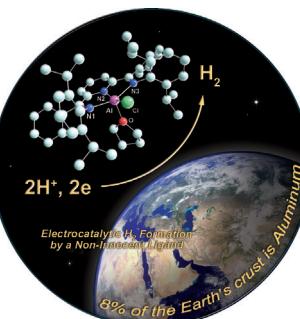




... blickt in seine Kristallkugel, um die Zukunft eines Lewis-Säure-Base-Addukts zu deuten. Wenn seine Hand (ein externer Reiz) die Phosphonoxid-Einheit greift und rotiert, entsteht ein hoch aktives frustriertes Lewis-Paar in einem Prozess, der von S. Ogoshi, Y. Hoshimoto et al. in der Zuschrift auf S. 11832 ff. untersucht wird. Diese Reaktivierung der Frustration (und die hohe Reaktivität) ist als Sprung in der Kristallkugel dargestellt.

Elektrokatalyse

In der Zuschrift auf S. 11808 ff. zeigen L. A. Berben und E. J. Thompson, wie ein Aluminiumkomplex mit redoxaktivem Liganden Protonen zu Wasserstoffgas reduziert. Die Protonen- und Elektronen-transferprozesse werden vom redoxaktiven Liganden vermittelt.



Homogene Katalyse

Operando-ATR-IR-, -UV/Vis- und -EPR-Spektroskopie werden von A. Brückner, U. Bentrup, J. Rabeah und R. Stößer in der Zuschrift auf S. 11957 ff. gekoppelt, um den Mechanismus der aeroben Kupfer/TEMPO-katalysierten Alkohol-oxidation aufzuklären.



Dynamische Selbstorganisation

In der Zuschrift auf S. 11911 ff. beschreiben S.-H. Chiu et al. die Synthese dimerer, trimerer und tetramerer cyclischer [2]Catenane mithilfe eines Natriumions als Templat durch dynamische Iminbildung in einer Eintopfreaktion.

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
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
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 oder iPhone

- 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**

11768 – 11771

Autoren-Profile



„Mein Lieblingsgericht ist japanische Nudelsuppe, bevorzugt mit breiten Nudeln (Udon). Mein Lieblingssong ist Wild Horses von den Rolling Stones ...“
Dies und mehr von und über Annette Trunschke finden Sie auf Seite 11772.

Annette Trunschke 11772

Nachrichten



P. J. Dyson



P. J. Pérez



P. Kukura



D. F. Hansen



M. I. Wallace



R. E. Morris

Preise der Royal Society of

Chemistry für 2015 11773



A. P. Davis



A. C. Balazs



S. J. Dalgarno



N. A. J. M. Sommerdijk



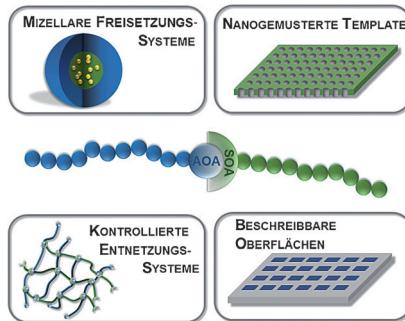
M. Barboiu

Highlights

Supramolekulare Blockcopolymerne

L. Barner,*
C. Barner-Kowollik* — 11776–11778

Dauerhafte Verbindung: eine neue Möglichkeit für die Gestaltung von supramolekularen Blockcopolymeren



On-off-Beziehung: Eine supramolekulare Verknüpfung zwischen zwei Segmenten eines amphiphilen Blockcopolymers ist stabil genug für eine Nanomusterung über Phasentrennung und eine chromatographische Charakterisierung. Sie lässt sich durch einen vom Lösungsmittel ausgehenden Stimulus spalten. Dieses Verfahren wird neue Wege zur Herstellung selbstheilender Materialien und gesteuerter Freisetzungssysteme sowie für die reversible Oberflächengestaltung ebnen.

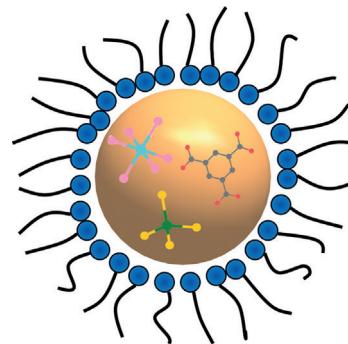
Kurzaufsätze

Materialsynthese

W.-W. Xiong, Q. Zhang* — 11780–11788

Tenside als Reaktionsmedien zur Synthese von kristallinen anorganischen Materialien

Medien mit vielen Gesichtern: Da Tenside die Form und Größe von Mikro- und Nanopartikeln steuern können, sind sie auch in der Lage, das Wachstum von makroskopischen Kristallen zu dirigieren. In diesem Kurzaufsatz werden jüngste Entwicklungen bei der Verwendung von Tensiden zur Synthese kristalliner anorganischer Materialien aus dem Bereich der Chalkogenide, MOFs und Zeolithanologa zusammengefasst.



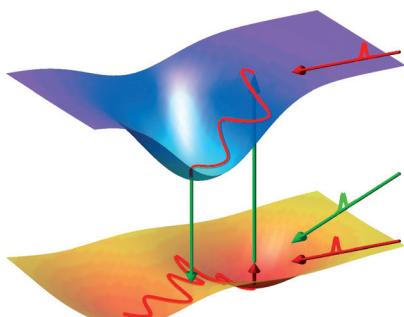
Aufsätze

Spektroskopische Methoden

L. J. G. W. van Wilderen,*
J. Bredenbeck* — 11790–11807

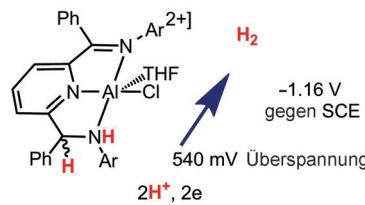
Von ultraschnellen Strukturbestimmungen bis zum Steuern von Reaktionen: mehrdimensionale gemischte IR/nicht-IR-Schwingungsspektroskopie

Die Kombination von IR- mit nicht-IR-Pulsen in der mehrdimensionalen Schwingungsspektroskopie liefert Techniken, die die Möglichkeiten reiner IR-Experimente weit übertreffen. Dazu gehören Werkzeuge für die Untersuchung von photochemischen Reaktionen, Dynamiken auf Oberflächen und von Nicht-gleichgewichtsdynamiken. Dieser Aufsatz diskutiert die Besonderheiten der verwendeten Pulssequenzen und gibt Beispiele für ihre Anwendung.



Zuschriften

Zwei in einem: Protonen- und Elektronentransfer durch einen Al^{3+} -Komplex mit redoxaktivem Iminopyridinliganden fördern die elektrokatalytische H_2 -Entwicklung. Das Al^{3+} -Zentrum bringt das Reduktionspotential des Liganden in einen zugänglichen Bereich für die Protonenbildung bei niedriger Überspannung. Der Mechanismus umfasst zwei Protonierungen am Liganden und eine Zwei-Elektronen-Reduktion zur H_2 -Freisetzung (siehe Bild).

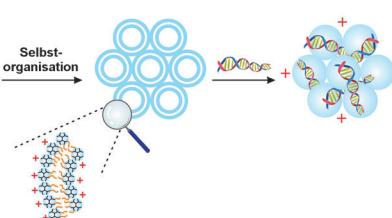
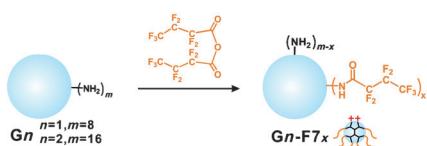


Elektrokatalyse

E. J. Thompson,
L. A. Berben* 11808–11812

Electrocatalytic Hydrogen Production by an Aluminum(III) Complex: Ligand-Based Proton and Electron Transfer

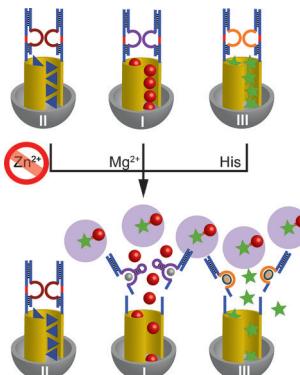
Frontispiz



Niedermolekulare Fluordendrimere werden für die Erzeugung von Gentransportern verwendet. Diese Materialien bilden einheitliche Nanokugeln und

ermöglichen eine effiziente Transfektion bei niedrigen Ladungsverhältnissen und sehr niedrigen DNA-Dosen. Sie zeigen nur minimale Cytotoxizität.

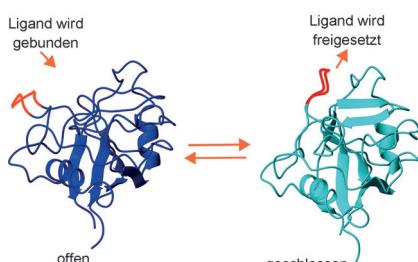
Cofaktor-abhängige DNAzyme lösen die selektive Öffnung von beladenen mesoporösen SiO_2 -Nanocontainern in einer Mischung aus. Die Methode ermöglicht die programmierte Synthese mittels Klick-Chemie.



Gentransport

H. Wang, Y. Wang, Y. Wang, J. Hu, T. Li,
H. Liu, Q. Zhang,
Y. Cheng* 11813–11817

Self-Assembled Fluorodendrimers
Combine the Features of Lipid and
Polymeric Vectors in Gene Delivery



Ein Zweizustandsensemble des prototypischen Enzyms Cyclophilin wurde bestimmt. Das Vorliegen eines offenen und eines geschlossenen Zustands weist auf eine ausgedehnte korrelierte Bewegung hin. Im offenen Zustand ist das katalytische Zentrum präorganisiert, was auf einen „Conformational-sampling“-Mechanismus hindeutet, für die Ligan- denbindeschleife dagegen wird ein „Induced-fit“-Mechanismus angenommen.

DNA-Nanotechnologie

D. Balogh, M. A. Aleman Garcia,
H. B. Albada,* I. Willner* 11818–11822

Programmed Synthesis by Stimuli-
Responsive DNAzyme-Modified
Mesoporous SiO_2 Nanoparticles



Proteinstrukturen

C. N. Chi, B. Vögeli, S. Bibow, D. Strotz,
J. Orts, P. Güntert,
R. Riek* 11823–11827

A Structural Ensemble for the Enzyme
Cyclophilin Reveals an Orchestrated
Mode of Action at Atomic Resolution



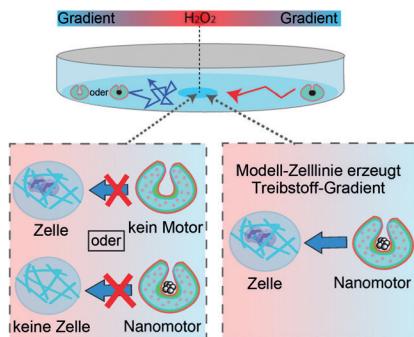
Nanomedizin



F. Peng, Y. Tu, J. C. M. van Hest,*
D. A. Wilson* **11828–11831**



Self-Guided Supramolecular Cargo-Loaded Nanomotors with Chemotactic Behavior towards Cells



Chemotaktische Nanopartikel: Platinbeladene Polystyrol-Nanopartikel bewegen sich in statischen wie fließenden Systemen entlang eines Wasserstoffperoxid-Gradienten. Die Nanopartikel konnten außerdem das Tumorthapeutikum Doxorubicin einlagern und zu Wasserstoffperoxid produzierenden neutrophilen Zellen migrieren, sodass sie auch als Wirkstofftransporter geeignet sein könnten.

Frustrierte Lewis-Paare



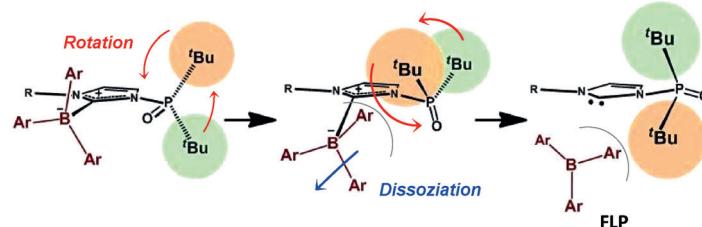
Y. Hoshimoto,* T. Kinoshita, M. Ohashi,
S. Ogoshi* **11832–11837**



A Strategy to Control the Reactivation of Frustrated Lewis Pairs from Shelf-Stable Carbene Borane Complexes



Titelbild



Frustration unter Kontrolle: Imidazolylidene mit einem Phosphanoxid-Substituenten an einem der Stickstoffatome erfahren signifikante Änderungen der räumlichen Umgebung ihres Carbenzentrum, wenn die Phosphanoxid-Gruppe

rotiert. In Abhängigkeit von der Ausrichtung dieser Einheit entstehen bei der Zugabe von $B(C_6F_5)_3$ entweder klassische Lewis-Addukte oder frustrierte Lewis-Paare (FLPs).

Mehrkomponentenreaktionen

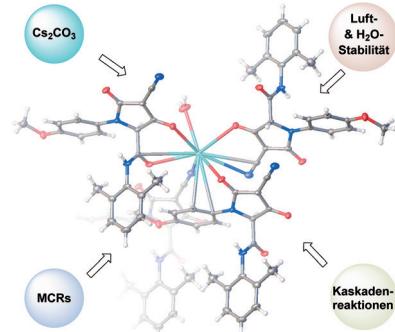


G. Martinez-Ariza, M. Ayaz, S. A. Roberts,
W. A. Rabanal-León, R. Arratia-Pérez,
C. Hulme* **11838–11842**



The Synthesis of Stable, Complex Organocesium Tetramic Acids through the Ugi Reaction and Cesium-Carbonate-Promoted Cascades

Zwei strukturell einzigartige carbanionische Organocaesium-Tetramicäure wurden durch schnelle Kaskadenreaktionen von strategisch funktionalisierten Ugi-Gerüsten hergestellt. Die Produkte weisen zwei Stellen für weitere Funktionalisierungen auf. Somit konnten Mehrkomponenten- und nachfolgende Kaskadenreaktionen zur Herstellung unbekannter komplexer Organocaesiumverbindungen verwendet werden.



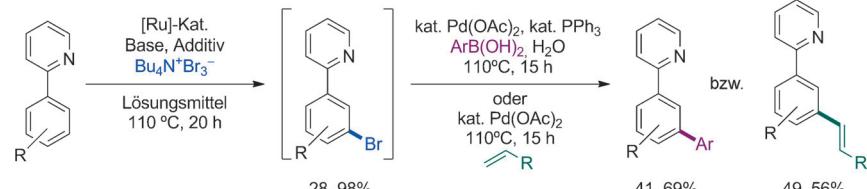
C-H-Aktivierung



C. J. Teskey, A. Y. W. Lui,
M. F. Greaney* **11843–11846**

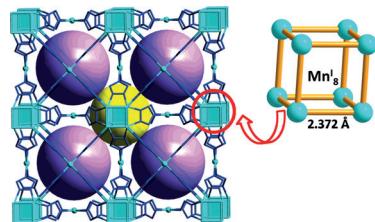


Ruthenium-Catalyzed *meta*-Selective C–H Bromination



Position beziehen: 2-Phenylpyridine werden mit Tetrabutylammoniumtribromid unter Rutheniumkatalyse *meta*-selektiv zu Produkten bromiert, die für eine weitere Derivatisierung prädisponiert

sind. Die Bromierung kann mit Arylierungen oder Alkenylierungen kombiniert werden, um in einer Eintopfreaktion die entsprechenden *meta*-arylierten bzw. *meta*-alkenylierten Produkte zu erhalten.

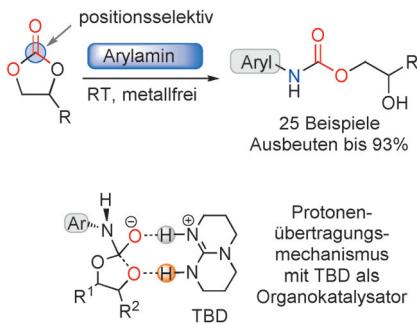


Eine Metall-organisches Gerüstverbindung (MOF) aus kubischen $[\text{Mn}^{\text{I}}_8]$ -Clustern mit $\text{Mn}^{\text{I}}\text{-Mn}^{\text{I}}$ -Mehrzentrenbindungen wurde hergestellt und charakterisiert. Dieses MOF hat mit 2.372 Å die kürzeste $\text{Mn}^{\text{I}}\text{-Mn}^{\text{I}}$ -Bindung und ist antiferromagnetisch. Berechnungen zeigen eine zweifache kubische Aromatizität, die von der ausgedehnten Elektronendelokalisierung über den $[\text{Mn}^{\text{I}}_8]$ -Würfel herrührt.

Metall-organische Gerüstverbindungen

H.-C. Hu, H.-S. Hu, B. Zhao,* P. Cui, P. Cheng, J. Li* — 11847–11851

Metal-Organic Frameworks (MOFs) of a Cubic Metal Cluster with Multicentered $\text{Mn}^{\text{I}}\text{-Mn}^{\text{I}}$ Bonds



Protonenstaffel: Ein positionsselektiver Angriff von Arylaminen an cyclische Carbonate wird von dem Organokatalysator TBD über einen effektiven Protonenübertragungsprozess gelenkt, sodass die gewünschten *N*-Arylcarbamate chemoselektiv und unter milden Bedingungen als Hauptprodukte gebildet werden. Der Ansatz führt zu einem nachhaltigen, billigen und attraktiven Syntheseverfahren für wichtige *N*-Arylcarbamat-Bausteine.

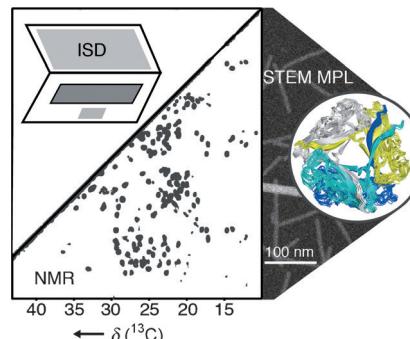
Organokatalyse

W. Guo, J. González-Fabra, N. A. G. Bandeira, C. Bo, A. W. Kleij* — 11852–11856

A Metal-Free Synthesis of *N*-Aryl Carbamates under Ambient Conditions



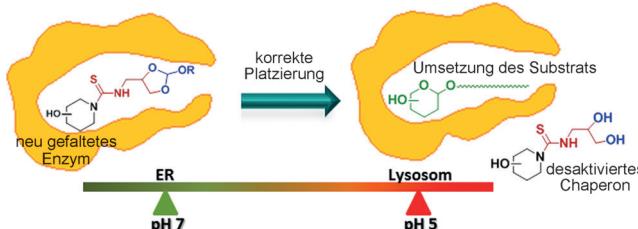
Atomare Präzision konnte bei der Aufklärung der Hybridstruktur einer bakteriellen faserartigen Proteinanordnung durch Kombination von Festkörper- und Lösungs-NMR-Spektroskopie, STEM-Messungen und iterativer Modellierung (siehe Bild; ISD bezeichnet die Inferenzstrukturaufklärungsssoftware) erreicht werden. Diese Methode ermöglicht die genaue Identifizierung der intermolekularen Grenzflächen, die zur Organisation und Stabilität des Typ-1-Pilus beitragen.



Proteinstrukturen

B. Habenstein, A. Loquet, S. Hwang, K. Giller, S. K. Vasa, S. Becker, M. Habeck,* A. Lange* — 11857–11861

Hybrid Structure of the Type 1 Pilus of Uropathogenic *Escherichia coli*



pH-responsive Chaperone zur Rettung lysosomaler Glykosidase-Mutanten beruhen auf einem säurelabilen Orthoester in sp^2 -Iminozucker-Konjugaten. Im endoplasmatischen Reticulum (ER; pH 7)

bindet das Chaperon an die Enzymmutterante und stellt die korrekte Faltung und Platzierung sicher. Im Lysosom (pH 5) desaktiviert die schnelle Orthoesterhydrolyse das Chaperon.

Fehlgefaltete Proteine

T. Mena-Barragán, A. Narita, D. Matias, G. Tiscornia, E. Nanba, K. Ohno, Y. Suzuki, K. Higaki,* J. M. García Fernández,* C. Ortiz Mellet* — 11862–11866

pH-Responsive Pharmacological Chaperones for Rescuing Mutant Glycosidases



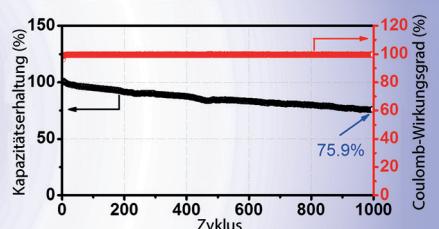
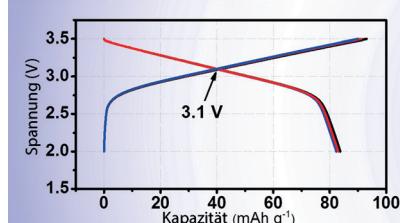


Natriumzellen

S. H. Guo, P. Liu, Y. Sun, K. Zhu, J. Yi,
M. W. Chen, M. Ishida,
H. S. Zhou* **11867–11871**



A High-Voltage and Ultralong-Life Sodium Full Cell for Stationary Energy Storage



Es wird ganz auf Natrium gesetzt: Eine Natriumzelle mit Kathode und Anode aus $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Ti}_{0.66}\text{O}_2$ hat die höchste durchschnittliche Spannung (3.10 V) in symmetrischen Zellen und erreicht die

größte Zyklenzahl (75.9 % Kapazitätserhaltung nach 1000 Zyklen) unter allen Natriumzellen bei nutzbarer Kapazität und guter Beladungsfähigkeit.

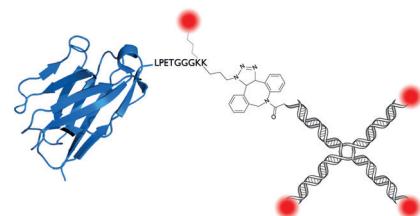
Kontrastmittel

Z. Li, C. S. Theile, G.-Y. Chen, A. M. Bilate,
J. N. Duarte, A. M. Avalos, T. Fang,
R. Barberena, S. Sato,
H. L. Ploegh* **11872–11876**



Fluorophore-Conjugated Holliday Junctions for Generating Super-Bright Antibodies and Antibody Fragments

Viel hilft viel: Holliday-Kreuzungen, die an drei ihrer vier Arme mit Fluorophoren (rot) konjugiert sind, ermöglichen es, mehrere Fluorophore an Einzeldomänen- oder Volllängen-Antikörper (blau) anzu bringen. Durch den ausreichenden Abstand wird ein Selbstlöschen verhindert. Die resultierenden Konjugate ergeben bessere Fluoreszenzausbeuten als Antikörper, die nur einen Fluorophor tragen, ohne der Antigenbindung abträglich zu sein.

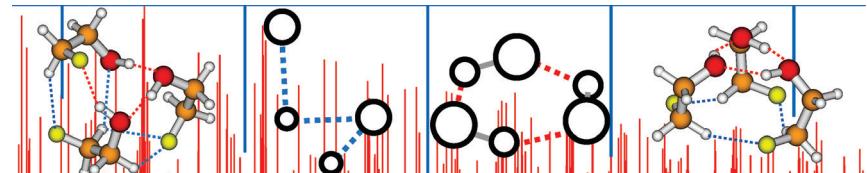


Wasserstoffbrücken

J. Thomas, X. Liu, W. Jäger,
Y. Xu* **11877–11881**



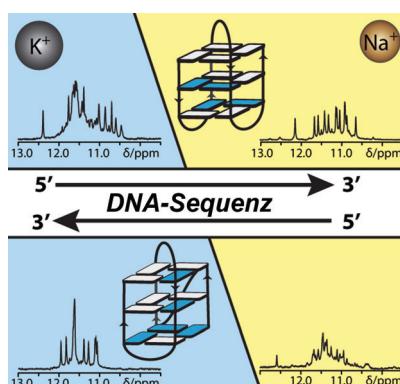
Unusual H-Bond Topology and Bifurcated H-bonds in the 2-Fluoroethanol Trimer



Ein interessantes Beispiel für chiralitätsinduzierte Änderungen der Wasserstoffbrückentopologie liefert das 2-Fluorethanol-Trimer. Eine heterochirale Anordnung, die durch normale und verzweigte H-Brücken stabilisiert wird, ist gegenüber der cyclischen Bindungstopologie mit

OH...OH-verbrücktem Ring bevorzugt, die für Trimere von Wasser und verwandten Alkoholen üblich ist. Die Rolle von transienter Chiralität und die Stärke der verzweigten H-Brücken wurden untersucht.

Innentitelbild



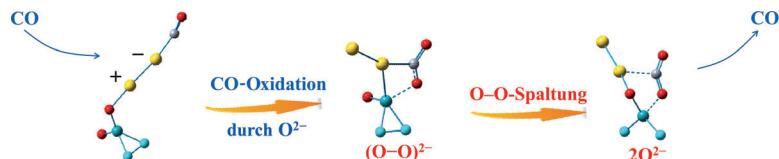
Andersherum: Die Sequenzinversion G-reicher Oligonukleotide von der 5'→3'-zur 3'→5'-Richtung beeinflusst die thermische Beständigkeit und die Zahl gebildeter Strukturen deutlich, während der Typ einer G-Quadruplex-Faltung faktisch vom vorhandenen Kation bestimmt wird. CD-, UV- und NMR-Spektroskopie liefern neue Einblicke in die bevorzugten Strukturen von wichtigen Klassen G-reicher DNA.

G-Quadruplex

M. Marušič, J. Plavec* **11882–11885**



The Effect of DNA Sequence Directionality on G-Quadruplex Folding



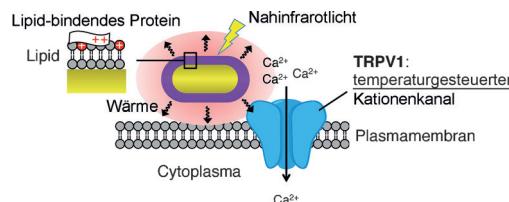
Gold in Aktion: Der mit einem Golddimer dotierte Cluster Au_2VO_4^- aktiviert an das Vanadiumzentrum gebundenes Peroxid O_2^{2-} für die Oxidation von CO-Molekülen

über thermische Stöße. Der Mechanismus der CO-Oxidation entspricht demjenigen für Goldkatalysatoren auf Oxidträgern.

Clusterverbindungen

L.-N. Wang, Z.-Y. Li, Q.-Y. Liu, J.-H. Meng, S.-G. He,* T.-M. Ma* — 11886–11890

CO Oxidation Promoted by the Gold Dimer in Au_2VO_3^- and Au_2VO_4^- Clusters



Heiße Membranen: Mit einem kationischen Protein-Lipid-Komplex beschichtete Goldnanostäbe (AuNRs) werden zum zerstörungsfreien Erwärmen von Plasmamembranen verwendet. Unter Bestrahlung mit Nahinfrarotlicht gelingt eine räumlich stark begrenzte photothermi-

sche Wärmeerzeugung in intakten neuronalen Zellen, ohne dass die Membran beschädigt wird. Das Einströmen von Ca^{2+} wird nur durch Aktivierung des temperaturgesteuerten Kationenkanals TRPV1 ermöglicht.

Photothermische Effekte

H. Nakatsuji, T. Numata, N. Morone, S. Kaneko, Y. Mori, H. Imahori, T. Murakami* — 11891–11895



Thermosensitive Ion Channel Activation in Single Neuronal Cells by Using Surface-Engineered Plasmonic Nanoparticles



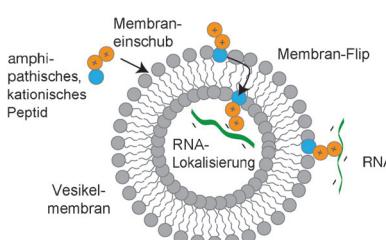
Borane lassen es krachen: Ammoniak-(Dinitramido)borane wurden ausgehend von Dinitroamin und Ammoniak-Boran hergestellt. Ammoniak-Mono(dinitramido)boran ist ein Material mit hoher Energie-dichte und perfekter Sauerstoffbalance; als erstes Gruppe-13-Dinitramid konnte es strukturell charakterisiert werden. P_{det} = Detonationsdruck, V_{det} = Detonationsgeschwindigkeit, I_{sp} = spezifischer Impuls der Verbindung als Treibstoff.

Energetische Materialien

G. Bélanger-Chabot, M. Rahm, R. Haiges, K. O. Christe* — 11896–11900



Ammonia-(Dinitramido)boranes: High-Energy-Density Materials



RNA-Membran-Assoziation: Einfache Peptide aus nur drei Aminosäuren können RNA mittels elektrostatischer Wechselwirkungen an Modellmembranen lokalisieren. Mikroskopische Studien illustrieren, wie Peptide die Vesikelmembran durchqueren und die Membranbindung der darin eingekapselten RNA bewirken.

Ursprung des Lebens

N. P. Kamat, S. Tobé, I. T. Hill, J. W. Szostak* — 11901–11905

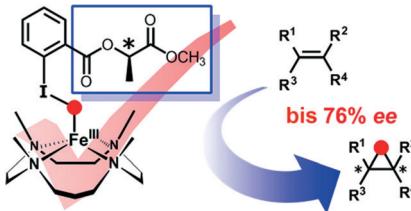


Electrostatic Localization of RNA to Protocell Membranes by Cationic Hydrophobic Peptides



Epoxidierungen

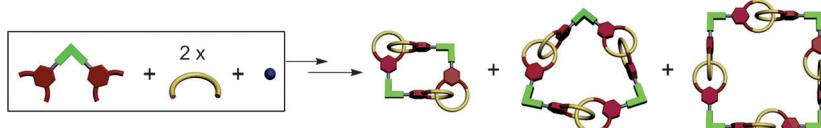
B. Wang, Y.-M. Lee, M. S. Seo,
W. Nam* — 11906–11910



Im aktiven Dienst: High-spin-Eisen(III)-Iodosylaren-Komplexe epoxidieren Olefine hoch stereospezifisch und enantioselektiv. In diesen katalytischen Reaktionen sind die Eisen(III)-Iodosylaren-Spezies, und nicht hochvalente Eisen(IV)- und Eisen(V)-Oxo-Spezies, die aktiven Oxidantien. Somit ist ein lange diskutierter Punkt – die Frage, ob ein Oxidans oder mehrere Oxidantien vorliegen – geklärt.

Dynamische Selbstorganisation

Y.-W. Wu, S.-T. Tung, C.-C. Lai, Y.-H. Liu,
S.-M. Peng, S.-H. Chiu* — 11911–11915



Cyclic [2]Catenane Dimers, Trimers, and Tetramers

Nur mit Natrium: Dimere, trimere und tetramere cyclische [2]Catenane wurden mit einem Natriumion als Templat durch dynamische Iminbildung eines Diamins mit einem Tetraaldehyd erhalten. Die

Reduktion der labilen Iminbindungen und anschließende Methylierung führten zur Isolierung der oligomeren cyclischen [2]Catenane als stabile, kovalent gebundene Verbindungen.

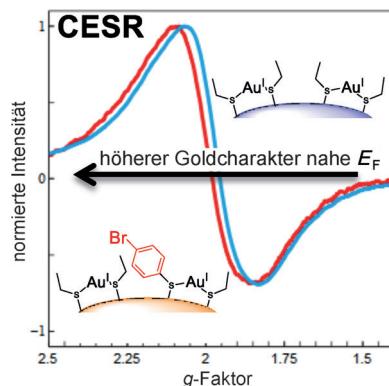
Rücktitelbild

Gold-Nanopartikel

A. Cirri, A. Silakov,
B. J. Lear* — 11916–11919

Ligand Control over the Electronic Properties within the Metallic Core of Gold Nanoparticles

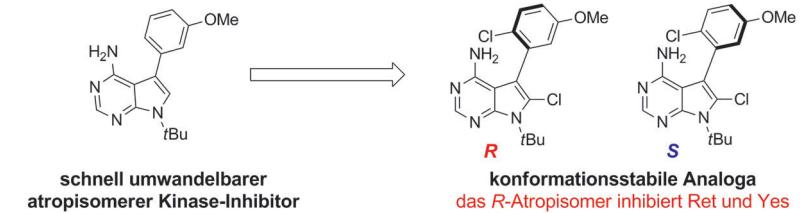
Die Oberflächenchemie von Gold-Nanopartikeln (AuNPs) beeinflusst das Verhalten von Elektronen in ihrem metallischen Kern. Leitungselektronen-Spinresonanz-(CESR)-Spektren und Oberflächenplasmonenresonanzbanden reagieren auf einen Austausch von Hexanthiol- gegen 4-Bromthiophenol-Liganden an der Oberfläche der AuNPs. Demnach bestimmt die chemische Natur des Liganden die Valenzbandstruktur der AuNPs.



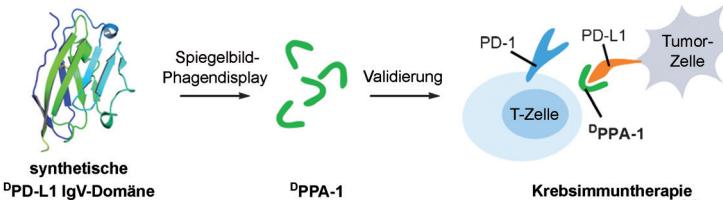
Inhibitoren

D. E. Smith, I. Marquez,
M. E. Lokensgard, A. L. Rheingold,
D. A. Hecht,
J. L. Gustafson* — 11920–11925

Exploiting Atropisomerism to Increase the Target Selectivity of Kinase Inhibitors



Die Verwendung dieser Inhibitoren führt im Vergleich zu der der schnell umwandelbaren Ausgangsverbindungen zu verbesserten Selektivitäten.



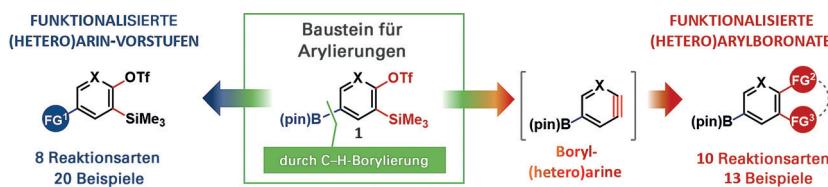
Chemische Proteinsynthese und Spiegelbild-Phagendisplay wurden zur Entwicklung eines proteolyseresistenten D-Peptid-Antagonisten (^DPPA-1) kombiniert, der auf PD-L1 (den Liganden von

PD-1, dem Protein 1 des programmierten Zelltods) zielt. ^DPPA-1 hemmt die Protein-Protein-Wechselwirkung zwischen PD-1 und PD-L1 auf der Zellebene. IgV = Immunglobulin-artige Variable.

Krebsimmuntherapie

H.-N. Chang, B.-Y. Liu, Y.-K. Qi, Y. Zhou, Y.-P. Chen, K.-M. Pan, W.-W. Li, X.-M. Zhou, W.-W. Ma, C.-Y. Fu, Y.-M. Qi, L. Liu,* Y.-F. Gao* — 11926–11930

Blocking of the PD-1/PD-L1 Interaction by a D-Peptide Antagonist for Cancer Immunotherapy



In zwei Richtungen: Die Boryl(hetero)-aryltriflate **1** ($X = C, N$) reagieren chemoselektiv als Boronate oder (Hetero)arine in vielen Reaktionen und sind daher vielseitige Bausteine für Arylierungen.

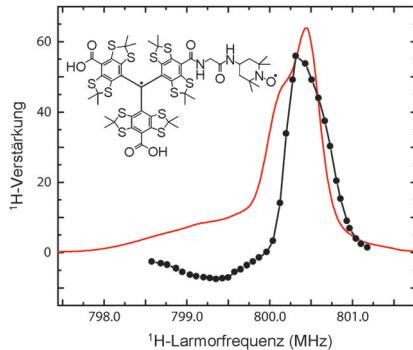
Dieser Ansatz bietet wertvolle Möglichkeiten für die Funktionalisierung von Arin-Vorstufen und Arylboronaten ohne die Verwendung spezieller Schutzgruppen.

Synthesemethoden

E. Demory, K. Devaraj, A. Orthaber, P. J. Gates, L. T. Pilarski* — 11931–11935



Boryl (Hetero)aryne Precursors as Versatile Arylation Reagents: Synthesis through C–H Activation and Orthogonal Reactivity



Radikaldesign: Eine Reihe von Diradikalen, die aus miteinander verbundenen Nitroxid- und Tritylradikalen bestehen, wurde verwendet, um den Kreuzeffekt der dynamischen Kernpolarisation bei 211, 600 und 800 MHz zu untersuchen. Die relativ starken Wechselwirkungen zwischen der Trityl- und der Nitroxidgruppe legten die Feldstärke fest, bei der die Verstärkung optimal ist, und lieferten eine Rekord-¹H-NMR-Signalverstärkung von 65 bei 800 MHz.

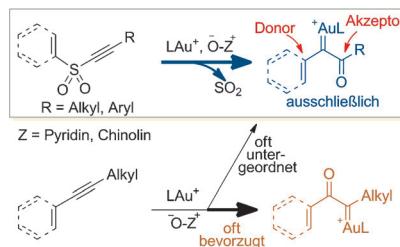
Festkörper-NMR-Spektroskopie

G. Mathies,* M. A. Caporini, V. K. Michaelis, Y. Liu,* K.-N. Hu, D. Mance, J. L. Zweier, M. Rosay, M. Baldus, R. G. Griffin* — 11936–11940



Efficient Dynamic Nuclear Polarization at 800 MHz/527 GHz with Trityl-Nitroxide Biradicals

Eine Desulfonylierungsmethode für die regiospezifische Herstellung von weniger gut bekannten Acyl-Gold-Carbenen aus Aryl/Alkenyl-Alkinylsulfonen oder Alkinylsulfonaten wurde entwickelt. Die Reaktivität dieser donor- und akzeptorsubstituierten Carbene wurde untersucht.



Carbene

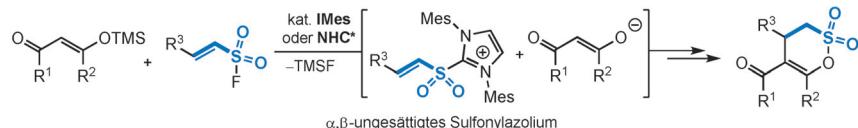
H. Chen, L. Zhang* — 11941–11945



A Desulfonylative Approach in Oxidative Gold Catalysis: Regiospecific Access to Donor-Substituted Acyl Gold Carbenes

Organokatalyse

A. Ungureanu, A. Levens, L. Candish,
D. W. Lupton* **11946–11950**



N-Heterocyclic Carbene Catalyzed Synthesis of δ -Sultones via α,β -Unsaturated Sulfonyl Azolium Intermediates

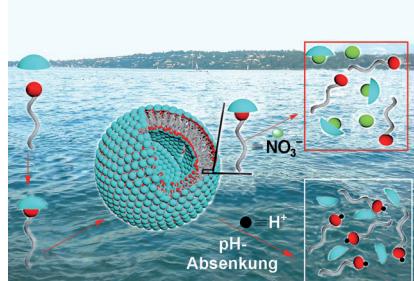
Ein neues Intermediat: Die Reaktion von α,β -ungesättigten Sulfonylfluoriden mit Silylenolethern in Gegenwart von N-heterocyclischen Carbenen führt in guten Ausbeuten zu δ -Sultonen. Verschiedene

mechanistische Studien deuten darauf hin, dass ein α,β -ungesättigtes Sulfonylazolium-Intermediat an der Reaktion beteiligt ist.

Supramolekulare Amphiphile

Q. He, Y.-F. Ao, Z.-T. Huang,
D.-X. Wang* **11951–11956**

Self-Assembly and Disassembly of Vesicles as Controlled by Anion- π Interactions



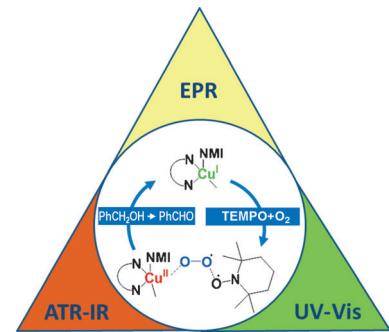
Der beste Guest gewinnt: Supramolekulare Amphiphile, die durch Anion- π -Wechselwirkungen zwischen einem anionischen Amphiphil (anionischer Teil im Bild rot dargestellt) und einem makrocyclischen π -System (hellblau) gebildet werden, organisieren sich in Wasser zu Vesikeln. Der kontrollierte Abbau der Vesikel wurde durch konkurrierende Anionen oder eine Absenkung des pH-Wertes erreicht.

Homogene Katalyse

J. Rabeh,* U. Bentrup,* R. Stößer,
A. Brückner* **11957–11960**

Selective Alcohol Oxidation by a Copper TEMPO Catalyst: Mechanistic Insights by Simultaneously Coupled Operando EPR/UV-Vis/ATR-IR Spectroscopy

Aller guten Dinge sind drei: Simultane Operando-EPR/UV-Vis/ATR-IR-Spektroskopie liefert neue Einblicke in den Mechanismus der TEMPO-katalysierten aeroben Alkoholoxidation. TEMPO = (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl.

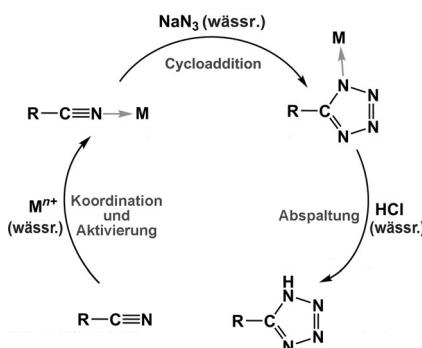


Innen-Rücktitelbild

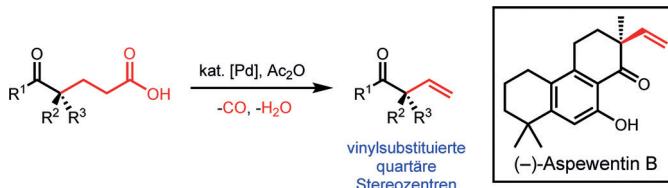
Tetrazolsynthese

D. C. Zhong,* Y. Q. Wen, J. H. Deng,
X. Z. Luo,* Y. N. Gong,
T. B. Lu* **11961–11965**

Uncovering the Role of Metal Catalysis in Tetrazole Formation by an In Situ Cycloaddition Reaction: An Experimental Approach



Schlüsselspieler: Ein experimenteller Ansatz bestätigt die Rolle der Metallkatalyse bei der Cycloaddition von Nitrilen und Aziden zu Tetrazolen. Röntgen-Kristallographie und IR-Spektroskopie belegen die katalytische Wirkung der Metallspezies durch Koordination an die Cyanogruppe des Nitrils.



Maskiertes Vinyl: δ -Oxocarbonsäuren sind maskierte Vinylverbindungen und können durch Pd-katalysierte decarbonylierende Dehydratation freigesetzt werden, um in einer α -Vinylierung von Carbonylverbindungen ein quartäres Stereozentrum zu bilden.

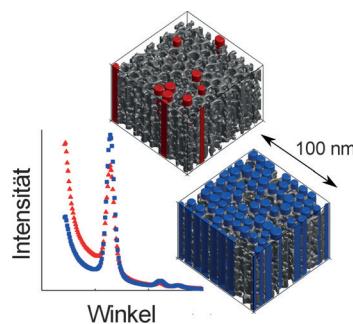
Verschiedene α -Vinylcarbonyle wurden in guten Ausbeuten erhalten, und die Reaktion wurde erfolgreich in der ersten enantioselektiven Totalsynthese von ($-$)-Aspewentin A–C eingesetzt.

Naturstoffe

Y. Liu, S. C. Virgil, R. H. Grubbs,*
B. M. Stoltz* **11966–11969**

Palladium-Catalyzed Decarbonylative Dehydration for the Synthesis of α -Vinyl Carbonyl Compounds and Total Synthesis of ($-$)-Aspewentins A, B, and C

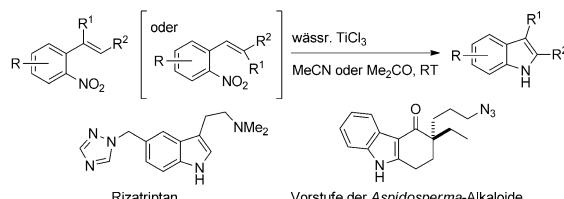
Hintergrundinformationen: Die Eigenschaften vieler Materialien hängen von der räumlichen Verteilung von Nanopartikeln auf der mesoskopischen Ebene ab. Diese Verteilung kann quantitativ durch die Hintergrundintensität der Röntgenstreubilder (siehe Bild) beschrieben werden. Die untersuchte Probenmenge ist bei diesem Verfahren um zwölf Größenordnungen größer als bei der Elektronen-tomographie, was neue Perspektiven für In-situ-Untersuchungen eröffnet.



Nanopartikel

C. J. Gommes,* G. Prieto, J. Zecevic,
M. Vanhalle, B. Goderis, K. P. de Jong,
P. E. de Jongh* **11970–11974**

Mesoscale Characterization of Nanoparticles Distribution Using X-ray Scattering



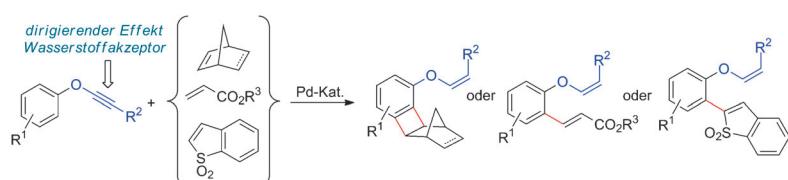
Die milde und effiziente Behandlung von *o*-Nitrostyrenen mit einer wässrigen TiCl_3 -Lösung bei Raumtemperatur liefert Indole über eine formale reduktive $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ -Aminierung. Eine kurze Synthese des

käuflichen Wirkstoffs Rizatriptan und eine Totalsynthese von Aspidospermidin werden vorgestellt, wobei beide Synthesen auf dem neuen N-Heterocyclisierungsprozess basieren.

Synthesemethoden

S. Tong, Z. Xu, M. Mamboury, Q. Wang,
J. Zhu* **11975–11978**

Aqueous Titanium Trichloride Promoted Reductive Cyclization of *o*-Nitrostyrenes to Indoles: Development and Application to the Synthesis of Rizatriptan and Aspidospermidine



Alkin zu Alken: Ein Palladium-Katalysator ermöglicht dehydrierende C-C-Kupplungen zwischen Alkinylarylethern und Alkenen oder Heteroarenen. Die Alkinyloxy-Einheit ist für diese Umsetzungen von

entscheidender Bedeutung, da sie als dirigierende Gruppe für die positionsselektive Spaltung von zwei C-H-Bindungen und als Wasserstofffakzeptor wirkt.

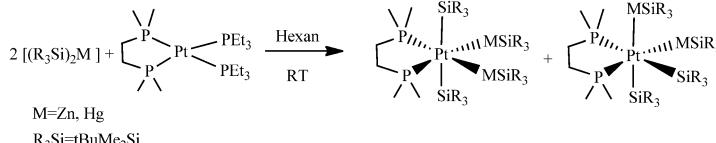
C-C-Kupplungen

Y. Minami,* T. Kodama,
T. Hiyama* **11979–11982**

Dehydrogenative Carbon–Carbon Bond Formation Using Alkyloxy Moieties as Hydrogen-Accepting Directing Groups

Bindungsspaltung

Y. Kratish, G. Molev, A. Kostenko,
D. Sheberla, B. Tumanskii,
M. Botoshansky, S. Shimada,
D. Bravo-Zhivotovskii,*
Y. Apeloi* **11983 – 11987**

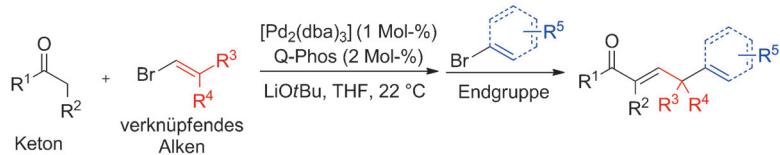


SiM City: Thermisch stabile Komplexe $[(t\text{BuMe}_2\text{Si})_2\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Zn, Hg}$) erzeugen $\text{R}_3\text{Si}\cdot$ -Radikale in Gegenwart von $[(\text{dmpe})\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$. Der Pt-Komplex

erleichtert die Si-M-Bindungshomolyse in $[(t\text{BuMe}_2\text{Si})_2\text{M}]$ durch die Bildung sechsfach koordinierter, oktaedrischer Pt-M-Dreikernkomplexe.

Kreuzkupplung

M. Grigalunas, P.-O. Norrby, O. Wiest,
P. Helquist* **11988 – 11991**

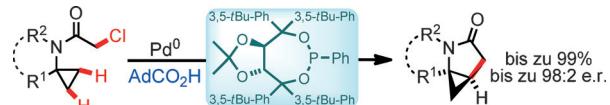


Ich werd' verbrückt! Die Titelreaktion liefert γ -substituierte α,β -ungesättigte Ketone unter milden Bedingungen. Dank hoher Regioselektivitäten und eines kontrollierten Einbaus der Komponenten können komplizierte Molekülgerüste in

einem einzigen Reaktionsgefäß aufgebaut werden. dba = Dibenzylidenaceton, THF = Tetrahydrofuran, Q-Phos = 1-Di-*tert*-butylphosphanyl-1',2',3',4',5'-penta-phenylferrocen.

C-H-Aktivierung

J. Pedroni, N. Cramer* **11992 – 11995**

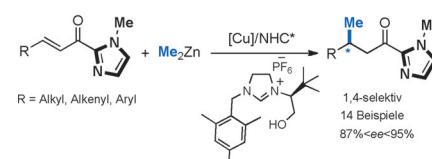


Eine enantioselektive C-H-Funktionalisierung wird zur Herstellung cyclopropananellierter γ -Lactame aus leicht zugänglichen Chloracetamiden verwendet. Ein sterisch anspruchsvoller Taddol-

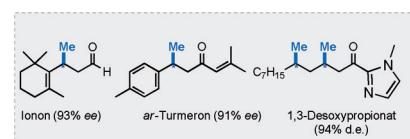
phosphonitligand zusammen mit 1-Adamantylcarbonsäure als Cokatalysator liefert die γ -Lactame in sehr guten Ausbeuten und Enantioselektivitäten.

Asymmetrische Katalyse

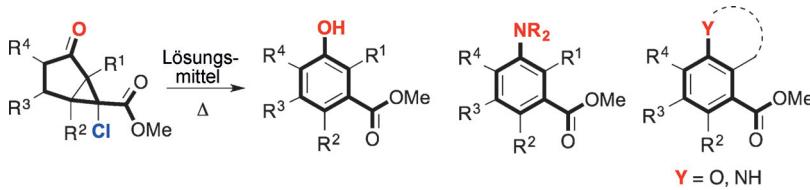
S. Drissi-Amraoui, M. S. T. Morin,
C. Crévisy, O. Baslé,
R. Marcia de Figueiredo, M. Mauduit,*
J.-M. Campagne* **11996 – 12000**



Die enantioselektive konjugierte Addition von Dimethylzink an (mehrfach) ungesättigte 2-Acyl-*N*-methylimidazole Michael Acceptors erfolgt unter Cu-Katalyse mit sehr guter Regio- und Enantioselektivität (bis zu 95 % ee). Die erhaltenen 1,4-Addukte können leicht



zu den entsprechenden Aldehyden, Estern, Ketonen und Aminen umgesetzt werden. Die Methode wurde in der Synthese von 1,3-Desoxypropionat-Untereinheiten und Naturstoffen eingesetzt.



Aufgeknackt: Eine hoch effiziente Sequenz aus thermischer disrotatorischer 2π -Ringöffnung und Aromatisierung in Sulfolan überführt Bicyclo[3.1.0]hexan-2-

one in Benzoate mit einzigartigem Substitutionsmuster. In Gegenwart von Aminen oder Alkoholen werden substituierte Aniline bzw. Ether gebildet.

Arene

J. Feierfeil, A. Grossmann,
T. Magauer* — 12001 – 12004

Ring Opening of Bicyclo[3.1.0]hexan-2-ones: A Versatile Synthetic Platform for the Construction of Substituted Benzoates



Zwei Nucleophile reagieren: Die direkte oxidative O-Trifluoromethylierung von Phenolen mit CF_3SiMe_3 ist eine allgemein anwendbare und praktische Methode für die Synthese von Aryltrifluoromethylethern. Eine Vielzahl funktioneller Gruppen wird

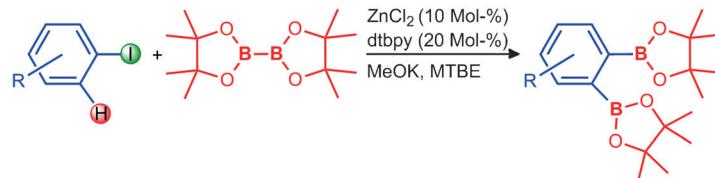
unter diesen Reaktionsbedingungen toleriert, und die Methode eignet sich auch für die Trifluoromethylierung komplexer, pharmazeutisch relevanter Verbindungen (NFSI = *N*-Fluorbenzolsulfonimid).

Trifluoromethylierungen



J.-B. Liu, C. Chen, L. Chu, Z.-H. Chen,
X.-H. Xu, F.-L. Qing* — 12005 – 12008

Silver-Mediated Oxidative Trifluoromethylation of Phenols: Direct Synthesis of Aryl Trifluoromethyl Ethers



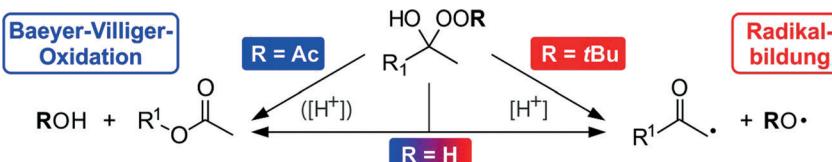
Two B or not two B: Ein katalytisch aktives System, basierend auf einer Zn^{II} -dtbpy-Vorstufe, wurde für die Synthese von 1,2-Diborylarenen entwickelt. Es handelt sich

um eine neue Art eines katalytischen Prozesses für die Diborylierung von Arylhalogeniden, der sowohl C-X- als auch C-H-Aktivierung umfasst.

C-H-Aktivierung

S. K. Bose, A. Deissenberger, A. Eichhorn,
P. G. Steel, Z. Lin,
T. B. Marder* — 12009 – 12014

Simultane Zink-katalysierte C-X- und C-H-Borylierung von Arylhalogeniden



Am Scheideweg: Criegee-Addukte von Peroxiden und Ketonen sind Schlüsselintermediate in der Baeyer-Villiger-Oxidation, können jedoch auch Radikale über die Bildung von Alkenylperoxiden erzeugen. Der weitere Reaktionsweg wird dabei von den elektronischen Eigenschaften der

Peroxide bestimmt: Persäuren bevorzugen die Umlagerung, Alkylhydroperoxide die Radikalbildung. Wasserstoffperoxid stehen beide Reaktionswege gleichermaßen offen, was die schlechteren Ergebnisse in beiden Reaktionen erklärt.

Radikalreaktionen

B. Schweitzer-Chaput, T. Kurtén,*
M. Klussmann* — 12015 – 12018

Säurevermittelte Bildung von Radikalen oder Baeyer-Villiger-Oxidation, ausgehend von Criegee-Addukten



Organokatalyse

V. N. Wakchaure, P. S. J. Kaib,
M. Leutzsch, B. List* — 12019–12023

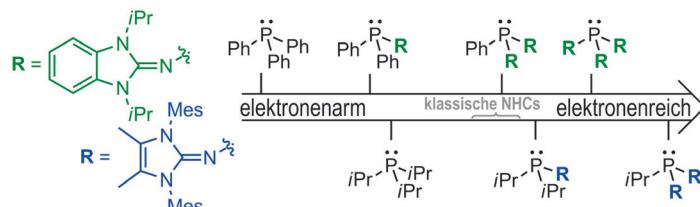


Disulfonimid-katalysierte asymmetrische Reduktion von *N*-Alkyliminen

Eine asymmetrische Reduktion von *N*-Alkyliminen mit einem Hantzsch-Ester als Wasserstoffquelle in Gegenwart von Boc_2O wird von dem chiralen Disulfonimid **1** katalysiert. Die Reaktion liefert Boc-geschützte *N*-Alkylamine mit ausgezeichneten Ausbeuten und Enantioselektivitäten. Die Methode wurde für die Synthese der Wirkstoffe (S)-Rivastigmin, NPS-R-568-Hydrochlorid und (R)-Fendolin angewendet.

Ligandendesign

M. A. Wünsche, P. Mehlmann, T. Witteler,
F. Buß, P. Rathmann,
F. Dielmann* — 12024–12027



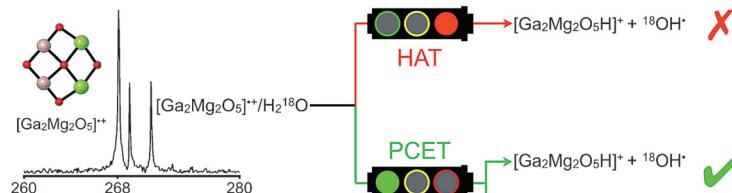
Imidazolin-2-ylideneaminophosphane als sehr elektronenreiche Liganden für Übergangsmetallkatalysatoren

Phosphan-Upgrade: Eine neue Klasse extrem elektronenreicher Phosphane basierend auf am Phosphoratom gebundenen Imidazolin-2-ylideneamino-Gruppen wird vorgestellt. Die sterischen und elektronischen Eigenschaften der neuen Li-

ganden können durch die allgemeine und modulierbare Synthese bequem variiert werden, wodurch sich neue Perspektiven für Phosphanliganden in der Katalyse eröffnen.

Gasphasenreaktionen

J. Li, S. Zhou, X.-N. Wu, S. Tang,
M. Schlangen,
H. Schwarz* — 12028–12032



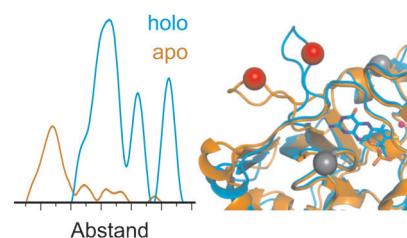
Zum Mechanismus des Wasserstoffatomtransfers von Wasser auf den heteronuklearen Oxidcluster $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{2+}$: außergewöhnliche Effekte der elektronischen Struktur

PCET oder HAT: Das $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{2+}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Reaktionspaar reagiert bevorzugt entsprechend einem protonen gekoppelten Elektronenentransfer (PCET). Der klassi-

sche Mechanismus einer Wasserstoffatomübertragung (HAT) ist energetisch viel anspruchsvoller.

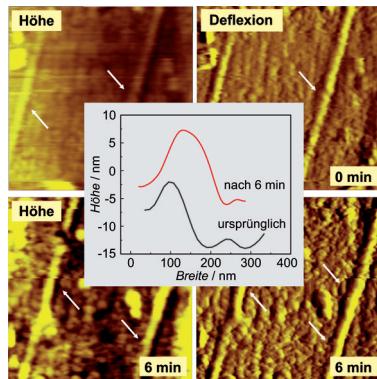
Proteinstrukturen

A. Hahn, C. Engelhard, S. Reschke,
C. Teutloff, R. Bittl, S. Leimkühler,
T. Risse* — 12033–12037



Strukturelle Einblicke in den Mo-Cofaktor-Einbau in Sulfitoxidase durch ortsspezifische Spinmarkierung

Enzym mit Einstiegsklappe: Die strukturellen Grundlagen der Frage, wie der Mo-Cofaktor (Moco) in humane Sulfitoxidase (hSO) eingebaut wird, werden mithilfe von ortsspezifischer Spinmarkierung untersucht. Vergleichende Messungen an der Holo- und Apoform von hSO zeigen eine stark lokalisierte Klappbewegung einer kurzen Schleife, die den Zugang zur Moco-Bindungstasche ermöglicht und hilft, die zuvor beobachtete In-vitro-Rekonstitution von Apo-hSO zu erklären.



Spontane Halbleiterabscheidung: Die Herstellung von GaSb-Halbleiternanostrukturen gelang mithilfe stromloser Abscheidung bei Raumtemperatur in ionischen Flüssigkeiten. Durch Veränderung des Kations der ionischen Flüssigkeit kann die Reduktionsgeschwindigkeit variiert werden, was wiederum zu unterschiedlichen optischen Eigenschaften der Halbleiter führt (Bild: AFM-Aufnahmen und Höhenprofile von Ga-Nanodrähten bei stromloser Sb-Abscheidung).

Halbleiter

A. Lahiri,* N. Borisenko,* M. Olschewski, R. Gustus, J. Zahlbach, F. Endres **12038–12042**

Stromlose Abscheidung von III-V-Halbleiternanostrukturen aus ionischen Flüssigkeiten bei Raumtemperatur



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.

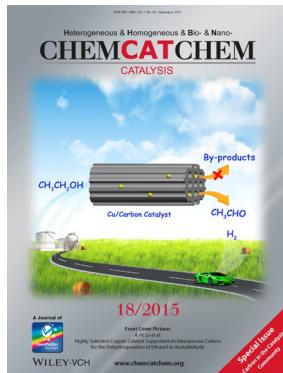


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

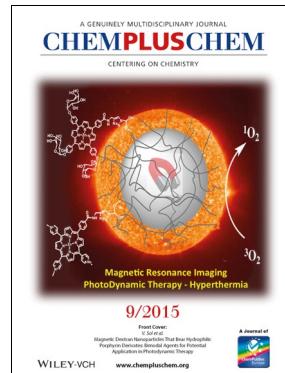
Weitere Informationen zu:



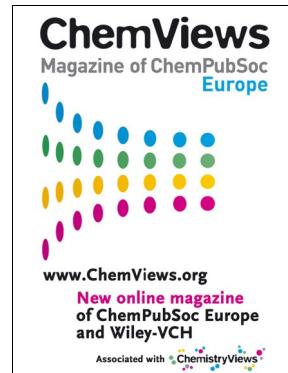
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org

