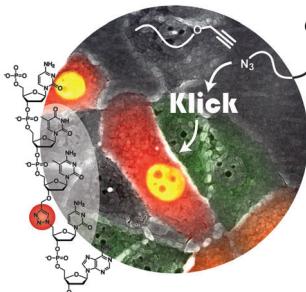




... können mit einem neuartigen, hoch modularen Ansatz selektiv hergestellt werden. In der Zuschrift auf S. 2505 ff. beschreiben A. Studer und F. Klotter die Einführung strukturell entscheidender Arylreste in einen leicht zugänglichen gemeinsamen Schlüsselbaustein mithilfe einer Pd-katalysierten decarboxylierenden Arylierung und einer oxidativen Heck-Reaktion. Das modulare Konzept wird mit der Synthese von Quadrangularin A, Ampelopsin D und Pal-lidol überzeugend belegt.

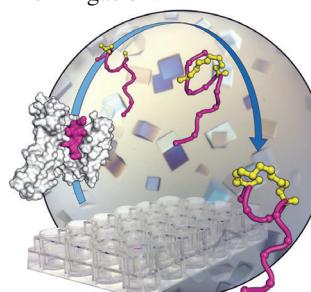
Mikropartikel

Elektrohydrodynamisches Co-Jetting ermöglichte den Aufbau von Mikropartikeln mit drei verschiedenen Oberflächen-Patches. J. Lahann et al. beschreiben in der Zuschrift auf S. 2364 ff., wie sich die einzelnen Patches lokal modifizieren lassen.



Chemische Biologie

Humanzellen können DNA mit einem nichtnatürlich vernetzten Rückgrat korrekt transkribieren, wie A. Tavassoli et al. in der Zuschrift auf S. 2394 ff. erläutern. Damit stellt sich die Frage, ob ein Phosphodiester-Rückgrat für die Funktion der DNA vonnöten ist, und es zeigt sich ein Weg zu einer chemischen Totalsynthese von Genen durch DNA-Klick-Ligation.



PP1-Inhibitoren

In der Zuschrift auf S. 2522 ff. verwenden T. N. Grossmann et al. gezielt iterierte Kohlenwasserstoffbrücken, um die Konformation von Peptiden einzuschränken. Die resultierenden makrocyclischen Peptide sind Inhibitoren der Protein-Protein-Wechselwirkung zwischen dem Virulenzfaktor ExoS und Protein 14-3-3.

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, Carmen Leitner
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
jpiess@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-550
Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die Angewandte App

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im
App Store**Stöbern und lesen Sie in der Angewandten mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad**

- 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

2304 – 2307

Autoren-Profile

„Mein schlimmster Albtraum ist, schreckliche Magenschmerzen von einem roh verzehrten Hähnchen zu bekommen.
Meine größte Motivation ist die Freude, den Erfolg und manchmal den Misserfolg bei der Forschung mit meinen Studenten zu teilen ...“
Dies und mehr von und über Koji Hirano finden Sie auf Seite 2308.

Koji Hirano _____ 2308

Nachrichten

B. M. Trost



B. M. Hoffman



C. Toniolo



M. Kelso



C. Jones



S. Perrier



M. J. Crossley



D. W. Lupton



E. W. Meijer



C. A. Mirkin

Ryoji-Noyori-Preis: B. M. Trost _____ 2309

F. A. Cotton Medal:
B. M. Hoffman _____ 2309Max-Bergmann-Medaille:
C. Toniolo _____ 2309Preise des Royal Australian Chemical Institute: M. Kelso, C. Jones, S. Perrier,
M. J. Crossley und
D. W. Lupton _____ 2309 – 2310International Solvay Chair für Chemie
2013–2014; Prelog-Medaille und -Vortrag:
E. W. Meijer _____ 2310Linus Pauling Medal:
C. A. Mirkin _____ 2310**Bücher**

Nitrenes and Nitrenium Ions

Daniel E. Falvey, Anna D.
Gudmundsdottir

rezensiert von P. Wentholt _____ 2311

Highlights

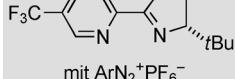
Asymmetrische Heck-Reaktion

M. Oestreich* — 2314–2317

Brandaktuelles von der enantioselektiven intermolekularen Heck-Reaktion

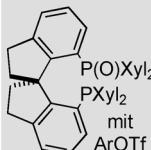
Leuchten mit weniger Phosphor: Die asymmetrische intermolekulare Heck-Chemie erfuhr jüngst einen kolossalen Schub. Zuvor unbekannte enantioselektive Heck-Matsuda-Reaktionen wurden realisiert, und gemischte Phosphin/Phosphinoxide wurden als Liganden in Mizoroki-Heck-Reaktionen identifiziert. All das wurde mit chiralen Liganden erzielt, die weniger oder gar keine Phosphordonoren enthalten (siehe Schema).

Heck-Matsuda-Reaktion



exzellent für acyclische (Homo-)Allylalkohole

Mizoroki-Heck-Reaktion

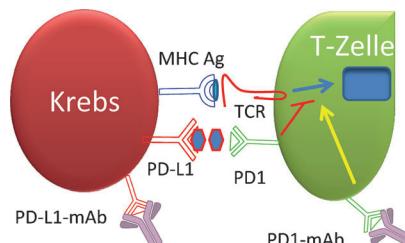


exzellent für cyclische Alkene

Krebsimmuntherapie

A. Dömling,* T. A. Holak* — 2318–2320

Programmed Death-1: therapeutischer Erfolg nach über 100 Jahren Krebsimmuntherapie



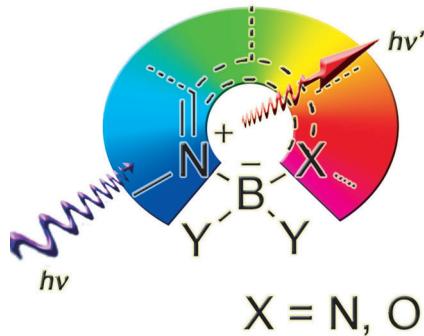
Die größten Hoffnungen der Krebsforschung knüpfen sich derzeit an den Rezeptor für programmierten Zelltod (PD-1). Antikörper gegen PD-1 und PD-1-Liganden stellen einen therapeutischen Durchbruch dar und sind die ersten Beispiele einer breit anwendbaren, effizienten und andauernden Krebsimmuntherapie. Es kündigt sich eine veränderte Auffassung von Krebs als nicht heilbarer Krankheit zu einer chronischen Krankheit an.

Kurzaufsätze

Farbstoffe/Pigmente

D. Frath, J. Massue,* G. Ulrich,* R. Ziessel* — 2322–2342

Lumineszierende Materialien: Fixierung von π -konjugierten und heterocyclischen Liganden mit Bor(III)



N,N- oder N,O-Komplexe mit Bor(III) können leicht hergestellt und gehandhabt werden und zeigen in Lösung sowie im festen Zustand hervorragende Fluoreszenzeigenschaften. Die Einteilung dieser neuen Farbstoffe erfolgt nach der Zahl der Atome im Ringsystem und nach der Zahl der an der π -Konjugation beteiligten aromatischen Ringe. Die optischen Eigenschaften werden diskutiert und Anwendungen in lichtemittierenden Bauteilen sowie Sonden vorgeschlagen.

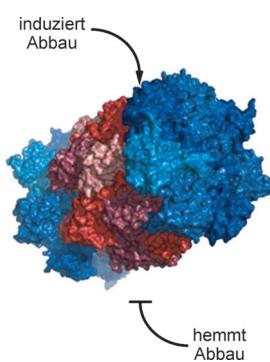
Aufsätze

Wirkstoffentwicklung

D. L. Buckley, C. M. Crews* — 2344–2363

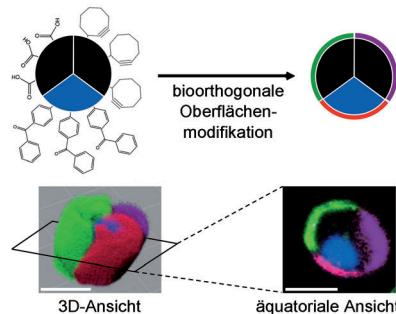
Steuerung der intrazellulären Proteinmenge durch niedermolekulare Modulatoren des Ubiquitin-Proteasom-Systems

Gezielte Angriffe: Mit zwei durch die FDA zugelassenen Proteasominhibitoren hat sich das Ubiquitin-Proteasom-System (UPS) als ein validierter Stoffwechselweg für die pharmazeutische Wirkstoffentwicklung etabliert. Neuere Forschungen gelten nun Inhibitoren anderer Zielstellen im UPS, die eine höhere Spezifität versprechen, sowie chemischen Induktoren des gezielten Proteinabbaus durch das UPS.



Zuschriften

Patchwork-Familie: Mikropartikel aus drei Patches (siehe Schema) mit funktionalisierten Poly(lactid)-Derivaten in ausgewählten Kompartimenten wurden durch elektrohydrodynamisches (EHD) Co-Sprühen hergestellt. Die Mikropartikel wurden durch konfokale Raman-Mikrospektroskopie charakterisiert, und die bioorthogonale Oberflächenmodifikation eines jedes Patches wurde belegt.



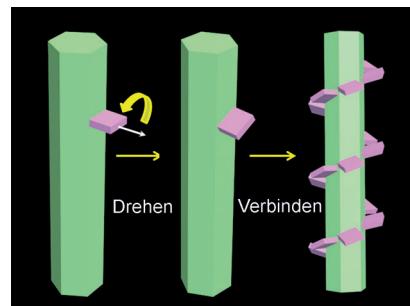
Bioaktive Oberflächen

S. Rahmani, S. Saha, H. Durmaz,
A. Donini, A. C Misra, J. Yoon,
J. Lahann* **2364–2370**

Chemically Orthogonal Three-Patch
Microparticles

Frontispiz

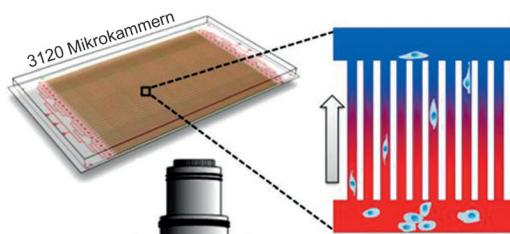
Die Herausbildung der Form einer helikalen 1D/2D-Halbleiter-Nanoheterostruktur (NHS) aus CdS und ZnIn₂S₄ wird beschrieben. Die verbesserte Leistungsfähigkeit der NHS in photoelektrochemischen Zellen wird mit dem Vorliegen elektronischer Grenzflächenzustände und einer vorteilhaften Bandlage erklärt.



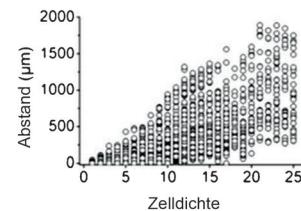
Nanoheterostrukturen

B. Xu, P. He, H. Liu, P. Wang, G. Zhou,
X. Wang* **2371–2375**

A 1D/2D Helical CdS/ZnIn₂S₄
Nano-Heterostructure



Ein Hochdurchsatz-Mikrofluidikchip mit 3120 Mikrokammern wurde verwendet, um die Migration von Mesenchymzellen zu verfolgen. Durch Bildgebung des Chips und statistische Analyse (siehe Bild) konnten der Prozentsatz der migrierenden Zellen und die Migrations-

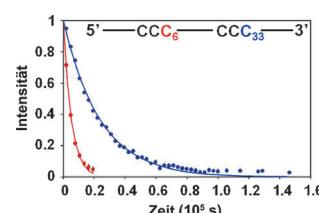


geschwindigkeit bei unterschiedlichen Zelldichten bestimmt werden. Das Instrument wurde auch zum Screening von Inhibitoren der mesenchymalen Migration zur Unterdrückung metastatischer Malignanz genutzt.

Mikrofluidiksysteme

Y. Zhang, W. Zhang, L. Qin* **2376–2380**

Mesenchymal-Mode Migration Assay and Antimetastatic Drug Screening with High-Throughput Microfluidic Channel Networks



APOBEC3G (A3G) deaminiert Cytidine, die sich in der Nähe des 5'-Terminus einsträngiger Minus-DNA des HIV-1-Genoms befinden. Dieser Prozess konnte mit einer neuen Methode zur Echtzeit-NMR-Spektroskopie quantitativ analysiert

werden. Die ortsabhängige Deaminierung kann somit durch zwei katalytische Geschwindigkeitskonstanten erklärt werden, die von der Richtung des Angriffs auf das Ziel-Cytidin abhängen.

Echtzeit-NMR-Spektroskopie

A. Furukawa, K. Sugase, R. Morishita,
T. Nagata, T. Kodaki, A. Takaori-Kondo,
A. Ryo, M. Katahira* **2381–2384**

Quantitative Analysis of Location- and Sequence-Dependent Deamination by APOBEC3G Using Real-Time NMR Spectroscopy

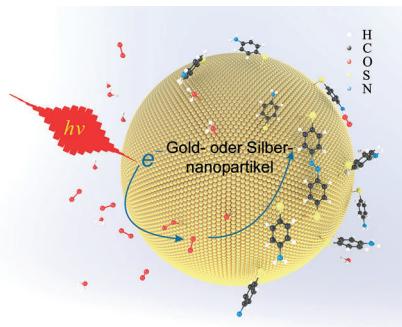
Katalyse

Y. F. Huang, M. Zhang, L. B. Zhao,
J. M. Feng, D. Y. Wu,* B. Ren,*
Z. Q. Tian _____ **2385–2389**

 Activation of Oxygen on Gold and Silver Nanoparticles Assisted by Surface Plasmon Resonances

Plasmonen-unterstützte Reaktionen:

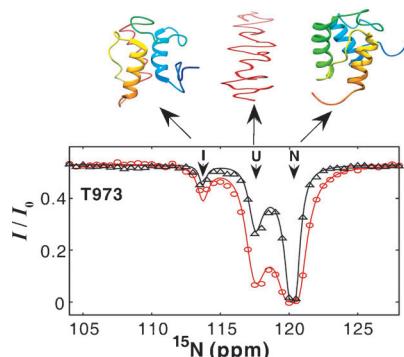
Oberflächenplasmonenresonanzen (SPRs) unterstützen die Aktivierung von Sauerstoff zur Herstellung von Metalloxiden und -hydroxiden auf den Oberflächen von Gold- und Silbernanopartikeln, die selektiv molekulare Spezies auf den Oberflächen unter Einstrahlung von Laserlicht oxidieren können. Die Elektronengabe an den Sauerstoff sowie der lokale Heizeffekt der SPRs führen zur Aktivierung von Sauerstoff.



Proteinfaltung

J. Lim, T. Xiao, J. Fan,
D. Yang* _____ **2390–2393**

 An Off-Pathway Folding Intermediate of an Acyl Carrier Protein Domain Coexists with the Folded and Unfolded States under Native Conditions



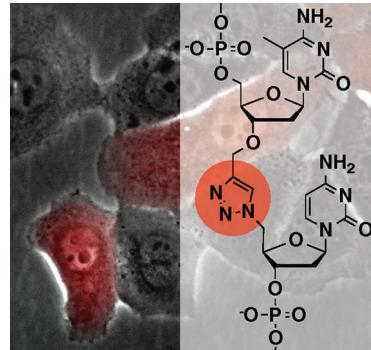
Abseits des Pfades: Acyl-Trägerprotein aus *Micromonospora echinospora* nimmt drei Konformationen ein – eine gefaltete (N), eine nichtgefaltete (U) und eine intermediäre (I) –, die unter nativen Bedingungen langsam ineinander übergehen. Der intermediäre Zustand, der nicht auf dem Faltungspfad zu liegen scheint, könnte *in vitro* die Oligomerbildung vermitteln und *in vivo* eine wichtige Rolle bei der Erkennung von Partnerenzymen spielen.

Synthetische Biologie

 C. N. Birts, A. P. Sanzone,
A. H. El-Sagheer, J. P. Blaydes, T. Brown,
A. Tavassoli* _____ **2394–2397**

 Transcription of Click-Linked DNA in Human Cells

Essenzielles Phosphat? Humanzellen können DNA mit einem nichtnatürlich vernetzten Rückgrat korrekt transkribieren. Triazolvernetzte DNA, die für das Rot fluoreszierende Protein mCherry kodiert, funktioniert in Humanzellen ohne Reparatur durch Herausschneiden von Nukleotiden. Die Ergebnisse lassen es fragwürdig erscheinen, ob ein Phosphodiester-Rückgrat für die biologische Funktion der DNA vonnöten ist, und weisen den Weg zu einer chemischen Totalsynthese von Genen durch DNA-Klick-Ligation.

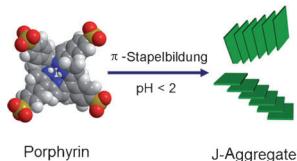


Innen-Rücktitelbild

Selbstorganisation

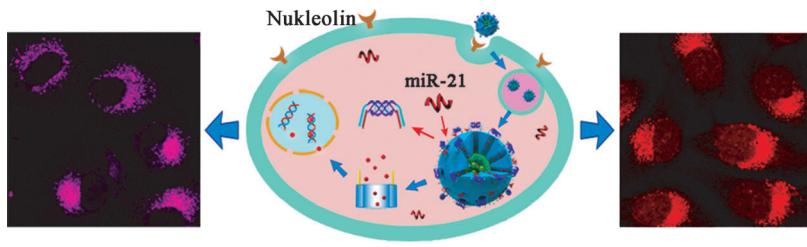
Q. Zou, L. Zhang, X. Yan,* A. Wang,
G. Ma, J. Li, H. Möhwald,
S. Mann* _____ **2398–2402**

 Multifunctional Porous Microspheres Based on Peptide–Porphyrin Hierarchical Co-Assembly



Einfach aber multifunktionell: Photokatalytisch aktive Mikrokugeln mit stark hydratisierten, zugänglichen Mehrkammerräumen in ihrem Inneren wurden durch kooperative Selbstorganisation einfacher Dipeptide und Porphyrine her-

gestellt (siehe Bild). Die Kugeln dienen als einfaches Photosynthese-Modellsystem, das zur Untersuchung primitiver abiotischer Zellularität verwendet werden könnte.



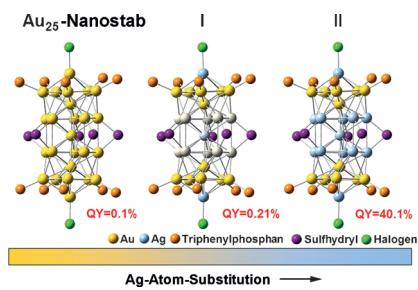
Endogener Schlüssel: Ein nachweisbares MikroRNA-gesteuertes Wirkstofftransportsystem wurde durch Konjugation eines programmierbaren DNA-Hybrids an mesoporöse SiO_2 -beschichtete Quantenpunkte entwickelt. Nach Einschleusen der Nanotransporter in HeLa-Zellen durch

Aptamer-vermittelte Erkennung und Endozytose agiert überexprimiertes endogenes miR-21 als selektiver „Schlüssel“, der das Transportsystem durch kompetitive Hybridisierung mit DNA-Hybriden öffnet.

Wirkstofftransport

P. Zhang, F. Cheng, R. Zhou, J. Cao, J. Li, C. Burda, Q. Min,*
J.-J. Zhu* **2403–2407**

DNA-Hybrid-Gated Multifunctional Mesoporous Silica Nanocarriers for Dual-Targeted and MicroRNA-Responsive Controlled Drug Delivery



Silber will die Mehrheit: Stark fluoreszierende $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}$ -Nanocluster (II; $x = 1–13$; QY = Quantenausbeute) wurden aus einem Silberthiolatkomplex und Au_{11} -Clustern synthetisiert. Spezies mit $x = 1–12$ (I) und nichtdotierte Au_{25} -Nanocluster fluoreszieren dagegen nur schwach.

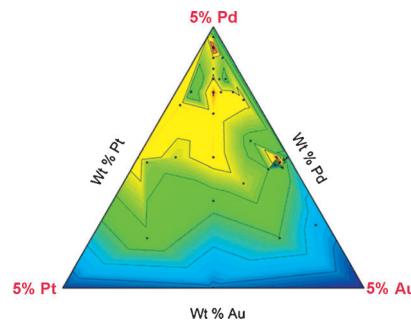
Fluoreszierende Nanocluster

S. Wang, X. Meng, A. Das, T. Li, Y. Song, T. Cao, X. Zhu, M. Zhu,*
R. Jin* **2408–2412**

A 200-fold Quantum Yield Boost in the Photoluminescence of Silver-Doped $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}$ Nanoclusters: The 13th Silver Atom Matters



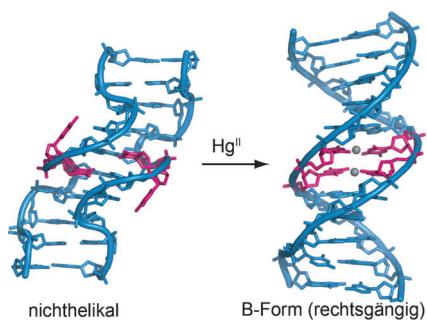
Kleine Änderung mit großer Wirkung: Der Zusatz einer kleinen Pt-Menge zu einem AuPd/CeO_2 -Katalysator kann dessen Effizienz in der direkten Wasserstoffperoxid-synthese signifikant erhöhen. Das Konturdiagramm zeigt die Produktivität von Katalysatoren mit verschiedenen Metallverhältnissen (blau/gelb: niedrige/höhe Produktivität).



Trägerkatalysatoren

J. K. Edwards,* J. Pritchard, L. Lu, M. Piccinini, G. Shaw, A. F. Carley, D. J. Morgan, C. J. Kiely, G. J. Hutchings* **2413–2416**

The Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide Using Platinum-Promoted Gold–Palladium Catalysts



Paarweise: Eine Kristallstruktur eines Metallo-DNA-Duplex mit benachbarten Watson-Crick-artigen T-Hg^{II}-T-Basenpaaren konnte erstmals bestimmt werden. Die Struktur selbst und die Hg^{II}-induzierte Strukturänderung von einer nichthelikalen in die B-Form bilden die Grundlage für den strukturbasierten Entwurf von Nanomaterialien aus metallkonjugierten Nukleinsäuren.

Strukturaufklärung

J. Kondo,* T. Yamada, C. Hirose, I. Okamoto, Y. Tanaka, A. Ono **2417–2420**

Crystal Structure of Metallo DNA Duplex Containing Consecutive Watson–Crick-like T-Hg^{II}-T Base Pairs



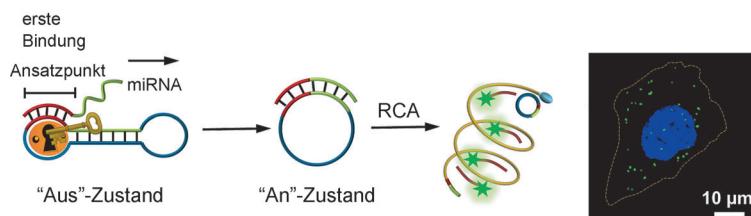


MikroRNA-Bildgebung

R. Deng, L. Tang, Q. Tian, Y. Wang, L. Lin,
J. Li* ————— 2421–2425



Toehold-initiated Rolling Circle
Amplification for Visualizing Individual
MicroRNAs In Situ in Single Cells



Rolle vorwärts: Ein Strangverdrängungsprozess startet die RNA-Vervielfältigung einzelner MikroRNAs nach dem Rolling-Circle-Verfahren (RCA). Eine hantelförmige Sonde mit schaltbarer Struktur

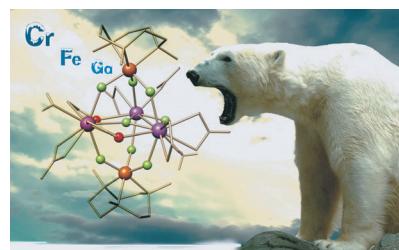
ergab eine hohe Spezifität. Die Vervielfältigung liefert sehr lange Ketten mit hunderten Tandemwiederholungseinheiten, sodass einzelne MikroRNAs *in situ* in Zellen sichtbar gemacht werden können.

Molekulare Kühlung

K. S. Pedersen, G. Lorusso, J. J. Morales,
T. Weyhermüller, S. Piligkos, S. K. Singh,
D. Larsen, M. Schau-Magnussen,
G. Rajaraman, M. Evangelisti,*
J. Bendix* ————— 2426–2429



Fluoride-Bridged $\{Gd^{III}M^{III}\}_2$ ($M = Cr, Fe,$
 Ga) Molecular Magnetic Refrigerants



Kühlschrank-Magnet: Labile Fluoridkomplexe sind nützliche Vorstufen für mehrkernige fluoridverbrückte 3d-4f-Systeme (links im Bild: Gd violett, Cr/Fe/Ga orange, F grün, O rot). Die Molekülstruktur erzwingt schwache Austauschwechselwirkungen, die, im Zusammenspiel mit leichten Hilfsliganden, extreme Änderungen der magnetischen Entropie bewirken.

Innentitelbild

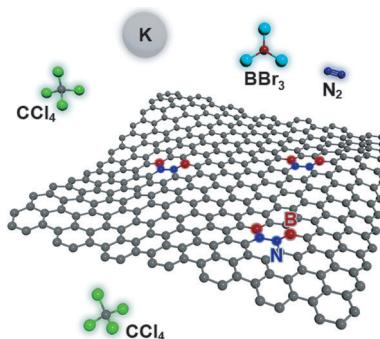


Modifizierte graphitische Netze

S.-M. Jung, E. K. Lee, M. Choi, D. Shin,
I.-Y. Jeon, J.-M. Seo, H. Y. Jeong, N. Park,
J. H. Oh, J.-B. Baek* ————— 2430–2433



Direct Solvothermal Synthesis of B/N-Doped Graphene



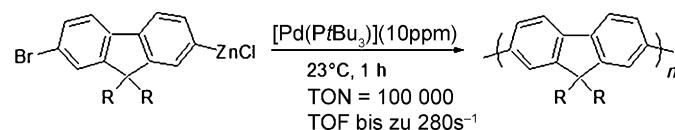
Gute Mischung: B,N-dotiertes Graphen wurde aus CCl_4 , BBr_3 und N_2 in Gegenwart von Kalium direkt synthetisiert. Das Produkt ist gut in *N*-Methyl-2-pyrrolidon dispergierbar, und durch Lösungsbeschichtung konnten Feldeffekttransistoren mit An/Aus-Verhältnissen von 10.7 und einer optischen Bandlücke von 3.3 eV hergestellt werden. Die Methode lässt sich auf den größeren Maßstab übertragen und eignet sich daher für viele Anwendungen.

Katalysatortransfer-Polykondensation

R. Tkachov, V. Senkovskyy, T. Beryozkina,
K. Boyko, V. Bakulev, A. Lederer, K. Sahre,
B. Voit, A. Kiriy* ————— 2434–2439

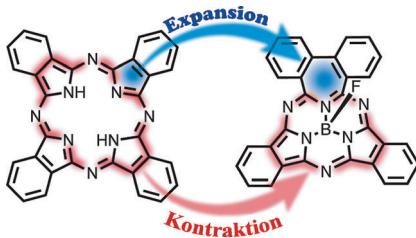


Palladium-Catalyzed Chain-Growth Polycondensation of AB-type Monomers:
High Catalyst Turnover and Polymerization Rates



Der schnellere Weg: Die Pd/PtBu₃-katalysierte Negishi-Kettenwachstumspolykondensation von AB-Monomeren zu halbleitenden Polymeren verläuft mit bei-spiellosen Umsatzzahlen (TONs) und hohen Umsatzfrequenzen. Für die ent-

sprechende stufenweise AA/BB-Polykondensation sind diese Werte um zwei Größenordnungen kleiner. Ähnliches wurde bei einer Suzuki-Polykondensation beobachtet.

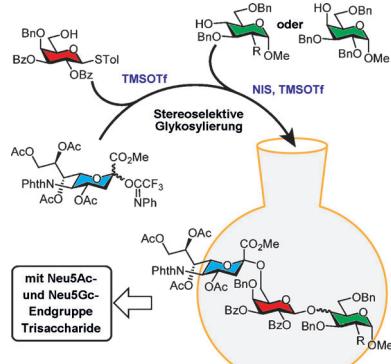


Molekulare Ziehharmonika: Der Ersatz zweier fünfgliedriger Ringe in Subphthalocyanin durch einen siebengliedrigen Ring bewirkt eine erhebliche Strukturverzerrung (siehe Schema), die mit ungewöhnlichen Eigenschaften und Reaktivitäten einhergeht. Neben einem schnellen dynamischen Gleichgewicht der P- und M-Enantiomere wurden eine bemerkenswerte Aufspaltung der Q-Bande sowie starke Ringstromeffekte beobachtet.

Konjugierte Moleküle

S. Shimizu,* S. Nakano, A. Kojima,
N. Kobayashi* ————— 2440–2444

A Core-Expanded Subphthalocyanine Analogue with a Significantly Distorted Conjugated Surface and Unprecedented Properties

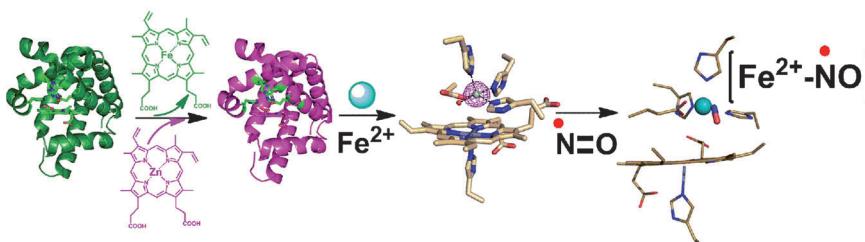


Gegen Grippe: Durch eine stereoselektive divergente Transformation im Eintopfverfahren gelingt die Synthese von sechs N-Acetyl- und N-Glycolylneuraminsäure-terminierten Trisacchariden. Zwei N-Glycolylneuraminsäure-terminierte Trisaccharide inhibieren ein verbreitetes Humaninfluenza-Virus. Bz = Benzoyl, NIS = N-Iodosuccinimid, Tf = Trifluormethansulfonyl, TMS = Trimethylsilyl.

Kohlenhydrate

Y. Hsu, H.-H. Ma, L. S. Lico, J.-T. Jan,
K. Fukase, Y. Uchinashi, M. M. L. Zulueta,
S.-C. Hung* ————— 2445–2448

One-Pot Synthesis of N-Acetyl- and N-Glycolylneuraminic Acid Capped Trisaccharides and Evaluation of Their Influenza A(H1 N1) Inhibition



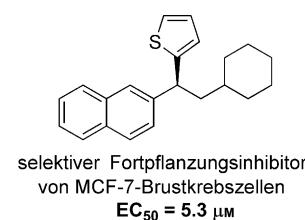
Ohne Häme: Ein Myoglobin-basiertes Biosynthesemodell von Stickstoffmonoxid-Reduktasen (NORs) wurde synthetisiert, dessen Hämgruppe durch Zinkprotoporphyrin IX ersetzt ist und das einen

Nicht-Häm-Eisennitrosylkomplex $[\text{Fe}_B^{2+}\text{-NO}]$ an der Fe_B -Stelle aufweist. Der Radikalcharakter des NO könnte radikalische N-N-Kupplungen erleichtern und stützt den *trans*-Mechanismus für NORs.

Reaktionsmechanismen

S. Chakraborty, J. Reed, M. Ross,
M. J. Nilges, I. D. Petrik, S. Ghosh,
S. Hammes-Schiffer, J. T. Sage, Y. Zhang,
C. E. Schulz, Y. Lu* ————— 2449–2453

Spectroscopic and Computational Study of a Nonheme Iron Nitrosyl Center in a Biosynthetic Model of Nitric Oxide Reductase



β -Wasserstoffatome willkommen! Alkyl-Grignard-Reagentien mit β -Wasserstoffatomen wurden in einer stereospezifischen Nickel-katalysierten Kreuzkupplung zur Bildung von $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)$ -Bindungen verwendet (es = Enantiospezifität). Aryl-

Grignard-Reagentien wurden zudem zur Synthese von 1,1-Diarylalkanen eingesetzt. Mehrere der synthetisierten Verbindungen sind selektive Inhibitoren der Proliferation von MCF-7-Brustkrebszellen.

Kreuzkupplungen

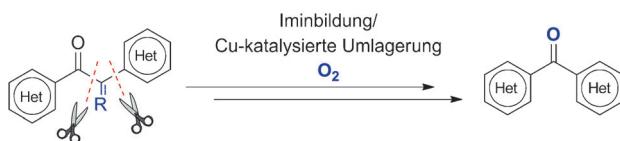
I. M. Yonova, A. G. Johnson,
C. A. Osborne, C. E. Moore,
N. S. Morrisette,
E. R. Jarvo* ————— 2454–2459

Stereospecific Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Alkyl Grignard Reagents and Identification of Selective Anti-Breast-Cancer Agents



Heterocyclen

A. Maji, S. Rana, Akanksha,
D. Maiti* **2460–2464**



Synthesis of Bis(heteroaryl) Ketones by Removal of Benzylic CHR and CO Groups

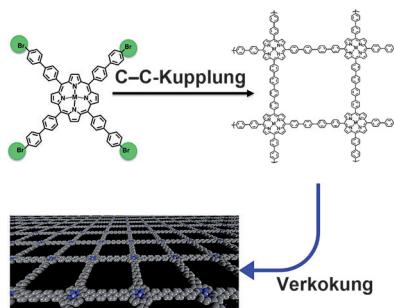
X muss raus: Bei einer kupferkatalysierten Synthese von Diarylketonen werden benzyliche CH₂-, CO- und CHR-Gruppen aus den Substraten entfernt. Nicht nur symmetrische Produkte, sondern auch auf anderen Wegen schwer zugängliche

unsymmetrische heterocyclische Ketone werden in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten erhalten. Mechanistische Studien sprechen dafür, dass eine aktive Cu/O₂-Spezies die Umlagerung vermittelt.

Sauerstoffreduktion

Z. Xiang, Y. Xue, D. Cao,* L. Huang,
J.-F. Chen, L. Dai* **2465–2469**

Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Based on 2D Covalent Organic Polymers Complexed with Non-precious Metals



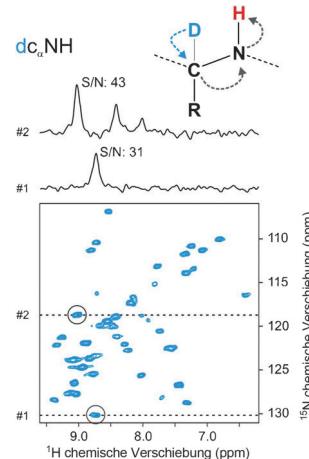
Metallhaltige (M=Fe, Co, Mn) kovalente organische 2D-Polymeren mit definiert eingebauten N-Heteroatomen und Löchern wurden aus Metall-Porphyrin-Komplexen mithilfe einer nickel-katalysierten Yamamoto-Reaktion synthetisiert. Die anschließende Verkokung lieferte Graphenanaloga, die in alkalischen wie in sauren Medien effiziente Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion sind und nicht durch Methanol-Crossover oder CO vergiftet werden.

NMR-Spektroskopie

Ü. Akbey,* A. J. Nieuwkoop, S. Wegner,
A. Voreck, B. Kunert, P. Bandara,
F. Engelke, N. C. Nielsen,
H. Oschkinat* **2470–2474**

Quadrupole-Resonance Magic-Angle Spinning NMR Spectroscopy of Deuterated Solid Proteins

Die Struktur von deuterierten Proteinen kann mit protonendetekterter Festkörper-NMR-Spektroskopie unter Probenrotation um den magischen Winkel aufgeklärt werden. Deuterierte Proteine, deren Deuteronen nicht gegen Protonen getauscht werden können, und Proteine, die nur in ihrer natürlichen Umgebung untersucht werden können, zeigen eine geringe Empfindlichkeit in NMR-Experimenten. In diesen Systemen sollten erst die Deuteronen angeregt werden.

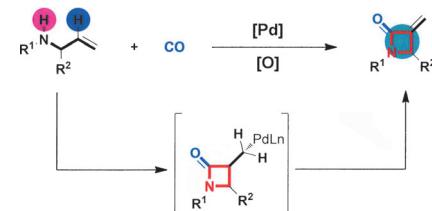


Heterocyclen

W. Li, C. Liu, H. Zhang, K. Ye, G. Zhang,
W. Zhang, Z. Duan, S. You,*
A. Lei* **2475–2478**

Palladium-Catalyzed Oxidative Carbonylation of N-Allylamines for the Synthesis of β-Lactams

Vier Ecken: Das β -Lactam-Motiv gilt als ein idealer Baustein für die Synthese von Stickstoff-haltigen Verbindungen. Eine neue, einfache Palladium-katalysierte oxidative Carbonylierung von *N*-Allylaminen für die Synthese von α -Methylen- β -lactamen wird vorgestellt. DFT-Rechnungen besagen, dass die Bildung des β -Lactams über einen viergliedrigen Ring verläuft.





Spieglein, Spieglein, an der Wand ... Eine Kaskade aus ω -Transaminase(ω -TA)- und Monoamino-Oxidase(MAO-N)-Reaktionen führt zur asymmetrischen Synthese von chiralen 2,5-disubstituierten Pyrrolidinen. Die Methode nutzt die komplementäre

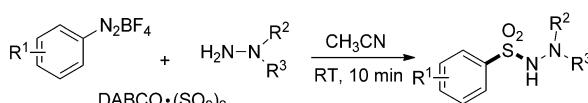
Regio- und Stereoselektivität der beiden Enzyme, sodass das in der TA-Reaktion eingeführte Stereozentrum nicht durch den MAO-N-katalysierten Schritt beeinträchtigt wird.

Biotkatalyse

E. O'Reilly, C. Iglesias, D. Ghislieri,
J. Hopwood, J. L. Galman, R. C. Lloyd,
N. J. Turner* **2479–2482**



A Regio- and Stereoselective
 ω -Transaminase/Monoamine Oxidase
Cascade for the Synthesis of Chiral
2,5-Disubstituted Pyrrolidines



Die Verknüpfung von Aryldiazonium-tetrafluoroboraten, DABCO·(SO_2)₂ und Hydrazinen unter metallfreien Bedingungen führt zu Aryl-N-amino sulfonamiden. Die Reaktion verläuft unter milden Reak-

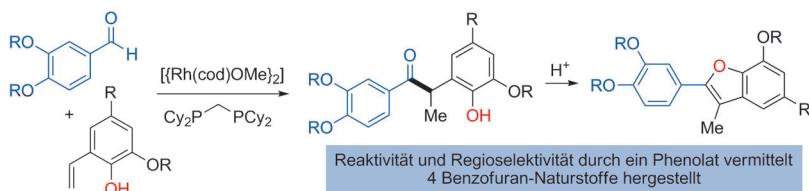
tionsbedingungen, ist schnell, hat eine hohe Substratbreite und liefert die Produkte in hohen Ausbeuten (21 Beispiele). Als Mechanismus wird ein radikalischer Prozess vermutet.

Aminosulfonylierung

D. Zheng, Y. An, Z. Li,*
J. Wu* **2483–2486**



Metal-Free Aminosulfonylation of
Aryldiazonium Tetrafluoroborates with
DABCO·(SO_2)₂ and Hydrazines



Die Hydroacylierung von Vinylphenolen mit Aryl-, Alkenyl- und Alkylaldehyden führte zu den verzweigten Produkten: α -Arylketon-Vorstufen von Benzofuranen. Diese Kreuzkupplung bietet in vier oder weniger Schritten Zugang zu Eupomatenoid-Naturstoffen ausgehend von

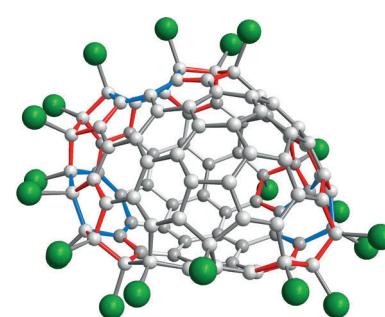
Eugenol (siehe Schema; cod = 1,5-Cyclooctadien). Mit einer anionischen dirigierenden Gruppe am Alken und einem Diphosphanliganden mit kleinem Bisswinkel lässt sich die Decarbonylierung des Aldehyds vermeiden.

C-H-Aktivierung

S. K. Murphy, A. Bruch,
V. M. Dong* **2487–2491**



Substrate-Directed Hydroacylation:
Rhodium-Catalyzed Coupling of
Vinylphenols and Nonchelating Aldehydes



Drei Siebenecke im Kohlenstoffkäfig wurden erstmals in $\text{C}_{96}\text{Cl}_{20}$ gefunden, das einen nichtklassischen Käfig aufweist und durch Chlorierung von IPR-Fullerenen, das der Regel der isolierten Fünfecke gehorcht, hergestellt wurde. Die meisten der 15 Käfigfünfecke sind zu Paaren und Dreiergruppen anelliert (siehe Struktur; grau C, grün Cl, Fünfecke rot, Siebenecke blau).

Riesenfullerene

S.-F. Yang,* S. Wang, E. Kemnitz,*
S. I. Troyanov* **2492–2495**



Chlorination of IPR C_{100} Fullerene Affords Unconventional $\text{C}_{96}\text{Cl}_{20}$ with a Nonclassical Cage Containing Three Heptagons

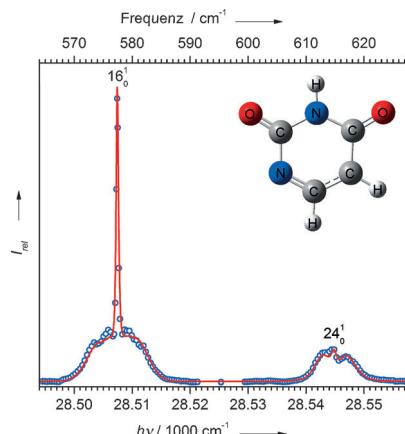
Schwingungsspektroskopie

H. T. Liu, C. G. Ning, D. L. Huang,
L. S. Wang* **2496–2500**



Vibrational Spectroscopy of the Dehydrogenated Uracil Radical by Autodetachment of Dipole-Bound Excited States of Cold Anions

Das Schwingungsspektrum eines dehydrierten Uracilradikals konnte nach Abgabe eines Elektrons aus dipolgebundenen Zuständen kalter deprotonierter Uracilanionen gemessen werden. Das Spektrum zeigt simulierte (rote Kurve) und experimentelle Rotationsprofile (blaue Kreise) für die ν_{16} -Schwingung bei 577 cm^{-1} (*c*-Typ) und die ν_{24} -Schwingung bei 615 cm^{-1} (*b*-Typ).

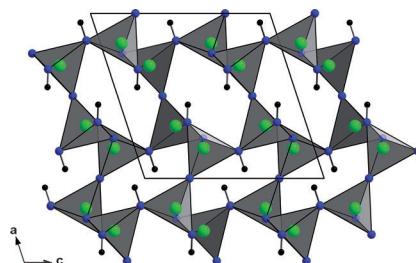


Siliciumoxid-Analoga

A. Marchuk, F. J. Pucher, F. W. Karau,
W. Schnick* **2501–2504**



A High-Pressure Polymorph of Phosphorus Nitride Imide



Eine Form wurde geboren: Das erste Hochdruck-Polymorph von Phosphornitridimid, β -PN(NH), wurde durch Behandlung einer Vorstufe als einziger Quelle bei 6 GPa und 1000°C mithilfe der Multianvil-Technik erhalten. Katalytische Mengen an NH_4Cl dienten als Mineralisator, um Einkristalle des Produkts zu gewinnen und zu isolieren.

DOI: 10.1002/ange.201400879

Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

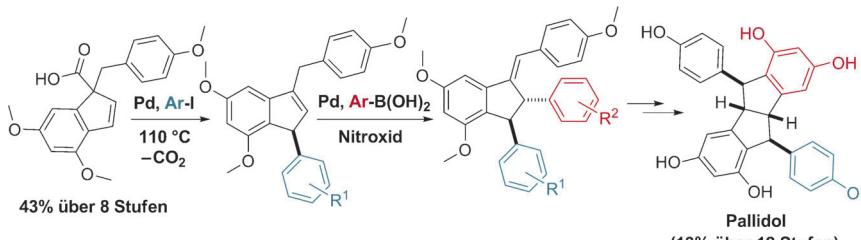
Dreiringe mit zwei Heteroatomen bilden das Thema des ersten Aufsatzes im Heft – vor 50 Jahren noch ein sehr junges Arbeitsgebiet, waren doch Diaziridine erst fünf Jahre zuvor beschrieben worden und Diazirine (heute von Bedeutung für die Photoaffinitätsmarkierung von Proteinen) sogar noch später. Interessanterweise gibt es von einem der Entdecker der Diazirine, S. R. Paulsen, im selben Heft eine Zuschrift, in der dieser Heterocyclentyp Diazacyclopropan genannt wird, während ein Diaziridin in der *Rundschau* derselben Ausgabe

als (cyclisches) Hydrazin bezeichnet wird. Anscheinend waren derartige Heterocyclen 1964 noch zu neu (und ungewöhnlich), als dass die Hantzsch-Widman-Nomenklatur sich schon hätte durchsetzen können, und schließlich sind Oxirane auch besser als Epoxide bekannt.

Ein anderer Aufsatz beschäftigt sich mit der Perester-Reaktion; Autoren sind G. Sosnovsky, der auf diesem Gebiet mit dem durch mehrere Namensreaktionen bekannt gebliebenen Morris Kharasch

gearbeitet hatte, und Sven-Olov Lawesson, Namenspatron des Lawesson-Reagens. Ungewöhnlicherweise enthält der Aufsatz auch einen Experimentellen Teil. Experimentelles oder analytische Daten sucht man ansonsten in den oft kaum eine halbe Seite langen Zuschriften zwar meistens vergebens, doch werden vereinzelt auch schon einmal NMR-Daten angegeben.

Lesen Sie mehr in Heft 5/1964



Palladium vermittelt! Ausgehend von einem leicht im großen Maßstab zugänglichen Baustein können mit den im Titel genannten Reaktionen strukturell entscheidende Arylreste in Resveratrol-basierten Naturstoffen variabel in guter

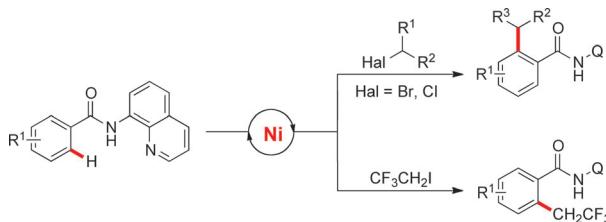
Ausbeute hoch stereoselektiv eingeführt werden. Das modulare Konzept wird an der Totalsynthese von drei racemischen Resveratrol-basierten Naturstoffen (darunter Pallidol) dokumentiert.

Naturstoffsynthese

F. Klötter, A. Studer* ————— 2505 – 2509

Totalsynthese Resveratrol-basierter Naturstoffe mittels palladiumkatalysierter decarboxylierender Arylierung und oxidativer Heck-Reaktion

Titelbild



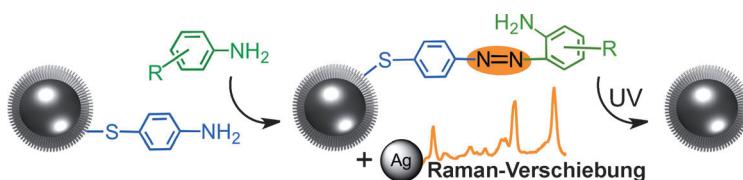
Keine Aktivierung nötig: Ein stabiler Nickel(II)-Katalysator ermöglichte die sekundäre Alkylierung von nicht-aktivierten C-H-Bindungen mit cyclischen und acyclischen Alkylbromiden und -chloriden mit

umfangreicher Anwendungsbreite. Außerdem schuf er die Grundlage für eine bisher nicht beschriebene Trifluorethylierung nicht-aktivierter C-H-Bindungen (siehe Schema; Q = 8-Chinolinyl).

C-H-Aktivierung

W. Song, S. Lackner,
L. Ackermann* ————— 2510 – 2513

Nickel-katalysierte C-H-Alkylierung:
direkte sekundäre Alkylierung und
Trifluorethylierung von Arenen



Doppelfunktion: Magnetische TiO₂-Nanokomposite (M-TiO₂-NCs) wurden zur Bestimmung und Beseitigung von toxischen Anilinen und Phenolen funktionalisiert. Die Analytmoleküle werden über eine Azokupplung an die M-TiO₂-NCs gebunden und mittels TiO₂-unterstützter

Photokatalyse abgebaut. Die Zugabe von Ag-Nanopartikeln ermöglicht die Identifizierung der Azoproducte durch oberflächenverstärkte Resonanz-Raman-Spektroskopie und beschleunigt die photokatalytische Zersetzung.

Entgiftung

X. X. Han, L. Chen, U. Kuhlmann,
C. Schulz, I. M. Weidinger,*
P. Hildebrandt* ————— 2514 – 2517

Magnetische TiO₂-Nanokomposite zur spektroskopischen Identifizierung und zum Abbau toxischer Aniline und Phenole



C-H-Aktivierung

D. Munz, T. Strassner* — 2518–2521

- Propanaktivierung durch Palladiumkomplexe mit chelatisierenden Bis(NHC)-Liganden unter aerober Cooxidation



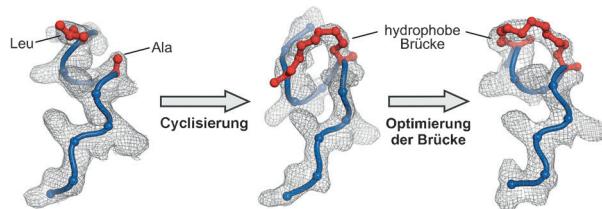
Reoxidation durch Sauerstoff: Die Kombination der C-H-Aktivierung mittels eines homogenkatalytischen Palladiumkomplexes mit einem Vanadiumoxo-

Cokatalysator ermöglicht die selektive aerobe Oxidation von Propan durch molekularen Sauerstoff.

PPI-Inhibitoren

A. Glas, D. Bier, G. Hahne,
C. Rademacher, C. Ottmann,*
T. N. Grossmann* — 2522–2526

- Makrocyclische Peptide mit dem Zielprotein angepassten Kohlenwasserstoffbrücken: Inhibitoren einer pathogenen Protein-Protein-Wechselwirkung



Peptide mit irregulärer Sekundärstruktur wurden durch eine Kohlenwasserstoffbrücke stabilisiert. Dabei wurden Aminosäuren ausgetauscht, die entscheidend an der Bindung des Zielproteins beteiligt sind. Die Kohlenwasserstoffbrücken wurden in einem rationalen und iterativen

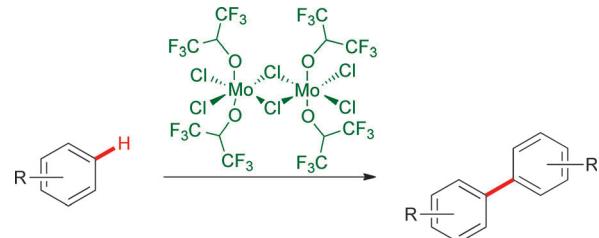
Prozess basierend auf der Röntgenstrukturanalyse entworfen. Die resultierenden cyclischen Peptide inhibitieren die Protein-Protein-Wechselwirkung zwischen dem Virulenzfaktor Exoenzym S und dem humanen Protein 14-3-3.

Rücktitelbild

Oxidative Kupplungen

M. Schubert, J. Leppin, K. Wehming,
D. Schollmeyer, K. Heinze,*
S. R. Waldvogel* — 2527–2530

- Leistungsstarkes Fluoralkoxy-Molybdän(V)-Reagens für die selektive oxidative Arenenkupplung



Weniger Chlor: Ein neues Molybdän(V)-Reagens übertrifft die Leistungsfähigkeit von MoCl₅ in der oxidativen Kupplung von

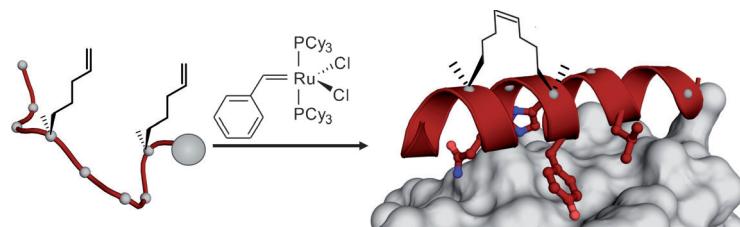
Arenen, indem es zu weniger Nebenprodukten und signifikant gesteigerten Ausbeuten führt.



Verbrückte Peptide

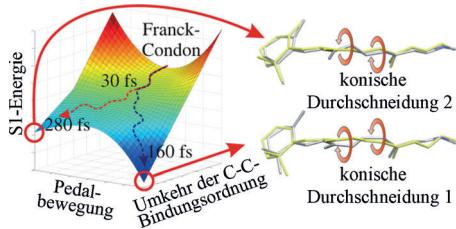
J. Spiegel, P. M. Cromm, A. Itzen,
R. S. Goody, T. N. Grossmann,*
H. Waldmann* — 2531–2536

- Direkte Modulation von Rab-GTPase-Effektor-Wechselwirkungen



Modulation kleiner GTPasen: Eine Bibliothek hydrophob-verbrückter Peptide („hydrocarbon stapled peptides“) wurde konzipiert, um Protein-Protein-Wechselwirkungen von Rab-GTPasen zu modulieren. Dies resultierte in Peptiden mit signifikant

höherer Affinität für Rab-Proteine. Ein Peptid bindet dabei selektiv an aktives Rab8a und inhibiert eine Rab8a-Effektor-Wechselwirkung. Mithilfe dieses Konzepts könnten auch andere kleine GTPasen direkt adressiert werden.



Folge dem richtigen Pfad! Im Seh-Pigment-Analogon Isorhodopsin verzweigt das photoangeregte Wellenpaket in zwei konkurrierende Desaktivierungspfade mit unterschiedlichen konischen Durchschneidungen. Dieses Bild ergibt sich aus

QM/MM-Simulationen der photoinduzierten Dynamik und ist verantwortlich für den gemessenen nichtexponentiellen Zwei-Komponenten-Zerfall und die verringerte Quantenausbeute der Isomerisierung im Vergleich zu Rhodopsin.

Konkurrierende Desaktivierungspfade

VIP

D. Polli, O. Weingart, D. Brida, E. Poli,
M. Maiuri, K. M. Spillane, A. Bottoni,
P. Kukura, R. A. Mathies, G. Cerullo,*
M. Garavelli* **2537–2541**

Aufspaltung des Wellenpakets und Doppelpfad-Desaktivierung im photoangeregten Sehpigment Isorhodopsin



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.

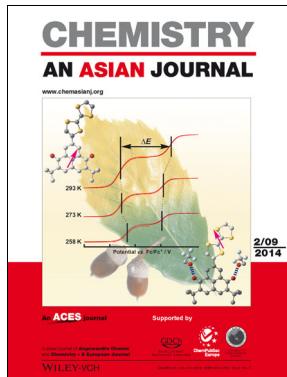


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

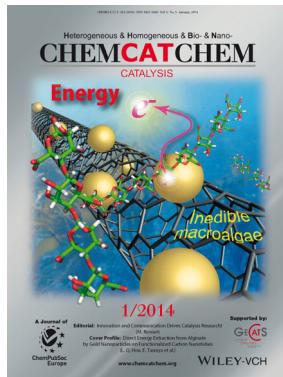


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

Weitere Informationen zu:



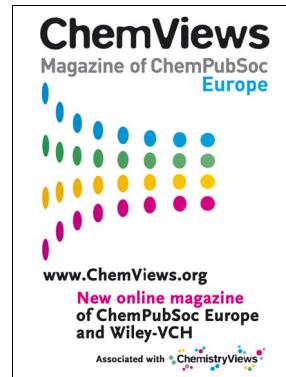
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org