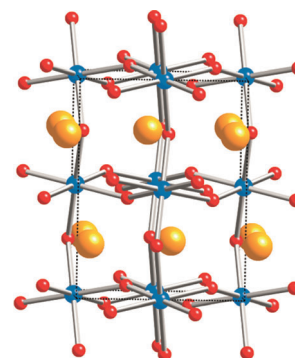
Materialsynthese

A. Sinclair, J. A. Rodgers, C. V. Topping,
M. Mišek, R. D. Stewart, W. Kockelmann,
J.-W. G. Bos, J. P. Attfield* — **8483–8487**



Synthesis and Properties of Lanthanide
Ruthenium(III) Oxide Perovskites

Ruthenium unter Druck: Eine Reihe von LnRuO_3 -Perowskiten wurden über eine Hochdrucksynthese erhalten. Die Produkte haben Zusammensetzungen von etwa $\text{LnRu}_{0.9}\text{O}_3$, und sie stabilisieren Ruthenium(III), das in Oxiden bislang noch nicht gut charakterisiert war. In ihren orthorhombischen Perowskit-Überstrukturen führt eine starke Spin-Bahn-Kopplung zu einer tetragonalen Kompression der RuO_6 -Oktaeder und zu Mott-Isolatorverhalten.

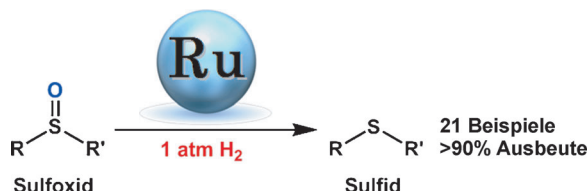


Heterogene Katalyse

T. Mitsudome, Y. Takahashi, T. Mizugaki,
K. Jitsukawa, K. Kaneda* — **8488–8491**



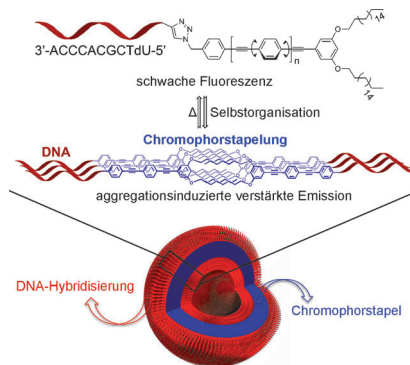
Hydrogenation of Sulfoxides to Sulfides
under Mild Conditions Using Ruthenium
Nanoparticle Catalysts



Rutheniumnanopartikel auf einem TiO_2 -Träger katalysieren die selektive Hydrierung einer Vielzahl von Sulfoxiden bei atmosphärischem Wasserstoffdruck. Die

entsprechenden Sulfide werden in sehr guten Ausbeuten erhalten. Ausschlaggebend für die Hydrierungsreaktion ist das Redoxvermögen der Ru-Nanopartikel.

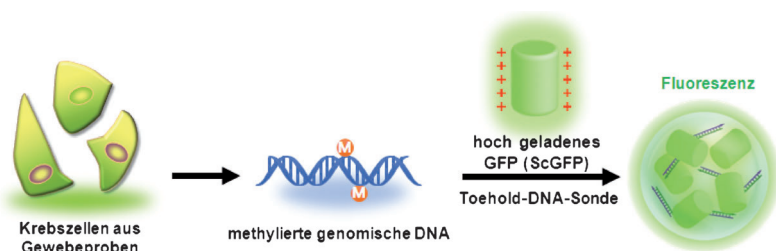
Oberflächenfunktionalisierung: DNA-Oligomer-Hybridamphiphile ordnen sich zu oberflächenfunktionalisierten Vesikeln mit verstärkter Emission an. Die Oberflächen-DNA ermöglicht die Anbindung funktionseller Moleküle durch sequenzspezifische DNA-Hybridisierung, was die Möglichkeit eröffnet, abstandsabhängige elektronische Wechselwirkungen von Chromophorstapeln mit anderen Molekülen zu untersuchen.



DNA-Nanostrukturen

S. K. Albert, H. V. P. Thelu, M. Golla, N. Krishnan, S. Chaudhary, R. Varghese* — 8492 – 8497

Self-Assembly of DNA–Oligo-*(p*-phenylene-ethynylene) Hybrid Amphiphiles into Surface-Engineered Vesicles with Enhanced Emission



Bioanalyse

C. Y. Lei, Y. Huang, Z. Nie,* J. Hu, L. J. Li, G. Y. Lu, Y. T. Han, S. Z. Yao — 8498 – 8502

A Supercharged Fluorescent Protein as a Versatile Probe for Homogeneous DNA Detection and Methylation Analysis



Hoch geladener Proteinsensor: Ein hoch geladenes Grün fluoreszierendes Protein (ScGFP) dient als Signalreporter für den Nachweis von DNA und die Methylierungsanalyse von Krebsgewebeproben.

Die Methode beruht auf der Bildung eines polyionischen nanoskaligen ScGFP-DNA-Komplexes und auf einer DNA-Strangverdrängung.

Die Zeit macht auch vor Gold nicht Halt: Kollagen-Gold-Hybridnanopartikel wurden in einem Schritt synthetisiert. Eine mechanistische Untersuchung erklärt die Bildung von Goldnanopartikeln, die in violetten Flecken auf vormals vergoldeten Elfenbeinfiguren entdeckt wurden. Anhand dieser Beobachtung könnten archäologische Fundstücke validiert werden, die nicht zerstörungsfrei analysierbar sind.



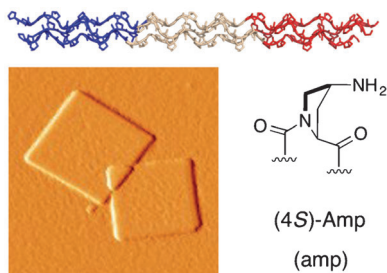
Hybridnanopartikel

J. Spadavecchia, E. Apchain, M. Albéric, E. Fontan, I. Reiche* — 8503 – 8506

One-Step Synthesis of Collagen Hybrid Gold Nanoparticles and Formation on Egyptian-like Gold-Plated Archaeological Ivory



NSIII: [(amp-Hyp-Gly)₄-(Pro-Hyp-Gly)₄-(Pro-Glu-Gly)₄]



Das Triblockpeptid NSIII ist ein Collagen-Mimetikum und bildet selbstorganisiert Nanoplättchen mit definierter Größe und Form. Die Ergebnisse von Experimenten sprechen dafür, dass 4S-Aminoprolin (amp) in den Peptidsequenzen einen stereoelektronischen Einfluss auf die Konformation der Tripelhelix ausübt, welcher die Größenverteilung der resultierenden Nanoplättchen bestimmt.

Einheitliche Nanoplättchen

T. Jiang, C. Xu, X. Zuo, V. P. Conticello* — 8507 – 8511

Structurally Homogeneous Nanosheets from Self-Assembly of a Collagen-Mimetic Peptide



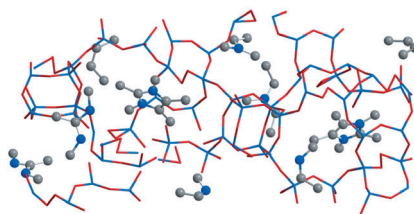


Zeolithsynthese

J. E. Schmidt, M. W. Deem,
M. E. Davis* 8512–8514



Synthesis of a Specified, Silica Molecular Sieve by Using Computationally Predicted Organic Structure-Directing Agents



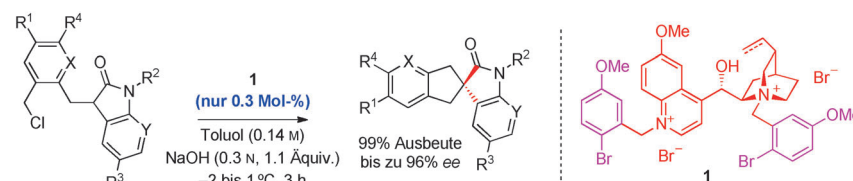
Experimentell bestätigt wurde eine computergestützte Screening-Methode für große Gruppen organischer strukturgebender Agentien (OSDAs). OSDAs für ein gewähltes Gerüst werden auf der Grundlage bekannter chemischer Reaktionen vorhergesagt, was messbare Werte für die Besetzungen in den Produkten liefert (siehe die berechnete Struktur von STW mit eingeschlossenem Pentamethylimidazolium).

Phasentransferkatalyse

B. Xiang,* K. M. Belyk, R. A. Reamer,
N. Yasuda* 8515–8518



Discovery and Application of Doubly Quaternized Cinchona-Alkaloid-Based Phase-Transfer Catalysts



Eine doppelt positive Entwicklung: *N,N'*-disubstituierte Cinchona-Alkaloide erwiesen sich als hoch effiziente Phasentransferkatalysatoren für den Aufbau quartärer Stereozentren. Gegenüber klassischen Cinchona-Phasentransferkatalysatoren

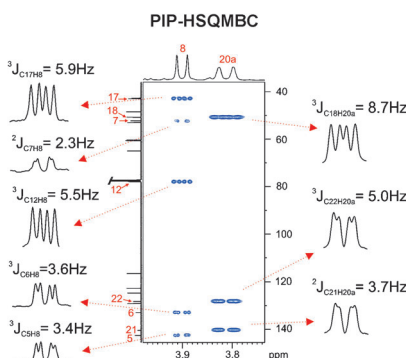
bieten sie eine deutliche Verbesserung der Enantioselektivität und Reaktivität in intramolekularen Spirocyclisierungen bei Katalysatormengen von nur 0.3 Mol-% unter milden Reaktionsbedingungen (siehe Beispiel).

NMR-Spektroskopie

L. Castañar, J. Saurí, R. T. Williamson,
A. Virgili, T. Parella* 8519–8522



Pure In-Phase Heteronuclear Correlation NMR Experiments



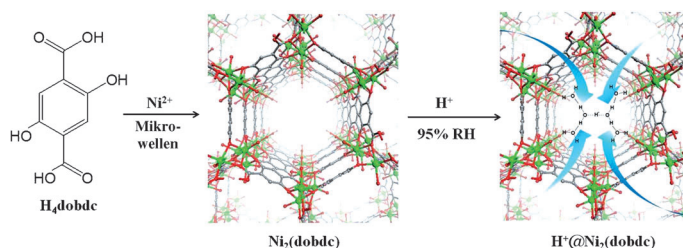
Saubere Spektren: Ein allgemeines NMR-Verfahren wird beschrieben, das reine phasengleiche (PIP) Multipletts in Heterokern-Korrelationsexperimenten liefert. Die Einführung eines z-Filters unterdrückt unerwünschte gegenphasige Beiträge, die normalerweise die Kreuzsignalmuster stören. Das saubere Muster ermöglicht die direkte Ableitung von Kopplungskonstanten und eignet sich für Kurvenangleiche gegen ein Referenzsignal.

Protonenleitende Materialien

W. J. Phang, W. R. Lee, K. Yoo, D. W. Ryu,
B. Kim, C. S. Hong* 8523–8527

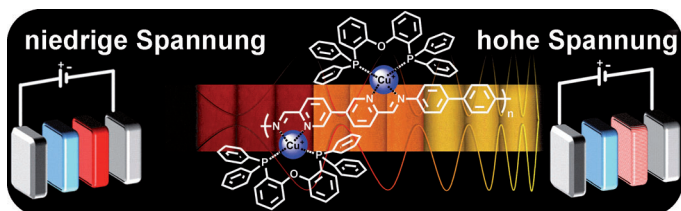


pH-Dependent Proton Conducting Behavior in a Metal–Organic Framework Material



Ein Kandidat für Brennstoffzellen: Die Metall-organische Gerüstverbindung $[\text{Ni}_2(\text{dobdc})]$ reagiert mit Schwefelsäure zu einem neuen protonenleitenden Material, $\text{H}^+@[\text{Ni}_2(\text{dobdc})]$. Dieses hat mit

die höchste Protonenleitfähigkeit, die für MOFs bisher beschrieben wurde, und zeichnet sich durch eine außergewöhnlich niedrige Aktivierungsenergie des Protonentransfers aus.



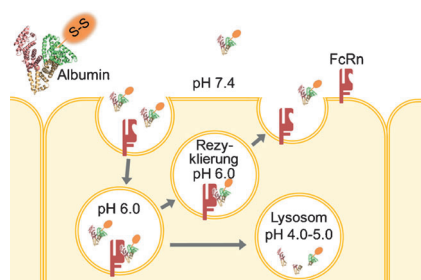
Einstellbare LECs: Ein dynamisch-kovales Metallopolymer wurde hergestellt, das auf hohe Temperaturen oder ein elektrisches Feld mit einer Strukturänderung reagiert. Diese Polymere bilden in

Lösung bei hoher Temperatur hitzeabbinde Gele, und bei Einbau in licht-emittierende elektrochemische Zellen (LECs) hängt die Emissionswellenlänge von der angelegten Spannung ab.

Metallopolymere

D. Asil, J. A. Foster, A. Patra, X. de Hatten, J. del Barrio, O. A. Scherman, J. R. Nitschke,*
R. H. Friend* ————— 8528–8531

Temperature- and Voltage-Induced Ligand Rearrangement of a Dynamic Electroluminescent Metallopolymer

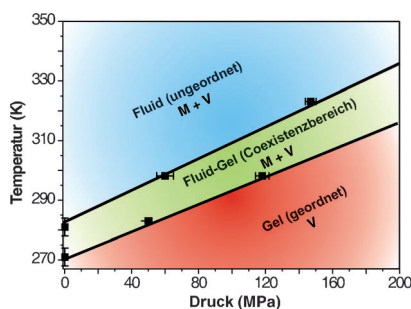


Disulfidhaltige IgG-, Fc- oder Albumin-basierte Prodrugs, die den FcRn-Transportweg durch Endothelzellen nutzen, um länger im Körper zu verbleiben, könnten einer vorzeitigen biologischen Reduktion bei der FcRn-Rezyklierung unterliegen. Eine entsprechende Analyse für redoxempfindliche Albuminkonjugate in zwei FcRn-exprimierenden Zelllinien liefert neue Einblicke, um die Leistungsfähigkeit solcher Arzneistoffe zu steigern.

Biologische Reduktion

L. Brülisauer, G. Valentino, S. Morinaga, K. Cam, J. Thosttrup Bukrinski, M. A. Gauthier, J.-C. Leroux* ————— 8532–8536

Bio-reduction of Redox-Sensitive Albumin Conjugates in FcRn-Expressing Cells



Präbiotische Membranen halten nicht nur extremen Temperaturen stand, sondern sie dienen auch als robuste Modelle für Protozellen unter extremem Umgebungsdruck. Der Druck erhöht zum einen die Stabilität des vesikulären Systems, zum anderen beschränkt er ihre Flexibilität und Durchlässigkeit für gelöste Stoffe. Unter Bedingungen, die denen der Tiefsee ähneln, verbleiben die Membranen insgesamt in einem fluidartigen, funktionellen Zustand.

Präbiotische Zellmembranen

S. Kapoor, M. Berghaus, S. Suladze, D. Prumbaum, S. Grobelyny, P. Degen, S. Raunser, R. Winter* — 8537–8541

Prebiotic Cell Membranes that Survive Extreme Environmental Pressure Conditions



Auf der Erfolgsleiter: Eine Strategie zur Synchronisierung ansonsten unabhängiger Selbstorganisationsprozesse (als grüne und orangefarbene Pfeile illustriert) ermöglicht den gezielten Aufbau von komplexen DNA-Nanostrukturen. Das Konzept wurde anhand der Synthese von leiterförmigen und ringförmigen DNA-Nanostrukturen validiert.



DNA-Nanotechnologie

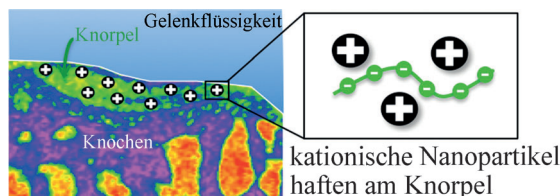
Z. Nie,* P. F. Wang, C. Tian, C. Mao* ————— 8542–8545

Synchronization of Two Assembly Processes To Build Responsive DNA Nanostructures



Knorpelbildung mit Nanopartikeln

J. D. Freedman, H. Lusic, B. D. Snyder,
M. W. Grinstaff* 8546–8550

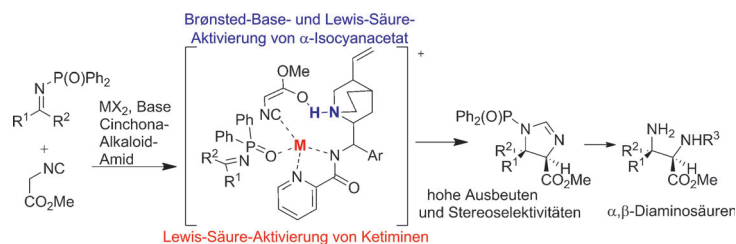


Knorpelbildung: Ta₂O₅-Nanopartikel werden als Röntgenkontrastmittel für die Mikrocomputertomographie-Bildgebung von Gelenkknorpel verwendet. Die katio-

nischen Nanopartikel werden von den anionischen Glycosaminoglykanen des Knorpelgewebes angezogen.

Asymmetrische Synthese

M. Hayashi, M. Iwanaga, N. Shiomi,
D. Nakane, H. Masuda,
S. Nakamura* 8551–8555

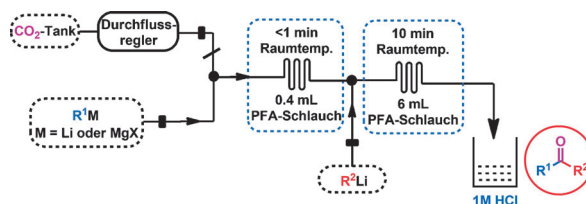


Ausgezeichnete Ausbeuten und Enantio-selektivitäten werden in Reaktionen zwischen verschiedenen Ketiminen und α -Isocyanacetaten in Gegenwart eines Cinchona-Alkaloids, Cu(OTf)₂ und einer Base

erhalten. Beide Produktenantiomere sind durch den Einsatz pseudoenantiomerer chiraler Katalysatoren zugänglich. Der Prozess bietet eine effiziente Syntheseroute für α,β -Diaminosäuren.

Syntheseverfahren

J. Wu, X. Yang, Z. He, X. Mao,
T. A. Hatton*,
T. F. Jamison* 8556–8560



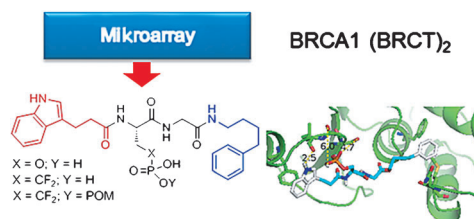
Continuous Flow Synthesis of Ketones from Carbon Dioxide and Organolithium or Grignard Reagents

Altbekanntes im Fluss: Die Durchflusssynthese von Ketonen aus CO₂ und Organolithium- oder Grignard-Reagentien hat im Vergleich zu herkömmlichen Methoden deutliche Vorteile: Nebenpro-

dukte werden unterdrückt, und eine beispiellose Lösungsmittelabhängigkeit der Organolithiumreaktivität wird zum Erreichen der gewünschten Selektivität genutzt.

Protein-Protein-Wechselwirkung

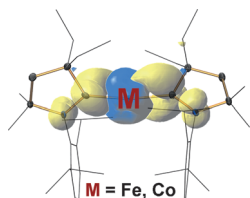
Z. Na, S. Pan, M. Uttamchandani,
S. Q. Yao* 8561–8566



Discovery of Cell-Permeable Inhibitors That Target the BRCT Domain of BRCA1 Protein by Using a Small-Molecule Microarray

Clever kombiniert: Mit einer Mikroarray-basierten Screening-Plattform wurden die ersten zellpermeablen Kleinmolekül-artigen PPI-Inhibitoren gegen BRCA1 entdeckt (siehe Bild; PPI = Protein-Protein-Wechselwirkung). Die Verbindungen

zeigen hohe In-vitro-Aktivität gegen BRCA1 (BRCT)₂. In Krebszellen brechen sie BRCA1 (BRCT)₂-Protein-Wechselwirkungen auf und wirken synergistisch mit Olaparib durch Aktivierung der Krebszellapoptose.

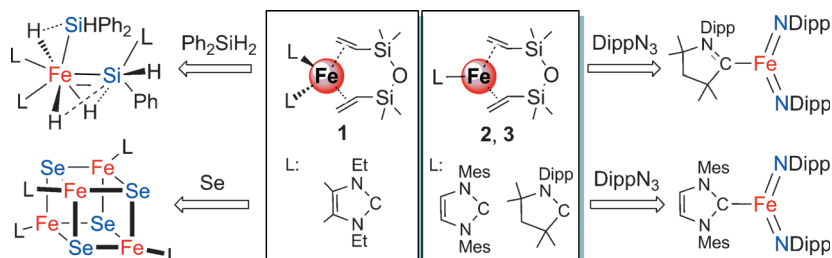


Kaum koordiniert: Cyclische Alkyl-(amino)carben-Liganden (CAAC) liegen in den ersten zweifach koordinierten Fe⁰- und Co⁰-Komplexen vor. Diese [M(CAAC)₂]-Verbindungen entstehen durch die Reduktion entsprechender zweifach koordinierter kationischer Fe^I- bzw. Co^I-Vorstufen. Ihre Beständigkeit ist eine Folge der starken σ-Donor- und π-Akzeptor-Wirkung der CAAC-Liganden sowie ihrer sterischen Abschirmung.

Niederkoordinierte Komplexe

G. Ung, J. Rittle, M. Soleilhavoup, G. Bertrand,* J. C. Peters* — 8567–8571

Two-Coordinate Fe⁰ and Co⁰ Complexes Supported by Cyclic (alkyl)(amino)carbenes



Eisen(0)-Reagentien

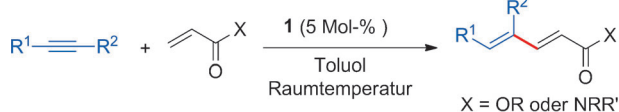
H. Zhang, Z. Ouyang, Y. Liu, Q. Zhang, L. Wang, L. Deng* — 8572–8576

(Aminocarbene) (Divinyltetramethyldisiloxane)Iron(0) Compounds: A Class of Low-Coordinate Iron(0) Reagents



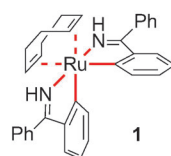
Blankes Eisen: Der Einsatz von Carbenliganden – sowohl NHCs als auch CAACs – liefert die Eisen(0)-Alkenkomplexe 1–3, die effektiv niederkoordinierte Eisen(0)-

Fragmente für Redoxreaktionen mit Hydrosilanen, elementaren Chalkogenen und organischen Aziden bereitstellen.



C-H-Aktivierung: Der Ruthenium-Katalysator 1 vermittelt die Kupplung von Acrylestern und Amiden mit internen Alkinen zu 1,3-Dienprodukten bei Raumtemperatur. Der vorgeschlagene Katalyzyklus umfasst eine C-C-Bindungs-

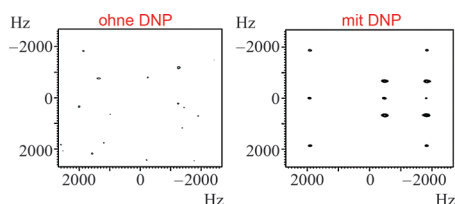
bildung durch oxidative Cyclisierung, eine β-Hydrid-Eliminierung und eine reduktive C-H-Eliminierung.



Homogene Katalyse

J. Zhang, A. Ugrinov, Y. Zhang,* P. Zhao* — 8577–8580

Exploring Bis(cyclometalated) Ruthenium(II) Complexes as Active Catalyst Precursors: Room-Temperature Alkene-Alkyne Coupling for 1,3-Diene Synthesis



Overhauser-DNP-verstärkte 2D-¹⁹F-Homokernkorrelationsspektroskopie mit Unterdrückung von Diagonalpeaks wurde auf niedermolekulare Verbindungen in Lösung angewendet. Bei mäßigen Feldstärken von 13.5–135 MHz konnten

Strukturinformationen ohne Verlust an Empfindlichkeit erhalten werden. Dieser allgemeine Ansatz kommt ohne anspruchsvolle Hochfeld-¹⁹F-NMR-Spektroskopie aus. DNP = dynamische Kernpolarisation.

¹⁹F-NMR-Spektroskopie

C. George, N. Chandrakumar* — 8581–8584

Chemical-Shift-Resolved ¹⁹F NMR Spectroscopy between 13.5 and 135 MHz: Overhauser-DNP-Enhanced Diagonal Suppressed Correlation Spectroscopy

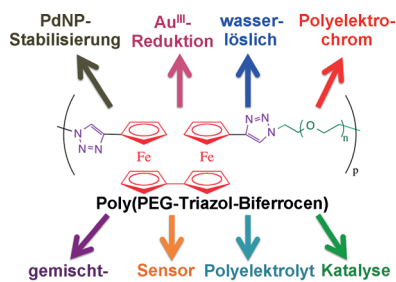


Biferrocen-Polymere

C. Deraedt, A. Rapakousiou, Y. Wang,
L. Salmon, M. Bousquet,
D. Astruc* 8585–8589



Multifunctional Redox Polymers:
Electrochromic, Polyelectrolyte, Sensor,
Electrode Modifier, Nanoparticle
Stabilizer, and Catalyst Template



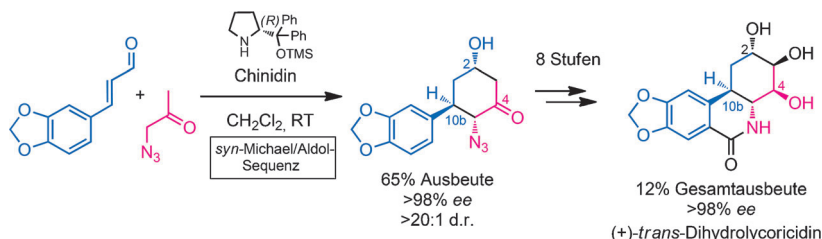
Besonders vielseitig: Neue Metallopolymere wurden durch die Klick-Polykondensation zwischen Bis(ethynyl)biferrocen und Poly(ethylenglycol)-Fragmenten (PEG400 und PEG1000) hergestellt. Sie sind vielseitig einsetzbar, z. B. zur Erhöhung von Wasserlöslichkeit und Biokompatibilität, zur Stabilisierung von Pd- und Au-Nanopartikeln, in der Katalyse, der Elektrodenderivatisierung, als Sensoren, Polyelektrochrome oder Polyelektrolyte.

Naturstoffe

J. McNulty,*
C. Zepeda-Velázquez 8590–8594



Enantioselective Organocatalytic
Michael/Aldol Sequence: Anticancer
Natural Product (+)-*trans*-
Dihydrolycoricidine



Eine organokatalytische Sequenz aus Michael-Addition und Aldolreaktion wird beschrieben, die eine aminkatalysierte regioselektive Addition von Azidoacetone an Zimtaldehyd mit anschließender intramolekularer Aldolisierung umfasst.

Die Anwendung der Synthese auf Aminocyclitole wird am Beispiel einer kurzen, asymmetrischen Synthese des antitumoralen Naturstoffs (+)-*trans*-Dihydrolycoricidin gezeigt.

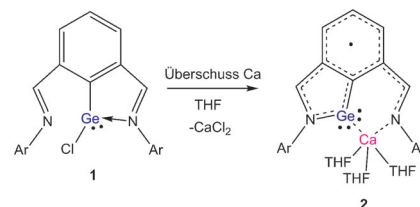
Chemie der Gruppe 14

S.-P. Chia, E. Carter, H.-W. Xi, Y. Li,
C.-W. So* 8595–8598



Group II Metal Complexes of the
Germidylidene Dianion Radical and
Germidylidene Anion

Germaniumheterocyclus: Die Reaktion von **1** mit einem Überschuss Calcium in THF bei Raumtemperatur liefert **2** (siehe Bild). Röntgenkristallographie und theoretische Untersuchungen zeigen, dass das Germaniumzentrum von **2** zwei freie Elektronenpaare trägt und das Radikal über den gesamten Germanium-Heterocyclus delokalisiert ist.

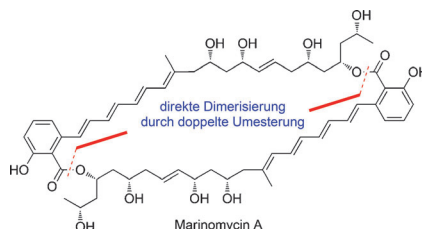


Naturstoffsynthese

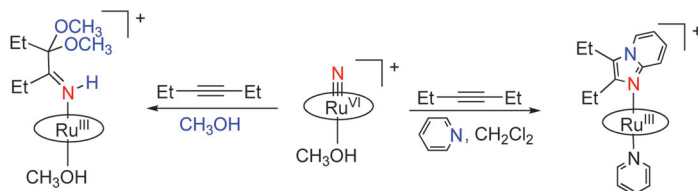
T. Nishimaru, M. Kondo, K. Takeshita,
K. Takahashi, J. Ishihara,
S. Hatakeyama* 8599–8602



Total Synthesis of Marinomycin A Based
on a Direct Dimerization Strategy



Cyclisches Dimer: Die asymmetrische Totalsynthese von (+)-Marinomycin A, einem 44-gliedrigen Makrodiol mit antibiotischer und Antitumorstoffwirkung, umfasst den hoch konvergenten stereo-kontrollierten Aufbau des monomeren Hydroxysalicylat-Bausteins ausgehend von der asymmetrischen Epoxidierung eines σ -symmetrischen Dialkenylcarbinols und eine beispiellose direkte Dimerisierung durch NaHMDs-vermittelte doppelte Umesterung.



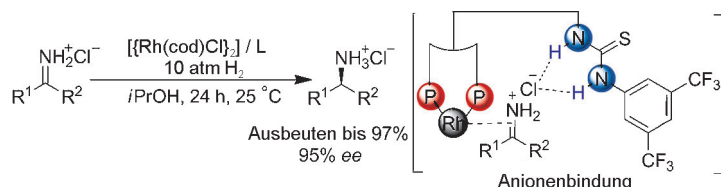
In verschiedenen Lösungsmitteln reagiert ein (Salen)ruthenium(VI)-Nitridokomplex mit verschiedenen Alkinen unter Bildung von (Salen)ruthenium(III)-Iminkomple-

xen, die durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert wurden. Die Reaktion weist einen neuen Weg zu N-haltigen Verbindungen.

Reaktionsmechanismen

W. L. Man, J. Xie, P. K. Lo, W. W. Y. Lam, S. M. Yiu, K. C. Lau, T. C. Lau* 8603–8606

Functionalization of Alkynes by a (Salen)ruthenium(VI) Nitrido Complex



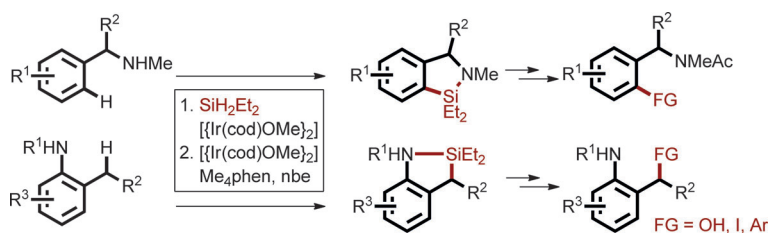
Am Anion gepackt: Ein Diphosphanligand mit Thioharnstoff-Funktion kam in der Titelreaktion zum Einsatz. Kontrollexperimente, ¹H-NMR-Studien und Deuterierungsversuche zeigen, dass die Bindung

zwischen der Thioharnstoff-Einheit und dem Chloridion des Iminiumsalzes am Mechanismus beteiligt ist und die Hydrierung über einen Iminpfad verläuft.

Asymmetrische Katalyse

Q. Zhao, J. Wen, R. Tan, K. Huang, P. Metola, R. Wang,* E. V. Anslyn,* X. Zhang* 8607–8610

Rhodium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Unprotected NH Imines Assisted by a Thiourea



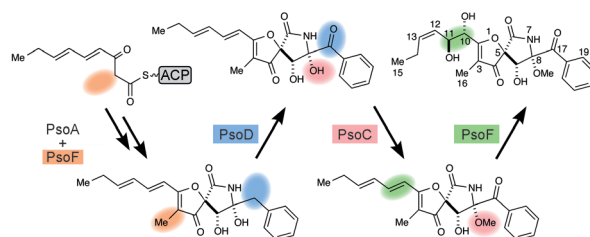
N-Silylierung: Die Titelreaktion von Benzylaminen oder Anilinen führt über in situ erzeugte (Hydrido)silylamine, die eine selektive Silylierung einer C-H-Bindung in γ -Stellung zur Aminogruppe eingehen.

Die Silylierungsprodukte können durch Oxidation, Halogenierung und Kreuzkupplung weiter funktionalisiert werden. cod = 1,5-Cyclooctadien, nbe = Norbornen.

C-H-Aktivierung

Q. Li, M. Driess, J. F. Hartwig* 8611–8614

Iridium-Catalyzed Regioselective Silylation of Aromatic and Benzylic C–H Bonds Directed by a Secondary Amine



Enzym mit Nebenjob: Pseurotine sind eine Familie biologisch aktiver Naturstoffe aus Schimmelpilzen. Genetische und biochemische Studien zeigen die Biosynthesepfade für Azaspiren, Synerazol und Pseurotin A/D und belegen deren kombi-

natorischen Charakter. Mit PsoF wurde ein difunktionales Epoxidase-Methyltransferase-Enzym identifiziert, das ein Beispiel für eine Polyketid-C-Methyltransferase mit einer weiteren Funktion darstellt.

Enzymkatalyse

Y. Tsunematsu, M. Fukutomi, T. Saruwatari, H. Noguchi, K. Hotta, Y. Tang, K. Watanabe* 8615–8619

Elucidation of Pseurotin Biosynthetic Pathway Points to Trans-Acting C-Methyltransferase: Generation of Chemical Diversity

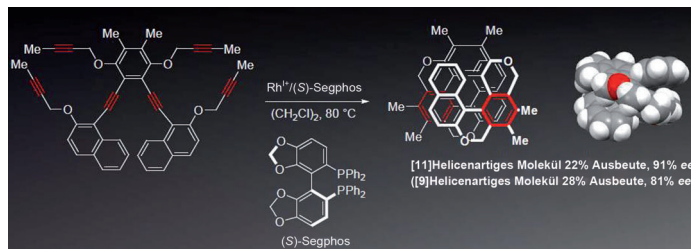


Helikale Strukturen

Y. Kimura, N. Fukawa, Y. Miyauchi,
K. Noguchi, K. Tanaka* — 8620–8623



Enantioselective Synthesis of [9]- and [11]Helicene-Like Molecules: Double Intramolecular [2+2+2] Cycloaddition



Helikal und chiral: Die enantioselective Synthese vollständig *ortho*-anellierter [9]- und [11]Helicen-artiger Moleküle beruht auf einer doppelten rhodiumvermittelten intramolekularen [2+2+2]-Cycloaddition

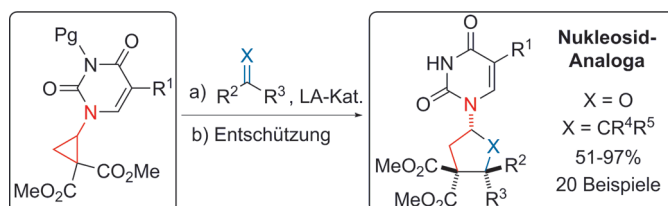
von Phenol- oder 2-Naphthol-verknüpften Hexainen. Kristallstrukturanalysen und photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen werden vorgestellt.

Synthesemethoden

S. Racine, F. de Nanteuil, E. Serrano,
J. Waser* — 8624–8627



Synthesis of (Carbo)nucleoside Analogues by [3+2] Annulation of Aminocyclopropanes



(Carbo)nukleoside bilden eine wichtige Klassen von Pharmazeutika. Die erste Synthese von Thymin-, Uracil- und 5-Fluoruracil-substituierten Donor-Akzeptor-Diester-cyclopropanen und deren Verwendung in der Indium- und Zinn-kataly-

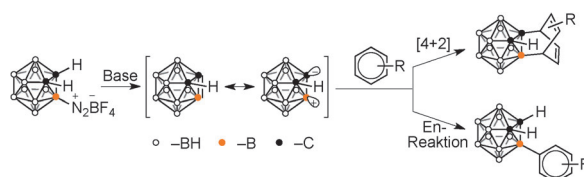
sierten [3+2]-Anellierung mit Aldehyden, Ketonen und Enolethern wird beschrieben. Die Methode bietet schnellen Zugang zu (Carbo)nukleosid-Analoga und wird die Synthese von Bibliotheken biologisch aktiver Verbindungen erleichtern.

Käfigverbindungen

D. Zhao, J. Zhang, Z. Xie* — 8628–8631



1,3-Dehydro-*o*-Carborane: Generation and Reaction with Arenes



Das Käfigmolekül 1,3-Dehydro-*o*-carboran, das C-B-Bindungen mit Mehrfachbindungscharakter enthält, wurde durch Reaktion von 3-Diazonium-*o*-carboran-tetrafluoroborat mit nichtnucleophilen

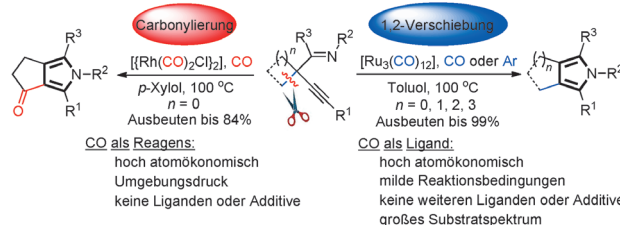
Basen hergestellt. Diese reaktive Zwischenstufe kann Diels-Alder- und aromatische En-Reaktionen mit einer Reihe von Arenen eingehen (siehe Schema).

Pyrrolsynthese

G.-Q. Chen, X.-N. Zhang, Y. Wei,
X.-Y. Tang,* M. Shi* — 8632–8637



Catalyst-Dependent Divergent Synthesis of Pyrroles from 3-Alkynyl Imine Derivatives: A Noncarbonylative and Carbonylative Approach



Ru⁰- und Rh^I-katalysierte nichtcarbonylierende bzw. carbonylierende Synthesen hoch substituierter Pyrrole gehen von leicht zugänglichen 3-Alkynylimin-Deriva-

ten aus. Die Schlüsselschritte sind eine oxidative Addition bzw. eine 1,2-Alkylverschiebung.



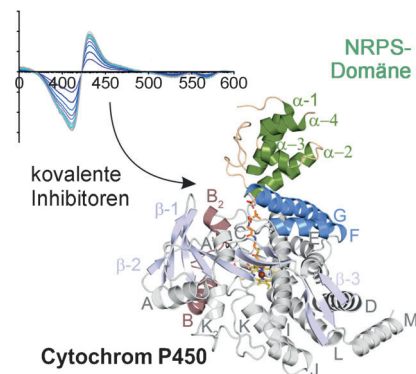
Protein-Protein-Wechselwirkungen

K. Haslinger, C. Brieke, S. Uhlmann,
L. Sieverling, R. D. Süssmuth,
M. J. Cryle* ————— **8658–8662**



Die Struktur eines transienten Komplexes einer nicht-ribosomalen Peptidsynthetase mit einer P450-Monooxygenase

Auf frischer Tat ertappt: Die Charakterisierung eines Übergangskomplexes einer Carrier-Protein (CP)-Domäne und einer Cytochrom-P450-Oxidase, der während der nicht-ribosomalen Peptidsynthese des Depsipeptids Skyllamycin gebildet wird, wurde durch kovalente Inhibitor-artige Verbindungen ermöglicht. Die Struktur enthüllt eine neue Bindestelle des CP für Enzyme und sagt voraus, dass die Änderung der Selektivität für modifizierende Enzyme die Manipulation der Tertiärstruktur des CP einbeziehen muss.



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).

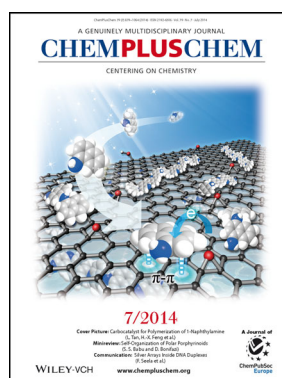
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org