



Die folgenden Zuschriften wurden von mindestens zwei Gutachtern als sehr wichtig (very important papers) eingestuft und sind in Kürze unter www.angewandte.de verfügbar:

M. A. Newton, M. Di Michiel, A. Kubacka, A. Iglesias-Juez,
M. Fernández-García
Observing Oxygen Storage and Release at Work under Cycling Redox Conditions: Synergies between Noble Metal and Oxide Promoter

P. Berrouard, A. Najari, A. Pron, D. Gendron, P.-O. Morin,
J.-R. Pouliot, J. Veilleux, M. Leclerc*
Synthesis of 5-Alkyl[3,4-c]thienopyrrole-4,6-dione-Based Polymers through Direct Heteroarylation

E. R. Zubarev,* L. Vigderman, P. Manna
Quantitative Replacement of CTAB by Cationic Thiol on the Surface of Gold Nanorods and Their Extremely Large Uptake by Cancer Cells

J. Zeng, C. Zhu, J. Tao, M. Jin, H. Zhang, Z.-Y. Li, Y. Zhu, Y. Xia*
Controlling the Nucleation and Growth of Silver on Palladium Nanocubes by Manipulating the Reaction Kinetics

C. A. DeForest, K. S. Anseth*
Photoreversible Patterning of Biomolecules within Click-Based Hydrogels

T. A. Nigst, J. Ammer, H. Mayr*
Ambidente Reaktivität von Methylhydrazinen

T. M. Gøgsig, R. H. Taaning, A. T. Lindhardt, T. Skrydstrup*
Palladium-Catalyzed Carbonylative α -Arylation for Accessing 1,3-Diketones

Autoren-Profile



„Das beste Stadium in der Karriere eines Wissenschaftlers liegt hoffentlich noch vor mir.
Ein guter Arbeitstag beginnt mit einem freien Blick auf den Mont Blanc von meinem Bürofenster aus ...“
Dies und mehr von und über Nicolai Cramer finden Sie auf Seite 308.

Nicolai Cramer _____ 308

Nachrichten

Neue Mitglieder der chinesischen Akademie der Wissenschaften 309–310



Y. Li



Z. Liu



H. Tian



C.-H. Yan



X. Yang



J. Zhao



R. Noyori

Bücher

Modern Inorganic Synthetic Chemistry

Ruren Xu, Wenqin Pang, Qisheng Huo

rezensiert von W. Bensch _____ 311

Privileged Chiral Ligands and Catalysts

Qi-Lin Zhou

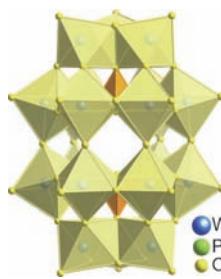
rezensiert von C. Mazet _____ 311

Highlights

Polyoxometallate

E. Ahmed, M. Ruck* — 314–316

Ionothermalsynthese von Polyoxometallaten



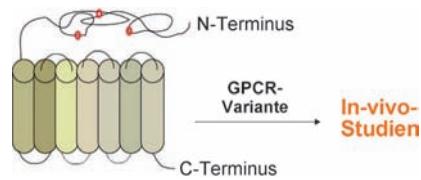
Eine neu aufkommende Methode: Die Ionothermalsynthese ist ein neuer, vielversprechender Ansatz, bei dem eine ionische Flüssigkeit als Lösungsmittel, strukturdirezierendes Agens und ladungskompensierende Spezies dient. Die Methode ermöglicht die Entwicklung unkomplizierter Strategien zur Synthese von polyoxometallatbasierten Materialien.

Genetischer Code

A. G. Beck-Sickinger,*
N. Budisa* — 317–319

Genetisch kodierte Photovernetzer als molekulare Sonden zur Untersuchung von G-Protein-gekoppelten Rezeptoren (GPCR)

Erweiterung des genetischen Codes mit orthogonalen Paaren wurde angewendet, um photoaktivierbare Aminosäuren nichtinvasiv in G-Protein-gekoppelte Rezeptoren (GPCR) einzuführen. So gelangen die Charakterisierung der Rezeptoroberfläche durch Suche nach spezifischen Positionen der Ligandenwechselwirkung und die Untersuchung der komplexen Dynamik.



Kurzaufsätze

Dominoreaktionen

A. Grossmann, D. Enders* — 320–332

Durch N-heterocyclische Carbene katalysierte Dominoreaktionen

Ein Carben gibt den Anstoß: Durch die Kombination der besonderen Aktivierungsmodi von NHC-Katalysatoren (NHC = N-heterocyclisches Carben) mit dem Konzept der Dominoreaktionen (siehe Schema; EWG = elektronenziehende Gruppe) rückte in den letzten Jahren ein aufstrebendes Forschungsfeld in den Blickpunkt. Dieser Kurzaufsatz beschreibt den Stand der Technik auf diesem Forschungsgebiet, und die Definition der Dominoreaktionen für den Fall der NHC-Katalyse wird neu betrachtet.

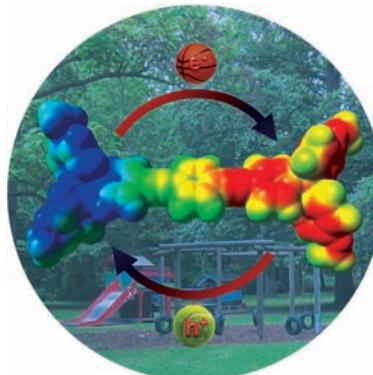


Aufsätze

Gemischtvalente Verbindungen

A. Heckmann, C. Lambert* — 334–404

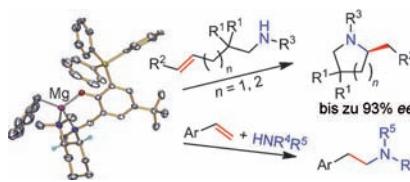
Organische gemischtvalente Verbindungen: ein Spielplatz für Elektronen und Löcher



Wie aus dem Baukasten: Organische gemischtvalente Verbindungen sind ausgezeichnete Modellsysteme zur Untersuchung grundlegender Elektronen- und Ladungstransferphänomene, bieten aber auch vielfältige Anwendungsperspektiven. Besonders attraktiv ist die mögliche systematische Veränderung der Eigenschaften, da zum Aufbau solcher Verbindung eine große Vielfalt an organischen Redoxzentren und Brückeneinheiten zur Verfügung steht.

Zuschriften

Hätte Grignard das gewusst! Ein chiraler Magnesiumkomplex katalysiert die intramolekulare Hydroaminierung/Cyclisierung von Aminoalkenen mit hoher Effizienz bei niedrigen Temperaturen bis hin zu -20°C und Enantioselektivitäten von bis zu 93% ee (siehe Schema). Die hohe Aktivität dieses Systems ermöglicht auch die katalytische intermolekulare *anti*-Markownikow-Addition von Pyrrolidin und Benzylamin an Vinylarene.

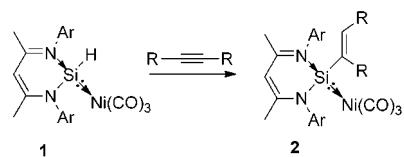


Asymmetrische Hydroaminierung

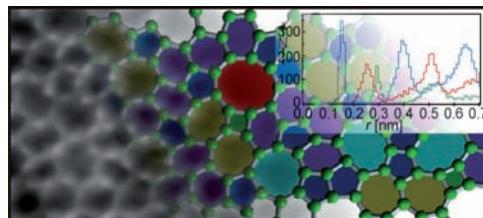
X. Zhang, T. J. Emge,
K. C. Hultzsch* 406–410

Ein chiraler Phenoxyamin-Magnesium-Katalysator für die enantioselektive Hydroaminierung/Cyclisierung von Aminoalkenen und die intermolekulare Hydroaminierung von Vinylarenen

Frontispiz



Mit einem chemischen Kniff: Während β -Diketiminatoliganden erfolgreich für die Stabilisierung von Ge^{II} - und Sn^{II} -Hydriden eingesetzt wurden, ist eine analoge Synthese des entsprechenden Si^{II} -Hydrids nicht möglich. Erst die Koordination des Si^{II} -Atoms an ein $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Fragment ermöglicht die Isolierung des ersten Si^{II} -Hydrid-Ni I0 -Komplexes **1**. Dieser konnte für eine stereoselektive Hydrosilylierung von Alkinen eingesetzt werden.



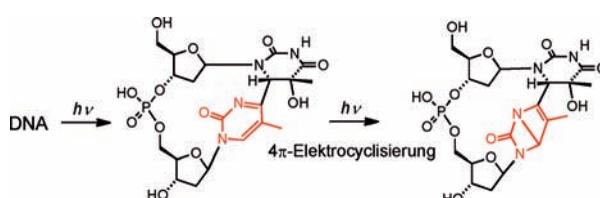
Hydrosilylierung mit Silicium(II)

M. Stoelzel, C. Präsang, S. Inoue,
S. Enthaler, M. Driess* 411–415

Hydrosilylierung von Alkinen mit einem $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -stabilisierten Silicium(II)-Hydrid

Glasklare Analyse: Die atomare Struktur eines metallgestützten glasartigen dünnen Silikafilms wurde durch Tieftemperaturrastertunnelmikroskopie (STM) aufgelöst. Anhand des STM-Bildes wurde ein Modell entworfen, mit dessen Hilfe

die atomare Struktur des dünnen Silikatglases im Detail ausgewertet werden konnte. Die Gesamtpaarkorrelationsfunktion des Strukturmodells stimmt gut mit Beugungsexperimenten an glasartigem Silika überein.



Es liegt am Rückgrat: Der Mechanismus der Bildung des Dewar-Schadens (siehe Schema) wurde mit Femtosekunden-IR-Spektroskopie und Ab-initio-Rechnungen des angeregten Zustands untersucht. Die

4 π -Elektrocyclisierung verläuft relativ langsam, findet mit einer ungewöhnlich hohen Quantenausbeute statt und wird – überraschenderweise – durch das Phosphat-Rückgrat kontrolliert.

Dünne Oxidfilme

L. Lichtenstein, C. Büchner, B. Yang,
S. Shaikhutdinov, M. Heyde,* M. Sierka,
R. Włodarczyk, J. Sauer,
H.-J. Freund 416–420

Die atomare Struktur eines metallgestützten glasartigen dünnen Silikafilms

DNA-Schäden

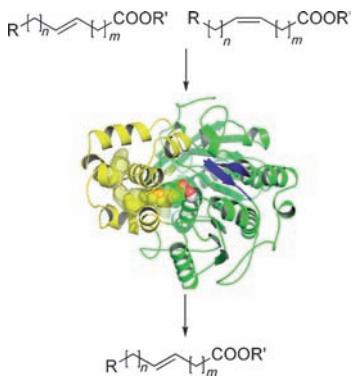
K. Haiser, B. P. Fingerhut, K. Heil, A. Glas,
T. T. Herzog, B. M. Pilles, W. J. Schreier,
W. Zinth,* R. de Vivie-Riedle,*
T. Carell* 421–424

Mechanismus der UV-induzierten Bildung von Dewar-Schäden in DNA

Protein-Engineering

H. B. Brundiek, A. S. Evitt, R. Kourist,
U. T. Bornscheuer* **425–428**

- Erzeugung einer für *trans*-Fettsäuren hochselektiven Lipase durch Protein-Engineering

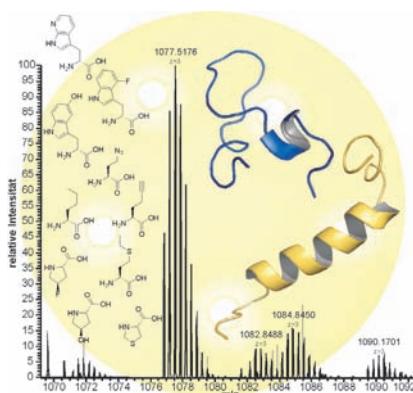


Die Guten ins Töpfchen: Durch ein Protein-Engineering der Lipase CAL-A konnten Mutanten mit einer ausgezeichneten Chemoselktivität für die Entfernung von *trans*-Fettsäuren und gesättigten Fettsäuren aus partiell hydrierten Pflanzenölen identifiziert werden, sodass diese Fett-säuren, die ein erheblicher Risikofaktor für die Gesundheit sind, nun durch Enzym-katalyse entfernt werden können.

Peptidsynthese

F. Oldach, R. Al Toma, A. Kuthning,
T. Caetano, S. Mendo, N. Budisa,*
R. D. Süssmuth* **429–432**

- Lantibiotika-Kongenere mit nicht-kanonischen Aminosäuren durch ribosomale In-vivo-Peptidsynthese

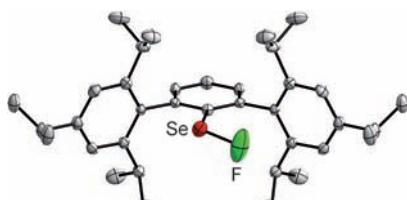


Durch Translation synthetischer Amino-säuren in die Präpropeptide wurde die chemische Diversität des Zweikompo-nenten-Lantibiotikums Lichenicidin erhöht. Das Verfahren eröffnet Wege zu neuartigen und einzigartigen Peptidanti-biotikasequenzen, die beispielsweise mit Fähigkeiten, die für medizinische Anwen-dungen wichtig sind, ausgestattet werden können.

Selenenyfluoride

H. Poleschner,* S. Ellrodt,
M. Malischewski, J.-y. Nakatsui,
C. Rohner, K. Seppelt **433–437**

- $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeF}$: Das erste isolierte Selenenyfluorid



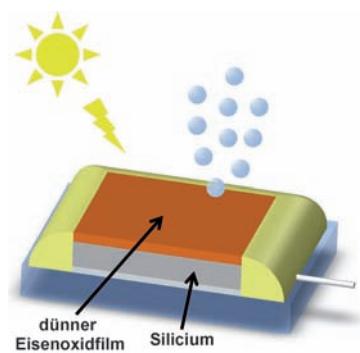
Wohlbehütet: Der erste Vertreter der äu-ßerst instabilen Verbindungsklasse der Selenenyfluoride, RSeF , wurde durch Re-aktion des Zinnselenids RSeSnMe_3 mit XeF_2 synthetisiert, in kristalliner Form isoliert und durch eine Röntgenstruktur-analyse sowie NMR-spektroskopisch cha-rakterisiert. Dies gelingt mit dem *m*-Terphenylliganden, der durch eine ex-treme sterische Abschirmung des SeF -Struktuteils die sonst zur Dispropor-tionierung neigenden RSeF stabilisiert (siehe Struktur).

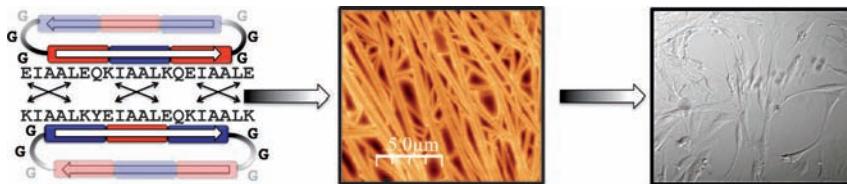
Wasseroxidation

K. Jun, Y. S. Lee, T. Buonassisi,
J. M. Jacobson* **438–442**

- High Photocurrent in Silicon Photoanodes Catalyzed by Iron Oxide Thin Films for Water Oxidation

Silicium spaltet: Die Anwendung von Silicium in der Wasseroxidation wird durch ungünstige Grenzflächeneigen-schaften erschwert. Abhilfe schafft die Verwendung einer Hochleistungs-siliciumphotoanode mit einem katalytisch aktiven, dünnen Eisenoxidfilm (siehe Bild). Ein so aufgebautes System erzeugt unter 1-AM1.5-Bestrahlung Photoströme bis zu 17 mA cm^{-2} .

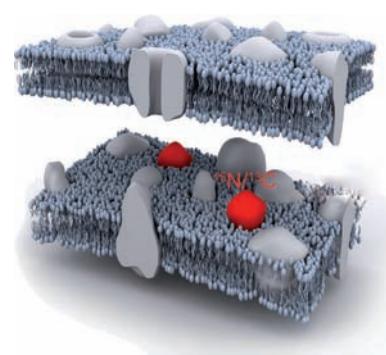




Zwei Gesichter für eine Matrix: Ein einziger Cyclopeptidblock bildet hochverzweigte, poröse und komplexe fibrilläre mikroskalige Netzwerke. Diese imitieren die extrazelluläre Matrix und unterstützen so Zellwachstum und -differenzierung (siehe Bild). Das Peptid wird von zwei

über einen Triglycinlinker (GGG) verknüpften Domänen gebildet, die aus positiv (blau) und negativ (rot) geladenen Heptaden bestehen, die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Blöcken ermöglichen.

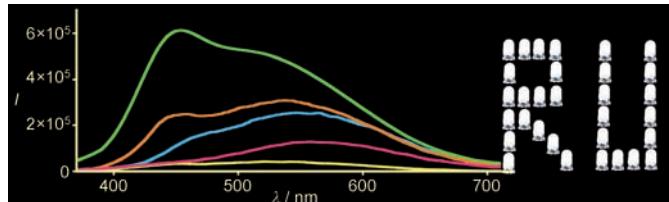
Membranproteine in ihrer natürlichen Zellmembran können ohne vorherige Reinigung durch Kombination dynamischer Kernpolarisation mit Festkörper-NMR-Spektroskopie unter Probenrotation um den magischen Winkel untersucht werden (siehe Bild). Die Empfindlichkeit, die zum Beobachten der Membranproteine notwendige ist, wird durch dynamische Kernpolarisation erreicht.



Gewebe-Engineering

A. Bella, S. Ray, M. Shaw,
M. G. Ryadnov* — 443–446

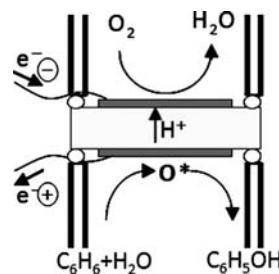
Arbitrary Self-Assembly of Peptide Extracellular Microscopic Matrices



Strahlend weiß: Hybrid-Halbleitermaterialien auf der Basis periodischer nanostrukturierter ZnS-Schichten emittieren helles weißes Licht. Ihre Emissionsintensität, Quanteneffizienz und Farbqualität

kann systematisch über die Zusammensetzung der anorganischen wie der organischen Komponente eingestellt werden. Diese Materialien sind vielversprechend als neuartige einphasige Weißlichtemitter.

Gasphasenelektrochemie: Die direkte Hydroxylierung von Benzol zu Phenol gelang mithilfe einer elektrochemischen Zelle mit einer VO_x -Anode bei 50°C. Die Stromeffizienz der Phenolproduktion und die Phenolselektivität betrugen 76.5 bzw. 94.7%.



Weißlichtemitter

M. Roushan, X. Zhang, J. Li* — 451–454

Solution-Processable White-Light-Emitting Hybrid Semiconductor Bulk Materials with High Photoluminescence Quantum Efficiency



Benzolhydroxylierung

B. Lee, H. Naito, T. Hibino* — 455–459

Electrochemical Oxidation of Benzene to Phenol

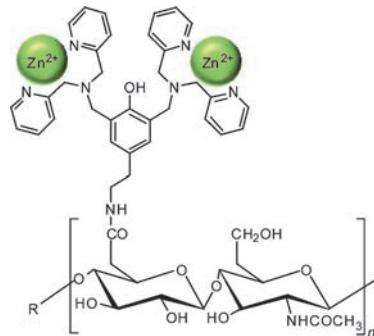


Wirkstofftransport

G. Liu, K. Y. Choi, A. Bhirde,
M. Swierczewska, J. Yin, S. W. Lee,
J. H. Park, J. I. Hong, J. Xie, G. Niu,
D. O. Kiesewetter, S. Lee,*
X. Chen* **460–464**

Sticky Nanoparticles: A Platform for siRNA Delivery by a Bis(zinc(II) dipicolyamine)-Functionalized, Self-Assembled Nanoconjugate

Doppelte Lieferung: Multifunktionelle, selbstorganisierte, polymere Nanopartikel wurden synthetisiert, die den gleichzeitigen Transport von niedermolekularen Wirkstoffen und siRNA ermöglichen. Die Nanopartikel bestehen aus biologisch abbaubarer Hyaluronsäure zur Tumorerkennung und zum zellulären Transport sowie einem Analogon von Zn^{II}-Dipicolylylamin, das als künstlicher Phosphatbindungsrezeptor eine hohe Bindungsaffinität für siRNA bewirkt (siehe Schema).

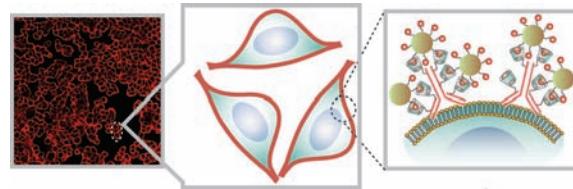


Rücktitelbild

Zellmarkierung

S. S. Agasti, M. Liong, C. Tassa,
H. J. Chung, S. Y. Shaw, H. Lee,*
R. Weissleder* **465–469**

Supramolecular Host–Guest Interaction for Labeling and Detection of Cellular Biomarkers



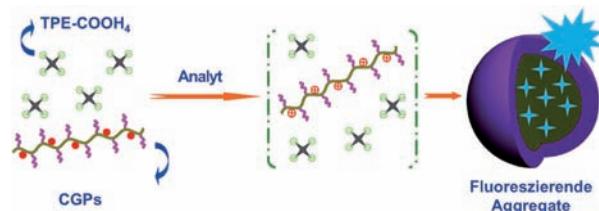
Sei mein Guest: Eine supramolekulare Wirt-Gast-Wechselwirkung wird für die hocheffiziente bioorthogonale Markierung von zellulären Targets verwendet. Mit einem Cyclodextrin-Wirtmolekül modifi-

zierte Antikörper binden an magnetische fluoreszierende Nanopartikel (siehe Bild) und ermöglichen so die Signalverstärkung bei der Biomarkerdetektion.

Sensoren

C. Li, T. Wu, C. Hong, G. Zhang,*
S. Liu* **470–474**

A General Strategy To Construct Fluorogenic Probes from Charge-Generation Polymers (CGPs) and AIE-Active Fluorogens through Triggered Complexation



Aktiver Analyt: Ein wässriges fluorogenes Sensorsystem bestehend aus selektiven und spezifischen analytresponsiven ladungserzeugenden Polymeren (CGPs) und einem negativ geladenen Fluorogen mit aggregationsinduzierter Emission

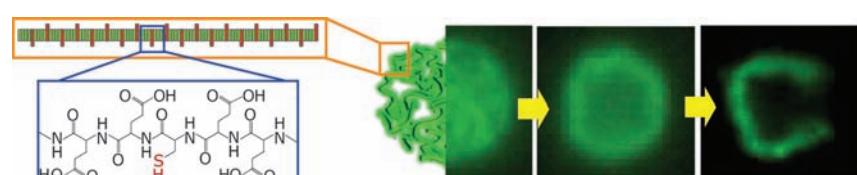
(TPE-COOH₄) wird beschrieben. In Gegenwart des Analyten bilden die CGPs einen elektrostatischen Komplex mit TPE-COOH₄, und es kommt zu einer intensiven Fluoreszenzemission durch die Aggregation von TPE-COOH₄.

Wirkstofftransportsysteme

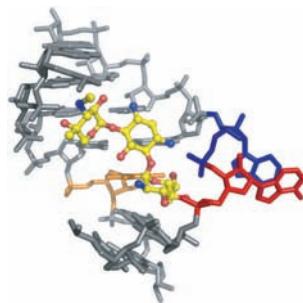
D. H. C. Chang, A. P. R. Johnston,
K. L. Wark, K. Breheny,
F. Caruso* **475–479**

Engineered Bacterially Expressed Polypeptides: Assembly into Polymer Particles with Tailored Degradation Profiles

In der Natur ist die Aminosäuresequenz durch den genetischen Code festgelegt. Die Biosynthese von Polypeptiden durch Bakterien ermöglicht es, diesen natürlichen Prozess für eine exakte Kontrolle von Eigenschaften wie Molekulargewicht,



chemische Funktionalität und Struktur zu nutzen. Es wird gezeigt, wie über die gezielte Positionierung funktioneller Gruppen die Zersetzung von Polypeptidpartikeln gesteuert werden kann (siehe Schema).

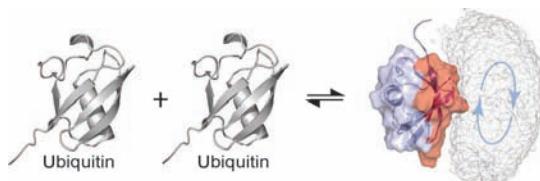


Resistenz entschlüsselt: Die Kristallstrukturen der ribosomalen A-Stelle mit einer antibiotikaresistenten A1408G-Mutation wurden in Gegenwart und in Abwesenheit des Aminoglycosids Geneticin gelöst (siehe Struktur; gelb: Kohlenstoffgerüst des Geneticins). Die Strukturen geben Auskunft darüber, wie Bakterien mithilfe dieser Mutation hohe Resistenzen gegen Aminoglycoside entwickeln.

Antibiotikaresistenz

J. Kondo* 480–483

A Structural Basis for the Antibiotic Resistance Conferred by an A1408G Mutation in 16S rRNA and for the Antiprotozoal Activity of Aminoglycosides



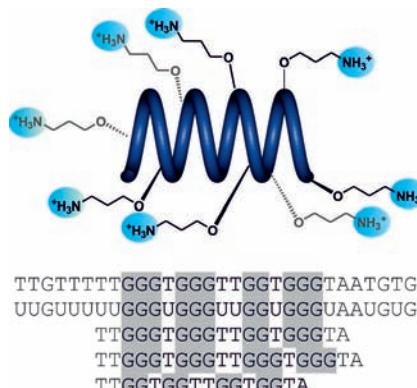
Sehr dynamisch: Ubiquitin dimerisiert nichtkovalent mit einer Dissoziationskonstante von ca. 5 mM. Die beiden Untereinheiten nehmen ein Ensemble von relativen Orientierungen ein und nutzen auch eine Grenzfläche für die Bindung an

andere Proteine (siehe Bild). Quartäre Fluktuationen zwischen Mitgliedern des Dimer-Ensembles stellen eine andere Art von Dynamik dar, die die tertiäre Dynamik der Ubiquitin-Untereinheiten ergänzt.

Proteindynamik

Z. Liu, W. P. Zhang, Q. Xing, X. Ren, M. Liu, C. Tang* 484–487

Noncovalent Dimerization of Ubiquitin

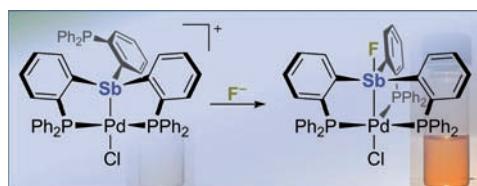


Feine Auswahl: Zwischen helicalen aromatischen Amidfoldameren mit mehreren Windungen und kationischen Seitenketten und G-Quadruplex-Aptameren wurden verschiedene Arten von Wechselwirkungen aufgeklärt: Seitenketten-selektive, Endgruppen-selektive, diastereoselektive und RNA- vs. DNA-selektive.

Foldamer-DNA-Erkennung

L. Delaurière, Z. Dong, K. Laxmi-Reddy, F. Godde, J.-J. Toulmé,* I. Huc* 488–492

Deciphering Aromatic Oligoamide Foldamer–DNA Interactions



Schalt die Laterne an! Der Stibin-Donorligand eines kationischen Palladiumkomplexes fungiert als Lewis-Säure und reagiert mit einem Fluoridion zum entsprechenden Fluorostiboranyl-Palladiumkomplex (siehe Schema). Die Bindung des

Fluoridions an das Antimonzentrum induziert eine Änderung der Zähligkeit der Triphosphineinheit und führt zur Bildung eines orangefarbenen trigonal-bipyramidalen d^8 -Laternenkomplexes.

Lewis-Säuren

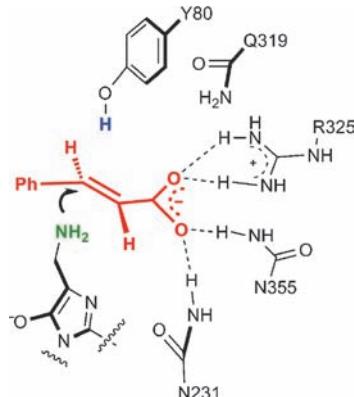
C. R. Wade, I.-S. Ke, F. P. Gabbaï* 493–496

Sensing of Aqueous Fluoride Anions by Cationic Stibine–Palladium Complexes

Enzymkatalyse

B. Wu, W. Szymański, G. G. Wybenga,
M. M. Heberling, S. Bartsch,
S. de Wildeman, G. J. Poelarends,
B. L. Feringa, B. W. Dijkstra,
D. B. Janssen* **497–501**

Mechanism-Inspired Engineering of Phenylalanine Aminomutase for Enhanced β -Regioselective Asymmetric Amination of Cinnamates



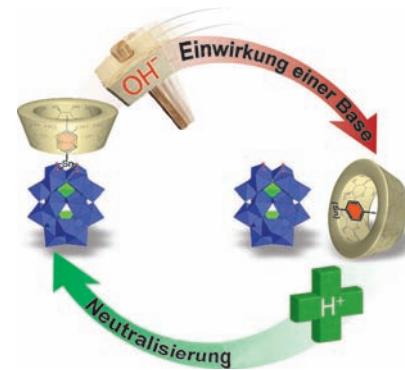
Drehen für den Wechsel: Eine Phenylalaninaminomutase wurde so mutiert, dass sie die regioselektive Aminierung von Zimtsäurederivaten (siehe Schema, rot) beispielsweise zu β -Aminosäuren katalysiert. Die beobachtete Regioselektivität und die Kristallstrukturen weisen auf zwei Carboxylat-Bindungsarten hin, die sich in der Rotation um die C_{β} -C_{ipso}-Bindung unterscheiden, wodurch entschieden wird, ob β - oder (siehe Schema) α -Addition stattfindet.

Polyoxometallat-Cyclodextrin-Assoziat

G. Izzet,* M. Ménand,* B. Matt,
S. Renaudineau, L.-M. Chamoreau,
M. Sollogoub,* A. Proust* **502–505**

Cyclodextrin-Induced Auto-Healing of Hybrid Polyoxometalates

Du bist nie allein: Die Selbstheilung des ersten Wirt-Gast-Komplexes aus einem Polyoxometallat-Hybrid und einem Cyclodextrin wird beschrieben. Bei diesem Einschlusskomplex gelingt die vollständige Wiederherstellung der angeknüpften organischen Einheit nach ihrer Abspaltung durch eine Base, ein sonst nicht vollständig reversibler Prozess.

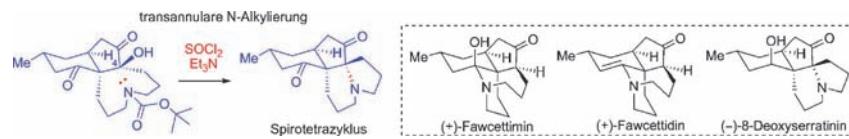


Innen-Rücktitelbild

Naturstoffsynthese

H. Li, X. Wang, X. Lei* **506–510**

Total Syntheses of *Lycopodium* Alkaloids (+)-Fawcettimin, (+)-Fawcettidine, and (-)-8-Deoxyserratinine



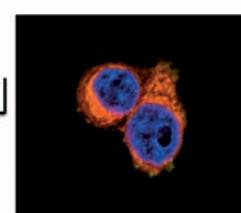
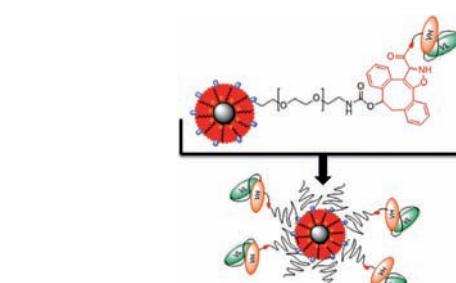
Gemeinsamer Weg: Drei *Lycopodium*-Alkaloide vom Fawcettimin- und Serratinin-Typ wurden ausgehend von einem gemeinsamen tetracyclischen Spirodiketon-Intermediat in kurzen Totalsynthesen hergestellt (siehe Schema). Das Interme-

diat selbst wurde über eine Biosynthese-inspirierte transannulare N-C-Knüpfung zum spirokonfigurierten Kohlenstoffzentrum und eine Hydroxy-gelenkte SmI2-vermittelte Pinakolkupplung erhalten.

Erkennung von Krebszellen

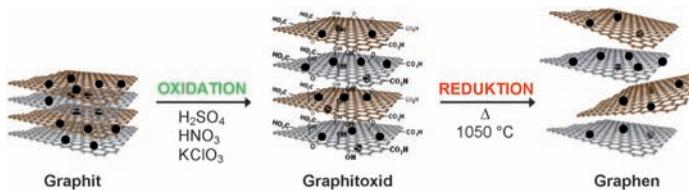
M. Colombo, S. Sommaruga,
S. Mazzucchelli, L. Polito, P. Verderio,
P. Galeffi, F. Corsi, P. Tortora,
D. Prosperi* **511–514**

Site-Specific Conjugation of ScFvs Antibodies to Nanoparticles by Bioorthogonal Strain-Promoted Alkyne-Nitrone Cycloaddition



Eine N-terminale Serinmutante des Anti-HER2-Antikörpers scFv wurde durch die Titelreaktion an polymerbeschichtete magnetofluoreszierende Nanopartikel

konjugiert (siehe Schema), die sich anschließend als sehr effektiv für die Erkennung und Markierung HER2-positiver Brustkrebszellen erwiesen.



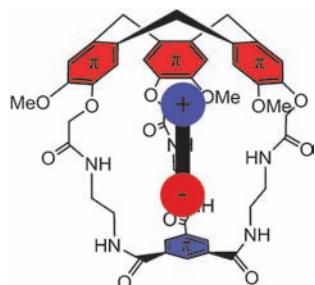
Metalle als Störenfriede: Graphene, die durch Exfoliation von Graphit hergestellt wurden, enthalten metallische Verunreinigungen (siehe Schema; Metallverunreinigungen sind als schwarze

Punkte dargestellt). Diese Verunreinigungen können die Eigenschaften des Graphens dominieren und einen negativen Einfluss auf potentielle Anwendungen haben.

Unreines Graphen

A. Ambrosi, S. Y. Chee, B. Khezri,
R. D. Webster, Z. Sofer,
M. Pumera* — 515–518

Metallic Impurities in Graphenes
Prepared from Graphite Can Dramatically
Influence Their Properties

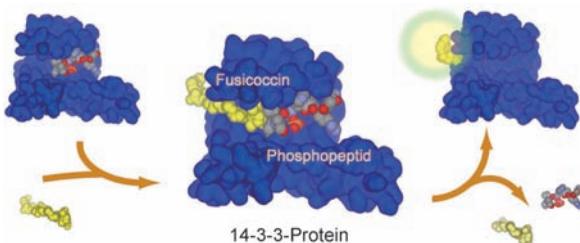


Zwangsgemeinschaft: Anion- π - und Kation- π -Wechselwirkungen wirken in der molekularen Höhlung eines Hemicryptophan-Wirtes auf synergistische Weise zusammen und liefern so einen effizienten Beitrag (-170 kJ mol^{-1}) zur Zwitterionenerkennung. NMR-Titrationsexperimente und theoretische Studien geben Aufschluss über die Position des Gastmoleküls in der Höhlung des heteroditopen Rezeptors.

Supramolekulare Chemie

O. Perraud, V. Robert, H. Gornitzka,
A. Martinez,* J.-P. Dutasta* — 519–523

Combined Cation- π and Anion- π
Interactions for Zwitterion Recognition



Fluoreszierende Kombination: Vom Diterpen Fusicoccin abgeleitete zellpenetrierende Sonden bilden zusammen mit Phosphopeptid-Liganden und 14-3-3-Pro-

teinen ternäre Komplexe, woraufhin die Sonden auf der Oberfläche der 14-3-3-Proteine positionsspezifisch einen Fluoreszenzmarker anbringen.

Protein-Protein-Wechselwirkungen

M. Takahashi, A. Kawamura, N. Kato,
T. Nishi, I. Hamachi,
J. Ohkanda* — 524–527

Phosphopeptide-Dependent Labeling of
14-3-3 ζ Proteins by Fusicoccin-Based
Fluorescent Probes

Manege frei! Überraschend komplexe molekulare „Akrobatiken“ werden im Mechanismus der Ligationsreaktion zwischen α -Ketosäuren und Alkylhydroxylaminen beobachtet. Diese bemerkenswerte Reaktion kann schon jetzt für die

chemoselektive Verknüpfung von großen, ungeschützten Peptidfragmenten genutzt werden, mit der Aufklärung des Mechanismus wurde nun die Grundlage für die Anwendung auf größere und komplexere biologische Zielstrukturen geschaffen.

Reaktionsmechanismen

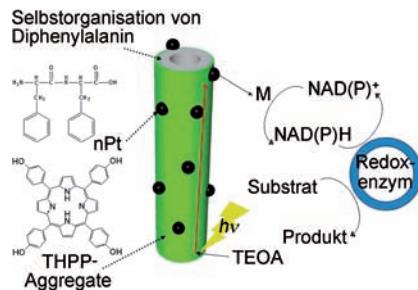
I. Pusterla, J. W. Bode* — 528–531

The Mechanism of the α -Ketoacid–
Hydroxylamine Amide-Forming Ligation

Künstliche Photosynthese

J. H. Kim, M. Lee, J. S. Lee,
C. B. Park* **532–535**

 Self-Assembled Light-Harvesting Peptide Nanotubes for Mimicking Natural Photosynthesis

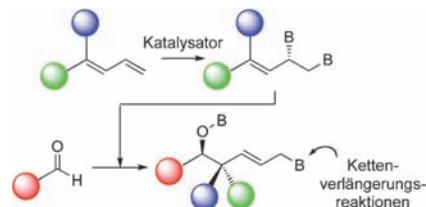


Titelbild

Asymmetrische Katalyse

L. T. Kliman, S. N. Mlynarski, G. E. Ferris,
J. P. Morken* **536–539**

 Catalytic Enantioselective 1,2-Diboration of 1,3-Dienes: Versatile Reagents for Stereoselective Allylation



Lichtsammelnde Peptid-Nanoröhren entstehen durch Selbstorganisation von Diphenylalanin mit THPP und Platin-nanopartikeln (nPt; siehe Bild; TEOA = Triethanolamin). Die lichtsammelnden Peptidnanoröhren eignen sich für die Nachahmung der Photosynthese aufgrund ihrer Struktur und elektrochemischen Eigenschaften, die denen des Photosystems I in der natürlichen Photosynthese ähneln.

DOI: 10.1002/ange.201108745

Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. der 125. Jahrgang steht vor der Tür. Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorrufen: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Das Jahr 1912 markiert den 25. Jahrestag der Gründung des Vereins deutscher Chemiker. Anlässlich dieses Ereignisses wurde eine Jubiläumsstiftung ins Leben gerufen, die zum einen der Verbesserung der Zeitschrift dient: Die Fortschrittsberichte (heute: Aufsätze) und das *Zentralblatt für technische Chemie* sollen die „Übersichtlichkeit der chemisch-technischen Literatur vermehren.“ Der Vorsitzende des Vereins C. Duisberg macht läblicherweise selbst den Anfang und publiziert seinen Festvortrag im Deutschen Museum (München) über Wissenschaft und Technik in der chemischen Industrie mit besonderer Berück-

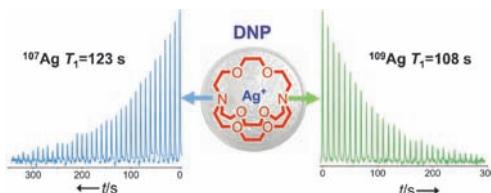
sichtigung der Teerfarben-Industrie. Zum anderen soll die Stiftung junge Chemiker auf Studienreisen unterstützen.

[Lesen Sie mehr in Heft 1/1912](#)

Die Gewinnung von Vanadium ist das Thema des Aufsatzes von O. Ruff und W. Martin (TH Danzig; dabei handelt es sich nicht um den Erfinder des Siemens-Martin-Ofens zur Stahlerzeugung). Auch heute noch wird V_2O_5 mit Koh-

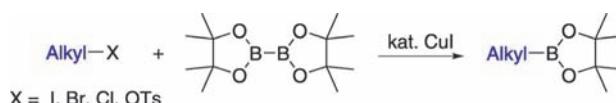
lenstoff oder Aluminium reduziert, aber auch mit Calcium. Bis zur Entwicklung des Van-Arkel-de-Boer-Verfahrens zur Reinstdarstellung sollten noch 12 Jahre vergehen. A. Thiel schließt seinen Beitrag über die Verwendung des Edison-Akkumulators in der Elektroanalyse mit den Worten: „Auch dieses Gebiet [der Elektrolyse ammoniakalischer Silberlösungen] behalte ich mir vor.“ Deutlicher geht es kaum.

[Lesen Sie mehr in Heft 2/1912](#)



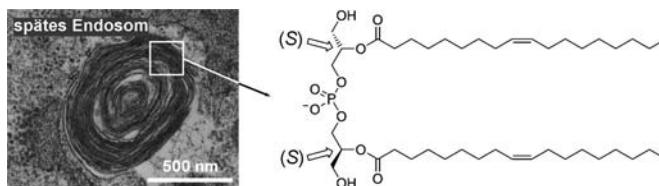
Beide Isotope von Silber, ^{107}Ag und ^{109}Ag , wurden mithilfe dynamischer Kernpolarisation (DNP) simultan polarisiert, was eine hohe Signalverstärkung und die NMR-spektroskopische Charakterisierung von Ag-Komplexen im mm Konzentration ermöglichte. Da beide Isotope lange

Relaxationszeiten T_1 haben, wird das hyperpolarisierte NMR-Signal des einen Isotops auch dann noch beobachtet, wenn die Magnetisierung des anderen Isotops durch Radiofrequenzpulse längst ausgelöscht wurde.



Einfacher Zugang: Eine ungewöhnliche kupferkatalysierte Kreuzkupplung der Titelverbindungen mit Dibor-Reagentien wird beschrieben (siehe Schema; Ts = 4-Toluolsulfonyl). Die Reaktion kann genutzt

werden, um sowohl primäre als auch sekundäre Alkylboronsäureester mit diversen Strukturen und funktionellen Gruppen zu synthetisieren, die auf andrem Wege nur schwer zugänglich sind.



Auf einen Blick: Die stereochemische Konfiguration des Diglycerophosphat-Rückgrats des natürlichen endosomspezifischen Lipids Bis(monoacylglycero)-phosphat (BMP, siehe Bild) ist *sn*-1,1', wie ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt wurde. Die Unterscheidung der Enantio-

mere wurde durch die Einführung von α -Campherketalen als chirale Verschiebungssreagenzien erleichtert; außerdem wurden enantiomerenreine synthetische BMP-Analoga als Referenzmaterialien hergestellt.



Eine vielseitige Methode für die Synthese von Arylperfluoralkanen aus Arenen und Arylbromiden wird beschrieben. Substituierte Arene oder Arylbromide werden *in situ* in ein Arylboronat überführt, das bereitwillig eine Perfluoralkylierung durch $[(\text{phen})\text{CuR}^f]$ eingeht. Eine Bandbreite von Arylbromiden wurde erstmals in guten Ausbeuten perfluoralkyliert. $[(\text{phen})\text{CuCF}_3]$ ist nun kommerziell erhältlich und wurde im 20-g-Maßstab hergestellt.

Silber-NMR-Spektroskopie

L. Lumata, M. E. Merritt, Z. Hashami,
S. J. Ratnakar, Z. Kovacs* — 540–542

Production and NMR Characterization of Hyperpolarized $^{107,109}\text{Ag}$ Complexes

Innentitelbild



Kreuzkupplungen

C.-T. Yang, Z.-Q. Zhang, H. Tajuddin,
C.-C. Wu, J. Liang, J.-H. Liu, Y. Fu,
M. Czyzewska, P. G. Steel,* T. B. Marder,*
L. Liu* — 543–547

Alkylboronic Esters from Copper-Catalyzed Borylation of Primary and Secondary Alkyl Halides and Pseudohalides



Konfigurationsaufklärung

H.-H. Tan, A. Makino, K. Sudesh,
P. Greimel,* T. Kobayashi* — 548–550

Spectroscopic Evidence for the Unusual Stereochemical Configuration of an Endosome-Specific Lipid



Trifluormethylierungen

N. D. Litvinas, P. S. Fier,
J. F. Hartwig* — 551–554

A General Strategy for the Perfluoroalkylation of Arenes and Arylbromides by Using Arylboronate Esters and $[(\text{phen})\text{CuR}^f]$

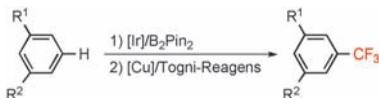


C-H-Aktivierung

T. Liu, X. Shao, Y. Wu,
Q. Shen* **555–558**

Highly Selective Trifluoromethylation of
1,3-Disubstituted Arenes through Iridium-
Catalyzed Arene Borylation

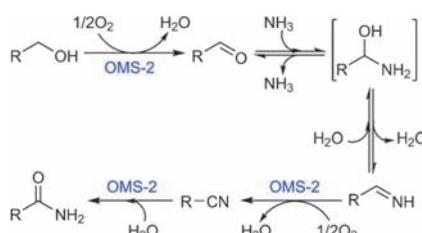
Katalyse im Doppelpack: Eine sequenzielle Iridium-katalysierte Borylierung und Kupfer-katalysierte Trifluormethylierung von Arenen (siehe Schema; Pin = Pinacolato) gelingt unter milden Reaktionsbedingungen und toleriert verschiedene funktionelle Gruppen. Die Vorzüge dieses Tandemverfahrens werden mit der späten Trifluormethylierung mehrerer biologisch aktiver Moleküle belegt.



Katalytische Amidsynthese

K. Yamaguchi, H. Kobayashi, T. Oishi,
N. Mizuno* **559–562**

Heterogeneously Catalyzed Synthesis of
Primary Amides Directly from Primary
Alcohols and Aqueous Ammonia



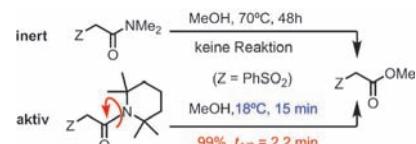
In Gegenwart eines oktaedrischen Molekularsiebs auf der Basis von Manganoxid (OMS-2) gelang die direkte Synthese von primären Amiden aus primären Alkoholen und Ammoniak (siehe Schema). Die beobachtete Katalyse war heterogen, und der Katalysator konnte ohne nennenswerten Aktivitätsverlust oft wiederverwendet werden.

Amid-Solvolyse

M. Hutchby, C. E. Houlden,
M. F. Haddow, S. N. G. Tyler,
G. C. Lloyd-Jones,*
K. I. Booker-Milburn* **563–566**

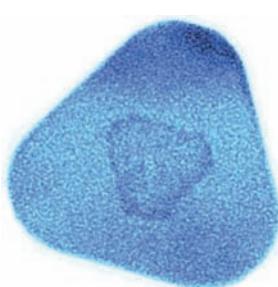
Switching Pathways: Room-Temperature
Neutral Solvolysis and Substitution of
Amides

Mit dem richtigen Dreh: Sterische Hindernis am Stickstoffatom macht stabile Amide mit elektronenziehenden α -Substituenten ($Z = \text{Ar, PhSO}_2, \text{P}(\text{O})(\text{OR})_2, \text{CN}$, oder CO_2R) solvatisierbar, und sie gehen Substitutionsreaktionen ein, denen ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus zugrunde liegt (siehe Bild). Der Schlüssel zu diesem Prozess sind eine niedrige Barriere für die Rotation um die Amidbindung und der α -Substituent Z.



Nanoplättchen

J. Goebel, Q. Zhang, L. He,
Y. Yin* **567–570**



Monitoring the Shape Evolution of Silver
Nanoplates: A Marker Study

Von dreieckig über ringförmig und hexagonal zurück zu dreieckig: Silber-Nanoplättchen wechseln während des durch dreieckige Gold-Kristallkeime induzierten Wachstums ihre Form, wobei die finale Dreiecksstruktur um 180° verdreht zu der Keime ist (siehe Bild, der ursprüngliche dreieckige Goldkeim ist in der Mitte des Silber-Nanoplättchens zu sehen).

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

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

Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access)

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



Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

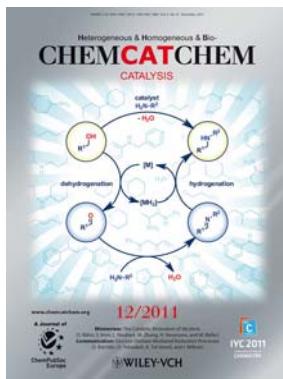
**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften
der Angewandten** **304 – 306**

Vorschau **574**

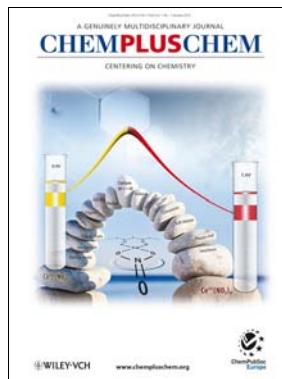
Weitere Informationen zu:



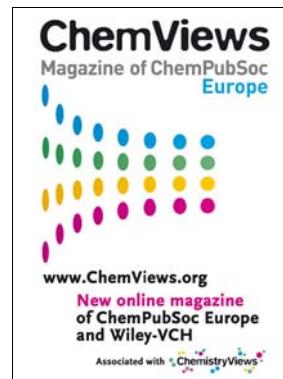
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviewschem.org