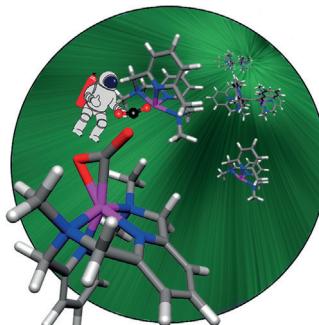


... gleicht die Kopplung der Katalysezyklen in der difunktionellen Metall-Ligand oder in der kooperativen Katalyse. In ihrer Zuschrift auf S. 1546 ff. zeigen A. Gansäuer et al., dass Amide durch amidsubstituierte Titanocen(III)-Katalysatoren oder durch kooperative Katalyse mit Titanocen und Crabtree's Katalysator für die radikalische Reduktion aktiviert werden können (Graphik: Dina Schwarz G. Henriques).

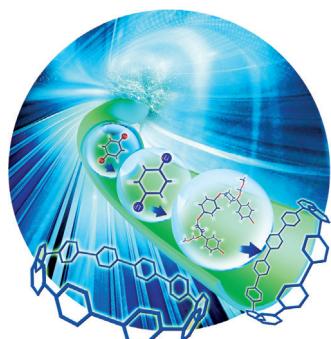
### CO<sub>2</sub>-Aktivierung

In der Zuschrift auf S. 1304 ff. beschreiben M. A. Johnson et al. die Aktivierung von CO<sub>2</sub> durch einen kationischen Nickel(I)-Einkernkomplex. Der resultierende Komplex enthält ein stark gebogenes (148°), η<sup>2</sup>-koordiniertes CO<sub>2</sub>-Molekül.



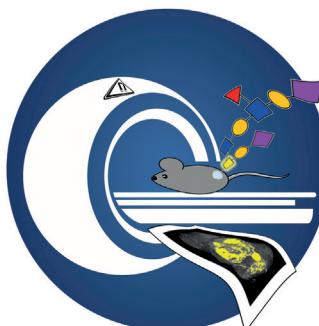
### Mikroreaktoren

In der Zuschrift auf S. 1444 ff. stellen D.-P. Kim et al. ein flussgestütztes System für die effiziente Synthese des Cycloparaphenylen(CPP)-Derivats [10]CPP unter milden Bedingungen vor.



### Magnetresonanztomographie

Die Darstellung von Zelloberflächenglykanen in lebenden Mäusen durch Magnetresonanztomographie nach metabolischer Markierung und bioorthogonal Reaktion wird von A. A. Neves et al. in der Zuschrift auf S. 1308 ff. beschrieben.



### So erreichen Sie uns:

#### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

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

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

#### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://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](mailto: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](http://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.



„... Lösungsmittel werden oft als *inerte (passive) Medien* verstanden, in denen Reaktionen ablaufen können. Eine Bottom-up-Beschreibung der Solvatation auf der Molekülebene ist nun zum Greifen nahe, mit der die Eigenschaften neuer Lösungsmittelsysteme – auch für industrielle Anwendungen – vorhersagbar werden. Lösungsmittel werden zunehmend als aktive Teilnehmer in chemischen Prozessen erkannt ...“

Lesen Sie mehr im Editorial von Martina Havenith.

## Editorial

M. Havenith-Newen\* — 1236–1237

Solvatationsforschung: ein interdisziplinärer Problemlöser

## Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der *Angewandten*

1258–1261

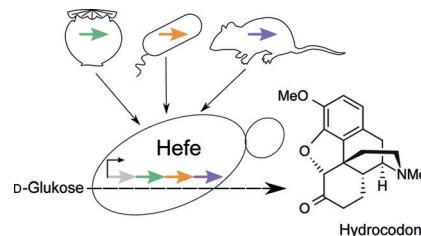


„Meine größte Motivation sind unerwartete Ergebnisse. Ich verliere mein Zeitgefühl beim Experimentieren. ...“ Dies und mehr von und über Akira Harada finden Sie auf Seite 1262.

## Autoren-Profile

Akira Harada — 1262

**Die biotechnologische Modifizierung** der Hefe *Saccharomyces cerevisiae* ermöglichte die Produktion von Opioiden aus Glukose. Diese anspruchsvolle Erweiterung des Hefemetabolismus benötigte über zehn Jahre und umfasste die konzertierte Expression von Genen aus Pflanzen, Bakterien, Ratten und der Hefe selbst. Dieser Durchbruch wurde möglich durch Anwendung von Designprinzipien der synthetischen Biologie, der Systembiologie und des Protein-Engineering.



## Highlights

### Wirkstoff-Synthese

M. Höhne, J. Kabisch\* — 1266–1268

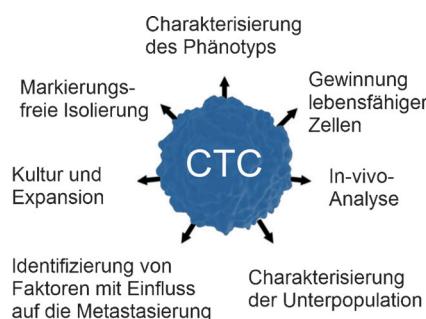
Schmerzmittel brauen: Eine Hefezellfabrik produziert Opiate aus Zucker

## Kurzaufsätze

### Tumorprofilierung

B. J. Green, T. Saberi Safaei, A. Mepham, M. Labib, R. M. Mohamadi, S. O. Kelley\* **1270 – 1284**

Profilierung zirkulierender Tumorzellen mit Apparaturen und Materialien der nächsten Generation



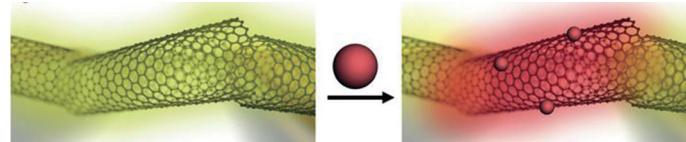
**Tödlicher Fang:** Die Erfassung zirkulierender Tumorzellen (CTCs) aus dem Blut von Krebspatienten ist eine entscheidende Voraussetzung für die nichtinvasive Tumorprofilierung. In diesem Kurzaufsatzt wird beschrieben, wie neue Apparaturen und Materialien dieses Feld weit über das Stadium des reinen Zellzählens hinweg zu einer umfassenden Charakterisierung der CTCs vorangebracht haben.

## Aufsätze

### Sensoren

J. F. Fennell, Jr., S. F. Liu, J. M. Azzarelli, J. G. Weis, S. Rochat, K. A. Mirica, J. B. Ravnsbæk, T. M. Swager\* **1286 – 1302**

Nanodrähte in Chemo- und Biosensoren: aktueller Stand und Fahrplan für die Zukunft



**Heißer Draht:** Sensoren auf Basis von chemischen Widerständen lassen sich leicht in elektronische Bauteile integrieren, und sie sind im Vergleich zu herkömmlichen Analysegeräten preisgünstig. Dieser Aufsatz zeigt die Vorteile solcher

Sensoren, bei denen ein Bindungereignis oder eine andere Aktion eines Analyten auf einem Nanodraht oder einer Nanodrahtanordnung in ein Signal umgewandelt wird.

## Zuschriften

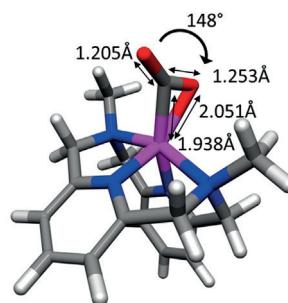
### CO<sub>2</sub>-Aktivierung

F. S. Menges, S. M. Craig, N. Tötsch, A. Bloomfield, S. Ghosh, H.-J. Krüger, M. A. Johnson\* **1304 – 1307**



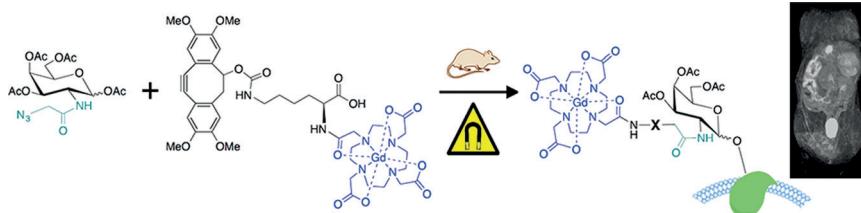
Capture of CO<sub>2</sub> by a Cationic Nickel(I) Complex in the Gas Phase and Characterization of the Bound, Activated CO<sub>2</sub> Molecule by Cryogenic Ion Vibrational Predissociation Spectroscopy

**Stark verzerrt:** Ein CO<sub>2</sub>-Molekül wird in der Gasphase von einem kationischen Nickel(I)-Einkernkomplex mit einem tetraazamacrocyclischen Liganden aktiviert. Die Charakterisierung des resultierenden Komplexes mithilfe von massenselektiver Schwingungsprädissoziationspektroskopie zeigt ein stark verzerrtes CO<sub>2</sub>-Molekül, das im  $\eta^2$ -C,O-Koordinationsmodus an das Metallzentrum bindet.



### Frontispiz





Glykane wurden in lebenden Mäusen nach metabolischer Markierung mit einem Azidozucker und Zugabe eines an ein Gadolinium-Kontrastmittel gebundenen gespannten Cyclooctins durch

Magnetresonanztomographie dargestellt. Ein deutlicher Azidozucker-abhängiger Kontrast wurde zwei Stunden nach Gabe des Kontrastmittels in verschiedenen Geweben beobachtet.

## Magnetresonanztomographie

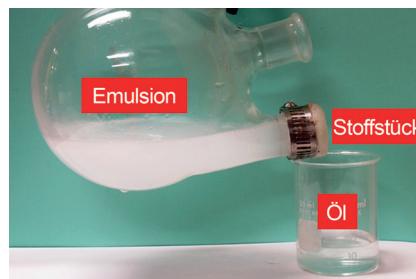
A. A. Neves,\* Y. A. Wainman, A. Wright, M. I. Kettunen, T. B. Rodrigues, S. McGuire, D.-E. Hu, F. Bulat, S. Geninatti Crich, H. Stöckmann, F. J. Leeper, K. M. Brindle — 1308–1312



Imaging Glycosylation In Vivo by Metabolic Labeling and Magnetic Resonance Imaging



## Rücktitelbild



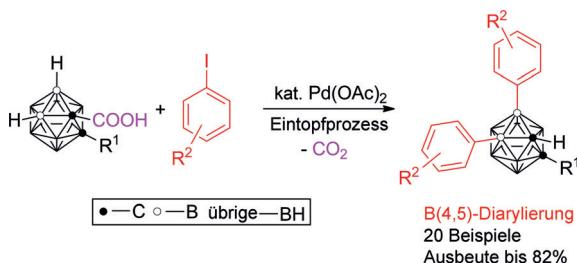
Eine superhydrophobe und eine polyaminhaltige Oberfläche ergeben den hier vorgestellten Janus-köpfigen Baumwollstoff. Wird er als Filter verwendet, bewirkt die polyaminhaltige Seite das Koaleszieren von mikrometergroßen Öltropfen. Auf diese Art gelingt eine rasche Ölabtrennung, und das abgetrennte Öl ist sehr rein: Der Hexadecangehalt von Wasser kann mit dieser Methode auf weniger als  $0.03 \pm 0.03$  Vol.-% gesenkt werden.

## Öl-Wasser-Trennung

Z. Wang, Y. Wang, G. Liu\* — 1313–1316



Rapid and Efficient Separation of Oil from Oil-in-Water Emulsions Using a Janus Cotton Fabric



## Carboran-Funktionalisierung

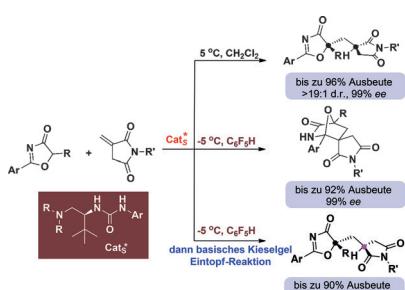
Y. Quan, Z. Xie\* — 1317–1320



Palladium-Catalyzed Regioselective Diarylation of *o*-Carboranes By Direct Cage B–H Activation

Palladiumkatalysierte Kupplungen von Arenen mit *o*-Carboranen unter direkter B–H-Aktivierung ergeben eine Reihe von B(4,5)-diarylierten *o*-Carboranen hoch regioselektiv und in hohen Ausbeuten.

Positionsselektivität und Multiplizität der doppelten Substitution werden durch eine spurlos abspaltbare dirigierende COOH-Gruppe geregelt.



**Getrennte Wege:** Die erste asymmetrische Reaktion von 5H-Oxazol-4-onen mit Itaconimiden fußt auf einem chiralen Katalysator, der aus einem tertiären Amin und Harnstoff gebildet wird. Die Substrate konnten entweder hintereinander Addition und Protonierung oder eine [4+2]-Cycloaddition mit exzellenter Enantio- und Diastereoselektivität unter kontrollierten experimentellen Bedingungen durchlaufen.

## Organokatalyse

B. Zhu, R. Lee, J. Li, X. Ye, S.-N. Hong, S. Qiu, M. L. Coote,\*  
Z. Jiang\* — 1321–1325



Chemosselective Switch in the Asymmetric Organocatalysis of 5H-Oxazol-4-ones and N-Itaconimides: Addition–Protonation or [4+2] Cycloaddition

**Mechanochemistry**

P. Dopieralski,\* J. Ribas-Arino,\*  
 P. Anjukandi, M. Krupicka,  
 D. Marx\* **1326 – 1330**



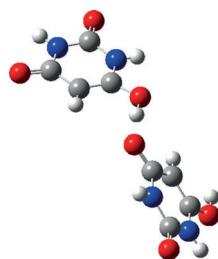
Force-Induced Reversal of  $\beta$ -Eliminations:  
 Stressed Disulfide Bonds in Alkaline  
 Solution

**Mechanischer Stress** beeinflusst den Mechanismus der Disulfid-Spaltung durch  $\beta$ -Eliminierung. Der geschwindigkeitsbestimmende erste Schritt, die Abstraktion des  $\beta$ -Protons, ist externen Kräften gegenüber unempfindlich. Kräfte

stärker als 1 nN verändern jedoch die Freie-Energie-Landschaft, wodurch die Reihenfolge der elementaren Reaktionsschritte umgekehrt und die  $\beta$ -Deprotierung ein barrierefreier Folgeprozess der C-S-Bindungsspaltung wird.

**Polymorphie**

M. G. Marshall, V. Lopez-Diaz,  
 B. S. Hudson\* **1331 – 1334**



Single-Crystal X-ray Diffraction Structure  
 of the Stable Enol Tautomer Polymorph of  
 Barbituric Acid at 224 and 95 K

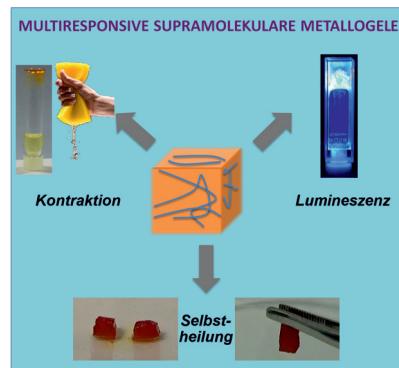
**Tautomer-Lektion:** Der Enol-Polymorph von Barbitursäure wurde kristallisiert und seine Struktur bei 95 K bestimmt (N blau, O rot, C grau, H weiß). Das Triketo-Tautomer von Barbitursäure ist in Lösung und laut Rechnungen um ca. 50 kJ mol<sup>-1</sup> stabiler als das Enol, im Festkörper ist jedoch das Enol das stabile Tautomer. Der Austausch der vier H-Atome gegen D kehrt die Reihenfolge der Stabilität der Tautomere um.

**Supramolekulare Metallogele**

E. Borré, J.-F. Stumbé,  
 S. Bellemain-Lapponnaz,\*  
 M. Mauro\* **1335 – 1339**

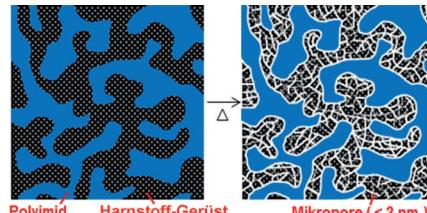
Light-Powered Self-Healable  
 Metallosupramolecular Soft Actuators

**Spot an!** Eine Reihe von Metallopolymeren mit Zn<sup>II</sup>-Terpyridin-Knoten und photoisomerisierbaren und/oder lumeneszierenden Einheiten wird vorgestellt. Die Polymere gelieren bei sehr niedrigen kritischen Konzentrationen zu multiresponsiven Organogelen, die Lumineszenz, lichtvermittelte mechanische Bewegung und eine schnelle Selbstheilung zeigen.

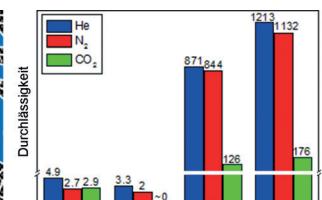
**Poröse Membranen**

E. Jeon, S.-Y. Moon, J.-S. Bae,  
 J.-W. Park\* **1340 – 1345**

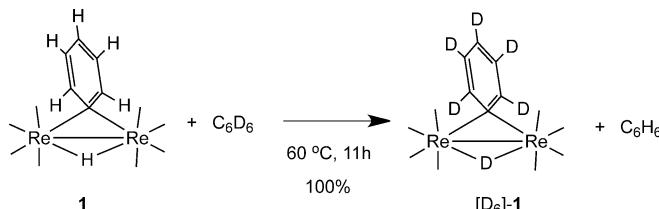
In situ Generation of Reticulate  
 Micropores through Covalent Network/  
 Polymer Nanocomposite Membranes for  
 Reverse-Selective Separation of Carbon  
 Dioxide



**Vernetzte mikroporöse Kanäle** entstehen in einem Harnstoff-basierten Film durch selektives Austreiben von Molekülfragmente in einem thermischen Behand-



lungsschritt. Die Nanoverbundmembranen transportieren verschiedene Gase, nicht aber Kohlendioxid.



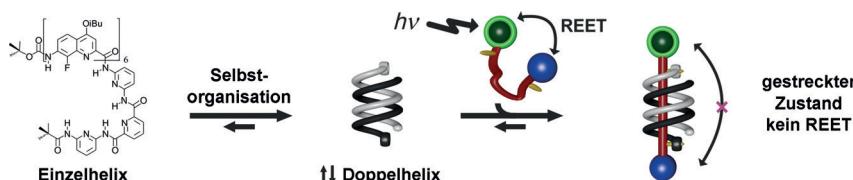
**Doppeltes Rhenium:** Der elektronisch ungesättigte Dirheniumkomplex  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-Ph})]$  (**1**) reagiert mit  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  unter C-H-Aktivierung in guten Ausbeuten zu  $[\text{D}_6]\text{-1}$ . Dichtefunktionalrechnungen zufolge handelt es sich dabei

um eine C-H-Bindungsaktivierung unter Beteiligung beider Metallzentren. Die Reaktionen von *N,N*-Diethylanilin und Naphthalin mit **1** liefern  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^1\text{-NET}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$  bzw.  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^2\text{-1,2-C}_{10}\text{H}_7)]$ .

## C-H-Aktivierung

R. D. Adams,\* V. Rassolov,\*  
Y. O. Wong ————— 1346–1349

Binuclear Aromatic C–H Bond Activation at a Dirhenium Site



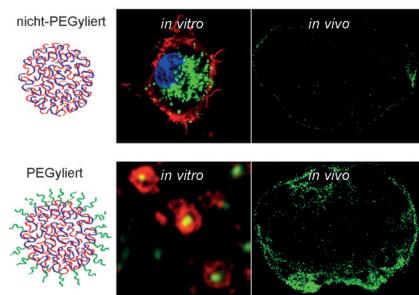
**Eine supramolekulare abiotische Doppelhelix**, die einen Dichromophor umschlingt, bestimmt dessen Aktivität: Im freien Zustand bewirkt ein reversibler elektronischer Energietransfer zwischen den Chromophoren nach der Anregung

eine langanhaltende Emission, im Komplex mit der Doppelhelix ist die Lumineszenzlebensdauer hingegen verkürzt. Eine solche abstandsempfindliche Emission kann in Konformationssonden genutzt werden.

## Foldamere

S. A. Denisov, Q. Gan, X. Wang,  
L. Scarpantonio, Y. Ferrand,\*  
B. Kauffmann, G. Jonusauskas, I. Huc,  
N. D. McClenaghan\* ————— 1350–1355

Electronic Energy Transfer Modulation in a Dynamic Foldaxane: Proof-of-Principle of a Lifetime-Based Conformation Probe



**Lymphatischer Transport:** PEGylierung ist ein Schlüsselparameter für den lymphatischen Transport von Hydrogel-nanopartikeln. PEGyierte Nanopartikel bewirken eine starke Assoziation mit dendritischen Zellen und B-Zellen sowie eine verstärkte T-Zell-Antwort, was für einen verbesserten Impf- und Wirkstofftransport zu den Lymphknoten genutzt werden könnte.

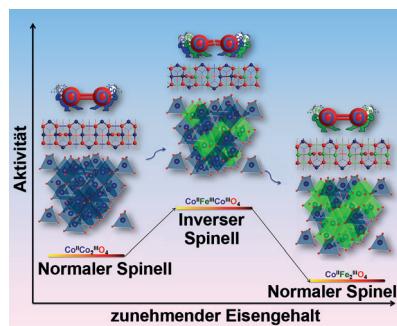
## Wirkstofftransport

S. De Koker, J. Cui, N. Vanparijs,  
L. Albertazzi, J. Grootenhuis, F. Caruso,\*  
B. G. De Geest\* ————— 1356–1361

Engineering Polymer Hydrogel Nanoparticles for Lymph Node-Targeted Delivery



**Zeit zur Umkehr:** Die Leistungsfähigkeit von Co-Fe-Spinellen in der elektrokatalytischen Sauerstoffreduktion kann durch Strukturinversion deutlich verbessert werden. Die Ursache ist ein Dissimilaritätseffekt von Fe und Co in den oktaedrischen Zentren, der die Sauerstoff-Adsorptionsenergie ( $E_{ad}$ ) moduliert und die O-O-Bindung verglichen mit normalem Spinell verlängert.



## Elektrokatalyse

G. Wu, J. Wang, W. Ding,\* Y. Nie, L. Li,\*  
X. Qi, S. Chen, Z. Wei\* ————— 1362–1366

A Strategy to Promote the Electrocatalytic Activity of Spinels for Oxygen Reduction by Structure Reversal





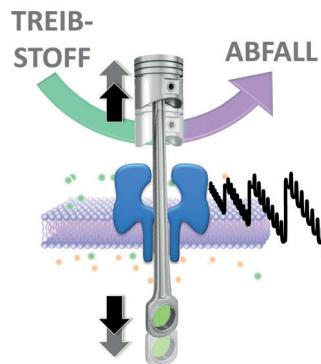
## Molekulare Maschinen

M. A. Watson,  
S. L. Cockroft\* **1367 – 1371**



An Autonomously Reciprocating Transmembrane Nanoactuator

**Machina trans membrana:** Ein Transmembran-Nanoaktuator verwendet chemischen Treibstoff zum Antrieb autonomer nanomechanischer Bewegung. Die reziproke Bewegung eines DNA-PEG-Copolymers, das durch eine einzelne  $\alpha$ -Hämolsin-Pore gefädelt worden war, wurde durch DNA-Strang-Verdrängungsprozesse und enzymkatalysierte Reaktionen ausgelöst.

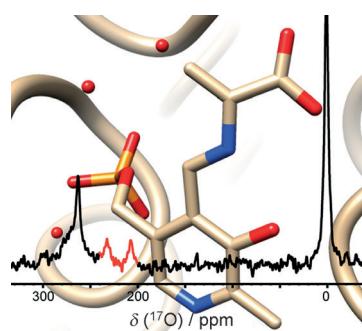


## NMR-Spektroskopie

R. P. Young, B. G. Caulkins, D. Borchardt,  
D. N. Bulloch, C. K. Larive, M. F. Dunn,  
L. J. Mueller\* **1372 – 1376**



Solution-State  $^{17}\text{O}$  Quadrupole Central-Transition NMR Spectroscopy in the Active Site of Tryptophan Synthase



**Enzymatische Reaktionen:** Mehrere Intermediate des Tryptophan-Synthase-Reaktionszyklus wurden mittels  $^{17}\text{O}$ -Quadrupol-Zentralübergangs-NMR-Spektroskopie untersucht. Das Bild zeigt das  $^{17}\text{O}$ -Lösung-NMR-Spektrum des kinetisch kompetenten  $\alpha$ -Aminoacrylatintermediats dem aktiven Zentrum der  $\beta$ -Untereinheit überlagert.

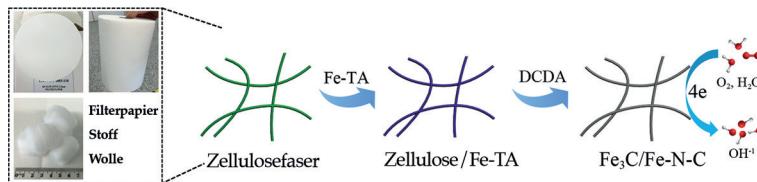


## Sauerstoffreduktion

J. Wei, Y. Liang, Y. Hu, B. Kong,  
G. P. Simon, J. Zhang, S. P. Jiang,  
H. Wang\* **1377 – 1381**



A Versatile Iron–Tannin-Framework Ink Coating Strategy to Fabricate Biomass-Derived Iron Carbide/Fe-N-Carbon Catalysts for Efficient Oxygen Reduction



**Katalysator aus Biomasse:** Eine vielseitige Beschichtungsstrategie mit einer Eisen-Tannin(TA)-Tinte wurde zur Herstellung von hochleistungsfähigen  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe-N-C}$ -Katalysatoren der Sauerstoffreduktion

(ORR) genutzt. Die Methode verwendet preiswerte Zellulosefasermaterialien (Filterpapier, Stoff, Wolle) oder sogar Polyurethanschaum als Kohlenstoffquelle.

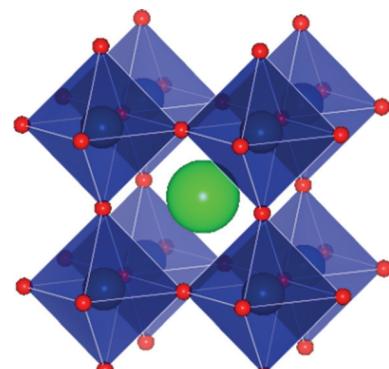
## Perowskit-Phasen

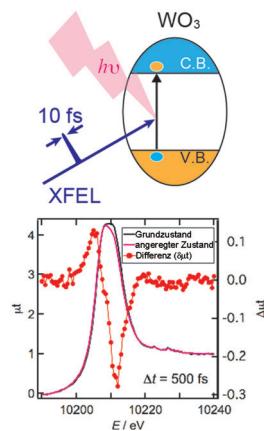
H. Seki, Y. Hosaka, T. Saito, M. Mizumaki,  
Y. Shimakawa\* **1382 – 1385**



Ferromagnetism Induced by Substitution of the Iron(IV) Ion by an Unusual High-Valence Nickel(IV) Ion in Antiferromagnetic  $\text{SrFeO}_3$

**Hochdrucksynthesen** liefern kubische Perowskit-Derivate  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) mit ungewöhnlichen hochvalenten  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ - und  $\text{Ni}^{\text{IV}}$ -Ionen. In diesen Verbindungen zeigt das intrinsisch nichtmagnetische  $\text{Ni}^{\text{IV}}$ -Ion ein substanzelles magnetisches Moment, und ein Ferromagnetismus mit einer Übergangstemperatur ( $T_c$ ) oberhalb Raumtemperatur wird induziert.





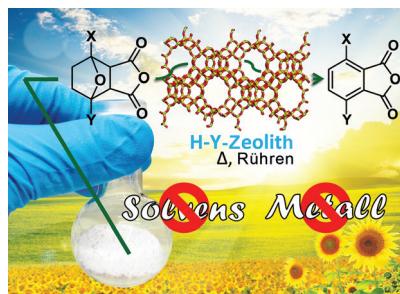
**Mit einer „Blitzkamera“ erwisch:** Angeregte Zustände von  $\text{WO}_3$  wurden durch Femtosekunden-Röntgen-Absorptions-spektroskopie mithilfe eines Röntgen-Freie-Elektronen-Lasers (XFEL) studiert. Ein lokaler Strukturübergang von W als Folge des geänderten elektronischen Zustands setzte binnen 200 ps nach der Anregung ein.

### Photoanregung

Y. Uemura, D. Kido, Y. Wakisaka, H. Uehara, T. Ohba, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, K. Ichiyangai, R. Fukaya, S.-i. Adachi, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, K. Ogawa, M. Yabashi, K. Hatada, S. Takakusagi, T. Yokoyama, B. Ohtani, K. Asakura\* — 1386–1389



Dynamics of Photoelectrons and Structural Changes of Tungsten Trioxide Observed by Femtosecond Transient XAFS



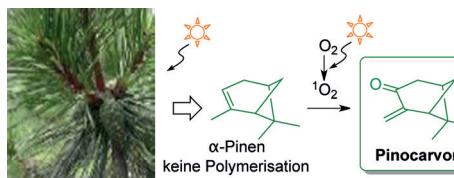
**Trocken erhitzt:** Hydrierte Diels-Alder-Addukte können ausgehend von Furanen erhalten und über sauren Zeolithen bequem in aromatische Verbindungen umgewandelt werden. In einer Festphasenstrategie erwies sich H-Y-Zeolith als am besten geeigneter Katalysator, der nach Kalzinieren zudem leicht wiederverwendet werden kann.

### Arene

S. Thiagarajan, H. C. Genuino, J. C. van der Waal, E. de Jong,\* B. M. Weckhuysen, J. van Haveren, P. C. A. Bruijnincx,\* D. S. van Es\* — 1390–1393



A Facile Solid-Phase Route to Renewable Aromatic Chemicals from Biobased Furanic



**Polymere aus  $\alpha$ -Pinen:** Das am häufigsten vorkommende natürliche Terpen,  $\alpha$ -Pinen, wurde unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht quantitativ in Pinocarvon überführt, das eine reaktive *exo*-Methylen-Gruppe enthält. Das bicyclische Vinylketon wurde

durch selektive radikalische Ringöffnungspolymerisation quantitativ polymerisiert, wodurch biobasierte Polymere mit guten thermischen Eigenschaften und optischer Aktivität erhalten wurden.

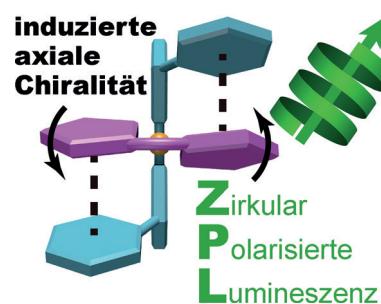
### Polymerisation

H. Miyaji, K. Satoh,\* M. Kamigaito\* — 1394–1398



Bio-Based Polyketones by Selective Ring-Opening Radical Polymerization of  $\alpha$ -Pinene-Derived Pinocarvone

**Indirekter Einfluss:** Heteroleptische Zink(II)-Komplexe mit achiralen Dipyrinato- (magenta) und chiralen Bis-(oxazolin)-Liganden (türkis) zeigen eine starke Fluoreszenz der Dipyrinato-Einheit mit Quantenausbeuten bis zu 0.70. Der Bis(oxazolin)-Ligand induziert axiale Chiralität am Dipyrinato-Liganden, sodass das emittierte Licht zirkulare Polarisation aufweist.



### Photophysik

J. F. Kögel, S. Kusaka, R. Sakamoto,\* T. Iwashima, M. Tsuchiya, R. Toyoda, R. Matsuoka, T. Tsukamoto, J. Yuasa,\* Y. Kitagawa, T. Kawai,\* H. Nishihara\* — 1399–1403



Heteroleptic [Bis(oxazoline)](dipyrinato)zinc(II) Complexes: Bright and Circularly Polarized Luminescence from an Originally Achiral Dipyrinato Ligand

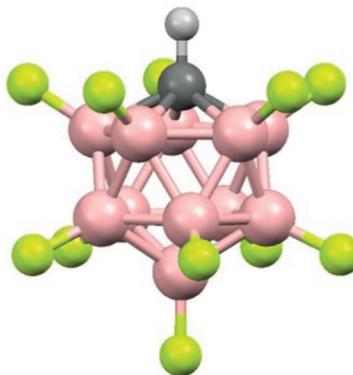
## *Supersäuren*

S. Cummings, H. P. Hratchian,  
C. A. Reed\* **1404–1408**



The Strongest Acid: Protonation of Carbon Dioxide

**Stocksauer:** Die fluorierte Carboransäure  $\text{H}(\text{CHB}_{11}\text{F}_{11})$  protoniert  $\text{CO}_2$  unter Bildung des Protonen-Disolvats  $\text{H}(\text{CO}_2)_2^+$ . Da dies mit herkömmlichen Supersäuregemischen nicht gelingt, können Carboransäuren als die stärksten bekannten Säuren betrachtet werden.

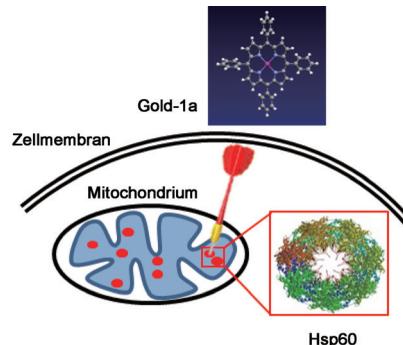


## **Metallhaltige Wirkstoffe**

D. Hu, Y. Liu, Y.-T. Lai, K.-C. Tong,  
 Y.-M. Fung, C.-N. Lok,  
 C.-M. Che\* **1409–1413**



## Anticancer Gold(III) Porphyrins Target Mitochondrial Chaperone Hsp60



Eine Schwäche für Gold hat das Hitze-schockprotein Hsp60, denn es ist ein direktes molekulares Ziel der Antitumor-verbindung Gold(III)-*meso*-tetraphenyl-porphyrin (Gold-1a) unter In-vitro- ebenso wie unter zellulären Bedingungen. Dies ergaben chemisch-biologische Studien, bei denen unter anderem Photoaffinitätsmarkierung, Klick-Chemie, chemische Proteomik und NMR-Spektroskopie zum Einsatz kamen.

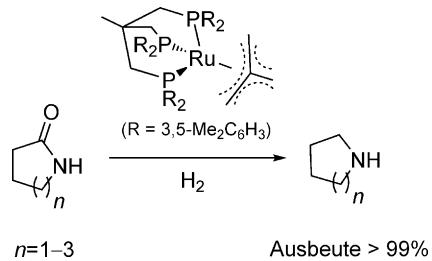


## **Hydrierkatalysatoren**

M. Meuresch, S. Westhues, W. Leitner,  
J. Klankermayer\* **1414–1417**



# Tailor-Made Ruthenium-Triphos Catalysts for the Selective Homogeneous Hydrogenation of Lactams



**Sperrige Katalysatoren:** Ein dreizähniger Ligand mit maßgeschneidertem Raumbedarf ermöglicht die Synthese molekularer Rutherium-Triphos-Katalysatoren, da eine Desaktivierung durch Dimerbildung ausgeschlossen wird. Die Katalysatoren vermitteln die schwierige Hydrierung von Lactamen mit beispielloser Aktivität und Selektivität.

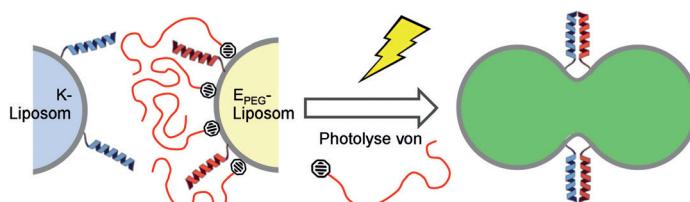


## **Photoaktivierung**

L. Kong, S. H. C. Askes, S. Bonnet,  
A. Kros,\* F. Campbell\* **1418–1422**

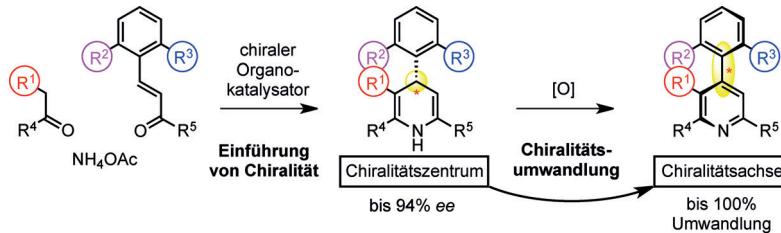


## Temporal Control of Membrane Fusion through Photolabile PEGylation of Liposome Membranes



**Membranfusion** kann durch fusogene Liposome mit photolabilem sterischem Schutz zeitlich gesteuert werden. Eine analoge Methode wurde zur räumlichen und zeitlichen Kontrolle der Liposom-

Akkumulation an Zellmembranen in vitro entwickelt. Vektorbasierter Wirkstoff- und Gentransport ist so in vitro und in vivo auf nichtinvasive und benutzerdefinierte Weise möglich.



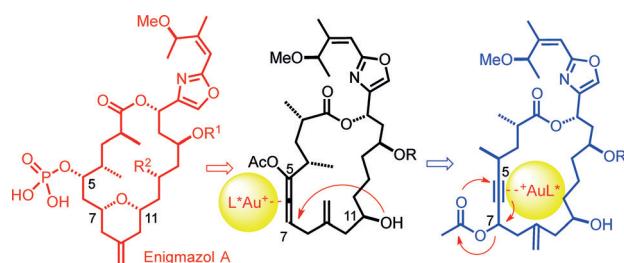
**Enantiomerenangereicherte** 4-Aryl-1,4-dihydropyridin-Derivate sind durch eine enantioselektive Michael-Addition zugänglich. Anschließende Oxidation mit  $MnO_2$  überführt sie in axial-chirale

4-Arylpyridine. Diese Chiralitätsumwandlung verläuft in mäßiger bis vollständiger Weise. Ein Modell für den Prozess wird diskutiert.

### Enantioselektive Reaktionen

O. Quinonero, M. Jean, N. Vanthuyne,  
C. Roussel, D. Bonne, T. Constantieux,  
C. Bressy,\* X. Bugaut,\*  
J. Rodriguez\* **1423 – 1427**

Combining Organocatalysis with Central-to-Axial Chirality Conversion:  
Atroposelective Hantzsch-Type Synthesis of 4-Arylpyridines



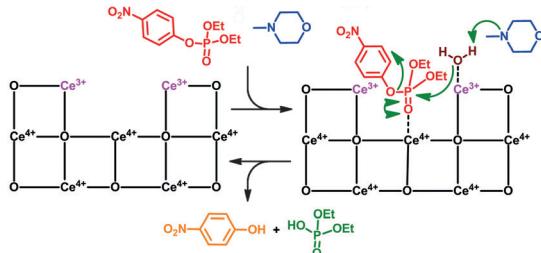
**Eine Gold-katalysierte Kaskade** von bemerkenswerter Komplexität ebnete den Weg zum phosphorylierten Stamm-Makrolid der Enigmazol-Familie, das ein vielversprechendes, jedoch wenig ver-

standenes biologisches Profil aufweist. Nur wenn die  $\pi$ -Säure selbst chiral ist, wird die [3,3]-sigmatrope Umlagerung beendet, bevor die Hydroxygruppe über den makrocyclischen Ring greift.

### Naturstoffe

A. Ahlers, T. de Haro, B. Gabor,  
A. Fürstner\* **1428 – 1433**

Concise Total Synthesis of Enigmazole A



**Leerstellen auf Cerdioxid-Nanopartikeln** bieten Enzym-imitierende Zentren für den schnellen Abbau von Nervengasen. In diesem Nanomaterial mit modulierten

Leerstellen sind die beiden Oxidationsstufen der Metallionen entscheidend für die Hydrolyseaktivität.

### Nanokatalyse

A. A. Vernekar, T. Das,  
G. Muges\* **1434 – 1438**

Vacancy-Engineered Nanoceria: Enzyme Mimetic Hotspots for the Degradation of Nerve Agents



**Raus mit dem F:** Eine Reihe von Arenen wurde in Benzylierungen oder Alkylierungen mit Trifluormethyl-substituierten Aryl- und Alkylsubstraten in Gegenwart des elektrophilen Organofluorphosphonium-Katalysators  $[(C_6F_5)_3PF][B(C_6F_5)_4]$  und eines Silans umgesetzt. Es findet eine schnelle Hydrodefluorierung statt, die netto die  $CF_3$ -Gruppe in ein  $CH_2$ -Aryl-Fragment überführt (siehe Schema).

### Synthesemethoden

J. Zhu, M. Pérez, C. B. Caputo,  
D. W. Stephan\* **1439 – 1443**

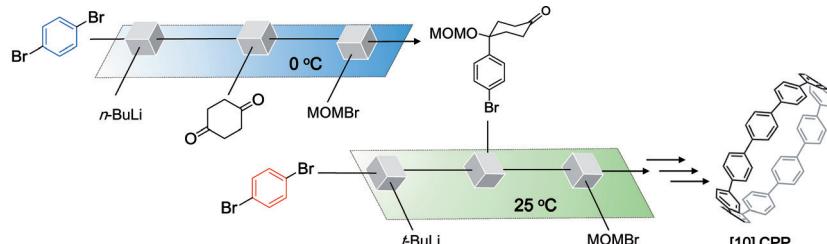
Use of Trifluoromethyl Groups for Catalytic Benzylation and Alkylation with Subsequent Hydrodefluorination



## Inhalt

## Mikroreaktoren

H. Kim, H.-J. Lee,  
D.-P. Kim\* ————— 1444–1448



Flow-Assisted Synthesis of  
[10]Cycloparaphenylenes through Serial  
Microreactions under Mild Conditions

**Fließende Synthese:** Das Cycloparaphenylen [10]CPP wurde in vier Stufen unter milden Bedingungen mithilfe eines Flussreaktors synthetisiert, um die Reaktionszeiten genau zu regulieren. Die

selektive nukleophile Addition eines lithiierten Benzolderivats an ein Diketon gelang in hohen Ausbeuten ohne Einsatz von Schutzgruppen.

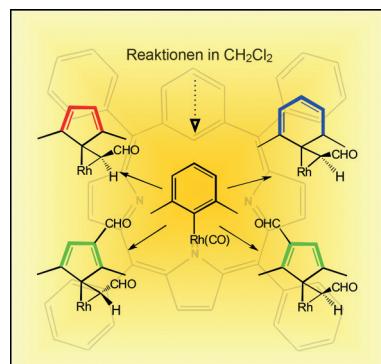
## Innen-Rücktitelbild

## Porphyrine

K. Hurej, M. Pawlicki, L. Szterenberg,  
L. Latos-Grażyński\* ————— 1449–1453

A Rhodium-Mediated Contraction of  
Benzene to Cyclopentadiene:  
Transformations of Rhodium(III)  
*m*-Benziporphyrin

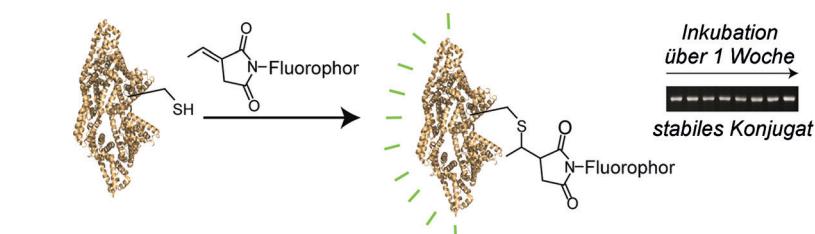
**Ein C muss raus:** Der *m*-Phenyl-Ring in Rhodium(III)-*m*-Benziporphyrin verengt sich zu einem Cyclopentadienylfragment, sodass schließlich ein Rhodium(III)-21-Carbaporphyrin-Derivat entsteht. Die ungewöhnliche Koordinationsumgebung in diesem System stabilisiert bemerkenswerte Strukturmotive, z.B. ein formyliertes Rhodacyclopropan.



## Biokonjugation

D. Kalia,\* P. V. Malekar,  
M. Parthasarathy ————— 1454–1457

Exocyclic Olefinic Maleimides: Synthesis  
and Application for Stable and Thiol-  
Selective Bioconjugation



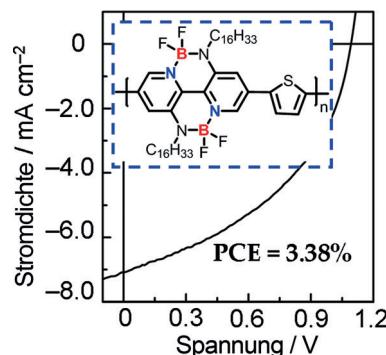
**Fest am S:** Mit 4-Nitrophenol als Katalysator wurden Maleimide mit einer exocyclischen Olefineinheit aus endocyclischen Vorstufen in lösungsmittelfreien Reaktionen erhalten. Diese Strukturen bilden unter physiologischen Bedingun-

gen mit Thiolen selektiv Verknüpfungen, die einem Abbau durch Thiolautausch widerstehen. Dadurch verfügen sie über das Potenzial zu einer stabilen Thiol-Biokonjugation.

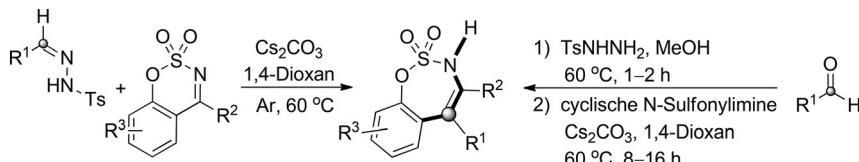
## Konjugierte Polymere

C. Dou, X. Long, Z. Ding, Z. Xie, J. Liu,\*  
L. Wang ————— 1458–1462

An Electron-Deficient Building Block  
Based on the B←N Unit: An Electron  
Acceptor for All-Polymer Solar Cells



**Ein elektronenarmer Baustein** aus einer doppelt B←N-verbrückten Bipyridyl-(BNBP)-Einheit wurde entwickelt. Das aus dieser BNBP-Einheit konstruierte Polymer zeigt eine hohe Elektronenmobilität, niedrige LUMO- und HOMO-Energieniveaus und eine starke Absorbanz im sichtbaren Bereich. Eine Solarzelle mit dem Polymer als Elektronenakzeptor weist exzellente Leistungsdaten auf.



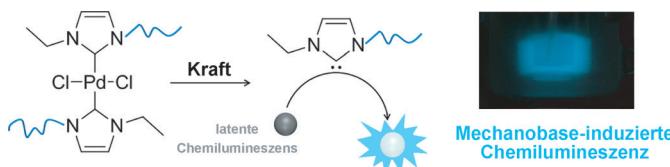
**Aus 6 wird 7:** In der Titelreaktion reagieren cyclische N-Sulfonylimine mit Diazoverbindungen, die *in situ* aus N-Tosylhydrazen erzeugt werden, in Ausbeuten bis 95 % zu siebengliedrigen Sulfonamiden.

Die einfache und mit funktionellen Gruppen verträgliche Reaktion kann auch als Eintopfprozess ausgehend von Arylaldehyden ausgeführt werden, ohne die N-Tosylhydrazone zu isolieren (rechts).

## Diazoverbindungen

A.-J. Xia, T.-R. Kang,\* L. He,\* L.-M. Chen, W.-T. Li, J.-L. Yang,\* Q.-Z. Liu\* [1463 – 1466](#)

Metal-Free Ring-Expansion Reaction of Six-membered Sulfonylimines with Diazomethanes: An Approach toward Seven-Membered Enesulfonamides



**Mechanophore**, die zur Freisetzung von N-heterocyclischen Carbenen befähigt sind, wurden mit aktivierbaren chemilumineszierenden Substraten zu einem neuartigen System für mechanisch induzierte Chemilumineszenz kombiniert. Die Mechanophore sind in Poly(tetrahydro-

furan) eingebettete Palladium-Bis(NHC)-Komplexe. Chemilumineszenz wird durch Ultraschallbehandlung von Lösungen des Polymerkomplexes und Adamantylphenoldioxetan oder einem Cumaranonderivat ausgelöst.

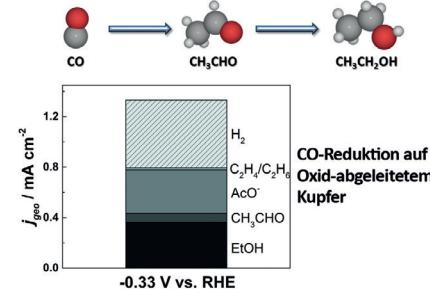
## Mechanochemie

J. M. Clough, A. Balan, T. L. J. van Daal, R. P. Sijbesma\* [1467 – 1471](#)

Probing Force with Mechanobase-Induced Chemiluminescence



**Kupfer & CO:** Acetaldehyd wurde als ein Produkt und Schlüsselintermediat der Reduktion von CO zu Ethanol auf Oxid-abgeleitetem Kupfer identifiziert. Die Detektion von Acetaldehyd mit NMR-Spektroskopie in alkalischer Lösung erwies sich als anspruchsvoll und erforderte den Einsatz komplementärer Techniken.



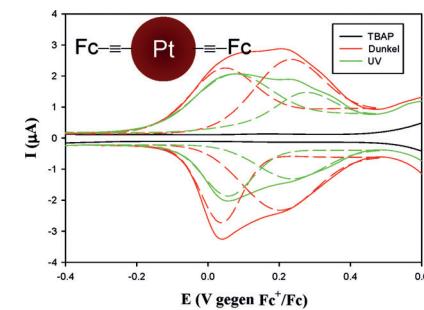
## Elektrochemie

E. Bertheussen, A. Verdaguer-Casadevall, D. Ravasio, J. H. Montoya, D. B. Trimarco, C. Roy, S. Meier, J. Wendland, J. K. Nørskov, I. E. L. Stephens,\* I. Chorkendorff\* [1472 – 1476](#)

Acetaldehyde as an Intermediate in the Electroreduction of Carbon Monoxide to Ethanol on Oxide-Derived Copper



**UV-Bestrahlung** verstärkt den Intervalenz-Ladungstransfer zwischen Ferroceneinheiten auf der Oberfläche eines subnanometergroßen Pt-Clusters. TBAP = Tetra-*n*-butylammoniumperchlorat.



## Platin-Nanopartikel

P. Hu, L. Chen, C. P. Deming, X. Kang, S. Chen\* [1477 – 1481](#)

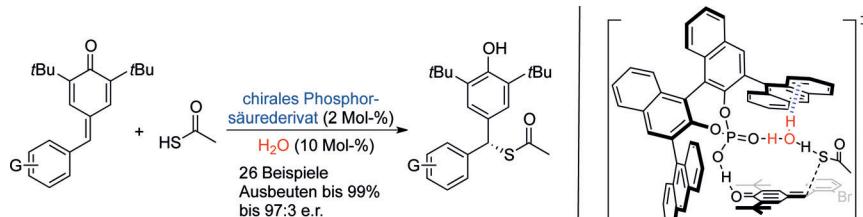
Nanoparticle-Mediated Intervalence Charge Transfer: Core-Size Effects



**Organokatalyse**

N. Dong, Z.-P. Zhang, X.-S. Xue, X. Li,\*  
J.-P. Cheng **1482–1486**

 Phosphoric Acid Catalyzed Asymmetric 1,6-Conjugate Addition of Thioacetic Acid to *para*-Quinone Methides



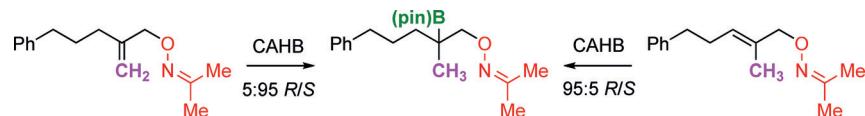
In Gegenwart von Wasser meistert die Titelreaktion die Herausforderung einer stereochemischen Fernsteuerung an *para*-Chinonmethid-Substraten. Theoretische Studien belegen die entscheidende Bedeutung eines Protonentransfers über

eine Wasserbrücke und einer beispiellosen O-H... $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Wasser und der aromatischen Einheit eines chiralen Phosphorsäurederivats im Übergangszustand.

**Asymmetrische Katalyse**

V. M. Shoba, N. C. Thacker, A. J. Bochat,  
J. M. Takacs\* **1487–1491**

 Synthesis of Chiral Tertiary Boronic Esters by Oxime-Directed Catalytic Asymmetric Hydroboration



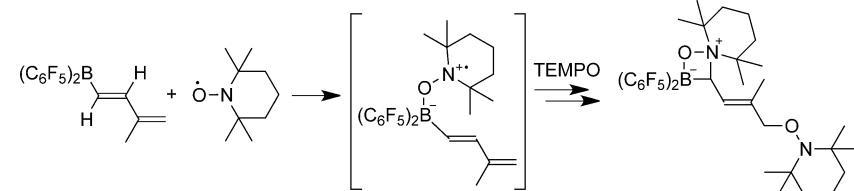
Richtungsweisend: Methyliden- und tri-substituierte Alkene wurden durch Oxim-dirigierte katalytische asymmetrische Hydroborierung (CAHB) mit einem einfachen Rhodiumkatalysator in chirale tertiäre Boronsäureester umgewandelt (bis

87% Ausbeute und 96:4 e.r.). Folgereaktionen ermöglichen den Aufbau eines quartären Stereozentrums sowie die Bildung von chiralen Diolen, O-substituierten Hydroxylaminen und Isoxazolinien.

**Nitroxidradikale**

F. Türkyilmaz, G. Kehr, J. Li, C. G. Daniliuc,  
M. Tesch, A. Studer,\*  
G. Erker\* **1492–1495**

 Selective N,O-Addition of the TEMPO Radical to Conjugated Boryldienes



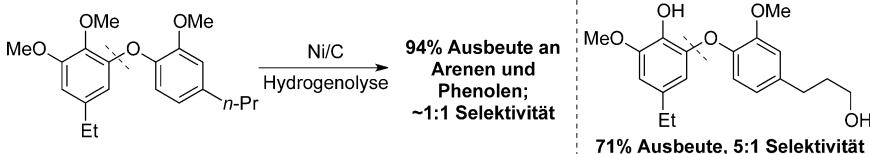
**B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-substituierte Diene** reagierten mit zwei Moläquivalenten Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO) zu N,O-Additionsprodukten mit viergliedrigem B,O,N,C-Heterocyclus (siehe Beispiel). Es

wird angenommen, dass die Reaktion die Addition von TEMPO an das Boratom zur Bildung eines N-zentrierten Radikals beinhaltet, das dann eine schnelle C-N-Bindungsbildung eingeht.

**C-O-Bindungsspaltung**

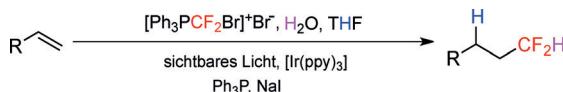
F. Gao, J. D. Webb,  
J. F. Hartwig\* **1496–1500**

 Chemo- and Regioselective Hydrogenolysis of Diaryl Ether C–O Bonds by a Robust Heterogeneous Ni/C Catalyst: Applications to the Cleavage of Complex Lignin-Related Fragments



**Robust:** Ein Heterogenkatalysator bestehend aus Nickelpartikeln auf Aktivkohle vermittelt die effiziente chemo- und regioselektive Hydrogenolyse von C–O-Bindungen in Di-*ortho*-substituierten Diarylethern zu Arenen und Phenolen ohne

Hydrierung (siehe Schema). Die hohe thermische Stabilität der eingebetteten Metallpartikel ermöglicht es, dass hoch substituierte Diarylether – ähnlich wie sie in Lignin vorliegen – gespalten werden können.



**Eine Photoredoxkatalyse** mit sichtbarem Licht und  $\text{H}_2\text{O}$  und THF als Wasserstoffquelle kuppelt Alkene mit einem Bromdifluormethylphosphoniumbromid in mäßigen bis sehr guten Ausbeuten zu

hydrodifluormethylierten Alkanen. Das *in situ* erzeugte Difluormethylphosphonium-Salz und ein  $\text{CF}_2\text{H}$ -Radikal sind an der Umsetzung beteiligt. ppy = 2-Phenylpyridin.

## Photochemie

Q.-Y. Lin, X.-H. Xu, K. Zhang,  
F.-L. Qing\* **1501 – 1505**

Visible-Light-Induced Hydrodifluoromethylation of Alkenes with a Bromodifluormethylphosphonium Bromide



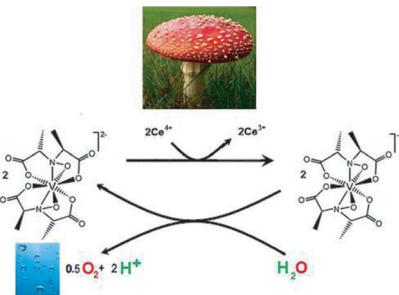
**Einer für alles:** Eine einheitliche Strategie für Eisen-katalysierte C–H-Allylierungen und -Alkylierungen wurde unter Verwendung einer dirigierenden Triazolgruppe entwickelt, die unter außerordentlich milden Bedingungen abgespalten werden

konnte. Der preiswerte Katalysator fördert die regioselektive Funktionalisierung von Arenen, Heteroarenen und Alkenen mit einer Bandbreite von primären und sekundären Allyl- und Alkylgruppen.

## Eisen-Katalyse

G. Cera, T. Haven,  
L. Ackermann\* **1506 – 1510**

Expedient Iron-Catalyzed C–H Allylation/Alkylation by Triazole Assistance with Ample Scope

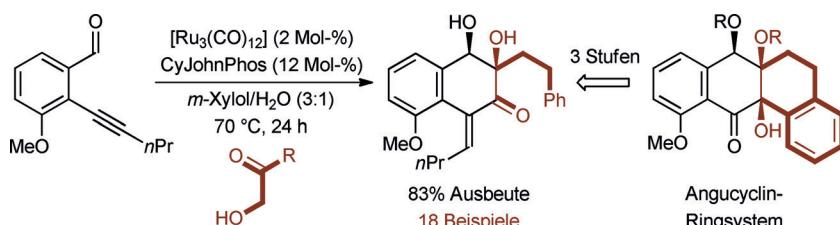


**Es bleibt im Dunkeln:** Amavadin und verwandte einkernige Vanadiumkomplexe vermitteln die Wasseroxidation über einen nicht-photochemischen Mechanismus mit Metall-Ligand-Kooperation.

## Übergangsmetallkatalyse

M. Domarus, M. L. Kuznetsov, J. Marçalo,  
A. J. L. Pombeiro,\*  
J. A. L. da Silva\* **1511 – 1514**

Amavadin and Homologues as Mediators of Water Oxidation



**Ein Ring nach dem anderen:** Ruthenium(0)-Komplexe von CyJohnPhos oder RuPhos katalysieren die stufenweise C–C-Kupplung von Alkin-Aldehyden mit  $\alpha$ -Ketolen, die einzelne Diastereomere der

[4+2]-Cycloaddukte liefert. Die Methode eignet sich für den konvergenten Aufbau von Typ-II-Polyketid-Ringsystemen der Angucycline-Klasse.

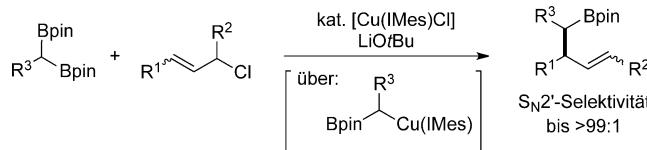
## Cycloadditionen

A. Saxena, F. Perez,  
M. J. Krische\* **1515 – 1519**

Ruthenium(0)-Catalyzed [4+2]-Cycloaddition of Acetylenic Aldehydes with  $\alpha$ -Ketols: Convergent Construction of Angucycline Ring Systems

**Allylverbindungen**

J. Kim, S. Park, J. Park,  
S. H. Cho\* — 1520–1523



■ Synthesis of Branched Alkylboronates by Copper-Catalyzed Allylic Substitution Reactions of Allylic Chlorides with 1,1-Diborylalkanes

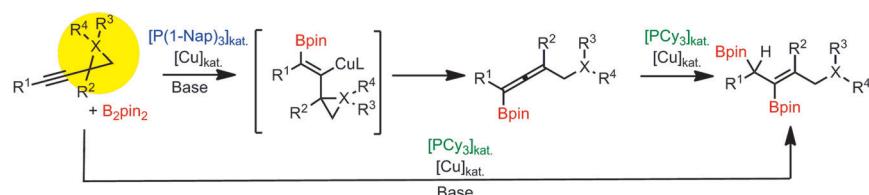
**Leicht erhältliche** 1,1-Diborylalkane dienen als Alkylquelle in der Titelreaktion. Die Methode zeichnet sich durch ein breites Substratspektrum und eine hohe

Regioselektivit\"at f\"ur das  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Produkt aus. IMes = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden, pin = Pinakolato.

**Homogene Katalyse**

■ J. Zhao, K. J. Szabó\* — 1524–1528

Catalytic Borylative Opening of Propargyl Cyclopropane, Epoxide, Aziridine, and Oxetane Substrates: Ligand Controlled Synthesis of Allenyl Boronates and Alkenyl Diboronates



**Zum Brechen gespannt:** Eine kupferkatalysierte Reaktion zur stereo- und regioselektiven Synthese von Alkenyldiboronaten und Allenylboronaten wird vorgestellt, in der Propargylderivate mit gespannten

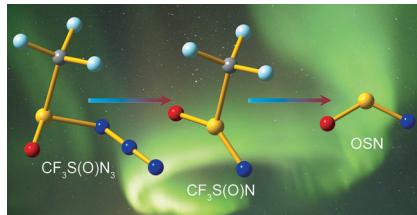
Drei- oder Vierringen als Substrate und  $\text{B}_2\text{pin}_2$  als Boronatquelle dienen. Je nach eingesetztem Phosphoranligand werden selektiv die Alkenyldiboronate oder die Allenylboronate gebildet.

**IR-Spektroskopie**

Z. Wu, D. Q. Li, H. M. Li, B. F. Zhu, H. L. Sun, J. S. Francisco, X. Q. Zeng\* — 1529–1532

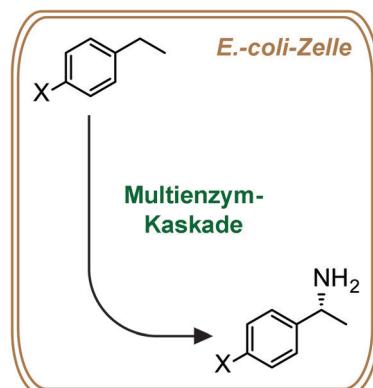
■ Gas-Phase Generation and Decomposition of a Sulfinylnitrene into the Iminyl Radical OSN

**Das dreiatomige Molek\"ul OSN** wurde durch stufenweisen Abbau von gasf\"ormigem  $\text{CF}_3\text{S(O)N}_3$  \"uber das Sulfinylnitren  $\text{CF}_3\text{S(O)N}$  erzeugt. IR-Spektroskopie und Dichtefunktionalrechnungen identifizieren und charakterisieren die in einer Matrix isolierten Zersetzungprodukte und beleuchten den Reaktionsmechanismus.

**Biotkatalyse**

P. Both, H. Busch, P. P. Kelly, F. G. Mutti, N. J. Turner, S. L. Flitsch\* — 1533–1536

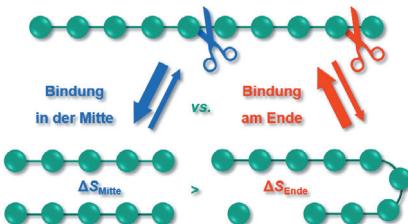
■ Ganzzellen-Biotkatalysator f\"ur stereoselektive C-H-Aminierungen



**Enantiomerenreine**, chirale Amine sind unentbehrliche Bausteine in bioaktiven Pharmazeutika, und ihre Synthese aus einfachen Startmaterialien ist daher von gro\ßem Interesse. Eine Strategie ist die stereoselektive Synthese chiraler Amine durch C-H-Aminierung. Eine Multienzym-Kaskade, generiert in einer einzelnen bakteriellen Ganzzelle, erm\"oglicht es, stereoselektive Aminierungen in Benzyl-position mit 97.5 % ee zu katalysieren.

**Innentitelbild**

**Mitte oder Ende?** Es wird gezeigt, dass ein Bindungsbruch in der Mitte eines Moleküls entropisch wesentlich bevorzugter abläuft als an seinem Ende. Experimentelle und theoretische Ansätze wurden genutzt, um die Selektivität des Bindungsbruchs oder der Dissoziation von kovalenten wie supramolekularen Addukten zu bestimmen. Die weitreichenden Auswirkungen auf andere Bereiche der Chemie werden diskutiert.



## Polymerkettenspaltung

K. Pahnke, J. Brandt, G. Gryn'ova,  
C. Y. Lin, O. Altintas, F. G. Schmidt,  
A. Lederer,\* M. L. Coote,\*  
C. Barner-Kowollik\* ————— 1537–1541

Entropisch bedingte Selektivität der Kettenspaltung oder: Wo Makromoleküle sich trennen



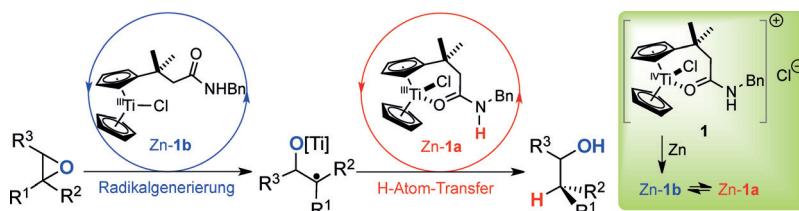
**Der nukleophile Eisen-Komplex** Bu<sub>4</sub>N[Fe(CO)<sub>3</sub>(NO)] (TBA[Fe]) katalysiert die selektive intramolekulare C(sp<sup>2</sup> aryl,vinyli)-H-Aminierung von Arylaziden zu substituierten Carbazol- oder Indolderivaten in

guten bis exzellenten Ausbeuten. Kinetische Isotopeneffekte belegen die mechanistische Ähnlichkeit zu nichtkatalytischen thermischen oder auch zu Rhodium-katalysierten Protokollen.

## Heterocyclensynthese

I. T. Alt, B. Plietker\* ————— 1542–1545

Die Eisen-katalysierte intramolekulare C(sp<sup>2</sup>)-H-Aminierung



**Zum Tango gehören immer zwei!** Die Verknüpfung zweier Katalysezyklen ermöglicht die Aktivierung von N-H-Amid-bindungen für Radikalreduktionen. Dies gelingt entweder mit einem difunktionellen, Amid-substituierten Katalysator oder

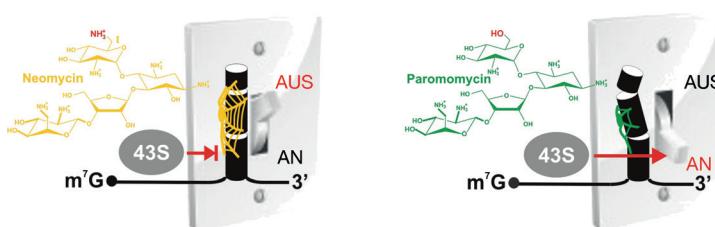
durch kooperative Katalyse mit Amid-substituierten Titanocenen und Crabtree's Katalysator. Diese Ergebnisse ebnen den Weg für Peptide als Katalysatoren in der H-Atom-Transfer-Katalyse.

## Radikalische Katalyse

Y.-Q. Zhang, V. Jakoby, K. Stainer,  
A. Schmer, S. Klare, M. Bauer, S. Grimme,  
J. M. Cuerva, A. Gansäuer\* ————— 1546–1550

Amid-substituierte Titanocene für die H-Atom-Transfer-Katalyse

## Titelbild



**Einheiten:** Ein synthetischer Neomycin-RNA-Schalter bindet auch Paromomycin, das sich von Neomycin nur durch die Substitution einer Amino- durch eine Hydroxygruppe unterscheidet, wird von diesem Liganden aber nicht geschaltet, da

der Verlust einiger weniger wichtiger intermolekulare Wechselwirkungen an einer einzigen Position des Paromomycin-Komplexes zu globalen Änderungen in der Konformationsdynamik der RNA führt.

## RNA-Schalter

E. Duchardt-Ferner,  
S. R. Gottstein-Schmidtke, J. E. Weigand,  
O. Ohlenschläger, J.-P. Wurm,  
C. Hammann, B. Suess,  
J. Wöhner\* ————— 1551–1554

Eine OH-Gruppe ändert alles: konformative Dynamik als Grundlage für die Ligandspezifität des Neomycin-bindenden RNA-Schalters

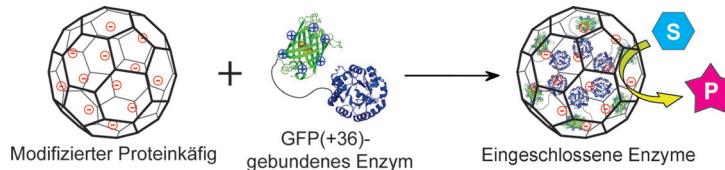


## Protein-Engineering

Y. Azuma, R. Zschoche, M. Tinzl,  
D. Hilvert\* — 1555–1558



Quantitative Beladung eines Proteinkäfigs mit aktiven Enzymen



Gastproteine, die mit einer super-positiv geladenen Variante des grün fluoreszierenden Proteins verbunden wurden, können quantitativ von Lumazin-Synthase-Kapsiden eingeschlossen werden, deren Innenfläche negativ geladen ist.

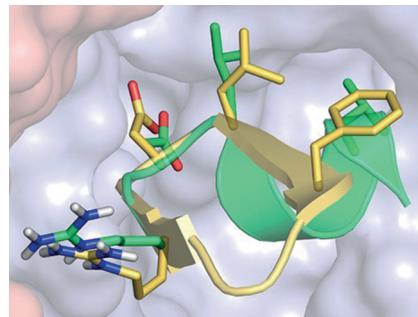
## Integrinliganden (1)

O. V. Maltsev, U. K. Marelli, T. G. Kapp,  
F. S. Di Leva, S. Di Maro, M. Nieberler,  
U. Reuning, M. Schwaiger, E. Novellino,  
L. Marinelli, H. Kessler\* — 1559–1563



Stabile Peptide statt „gestapelte Peptide“: hochaffine  $\alpha\beta 6$ -selektive Integrinliganden

**Suche nach Bindung:** Das Integrin  $\alpha\beta 6$  bindet mit hoher Selektivität an das die RGD-Sequenz enthaltende Peptid des Maul- und Klauenseuche-Virus. Die lange, für die Bindung dieses Liganden wichtige Helix wurde systematisch zu einem enzymatisch stabilen cyclischen Peptid verkleinert, welches subnanomolare Bindungsaktivität für den  $\alpha\beta 6$ -Rezeptor und eine bemerkenswerte Selektivität gegenüber anderen Integrinrezeptoren besitzt.

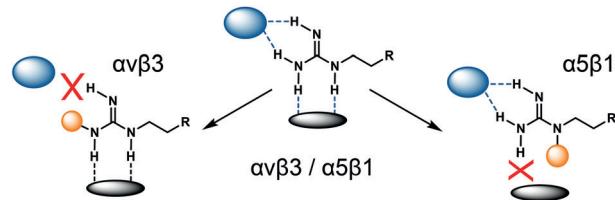


## Integrinliganden (2)

T. G. Kapp, M. Fottner, O. V. Maltsev,  
H. Kessler\* — 1564–1568



Kleine Ursache, große Wirkung:  
Modifikation der Guanidiniumgruppe im RGD-Motiv reguliert die Integrinsubtypselektivität



Durch einfache Modifikationen der Guanidiniumgruppe des Integrinliganden Cilengitide kann die Subtypspezifität in zwei unterschiedliche Richtungen beeinflusst werden. Die erhaltenen Verbindungen, die

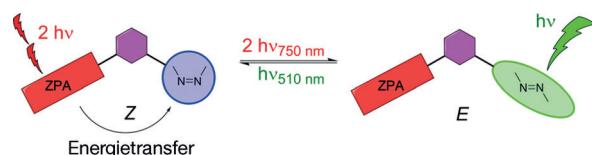
sich nur in der Position der Methylgruppe am Guanidiniumrest unterscheiden, zeigen ein exakt entgegengesetztes Selektivitätsprofil gegenüber  $\alpha$ - und  $\alpha 5$ -enthaltenden Subtypen.

## Photoschalter

J. Moreno, M. Gerecke, L. Grubert,  
S. A. Kovalenko,\* S. Hecht\* — 1569–1573

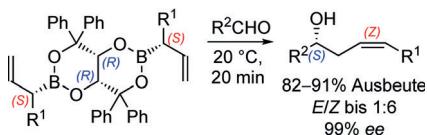
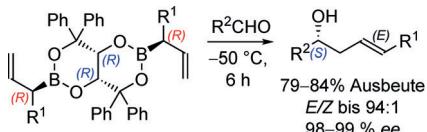


Sensibilisierte Zwei-NIR-Photonen-Z→E-Isomerisierung eines im sichtbaren Spektralbereich ansprechbaren und bistabilen Azobenzolderivats



Eine Photoschaltung mit zwei NIR-Photonen wurde durch die kovalente Bindung einer zwei-Photonen-absorbierenden Triarylaminantenne (ZPA) an ein thermisch stabiles Azobenzolderivat erreicht. Dieser

neue Photoschalter kann ausschließlich mit sichtbarem und NIR-Licht unter Verwendung von Ein- bzw. Zwei-Photonen-Anregung adressiert werden.

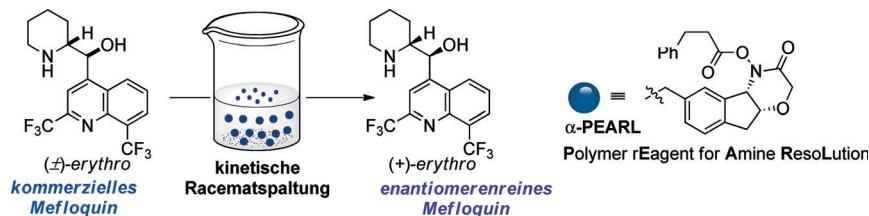


**Alle Isomere** von Homoallylalkoholen sind auf einfache Weise zugänglich. Die benötigten enantiomerenreinen Allylboronsäureester können in einer kurzen und praktischen Synthese in nur 3 Schritten hergestellt werden. Diborverbindungen zeigen dabei eine unerwartet hohe Reaktivität. Die beobachteten Selektivitäten und Reaktivitäten wurden mittels quantenmechanischer Rechnungen untersucht.

## Asymmetrische Synthese

M. Brauns, F. Müller, D. Gülden, D. Böse,  
W. Frey, M. Breugst,\*  
J. Pietruszka\* **1574–1578**

Enantioselektive Katalysatoren zur Synthese von  $\alpha$ -substituierten Allylboronsäureestern – ein effizienter Zugang zu isomerenreinen Homoallylalkoholen



**Das neuartige ROMPGel-fixierte Reagens**  
PEARL ermöglicht die Herstellung von enantiomerenreinem  $(+)$ -*erythro*-Mefloquin, ausgehend von dessen Racemat, im Dekagramm-Maßstab. Die Synthese des Monomers benötigt keine chromatogra-

phische Säuberung, und die Polymerisation kann auf einer Skala von  $>30\text{ g}$  sicher durchgeführt werden. PEARL ist leicht rückgewinnbar und konnte für die Racematspaltung einer Reihe von N-Heterocyclen eingesetzt werden.

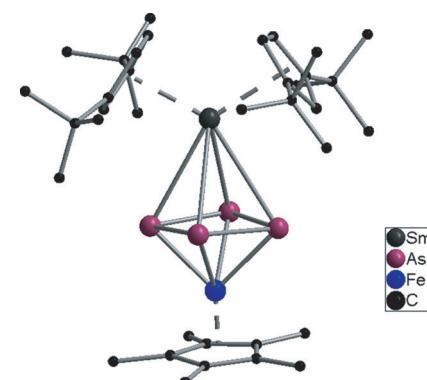
## Kinetische Racematspaltung

I. Kreituss, K.-Y. Chen, S. H. Eitel,  
J.-M. Adam, G. Wuitschik, A. Fettes,  
J. W. Bode\* **1579–1582**

Ein robustes und wiedergewinnbares Polymer für die Dekagramm-Racematspaltung von  $(\pm)$ -Mefloquin und anderen, chiralen N-Heterocyclen



**Sandwich mit Arsenbelag:** Es wird über die ersten Polyarsenide der Seltenerdelemente berichtet,  $[(\text{Cp}'_2\text{Sm})(\mu,\eta^4:\eta^4\text{-As}_4)\text{-}(\text{Cp}'\text{Fe})]$  (siehe Bild) und  $[(\text{Cp}'_2\text{Sm})_2\text{As}_7\text{-}(\text{Cp}'\text{Fe})]$  ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ,  $\text{Cp}'' = \eta^5\text{-1,3-tBu}_2\text{C}_5\text{H}_3$ ). Das erstgenannte ist zudem der erste d/f-Tripeldeckersandwichkomplex mit einem planaren rein anorganischen Mitteldeck.



## Polyarsenide

N. Arleth, M. T. Garner, R. Köppe,  
S. N. Konchenko, M. Fleischmann,  
M. Scheer, P. W. Roesky\* **1583–1586**

Molekulare Polyarsenide der Seltenerdelemente



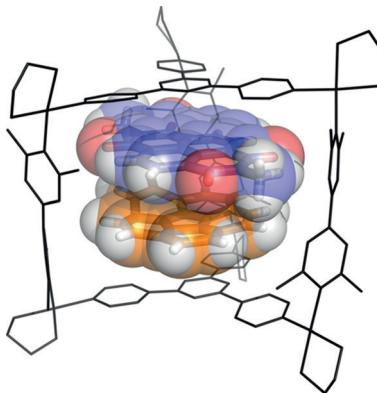
**Wirt-Gast-Systeme**

B. M. Schmidt, T. Osuga, T. Sawada,  
M. Hoshino, M. Fujita\* — **1587–1590**



Corannulen komprimiert in einem molekularen Käfig

**Molekularer Kompressor:** Ein selbstorganisierter molekularer Käfig komprimiert die schalenförmige Verbindung Corannulen in seinem Inneren. Unsubstituiertes Corannulen wird nur zusammen mit Naphthalindiimid komplexiert, Bromcorannulen hingegen unter Bildung eines Homodimers.



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://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](http://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.

## Angewandte Berichtigung

Synthesis of 3,4,5-Trisubstituted Isoxazoles from Morita–Baylis–Hillman Acetates by an  $\text{NaNO}_2/\text{I}_2$ -Mediated Domino Reaction

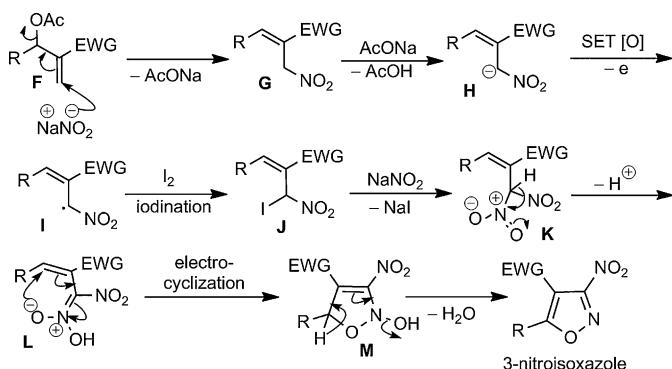
S. U. Dighe, S. Mukhopadhyay, S. Kolle,  
S. Kanjyoti, S. Batra\* — **11076–11080**

*Angew. Chem.* **2015**, *127*

DOI: 10.1002/ange.201504529

In dieser Zuschrift muss die Behauptung „analogous nucleophilic addition on the C–H bond  $\alpha$  to the nitro group is unprecedented“ (S. 11077, erster Absatz, Zeile 6–7) zurückgezogen werden, nachdem die Autoren durch einen aufmerksamen Leser auf zwei vorhergehende Veröffentlichungen<sup>[1,2]</sup> zur oxidativen Nitrierung von Nitroalkanen hingewiesen wurden.

In Anbetracht dieser Veröffentlichungen wird ein alternativer Mechanismus vorschlagen, der die Bildung der beobachteten Produkte auf logischere Weise zu erklären scheint (Schema 3). Diese Berichtigung ändert jedoch nichts an den Schlussfolgerungen des Manuskripts.



**Schema 3.** Plausible mechanism for the transformation of MBH acetates into 3,4,5-trisubstituted isoxazoles. SET = single-electron transfer.

[1] N. A. Petrova, M. B. Shcherbinin, A. G. Bazanov, I. V. Tselinskii, *Russian J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 640–651.

[2] K. Baum, D. A. Lerdal, J. S. Horn, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 203–209.