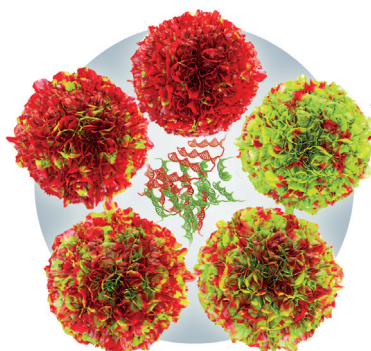
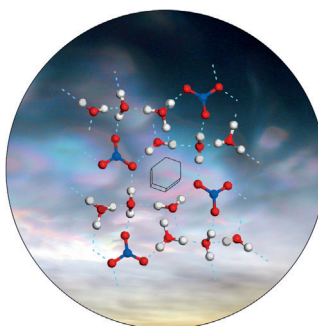




... von isolierten Proteinen führt zu einer definierten Sekundärstruktur, die durch intramolekulare C₅-Wasserstoffbrücken charakterisiert ist. Das Titelbild zeigt, wie die Coulomb-Abstoßung helikale Elemente auseinanderzwingt und die Bildung einer linearen Konformation, ähnlich einem β -Faltblatt-Einzelstrang, bewirkt. Wie G. von Helden und Mitarbeiter in ihrer Zuschrift auf S. 3356 ff. feststellen, ist diese Konformation vermutlich eine universelle Sekundärstruktur für hoch geladene Proteinionen.

Atmosphärenchemie

Die Struktur von Salpetersäuretrihydrat, die H. Grothe et al. in ihrer Zuschrift auf S. 3334 ff. beschreiben, liefert Informationen über die frühen Stadien der Eiswolkenbildung in der Stratosphäre und der oberen Troposphäre.

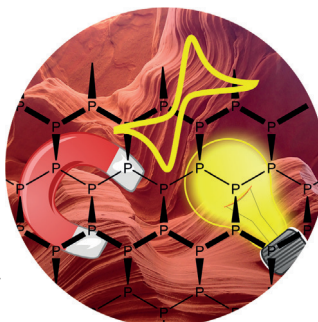


DNA/RNA-Nanotechnologie

In der Zuschrift auf S. 3408 ff. präsentieren P. T. Hammond et al. eine modulare Strategie zur Generierung mehrerer polymerer RNAi-Moleküle, die schwammartige poröse Komposit-Mikrostrukturen bilden.

Anisotrope Materialien

Die stark anisotropen elektronischen, magnetischen und elektrochemischen Eigenschaften von schichtartigem schwarzen Phosphor werden von Z. Sofer, M. Pumera et al. in ihrer Zuschrift auf S. 3443 ff. analysiert.



So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

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

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

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

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

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

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

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

Online Open:

Margitta Schmitt

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

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

Telefon: 0800 1800536
(innerhalb Deutschlands)
+44(0) 1865476721
(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

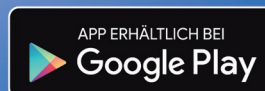
Postfach 101161, 69451 Weinheim

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

GDCh

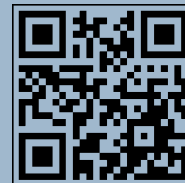
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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



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 Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

3312–3315

Autoren-Profil



„Mein Hauptcharakterzug ist, Dinge beim Namen zu nennen.“

Die Begabung, die ich gerne hätte, ist, Dinge nicht beim Namen zu nennen. ...“

Dies und mehr von und über Stephan Schulz finden Sie auf Seite 3316.

Stephan Schulz _____ 3316

Nachrichten



M. Grätzel



M. Kovalenko



H. J. Jessen



B. Kräutler

Paracelsus-Preis: M. Grätzel _____ 3317

Werner-Preis: M. Kovalenko _____ 3317

Ružička-Preis: H. J. Jessen _____ 3317

Österreichisches Ehrenkreuz für
Wissenschaft und Kunst 1. Klasse:
B. Kräutler _____ 3318

Bücher

Soft Matter Nanotechnology

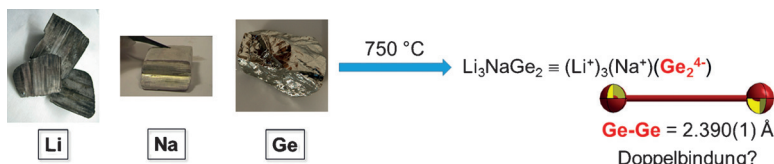
Xiadong Chen, Harald Fuchs

rezensiert von I. W. Hamley* _____ 3318

Highlights

Doppelbindungen

U. Ruschewitz* — 3320–3322

[Ge=Ge]⁴⁻-Hanteln in der Zintl-Verbindung Li₃NaGe₂

Doppelt Ge-bunden: Umsetzungen von elementarem Lithium und Natrium mit Germanium bei 750 °C führen zu der Zintl-Phase Li₃NaGe₂, die gemäß dem Zintl-Klemm-Konzept [Ge=Ge]⁴⁻-Hanteln mit beispiellos kleinen Ge-Ge-Abständen ent-

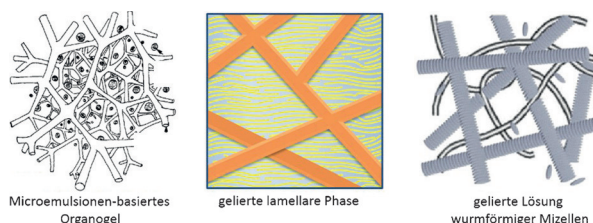
hält. Auf Basis struktureller, spektroskopischer und theoretischer Untersuchungen werden überzeugende Belege für das tatsächliche Vorliegen von Ge-Ge-Doppelbindungen geliefert.

Aufsätze

Gele

C. Stubenrauch,*
F. Gießelmann — 3324–3332

Gelierte komplexe Fluide – die Verbindung einzigartiger Strukturen mit mechanischer Stabilität



Weiche Kriterien: Gelierte komplexe Fluide sind weiche Materialien, in denen die Mikrostruktur des Fluids mit der mechanischen Stabilität eines Gels verbunden wird. Dieser Aufsatz beschreibt die Struktur und möglichen Anwendun-

gen solcher Fluide und klärt ab, ob das jeweilige System durch orthogonale Selbstorganisation entsteht, d.h. durch unabhängige, gleichzeitige Bildung zweier koexistierender, selbstorganisierter Strukturen innerhalb eines Systems.

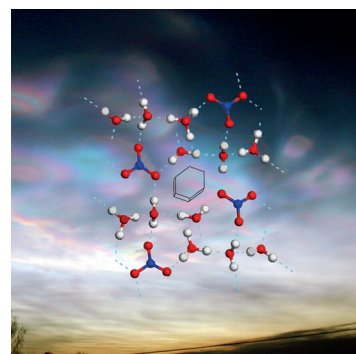
Zuschriften

Atmosphärenchemie

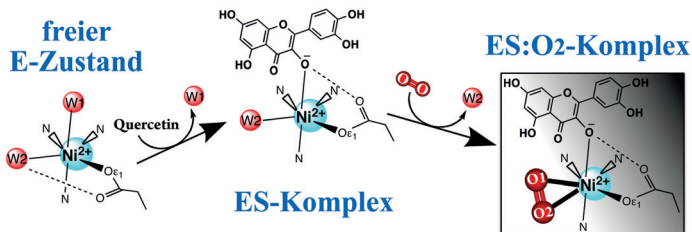
F. Weiss, F. Kubel, Ó. Gálvez, M. Hoelzel,
S. F. Parker, P. Baloh, R. Iannarelli,
M. J. Rossi, H. Grothe* — 3334–3338

Metastabiles Salpetersäuretrihydrat in Eiswolken

Die unbekannte Phase: Eine neu gefundene Struktur von metastabilem Salpetersäuretrihydrat gibt Einblicke in die ersten Prozesse der Wolkenbildung in der unteren Stratosphäre/oberen Troposphäre.



Frontispiz



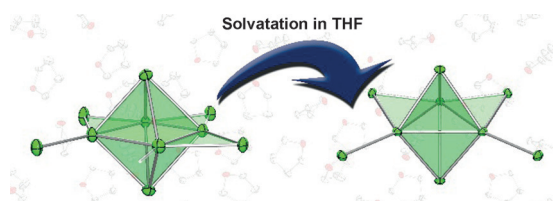
Kristallstrukturen einer Ni-Quercetinase in drei verschiedenen Zuständen geben einen direkten Einblick, wie Quercetin und O₂ am Ni²⁺-Ion aktiviert werden. Die Konformationsänderung eines Glutamat-

Restes nach Quercetin-Bindung schwächt die Wechselwirkung zwischen Ni und einem Wasser-Liganden und bereitet Ni²⁺ für die „Side-on“-Bindung von O₂ und den Angriff auf Quercetin vor.

Disauerstoff-Aktivierung

J.-H. Jeoung, D. Nianios, S. Fetzner, H. Dobbek* — 3339 – 3343

Quercetin-2,4-Dioxygenase aktiviert Sauerstoff in einem „side-on“ gebundenen O₂-Ni-Komplex



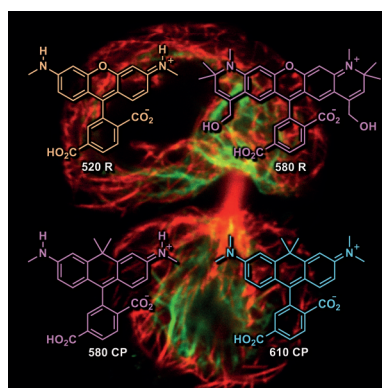
Eine **nasschemische Synthese** der ligandestabilisierten mehrkernigen Cluster {[Zn₁₀](Cp*)₆Me}⁺, {[Zn₉](Cp*)₆} und {[Zn₈](Cp*)₅(^tBuNC)₃}]⁺ wird beschrieben. Bezüglich der Wade-Mingos-Regeln weisen diese Zinkcluster einen Elektro-

nenmangel auf, der nach quantenchemischen Rechnungen durch die fehlende Beteiligung π -artiger Grenzorbitale der apikalen ZnCp*-Einheiten an Clusterbindungen erklärt werden kann.

Zinkcluster

H. Banh, K. Dilchert, C. Schulz, C. Gemel, R. W. Seidel, R. Gautier, S. Kahlal, J.-Y. Saillard,* R. A. Fischer* — 3344 – 3349

Atompräzise organometallische Zinkcluster



Als **spezifische Fluoreszenzmarker** für lebende Zellen wurden helle, lichtbeständige und zellgängige Rhodamine, Carbopyronine und Si-Rhodamine hergestellt. HaloTag-Konstrukte wurden mit 1 μ M Lösungen der grün oder rot emittierenden Farbstoffkonjugate markiert. STED-Lichtmikroskopie ergab Ein- und Zweifarbenbilder mit einer optischen Auflösung von 40–60 nm.

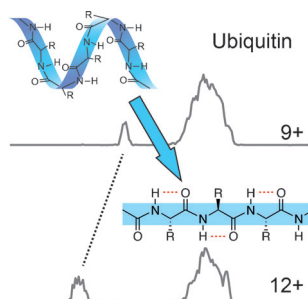
STED-Mikroskopie

A. N. Butkevich,* G. Y. Mitronova, S. C. Sidenstein, J. L. Klocke, D. Kamin, D. N. H. Meineke, E. D'Este, P.-T. Kraemer, J. G. Danzl, V. N. Belov,* S. W. Hell* — 3350 – 3355

Fluoreszierende Rhodamine und fluorogene Carbopyronine für die STED-Mikroskopie lebender Zellen



Ultrakalte Gasphasen-IR-Spektroskopie zeigt, dass hochgeladene Proteinionen eine wohlgeordnete, reguläre Sekundärstruktur annehmen, die durch intramolekulare C₅-Wasserstoffbrücken gekennzeichnet ist. Dieser Übergang der Sekundärstruktur wird durch ein einfaches elektrostatisches Modell gestützt und ist aller Voraussicht nach für isolierte Proteine allgemeingültig.



Proteinstruktur

A. I. González Flórez, E. Mucha, D.-S. Ahn, S. Gewinner, W. Schöllkopf, K. Pagel, G. von Helden* — 3356 – 3360

Ladungsinduziertes Entwinden isolierter Proteine zu einer definierten Sekundärstruktur

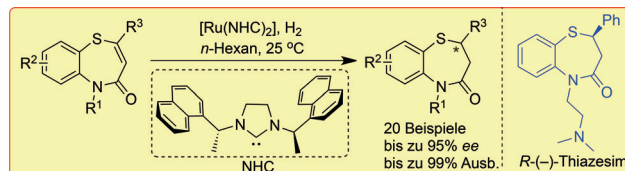


Titelbild



Asymmetrische Hydrierungen

W. Li, C. Schlepphorst, C. Daniliuc,
F. Glorius* — 3361 – 3364

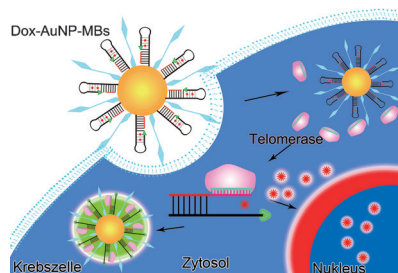


Exzellente Ergebnisse: Eine asymmetrische Hydrierung von Vinylthioethern zur Synthese optisch aktiver 2,3-Dihydro-1,5-benzothiazepinone liefert exzellente Enantioselektivitäten (bis zu 95 % ee) und hohe Ausbeuten (bis zu 99 %) für eine

Reihe von Substraten unter Verwendung eines Ru^{II}-NHC-Komplexes (NHC = N-heterocyclisches Carben). Diese Methode eignet sich zur direkten Synthese des Antidepressivums R(-)-Thiazesim.

Wirkstofftransport

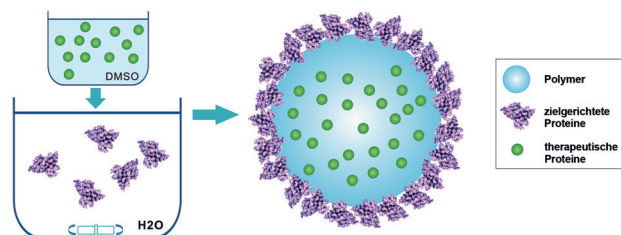
Y. Ma, Z. Wang, M. Zhang, Z. Han,
D. Chen, Q. Zhu, W. Gao, Z. Qian,*
Y. Gu* — 3365 – 3369



Zielgenaue Wirkung: Ein Wirkstoff-Transportsystem wurde für die Detektion der Telomerase-Aktivität in lebenden Zellen sowie die Telomerase-ausgelöste Wirkstoff-Freisetzung entwickelt. Dieses molekulare Leuchtfeuer („molecular Beacon“, MB) konnte auf Grundlage der Telomerase-Aktivität spezifisch Tumorzellen von normalen Zellen unterscheiden und Doxorubicin freisetzen, ohne dabei toxisch auf gesunde Organe zu wirken.

Nanomedizin

X. Zhu, J. Wu, W. Shan, W. Tao, L. Zhao,
J.-M. Lim, M. D'Ortenzio, R. Karnik,
Y. Huang,* J. Shi,*
O. C. Farokhzad* — 3370 – 3373

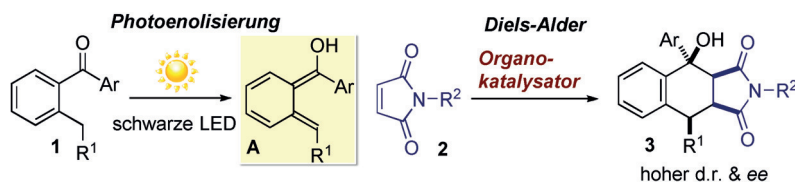


Wirkstofftransport: Neuartige Polymernanopartikel wurden hergestellt, die auf ihrer Oberfläche Proteinliganden binden und gleichzeitig in ihrem Inneren therapeutische Proteine transportieren können. Die

Transferrin-Oberflächenbeschichtung verändert drastisch das zelluläre Verhalten der Nanopartikel und verstärkt den transepithelialen Transport durch Transzytose.

Asymmetrische Photoorganokatalyse

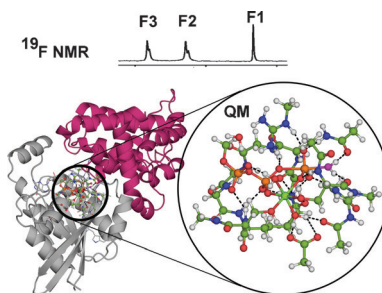
L. Dell'Amico, A. Vega-Peñaloza,
S. Cuadros, P. Melchiorre* — 3374 – 3378



Geschnappt! Die Anregung von 2-Alkylbenzophenonen **1** mit Licht liefert kurzlebige Hydroxy-o-quinodimethane **A**, die aufgrund ihrer hohen Reaktivität bisher nicht auf stereoselektive Weise abgefangen werden konnten. Eine einfache orga-

nokatalytische Strategie zur Steuerung des stereochemischen Verlaufs der Diels-Alder-Abfangreaktion von **A** mit Maleimiden **2** zu den Produkten **3** wird nun beschrieben (siehe Schema).

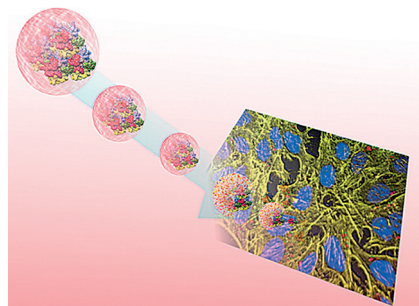
Die Hydrolyse von Guanosin-5'-triphosphat durch das kleine G-Protein RhoA wurde mit einer Kombination aus Röntgen-Strukturanalyse, ^{19}F -NMR-Spektroskopie und Dichtefunktionalrechnungen untersucht. Auf der Grundlage von ^{19}F -NMR-Studien wird für den nukleophilen Angriff von Wasser auf GTP ein Übergangszustandsmodell mit einem ausgehenden Netzwerk aus 20 Wasserstoffbrücken vorgeschlagen.



Reaktionsmechanismen

Y. Jin, R. W. Molt, Jr., J. P. Waltho,*
N. G. J. Richards,*
G. M. Blackburn* ————— 3379–3383

^{19}F NMR and DFT Analysis Reveal
Structural and Electronic Transition State
Features for RhoA-Catalyzed GTP
Hydrolysis



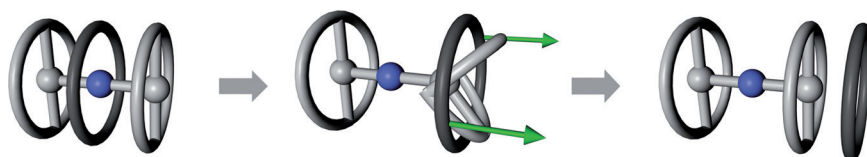
Funktionsfähige Proteine können in einer Schale, die aus Siliciumdioxideinheiten mit verknüpfenden Disulfidbrücken besteht, transportiert werden. Die stimuli-responsive Ummantelung zerbricht bei Kontakt mit der zellulären Umgebung in kleine Stücke, und die Proteine werden freigesetzt.

Hybridmaterialien

E. A. Prasetyanto,* A. Bertucci,
D. Septiadi, R. Corradini,
P. Castro-Hartmann,
L. De Cola* ————— 3384–3388

Breakable Hybrid Organosilica
Nanocapsules for Protein Delivery

Innentitelbild



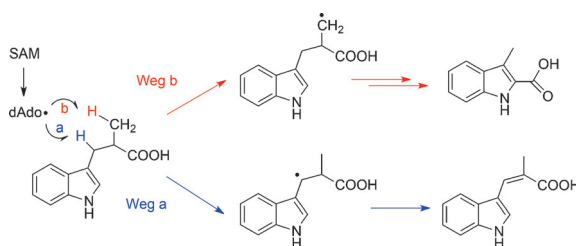
Wie formstabil ist „formstabil“? Bei neuartigen Phenylen-Ethynyl-Butadiinyl-Rotaxanen, die über einen kovalenten Templatansatz synthetisiert wurden, wird ein Abfädeln der Rad- von der Achskomponente beobachtet (siehe Bild). Der

Abfädelungsmechanismus wurde durch DFT-basierte Molekülmechanikrechnungen und eine String-Methode zur Simulation seltener Ereignisse untersucht.

Verzahnte Systeme

C. Schweez, P. Shushkov, S. Grimme,*
S. Höger* ————— 3389–3394

Synthesis and Dynamics of Nanosized
Phenylene–Ethynylene–Butadiynylene
Rotaxanes and the Role of Shape
Persistence



Getrennte Wege: Das S-Adenosyl-L-methionin-Enzym NosL, das die Umwandlung von L-Tryptophan in 3-Methyl-2-indolsäure (MIA) katalysiert, wurde mit dem Substratanalogon 2-Methyl-3-(indol-3-yl)propansäure (MIPA)

untersucht. Die radikalvermittelte H-Abspaltung erfolgt von der Aminogruppe des L-Tryptophans und findet an zwei verschiedenen Positionen von MIPA statt, woraus sich zwei Reaktionswege für das Substrat ergeben.

Biosynthese

X. Ji, Y. Li, Y. Jia, W. Ding,
Q. Zhang* ————— 3395–3398

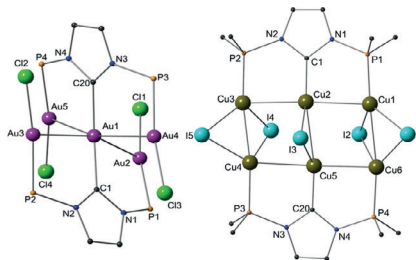
Mechanistic Insights into the Radical
S-adenosyl-L-methionine Enzyme NosL
From a Substrate Analogue and the Shunt
Products

Mehrkernige Komplexe

P. Ai, M. Mauro, L. De Cola,
A. A. Danopoulos,*
P. Braunstein* ————— **3399 – 3402**



A Bis(Diphosphanyl N-Heterocyclic Carbene) Gold Complex: A Synthon for Luminescent Rigid AuAg₂ Arrays and Au₅ and Cu₆ Double Arrays



Münzmetalle unter sich: Ein kationischer Bis(NHC)Au^I-Einkernkomplex mit einem starren, doppelt phosphanfunktionalisierten NHC-Liganden (PC_{NHC}P) bildet einzigartige Au- und Au/Ag- sowie Cu-Strukturen. Die mehrkernigen Produkte photolumineszieren aufgrund von metallophilen Wechselwirkungen. NHC = N-heterocyclisches Carben.

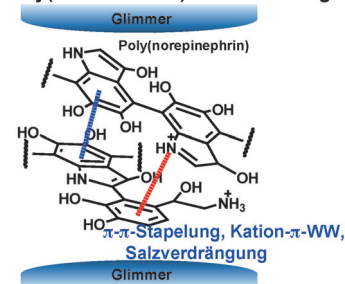
Haftende Beschichtungen

C. Lim, J. Huang, S. Kim, H. Lee,*
H. Zeng,* D. S. Hwang* — **3403 – 3407**



Nanomechanics of Poly(catecholamine) Coatings in Aqueous Solutions

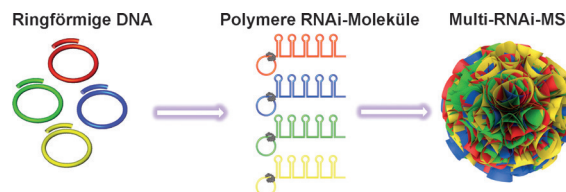
Erschwerte Haftbedingungen: Die Haftstärke von Catecholbeschichtungen wurde mit einem Instrument zur Messung von Oberflächenkräften bestimmt und ist 30-mal höher zwischen Polycatecholamin- als zwischen Polycatechol-Lagen. Als Ursachen für die starke Anziehung zwischen den Polycatecholamin-Lagen wurden die Verdrängung von Oberflächensalzen, π - π -Stapelung und Kation- π -Wechselwirkungen mit der primären Aminogruppe identifiziert.

Poly(catecholamine)-Beschichtung**DNA/RNA-Nanotechnologie**

Y. H. Roh, J. Z. Deng, E. C. Dreaden,
J. H. Park, D. S. Yun, K. E. Shopsowitz,
P. T. Hammond* ————— **3408 – 3412**



A Multi-RNAi Microsponge Platform for Simultaneous Controlled Delivery of Multiple Small Interfering RNAs



Mehrere kleine interferierende RNA-(siRNA)-Moleküle wurden durch Rolling-circle-Transkription assembliert und zu schwammartigen porösen Komposit-Mikrostrukturen (Multi-RNAi-MS) verpackt. Innerhalb jeder einzelnen Mikro-

struktur wurde die Stöchiometrie der unterschiedlichen polymeren siRNA-Moleküle durch Auswählen der Arten und Verhältnisse der ringförmigen DNA-Template genau kontrolliert.

Innen-Rücktitelbild**Organische Elektronik**

Y. S. Park, D. J. Dibble, J. Kim, R. C. Lopez,
E. Vargas,
A. A. Gorodetsky* ————— **3413 – 3416**



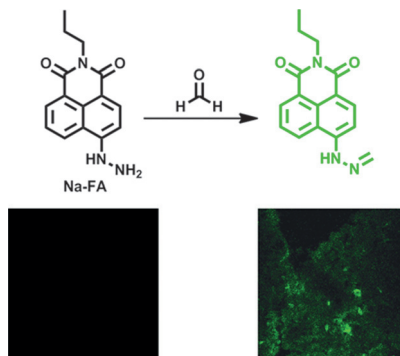
Synthesis of Nitrogen-Containing Rubicene and Tetrabenzopentacene Derivatives



Varianten der klassischen polycyclischen Kohlenwasserstoffe: Stickstoffhaltige Rubicene und Tetrabenzopentacene wurden über eine einfache Route synthet-

tisiert. Die Methode könnte zur Entwicklung organischer Halbleiter und schließlich zum Aufbau größerer Kohlenstoffsysteme genutzt werden.

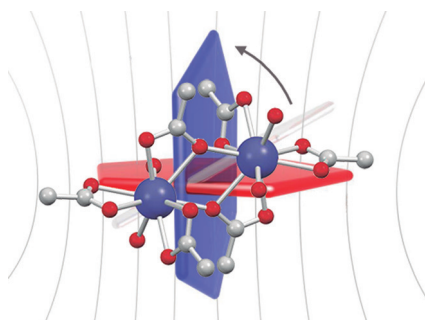
Formaldehyd im Rampenlicht: Die erste Zwei-Photonen-Fluoreszenzsonde für Formaldehyd (FA), **Na-FA**, beruht auf der Kondensation einer Hydrazineinheit mit FA. Diese Strategie verleiht der Sonde sehr vorteilhafte Eigenschaften: ein sehr starkes Turn-on-Signal, eine niedrige Detektionsgrenze und eine sehr schnelle Detektion, was zusammen erstmals die Verfolgung von endogenem FA in lebendem Gewebe ermöglicht.



Fluoreszenzsonden

Y. Tang, X. Kong, A. Xu, B. Dong, W. Lin* **3417–3420**

Development of a Two-Photon Fluorescent Probe for Imaging of Endogenous Formaldehyde in Living Tissues

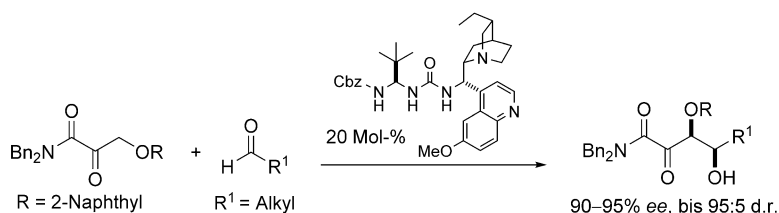


Molekulare Kühlmittel: Der magneto-kalorische Effekt von anisotropem hydratisiertem Dysprosiumacetat wurde mit Blick auf mögliche Anwendungen als molekulares Kühlmittel untersucht. Der Kühleffekt entsteht, wenn ausgerichtete Einkristallproben in einem konstanten magnetischen Feld rotiert werden (siehe Bild).

Molekularer Magnetismus

G. Lorusso, O. Roubeau, M. Evangelisti* **3421–3424**

Rotating Magnetocaloric Effect in an Anisotropic Molecular Dimer



Asymmetrische Katalyse

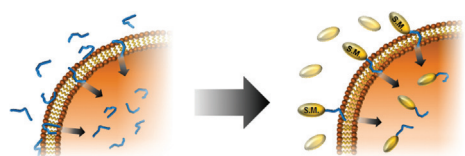
H. Echave, R. López, C. Palomo* **3425–3429**

Bifunctional Brønsted Base Catalyzes Direct Asymmetric Aldol Reaction of α -Keto Amides



Problem gelöst: Die enantioselektive direkte gekreuzte Aldolreaktion von α -Ketoamiden mit Aldehyden gelingt mit Brønsted-Base-Katalysatoren auf Ureido-peptid-Basis. Stereochemisch definierte *syn*-Aldoladdukte werden erhalten, ohne dass Nebenprodukte durch Selbstkon-

densation, konkurrierende Aldehyd-Enolisierung, Aldoldehydratisierung oder Lactonisierung beobachtet werden, wie sie normalerweise bei Umsetzungen mit α -Ketoestern als Donorpartnern auftreten. Cbz = Benzyloxycarbonyl.



Intrinsische Peptidfehlordnung vermittelt den Transport niedermolekularer Substanzen ins Zytoplasma

Zellgängige Peptide

S. H. Medina, S. E. Miller, A. I. Keim, A. P. Gorka, M. J. Schnermann, J. P. Schneider* **3430–3433**

An Intrinsically Disordered Peptide Facilitates Non-Endosomal Cell Entry



Fehlgeordnete Verhältnisse: Das intrinsisch fehlgeordnete Peptid CLIP6 vermittelt den Eintritt in Zellen durch ein nicht-endosomales physikalisches Überwinden der Membran. Diese Aktivität ist eine

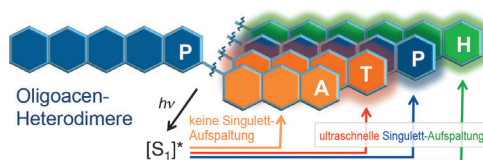
Folge des nichtstrukturierten Zustands; sie erleichtert den Transport ansonsten nicht membranpermeierender Substanzen in das Zellinnere.

Singulett-Aufspaltung

S. N. Sanders, E. Kumarasamy, A. B. Pun,
M. L. Steigerwald, M. Y. Sfeir,*
L. M. Campos* ————— 3434 – 3438



Intramolecular Singlet Fission in
Oligoacene Heterodimers



Organische Elektronik: Eine Serie von Oligoacene-Heterodimeren wurde synthetisiert, um die energetischen Anforderungen für die Singulett-Aufspaltung – einem photophysikalischen Prozess, der zwei

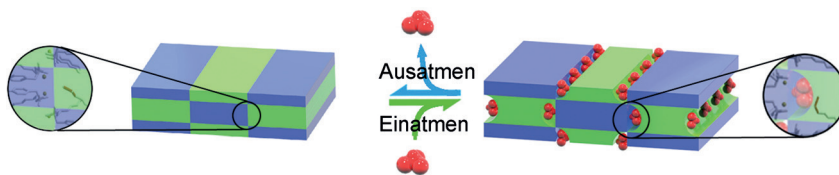
Triplet-Exzitonen aus einem einzelnen Photon erzeugt – auszutesten. Daraus könnte sich die Möglichkeit ergeben, diesen Prozess zu steuern.

Wirt-Gast-Systeme

Y. Sheng, Q. Chen,* J. Yao, Y. Lu, H. Liu,*
S. Dai* ————— 3439 – 3442



Guest-Induced Breathing Effect in
a Flexible Molecular Crystal



Ein Hauch Chloroform: Ein „Atmungseffekt“ ist die Folge einer Zellexpansion und Alkyltransformation in einem elastischen Molekulkristall, der Zwillingsseinheiten

enthält. Über den entsprechenden Prozess kann der Kristall bevorzugt Chloroform adsorbieren.



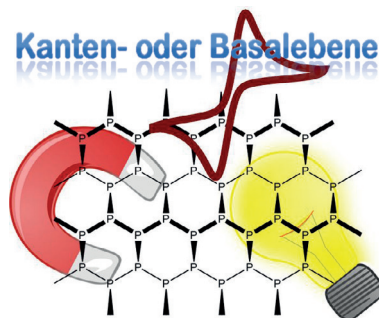
Anisotrope Materialien

Z. Sofer,* D. Sedmidubský, Š. Huber,
J. Luxa, D. Bouša, C. Boothroyd,
M. Pumera* ————— 3443 – 3447



Layered Black Phosphorus: Strongly
Anisotropic Magnetic, Electronic, and
Electron-Transfer Properties

Richtungsänderung: Die elektronischen, magnetischen und elektrochemischen Eigenschaften von schwarzem Phosphor zeigen eine anomale Anisotropie. Diese ungewöhnlichen Beobachtungen wurden durch Rechnungen analysiert, die den metallischen Charakter der Kantenebene und die Halbleitereigenschaften der Basalebene bestätigen und darauf hinweisen, dass schwarzer Phosphor ein topologischer Isolator ist.



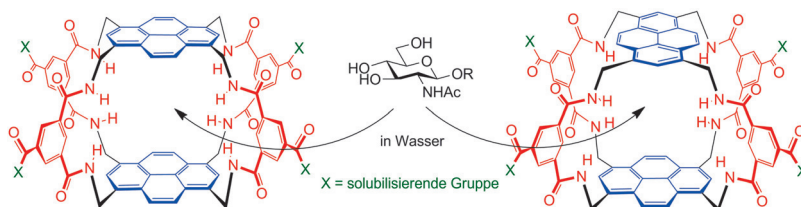
Rücktitelbild

Biomimetische Wirte

P. Rios, T. S. Carter, T. J. Mooibroek,*
M. P. Crump, M. Lisbjerg, M. Pittelkow,
N. T. Supekar, G.-J. Boons,
A. P. Davis* ————— 3448 – 3453

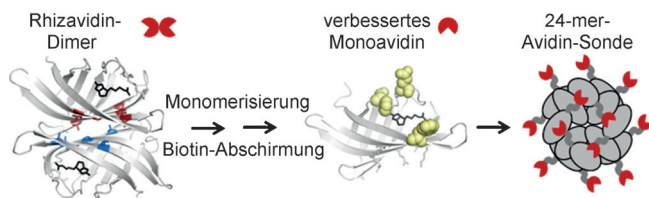


Synthetic Receptors for the High-Affinity
Recognition of O-GlcNAc Derivatives



Zwei Kohlenhydratrezeptoren (siehe Schema) wurden aus einem Pyrenyltetraamin und einem Isophthaloyl-Derivat synthetisiert. Aufgrund der von polaren Spacern verbundenen ausgedehnten aro-

matischen Systeme eignen sie sich für die Bindung äquatorial substituierter Monosaccharide. Sie haben eine besonders hohe Affinität für β -verknüpftes N-Acetylglucosamin (GlcNAc).



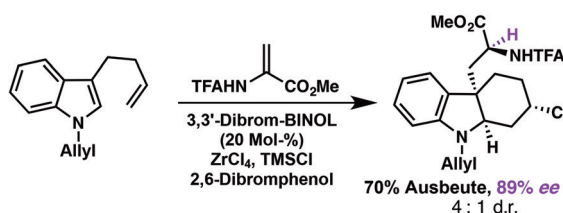
Eine extrem stabile Bindung verschiedener Biotinkonjugate wurde mit einem verbesserten Monoavidin erreicht. Dieses monomere Avidin-artige Protein wurde durch geringfügige Abschwächung der Starrheit von natürlichem dimerem Rhiz-

avidin und zusätzliche Abschirmung des gebundenen Biotin erhalten. Das stabile monomere Biotin-Linkerprotein wurde zu einer beispiellosen 24-mer-Avidin-Sonde weiterentwickelt.

Protein-Engineering

J. M. Lee, J. A. Kim, T. C. Yen, I. H. Lee, B. Ahn, Y. Lee, C. L. Hsieh, H. M. Kim, Y. Jung* 3454–3458

A Rhizavidin Monomer with Nearly Multimeric Avidin-Like Binding Stability Against Biotin Conjugates



Zr Hilfe! Bei der Titelreaktion unter Brønsted-Säure-Katalyse wirkt eine Zirconium-Lewis-Säure unterstützend. Poly-

cyclische Indoline werden hoch enantio-selektiv und in guten Ausbeuten synthetisiert.

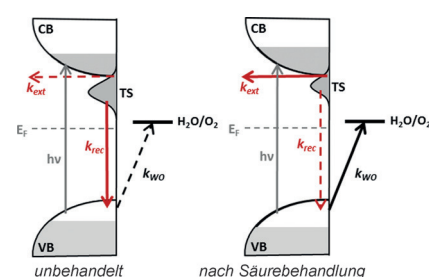
Heterocyclensynthese

B. E. Daniels, J. Ni, S. E. Reisman* 3459–3463

Synthesis of Enantioenriched Indolines by a Conjugate Addition/Asymmetric Protonation/Aza-Prins Cascade Reaction



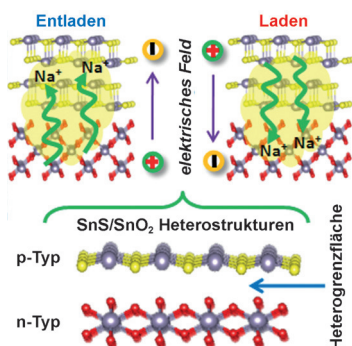
Eine simple Säurebehandlung erhöht die photoelektrochemische Aktivität von Hämatit-Photoanoden. Der stärkere Photostrom entsteht durch eine Kombination von effizienterer Ladungstrennung und gehinderter Elektron-Loch-Rekombination. Als Ergebnis werden mehr eingefangene Photoelektronen in den externen Stromkreis extrahiert.



Photoelektrochemie

Y. Yang, M. Forster, Y. Ling, G. Wang, T. Zhai, Y. Tong, A. J. Cowan,* Y. Li* 3464–3468

Acid Treatment Enables Suppression of Electron–Hole Recombination in Hematite for Photoelectrochemical Water Splitting



Zinnanoden: Ultrafeine SnS/SnSO₂-Heterostrukturen wurden hergestellt und als Anode für Natriumionenbatterien eingesetzt. Das Material zeigt eine exzellente Leistungsfähigkeit und Zyklenstabilität bei hohen Raten, was dem hohen Ladungstransferpotential, der guten Stabilität und der hervorragenden elektrischen Leitfähigkeit zugeschrieben werden kann.

Natriumionenbatterien

Y. Zheng, T. F. Zhou, C. F. Zhang, J. F. Mao, H. K. Liu, Z. P. Guo* 3469–3474

Boosted Charge Transfer in SnS/SnO₂ Heterostructures: Toward High Rate Capability for Sodium-Ion Batteries



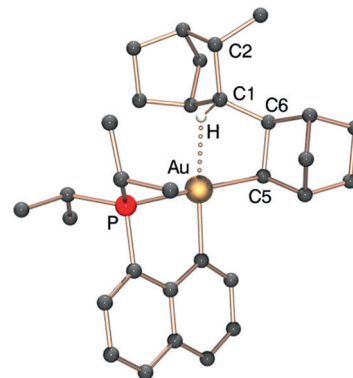
Agostische Wechselwirkungen

F. Rekhroukh, L. Estévez, C. Bijani,
K. Miqueu,* A. Amgoune,*
D. Bourissou* ————— 3475 – 3479



Experimental and Theoretical Evidence for
an Agostic Interaction in a Gold(III)
Complex

Au...H: Ein dreifach koordinierter Au^{III}-Alkylkomplex mit agostischer C-H...Au-Wechselwirkung wurde mithilfe von Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Theoretische Studien bestätigen, dass eine anziehende Wechselwirkung zwischen der C-H-Bindung und dem Goldzentrum besteht.

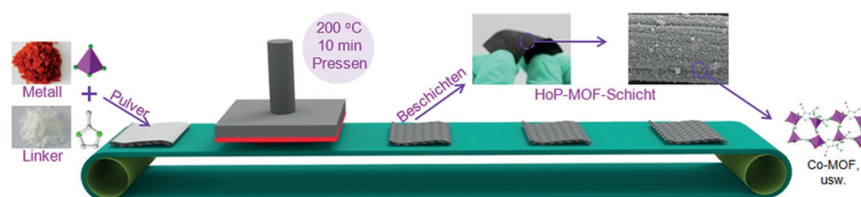


Metall-organische Gerüste

Y. Chen, S. Li, X. Pei, J. Zhou, X. Feng,
S. Zhang, Y. Cheng, H. Li, R. Han,
B. Wang* ————— 3480 – 3484



A Solvent-Free Hot-Pressing Method for
Preparing Metal–Organic-Framework
Coatings



Ohne Einsatz von Lösungsmitteln können stabile MOF-Beschichtungen durch ein Heißpressverfahren erzeugt werden, wobei das schnelle Wachstum von MOF-Nanokristallen auf gewünschten Substra-

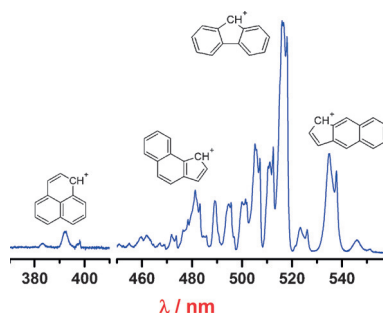
ten durch gleichzeitiges Erhitzen und Pressen bewirkt wird. Die Strategie war auf verschiedene MOFs und Substrate anwendbar.

Elektronische Spektroskopie

J. Fulara, A. Chakraborty,
J. P. Maier* ————— 3485 – 3488



Electronic Characterization of Reaction
Intermediates: The Fluorenylium,
Phenalenylium, and Benz[*f*]indenylium
Cations and Their Radicals



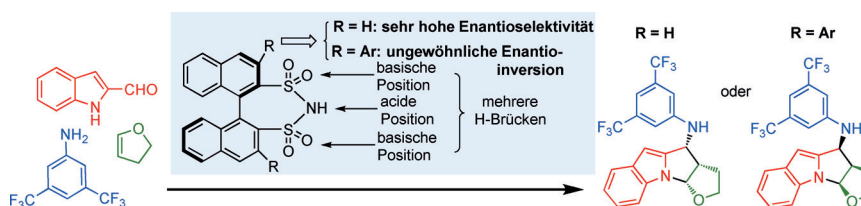
Die Fluorenyl-, Phenalenyl und Benz[*f*]indenyl-Kationen und ihre Radikale – wichtige Zwischenstufen organischer Reaktionen – wurden in Neonmatrix bei 6 K nach massenselektiver Abscheidung von C₁₃H₉⁺-Ionen elektronisch charakterisiert. Berechnete Anregungsenergien bildeten die Grundlage für die strukturelle Zuordnung der beobachteten Übergänge.

Asymmetrische Organokatalyse

A. Galván, A. B. González-Pérez,
R. Álvarez,* A. R. de Lera, F. J. Fañanás,*
F. Rodríguez* ————— 3489 – 3493

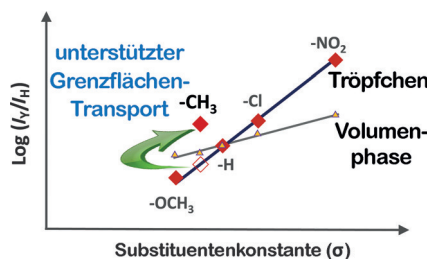


Exploiting the Multidentate Nature of
Chiral Disulfonimides in
a Multicomponent Reaction for the
Asymmetric Synthesis of
Pyrrolo[1,2-*a*]indoles: A Remarkable
Case of Enantioinversion



Leicht geschaltet: Im Zusammenhang mit einer neuen, hoch selektiven Synthese von Pyrrolo[1,2-*a*]indolen werden einige außergewöhnliche Merkmale chiraler Disulfonimid-Organokatalysatoren demonstriert. Ein Drei-Punkt-Koordinati-

onsmodell erklärt die hohe Enantioselectivität. Aus einer einfachen Strukturmodifikation des Katalysators resultiert eine ungewöhnliche Umschaltung der Enantioselectivität (siehe Schema).



Konkurrenzstudien zu Substituenteneffekten zeigen, dass Grenzflächenprozesse die Geschwindigkeit einer Claisen-Schmidt-Reaktion in dünnen Filmen und Tröpfchen deutlich erhöhen. Die zusätzliche Beschleunigung des methylierten Reagens und Änderungen der Hammett- ρ -Werte für Reaktionen in Tröpfchen und in der Volumenphase sprechen dafür, dass der Transport zur Grenzfläche die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

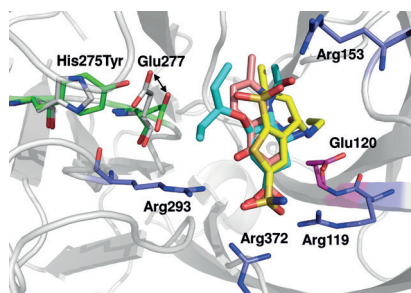
Massenspektrometrie

Y. Li, X. Yan, R. G. Cooks* — 3494–3498

The Role of the Interface in Thin Film and Droplet Accelerated Reactions Studied by Competitive Substituent Effects



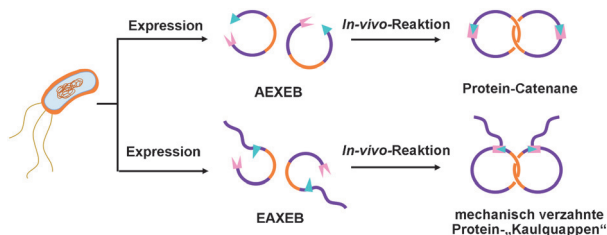
Sinnfindung: Eine strukturbasierte Computersuche identifizierte die zugelassenen Wirkstoffe „Nalidixic Acid“ und „Dorzolamide“ als potente Hemmstoffe der Influenza-275Y-Neuraminidase-Mutante, nicht aber des Wildtyp-Enzyms. H275Y ist die geläufigste resistenzbildende Mutation der Neuraminidase; daher kann dieser Suchansatz zur schnellen Identifizierung von Hemmstoffen für neu entstehende Mutationen dienen.



Wirkstoffentwicklung

J. Bao, B. Marathe, E. A. Govorkova, J. J. Zheng* — 3499–3502

Drug Repurposing Identifies Inhibitors of Oseltamivir-Resistant Influenza Viruses



Protein-Catenane

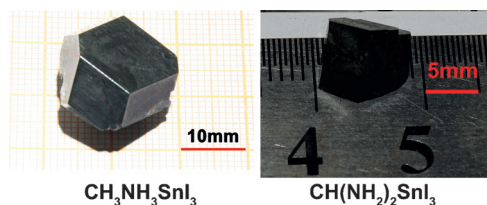
X.-W. Wang, W.-B. Zhang* — 3503–3507

Cellular Synthesis of Protein Catenanes



Mechanische Dimere: Eine Proteindimerisierungsdomäne wurde mit genetisch kodierter SpyTag-SpyCatcher-Protein-Chemie kombiniert, um Protein-

Catenane und mechanisch verknüpfte Protein-„Kaulquappen“ in Zellen mithilfe von programmierter posttranslationaler Modifikation zu synthetisieren.



$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$

$\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnI}_3$

Bleifreie Perowskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ und $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnI}_3$ werden in Form von Einkristallen durch Wachstum an Keimen in Lösung unter Umgebungsatmosphäre erhalten. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ist ein p-Halbleiter,

$\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnI}_3$ hingegen ein n-Halbleiter. $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnI}_3$ war bei einmonatiger ungeschützter Lagerung stabiler als $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$.

Kristallwachstum

Y. Dang, Y. Zhou, X. Liu, D. Ju, S. Xia, H. Xia, X. Tao* — 3508–3511

Formation of Hybrid Perovskite Tin Iodide Single Crystals by Top-Seeded Solution Growth

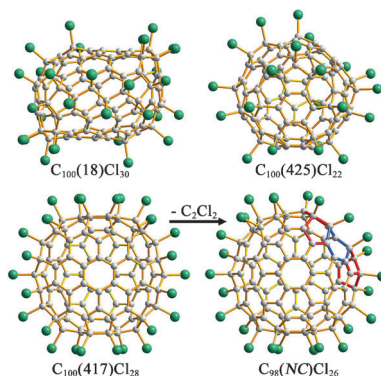


Fullerene

S. Wang, S.-F. Yang,* E. Kernitz,*
S. I. Troyanov* — 3512–3515



New Isolated-Pentagon-Rule and Skeletally Transformed Isomers of C_{100} Fullerene Identified by Structure Elucidation of their Chloro Derivatives



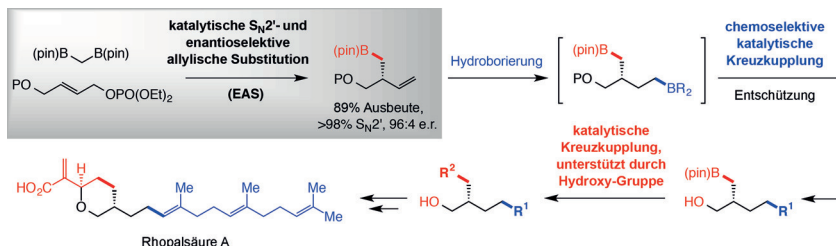
Drei Isomere des C_{100} -Fullerens, die der Regel der isolierten Pentagons (IPR) gehorchen, wurden isoliert und durch Röntgenkristallographie ihrer Chloro-Derivate charakterisiert. Während die IPR-Käfige in C_2 - $C_{100}(18)Cl_{28/30}$ und C_1 - $C_{100}(425)Cl_{22}$ die Käfigkonnektivitäten beibehalten, wandelt sich C_5 - $C_{100}(417)Cl_{28}$ durch Verlust eines C_2 -Fragments in das nicht-klassische (NC) Isomer C_1 - $C_{98}(NC)Cl_{26}$ um (siehe Bild; C = grau; Cl = grün).

Enantioselektive Katalyse

Y. Shi, A. H. Hoveyda* — 3516–3519



Catalytic S_N2' - and Enantioselective Allylic Substitution with a Diborylmethane Reagent and Application in Synthesis



Kombinierte Katalyse: Die ersten katalytischen enantioselectiven allylischen Substitutionsreaktionen, die eine $CH_2B(pin)$ -Einheit einführen, werden beschrieben (pin = Pinacolato). In Kombination mit

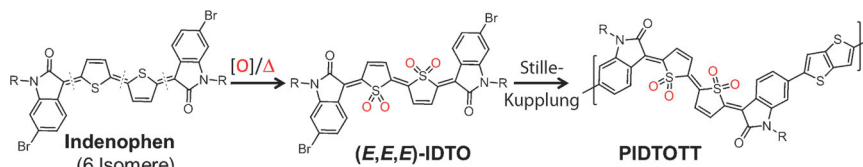
unterschiedlichen katalytischen Kreuzkupplungen gewähren diese Reaktionen Zugang zu einer Reihe wichtiger organischer Verbindungen.

Polymere

Y. Deng, B. Sun, Y. He, J. Quinn, C. Guo, Y. Li* — 3520–3523



Thiophene-*S,S*-dioxidized Indophenine: A Quinoid-Type Building Block with High Electron Affinity for Constructing *n*-Type Polymer Semiconductors with Narrow Band Gaps



Drei Isomere von Thiophen-*S,S*-dioxid-Indophenin (IDTO) wurden durch Oxidation eines Indophenins hergestellt. Zwei davon ließen sich durch Erhitzen auf 110 °C in das stabilste Isomer (*E,E,E*)-

IDTO umwandeln. Ein konjugiertes Polymer auf (*E,E,E*)-IDTO-Basis, PIDTOTT, verhält sich wie ein unipolarer *n*-Halbleiter mit einer hohen Elektronenbeweglichkeit (bis $0.14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

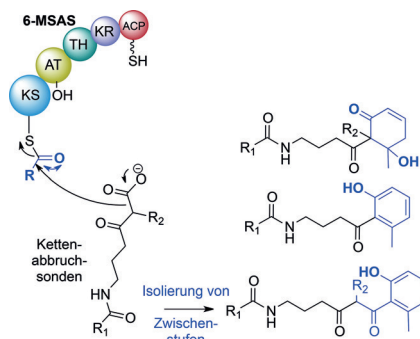
Chemische Sonden



J. S. Parascandolo, J. Havemann, H. K. Potter, F. Huang, E. Riva, J. Connolly, I. Wilkening, L. Song, P. F. Leadlay, M. Tosin* — 3524–3528

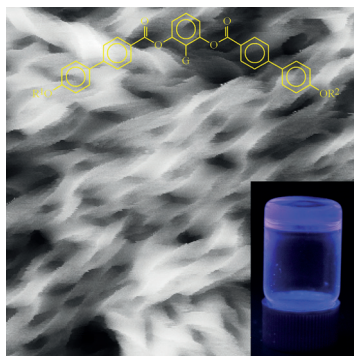


Insights into 6-Methylsalicylic Acid Bioassembly by Using Chemical Probes



Chemische Sonden, die mit Ketosynthase(KS)-gebundenen Biosynthesezwischenstufen reagieren, wurden genutzt, um die iterative Polyketidsynthase 6-Methylsalicylsäure-Synthase (6-MSAS) in vivo und in vitro zu untersuchen. Aus der Fermentierung pilzlicher und bakterieller 6-MSAS-Wirte in Gegenwart von Kettenabbruchsonden wurde ein ganzes Spektrum von Biosyntheseintermediaten isoliert (siehe Beispiele) und charakterisiert.

Krumme Tour: Werden lamellare Kristalle (B4-Phase) aus gebogenen Molekülen in organischen Solventien gelöst, so entstehen Gele, deren helikale Bänder aus Einzel- und Doppelschichten der Moleküle aufgebaut sind (siehe Bild). In B4-Phase und Gel kommt es zu einem spontanen mikroskopischen Symmetriebruch, der aber nur für die B4-Phase in einer optischen Aktivität resultierte. Beim Übergang in den Gelzustand nimmt die Fluoreszenz stark zu.



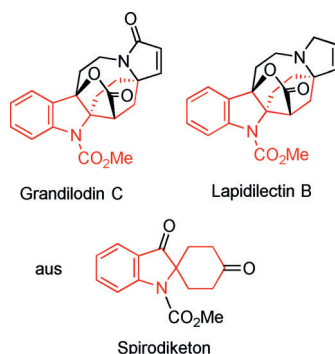
Chiralität

J. Matraszek, N. Topnani, N. Vaupotič, H. Takezoe, J. Mieczkowski, D. Pociecha, E. Gorecka* _____ 3529–3533

Monolayer Filaments versus Multilayer Stacking of Bent-Core Molecules



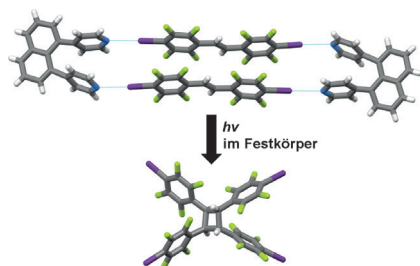
Enantioselective Totalsynthesen und die Bestimmung der Absolutkonfiguration der *Kopsia*-Alkaloide (+)-Grandilodin C and (+)-Lapidilectin B werden beschrieben. Als Schlüsselintermediat diente ein Spirodiketon, das in 3 Stufen synthetisiert wurde und nach enantioselectiver Deprotonierung, Lactonbildung, Vinylierung, allylischer Aminierung und Ring-schlussmetathese die optisch aktiven Alkaloide ergab.



Naturstoffsynthesen

M. Nakajima, S. Arai, A. Nishida* _____ 3534–3537

Total Syntheses of (+)-Grandilodine C and (+)-Lapidilectine B and Determination of their Absolute Stereochemistry



Da geht's lang: Ein ditoper Halogenbrückenakzeptor richtet ein halogeniertes Stilben für eine stereoselektive [2+2]-Photodimerisierung im Festkörper aus. Das halogenierte Cyclobutanprodukt bildet eine Wirt-Gast-Verbindung mit einer selten beobachteten Form von Selbstschluss. C grau, I violett, N blau, F grün.

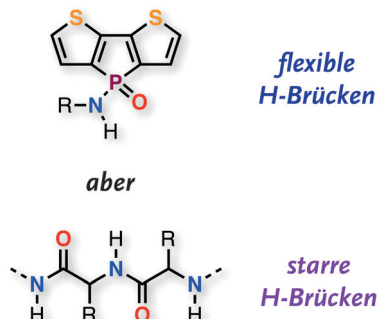
Selbstorganisation

M. A. Sinnwell, L. R. MacGillivray* _____ 3538–3541

Halogen-Bond-Templated [2+2] Photodimerization in the Solid State: Directed Synthesis and Rare Self-Inclusion of a Halogenated Product



P-Amide: Dithienophosphol-basierte Phosphinamide (oben) bilden flexibel drehbare Wasserstoffbrücken und unterscheiden sich dadurch von vergleichbaren Carboxamiden. Zusätzlich zu diesem neuartigen Wasserstoffbrückenmotiv verfügen die Verbindungen aufgrund einer wasserstoffbrückengesteuerten Selbstorganisation über einzigartige photophysikalische Eigenschaften und Amphiphilie.



Wasserstoffbrücken

Z. Wang, B. S. Gelfand, T. Baumgartner* _____ 3542–3546

Dithienophosphole-Based Phosphinamides with Intriguing Self-Assembly Behavior



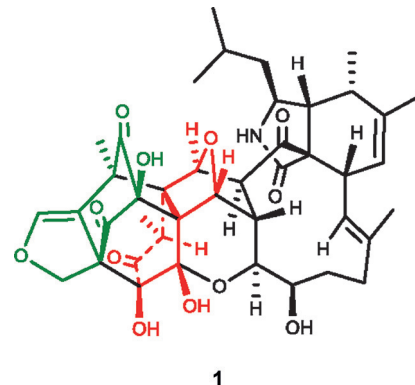
Naturstoffsynthese

H. Zhu, C. Chen, Q. Tong, X. N. Li, J. Yang,
Y. Xue, Z. Luo, J. Wang, G. Yao,
Y. Zhang* — 3547–3551



Epicochalasines A and B: Two Bioactive
Merocytochalasans Bearing Caged
Epicoccine Dimer Units from *Aspergillus
flavipes*

Ein Hauch von Diamant: Zwei biologisch aktive Merocytochalasane, die aus einer Kulturbrühe von *Aspergillus flavipes* isoliert wurden, sind Vertreter einer neuen Klasse von Cytochalasenen, in deren Gerüsten kondensierte Aspochalasin- und Epicoccin-Dimer-Einheiten vorliegen. Epicochalasin A (**1**) und B haben ein 5/6/11/5/6/5/6/5/6/6/5-Elfringsystem mit Adamantankäfig, sie unterscheiden sich jedoch im Kohlenstoffgerüst.

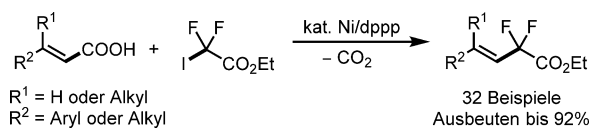


Synthesemethoden

G. Li, T. Wang, F. Fei, Y.-M. Su, Y. Li,
Q. Lan, X.-S. Wang* — 3552–3556



Nickel-Catalyzed Decarboxylative
Difluoroalkylation of α,β -Unsaturated
Carboxylic Acids



Nickel und F: Die Titelreaktion nutzt leicht erhältliche Fluoralkylhalogenide, um ein breites Substratspektrum mit hervorragender Toleranz für funktionelle Gruppen unter milden Bedingungen hoch stereo-

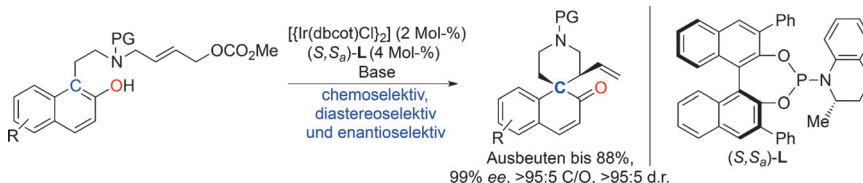
selektiv zu modifizieren. Mechanistische Untersuchungen sprechen für das Auftreten eines Fluoralkylradikals im Katalysezyklus. dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan.

Asymmetrische Katalyse

Q. Cheng, Y. Wang,
S.-L. You* — 3557–3560



Chemo-, Diastereo-, and Enantioselective
Iridium-Catalyzed Allylic Intramolecular
Dearomatization Reaction of Naphthol
Derivatives



Drei Herausforderungen wurden in der Titelreaktion gemeistert: Chemoselektivität bezüglich C- und O-Nucleophilen, Diastereoselektivität bei der Einführung benachbarter Stereozentren und enantioselectiver Aufbau eines komplett kohlen-

stoffsubstituierten quartären Stereozentrums. Das System $[(\text{Ir}(\text{dbcot})\text{Cl})_2]/(\text{S},\text{S}_a)\text{-L}$ bietet eine allgemeine Lösung für die Desaromatisierung von Naphtholen. dbcot = Dibenzocyclooctatetraen.

Naturstoffsynthese

W. Ren, Q. Wang, J. Zhu* — 3561–3564

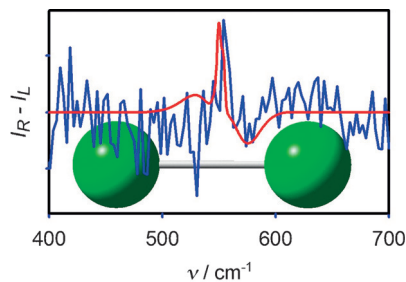


Total Synthesis of (\pm)-Strictamine



Ring auf Ring: Strictamin, eine Verbindung mit ungewöhnlichem Methanochinolizidin-Kern, wurde ausgehend von **1** in neun Stufen synthetisiert. Zunächst wurde das funktionalisierte 2-Azabicyclo-

[3.3.1]nonan-9-on-Gerüst **2** aufgebaut, später folgten die Einführung der Indolenin-Einheit und eine nickelvermittelte Cyclisierung.

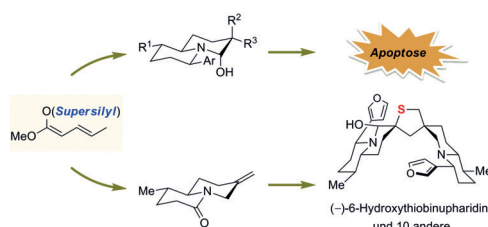


Rotierende diamagnetische Moleküle sollen angeblich nicht stark mit äußeren magnetischen Feldern wechselwirken, weil ihr magnetisches Dipolmoment klein ist. Jetzt wurde eine starke optische Raman-Aktivität für Cl_2 , Br_2 und I_2 -Gase gemessen. Diese Aktivität wurde mit paramagnetisch angeregten elektronischen Zuständen erklärt, die an der Raman-Streuung beteiligt sind.

Optische Raman-Aktivität

J. Šebestík, J. Kapitán, O. Pačes, P. Bouř* _____ **3565–3569**

Diamagnetic Raman Optical Activity of Chlorine, Bromine, and Iodine Gases



Erst Supersilyl, dann superwirksam: Enantiomerenreine monomere Nuphar-Alkaloide mit apoptotischer Wirkung wurden entdeckt (siehe Beispiel), und kurze enantioselektive Formalsynthesen

für 11 dieser Alkaloide wurden entwickelt. Dabei steuerten Supersilylgruppen die Regio-, Diastereo- und Enantioselektivität vinyloger Mukaiyama-Mannich-Reaktionen.

Alkaloide

H. Li, A. Korotkov, C. W. Chapman, A. Eastman,* J. Wu* _____ **3570–3574**

Enantioselective Formal Syntheses of 11 Nuphar Alkaloids and Discovery of Potent Apoptotic Monomeric Analogues



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.



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

Angewandte Berichtigung

Die Autoren dieser Zuschrift wurden von Dr. A. M. Beauchemin darauf hingewiesen, dass einige von Alkylketonen abgeleitete Nitrone unter besonderen Bedingungen in *tert*-Butylalkohol hergestellt werden können. Daher muss der zweite Satz im einleitenden Abschnitt (S. 15137, linke Spalte) folgendermaßen lauten: „Unfortunately, nitrones (I') cannot be generated from the intermolecular reactions of aryl ketones (R^2 or $\text{R}^3 = \text{aryl}$)^[3,4] with nitrosoamines, rendering their [3+2]-cycloadditions infeasible.“ Außerdem ist ein Literaturzitat (J. Y. Pfeiffer, A. M. Beauchemin, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8381–8383) in Lit. [3] zu ergänzen, auch wenn es für die in der Zuschrift vorgestellten Reaktionen nicht von Bedeutung ist. Text und Hintergrundinformationen bleiben ansonsten von dieser Korrektur unberührt, ebenso wie die wissenschaftlichen Aussagen der Zuschrift.

Alkene-Directed N-Attack
Chemoselectivity in the Gold-Catalyzed
[2+2+1]-Annulations of 1,6-Enynes with
N-Hydroxyanilines

D. B. Huple, B. D. Mokar, R.-S. Liu* _____ **15137–15141**

Angew. Chem. **2015**, 127

DOI: 10.1002/ange.201507946

Angewandte Berichtigung

Tetrazole Photoclick Chemistry:
Reinvestigating Its Suitability as
a Bioorthogonal Reaction and Potential
Applications

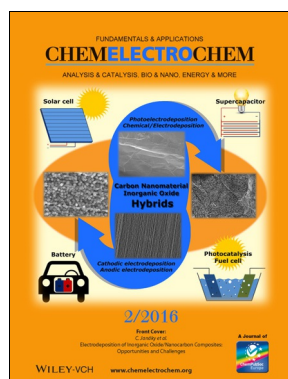
Z. Li, L. Qian, L. Li, J. C. Bernhammer,
H. V. Huynh, J.-S. Lee,
S. Q. Yao* _____ 2042–2046

Angew. Chem. 2016, 128

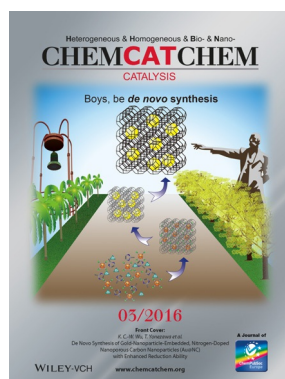
DOI: 10.1002/ange.201508104

Die Autoren dieser Zuschrift wurden auf eine falsche Angabe bezüglich der Reaktivität von Tetrazolen bei physiologischen pH-Werten hingewiesen (S. 2044, erster Absatz: „Interestingly, of all functional groups tested, CO₂H appeared most reactive at physiological pH, better than other common nucleophiles including thiols, amines, and alcohols“). Diese Behauptung wurde auf der Grundlage der Ergebnisse aus einer Reaktion von **1** und Pent-4-ensäure (Abbildung 1A) in CH₃CN/PBS(1:1)-Puffer (pH 7.4) gemacht. Wenn das Experiment genau so ausgeführt und ausgewertet wird wie im Manuskript angegeben, liegt der End-pH-Wert dieser Reaktion pH 5.90, da ein Überschuss an Pent-4-ensäure (10 mM) zugesetzt wird. Deshalb müssen die Worte „at physiological pH“ aus dem fraglichen Satz gestrichen werden, um das erwähnte und ähnliche Experimente in Abbildung 1A korrekt zu beschreiben. Davon abgesehen behalten alle experimentellen Ergebnisse und Schlussfolgerungen des Manuskripts ihre Gültigkeit. Erste Studien bei pH 7.4 deuten darauf hin, dass Tetrazol **1** schneller als einfache terminale Alkene mit vielen biologischen Nukleophilen (Säuren, Alkohole, Amine, Thiole usw.) reagiert. Unter ähnlichen Bedingungen gingen nur stark aktivierte Alkene (z. B. Acrylate/Acrylamide) eine selektive Cycloaddition mit **1** ein. Über diese Ergebnisse wird an anderer Stelle berichtet werden.

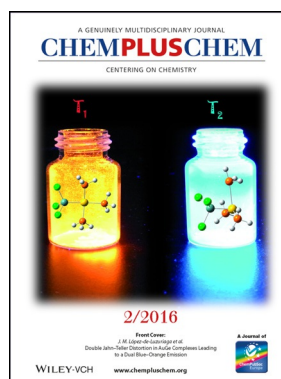
Weitere Informationen zu:



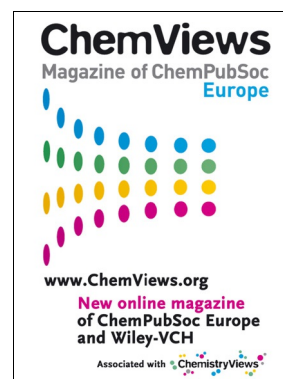
www.chemelectrochem.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org