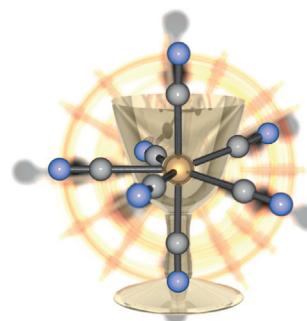




... von posttranslationalen Modifikationen (nPTMs) entstehen durch Reaktionen elektrophiler Metabolite (hier im Auge) mit nukleophilen Protein-Seitenketten (Arginin, in der Sanduhr). Über solche Modifikationen, die mit der Zeit akkumulieren, ist auf molekularer Ebene noch wenig bekannt. In ihrer Zuschrift auf S. 11569 ff. berichten C. F. W. Becker und Mitarbeiter über die Auswirkungen der nPTM Argypyrimidin auf Struktur und Aktivität eines humanen Chaperon-Proteins. (Bildgestaltung: iStock.com/Dmytro Kozlov)

Magnetische Anisotropie

Das Heptacyanowolframat(IV)-Anion wurde synthetisiert und charakterisiert. Wie K. R. Dunbar und Mitarbeiter in ihrer Zuschrift auf S. 11540 ff. zeigen, verfügen seine Salze über außerordentlich große positive Nullfeldaufspaltungsparameter.



Zellwachstum

Auf Titanoberflächen, die mit dem Insulin-ähnlichen Wachstumsfaktor-1 modifiziert wurden, kommt es zu verstärktem Zellwachstum. Y. Ito et al. zeigen in der Zuschrift auf S. 11619 ff., dass der Ansatz Potenzial für medizinische Implantate innewohnt.



Energetische Materialien

In ihrer Zuschrift auf S. 11644 ff. berichten A. M. Churakov et al. über die Synthese des neuen energiereichen Stickstoffsystems 1,2,3,4-Tetrazino-[5,6-e]-1,2,3,4-tetrazin-1,3,6,8-tetraoxid.

So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: chem-reprints@wiley-vch.de

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

Telefon: (+49) 62 01-606-327

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: rights-and-licences@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

Online Open:

Margitta Schmitt

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-550

Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinental-europa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter www.gdch.de oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



Stöbern und lesen Sie in der **Angewandten** mit neuer Leichtigkeit auf Ihrem Smartphone oder Tablet

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



Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

11498 – 11501

Autoren-Profile



„Wenn ich für einen Tag jemand anders sein könnte, wäre es Bono.

Die aktuell größte Herausforderung für Wissenschaftler ist, bei Politikern und Entscheidungsträgern Gehör zu finden. ...“

Dies und mehr von und über Olivier Baudoin finden Sie auf Seite 11502.

Olivier Baudoin 11502



L. E. Overman



M. C. White



H. Yorimitsu



K. Kern



C. Wöll

Nachrichten

Ryoji-Noyori-Preis: L. E. Overman 11503

Mukaiyama-Preis: M. C. White und H. Yorimitsu 11503

Van't-Hoff-Preis: K. Kern und C. Wöll 11503

In die Australian Academy of Science gewählt: J. J. Gooding 11503

Liebig-Denkprobe: M. Antonietti 11503

Hermann-Staudinger-Preis: K. Müllen 11504

Reimund-Stadler-Preis: M. Sommer und F. H. Wurm 11504



J. J. Gooding



M. Antonietti



K. Müllen



M. Sommer



F. R. Wurm

Nachrufe

Ahmed Hassan Zewail, Linus-Pauling-Professor für Chemie, Professor für Physik und Direktor des Physical Biology Center for Ultrafast Science and Technology am California Institute of Technology ist am 2. August 2016 gestorben. Zewail, der 1999 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt worden war, hat mit den Femtosekundenlasertechniken und der 4D-Elektronenmikroskopie die Chemie und verwandte Wissenschaften revolutioniert.

Ahmed Hassan Zewail (1946–2016)

S. J. M. Thomas* — 11505 – 11506

Bücher

Domino and Intramolecular
Rearrangement Reactions as Advanced
Synthetic Methods in Glycosciences

Z. J. Witczak, R. Bielski

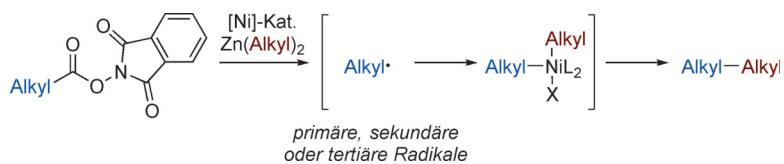
rezensiert von S. J. Scheck*

11507 – 11508

Highlights**Kreuzkupplungen**

M. O. Konev, E. R. Jarvo* 11510 – 11512

Decarboxylierende Alkyl-Alkyl-Kreuzkupplungen



Alkyl zu Alkyl: Eine bedeutende Erweiterung von Alkyl-Alkyl-Kreuzkupplungsreaktionen, nämlich die Nickel-katalysierte decarboxylierende Negishi-Kupplung von *N*-Hydroxyphthalimidestern, wurde kürz-

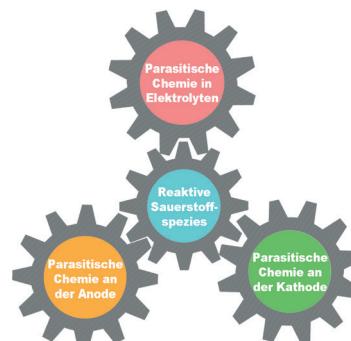
lich von Baran und Mitarbeitern vorgestellt. Damit ist eine gut durchführbare neue Methode zur Synthese hochfunktionalisierter Verbindungen einschließlich Naturstoffderivaten gegeben.

Kurzaufsätze**Energiespeicherung**

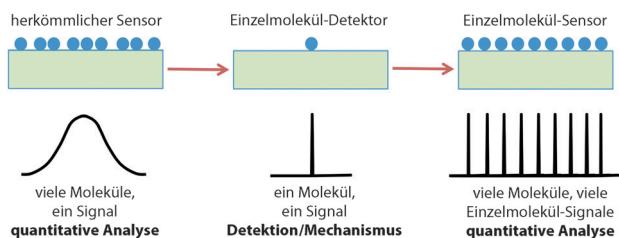
X. Yao, Q. Dong, Q. Cheng,
D. Wang* — 11514 – 11524

Warum Lithium-Sauerstoff-Batterien versagen: Parasitäre chemische Reaktionen und ihr synergistischer Effekt

Ein Rad greift ins andere: In Lithium-Sauerstoff-Batterien sind reaktive Sauerstoffspezies an fast allen parasitären chemischen Reaktionen an der Anode, der Kathode und im Elektrolyten beteiligt oder fördern diese. Das Verständnis ihres synergistischen Effekts wird eine rationalere Entwicklung zukünftiger Lithium-Sauerstoff-Batterien ermöglichen.



Aufsätze



Fortschritte in der Messtechnik ermöglichen eine schrittweise Verringerung von Probengrößen, sodass heute Einzelmolekül-Messungen zu den gängigen Methoden gehören. Erwartet wird nun eine neue Generation von Sensoren, mithilfe derer

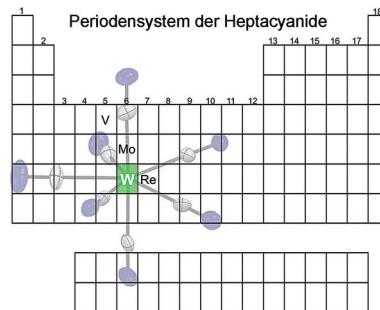
vielzählige Einzelmolekül-Ereignisse zur quantitativen Analyse genutzt werden können. Herausforderungen, Möglichkeiten und neuere Entwicklungen im Bereich quantitativer Einzelmolekül-Sensoren werden diskutiert.

Sensoren

J. J. Gooding,* K. Gaus* 11526–11539

Einzelmolekül-Sensoren: Herausforderungen und Möglichkeiten für die quantitative Analyse

Wolfram schließt sich der Familie an: Ein Salz des Heptacyanowolframat(IV)-Anions wurde synthetisiert und strukturell wie magnetisch charakterisiert. Das homoleptische Heptacyanid mit $S=1$ hat einen außerordentlich hohen positiven Wert für den Nullfeldaufspaltungsparameter D .



Zuschriften

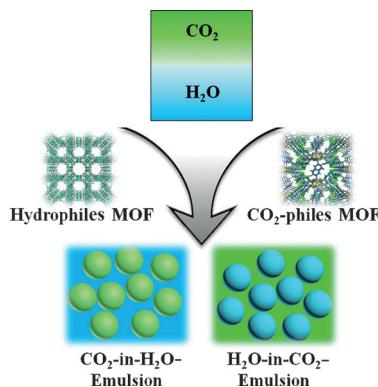
Wolfracyanidkomplexe

F. J. Birk, D. Pinkowicz,
K. R. Dunbar* 11540–11543

The Heptacyanotungstate(IV) Anion:
A New 5 d Transition-Metal Member of
the Rare Heptacyanometallate Family of
Anions



Frontispiz



MOFs als Emulgatoren: Metall-organische Gerüste (MOFs) wurden zum Emulgieren von CO₂ und Wasser eingesetzt. Die MOF-stabilisierte CO₂-Wasser-Emulsion ist außergewöhnlich stabil und lässt sich durch Variieren des MOF und der Lösungseigenschaften von CO₂ gezielt einstellen. Die Freisetzung von CO₂ aus der Emulsion bietet eine einfache Möglichkeit zum Aufbau neuartiger MOF-Überstrukturen.

Emulsionen

C. Liu, J. Zhang,* L. Zheng, J. Zhang,
X. Sang, X. Kang, B. Zhang, T. Luo, X. Tan,
B. Han 11544–11548

Metal–Organic Framework for
Emulsifying Carbon Dioxide and Water



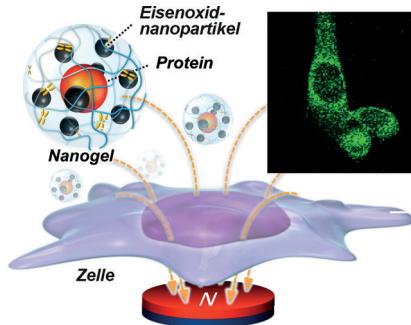
Wirkstofftransport

R. Kawasaki, Y. Sasaki,* K. Katagiri,
S. Mukai, S. Sawada,
K. Akiyoshi* **11549–11553**



Magnetically Guided Protein Transduction by Hybrid Nanogel Chaperones with Iron Oxide Nanoparticles

Proteine werden einfach transduziert mit Hilfe von Hybridkonstrukten aus Polysaccharidnanogel und Eisenoxid-nanopartikeln. Die Chaperon-artigen Funktionen des Nanogels und die magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel ermöglichen es, funktionale Proteine unter Wahrung ihrer ursprünglichen Aktivitäten gezielt in Zellen einzuschleusen.

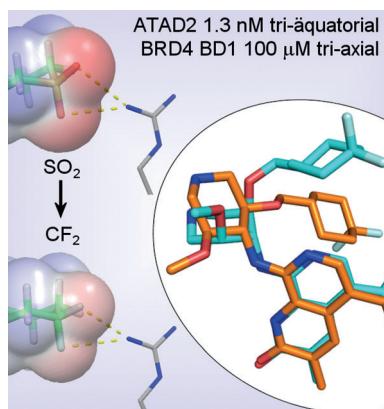


Epigenetik

P. Bamborough,* C. Chung,
E. H. Demont,* R. C. Furze,
A. J. Bannister, K. H. Che, H. Diallo,
C. Douault, P. Grandi, T. Kouzarides,
A.-M. Michon, D. J. Mitchell, R. K. Prinjha,
C. Rau, S. Robson, R. J. Sheppard,
R. Upton, R. J. Watson **11554–11558**



A Chemical Probe for the ATAD2 Bromodomain



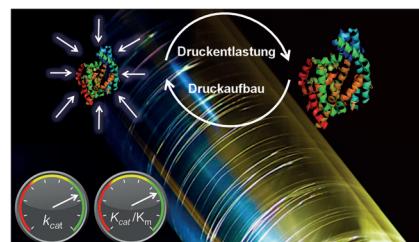
ANCCA ist los: ATAD2 oder ANCCA ist ein krebsassoziiertes Protein mit einer Bromodomäne. Ausgehend von einer potenzen Leitstruktur wurde die Permeabilität und Selektivität gegenüber BET-Bromodomänen durch zwei Maßnahmen verbessert: 1) die Einführung der CF_2 -Gruppe als Sulfon-Bioisoster und 2) die Nutzung von 1,3-Wechselwirkungen zur Steuerung der Konformation eines Piperidinrings. GSK8814 ist die erste nanomolare, selektive und zellgängige chemische Sonde für ATAD2.

Biokatalyse

J. Britton, L. M. Meneghini, C. L. Raston,*
G. A. Weiss* **11559–11563**



Accelerating Enzymatic Catalysis Using Vortex Fluidics



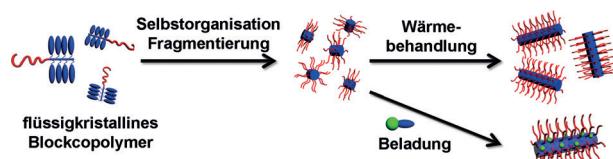
Rhythmus der Enzyme: Ein einfacher und allgemeiner Ansatz zur Beschleunigung von Enzymen durch Anwendung von Druckwellen in dünnen Filmen wurde entwickelt. Jedes Enzym reagiert am besten auf spezifische Schwingungen – ein bislang unbeachteter Aspekt der Biokatalyse.

Mizellen

X. Y. Li,* B. X. Jin, Y. Gao, D. W. Hayward,
M. A. Winnik, Y. J. Luo,*
I. Manners* **11564–11568**

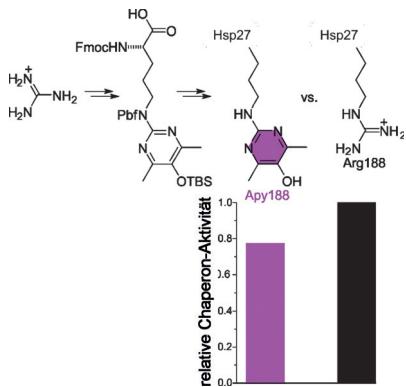


Monodisperse Cylindrical Micelles of Controlled Length with a Liquid-Crystalline Perfluorinated Core by 1D „Self-Seeding“



„Flüssiger“ Kern: Zylindrische Blockcopolymermizellen mit einem mesogenen perfluorierten Kernstück gehen bei Fragmentierung und anschließender Wärme-

behandlung eine Autokeimbildung ein. Die Produkte sind von einheitlicher Länge und eignen sich als Transporter, z. B. für einen Fluoreszenzfarbstoff.



Aufnahmeprüfung: Durchschnittlich 18 nm große metallsubstituierte ϵ -Fe₂O₃-Nanopartikel der Zusammensetzung ϵ -Ga_{0.31}Ti_{0.05}Co_{0.05}Fe_{1.59}O₃ wurden synthetisiert. Die Ga-, Ti- und Co-Kationen modifizieren die magnetischen Eigenschaften von ϵ -Fe₂O₃ für eine Anwendung in Magnetbändern. Ein solches Magnetband mit hohem Signal-Rausch-Verhältnis belegt das Potenzial für die Speicherung großer Datenmengen.

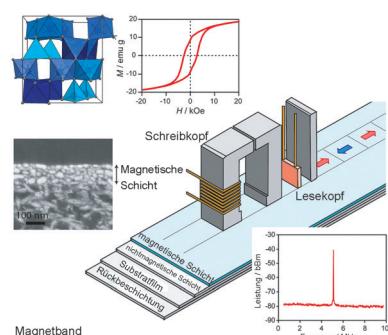
Arg verändert: Die nichtenzymatische posttranskriptionale Modifikation (nPTM) Argpyrimidin (Apy) wurde durch Protein-Semisynthese in Hsp27 eingebaut, und die Auswirkungen des Einbaus wurden auf molekularer Ebene untersucht. Apy verringert die Hsp27-Chaperon-Aktivität und -Oligomerisierung, ohne dabei die Faltung zu beeinflussen, was dafür spricht, dass nPTMs die Proteinfunktion verändern können.

Posttranskriptionale Modifikationen

M. Matveenko, E. Cichero, P. Fossa, C. F. W. Becker* 11569–11574

Impaired Chaperone Activity of Human Heat Shock Protein Hsp27 Site-Specifically Modified with Argpyrimidine

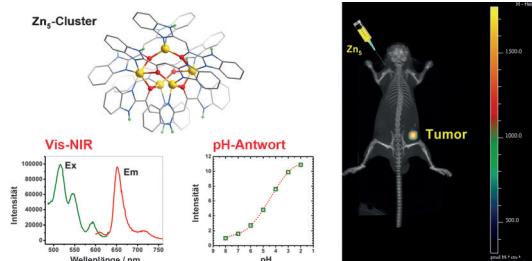
Titelbild



Magnetische Materialien

S. Ohkoshi,* A. Namai, M. Yoshiyuki, K. Imoto, K. Tamazaki, K. Matsuno, O. Inoue, T. Ide, K. Masada, M. Goto, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki 11575–11578

Multimetal-Substituted Epsilon-Iron Oxide ϵ -Ga_{0.31}Ti_{0.05}Co_{0.05}Fe_{1.59}O₃ for Next-Generation Magnetic Recording Tape in the Big-Data Era



Zn scheint durch: Ein Zn₅-Koordinationscluster, der unter Anregung mit sichtbarem Licht im sichtbaren bis nahinfraroten Bereich emittiert, erweist sich als stabil, pH-sensitiv und kaum zytotoxisch. Er

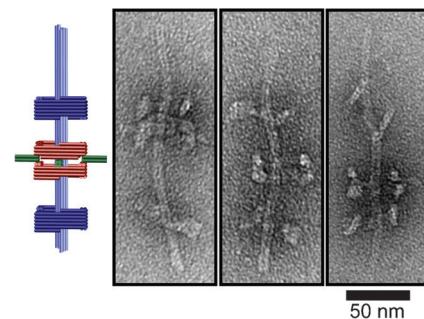
wurde als neuartige Fluoreszenzsonde für die nichtinvasive In-vivo-Bildgebung von Tumoren mit Größen bis hinab zu 13.5 mm³ eingesetzt.

Bildgebungstechniken

M.-H. Zeng,* Z. Yin, Z.-H. Liu, H.-B. Xu, Y.-C. Feng, Y.-Q. Hu, L.-X. Chang, Y.-X. Zhang, J. Huang,* M. Kurmoo 11579–11583

Assembly of a Highly Stable Luminescent Zn₅ Cluster and Application to Bio-Imaging

Rotaxane mit einer Länge von bis zu 200 nm wurden aus DNA-Origamistrukturen synthetisiert. Die eingefädelten Makrocyclen können kontrolliert an einem der beiden Hantelstopper angedockt werden, und eine Rekonfiguration des Systems führt zu neuen, ansonsten nicht begünstigten Rotaxan-Topologien.



DNA-Nanotechnologie

J. T. Powell, B. O. Akhuetie-Oni, Z. Zhang, C. Lin* 11584–11588

DNA Origami Rotaxanes: Tailored Synthesis and Controlled Structure Switching

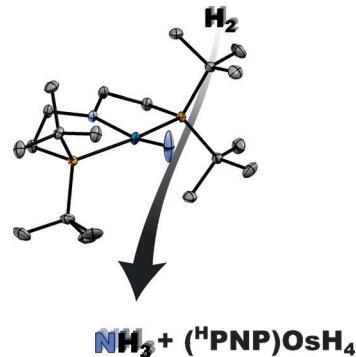
Stickstofffixierung

F. S. Schendzielorz, M. Finger,
C. Volkmann, C. Würtele,
S. Schneider* **11589–11592**



A Terminal Osmium(IV) Nitride:
Ammonia Formation and Ambiphilic
Reactivity

Die erste rationale Synthese eines isolierbaren Osmium(IV)-nitrids wird beschrieben. Die Titelverbindung $[\text{Os}(\text{N})\{-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2)_2\}]$ zeigt ambiphile Nitridreaktivität und setzt unter Hydrogenolyse mit H_2 Ammoniak in hohen Ausbeuten frei. Die Ergebnisse unterstreichen die Rolle niedervalenter Osmiumnitride und der H_2 -Heterolyse für Strategien der Stickstofffixierung.



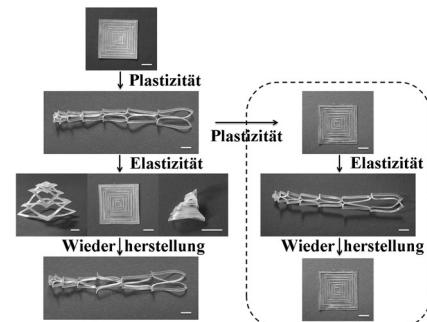
Plastizität

N. Zheng, Z. Z. Fang, W. K. Zou,
Q. Zhao,* T. Xie* **11593–11597**



Thermoset Shape-Memory Polyurethane
with Intrinsic Plasticity Enabled by
Transcarbamoylation

Duroplastische Polymere sind für ihre besonderen thermomechanischen Eigenschaften bekannt, chemische Vernetzung führt aber meist zu starren Strukturen. Nun wird gezeigt, dass auch duroplastisches Polyurethan mit Formgedächtnis durch eine topologische Netzwerk-Reorganisation, die durch Transcarbamoylierung ausgelöst wird, permanent umgeformt werden kann („Plastizität“).



Innentitelbild

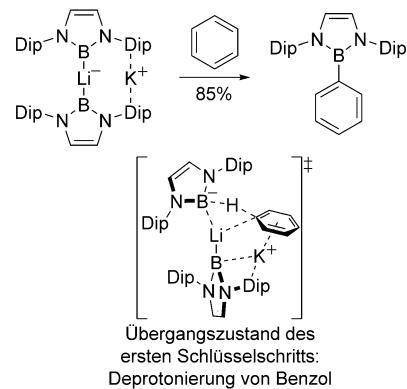
Superbasen

T. Ohsato, Y. Okuno, S. Ishida, T. Iwamoto,
K.-H. Lee, Z. Lin,* M. Yamashita,*
K. Nozaki* **11598–11602**



A Potassium Diboryllithiate: Synthesis,
Bonding Properties, and the Deprotonation
of Benzene

Das Kaliumdiboryllithiat B_2LiK wurde synthetisiert und strukturell charakterisiert, und seine Bindungssituation wurde mit NMR-, XRD-, NPA- und AIM-Analysen untersucht. B_2LiK deprotoniert Benzol unter Bildung eines Phenylborans als Hauptprodukt. Ein Reaktionsmechanismus auf der Grundlage von Dichtefunktionalrechnungen deutet an, dass die Deprotonierung durch Koordination von Benzol an K^+ ausgelöst wird.

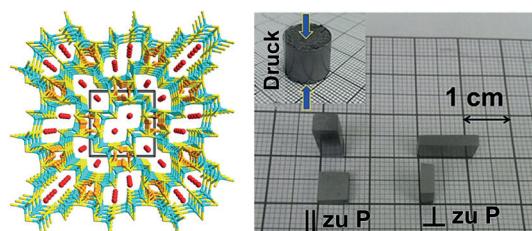


Thermoelektrika

H. Lin, G. Tan, J. N. Shen, S. Q. Hao,
L. M. Wu,* N. Calta, C. Malliakas,
S. Wang, C. Uher, C. Wolverton,
M. G. Kanatzidis* **11603–11608**

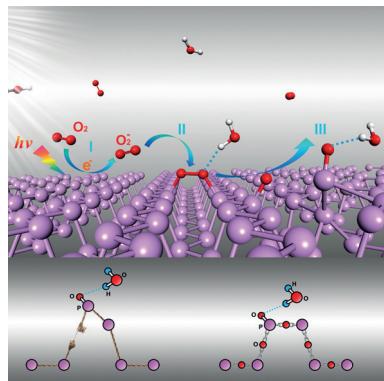


Concerted Rattling in CsAg_5Te_3 Leading to
Ultralow Thermal Conductivity and High
Thermoelectric Performance



Das p-Thermoelektrikum CsAg_5Te_3 zeichnet sich durch eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit ($\kappa_{\text{tol}} \approx 0.18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) und eine hohe Gütezahl ($ZT \approx 1.5$ bei 727 K) aus. Die geringe Wärmeleitfähigkeit wird

mit einem zuvor nicht identifizierten Phononenrasseln erklärt, das ein Rasseln der Ag-Ionen einschließt und die Grüneisen-Parameter des Materials deutlich erhöht.



Ein Drei-Stufen-Modell für die Zersetzung von schwarzem Phosphor (BP) wird vorgestellt, und eine mögliche Schutzstrategie unter Verwendung einer vollständig oxidierten BP-Schicht wird entwickelt. Eine solche Schicht ist widerstandsfähig gegen Wasser und schützt den unter ihr liegenden BP bei hoher Lochbeweglichkeit.

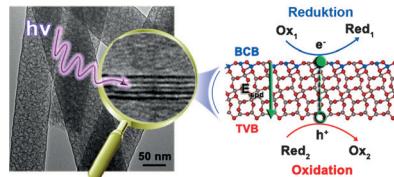
Schwarzer Phosphor

Q. Zhou, Q. Chen,* Y. Tong,
J. Wang* 11609–11613

Light-Induced Ambient Degradation of Few-Layer Black Phosphorus: Mechanism and Protection



Ein poröser Nanophotokatalysator aus einem Ga- und In-haltigen Dimetalloxid mit einer Atomschicht dünne Porenwände wurde synthetisiert. Seine einzigartige elektronische Struktur verleiht dem Material nützliche Eigenschaften für die Photokatalyse, wie am Beispiel einer effizienten Wasserstoffentwicklung gezeigt wurde.

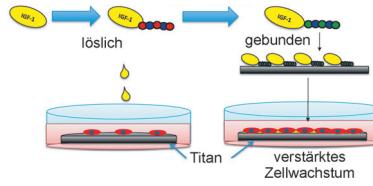


Photokatalyse

H. Chen, G. Yu, G.-D. Li, T. Xie, Y. Sun,
J. Liu, H. Li, X. Huang, D. Wang, T. Asefa,*
W. Chen,* X. Zou* 11614–11618



Eine Titanoberfläche mit Anwendungspotenzial für künstliche Zahn- oder Gelenkimplantate wurde mit einem Insulinartigen Wachstumsfaktor-1 modifiziert, der durch einen bioorthogonalen Ansatz aus Protein-Engineering und Enzymmodifikation hergestellt wurde. Die Methode führt zu einem verstärkten Zellwachstum auf der Metallocberfläche.



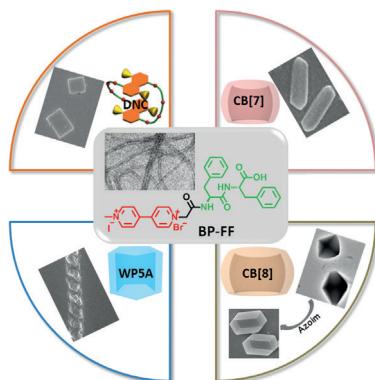
Zellwachstum

C. Zhang, H. Miyatake, Y. Wang, T. Inaba,
Y. Wang, P. Zhang, Y. Ito* 11619–11623



A Bioorthogonal Approach for the Preparation of a Titanium-Binding Insulin-like Growth-Factor-1 Derivative by Using Tyrosinase

Innen-Rücktitelbild



Viele Wirte für einen Gast: Durch die supramolekulare Modulation einer Bipyridinium-modifizierten Diphenylalanin-Gastspezies mit vier verschiedenen Wirt-Makrocyclen wurde eine Reihe morphologisch interessanter Aggregate konstruiert. Azoim = Azophenylimidazolium-Salz.

Supramolekulare Aggregate

W. Zhang, Y.-M. Zhang, S.-H. Li, Y.-L. Cui,
J. Yu, Y. Liu* 11624–11628



Tunable Nanosupramolecular Aggregates Mediated by Host–Guest Complexation

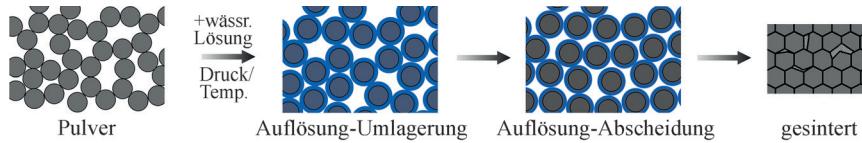


Sinterung

J. Guo, H. Guo, A. L. Baker, M. T. Lanagan, E. R. Kupp, G. L. Messing, C. A. Randall* **11629–11633**



Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics



Ein Durchbruch in der Sinterung von Keramiken – bezeichnet als Kaltsinterung (CSP) – wird eingeführt. Eine breite Spanne von anorganischen Materialien und Kompositen kann bei viel niedrigeren Temperaturen gesintert werden (zwischen

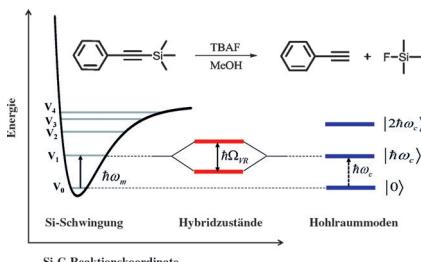
Raumtemperatur und 200 °C), als bisher für möglich gehalten. Die Methode verwendet Wasser als transiente Flüssigphase, das die Verdichtung des Materials durch einen Lösungs-Abscheidungs-Prozess bewirkt.



Reaktionskinetik



A. Thomas, J. George, A. Shalabney, M. Dryzhakov, S. J. Varma, J. Moran, T. Chervy, X. Zhong, E. Devaux, C. Genet, J. A. Hutchison, T. W. Ebbesen* **11634–11638**



Ground-State Chemical Reactivity under Vibrational Coupling to the Vacuum Electromagnetic Field

Die Entschüttung eines einfachen Alkinysilans im Grundzustand wurde bei starker Schwingungskopplung mit dem Vakuumfeld eines resonanten optischen Hohlraums untersucht. Sind die Si-C-Streckschwingungen stark gekoppelt, wird die Reaktion deutlich langsamer. Die relative Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei starker Kopplung hängt von der Rabi-Aufspaltung ab.



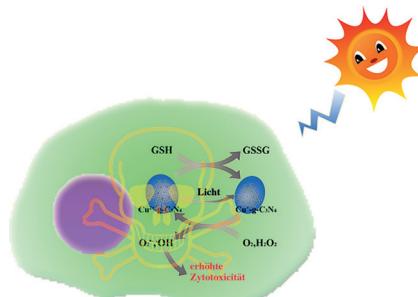
Nanomedizin

E. Ju, K. Dong, Z. Chen, Z. Liu, C. Liu, Y. Huang, Z. Wang, F. Pu, J. Ren,* X. Qu* **11639–11643**



Copper(II)-Graphitic Carbon Nitride Triggered Synergy: Improved ROS Generation and Reduced Glutathione Levels for Enhanced Photodynamic Therapy

Die Einführung von Cu²⁺ in Nanoblätter aus graphitischem Kohlenstoffnitrid (g-C₃N₄) erhöht deren Effizienz als Photosensibilisatoren für die photodynamische Therapie. Die gesteigerte Zytotoxizität beruht auf der besseren lichtinduzierten Erzeugung reaktiver Sauerstoffspezies in Kombination mit einer Senkung der intrazellulären Glutathion(GSH)-Konzentration (siehe Bild).



Energetische Materialien

M. S. Klenov, A. A. Guskov, O. V. Anikin, A. M. Churakov,* Y. A. Strelenko, I. V. Fedyanin, K. A. Lyssenko, V. A. Tartakovskiy **11644–11647**



Synthesis of Tetrazino-tetrazine 1,3,6,8-Tetraoxide (TTTO)

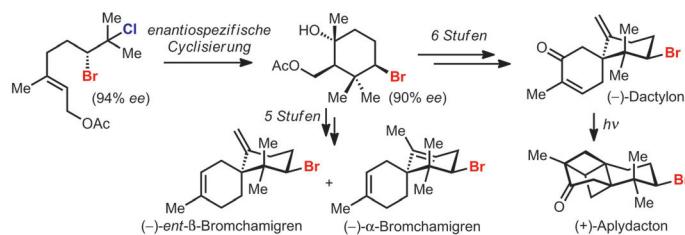


Energiereicher Schmetterling: Eine zehnstufige Synthese von TTTO (siehe Bild) basiert auf dem sequenziellen Aufbau von zwei 1,2,3,4-Tetrazin-1,3-dioxid-Ringen

durch Bildung von Oxodiazonium-Ionen und deren intramolekulare Kupplung mit *tert*-Butyl-NNO-azoxo-Gruppen. TTTO ist eine neue hochenergetische Verbindung.



Rücktitelbild



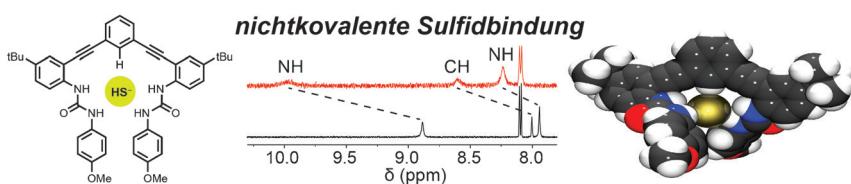
Wegweisende Dihalogenide: Eine stereospezifische Brompolyen-Cyclisierung eines enantiomerenangereicherten Bromchlorids öffnet einen allgemeinen Zugang zu den bromierten Chamigren-

Sesquiterpenen (siehe Schema). Die Totalsynthese von (+)-Aplydacton wurde durch eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition abgeschlossen.

Asymmetrische Synthese

A. J. Burckle, V. H. Vasilev,
N. Z. Burns* **11648–11651**

A Unified Approach for the Enantioselective Synthesis of the Brominated Chamigrene Sesquiterpenes



Übelriechend und giftig – das sind die beiden wichtigsten Attribute von Schwefelwasserstoff, dem jüngsten bisher entdeckten endogenen Gasotransmitter. Ein

synthetischer Rezeptor für die reversible supramolekulare Bindung von HS^- wurde entwickelt und spektroskopisch in Lösung sowie kristallographisch charakterisiert.

Wirt-Gast-Systeme

M. D. Hartle, R. J. Hansen, B. W. Tresca,
S. S. Prakel, L. N. Zakharov, M. M. Haley,*
M. D. Pluth,*
D. W. Johnson* **11652–11656**

A Synthetic Supramolecular Receptor for the Hydrosulfide Anion



- * kontrollierte Selektivität
- * reversibel
- * großes Substratspektrum
- * einfacher Katalysator
- * ohne Additiv

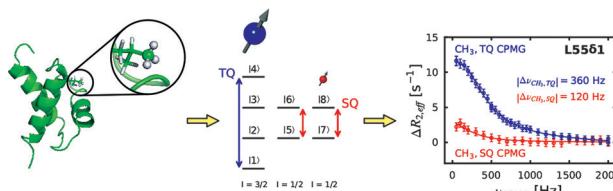
Tauschgeschäft: Ein Lanthanoid-katalysierter Alkinyltausch über die Spaltung einer C-C-Einfachbindung überführt interne Propargylamine selektiv in andere substituierte Propargylamine. Gegenüber

Metatheseverfahren für die Alkin-umwandlung hat diese Reaktion deutliche Vorteile bezüglich Anwendungsbreite und kontrollierbarer Selektivität.

Synthesemethoden

Y. Shao, F. Zhang, J. Zhang,
X. Zhou* **11657–11661**

Lanthanide-Catalyzed Reversible Alkynyl Exchange by Carbon–Carbon Single-Bond Cleavage Assisted by a Secondary Amino Group



Aller guten Dinge sind drei: Ein Dreifach-quanten- ^1H -CPMG-Relaxationsdispersionsexperiment wurde entwickelt, das auf die $^{13}\text{CH}_3$ -markierten Methylgruppen in Proteinen fokussiert. Die Methode detek-

tiert die Proteindynamik im Millisekundenbereich mit viel höherer Empfindlichkeit als entsprechende Einzelquanten-Varianten, da die Dispersionsprofile bis zu neunmal größer sind.

NMR-Spektroskopie

T. Yuwen, P. Vallurupalli,
L. E. Kay* **11662–11666**

Enhancing the Sensitivity of CPMG Relaxation Dispersion to Conformational Exchange Processes by Multiple-Quantum Spectroscopy

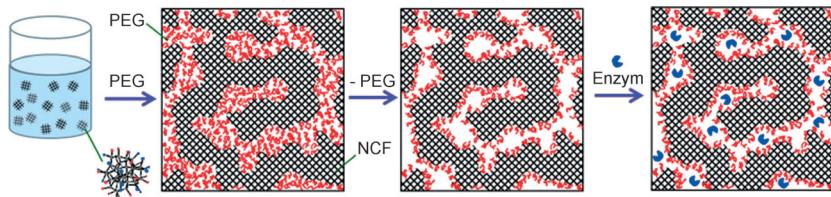


Biokatalyse

J.-S. Bae, E. Jeon, S.-Y. Moon, W. Oh,
S.-Y. Han, J.-H. Lee, S. Y. Yang,*
D.-M. Kim, J.-W. Park* — **11667–11670**



Bicontinuous Nanoporous Frameworks:
Caged Longevity for Enzymes



Behütete Umgebung: Ein bikontinuierliches nanoporöses Gerüst wurde durch Phasentrennung, Gelierung und Anknüpfung der Solmischung eines wachsenden Gerüsts und Polymers syn-

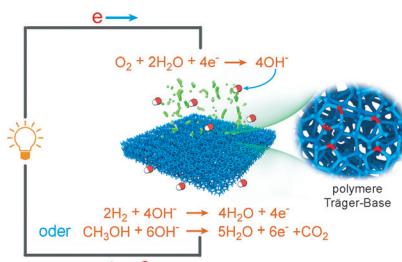
thetisiert. In den resultierenden bikontinuierlichen nanoporösen Film wurde ein Enzym eingelagert, das ohne Aktivitätsverlust über viele Katalysezyklen genutzt werden konnte.

Anionenaustauschmembranen

Z. Yang, R. Guo, R. Malpass-Evans,
M. Carta, N. B. McKeown,* M. D. Guiver,*
L. Wu, T. Xu* — **11671–11674**



Highly Conductive Anion-Exchange
Membranes from Microporous Tröger's
Base Polymers



Polymere quaternisierte Tröger-Basen

bilden hoch leitende und beständige Anionenaustauschmembranen mit Einsatzmöglichkeiten in der Energiekonversion. Die V-förmige Tröger-Base-Einheit verhindert eine effiziente Packung der Polymerketten und führt zu intrinsischer Mikroporosität. Die daraus folgende schwammartige Morphologie erleichtert den schnellen Anionentransport.

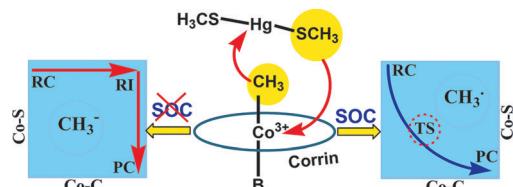


Reaktionsmechanismen

T. B. Demissie, B. D. Garabato, K. Ruud,
P. M. Kozlowski* — **11675–11678**



Mercury Methylation by Cobalt
Corrinoids: Relativistic Effects Dictate the
Reaction Mechanism



Relativ entscheidend: Die Methylierung von $\text{Hg}^{\text{II}}(\text{SCH}_3)_2$ mit einem Corrinoid-basierten Methyldonor verläuft konzertiert über einen einzigen Übergangszustand durch Transfer eines Methylradikals. Der Reaktionsmechanismus resultiert aus

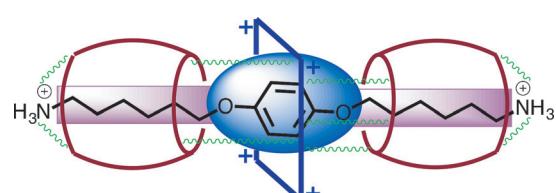
relativistischen Effekten; somit wurde erstmals gezeigt, dass Relativität für einen enzymatischen Reaktionsmechanismus entscheidend sein kann. SOC=Spin-Bahn-Kopplung.

Supramolekulare Chemie

M. H. Tootoonchi, G. Sharma, J. Calles,
R. Prabhakar,
A. E. Kaifer* — **11679–11683**

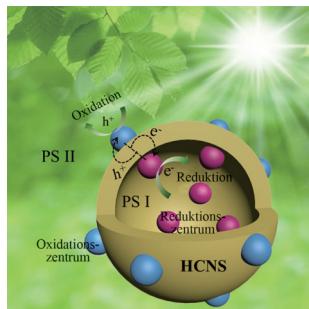


Cooperative Self-Assembly of a
Quaternary Complex Formed by Two
Cucurbit[7]uril Hosts, Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene), and a „Designer“ Guest



Ein Gastmoleköl, das gezielt so entworfen wurde, dass es drei benachbarte Bindungsstellen trägt, dient als zentrale Komponente für die hoch kooperative Anordnung eines neuartigen quaternären

supramolekularen Komplexes. Laterale Wechselwirkungen zwischen den Wirtskomponenten tragen signifikant zur kooperativen Bindung bei.

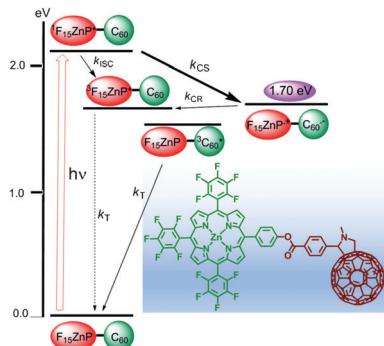


Räumlich getrennt: Kohlenstoffnitrid-Halbleiterhohlkugelchen mit Pt-Nanopartikeln an der inneren Oberfläche und Co_3O_4 -Nanopartikeln an der äußeren Oberfläche wurden gezielt hergestellt. Die Janus-artige hohle Struktur ist in der photokatalytischen Wasserspaltung aktiv, wobei die Ladungstrennung gefördert und die unerwünschte Rückreaktion gehemmt wird.

Wasserspaltung

D. D. Zheng, X. N. Cao,
X. C. Wang* **11684–11688**

Precise Formation of a Hollow Carbon Nitride Structure with a Janus Surface To Promote Water Splitting by Photoredox Catalysis

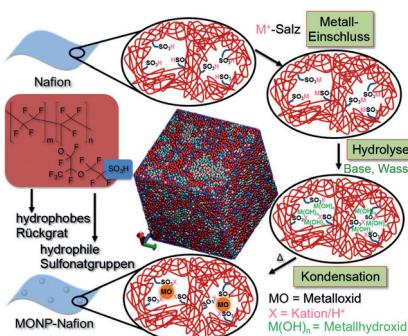


Trennung auf Dauer: Eine Donor-Akzeptor-Dyade, in der ein Zinkporphyrin mit hohem Oxidationspotential kovalent mit C_{60} verknüpft ist, wurde synthetisiert. Durch photoinduzierten Elektronentransfer wurde ein energiereicher ladungstrennter Zustand (1.70 eV) mit einer Lebensdauer von 50–60 ns erzeugt, der für viele photokatalytische Reaktionen mit hohem Energie(oder Potential)-Bedarf geeignet sein kann.

Ladungstrennung

G. N. Lim, C. O. Obondi,
F. D'Souza* **11689–11693**

A High-Energy Charge-Separated State of 1.70 eV from a High-Potential Donor-Acceptor Dyad: A Catalyst for Energy-Demanding Photochemical Reactions

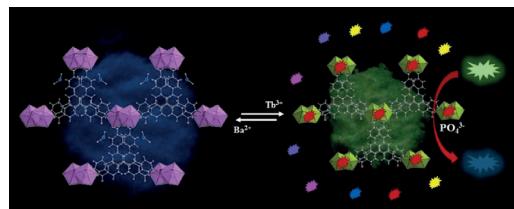


Die Faktoren, die das In-situ-Wachstum von Metalloidnanopartikeln in einer selbstsegregierten Polyelektrolytmembran (Nafion) bestimmen, werden untersucht. Durch Variieren des binären Wasser/Alkohol-Lösungsmittelgemischs lassen sich die Größe, Form und exponierten Kristallflächen maßgeschneidert einstellen.

Nanopartikelwachstum

J. Landers, J. Colon-Ortiz, K. Zong,
A. Goswami, T. Asefa, A. Vishnyakov,
A. V. Neimark* **11694–11699**

In Situ Growth and Characterization of Metal Oxide Nanoparticles within Polyelectrolyte Membranes



Einmal durchgewechselt: Eine vollständige Metathese von Erdalkali- (Ba^{2+}) zu Seltenerdmetallionen (Tb^{3+}) wurde in Einkristallen eines Metall-organischen

Gerüsts (MOF) erreicht. Das durch diesen Ionenaustausch erhaltene MOF wirkt als Sensor für Phosphat-Anionen.

Metall-organische Gerüste

K. S. Asha, R. Bhattacharjee,
S. Mandal* **11700–11704**

Complete Transmetalation in a Metal-Organic Framework by Metal Ion Metathesis in a Single Crystal for Selective Sensing of Phosphate Ions in Aqueous Media



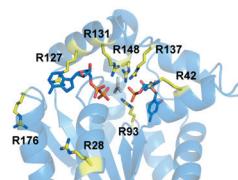
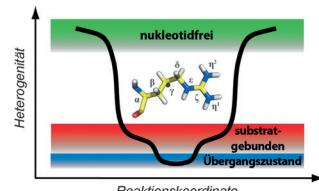
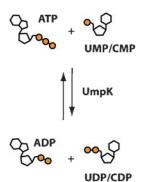
Phosphoryltransfer



C. Zeymer, N. D. Werbeck,
S. Zimmermann, J. Reinstein,*
D. F. Hansen* **11705–11709**



Characterizing Active Site Conformational Heterogeneity along the Trajectory of an Enzymatic Phosphoryl Transfer Reaction



Die **konformative Heterogenität** von Arginin-Seitenketten wurde entlang der durch die Nukleosidmonophosphatkinase UmpK katalysierten Phosphoryltransferreaktion quantifiziert. Die katalytisch notwendigen Gruppen sind bemerkenswert starr in einem Übergangszustandsanalo-

gen Komplex, was darauf hinweist, dass das Enzym seine konformative Freiheit entlang seines Reaktionspfades einschränkt, um so Nebenreaktionen zu vermeiden und einen selektiven Phosphoryltransfer zu ermöglichen.

EPR-Spektroskopie

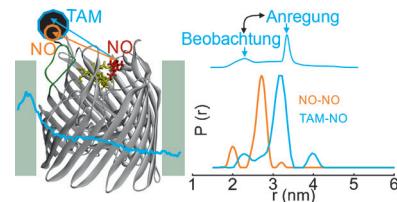


B. Joseph,* V. M. Tormyshev,
O. Y. Rogozhnikova, D. Akhmetzyanov,
E. G. Bagryanskaya,
T. F. Prisner* **11710–11714**



Selective High-Resolution Detection of Membrane Protein–Ligand Interaction in Native Membranes Using Trityl–Nitroxide PELDOR

Mithilfe von **PELDOR** lassen sich Abstände zwischen Spinmarkierungen in Biomolekülen genau bestimmen. Für die Untersuchung heterooligomerer Proteinkomplexe ist eine Kombination verschiedener Spinmarkierungen erforderlich. Die orthogonale Spinmarkierung mit der Triarylmethyl(TAM)- und einer Nitroxid-Gruppe wurde genutzt, um Protein–Ligand-Wechselwirkungen in nativen Lipiddoppelschichten aufzudecken.

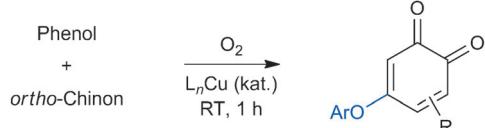


Kupfer-Katalyse



Z. Huang, J.-P. Lumb* **11715–11719**

A Catalyst-Controlled Aerobic Coupling of *ortho*-Quinones and Phenols Applied to the Synthesis of Aryl Ethers



- mehr als 30 Beispiele
- toleriert funktionelle Gruppen
- einfache Reagentien
- Dekagramm-Maßstab
- leicht modifizierbare Produkte

Die **Reaktivität** von *ortho*-Chinonen kann mit Kupfer kontrolliert werden, und eine aerobe Kreuzkupplung mit Phenolen wurde entwickelt, die unter milden Bedingungen zu unterschiedlichsten

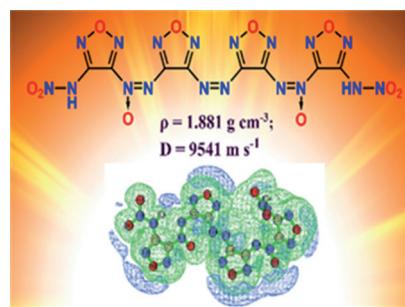
Arylethern führt. Erstmals wurden *ortho*-Chinone in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators kovalent modifiziert, wodurch neue Möglichkeiten für ihre Verwendung in der Synthese entstehen.

Energetische Materialien

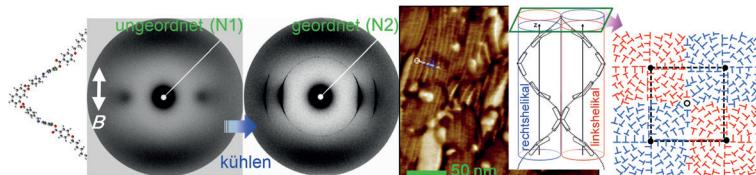


Y. Liu, J. Zhang,* K. Wang, J. Li, Q. Zhang,*
J. M. Shreeve* **11720–11723**

Bis(4-nitraminofurazanyl-3-azoxy)-azofurazan and Derivatives: 1,2,5-Oxadiazole Structures and High-Performance Energetic Materials

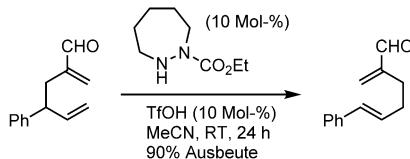


Beste Zutaten: Bis(4-nitraminofurazanyl-3-azoxy)-azofurazan und zehn verwandte energetische Salze wurden synthetisiert. Die Verbindungen zeichnen sich durch sehr große Bildungswärmen und hervorragende Explosioneigenschaften aus.

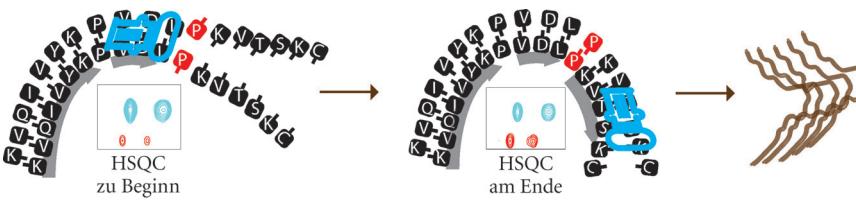


Alles Banane: Für ein bananenförmiges Molekül mit 1,7-Naphthalin-Kern wurde ein mesomorpher Übergang zwischen nematischen Phasen beobachtet. Ein Modell für die anomale nematische Ord-

nung beruht auf einer Analogie des Wirbelgitters, in dem zweierlei Zylinder aus links- und rechtsgängigen Helices gebildet werden.



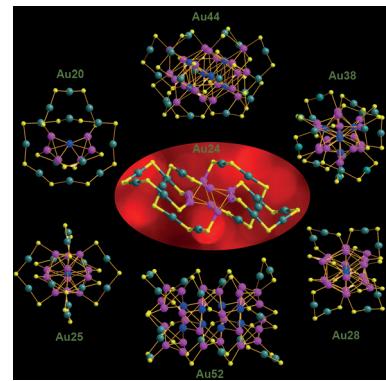
Siebengliedrige Katalysatoren: Diazepan-carboxylate katalysieren die Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadien-2-carboxaldehyden unter milden Reaktionsbedingungen. Diese Umsetzung ist das erste Beispiel einer organokatalytischen Cope-Umlagerung und ermöglicht die effiziente Bildung von α -substituierten Iminiumionen mit Diazepancarboxylaten.



So kommt man zusammen: Strukturstudien an von Tau-Peptiden abgeleiteten Verbindungen ergaben, dass die Turn-Konformation oberhalb des Hexapeptids entscheidend für die Ausbreitung von

Fibrillen durch reißverschlussartige Assoziation ist. Die Aggregation einer Tau-Peptid-Mutante verläuft über die bevorzugte Wahl einer *cis*-Peptidbindung vor der Aminosäure an Position 316.

Drei Thiolat-geschützte Gold-Nanocluster wurden synthetisiert, um ihre Struktur-Fluoreszenz-Beziehungen zu untersuchen. Die Cluster bestehen aus einem bitetraedrischen Au_8 -Kernel und vier tetrameren $\text{Au}_4(\text{SR})_5$ -Einheiten. Die ungewöhnliche Fluoreszenz ist auf die Bildung zweier verzahnter $\text{Au}_4(\text{SR})_5$ -Stapel und Wechselwirkungen zwischen dem Kernel und den Thiolat-Einheiten zurückzuführen.



Flüssigkristalle

S. Kang,* E.-W. Lee, T. Li, X. Liang, M. Tokita, K. Nakajima, J. Watanabe **11724–11728**

Two-Dimensional Skyrmion Lattice Formation in a Nematic Liquid Crystal Consisting of Highly Bent Banana Molecules



Organokatalyse

D. Kaldre, J. L. Gleason* **11729–11733**

An Organocatalytic Cope Rearrangement



Proteinaggregation

A. C. Jiji, A. Shine, V. Vijayan* **11734–11738**

Direct Observation of Aggregation-Induced Backbone Conformational Changes in Tau Peptides



Nanopartikel

Z. Gan, Y. Lin, L. Luo, G. Han, W. Liu, Z. Liu, C. Yao, L. Weng, L. Liao, J. Chen, X. Liu, Y. Luo, C. Wang, S. Wei, Z. Wu* **11739–11743**

Fluorescent Gold Nanoclusters with Interlocked Staples and a Fully Thiolate-Bound Kernel



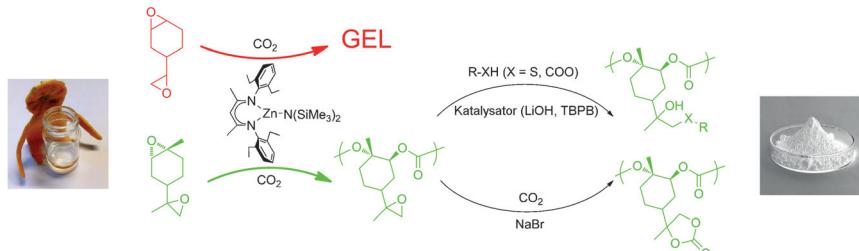


Homogene Katalyse

C. Li, R. J. Sablong,*
C. E. Koning ————— 11744–11748



Chemosselective Alternating Copolymerization of Limonene Dioxide and Carbon Dioxide: A New Highly Functional Aliphatic Epoxy Polycarbonate



Von biobasiertem Diepoxid zu linearen Epoxy-PCs: Ein nachhaltiges Poly(limonen-8,9-oxidcarbonat) wurde durch chemoselektive Copolymerisation von Limonendioxid und CO_2 hergestellt. Die 2-

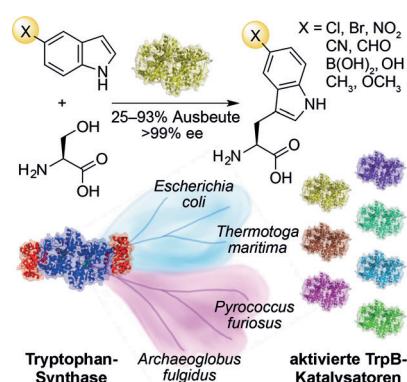
Methyloxiranyl-Gruppen entlang der Polymerkette ermöglichen die leichte Post-modifikation und Insertion von CO_2 zur Bildung cyclischer Carbonate als funktionelle Seitengruppen.

Biokatalyse

J. Murciano-Calles, D. K. Romney,
S. Brinkmann-Chen, A. R. Buller,
F. H. Arnold* ————— 11749–11753



A Panel of TrpB Biocatalysts Derived from Tryptophan Synthase through the Transfer of Mutations that Mimic Allosteric Activation



Selbstständig: Der Tryptophan-Synthase-Enzymkomplex setzt eine Reihe von Indolanaloga um. Die β -Untereinheit (TrpB) vollführt diese nützliche Reaktion, ist aber für die vollständige Aktivität auf die α -Untereinheit angewiesen. Mutationen einer reaktivierten TrpB-Variante aus *Pyrococcus furiosus* wurden in homologe TrpB-Enzyme transferiert, um selbstständige TrpB-Katalysatoren zu erhalten. Einer liefert 5-substituierte Tryptophane – ein wichtiges biologisches Motiv.

B,N-Heterocyclen

S. E. Motika, Q. Wang, N. G. Akhmedov,
L. Wojtas, X. Shi* ————— 11754–11758



Regioselective Amine–Borane Cyclization: Towards the Synthesis of 1,2-BN-3-Cyclohexene by Copper-Assisted Triazole/Gold Catalysis



Super Sechs: Ein Triazol-Gold(TA-Au)-Komplex stellt in Kombination mit Kupfersalzen das optimale Katalysatorsystem für die intramolekulare Hydroborierung in der Synthese sechsgliedriger cyclischer Amin-Borane dar. Bei guter Verträglichkeit

mit funktionellen Gruppen wurden hervorragende Ausbeuten und Regioselektivitäten erzielt. Deuteriummarkierungs-experimente sprechen für eine Hydrid-addition an das Gold-aktivierte Alkin mit nachfolgender C-B-Verknüpfung.

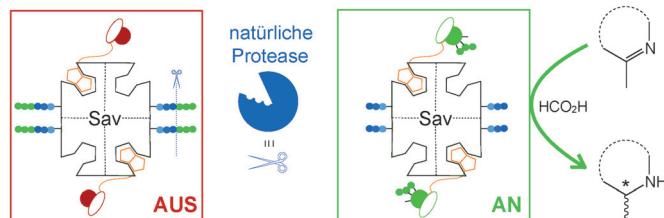


Künstliche Metalloenzyme

Z. Liu, V. Lebrun, T. Kitanosono, H. Mallin,
V. Köhler, D. Häussinger, D. Hilvert,
S. Kobayashi, T. R. Ward* 11759–11762

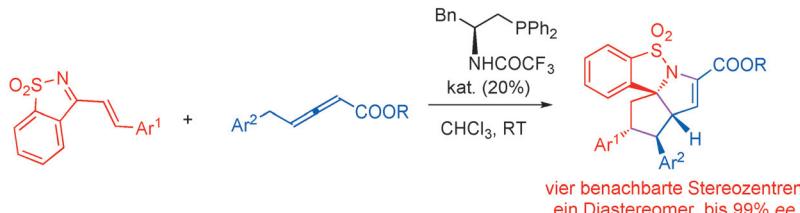


Upregulation of an Artificial Zymogen by Proteolysis



Aktivierung per Schnitt: Ein künstliches Zymogen mit latenter asymmetrischer Transferhydrogenaseaktivität wurde entwickelt und genetisch optimiert. Die

Hochregulation des Zymogens mithilfe einer natürlichen Protease wird demonstriert (siehe Bild; Sav = Streptavidin)



Eine hoch stereoselektive Ringschluss-Sequenz baut ausgehend von γ -substituierten Allenoaten und Ketiminen mit Hilfe eines (*N*-Acylamino)phosphoran-Katalysators in guten Ausbeuten Polyhetero-

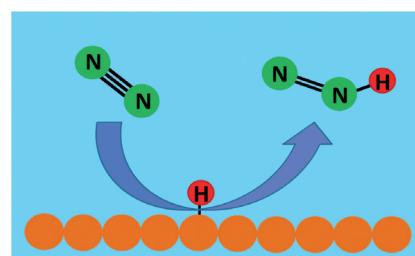
cyclen auf. Die Produkte enthalten vier benachbarte Stereozentren (ein quartäres und drei tertiäre) und fallen stets als einzelne Isomere an.

Organokatalyse

E. Li, H. Jin, P. Jia, X. Dong,
Y. Huang* — 11763–11766

Bifunctional-Phosphine-Catalyzed Sequential Annulations of Allenoates and Ketimines: Construction of Functionalized Poly-heterocycle Rings

Direkter H-Transfer von der Oberfläche: Stöße zweiatomiger Moleküle mit Metalloberflächen mit exponierten D- oder H-Adsorbaten können zur Bildung von partiell hydrierten dreiatomigen kurzlebigen Zuständen als erster Schritt einer Bindungsaktivierung und -spaltung führen. Die Bildung der schwer fassbaren N_2D - und O_2D -Zwischenstufen wird für Pt- und Pd-Oberflächen demonstriert.

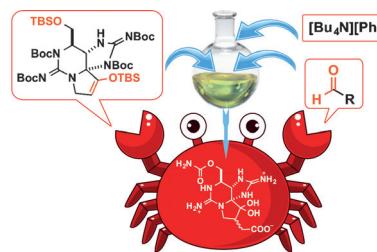


Oberflächendynamik

Y. X. Yao, K. P. Giapis* — 11767–11771

Direct Hydrogenation of Dinitrogen and Dioxygen via Eley–Rideal Reactions

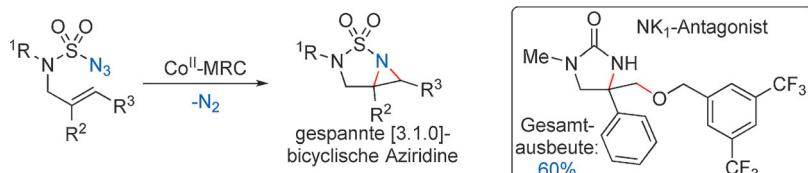
Meeresfrüchte zum Fürchten: 11-Saxitoxinethansäure (SEA) ist ein paralytisches Gift aus der Saxitoxin-Familie mit einer ungewöhnlichen C-C-Bindung an C11. Der direkte Aufbau dieser C-C-Bindung am Saxitoxin-Gerüst über eine Mukaiyama-Kondensation resultiert in einer effizienten Synthese von SEA.



Naturstoffsynthese

C. Wang, M. Oki, T. Nishikawa, D. Harada, M. Yotsu-Yamashita, K. Nagasawa* — 11772–11775

Total Synthesis of 11-Saxitoxinethanoic Acid and Evaluation of its Inhibitory Activity on Voltage-Gated Sodium Channels



Co ist der Schlüssel: Cobalt(II)-basierte Metalloradikal-Katalyse (MRC) liefert hoch gespannte 2-Sulfonyl-1,3-diazabicyclo-[3.1.0]-hexane durch intramolekulare radikalische Aziridinierung von Allylsulfamoylaziden. Die Aziridine sind vielseitige

Synthone für die Herstellung von 1,2- und 1,3-Diaminen. Die metalloradikalische Aziridinierung wurde als Schlüsselschritt für die effiziente Synthese eines Neurokinin-1-Antagonisten genutzt.

Heterocyclen

H. Jiang, K. Lang, H. Lu, L. Wojtas, X. P. Zhang* — 11776–11780

Intramolecular Radical Aziridination of Allylic Sulfamoyl Azides by Cobalt(II)-Based Metalloradical Catalysis: Effective Construction of Strained Heterobicyclic Structures

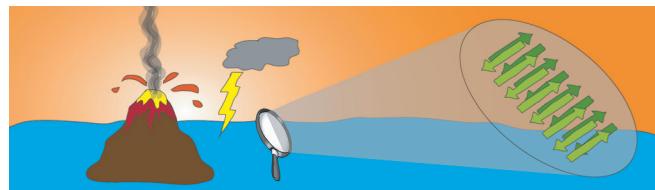


Präbiotische Chemie

J. Greenwald,* M. P. Friedmann,
R. Riek* **11781–11785**



Amyloid Aggregates Arise from Amino Acid Condensations under Prebiotic Conditions



In einer Zeit vor unserer Zeit: Geordnete Amyloid-Aggregate entstehen als Produkte von Peptidsynthesen in wässriger Umgebung unter Bedingungen mit Bezug zur präbiotischen Erde. Mischungen von vier Aminosäuren ergeben Tausende einzigartiger Peptide, die einen spontanen

Selektions- und Selbstorganisationsprozess durchlaufen. Die Befähigung einfacher Peptide zum Aufbau geordneter Quartärstrukturen könnte Auswirkungen auf die Entwicklung biologischer Makromoleküle gehabt haben.

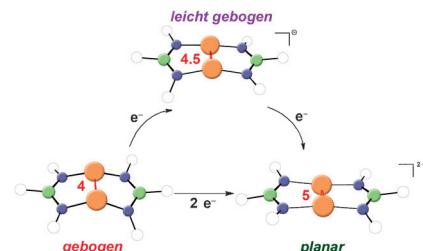
Metall-Metall-Bindungen

D.-Y. Lu, T.-S. Kuo,
Y.-C. Tsai* **11786–11790**



A Family of Multiply Bonded Dimolybdenum Boraamidinates with the Formal Mo–Mo Bond Orders of 3, 4, 4.5, and 5

Ein Dimolybdänboraamidinat mit Vierfachbindung und gebogener Konformation wurde synthetisiert und charakterisiert. Durch Ein- und Zwei-Elektronen-Reduktion konnte die Mo–Mo-Bindungsordnung auf 4.5 bzw. 5 erhöht werden. Mit abnehmender Mo-Oxidationsstufe ebnet sich der Mo_2N_4 -Kern zunehmend ein (siehe Schema; B grün, N blau, Mo orange).

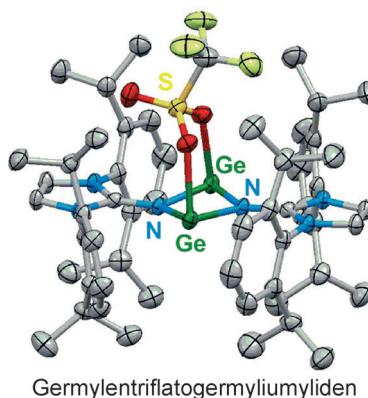


Strukturaufklärung

T. Ochiai, T. Szilvási, D. Franz, E. Irran,
S. Inoue* **11791–11796**



Isolation and Structure of Germylene-Germyliumylidenes Stabilized by N-Heterocyclic Imines



Doppelte Ladung: Ein monokationischer viergliedriger Germacyclus wurde durch Fluorierung eines Amino(imino)germyliens und anschließende Fluoridabstraktion hergestellt. Theoretische Studien der Bindungssituation weisen auf ein Germylenen-stabilisiertes Germyliumyliden hin. Dessen Reaktion mit Me_3SiOTf liefert ein Triflat-substituiertes Germylengermyliumyliden mit ausgeprägtem dikationischem Bis(germyliumyliden)-Charakter.

Sauerstoffheterocyclen

J. Alvarado, J. Fournier,
A. Zakarian* **11797–11800**

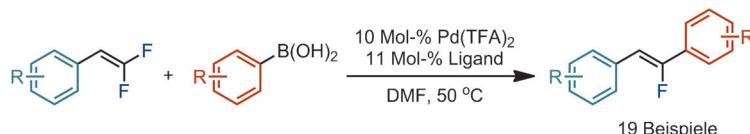


Synthesis of Functionalized Dihydrobenzofurans by Direct Aryl C–O Bond Formation under Mild Conditions



Konkurrenzlos: Eine Methode für die Synthese von Dihydrobenzofuranen wurde entwickelt, bei der die konkurrierende Alkoholoxidation zurückdrängt wird. Die milden Bedingungen erlauben

die Anwesenheit funktioneller Gruppen, die mit solchen Umwandlungen bisher nicht kompatibel waren. Die Reaktion verläuft unter In-situ-Bildung eines Iodoniumsalzes.



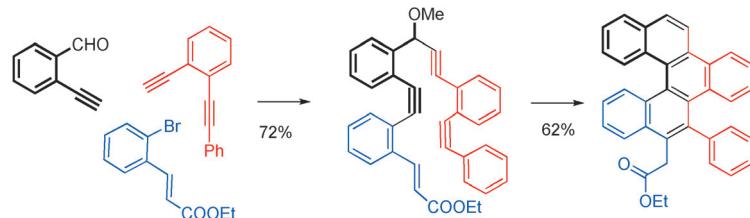
Defluorierung: Monofluorostilbene entstehen bei einer palladiumkatalysierten defluorierenden Kupplung von 1-Aryl-2,2-difluoralkenen mit Boronsäuren. Als Mechanismus wird ein redoxneutraler Prozess über eine Palladium(II)-Spezies

vorgeschlagen, deren β -Fluorid-Eliminierung zu den Produkten führt. Durch die milden Bedingungen werden funktionelle Gruppen gut toleriert. TFA = Trifluoracetat.

C-C-Kupplung

R. T. Thornbury,
F. D. Toste* **11801 – 11804**

Palladium-Catalyzed Defluorinative Coupling of 1-Aryl-2,2-Difluoroalkenes and Boronic Acids: Stereoselective Synthesis of Monofluorostilbenes



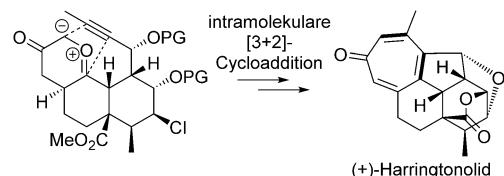
Spurlos verschwunden: Oligoalkine lassen sich in polycyclische Systeme aus sechs sechsgliedrigen aromatischen Ringen umwandeln. Effizienz und Selektivität dieser Kaskade beruhen auf einer Bu_3Sn -vermittelten Umsetzung nicht mit-

einander konjugierter Alkine mit einer dirigierenden Gruppe, die im Produkt nicht mehr vorhanden ist. Durch diese Strategie werden polyaromatische Bänder in kontrollierter Weise zugänglich.

Polycyclen

K. Pati, G. dos Passos Gomes,
I. V. Alabugin* **11805 – 11809**

Combining Traceless Directing Groups with Hybridization Control of Radical Reactivity: From Skipped Enynes to Defect-Free Hexagonal Frameworks



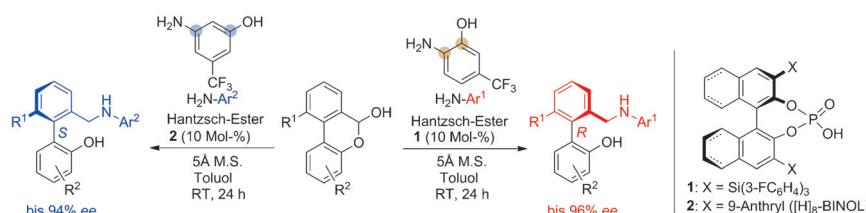
Noch mehr Ringe: Das Diterpenoid (+)-Harringtonolid ist nun über eine asymmetrische Totalsynthese zugänglich. Zu den Schlüsselschritten zählen eine asymmetrische Transferhydrierung, eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion, die

chemoselektive Funktionalisierung eines Olefins in Gegenwart einer Acetylenfunktion sowie eine rhodiumkatalysierte intramolekulare [3+2]-Cycloaddition und eine effiziente Troponbildung.

Naturstoffsynthese

H.-J. Zhang, L. Hu, Z. Ma, R. Li, Z. Zhang,
C. Tao, B. Cheng, Y. Li, H. Wang,
H. Zhai* **11810 – 11813**

Total Synthesis of the Diterpenoid (+)-Harringtonolide



Divergierend: Bei der Titelreaktion führt die Behandlung von Biaryl-Lactolen mit aromatischen Aminen und einem Hantzsch-Ester in Gegenwart eines chiralen Phosphorsäurederivats zur dynami-

schen kinetischen Racematspaltung durch reduktive Aminierung. Je nach Wahl des Hydroxyanilinderivats sind sowohl die R- als auch die S-Isomere der chiralen Biaryle zugänglich. M.S. = Molekularsieb.

Biaryle

K. Mori, T. Itakura,
T. Akiyama* **11814 – 11818**

Enantiodivergent Atroposelective Synthesis of Chiral Biaryls by Asymmetric Transfer Hydrogenation: Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Dynamic Kinetic Resolution

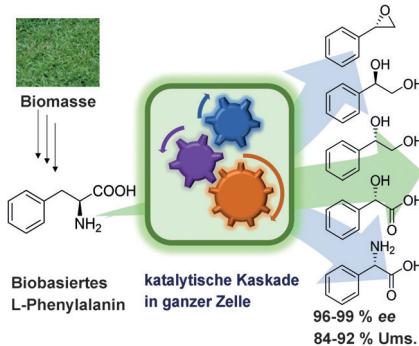
Biotransformationen

Y. Zhou, S. Wu, Z. Li* — 11819–11822



Cascade Biocatalysis for Sustainable Asymmetric Synthesis: From Biobased L-Phenylalanine to High-Value Chiral Chemicals

Bio? Logisch! Chirale Epoxide, Diole, Hydroxy- und Aminosäuren wurden in hohen Ausbeuten und mit ausgezeichneten *ee*-Werten aus biobasiertem L-Phenylalanin in maßgeschneiderten Ganzzell-Biokatalysatoren synthetisiert, die nichtnatürliche Enzymkaskaden enthalten. Die Herstellung chiraler Substanzen durch Glucose-Fermentierung gelang durch Kombination der nichtnatürlichen Kaskaden mit dem Stoffwechsel des Wirtorganismus.

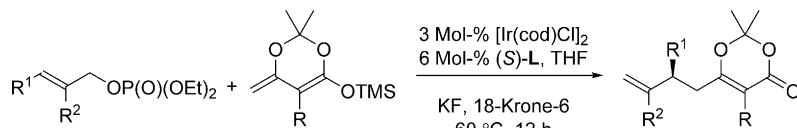


Asymmetrische Synthese

M. Chen, J. F. Hartwig* — 11823–11827



Iridium-Catalyzed Regio- and Enantioselective Allylic Substitution of Trisubstituted Allylic Electrophiles



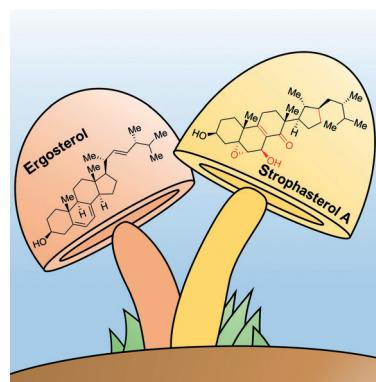
Verzweigte Produkte bevorzugt: Die erste Ir-katalysierte enantioselektive allylische Substitution von trisubstituierten allylischen Elektrophilen wurde entwickelt. Mit Allylphosphaten als Elektrophilen führt die

asymmetrische allylische Substitution von Dioxinon-abgeleiteten Enolsilanen in guten Ausbeuten und mit hohen Enantioselektivitäten zu den Allylprodukten.

Naturstoffsynthese

R. C. Heinze, D. Lentz,
P. Heretsch* — 11828–11831

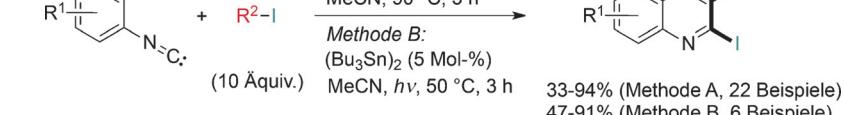
Synthese von Strophasterol A – einer Biosynthesevermutung und inhärenter Reaktivität folgend



Eine Geschichte aus zwei Pilzen: Die erste Synthese des Pilzmetaboliten Strophasterol A, einem strukturell einzigartigen Moderator des endoplasmatischen Retikulum-Stresses, beginnt mit aus Pilzen reichlich verfügbarem Ergosterol. Neuartige Reaktivitäten auf dem Weg zu diesem Produkt geben Einblicke in die Biosynthese der Strophasterole und ermöglichen Analogadesign und biologische Untersuchungen zur Alzheimer-Krankheit.

Radikalreaktionen

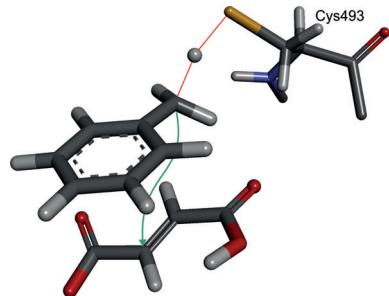
D. Leifert, A. Studer* — 11832–11835

Iodierte (Perfluor)alkylchinoxaline über radikalische Atom-Transfer-Additionsreaktionen mit *ortho*-Diisocyanarenen als Radikal-akzeptoren

in guten bis exzellenten Ausbeuten resultieren. Diese Reaktionen können thermisch mit AIBN oder durch Belichtung mit sichtbarem Licht initiiert werden.

Radikalische Kettenreaktion: Diisocyanarene reagieren als Akzeptoren mit verschiedenen Alkyliodiden in radikalischen Atom-Transfer-Additionsreaktionen (ATRA), wodurch alkalierte Iodchinoxaline

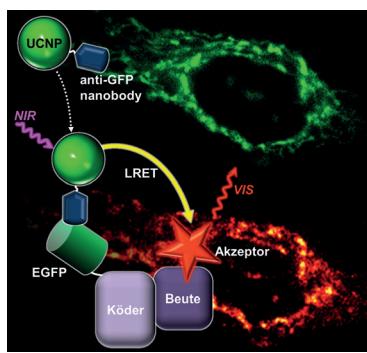
Die Radikal-basierte Addition von Fumarat an die Me-Gruppe von Toluol durch Benzylsuccinat-Synthase erfolgt unter Inversion der Konfiguration, wie mit beiden Enantiomeren von chiralem Toluol (mit allen drei H-Isotopen in seiner Me-Gruppe) gezeigt wurde (siehe Bild; C dunkelgrau, H hellgrau, N blau, O rot, S gelb). Dieses Verhalten ist in Einklang mit der Struktur eines modellierten Übergangskomplexes für die initiale H-Abstraktion von Toluol.



Enzymkatalyse

D. Seyhan, P. Friedrich, M. Szaleniec, M. Hilberg, W. Buckel, B. T. Golding, J. Heider* — **11836–11839**

Stereochemischer Verlauf der enzymatischen Synthese von Benzylsuccinat mit chiral markiertem Toluol



Sichtbare Nähe: Aufwärtskonvertierungsnanopartikel (UCNP) mit maßgeschneiderten photophysikalischen und biofunktionalen Eigenschaften für die Detektion von Protein-Protein-Wechselwirkungen durch resonanten Energietransfer mit Lanthanoiden (LRET) wurden entwickelt. Eine schnelle und spezifische Anbindung der UCNP an EGFP-Fusionsproteine in der äußeren Mitochondrienmembran wurde mithilfe eines Anti-GFP-Nanobodies erreicht.

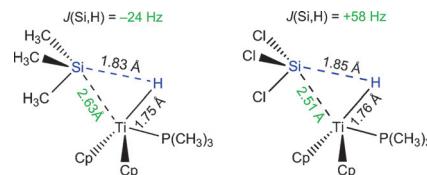
Bioanalytik

C. Drees, A. N. Raj, R. Kurre, K. B. Busch, M. Haase,* J. Piehler* — **11840–11845**

Maßgeschneiderte Aufwärtskonvertierungsnanopartikel zur Detektion von Proteinwechselwirkungen in lebenden Zellen



Das Vorzeichen und der Betrag der $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstante erweisen sich als hochsensible Kriterien zur Bestimmung des Fortschritts der Si-H-Bindungsaktivierung in nicht-klassischen Silankomplexen. Bisher war die Analyse dieser wichtigen Struktur-Eigenschafts-Beziehung durch fehlerhafte $J(\text{Si},\text{H})$ -Vorzeichen in der Literatur erschwert. Die hier vorgestellten Erkenntnisse helfen dabei, ausgewählte Kontrollparameter der Si-H-Bindungsaktivierung auch in nicht-klassischen Silankomplexen zu identifizieren.



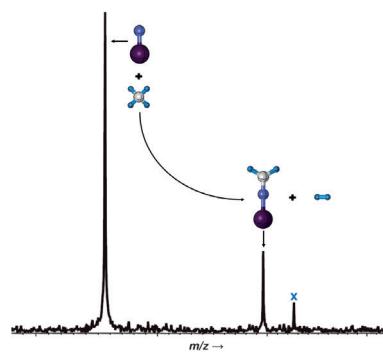
Si-H-Bindungsaktivierung

W. Scherer,* P. Meixner, K. Batke, J. E. Barquera-Lozada, K. Ruhland, A. Fischer, G. Eickerling, K. Eichele — **11846–11850**

$J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstanten in nicht-klassischen Übergangsmetallsilan-komplexen



Die thermische Aktivierung von Methan durch $[\text{TaN}]^+$ unter C-N-Kupplung wurde mithilfe von Massenspektrometrie und quantenchemischen Rechnungen untersucht (siehe Ausschnitt des Massenspektrums; das mit „x“ markierte Signal ist auf Reaktionen mit Hintergrundgasen zurückzuführen).



Gasphasenreaktionen

S. Zhou, J. Li, M. Schlangen, H. Schwarz* — **11851–11855**

Effiziente, thermische Aktivierung von Methan durch TaN^+ unter C-N-Kupplung



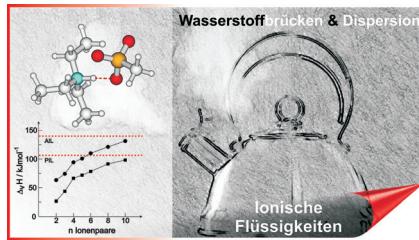
Ionische Flüssigkeiten

D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko,
P. Stange, C. Schick, S. P. Verevkin,*
R. Ludwig* **11856–11860**



Dispersion und Wasserstoffbrücken bestimmen – Warum die Verdampfungsenthalpien von aprotischen größer als die von protischen ionischen Flüssigkeiten sind

Entgegen aller Erwartung sind die Verdampfungsenthalpien von protischen (PILs) kleiner als die von aprotischen ionischen Flüssigkeiten (AILs). Der Grund: Substantielle Wasserstoffbrücken und Dispersionskräfte innerhalb eines Ionenpaares werden in die Gasphase getragen. Mithilfe von experimentellen und theoretischen Methoden konnten akkurate Verdampfungsenthalpien bestimmt und so die Bedeutung von H-Brücken und Dispersionswechselwirkungen in ILs gezeigt werden.



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



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



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



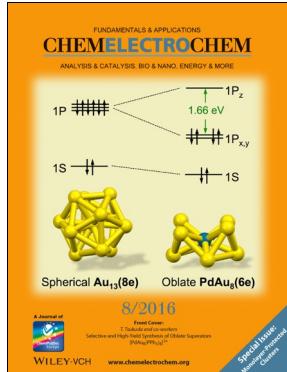
Die als Very Important Paper (VIP) gekennzeichneten Beiträge müssen von zwei Gutachtern unisono als „sehr wichtig“ eingestuft worden sein.



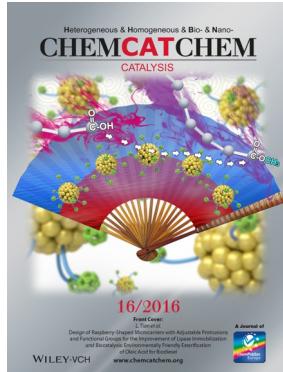
Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



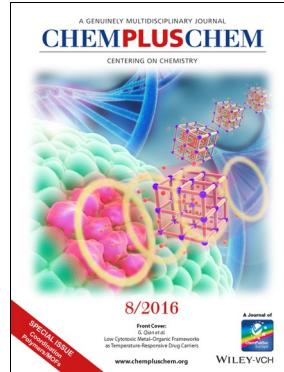
Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

Weitere Informationen zu:

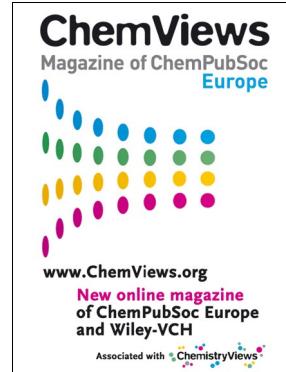
www.chemelectrochem.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org