



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

C. Costentin, M. Robert, J. Savéant, C. Tard

**Inserting a Hydrogen Bond Relay between Proton Exchanging Sites in Proton-Coupled Electron Transfers**

A. Wilbuer, D. H. Vlecken, D. J. Schmitz, K. Kräling, K. Harms, C. P. Bagowski, E. Meggers\*

**Ein Iridium-Komplex mit antiangiogenen Eigenschaften**

R. Rose, S. Erdmann, S. Bovens, A. Wolf, M. Rose, S. Hennig, H. Waldmann, C. Ottmann\*

**Identifizierung und Struktur von niedermolekularen Substanzen als Stabilisatoren von 14-3-3-Protein-Protein-Wechselwirkungen**

A. Schlossbauer, S. Warncke, P. E. Gramlich, J. Kecht, A. Manetto, T. Carell, T. Bein\*

**Ein programmierbares, molekulares Ventil für kolloidales mesoporöses Silikat**

M. Walz, M. Schirmer, F. Vollnhals, T. Lukaszczuk, H.-P. Steinrück, H. Marbach\*

**Elektronen als „unsichtbare Tinte“: Herstellung von Nanostrukturen durch lokale elektronenstrahlinduzierte Aktivierung von SiO<sub>x</sub>**

A. Takaoka, L. C. H. Gerber, J. C. Peters\*

**Access to Well-Defined Ruthenium(II) and Osmium(II) Metalloradicals**

J. Zhang, X.-J. Wu, Z. Wang, Yu Chen, X. Wang, M. Zhou, H. Scheer, K. Zhao\*

**Single Fused Gene Approach to Photo-Switchable and Fluorescent Biliproteins**

D. Siřak, L. B. McCusker,\* G. Zandomenighi, B. Meier,\* D. Bläser, R. Boese,\* W. B. Schweizer, R. Gilmour, J. D. Dunitz\*

**Die Kristallstruktur von D-Ribose – endlich!**



„Mit achtzehn wollte ich der erste Mensch sein, der auf dem Mond lebt.“

Wenn ich für einen Tag jemand anderes sein könnte, wäre ich ein Wissenschaftler 1000 Jahre in der Zukunft ...“

Dies und mehr von und über Tetsuro Majima finden Sie auf Seite 3644.

## Autoren-Profile

Tetsuro Majima \_\_\_\_\_ 3644

Eugene E. van Tamelen (1925–2009)

## Nachruf

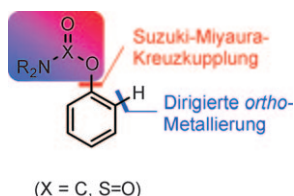
B. Åkermark \_\_\_\_\_ 3645–3646

No Small Matter

Felice C. Frankel, George M. Whitesides

## Bücher

rezensiert von A. Lorke \_\_\_\_\_ 3647



**Doppelt gut:** Die Doppelrolle von Carbat- und Sulfamat-Substituenten als dirigierende Gruppen und Abgangsgruppen wurde in effizienten Reaktionssequenzen aus dirigierter *ortho*-Metallierung (DoM) und chemoselektiver Nickel-katalysierter Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung für die effiziente Synthese mehrfach substituierter Arene genutzt.

## Highlights

### Arenfunktionalisierung

C. E. I. Knappe, A. Jacobi von Wangelin\* \_\_\_\_\_ 3648–3650

Synthetischer Doppelschlag: Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung gepaart mit C-H-Funktionalisierung

## Aufsätze

## Biokraftstoffe

K. Kohse-Höinghaus,\* P. Oßwald,  
T. A. Cool, T. Kasper, N. Hansen,  
F. Qi, C. K. Westbrook,  
P. R. Westmoreland \_\_\_\_\_ 3652–3679

Verbrennungschemie der Biokraftstoffe:  
von Ethanol bis Biodiesel



**Biokraftstoffe – saubere Alternativen?** Der teilweise Ersatz konventioneller Brennstoffe durch Biokraftstoffe ist mittlerweile Wirklichkeit geworden. Flammenexperimente, vor allem die Molekularstrahl-Massenspektrometrie, und damit einher-

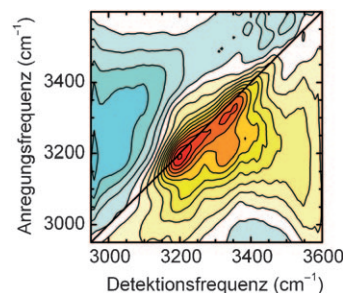
gehende Modellstudien bieten Einblicke in die Verbrennungschemie. Solche Untersuchungen dienen als Grundlage für die Bewertung des Schadstoffemissionspotenzials alternativer Treibstoffe.

## Hydratisierte DNA

Ł. Szyc, M. Yang, E. T. J. Nibbering,  
T. Elsaesser\* \_\_\_\_\_ 3680–3693

Ultraschnelle Schwingungsdynamik und lokale Wechselwirkungen in hydratisierter DNA

**Kurzer Prozess:** Die Schwingungsdynamik von DNA-Oligomeren und ihre Wechselwirkung mit der umgebenden Wasserhülle wurden für unterschiedliche Hydratisierungsgrade mithilfe von nichtlinearer Schwingungsspektroskopie im Femtosekunden-Zeitbereich untersucht (siehe Diagramm, gelb-rote und blaue Bereiche stehen für unterschiedliche Schwingungsübergänge). Die Ergebnisse geben Einblick in die Kopplung funktioneller Gruppen und grundlegende Prozesse der DNA-Wasser-Wechselwirkung.



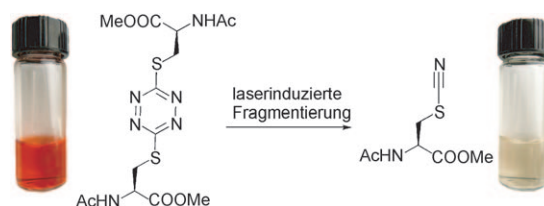
## Zuschriften

## Phototrigger

M. J. Tucker, J. R. Courter, J. Chen,  
O. Atasoylu, A. B. Smith, III,\*  
R. M. Hochstrasser\* \_\_\_\_\_ 3694–3698

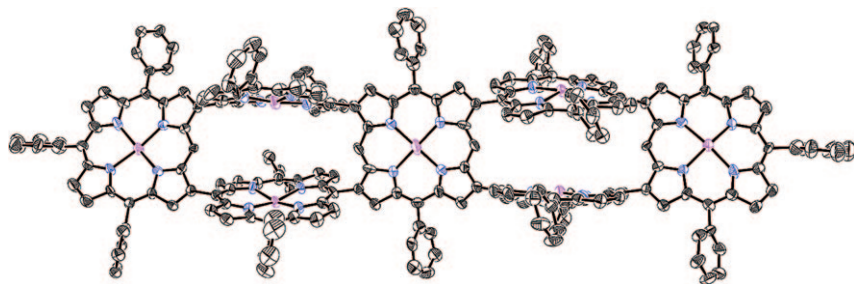


Tetrazine Phototriggers: Probes for Peptide Dynamics



**Ultraschnell gemessen:** Unter mehreren 3,6-disubstituierten Tetrazinen erwiesen sich Disulfenyltetrazine als die besten Phototrigger für die Untersuchung der Peptiddynamik. Zum Nachweis der photolytisch erzeugten Thiocyanat-Fragmente

wurde ultraschnelle IR-Spektroskopie eingesetzt (siehe Bild). Zum Beispiel wurde Oxytocin mit einem Chromophor versehen, dessen Photofragmentierung dann die Relaxation des Peptids auslöste.



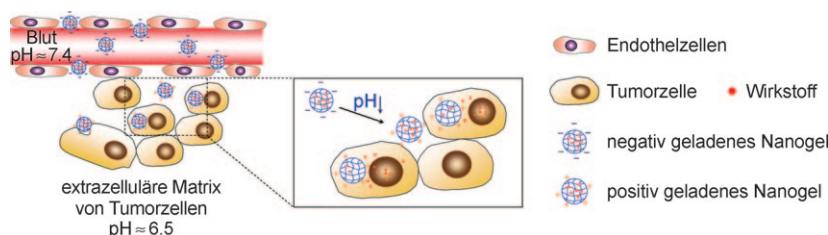
**Eingerastet:** Die Suzuki-Miyaura-Kupplung von  $\beta,\beta'$ -diborylierten mit meso, meso'-dibromierten Porphyrinblöcken wird für den Aufbau direkt doppelt meso-

$\beta$ -verknüpfter Porphyrinringe genutzt, darunter zweier Tetraporphyrinringe, Hexaporphyrinringe und eines verbrückten Heptaporphyrins (siehe Bild).

## Porphyrinoide

J. Song, N. Aratani,\* P. Kim, D. Kim,\*  
H. Shinokubo,\* A. Osuka\* – 3699–3702

Porphyrin „Lego Block“ Strategy To Construct Directly meso- $\beta$  Doubly Linked Porphyrin Rings



**Ein positives (oder negatives) Chamäleon:** Ein bei physiologischen pH-Werten negativ und bei den pH-Werten im extrazellulären Bereich von Tumoren positiv geladenes Nanogel wurde durch die Tumorzellen in vitro wie in vivo effizient inter-

nalisiert (siehe Bild). Auch die Wirkstoff-Freisetzung in der Zelle war verstärkt, vielleicht als Folge einer geringeren Wechselwirkung zwischen dem Wirkstoff und dem protonierten Nanogel.

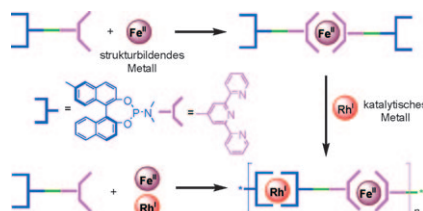
## Wirkstoff-Transport

J.-Z. Du, T.-M. Sun, W.-J. Song, J. Wu,  
J. Wang\* – 3703–3708

A Tumor-Acidity-Activated Charge-Conversional Nanogel as an Intelligent Vehicle for Promoted Tumoral-Cell Uptake and Drug Delivery



**Drei in einem:** Die orthogonale Koordination von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und  $\text{Rh}^{\text{I}}$  durch einen heteroditopen Liganden führt zur Bildung selbsttragender chiraler Heterogenkatalysatoren (siehe Schema) für die asymmetrische Hydrierung von funktionalisierten Olefinen. Die Katalysatoren sind hochaktiv, enantioselektiv und wiederverwendbar.



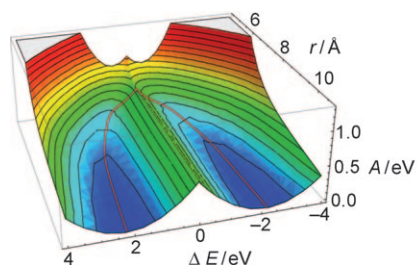
## Asymmetrische Katalyse

L. Yu, Z. Wang, J. Wu, S. J. Tu,  
K. Ding\* – 3709–3712

Directed Orthogonal Self-Assembly of Homochiral Coordination Polymers for Heterogeneous Enantioselective Hydrogenation



**Die Abstandsabhängigkeit** aller Elektronentransfer-Parameter, einschließlich der elektronischen Kopplung, wurde für die  $\text{Ru}^{2+}$ - $\text{Ru}^{3+}$ -Elektronenaustauschreaktion in wässriger Lösung berechnet. Das Maximum der Wahrscheinlichkeit für Elektronenaustausch liegt danach bei einem  $\text{Ru}^{2+}$ - $\text{Ru}^{3+}$ -Abstand von 5.6 Å. Dieser ist signifikant kleiner als die Summe der Radien der zwei  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ -Komplexe.



## Elektronentransfer

H. Oberhofer,  
J. Blumberger\* – 3713–3716

Insight into the Mechanism of the  $\text{Ru}^{2+}$ - $\text{Ru}^{3+}$  Electron Self-Exchange Reaction from Quantitative Rate Calculations



# Frontiers of Chemistry: From Molecules to Systems

A One-Day Symposium

On 21<sup>st</sup> May 2010 in Paris

at the Maison de la Chimie

(near the Eiffel Tower and Les Invalides)

## Speakers



Gerhard Ertl  
Nobel Prize 2007



Jean-Marie Lehn  
Nobel Prize 1987



Roger Y. Tsien  
Nobel Prize 2008



Ada Yonath  
Nobel Prize 2009



Luisa De Cola



Alan R. Fersht



Marc Fontecave



Michael Grätzel



Michel Orrit



Nicolas Winssinger

**Posters** will be displayed also online from 1st April

[www.chembiophyschem.org](http://www.chembiophyschem.org)

Organized by



Partner of the event

**sanofi aventis**

Because health matters

Celebrating 10 Years of



## Scientific committee

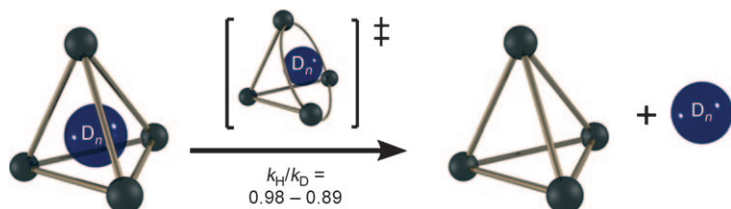
E. Amouyal, M. Che,  
F. C. De Schryver,  
A. R. Fersht, P. Göllitz,  
J. T. Hynes, J.-M. Lehn

## Topics

catalysis, biochemical imaging,  
chemical biology, bionanotechnology,  
proteomics, spectroscopy, solar cells



**WILEY-VCH**



**Ist Größe alles?** Inverse kinetische Isotopeneffekte bis 11 % treten beim Gastaustausch in einem hoch geladenen supramolekularen Wirt auf (siehe Bild). Zwar kann man die beobachteten Isotopeneffekte anhand des geringeren Raumbedarfs

von Deuterium erklären, für ein kompletteres Bild ist aber eine Kopplung der Aufweitung der Öffnungen im Wirt mit den C-H/D-Schwingungsmoden des Gasts zu berücksichtigen.

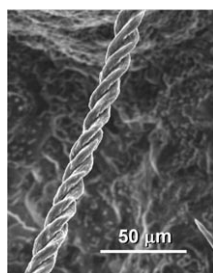
### Supramolekulare Chemie

J. S. Mugridge, R. G. Bergman,\*  
K. N. Raymond\* — 3717 – 3719

Does Size Really Matter? The Steric Isotope Effect in a Supramolecular Host-Guest Exchange Reaction



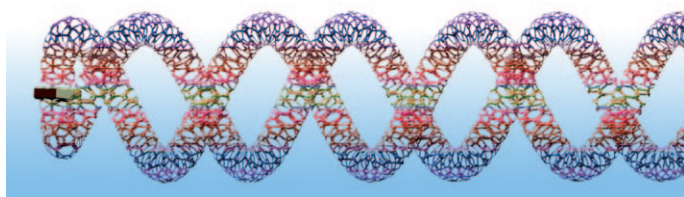
**Ein neuer Dreh bei Halbleitern:** Verdampfen von Na aus ionischem intermetallischem NaSi bei 800 °C führt zur Bildung von doppelhelicalen Silicium-Mikroröhren. Die Röhren nehmen eine verzwilligte Struktur mit Einkerbungen in der Röhrenwand ein und haben nanogranuläre oder glatte Oberflächen. Ein Mechanismus für die Bildung der doppelhelicalen Mikroröhren wird vorgeschlagen.



### Silicium-Mikrostrukturen

H. Morito,\* H. Yamane — 3720 – 3723

Double-Helical Silicon Microtubes



### Nanostrukturen

Q. Zhang, M. Q. Zhao, D. M. Tang, F. Li,  
J. Q. Huang, B. L. Liu, W. C. Zhu,  
Y. H. Zhang, F. Wei\* — 3724 – 3727

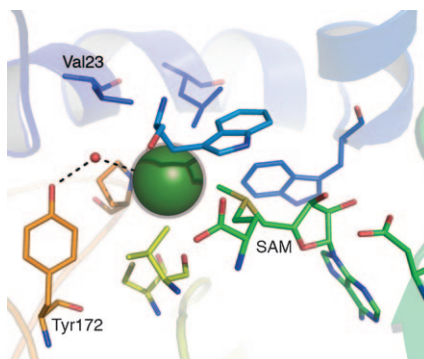
Carbon-Nanotube-Array Double Helices



**Let's twist:** Links- oder rechtsdrehende Anordnungen von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) werden durch Selbstorganisation während der CVD-Abscheidung auf einem Schichtdoppeldioxid-Flöckchen zu

einer Doppelhelix verdreht (siehe Bild). Die CNT-Anordnungen in der Doppelhelix können ohne weitere Behandlung einen starken modulierbaren Strom transportieren.

**Aus der Pflanze in die Luft:** Die Struktur des Halogenmethan erzeugenden pflanzlichen Enzyms Halogenid/Thiocyanat-Methyltransferase wurde bestimmt. Modellieren eines Halogenidions und der Methylgruppe von S-Adenosyl-L-methionin (SAM) im aktiven Zentrum (siehe Bild; Chlorid: grüne Kugel; SAM: C grün, O rot, S gelb, N blau) zeigt deren Ausrichtung für die Reaktion.



### Strukturbiologie

J. W. Schmidberger, A. B. James,  
R. Edwards, J. H. Naismith,  
D. O'Hagan\* — 3728 – 3730

Halomethane Biosynthesis: Structure of a SAM-Dependent Halide Methyltransferase from *Arabidopsis thaliana*





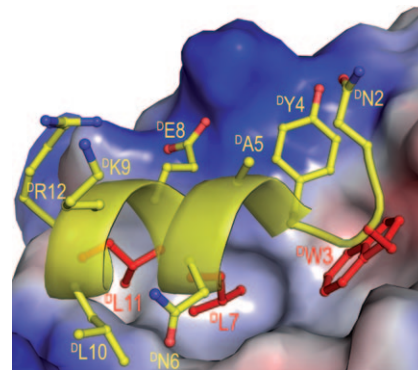
## Proteinstrukturen

M. Liu, M. Pazgier, C. Li, W. Yuan, C. Li, W. Lu\* **3731–3734**



A Left-Handed Solution to Peptide Inhibition of the p53–MDM2 Interaction

**Linker Schwinger für Tumore:** Das Onkoprotein MDM2, das die Aktivität und Stabilität des Tumorsuppressor-Proteins p53 verringert, ist ein wichtiges Zielmolekül bei der Krebstherapie. Ein spiegelbildliches Phagendisplay identifizierte einen hochaffinen D-Peptid-Ligand für MDM2 (siehe Struktur), der in einen wirksamen und proteasebeständigen p53-Aktivator mit potenzieller Antitumoraktivität weiterentwickelt wurde.



DOI: 10.1002/ange.201002341

## Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, und im nächsten Jahr gibt es auch die International Edition schon 50 Jahre. Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie ab jetzt an dieser Stelle wöchentlich Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Die 23. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker wurde Mitte Mai 1910 unter dem Vorsitz von Carl Duisberg erstmals in der „fröhlichen, aber ernst schaffenden Stadt“ München abgehalten. Auf der illustren Rednerliste findet sich neben der chemischen Prominenz jener Zeit – Baeyer, Dimroth, Curtius, Raschig, Eichengrün, Staudinger u.v.m. – auch Prinz Ludwig von Bayern, der eine Begrüßungsansprache hielt. Die Fachgruppensitzungen sind ordentlich protokolliert, einschließlich der Besichtigung der Spatenbrauerei und des „vom Wetter begünstigten“ Ausfluges nach Kufstein. Erwähnens- und lesenwert sind die Bemerkungen Duisbergs zur Chemikerausbildung („Nur keine allzu frühe Spezialisierung ...“), die auch heute noch Gültigkeit haben. Aus wissenschaftlicher Sicht fällt vor allem der Vortrag Raschigs auf, der – durchaus ungewöhnlich – über „fehlgeschlagene Versuche“ zur Herstellung von Hexastickstoff ( $N_3-N_3$ ), Diimid ( $NH=NH$ ) und Triimid ( $N_3H_3$ ) berichtet. Hexastickstoff und Triimid sind bis heute

unbekannt, Diimid wurde dagegen 1972 von Wiberg als *trans*-Diimin isoliert.

*Lesen Sie mehr in Heft 21/1910*

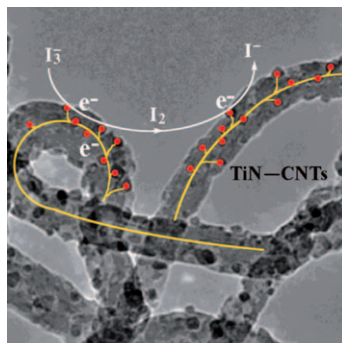


Nachdem der Erfinder der Schießwolle, Christian Schönbein (1799–1868), bereits im vorvergangenen Heft gewürdigt wurde (Festakt & Gedenktafel), berichtet nun der „Militärchemiker“ C. Piest über die Chemie des Cellulosenitrats und insbesondere über den Einfluss des verwendeten Zellstoffmaterials. Ziel der Untersuchung ist es, aus den Produkteigenschaften der Schießwolle auf die Vorbehandlung der eingesetzten Baumwolle (gebleicht, mercerisiert, normal vorbereitet) schließen zu können. Tatsächlich liefert die Behandlung mit Natronlauge unterschiedlich zusammengesetzte Rückstände, die zu besagtem Zweck hilfreich sind, wenn gleich „nicht immer dieselben Zahlen gefunden werden“.

Im kurzen Kommentar von R. Rieke (Kgl. Porzellanmanufaktur zu Berlin) zur „Darstellung von Gefäßen aus Zirkonerde“ erleben wir einen nachgerade klassischen Fall der Folgen mangelnder „Visibility“. Der Verfasser beklagt sich, die in Heft 11 gleichen Jahres (S. 485–488) von R. Bayer beschriebene Herstellungsmethode für besagte Gefäße längst schon im Fachblatt *Sprechsaal* beschrieben zu haben und „dass es mir schon des öfteren aufgefallen ist, dass Veröffentlichungen in Spezialfachzeitschriften ... in weiteren chemischen Kreisen unbekannt sind und bei häufig ganz analogen Arbeiten unberücksichtigt bleiben.“ Die Redaktion ist sich ihres Zutuns offenbar bewusst („... infolge eines Wechsels in der Redaktion...“) und bittet zur künftigen Vermeidung „Fachgenossen, die in Zeitschriften publizieren, die nur selten Aufsätze von Interesse für weitere Leserkreise haben, uns Sonderdrucke zu übersenden“.

*Lesen Sie mehr in Heft 22/1910*

**Ein ideales Paar:** Die Photovoltaikleistung von Kohlenstoffnanoröhren mit Titanitridnanopartikeln (TiN-CNTs; siehe Bild) ähnelt derjenigen herkömmlicher Platin-Gegenelektroden. Dieses Resultat wird mit der idealen Kombination der überlegenen elektrokatalytischen Aktivität von TiN-Nanopartikeln mit der hohen elektrischen Leitfähigkeit von CNTs begründet.



### Nanotechnologie

G. R. Li, F. Wang, Q. W. Jiang, X. P. Gao,\*  
P. W. Shen ————— 3735–3738

Carbon Nanotubes with Titanium Nitride as a Low-Cost Counter-Electrode Material for Dye-Sensitized Solar Cells



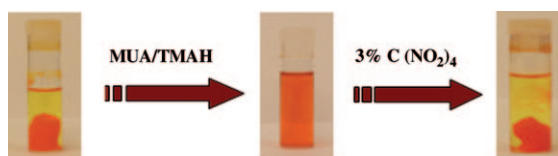
**Licht bestimmt die Struktur:** Eine photochemisch aktive Einheit macht die Selbstorganisation eines lipophilen Gua-

nosinderivats mit Licht steuerbar: Die Bildung von G-Quartetten lässt sich ein- und ausschalten (siehe Schema).

### Supramolekulare Chemie

S. Lena, P. Neviani, S. Masiero,  
S. Pieraccini, G. P. Spada\* — 3739–3742

Triggering of Guanosine Self-Assembly by Light



**Programmierbarer Auf- und Abbau:** Chemische und spektroskopische Studien zeigen, dass die Bildung von Se-Se-Bindungen die oxidationsinduzierte Aggregation von Thiolat-substituierten CdSe-Nanopartikeln zu Gelen bewirkt. Der Zusatz von Reduktionsmitteln führt zur

Spaltung der Se-Se-Bindungen und zur Auflösung des Gels. Der Prozess kann im Kreislauf geführt werden, wodurch allmählich kleinere Partikel resultieren (siehe Bild; MUA = 11-Mercaptooundecansäure, TMAH = Tetramethylammoniumhydroxid).

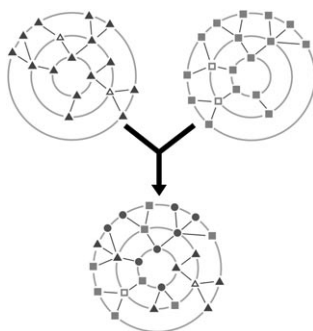
### Nanoaggregate

I. R. Pala, I. U. Arachchige, D. G. Georgiev,  
S. L. Brock\* ————— 3743–3747

Reversible Gelation of II–VI Nanocrystals: The Nature of Interparticle Bonding and the Origin of Nanocrystal Photochemical Instability



**Auf der Suche nach einem Ziel:** Die Überlagerung von verzweigten Gerüstbäumen für Naturstoffe und synthetische Verbindungen mit bekannter biologischer Aktivität (siehe Schema) ist eine neue Strategie zur Identifizierung vielversprechender Zielproteine für Substanzbibliotheken, deren Strukturen sich von Naturstoffen ableiten.



### Chemoinformatik

S. Wetzel, W. Wilk, S. Chammaa, B. Sperl,  
A. G. Roth, A. Yektaoglu, S. Renner,  
T. Berg, C. Arenz, A. Giannis, T. I. Oprea,  
D. Rauh, M. Kaiser,  
H. Waldmann\* ————— 3748–3752

A Scaffold-Tree-Merging Strategy for Prospective Bioactivity Annotation of  $\gamma$ -Pyrones

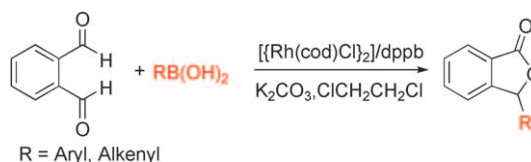


## Synthesemethoden

Z. Ye, G. Lv, W. Wang, M. Zhang,  
J. Cheng\* — 3753 – 3756



Rhodium-Catalyzed Cascade Reaction:  
Aryl Addition/Intramolecular  
Esterification to Access 3-Aryl and  
3-Alkenyl Phthalides



**Eins nach dem anderen:** Die Titelreaktion (siehe Schema; cod = 1,5-Cyclooctadien, dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)butan) eröffnet einen praktikablen Zugang

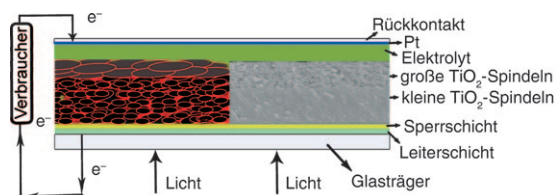
zu 3-Aryl- und 3-Alkenylphthaliden in mäßigen bis guten Ausbeuten, wobei einige funktionelle Gruppen toleriert werden.

## Solarzellen

Y. Qiu, W. Chen, S. Yang\* — 3757 – 3761



Double-Layered Photoanodes from  
Variable-Size Anatase TiO<sub>2</sub> Nanospindles:  
A Candidate for High-Efficiency Dye-  
Sensitized Solar Cells



**Klein und groß:** Die im Titel beschriebene zweilagige Photoanode erreicht in einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle eine Energieumwandlungsausbeute von 8.3 %

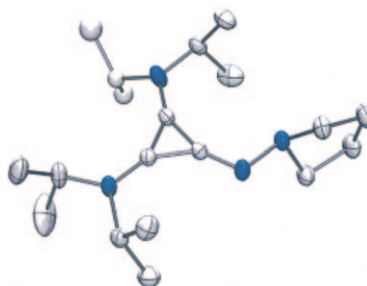
(siehe Skizze). Eine Schicht dient als Matrix für Farbstoffmoleküle, die andere erhöht die Lichtsammelausbeute durch Mehrfachstreuung.

## Ligandenentwicklung

H. Bruns, M. Patil, J. Carreras, A. Vázquez,  
W. Thiel, R. Goddard,  
M. Alcarazo\* — 3762 – 3766



Synthese und Koordinations-  
eigenschaften von Stickstoff(I)-Liganden



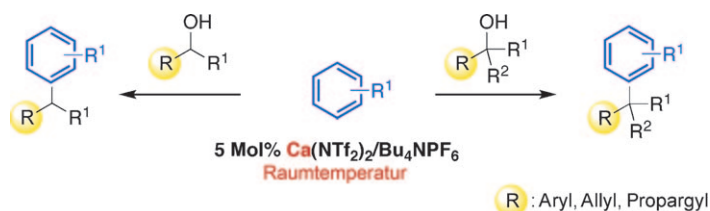
**Vier auf einen Streich:** Anders als typische Imine kann das zentrale Stickstoffatom in Cyclopropenylcarbenimininen (siehe Strukturbeispiel: C grau, N blau) vier Elektronen zur Verfügung stellen. Hieraus ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten für den Einsatz dieses Ligandentyps in Koordinationskomplexen.

## Arenfunktionalisierung

M. Niggemann,\* M. J. Meel — 3767 – 3771



Calcium-katalysierte Friedel-Crafts-  
Alkylierung bei Raumtemperatur



**Ein neuartiger Calcium-Katalysator** ermöglichte die Funktionalisierung elektronenreicher Arene mit sekundären und tertiären Benzyl-, Propargyl- und Allylalkoholen unter sehr milden Bedingungen.

Die Anwendungsbreite der bislang bis auf wenige Ausnahmen auf sekundäre Benzylalkoholderivate beschränkten Reaktion wurde mit dem neuen Katalysatorsystem beträchtlich erweitert.



