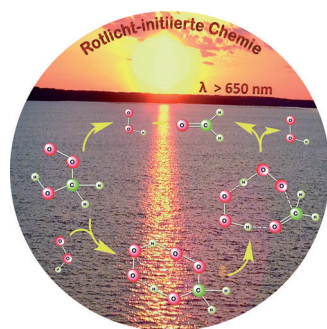
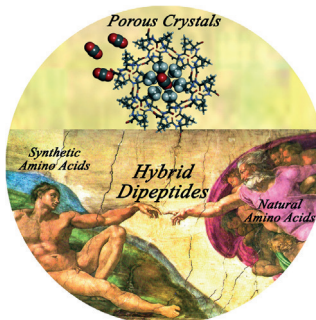




... katalysiert enantioselektive Additionsreaktionen eines als Pränukeophil agierenden 1,3-Dithian-Derivats, das ein wenig acids Proton aufweist. Wie M. Terada et al. in ihrer Zuschrift auf S. 16062 ff. zeigen, erleichtert die chirale ungeladene Organosuperbase die Addition von Benzylcarbonyl-1,3-dithian an aromatische N-Boc-geschützte Imine, um optisch aktive α -Amino-1,3-dithian-Derivate zu erzeugen.

Mikroporöse Materialien

Dipeptide mit nichtproteinogenen Resten bilden Kristalle mit offenen Kanälen, deren Durchmesser von der Größe dieser Reste abhängt. Details liefert die Zuschrift auf S. 15910 ff. von C. H. Görbitz und Mitarbeitern.



Atmosphärenchemie

In ihrer Zuschrift auf S. 15937 ff. untersuchen J. S. Francisco und M. Kumar den Abbau des α -Hydroxymethylperoxy-Radikals in der Gasphase mittels quantenchemischer Rechnungen.

Photoakustische Bildgebung

Z. H. Nie, X. Y. Chen et al. beschreiben in der Zuschrift auf S. 16035 ff. die Organisation von Kettenvesikeln, deren starke Absorption im Nahinfrarot ihre Anwendung in photoakustischer Bildgebung und Wirkstofftransport ermöglicht.



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

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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

Erhältlich im
App Store

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

15826 – 15829

Autoren-Profil

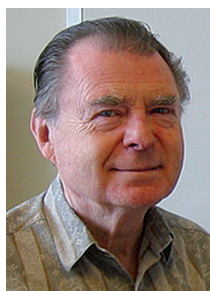


„Mit achtzehn wollte ich Organiker werden! Was sonst?
Für einen Tag jemand anders sein: dann Antonius, wenn
ich mir den Tag aussuchen dürfte! ...“

Dies und mehr von und über Stéphane Quideau finden
Sie auf Seite 15830.

Stéphane Quideau _____ 15830

Nachrufe



Richard F. Heck, der 2010 gemeinsam mit Akira Suzuki
und Ei-ichi Negishi den Chemienobelpreis erhalten
hatte, ist am 10. Oktober 2015 im Alter von 84 Jahren
verstorben. Heck entwickelte die palladiumkatalysierte
C-C-Kupplung zwischen Arylhalogeniden und Olefinen,
die als Heck-Reaktion bekannt ist, und klärte auch
ihren Mechanismus auf. Diese Reaktion gehört heute
zum Standardrepertoire der modernen organischen
Synthese.

Richard F. Heck (1931–2015)

T. Colacot* _____ 15831 – 15832

Bücher

N: Stickstoff – ein Element schreibt
Weltgeschichte

Gerhard Ertl, Jens Soentgen

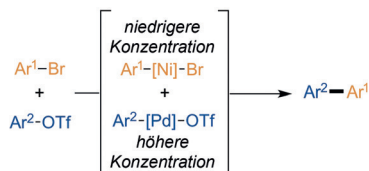
rezensiert von T. M. Klapötke* _____ 15833

Highlights

Kreuzkupplung

L. E. Hanna, E. R. Jarvo* 15840–15842

Selektive Kreuzkupplung von Elektrophilen durch duale Katalyse



Palladium und Nickel: Dieses Highlight beleuchtet neueste Entwicklungen auf dem Gebiet der dual katalysierten Ullmann-Kupplungen von Arylbromiden und Aryltriflaten. Weix und Mitarbeiter nutzten die unterschiedlichen Selektivitäten und Stabilitäten von Palladium- und Nickelkatalysatoren, um die gewünschte Kreuzkupplung zu begünstigen und die konkurrierende Homokupplung zu unterdrücken.

Essays

Geschichte der Chemie

W. M. Wallau* 15844–15853

Das Phänomen der steirischen Arsenikesser aus literarischer, chemisch-toxikologischer und wissenschaftshistorischer Sicht – „Strong Poison“ oder „Milchmädchenrechnung“?

In der zweiten Hälfte des 19. Jh. tauchten die steirischen Arsenikesser, die sich gegen die toxische Wirkung des Arsens (As_2O_3) immunisiert haben sollen, verstärkt in der wissenschaftlichen und beltristischen Literatur auf. Ausgehend von der Darstellung dieses Phänomens in einem Kriminalroman wird die Frage diskutiert, ob diese Legende durch die damaligen Beobachtungen und den heutigen Stand der Wissenschaft bestätigt werden kann. (Abbildung aus J. H. Pepper, *The Boy's Book of Metals*, S. 433.)



Fig. 231. Arsenio-eaters of Styria.

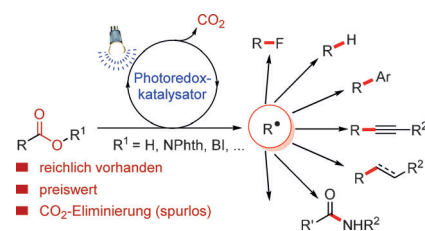
Kurzaufsätze

Photochemie

J. Xuan, Z.-G. Zhang,*
W.-J. Xiao* 15854–15864

Durch sichtbares Licht induzierte decarboxylierende Funktionalisierung von Carbonsäuren und ihren Derivaten

Doppelt nützlich: Eine neuartige Funktionalisierung, die sichtbares Licht für eine Photoredoxkatalyse nutzt (siehe Titel), liefert radikalische Intermediate, die nicht nur für photokatalytische Einzelumsetzungen, sondern auch für duale katalytische Reaktionen genutzt werden können, indem die Photoredoxkatalyse mit weiteren Katalyseverfahren kombiniert wird. Jüngste Fortschritte auf diesem Gebiet werden hier vorgestellt.

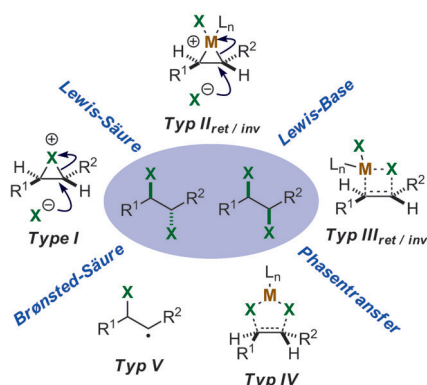


Aufsätze

Enantioselektive Synthese

A. J. Cresswell, S. T.-C. Eey,
S. E. Denmark* — 15866 – 15909

Katalytische stereoselektive
Dihalogenierung von Alkenen:
Herausforderungen und Chancen



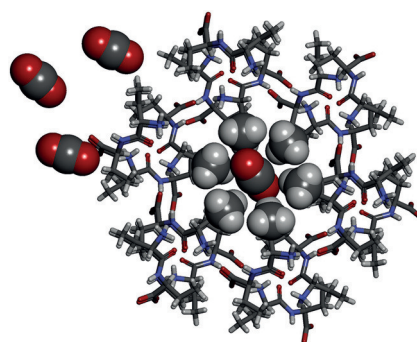
Eine der größten Herausforderungen in der stereoselektiven Synthese ist die Katalyse der Alken-Dihalogenierung unter Steuerung der absoluten und relativen Stereokonfiguration der Dihalogenaddition. Dihalogenierungen, welche die klassischen Haliranium-Intermediate umgehen, bieten neue Möglichkeiten für die Katalyse mit potentiell wichtigen Auswirkungen für das Design stereoselektiver Alken-Difunktionalisierungen.

Zuschriften

Mikroporöse Materialien

V. N. Yadav, A. Comotti,* P. Sozzani,
S. Bracco, T. Bonge-Hansen, M. Hennum,
C. H. Göbbitz* — 15910 – 15914

Microporous Molecular Materials from
Dipeptides Containing Non-proteinogenic
Residues



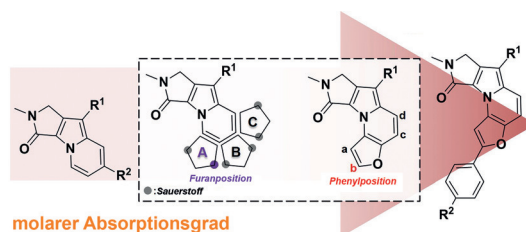
Kristalle von Dipeptiden mit einer Kombination von proteinogenen und nicht-proteinogenen Resten bilden offene Kanäle mit variablen, über den Raumbedarf der nichtproteinogenen Reste einstellbaren Durchmessern. Diese neuartigen porösen Materialien können CO₂ und CH₄ aus der Gasphase adsorbieren. Eine direkte Beobachtung von eingeschlossenem CO₂ mithilfe von 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie belegt enge Wechselwirkungen des Gasmoleküls mit der Matrix.

Frontispiz

Fluorophor-Design

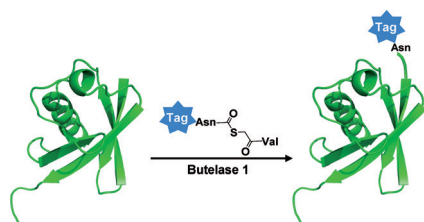
Y. Lee, A. Jo, S. B. Park* — 15915 – 15919

Rational Improvement of Molar
Absorptivity Guided by Oscillator
Strength: A Case Study with
Furoindolizine-Based Core Skeleton



Eine rationale Designstrategie basierend auf der Oszillatorstärke ermöglichte den Zugang zu einem Furo[3,2-*e*]indolizin-basierten fluoreszierenden Kerngerüst mit verbessertem molarem Absorptionsgrad.

Ein Furanring wurde in einen Indolizin-basierten Seoul-Fluorophor fusioniert, um die Vorhersagbarkeit der photophysikalischen Eigenschaften zu demonstrieren.



Eine irreversible Ligation mit einem Thiopeptid gelingt in > 95 % Ausbeute mit einem minimalen Überschuss des Substrats und geringen Mengen an katalytisch wirkender Butelase 1. Mit dieser Methode wurde eine funktionelle Markierung („Tag“) an Ubiquitin und Grün fluoreszierendes Protein angeknüpft.

Proteinmarkierung

G. K. T. Nguyen, Y. Cao, W. Wang,
C. F. Liu, J. P. Tam* — 15920 – 15924

Site-Specific N-Terminal Labeling of
Peptides and Proteins using Butelase 1
and Thiopetide



Clustermaterialien

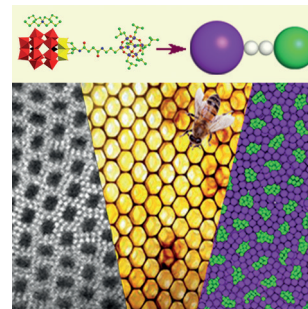
C. Ma, H. Wu, Z.-H. Huang, R.-H. Guo, M.-B. Hu, C. Kübel,* L. T. Yan,* W. Wang* — 15925 – 15930



A Filled-Honeycomb-Structured Crystal Formed by Self-Assembly of a Janus Polyoxometalate–Silsesquioxane (POM–POSS) Co-Cluster

Unausgewogene Gewichtsverteilung:

Größenasymmetrie und Janus-Charakteristika lenken die Selbstorganisation eines hantelförmigen Koclusters aus einer POM-Einheit (violett), einer POSS-Einheit (grün) und einer organischen Brückeneinheit in Lösung. Es entstehen Kristalle mit einer Überstruktur aus gefüllten Waben.

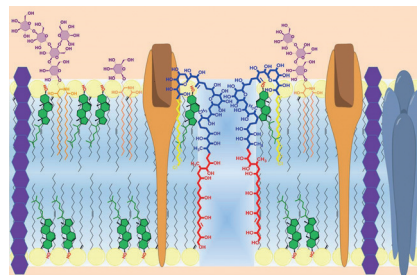


Polyketide

A. L. Waters, J. Oh, A. R. Place, M. T. Hamann* — 15931 – 15936



Stereochemical Studies of the Karlotoxin Class Using NMR Spectroscopy and DP4 Chemical-Shift Analysis: Insights into their Mechanism of Action



In voller Blüte: Toxine des Dinoflagellaten *Karlodinium* sp. aus schädlichen Algenblüten bilden eine interessante Reihe komplexer Polyketide mit Hämolyseaktivität, Zyto- und Ichthyotoxizität. Die Aufklärung des Wirkmechanismus dieser Verbindungsklasse könnte den Weg zu neuen Agentien gegen Krebszellmembranen weisen.



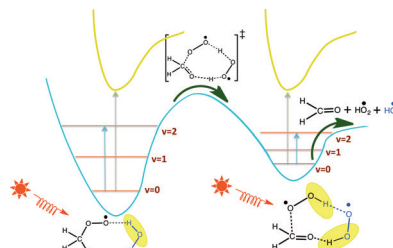
Atmosphärenchemie

M. Kumar, J. S. Francisco* — 15937 – 15940



Red-Light-Induced Decomposition of an Organic Peroxy Radical: A New Source of the HO₂ Radical

Der Abbau des α -Hydroxymethylperoxyradikals in der Gasphase wurde in Gegenwart von Wasser, einem Wasserdimeren, dem Hydroperoxyradikal und einem Komplex aus Wasser und dem Hydroperoxyradikal untersucht. Die durch Rotlicht induzierte Photodissoziation der Komplexe vor und nach der Reaktion legt einen neuen Mechanismus für die Freisetzung des HO₂-Radikals in der Atmosphäre nahe.



Innen-Rücktitelbild



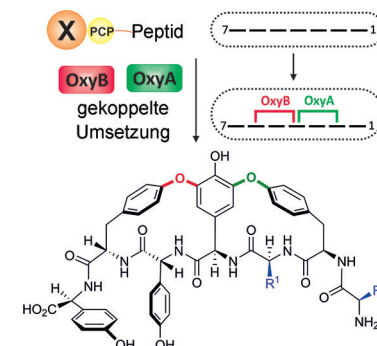
Biosynthese

C. Brieke, M. Peschke, K. Haslinger, M. J. Cryle* — 15941 – 15945

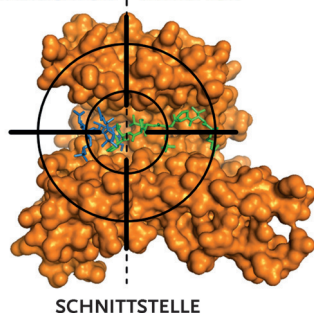


Sequential In Vitro Cyclization by Cytochrome P450 Enzymes of Glycopeptide Antibiotic Precursors Bearing the X-Domain from Nonribosomal Peptide Biosynthesis

Interne Vernetzung: Der zweifache Ringchluss von Vorläuferpeptiden für Glykopeptid-Antibiotika konjugiert an Proteine, die sich von nichtribosomalen Peptidsynthetasen (NRPS) ableiten und die X-Domäne enthalten, wird durch die beiden Cytochrom-P450-Enzyme OxyB und OxyA katalysiert. Die P450-Enzyme erweisen sich dabei als bemerkenswert tolerant bezüglich alternativer Substratstrukturen.



STABILISATOR INHIBITOR



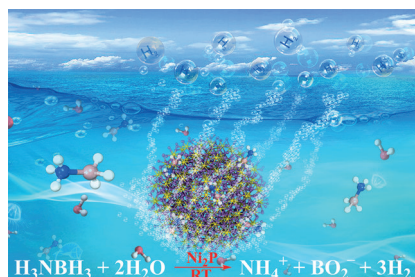
Die Entwicklung eines Inhibitors von Protein-Protein-Wechselwirkungen wurde von der Kokristallstruktur eines Protein-Stabilisator-Komplexes geleitet. Der wirksamste Inhibitor der Bindung von 14-3-3 an das phosphorylierte Volllängen-Tau-Protein wurde biochemisch und biophysikalisch analysiert. Er hat eine neuartige molekulare Struktur, die spezifisch in die Inhibitor-Stabilisator-Schnittstelle von 14-3-3 bindet.

Protein-Protein-Wechselwirkungen

L.-G. Milroy,* M. Bartel, M. A. Henen, S. Leysen, J. M. C. Adriaans, L. Brunsvel, I. Landrieu,*
C. Ottmann* _____ 15946 – 15950

Stabilizer-Guided Inhibition of Protein-Protein Interactions

Ein preiswertes Katalysatorsystem, bei dem nanostrukturiertes Ni_2P als Katalysator eingesetzt wird, ist für die Hydrolyse von Amminboran geeignet. Das System ist durch eine ausgezeichnete katalytische Aktivität und hohe Nachhaltigkeit an Luft und bei Umgebungstemperatur gekennzeichnet.

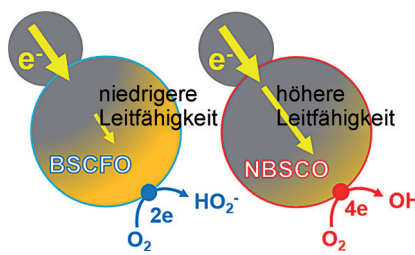


Heterogene Katalyse

C.-Y. Peng, L. Kang, S. Cao, Y. Chen, Z.-S. Lin, W.-F. Fu* _____ 15951 – 15955

Nanostructured Ni_2P as a Robust Catalyst for the Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia-Borane

Eine leitfähige Umgebung für aktive Zentren, wie sie Perowskit-Katalysatoren mit verbesserter Leitfähigkeit (BSCFO, NBSCO) oder ein höherer Kohlenstoffgehalt bieten, führt dazu, dass bei der vollständigen Vier-Elektronen-Reduktion von Sauerstoff anstelle eines zweistufigen Zwei-Elektronen-Prozesses ein einstufiger Ein-Elektron-Prozess geschwindigkeitsbestimmend wird.

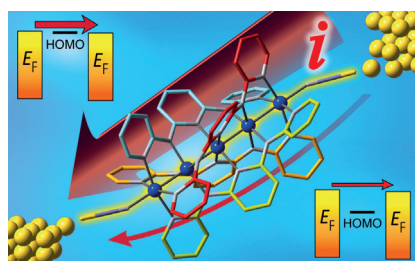


Sauerstoffreduktion

D.-G. Lee, O. Gwon, H.-S. Park, S. H. Kim, J. Yang, S. K. Kwak, G. Kim,*
H.-K. Song* _____ 15956 – 15959

Conductivity-Dependent Completion of Oxygen Reduction on Oxide Catalysts

Die Transmissionsausbeute des Elektronentransports durch molekulare Übergänge kann durch potentiostatischen Abgleich der Fermi-Energie (E_F) der Elektrode mit den Grenzorbitale (E_{FMO}) des verbrückenden Moleküls elektrochemisch gesteuert werden. Übergangsspannungsspektroskopie wurde genutzt, um quantitative Informationen über die Barrierenhöhe zwischen E_F und E_{FMO} zu erhalten.



Elektrochemie

T.-C. Ting, L.-Y. Hsu, M.-J. Huang, E.-C. Horng, H.-C. Lu, C.-H. Hsu, C.-H. Jiang, B.-Y. Jin,* S.-M. Peng,*
C.-h. Chen* _____ 15960 – 15964

Energy-Level Alignment for Single-Molecule Conductance of Extended Metal-Atom Chains

Selbstorganisation

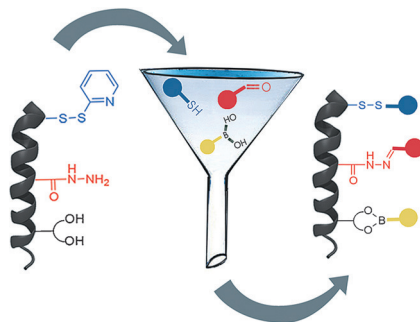
L. Rocard, A. Berezin, F. De Leo,
D. Bonifazi* 15965 – 15969



Templated Chromophore Assembly by
Dynamic Covalent Bonds



Innentitelbild



Feste Sitzordnung: Maßgeschneiderte Chromophore mit Absorption im blauen, roten und gelben Bereich lassen sich über drei orthogonale Reaktionen im gewünschten Verhältnis räumlich organisiert auf einem vorprogrammierten α -Helix-Peptid anordnen (siehe Bild). Es kommt zu Energietransfers von den gelb und rot absorbierenden auf den blau absorbierenden Chromophor, und die Helixstruktur des Peptids bleibt bei dem Selbstorganisationsprozess erhalten.



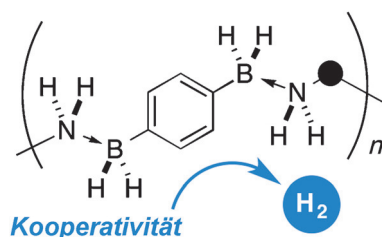
Polymere

A. Ledoux, P. Larini, C. Boisson,
V. Monteil, J. Raynaud,*
E. Lacôte* 15970 – 15975



Polyboramines for Hydrogen Release:
Polymers Containing Lewis Pairs in their
Backbone

Polymerer H_2 -Spender: Die einstufige Polykondensation von Diamin- und Diboran-Vorstufen führt zu Polymerketten mit Lewis-Paaren als Verbindungsstücken (siehe Schema). Diese neuartigen Polyboramine wirken als Diwasserstoff-Reservoir, die Imine, Aldehyde und Ketone hydrieren können. Die thermische H_2 -Freisetzung verläuft nach einem einzigartigen Profil, was eine direkte Folge der polymeren Natur des Materials ist.



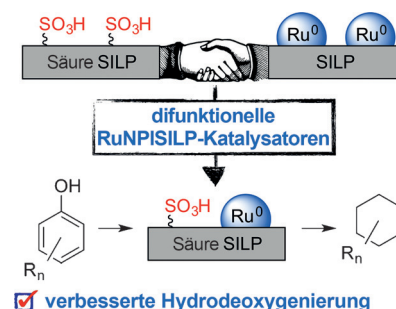
Difunktionelle Katalysatoren

K. L. Luska, P. Migowski, S. El Sayed,
W. Leitner* 15976 – 15981



Synergistic Interaction within Bifunctional
Ruthenium Nanoparticle/SILP Catalysts
for the Selective Hydrodeoxygenation of
Phenols

Hand in Hand: Ruthenium-Nanopartikel wurden auf einem Träger immobilisiert, der mit einer säurefunktionalisierten ionischen Flüssigkeit modifiziert war, und als difunktionelle Katalysatoren zur Hydrodeoxygenierung von Phenolen eingesetzt. Die erhöhten Aktivitäten dieser Ru NPs@SILP-Katalysatoren werden mit einer Kooperativität zwischen der Metall- und der Säurekomponente erklärt.



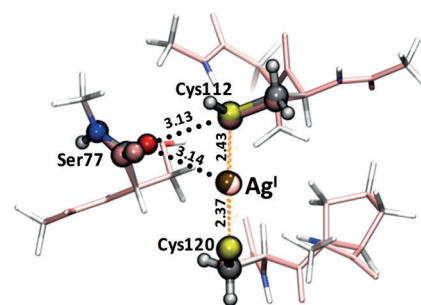
Metalloregulatorische Proteine

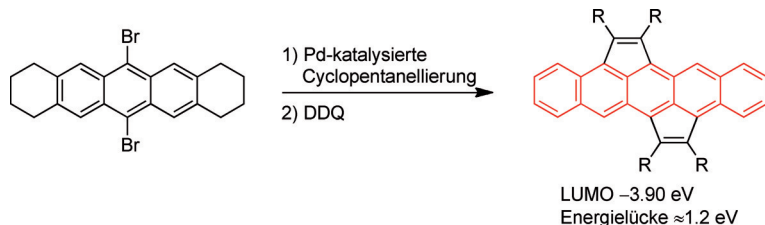
D. Szunyogh, H. Szokolai,
P. W. Thulstrup, F. H. Larsen, B. Gyurcsik,
N. J. Christensen, M. Stachura,
L. Hemmingsen,*
A. Jancsó* 15982 – 15987



Specificity of the Metalloregulator CueR
for Monovalent Metal Ions: Possible
Functional Role of a Coordinated Thiol?

Was ein H so ausmacht: Untersuchungen der Ag^+ , Zn^{II} - und Hg^{II} -Bindung an Modellsysteme ergeben, dass die Selektivität von CueR-Proteinen für monovalente Metallionen und ihre allosterischen Mechanismen durch die Protonierung eines koordinierenden Cysteins gesteuert werden können. Quantenchemisch optimierte Strukturen des CueR-Metallzentrums mit protoniertem Cys 112 zeigen, dass das Carbonyl-Sauerstoffatom vom Rückgrat des Ser77 hin zum Metallzentrum gezogen wird (siehe Bild).





Fünferreihe: Eine palladiumkatalysierte Cyclopentanellierung mit anschließender DDQ-vermittelter Dehydrierung überführt partiell hydrierte Pentacen-

Vorstufen in stabilisierte Pentacene. Die Produkte sind hervorragende Elektronen-akzeptoren mit kleinen Energielücken.

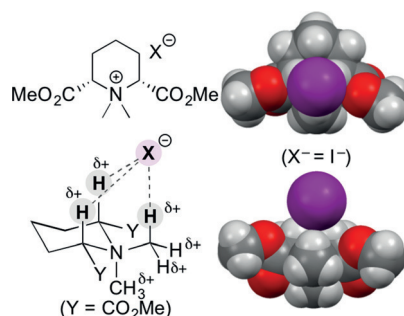
Pentacene

S. R. Bheemireddy, P. C. Ubaldo,
P. W. Rose, A. D. Finke, J. Zhuang,
L. Wang, K. N. Plunkett* - **15988 – 15992**

Stabilizing Pentacene By
Cyclopentannulation



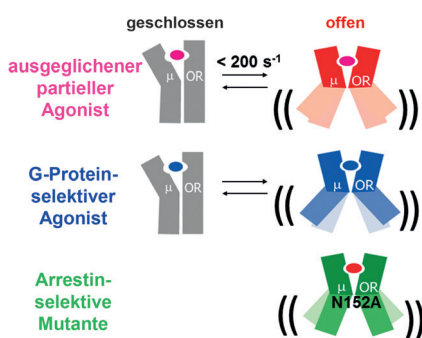
Ungeahnte Talente: Tetraalkylammoniumsalze werden verbreitet als Phasentransferkatalysatoren eingesetzt – nun wird demonstriert, dass sie auch als Wasserstoffbrückenkatalysatoren agieren können. Die Fähigkeit verschiedener Ammoniumsalz-Katalysatoren zur Bildung von H-Brücken wurde in Mannich-Reaktionen von *N*-Acylisochinolininen sowie durch NMR-Titrationsen evaluiert.



Organokatalyse

S. Shirakawa,* S. Liu, S. Kaneko,
Y. Kumatabara, A. Fukuda, Y. Omagari,
K. Maruoka* - **15993 – 15996**

Tetraalkylammonium Salts as Hydrogen-
Bonding Catalysts

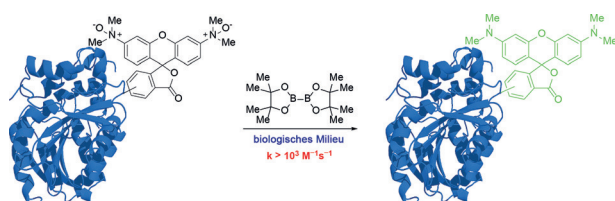


Ein offener und geschlossener Fall: Die NMR-Analyse ligandgebundener Zustände des μ -Opioid-Rezeptors ergab, dass die intrazelluläre Kavität des Rezeptors im Gleichgewicht zwischen geschlossenen und mehreren offenen Konformationen vorliegt und die Populations jeder offenen Konformation die vom G-Protein und vom β -Arrestin vermittelten Signaltransduktionsniveaus bestimmt. Die Befunde geben Einblick in die Signaltransduktion der G-Protein-gekoppelten Rezeptoren.

Rezeptorsignalgebung

J. Okude, T. Ueda, Y. Kofuku, M. Sato,
N. Nobuyama, K. Kondo, Y. Shiraishi,
T. Mizumura, K. Onishi, M. Natsume,
M. Maeda, H. Tsujishita, T. Kuranaga,
M. Inoue, I. Shimada* - **15997 – 16002**

Identification of a Conformational
Equilibrium That Determines the Efficacy
and Functional Selectivity of the μ -Opioid
Receptor



Die bindungsspaltende Reaktion zwischen *N*-Oxid- und Dibor-Reagentien verläuft mit Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung bis zu $2.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dibor-Reagentien sind bei millimolaren Konzentrationen kaum zytotoxisch,

durchdringen Zellmembranen, und reduzieren *N*-Oxide in Säugetierzellen. Diese neue bioorthogonale Reaktion ist daher für die chemische Aktivierung von Molekülen in Zellen gut geeignet.

Bioorthogonale Chemie

J. Kim, C. R. Bertozzi* - **16003 – 16007**

A Bioorthogonal Reaction of *N*-Oxide and
Boron Reagents



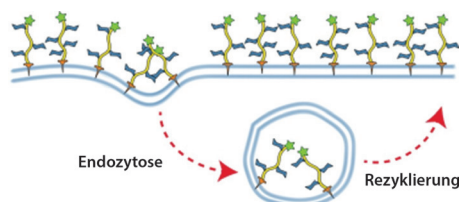


Glykokonjugate

E. C. Woods, N. A. Yee, J. Shen,
C. R. Bertozzi* — 16008 – 16014



Glycocalyx Engineering with a Recycling
Glycopolymer that Increases Cell Survival
In Vivo



Glykopolymere mit unterschiedlichen Lipid-Substituenten wurden zur Identifizierung von Derivaten mit hoher Persistenz auf Zellmembranen verwendet. Cholesterylamin-verankerte Glykopolymere werden internalisiert, aber auch rezykliert

und ermöglichen so den kontinuierlichen Display von Zelloberflächen-Glykopolymeren für zehn Tage. Zudem verbessern diese Mimetika das Überleben nicht maligner Zellen in einem Zebrafisch-Metastasenmodell.

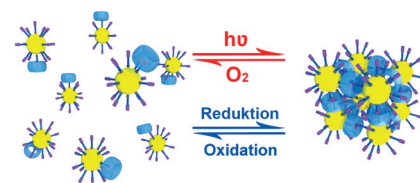
Steuerbare Selbstorganisation

Q. Zhang, D.-H. Qu,* Q.-C. Wang,
H. Tian* — 16015 – 16019



Dual-Mode Controlled Self-Assembly of
TiO₂ Nanoparticles Through
a Cucurbit[8]uril-Enhanced Radical Cation
Dimerization Interaction

Auf die eine oder andere Weise: Die Selbstorganisation von TiO₂-Nanopartikeln (NPs), die mit Methylviologen (MV²⁺) funktionalisiert wurden, kann über eine Cucurbit[8]uril-vermittelte radikal-kationische Dimerisierung sowohl durch Bestrahlung mit Licht als auch durch chemische Reduktion gesteuert werden. Dieser stimuli-responsive Selbstorganisationsprozess kann die photokatalytische Aktivität der MV²⁺-TiO₂-NPs an- und ausschalten.



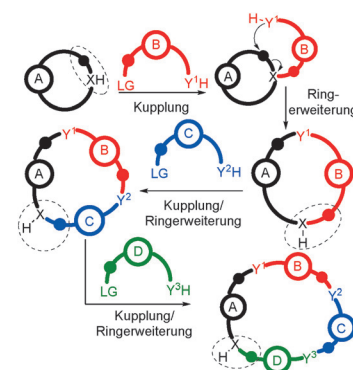
Makrocyclen

C. Kitsiou, J. J. Hindes, P. l'Anson,
P. Jackson, T. C. Wilson, E. K. Daly,
H. R. Felstead, P. Hearnshaw,
W. P. Unsworth* — 16020 – 16024



The Synthesis of Structurally Diverse
Macrocycles By Successive Ring
Expansion

Eine Nummer größer: Makrocyclen werden durch eine Sequenz aus Acylierung und Ringerweiterung erhalten, die auf dem wiederholten Einschub linearer Fragmente in cyclische β -Ketoester beruht und dadurch einen eigentlichen Makrocyclisierungsschritt umgeht. Das β -Ketoester-Motiv wird im Ringerweiterungsprodukt wiederhergestellt, sodass Makrocyclen mit genau bestimmtem Substitutionsmuster ausgehend von kleineren Ringen zugänglich sind.



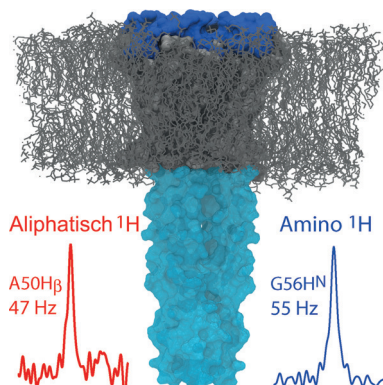
Festkörper-NMR-Spektroskopie



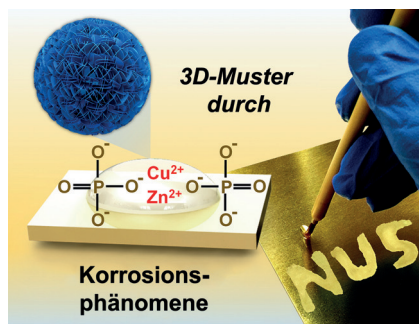
D. Mance, T. Sinnige, M. Kaplan,
S. Narasimhan, M. Daniëls, K. Houben,
M. Baldus,*
M. Weingarth* — 16025 – 16029



An Efficient Labelling Approach to
Harness Backbone and Side-Chain
Protons in ¹H-Detected Solid-State NMR
Spectroscopy



Handfester Vorteil: Fraktionelle Deuterierung bei Festkörper-NMR-Spektroskopie mit ¹H-Detektion liefert wichtige Informationen über austauschbare und nicht-austauschbare Protonen ohne Einbuße an spektraler Auflösung gegenüber Proteinen ohne nichtaustauschbare Protonen. Die Methode war erfolgreich für die Untersuchung von Membrantopologie und supramolekularen Wechselwirkungen eines Ionenkanals.

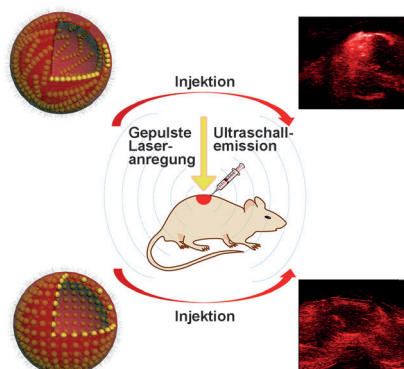


Chemische Gravur: Mithilfe eines Korrosionsprozesses wurden auf Messing direkt dreidimensionale Nanokomposite eingeschrieben, die als Photokatalysator für die Wasserstoffherzeugung und die Zersetzung organischer Farbstoffe wirken.

Oberflächenmuster

J. Wang, G. W. Ho* — 16030 – 16034

Corrosion-Mediated Self-Assembly (CMSA): Direct Writing Towards Sculpturing of 3D Tunable Functional Nanostructures



Kettenvesikel: Hohle plasmonische Vesikel wurde durch das Auffalten von Gold-Nanopartikelketten erhalten. Die starke Absorption der Kettenvesikel im Nahinfrarot (NIR) ermöglicht ihre Anwendung als Kontrastmittel in der photoakustischen Bildgebung und als Wirkstofftransportsysteme mit Wirkstofffreisetzung durch NIR-Bestrahlung.

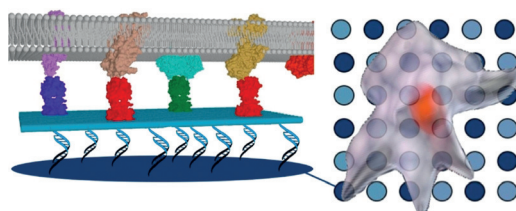
Photoakustische Bildgebung

Y. J. Liu, J. He, K. K. Yang, C. L. Yi, Y. Liu, L. M. Nie, N. M. Khashab, X. Y. Chen,* Z. H. Nie* — 16035 – 16038

Folding Up of Gold Nanoparticle Strings into Plasmonic Vesicles for Enhanced Photoacoustic Imaging



Rücktitelbild



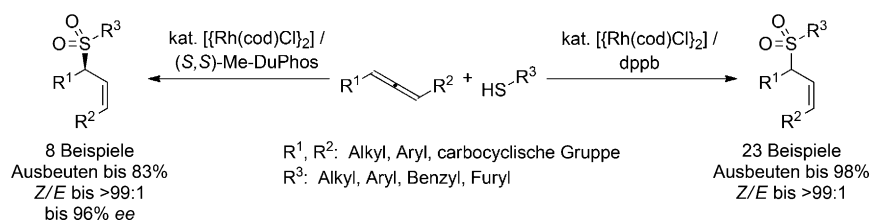
MOSAIC verbindet DNA-Mikro- und Nanostrukturen, die lebenden Zellen (siehe Bild) auf ihren Oberflächen Liganden anbieten können, deren Stöchiometrie und nanoskalige Orientierung vollständig kontrolliert sind. Diese Technologie ermöglicht die Bearbeitung von Grundsatzfragen der Zellkommunikation.

trie und nanoskalige Orientierung vollständig kontrolliert sind. Diese Technologie ermöglicht die Bearbeitung von Grundsatzfragen der Zellkommunikation.

DNA-Nanostrukturen

A. Angelin, S. Weigel, R. Garrecht, R. Meyer, J. Bauer, R. K. Kumar, M. Hirtz, C. M. Niemeyer* — 16039 – 16043

Multiscale Origami Structures as Interface for Cells



Allylthioether und -sulfone werden durch die Titelreaktion mit hervorragender Z-Selektivität erhalten. Unsymmetrische 1,3-disubstituierte Allene ergeben gute Regioselektivitäten. Die asymmetrische

Hydrothiolierung racemischer Allene mit (S,S)-Me-DuPhos erfüllt die Kriterien einer dynamisch-kinetischen Racematspaltung. Me-DuPhos = 2',5',2'',5''-Tetramethyl-1,2-bis(phospholanyl)benzol.

Asymmetrische Katalyse

A. B. Pritzius, B. Breit* — 16044 – 16048

Z-Selective Hydrothiolation of Racemic 1,3-Disubstituted Allenes: An Atom-Economic Rhodium-Catalyzed Dynamic Kinetic Resolution



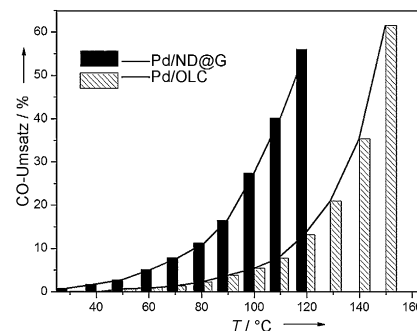
Metall-Träger-Wechselwirkungen

L. Zhang, H. Liu, X. Huang, X. Sun,
Z. Jiang, R. Schlögl,
D. S. Su* 16049 – 16052



Stabilization of Palladium Nanoparticles on Nanodiamond–Graphene Core–Shell Supports for CO Oxidation

Kern-Schale-Materialien mit einem Nanodiamant-Kern und einer Schale aus fehlerbehaftetem Graphen (ND@G) wurden hergestellt und als Träger für Palladium-Nanopartikel verwendet (Pd/ND@G). Durch die starken Metall-Träger-Wechselwirkungen ist Pd/ND@G ein effizienterer Katalysator der CO-Oxidation als Palladium-Nanopartikel auf zwiebelförmigem Kohlenstoff (OLC).

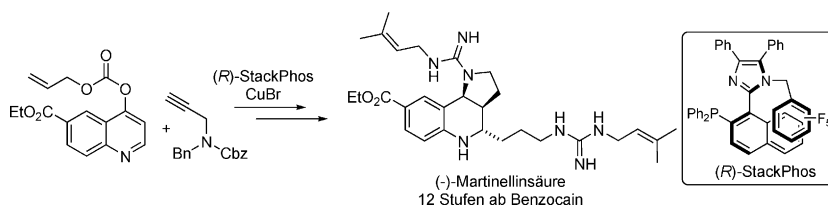


Naturstoffsynthese

M. Pappoppula,
A. Aponick* 16053 – 16056



Enantioselective Total Synthesis of (–)-Martinellin Acid



Kurz gefasst: Eine enantioselective Synthese von Martinellinsäure setzt auf die kupferkatalysierte Alkinaddition an ein substituiertes Chinolin in Gegenwart des axial-chiralen imidazolbasierten Biaryl-

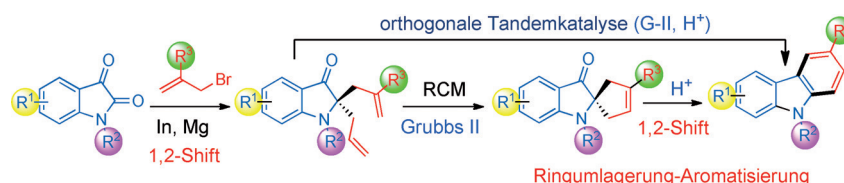
liganden StackPhos. Mit dieser Strategie gelang die bislang kürzeste enantioselective Totalsynthese dieses Naturstoffs. Cbz = Benzyloxycarbonyl.

Heterocyclensynthese

K. Dhara, T. Mandal, J. Das,
J. Dash* 16057 – 16061



Synthesis of Carbazole Alkaloids by Ring-Closing Metathesis and Ring Rearrangement–Aromatization



Die Addition von Allyl-Grignard/Indium-Reagentien an Isatine, Ringschluss-metathese (RCM) und Ringumlagerung-Aromatisierung (RRA) ergibt Carbazol-derivate in hohen Gesamtausbeuten (siehe Schema). Der RCM-Schritt liefert

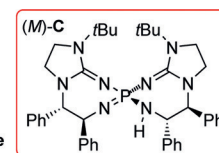
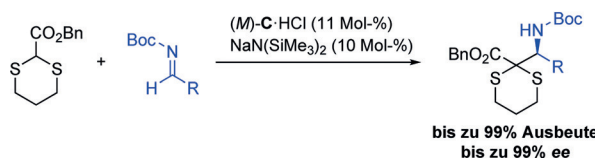
spirocyclische 3-Oxindole, die durch säurekatalysierte RRA zu den Carbazolen reagieren. Ein stufenökonomischer RCM/RRA-Tandemprozess wurde ebenfalls entwickelt und zur Synthese von Carbazol-Alkaloiden verwendet.

Organokatalyse

A. Kondoh, M. Oishi, T. Takeda,
M. Terada* 16062 – 16065



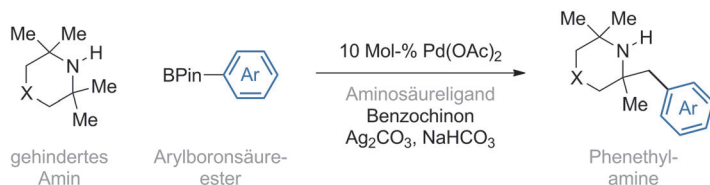
Enantioselective Addition of a 2-Alkoxy-carbonyl-1,3-dithiane to Imines Catalyzed by a Bis(guanidino)imino-phosphorane Organosuperbase



Eine chirale Organosuperbase katalysiert enantioselective Additionen von 2-Alkoxy-carbonyl-1,3-dithian: Der chirale, neutrale Bis(guanidino)iminophosphoran-Katalysator ermöglicht die Reaktion mit aroma-

tischen, N-Boc-geschützten Iminen, wodurch optisch aktive α -Amino-1,3-dithiane erhalten werden, die wertvolle und vielfältige Intermediate in der organischen Synthese darstellen.

Titelbild



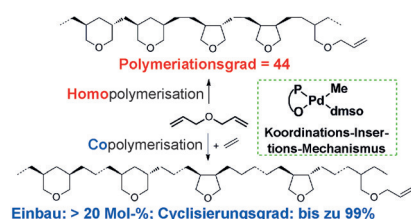
Auf den Liganden kommt es an: Eine Palladium-katalysierte C-H-Arylierung von aliphatischen Aminen mit Arylboronsäureestern verläuft über einen viergliedrigen Palladacyclus. Die Verwendung eines Aminosäureliganden erweist sich als ent-

scheidend für die Reaktion. Verschiedene gehinderte sekundäre Amine und Arylboronsäureester können eingesetzt werden, und die Arylierungsprodukte lassen sich zu komplexen polycyclischen Molekülen weiter umsetzen.

Homogene Katalyse

C. He, M. J. Gaunt* — 16066 – 16070

Ligand-Enabled Catalytic C–H Arylation of Aliphatic Amines by a Four-Membered-Ring Cyclopalladation Pathway

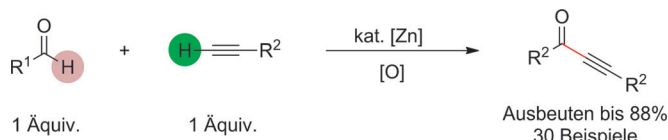


Diallyl- versus Monoallylmonomer: Diallylether als Monomer ermöglicht die beispiellose Einbindung (20 Mol-%) eines Allylmonomers in Insertionscopolymerisationen. Sogar die Homopolymerisation von Diallylether ist möglich und ergibt Poly(diallylether) mit Polymerisationsgraden von $DP_n \approx 44$, was für Allylmonomere mit jeder anderen Polymerisationsmethode bislang schwierig war.

Homogene Katalyse

Z. Jian, S. Mecking* — 16071 – 16075

Insertion Homo- and Copolymerization of Diallyl Ether



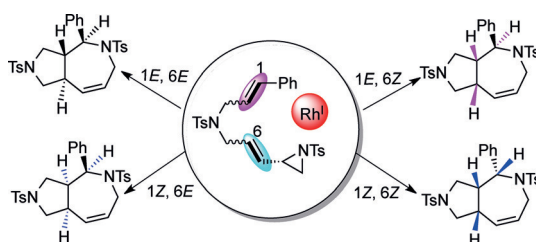
Vorfahrt für die nächste Kreuzung: Die Titelreaktion bietet eine einfache Möglichkeit der C(sp²)-H-/C(sp)¹-H-Kreuzkupplung zwischen leicht zugänglichen endständigen Alkinen und Aldehyden zu

Inonen unter milden Bedingungen. Auch bei einem 1:1-Verhältnis der beiden Substrate verliefen die Reaktionen effizient und selektiv.

Homogene Katalyse

S. Tang, L. Zeng, Y. Liu, A. Lei* — 16076 – 16079

Zinc-Catalyzed Dehydrogenative Cross-Coupling of Terminal Alkynes with Aldehydes: Access to Ynones



E/Z sorgt für Vielfalt: Die Titelreaktion bietet stereoselektiven Zugang zu einer Bandbreite von chiralen kondensierten bicyclischen Azepinen mit mehreren aufeinanderfolgenden stereogenen Zentren

in hohen Ausbeuten. Die E/Z-Geometrien der C=C-Bindungen in den Substraten bestimmen die Stereochemie der Cycloaddukte, und bis zu sechs Stereoisomere können erhalten werden.

Heterocyclen

J.-J. Feng, T.-Y. Lin, H.-H. Wu, J. Zhang* — 16080 – 16084

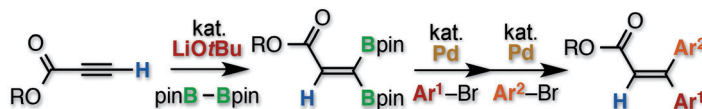
Modular Access to the Stereoisomers of Fused Bicyclic Azepines: Rhodium-Catalyzed Intramolecular Stereospecific Hetero-[5+2] Cycloaddition of Vinyl Aziridines and Alkenes

Borierungen

A. Morinaga, K. Nagao, H. Ohmiya,*
M. Sawamura* 16085 – 16088



Synthesis of 1,1-Diborylalkenes through a Brønsted Base Catalyzed Reaction between Terminal Alkynes and Bis(pinacolato)diboron



Alkinfunktionalisierung: Eine Brønsted-Base-katalysierte Reaktion zwischen Bis(pinakolato)dibor und verschiedenen terminalen Alkinen, einschließlich Pro-

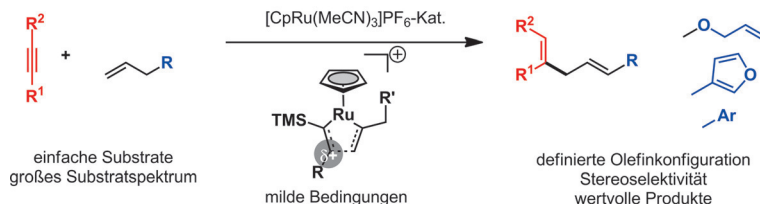
piolaten, Propiolamiden und 2-Ethynylazolen, ermöglicht die direkte Synthese von funktionalisierten 1,1-Diborylalkenen.

Alkin-Kreuzkupplung

B. M. Trost,* D. C. Koester,
A. N. Herron 16089 – 16092



Stereocontrolled Synthesis of Vinyl Boronates and Vinyl Silanes via Atom-Economical Ruthenium-Catalyzed Alkene-Alkyne Coupling



Nach Belieben selektiv: Eine ruthenium-katalysierte Alken-Alkin-Kupplung von Allylboronaten mit verschiedenen Alkinen liefert Vinylborane, deren Doppelbin-

dungskonfiguration durch Bor- und Sili-ciumgruppen am Alkinsubstrat bestimmt wird. Die Kupplungsprodukte eignen sich für zahlreiche Folgereaktionen.

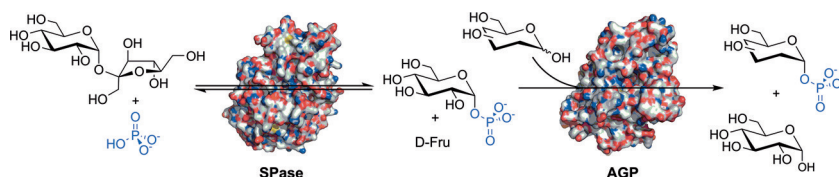
Zuckerphosphorylierung



P. Wildberger, M. Pfeiffer, L. Brecker,
B. Nidetzky* 16093 – 16097



Diastereoselektive Synthese von Glykosylphosphaten mit einem Phosphorylase-Phosphatase-Kombikatalysator



Geschickt kombiniert: Die Phosphatase-katalysierte Synthese von Glykosylphosphaten gelang ausgehend von ungeschützten Aldosen als Akzeptoren und α -D-Glukose-1-phosphat als Phosphat-donor, der über eine Phosphorylase-katalysierte Reaktion aus Saccharose und

freiem Phosphat hergestellt wurde. Simultane und sequenzielle Transformationen mit dem Phosphorylase-Phosphatase-Kombikatalysator ermöglichten die Herstellung von α -D-/ β -L-Glykosylphosphaten in Ausbeuten bis zu 70%.

Phosphorheterozyklen

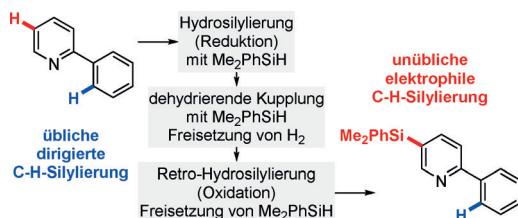
C. Romero-Nieto,* A. López-Andarias,
C. Egler-Lucas, F. Gebert, J.-P. Neus,
O. Pilgram 16098 – 16102



Auf dem Weg zu neuartigen phosphor-basierten Architekturen: eine nicht-katalysierte Methode zur Gewinnung von sechsgliedrigen Heterozyklen



Ringe schmieden: Ein neuer Syntheseweg zur Herstellung kondensierter Heterozyklen wurde entwickelt. Die Methode ist kompatibel mit sowohl fünf- und sechsgliedrigen Heterozyklen als auch aromatischen Kohlenwasserstoffen. Als Ergebnis wird eine Serie neuartiger Phosphaphenalenderivate beschrieben.



Gegen das Gesetz: Eine umkehrbare 1,4-Hydrosilylierung von substituierten Pyridinen wird zur Aufhebung und Wiederherstellung ihrer Aromatizität genutzt. Das intermediär gebildete 1,4-Dihydropyridin reagiert als Enamin mit einem katalytisch erzeugten Siliciumelektrophil gefolgt von einer Deprotonierung. Diese Herangehensweise setzt an der C-H-Bindung an C-5 des Aromaten und eben nicht an der C-H-Bindung in der Nähe des Stickstoffdonors an (siehe Schema).

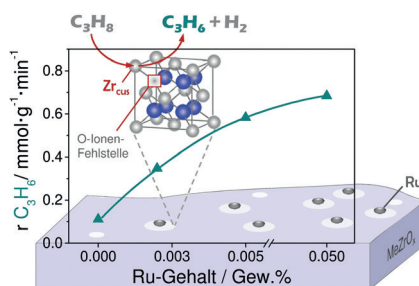
lytisch erzeugten Siliciumelektrophil gefolgt von einer Deprotonierung. Diese Herangehensweise setzt an der C-H-Bindung an C-5 des Aromaten und eben nicht an der C-H-Bindung in der Nähe des Stickstoffdonors an (siehe Schema).

C-H-Aktivierung

S. Wübbolt,
M. Oestreich* 16103 – 16106

Katalytische elektrophile C-H-Silylierung von Pyridinen ermöglicht durch vorübergehende Aufhebung der Aromatizität

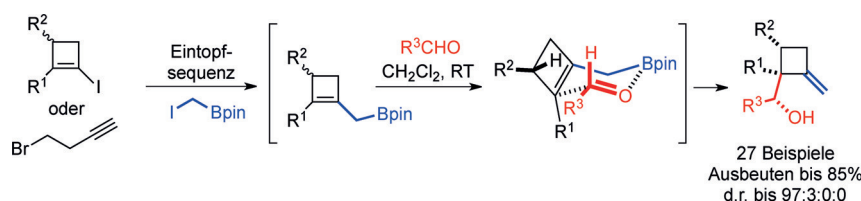
Vom Träger zum Katalysator: In einem konzeptionell neuartigen Propandehydrierkatalysator wirken koordinativ ungesättigte Oberflächen-Zr-Kationen als aktive Zentren. Ihre Konzentration kann durch Dotierung des ZrO_2 mit Metalloxiden, die solche Zentren erzeugen, oder durch Abscheidung von geringen Mengen hydrieraktiver Metalle, die die Reduktion des ZrO_2 erleichtern, gesteuert werden.



Heterogene Katalyse

T. Otroshchenko, S. Sokolov,
M. Stoyanova, V. A. Kondratenko,
U. Rodemerck, D. Linke,
E. V. Kondratenko* 16107 – 16111

Ein unkonventionelles Katalysatorsystem auf der Basis von ZrO_2 für die Propandehydrierung: Konzept, Synthese und aktive Zentren



Vorübergehende Borylierung: Schwer zugängliche substituierte Methylcyclobutane können einfach und diastereoselektiv in einer Eintopfreaktion durch Kombination von Bor-Homologisierung und Bor-Allylierung eines in situ erzeugten Cyclobutenylmetall-Intermediats synthetisiert werden.

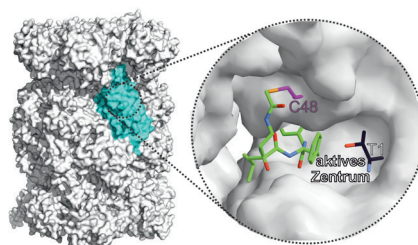
tion von Bor-Homologisierung und Bor-Allylierung eines in situ erzeugten Cyclobutenylmetall-Intermediats synthetisiert werden.

Synthesemethoden

M. Eisold, D. Didier* 16112 – 16115

Diastereoselektive Synthese von Methylcyclobutanen durch Vereinigung von Bor-Homologisierungs- und -Allylierungsstrategie

Verstopfter Kanal. Immunproteasominhibitoren, die ein Isoform-spezifisches Cystein abseits des aktiven Zentrums angreifen, haben einen im Vergleich zu bekannten Proteasominhibitoren einzigartigen Wirkmechanismus. Sie sind hoch spezifisch für diesen Proteasomtyp und unterdrücken die Produktion von inflammatorischen Zytokinen. Diese neue Klasse von Inhibitoren bietet einen vielversprechenden Ansatz für die Entwicklung von antiinflammatorischen Medikamenten.



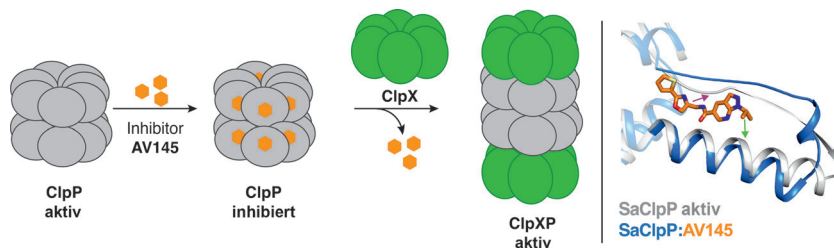
Immunproteasom-Inhibition

C. Dubiella,* R. Baur, H. Cui, E. M. Huber,
M. Groll* 16116 – 16120

Selektive Hemmung des Immunproteasoms durch strukturbasierte Wahl eines nichtkatalytischen Cysteins als Angriffspunkt

Wirkstoffentwicklung

A. Pahl, M. Lakemeyer, M.-T. Vielberg,
M. W. Hackl, J. Vomacka, V. S. Korotkov,
M. L. Stein, C. Fetzer, K. Lorenz-Baath,
K. Richter, H. Waldmann, M. Groll,*
S. A. Sieber* 16121–16126



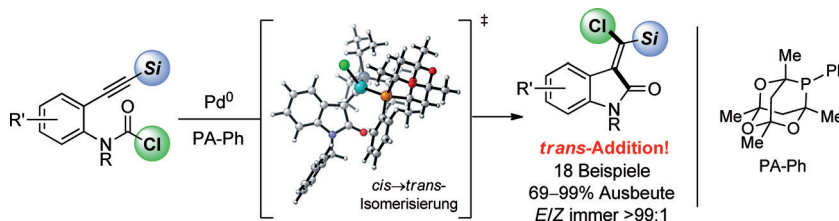
Reversible Inhibitoren arretieren ClpP in einer definierten Konformation, die durch Bindung von ClpX aufgehoben wird

ClpX gibt den Ton an: Der erste reversible Inhibitor von *Staphylococcus-aureus*-ClpP wurde gefunden und sein Wirkmechanismus auf molekularer Ebene beleuchtet. Studien zur Struktur-Aktivitäts-Beziehung führten zu optimierten Verbindungen, die

die Protease im nanomolaren Bereich hemmen. Durch die Bindung von ClpX wird die durch den Inhibitor induzierte Konformation überschrieben, und der aktive proteolytische Komplex bildet sich.

Synthesemethoden

C. M. Le, X. Hou, T. Sperger,
F. Schoenebeck,*
M. Lautens* 16127–16131



Palladium/Phosphaadamantan-Katalysator ermöglicht die *trans*-selektive Chlorcarbamylierung von Alkinen

Eine neue *trans*-Formation: Die Kombination von sperrigen elektronenarmen Phosphaadamantanliganden und sterisch gehinderten Alkinen ermöglicht eine Pal-

ladium(0)-katalysierte Alkinchlorcarbamylierung mit hoher Reaktivität und ausschließlicher *trans*-Selektivität.

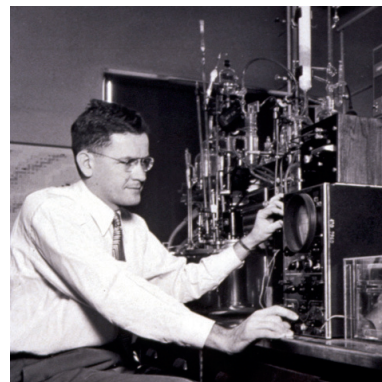
Letzten Endes

John D. Roberts

J. I. Seeman* 16132–16144

John D. Roberts: In His Own Words and Those of His Friends

Ein Pionier der physikalischen organischen Chemie, John D. Roberts, beging 2015 seinen 97. Geburtstag. Aus diesem Anlass wurde eine Sammlung von Zitaten und Anekdoten zusammengetragen, die sein Weltbild und seine Interessen zum Ausdruck bringen. Eine kurze Zusammenfassung seiner wichtigsten wissenschaftlichen Errungenschaften wird ebenfalls gegeben. Foto: John D. Roberts.



Hintergrundinformationen sind unter www.angewandte.de erhältlich (siehe Beitrag).



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



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



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.