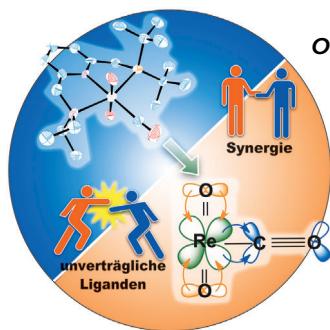


... und bei der Entwicklung von Brennstoffzellen ist die schnelle und genaue Vorhersage der chemischen Reaktivität von äußerster Wichtigkeit. D. Loffreda et al. zeigen in ihrer Zuschrift auf S. 8456 ff., dass die Adsorptionsenergien von sauerstoffhaltigen Verbindungen auf verschiedenen Platin-Nanopartikeln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

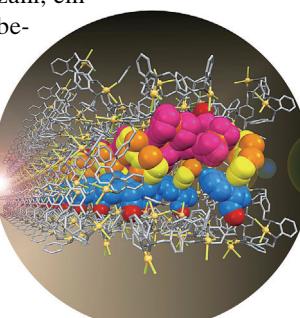
Molekülanordnungen

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.



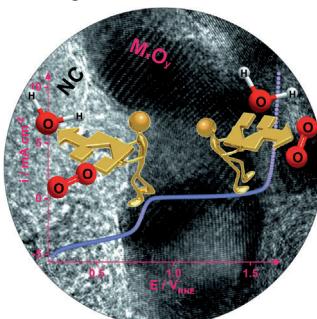
Organometallkomplexe

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 Di-oxocarbonylkomplex, 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 Kontinental-europa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter www.gdch.de oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im
App Store



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

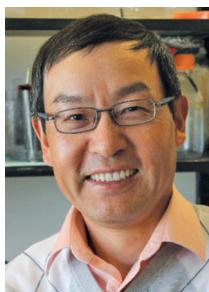
- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

8412 – 8415

Autoren-Profile



„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.

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.



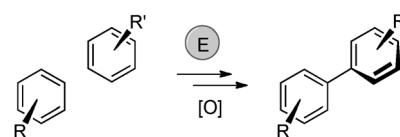
Kurzaufsätze

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.

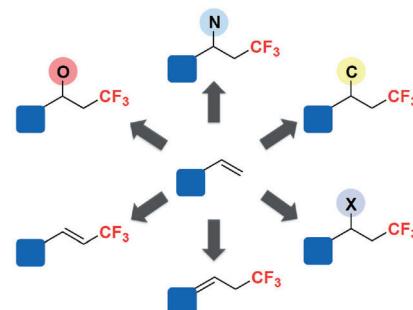


Aufsätze

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

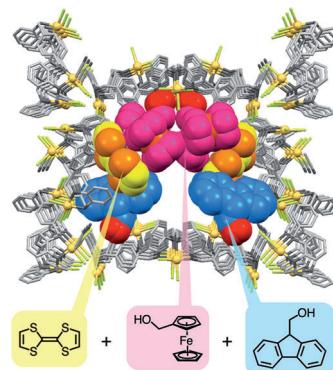
Molekülanordnung

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

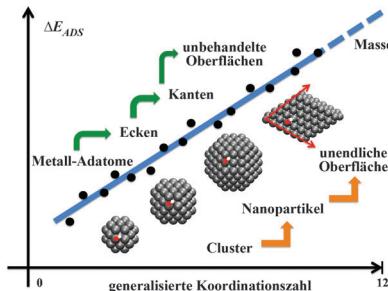


Simultaneous Arrangement of up to Three Different Molecules on the Pore Surface of a Metal–Macrocyclic Framework: Cooperation and Competition

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



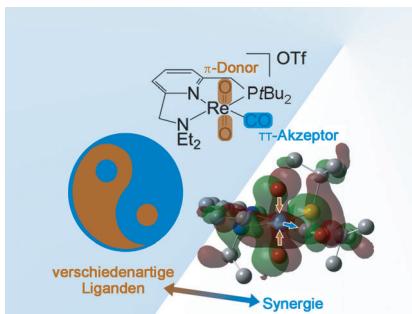
Trends in den Adsorptionsenergien von sauerstoff- und wasserstoffhaltigen Adsorbaten auf verschiedenen Platin-Nanopartikeln und großen Oberflächen wurden analysiert. Durch die Verwendung von generalisierten Koordinationszahlen ist es möglich, die Trends für unterschiedliche Strukturen und Größen zu vereinigen. 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



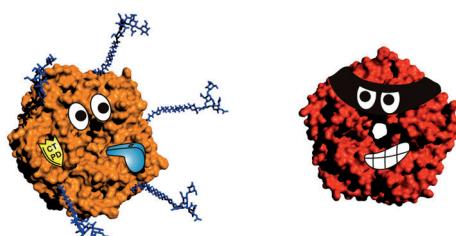
Auf gute Zusammenarbeit! $[(\text{PNN})\text{Re}(\text{CO})(\text{O})_2]$ ist der erste isolierbare Dioxo-carbonylkomplex. Solche Komplexe zeichnen sich durch das Vorliegen elektronisch verschiedenartiger Liganden aus und wurden bislang nur als transiente Spezies identifiziert. Dichtefunktionalrechnungen 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 $[(\text{PNN})\text{Re}(\text{CO})(\text{O})_2]$ 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 Proteinges-

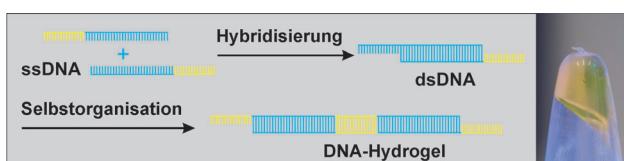
rüsts, das in Größe und Valenz zum Zieltoxin passt, führt zu multivalenten Inhibitoren mit einem IC_{50} -Wert von 104 pm für die B-Untereinheit des Choleratoxins.

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 ineinander greifende Ringe enthalten sollten, beobachtet.

DNA-Hydrogеле

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

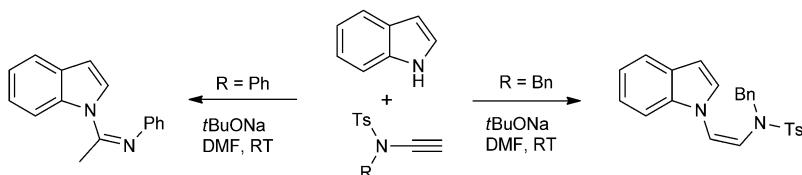
Construction of Three-Dimensional DNA Hydrogels from Linear Building Blocks



Synthesemethoden

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

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

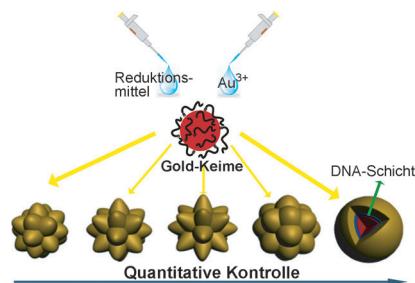


Auf zweierlei Weise wurden Indole unter basischen Bedingungen am Stickstoffatom mit Inamiden funktionalisiert. Nichtsubstituierte *N*-Tosyl-*N*-alkylinamide addieren vollständig regioselektiv über die β -Position unter Bildung von (*Z*)-2-Indoloethenamiden, *N*-Phenyl- und/oder *N*-Carboxyindamides addieren 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

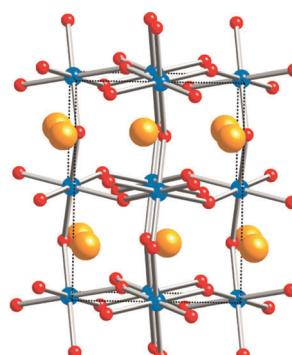


Materialsynthese

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

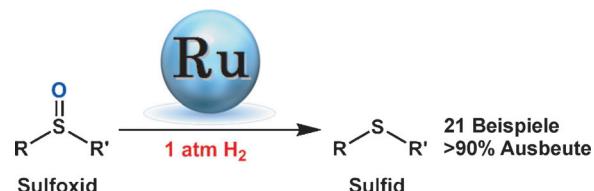
Ruthenium unter Druck: Eine Reihe von LnRuO_3 -Perowskiten wurden über eine Hochdrucksynthese erhalten. Die Produkte haben Zusammensetzungen von etwa $\text{LnRu}_{0,9}\text{O}_3$, und sie stabilisieren Ruthenium(III), das in Oxiden bislang noch nicht gut charakterisiert war. In ihren orthorhombischen 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**

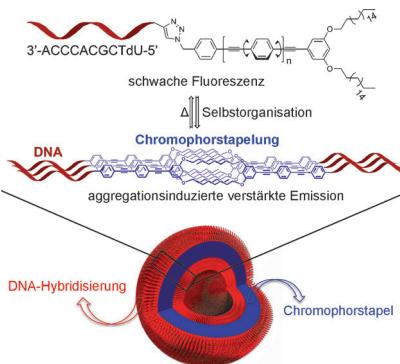
Hydrogenation of Sulfoxides to Sulfides
under Mild Conditions Using Ruthenium
Nanoparticle Catalysts



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 funktionspezifischer Moleküle durch sequenzspezifische DNA-Hybridisierung, was die Möglichkeit eröffnet, abstandsabhängige elektronische Wechselwirkungen von Chromophorstapeln mit anderen Molekülen zu untersuchen.

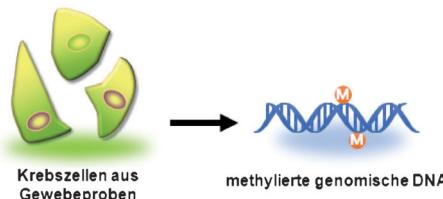


DNA-Nanostrukturen

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.



Hybridnanopartikel

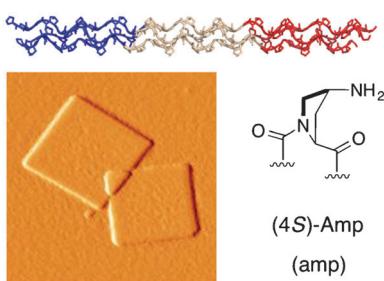
J. Spadavecchia, E. Apchain, M. Albéric,
E. Fontan, I. Reiche* **8503–8506**



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

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.

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

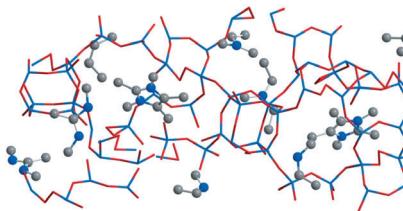




Zeolithsynthese

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

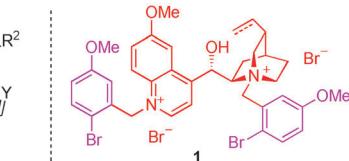
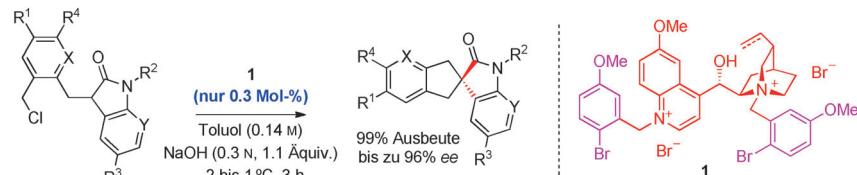


Experimentell bestätigt wurde eine computergestützte Screening-Methode für große Gruppen organischer strukturgebender Agentien (OSDAs). OSDAs für ein gewähltes Gerüst werden auf der Grundlage bekannter chemischer Reaktionen vorhergesagt, was messbare Werte für die Besetzungen in den Produkten liefert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



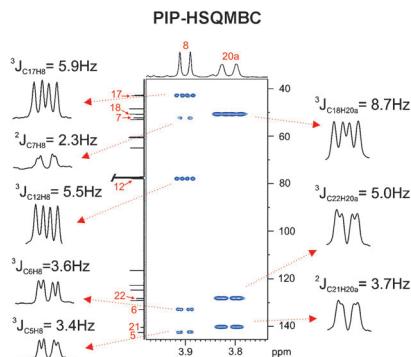
Eine doppelt positive Entwicklung: *N,N'*-disubstituierte Cinchona-Alkalioide erwiesen sich als hoch effiziente Phasentransferkatalysatoren für den Aufbau quartärer Stereozentren. Gegenüber klassischen Cinchona-Phasentransferkatalysatoren

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

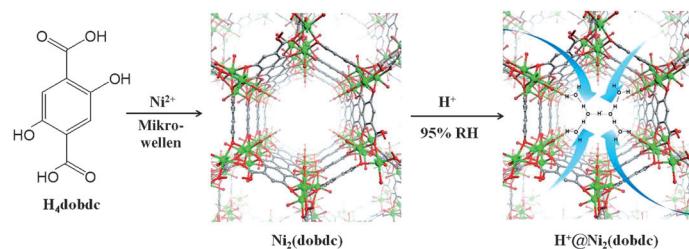


Saubere Spektren: Ein allgemeines NMR-Verfahren wird beschrieben, das reine phasengleiche (PIP) Multipletts in Heterokern-Korrelationsexperimenten liefert. Die Einführung eines z-Filters unterdrückt unerwünschte gegenphasige Beiträge, die normalerweise die Kreuzsignalmuster stören. Das saubere Muster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

Protonenleitende Materialien

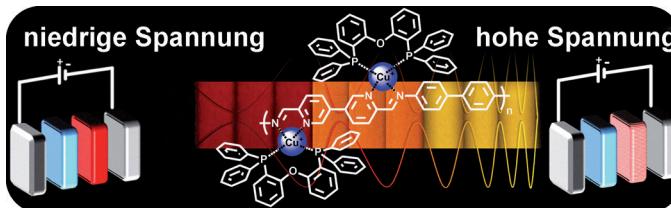
W. J. Phang, W. R. Lee, K. Yoo, D. W. Ryu,
B. Kim, C. S. Hong* ————— 8523–8527

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



Ein Kandidat für Brennstoffzellen: Die Metall-organische Gerüstverbindung $[Ni_2(dobdc)]$ reagiert mit Schwefelsäure zu einem neuen protonenleitenden Material, $H^+@Ni_2(dobdc)$. Dieses hat mit

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



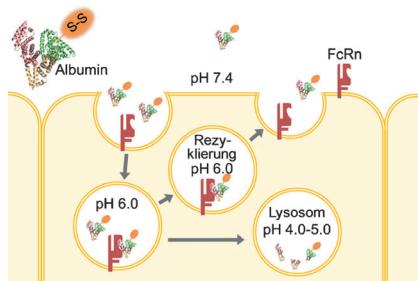
Einstellbare LECs: Ein dynamisch-kovalentes Metallocopolymer wurde hergestellt, das auf hohe Temperaturen oder ein elektrisches Feld mit einer Strukturänderung reagiert. Diese Polymere bilden in

Lösung bei hoher Temperatur hitzeabbindende Gele, und bei Einbau in lichtemittierende 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 Metallocopolymer

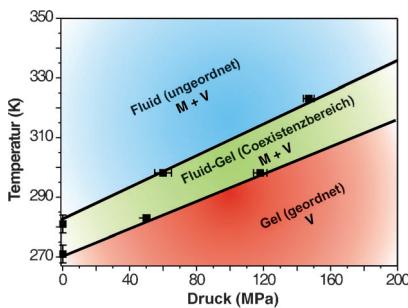


Disulfidhaltige IgG-, Fc- oder Albuminbasierte Prodrugs, die den FcRn-Transportweg durch Endothelzellen nutzen, um länger im Körper zu verbleiben, könnten einer vorzeitigen biologischen Reduktion bei der FcRn-Rezyklierung unterliegen. Eine entsprechende Analyse für redoxempfindliche Albuminkonjugate 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. Thostrup 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 extreme 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, funktionalen Zustand.

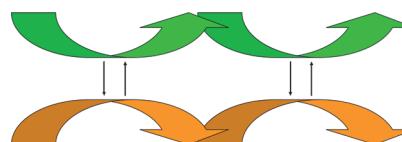
Präbiotische Zellmembranen

S. Kapoor, M. Berghaus, S. Suladze, D. Prumbaum, S. Grobelny, 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

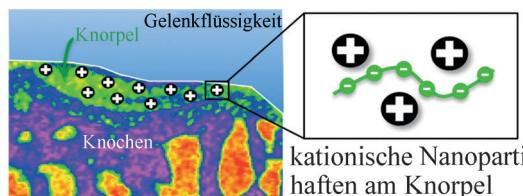
Z. Nie,* P. F. Wang, C. Tian, C. Mao* **8542–8545**

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



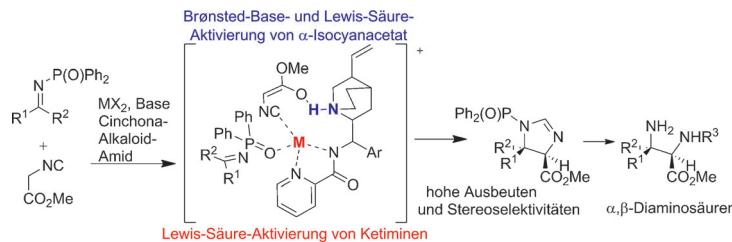
Tantalum Oxide Nanoparticles for the Imaging of Articular Cartilage Using X-Ray Computed Tomography: Visualization of Ex Vivo/In Vivo Murine Tibia and Ex Vivo Human Index Finger Cartilage

Knorpelbildung: Ta_2O_5 -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



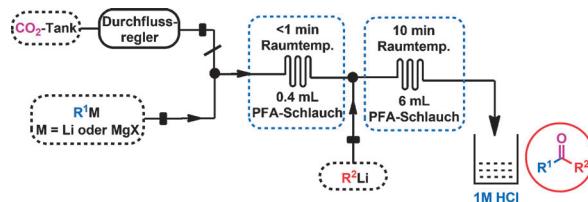
Direct Asymmetric Mannich-Type Reaction of α -Isocyanoacetates with Ketamines using Cinchona Alkaloid/Copper(II) Catalysts

Ausgezeichnete Ausbeuten und Enantioselektivitäten werden in Reaktionen zwischen verschiedenen Ketiminen und α -Isocyanoacetaten 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



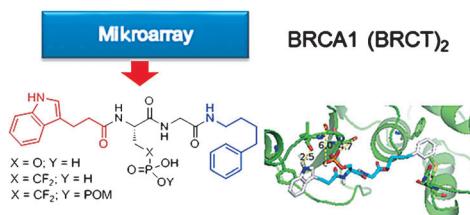
Continuous Flow Synthesis of Ketones from Carbon Dioxide and Organolithium or Grignard Reagents

Altbekanntes im Fluss: Die Durchfluss-Synthese von Ketonen aus CO_2 und Organolithium- oder Grignard-Reagentien hat im Vergleich zu herkömmlichen Methoden deutliche Vorteile: Nebenpro-

dukten werden unterdrückt, und eine bei-spiellose Lösungsmittelabhängigkeit der Organolithiumreakтивität wird zum Erreichen der gewünschten Selektivität genutzt.

Protein-Protein-Wechselwirkung

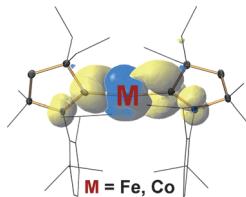
Z. Na, S. Pan, M. Uttamchandani,
S. Q. Yao* ————— 8561–8566



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-ähnlichen 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 Krebszell-apoptose.



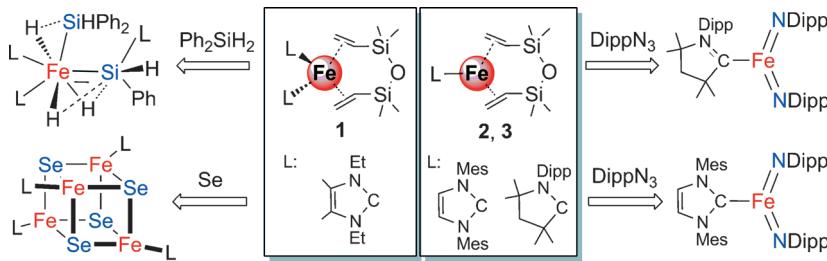
Kaum koordiniert: Cyclische Alkyl-(amino)carben-Liganden (CAAC) liegen in den ersten zweifach koordinierten Fe⁰- und Co⁰-Komplexen vor. Diese [M(CAAC)₂]-Verbindungen entstehen durch die Reduktion entsprechender zweifach koordinierter kationischer Fe¹- bzw. Co¹-Vorstufen. Ihre Beständigkeit ist eine Folge 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



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

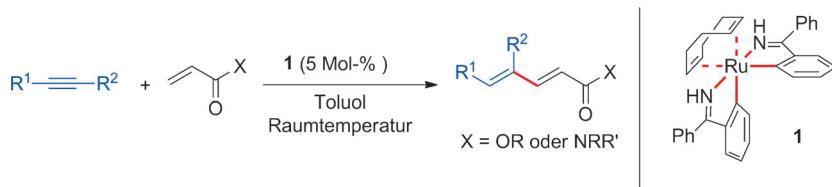
Fragmente für Redoxreaktionen mit Hydrosilanen, elementaren Chalkogenen und organischen Aziden bereitstellen.

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



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 Kata-

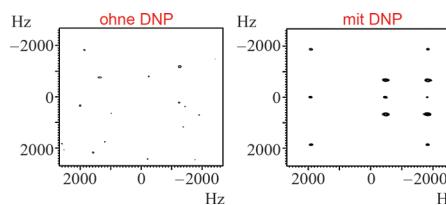
lyzyklus umfasst eine C-C-Bindungsbildung durch oxidative Cyclisierung, eine β -Hydrid-Eliminierung und eine reduktive C-H-Eliminierung.

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**



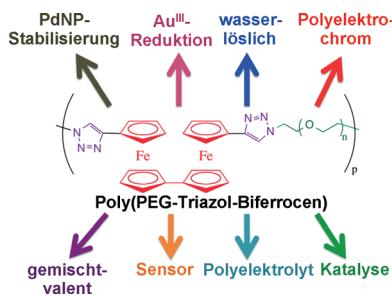
Chemical-Shift-Resolved ¹⁹F NMR Spectroscopy between 13.5 and 135 MHz: Overhauser-DNP-Enhanced Diagonal Suppressed Correlation Spectroscopy

Biferrocen-Polymeren

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



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



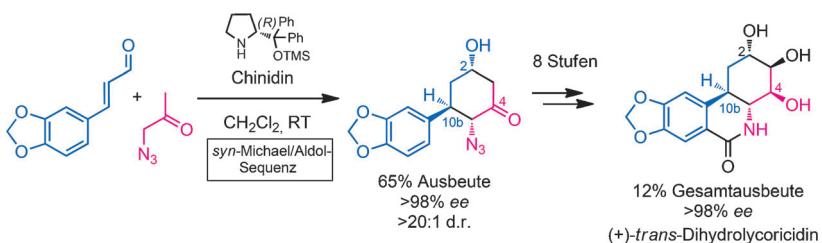
Besonders vielseitig: Neue Metallocopolymeren wurden durch die Klick-Polykondensation zwischen Bis(ethinyl)biferrocen und Poly(ethylenglycol)-Fragmenten (PEG400 und PEG1000) hergestellt. Sie sind vielseitig einsetzbar, z. B. zur Erhöhung von Wasserlöslichkeit und Biokompatibilität, zur Stabilisierung 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 Azidoaceton an Zimtaldehyde mit anschließender intramolekularer Aldolisierung umfasst.

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

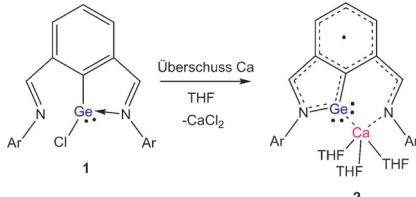
Chemie der Gruppe 14

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



Group II Metal Complexes of the
Germlylidendiide Dianion Radical and
Germlylidenide 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

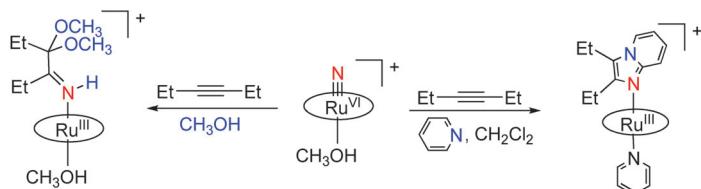
T. Nishimaru, M. Kondo, K. Takeshita,
K. Takahashi, J. Ishihara,
S. Hatakeyama* ————— 8599–8602



Total Synthesis of Marinomycin A Based
on a Direct Dimerization Strategy

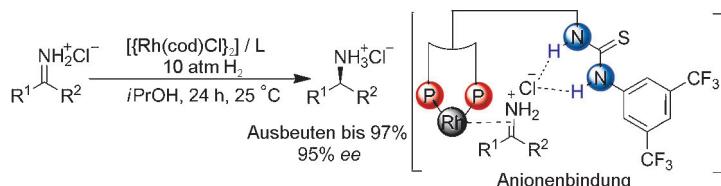


Cyclisches Dimer: Die asymmetrische Totalsynthese von (+)-Marinomycin A, einem 44-gliedrigen Makrodiolid mit antibiotischer und Antitumorwirkung, umfasst den hoch konvergenten stereokontrollierten Aufbau des monomeren Hydroxysalicylat-Bausteins ausgehend von der asymmetrischen Epoxidierung eines σ-symmetrischen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



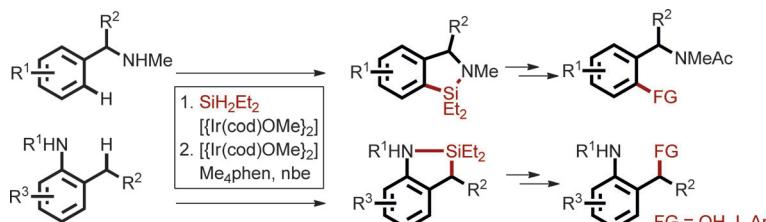
In verschiedenen Lösungsmitteln reagiert ein (Salen)ruthenium(VI)-Nitridokomplex mit verschiedenen Alkinen unter Bildung von (Salen)ruthenium(III)-Iminkomplexe-

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



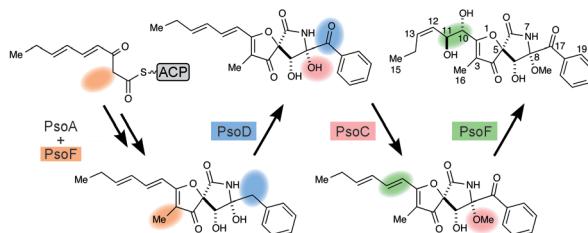
Am Anion gepackt: Ein Diphosphanligand mit Thioharnstoff-Funktion kam in der Titelreaktion zum Einsatz. Kontrollexperimente, ¹H-NMR-Studien und Deuterierungsversuche zeigen, dass die Bindung

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



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.



Enzym mit Nebenjob: Pseurotine sind eine Familie biologisch aktiver Naturstoffe aus Schimmelpilzen. Genetische und biochemische Studien zeigen die Biosynthesepfade für Azaspirene, 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.

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 Alkenes by a (Salen)ruthenium(VI) Nitrido Complex



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



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



Enzymkatalyse

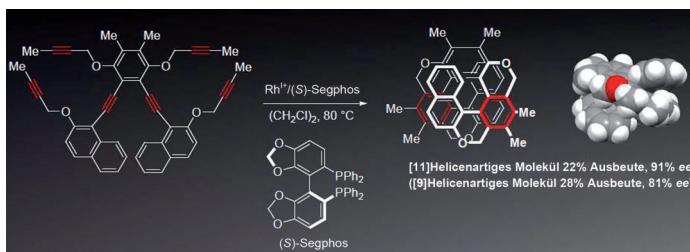
Y. Tsunematsu, M. Fukutomi, T. Saruwatari, H. Noguchi, K. Hotta, Y. Tang, K. Watanabe* ————— 8615–8619

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**



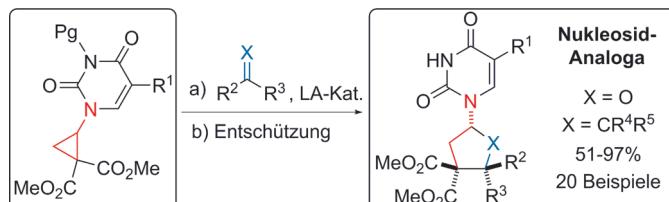
Enantioselective Synthesis of [9]- and [11]Helicene-Like Molecules: Double Intramolecular [2+2+2] Cycloaddition

Helikal und chiral: Die enantioselektive 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

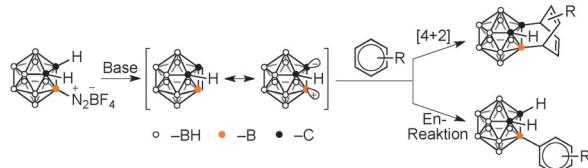
(Carbo)nukleoside bilden eine wichtige Klasse von Pharmazeutika. Die erste Synthese von Thymin-, Uracil- und 5-Fluoruracil-substituierten Donor-Akzeptor-Diestercyclopropanen und deren Verwendung in der Indium- und Zinn-kataly-

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



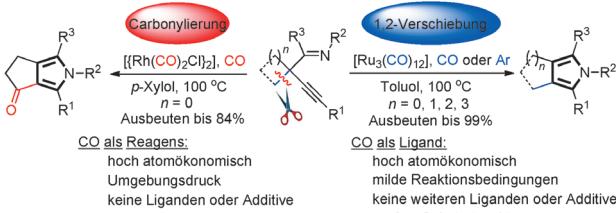
Das Käfigmoleköl 1,3-Dehydro-*o*-carboran, das C-B-Bindungen mit Mehrfachbindungscharakter enthält, wurde durch Reaktion von 3-Diazonium-*o*-carboranetetrafluoroborat mit nichtnukleophilen

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**

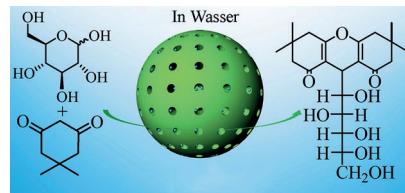
Catalyst-Dependent Divergent Synthesis of Pyrroles from 3-Alkynyl Imine Derivatives: A Noncarbonylative and Carbonylative Approach



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

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

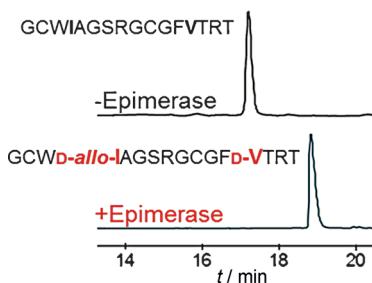
Xanthonglykoside aus Zucker: Ein neues mesoporöses Lewis-saures Polymer aus sphärischen Nanopartikeln wurde aus einem Phenol-Formaldehyd-Polymer durch Funktionalisierung mit Scandium-triflat hergestellt. Das funktionalisierte Polymer zeigt eine gute katalytische Aktivität, Selektivität und Rezyklierbarkeit in der C-Glycosylierungsreaktion von einfachen Zuckern mit Dimedon in Wasser.



Mesoporöser Polymerkatalysator

F. Zhang,* C. Liang, X. Wu,
H. Li* ————— 8638–8642

A Nanospherical Ordered Mesoporous Lewis Acid Polymer for the Direct Glycosylation of Unprotected and Unactivated Sugars in Water



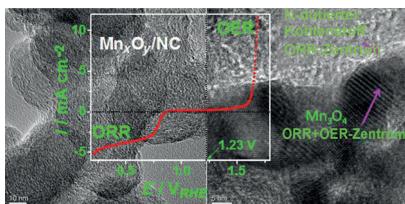
Radikalischer Wechsel: Radikalische S-Adenosylmethionin(SAM)-Epimerasen bilden eine neue Familie bakterieller Enzyme mit individueller Architektur und Funktion. Drei Vertreter aus Cyanobakterien führen verschiedene D-Aminosäure-Muster in All-L-Peptide ein. Eigenschaften wie eine hohe Regioselektivität, Substratpromiskuität und ein irreversibler Wirkmechanismus eröffnen Möglichkeiten für das Peptid-Engineering.

Peptidbiosynthese

B. I. Morinaka, A. L. Vagstad, M. J. Helf,
M. Gugger, C. Kegler, M. F. Freeman,
H. B. Bode, J. Piel* ————— 8643–8647



Radical S-Adenosyl Methionine Epimerases: Regioselective Introduction of Diverse D-Amino Acid Patterns into Peptide Natural Products



Die Verbesserung der Effizienz von Metall-Luft-Batterien und kombinierten Brennstoffzellen-Elektrolyseur-Systemen erfordert die Entwicklung effizienter bifunktionaler Katalysatoren, die sowohl die Wasseroxidation als auch die Sauerstoffreduktion katalysieren. Es wurden hocheffiziente und kostengünstige bifunktionale Katalysatoren auf Basis von Co-, Mn- und Ni-Oxiden synthetisiert, die in eine Matrix aus N-dotiertem Kohlenstoff eingeschlossen sind.

Bifunktionale Katalysatoren

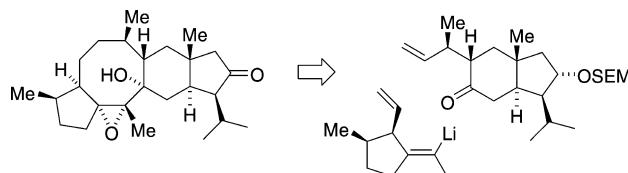
J. Masa, W. Xia, I. Sinev, A. Zhao, Z. Sun,
S. Grützke, P. Weide, M. Muhler,*
W. Schuhmann* ————— 8648–8652



Eine Stickstoff-dotierte Kohlenstoffmatrix mit eingeschlossenen $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ - und $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ -Nanopartikeln für leistungsfähige bifunktionale Sauerstoffelektroden



Rücktitelbild



Zum Reif zu zwingen das Dien! Die erste Totalsynthese von Nitidasin, einem komplexen Sesterterpenoid mit einem 5-8-6-5-Kohlenstoffgerüst, ist gelungen. Die konvergente Route beinhaltet als Schlüsselschritte die Addition einer tetrasubstitui-

ierten Alkenyllithiumverbindung an ein *trans*-Hydrindanon und eine Olefinmetathese, um den hochsubstituierten zentralen Achtring aufzubauen. Die stereoselektive Synthese klärt zudem die absolute Konfiguration des Naturstoffs auf.

Naturstoffsynthese

D. T. Hog, F. M. E. Huber, P. Mayer,
D. Trauner* ————— 8653–8657



Die Totalsynthese von (–)-Nitidasin



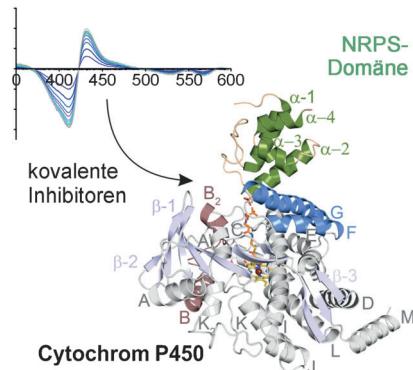
Protein-Protein-Wechselwirkungen

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.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

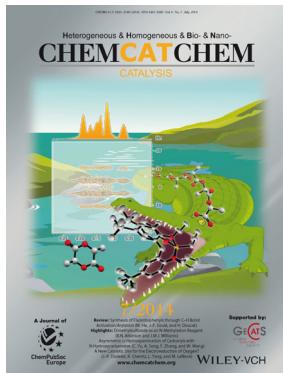


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

Weitere Informationen zu:



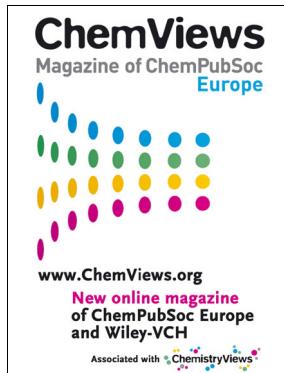
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org