



**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:**

M. Barsukova-Stuckart, N. V. Izarova, G. B. Jameson,  
V. Ramachandran, Z. Wang, J. van Tol, N. S. Dalal,\* R. N. Biboum,  
B. Keita, L. Nadjo, U. Kortz\*

**The Dicopper(II)-Containing 22-Palladate(II)  
[Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>Pd<sup>II</sup><sub>22</sub>P<sup>V</sup><sub>12</sub>O<sub>60</sub>(OH)<sub>8</sub>]<sup>20-</sup>**

R. Langer, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein  
**Efficient Hydrogenation of Ketones Catalyzed by an Iron Pincer  
Complex**

F. Liao, Y. Huang, J. Ge, W. Zheng, K. Tedsree, P. Collier, X. Hong,\*  
S. C. Tsang\*  
**Morphology-Dependent Interactions of ZnO with Cu  
Nanoparticles at the Materials Interface in the Selective  
Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH**

J. Vogelsang,\* J. Brazard, T. Adachi, J. C. Bolinger, P. F. Barbara  
**Watching the Annealing Process One Polymer Chain at a Time**

H. Ishikawa, M. Honma, Y. Hayashi\*  
**One-Pot Synthesis of a DPP4 Inhibitor by a Four-Component  
Coupling Reaction Mediated by Diphenylprolinol Silyl Ether**

Z. Liutkevičiūtė, E. Kriukienė, I. Grigaitytė, V. Masevičius,  
S. Klimašauskas\*

**Methyltransferase-Directed Derivatization of  
5-Hydroxymethylcytosine in DNA**

A. Corma,\* O. de la Torre, M. Renz, N. Villandier  
**Production of High-Quality Diesel from Biomass Waste Products**

A. V. Zubala, S. N. Spisak, A. S. Filatov, A. Y. Rogachev, M. A.  
Petrukhina\*  
**Strain-Releasing Trap for Highly Reactive Electrophiles:  
Structural Characterization of Bowl-Shaped Arenium  
Carbocations**

F. E. Zilly, J. P. Acevedo, W. Augustyniak, A. Deeg, U. W. Häusig,  
M. T. Reetz\*  
**Tuning a P450 Enzyme for Methane Oxidation**



„Meine Lieblingsfächer in der Schule waren Geschichte  
und Mathematik.  
Mit achtzehn wollte ich Professor in einem wissen-  
schaftlichen Fach werden ...“  
Dies und mehr von und über Didier Astruc finden Sie  
auf Seite 1788.

## Autoren-Profil

Didier Astruc 1788



T. Ritter



C. D. Vanderwal



J. Cheon

## Nachrichten

AstraZeneca-Preis:  
T. Ritter und  
C. D. Vanderwal 1791

Inchon-Preis:  
J. Cheon 1791

## Bücher

rezensiert von K. Rissanen 1792

Molecular Encapsulation

Udo H. Brinker, Jean-Luc Miesset

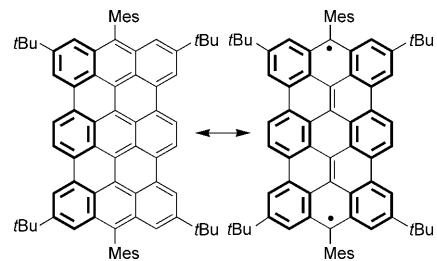
## Highlights

### Teranthen

C. Lambert\* 1794–1796

Auf dem Weg zu polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit offenschaltigem Singulettgrundzustand

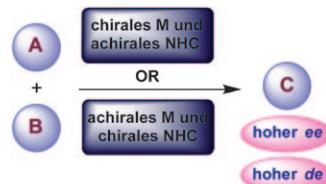
**Teranthen – ein molekularer Ausschnitt aus Graphen:** Die überraschende Stabilität von Teranthen unter Umgebungsbedingungen ermöglichte seine Charakterisierung, die auf einen hohen Biradikalanteil im Singulettgrundzustand schließen lässt (siehe Schema). Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe mit hohem Singulettbiradikal-Charakter zeigen nicht-lineare optische Eigenschaften dritter Ordnung, die sie interessant für (opto)elektronische Anwendungen machen.



### Kaskadenreaktionen

N. T. Patil\* 1797–1799

Verschmelzung von Metall- und NHC-Katalyse: auf dem Weg zur Entdeckung enantioselektiver organischer Transformationen



**In Kooperation:** Die neuesten Beiträge zur kooperativen Katalyse unter Beteiligung von Metallen (M) und N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) lieferten Produkte mit hoher Enantioselektivität (siehe Schema). Es ist dagegen unmöglich, derartige Produkte mit nur einem der Katalysatoren allein zu erhalten.

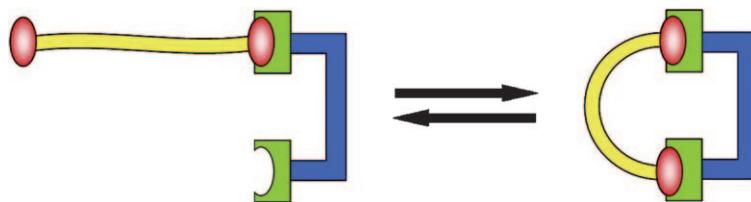
## Essays

### Molekulare Erkennung

G. Ercolani,\* L. Schiaffino 1800–1807



Allosterische, Chelat- und interannuläre Kooperativität auf den Punkt gebracht



**Es lebe der Unterschied:** Man muss zwischen verschiedenen Typen von Kooperativität unterscheiden, um deren Grundlagen zu verstehen. Die drei im Titel genannten kooperativen Effekte entstehen durch das Zusammenspiel bindender in-

termolekularer und/oder intramolekularer Wechselwirkungen. Eine allgemeine Gleichung für die Stabilität eines Aggregats, die alle drei Typen der Kooperativität umfasst, wird vorgestellt.

## Aufsätze

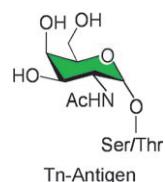
### Tn-Antigen

T. Ju, V. I. Otto,  
R. D. Cummings\* 1808–1830



Das Tn-Antigen – strukturell einfach und biologisch komplex

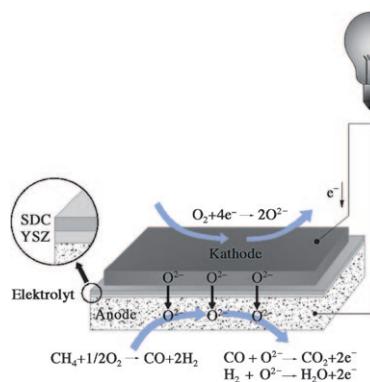
**Abnormer Zucker:** Die Expression des abnormen O-Glycans namens Tn-Antigen (siehe Strukturformel) in tierischen Glycoproteinen entspricht typischerweise einem Krankheitszustand. Dieser Aufsatz diskutiert eine große Bandbreite von chemischen und biologischen Studien zum Tn-Antigen, die zu neuen Diagnostika und Therapeutika führen könnten.



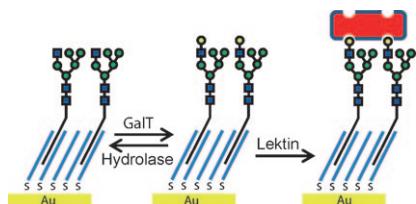
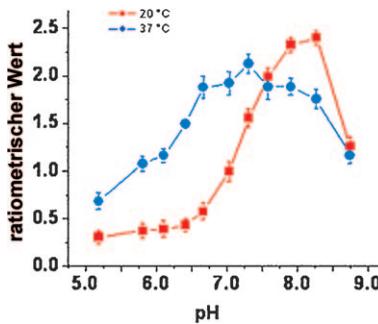
## Zuschriften



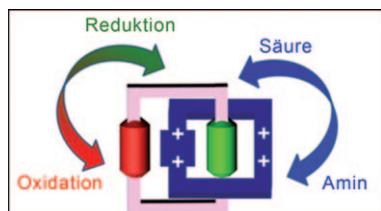
**Nicht Strom aus Gas, sondern Strom und Gas:** Die Erzeugung von Elektrizität und Synthesegas aus Methan gelingt in einer Einkammer-Festkörperbrennstoffzelle (siehe Bild; SDC = Samarium-dotiertes Cerdioxid, YSZ = Yttrium-stabilisiertes Zirconiumoxid) unter vollständigem Methanumsatz und ohne Ausstoß von Treibhausgasen.



**Mehrfach nützlich:**  $\text{Yb}^{III}$ -HPDO3A wurde für die Entwicklung einer Magnetresonanz-Bildgebungsmethode genutzt, die simultan und unabhängig von der Konzentration des Komplexes auf pH-Wert und Temperatur anspricht (siehe Graph). Dieses Kontrastmittel sollte sich für den klinischen Einsatz eignen, da es die gleichen Stabilitäts- und pharmakokinetischen In-vivo-Eigenschaften wie das unter dem Handelsnamen ProHance bekannte  $\text{Gd}^{III}$ -HPDO3A aufweist.



**Aktive Arrays:** Komplexe lipidmarkierte Oligosaccharide einschließlich großer Multiantennenspezies können effizient mit selbstorganisierten Monoschichten aus Alkylthiolen immobilisiert werden (siehe Bild). Mit diesen Arrays lässt sich die Wirkung einer Galactosyltransferase (GalT) und einer Hydrolase verfolgen, und sie eignen sich zum selektiven Abfangen und Identifizieren eines Lektins in einer komplexen Mischung.



**Die kontrollierte mechanische Bewegung** von entweder dem Polyether-Makrocyclus oder dem tetrakationischen Cyclophan in einem doppelt-bistabilen wasserlöslichen [2]Catenan lässt sich durch Anwendung orthogonaler externer Stimuli (Redoxreaktionen bzw. Reaktion mit Amin/Säure) in wässrigem Medium erzielen (siehe Bild).

## Brennstoffzellen

Z. P. Shao,\* C. M. Zhang, W. Wang, C. Su, W. Zhou, Z. H. Zhu, H. J. Park, C. Kwak \_\_\_\_\_ 1832–1837



Electric Power and Synthesis Gas Co-generation From Methane with Zero Waste Gas Emission

## Bildgebungsagentien

D. Delli Castelli, E. Terreno, S. Aime\* \_\_\_\_\_ 1838–1840

$\text{Yb}^{III}$ -HPDO3A: A Dual pH- and Temperature-Responsive CEST Agent



## Glycan-Arrays

A. Sanchez-Ruiz, S. Serna, N. Ruiz, M. Martin-Lomas, N.-C. Reichardt\* \_\_\_\_\_ 1841–1844

MALDI-TOF Mass Spectrometric Analysis of Enzyme Activity and Lectin Trapping on an Array of N-Glycans



## Molekulare Maschinen

L. Fang, C. Wang, A. C. Fahrenbach, A. Trabolsi, Y. Y. Botros, J. F. Stoddart\* \_\_\_\_\_ 1845–1849

Dual Stimulus Switching of a [2]Catenane in Water

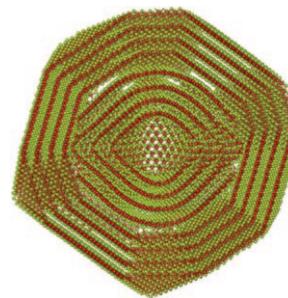


## Anorganische Fullerene

A. Albu-Yaron, M. Levy, R. Tenne,\*  
 R. Popovitz-Biro, M. Weidenbach,  
 M. Bar-Sadan, L. Houben, A. N. Enyashin,  
 G. Seifert, D. Feuermann, E. A. Katz,  
 J. M. Gordon\* **1850 – 1854**

 MoS<sub>2</sub> Hybrid Nanostructures: From Octahedral to Quasi-Spherical Shells within Individual Nanoparticles

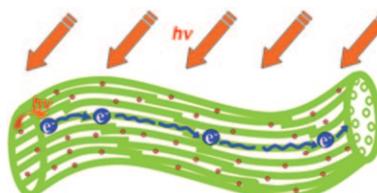
**Reibungsloser Übergang:** Neue hybride Fulleren-artige Nanostrukturen aus MoS<sub>2</sub> bestehen aus einem oktaedrischen nanoskaligen Kern, der nahtlos in quasi-sphärische Schalen übergeht (siehe Bild). Die Partikel wurden durch strahlungintensive Solarablation erzeugt und ihre Strukturen mittels Modellstudien bestätigt.



## Photovoltaik

T. Chen, S. Wang, Z. Yang, Q. Feng, X. Sun,  
 L. Li, Z.-S. Wang,\* H. Peng\* **1855 – 1859**

 Flexible, Light-Weight, Ultrastrong, and Semiconductive Carbon Nanotube Fibers for a Highly Efficient Solar Cell

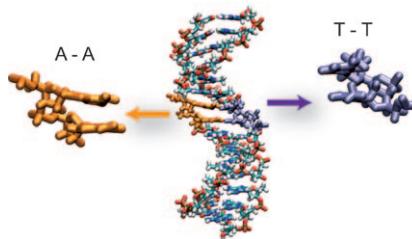


**Elektrizität aus der Röhre:** Solarzellen mit hohem Kurzschlussphotostrom und hohen Wirkungsgraden (Photon-Elektron-Umwandlung und Leistung) wurden aus biegsamen, leichten und sehr starken halbleitenden Nanoröhrenfasern gefertigt (siehe Bild). Die Ausrichtung der Nanoröhren in der Faser ist entscheidend für die gute Ladungstrennung und den guten Ladungstransport.

## Energietransfer in DNA

C. Curutchet,\*  
 A. A. Voityuk\* **1860 – 1862**

 Triplet-Triplet Energy Transfer in DNA: A Process that Occurs on the Nanosecond Timescale



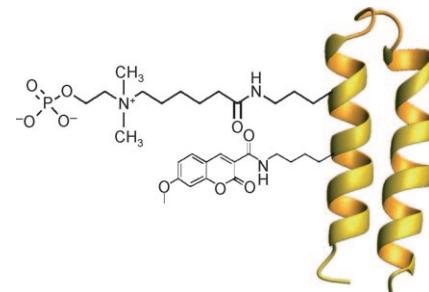
**Eile mit Weile:** Der Energietransfer zwischen Tripletzuständen in PolyA-PolyT-DNA-Sequenzen wurde mithilfe semi-empirischer quantenchemischer Methoden, gekoppelt mit klassischen Moleküldynamiksimulatoren, berechnet. Angelegte Tripletzustände in DNA waren demnach nahezu vollständig auf einzelnen Nukleobasen lokalisiert, und die charakteristische Zeit für ihre Wanderung entlang der A-A- und T-T-Stapel (siehe Bild) betrug 0.8 und 6.4 ns.

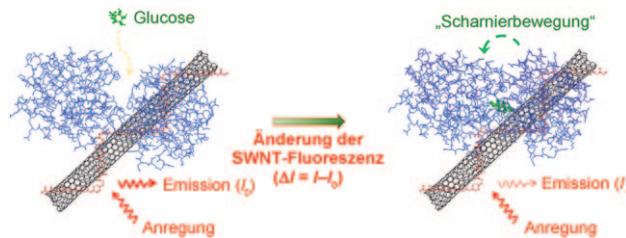
## Niedermolekulare Liganden

L. T. Tegler, G. Nonglaton, F. Büttner,  
 K. Caldwell, T. Christopeit,  
 U. H. Danielson, K. Fromell, T. Gossas,  
 A. Larsson, P. Longati, T. Norberg,  
 R. Ramapanicker, J. Rydberg,  
 L. Baltzer\* **1863 – 1867**

 Powerful Protein Binders from Designed Polypeptides and Small Organic Molecules—A General Concept for Protein Recognition

**Hoch affine Binder** für das C-reaktive Protein (CRP) mit Dissoziationskonstanten im pm- bis nm-Bereich und ähnlichen Selektivitäten in Humanserum wie Antikörper wurden durch Konjugation von 16 maßgeschneiderten Polypeptiden an Phosphocholin hergestellt, ein kleines Molekül, das CRP mit einem  $K_D$ -Wert von 5  $\mu\text{M}$  bindet (siehe Bild). Die Polypeptide wurden nicht speziell als CRP-Binder konzipiert und binden durch einen auf Anpassung beruhenden Mechanismus.





**Glucosesensor:** Ein Konjugat aus Glucose-bindendem Protein (GBP) und einer fluoreszenzfähigen einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhre (SWNT) kann als optischer Schalter wirken. Das System rea-

giert auf die Bindung von Glucose mit einer Scharnierbewegung, die eine reversible, hochselektive Excitonenlöschung der SWNT-Fluoreszenz verursacht (siehe Schema).

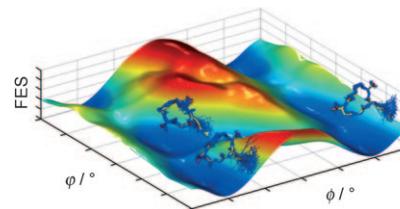
## Bioanalytische Sensoren

H. Yoon, J.-H. Ahn, P. W. Barone, K. Yum, R. Sharma, A. A. Boghossian, J.-H. Han, M. S. Strano\* **1868–1871**

Periplasmic Binding Proteins as Optical Modulators of Single-Walled Carbon Nanotube Fluorescence: Amplifying a Nanoscale Actuator



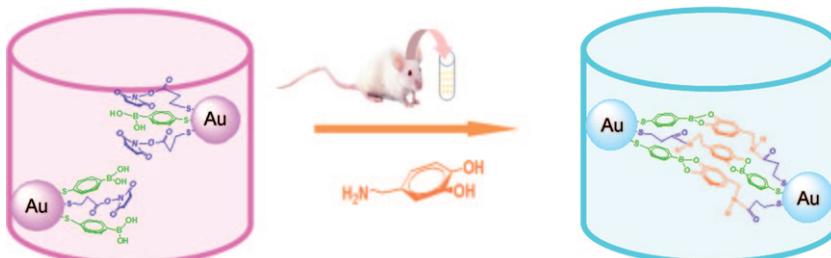
**Eine gelungene Kombination:** Ein gekoppeltes Metadynamik-/Docking-Verfahren erweist sich als exzellente Technik für den gezielten Entwurf von diagnostischen und therapeutischen Wirkstoffen basierend auf dem isoDGR-Motiv (siehe Bild; FES = Hyperfläche der freien Energie). Das Verfahren könnte auch für andere Ligand-Rezeptor-Systeme genutzt werden.



## Moleküldynamik

A. Spitaleri, M. Ghitti, S. Mari, L. Alberici, C. Traversari, G.-P. Rizzardi,\* G. Musco\* **1872–1876**

Use of Metadynamics in the Design of isoDGR-Based  $\alpha\beta\beta$  Antagonists To Fine-Tune the Conformational Ensemble



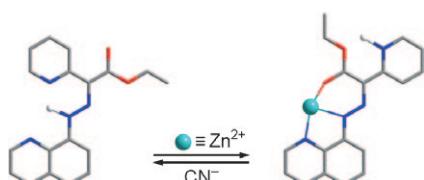
**Was geht in deinem Kopf vor?** Eine direkte, selektive und empfindliche Strategie zur kolorimetrischen Visualisierung von zerebralem Dopamin beruht auf der Verwendung von Goldnanopartikeln und doppelter molekularer Erkennung (siehe

Bild). Diese Strategie bietet einen einfachen und zuverlässigen Ansatz zur Verfolgung molekularer Spezies im Gehirn, die mit physiologischen und pathologischen Vorgängen zusammenhängen könnten.

## Kolorimetrische Visualisierung

B. Kong, A. Zhu, Y. Luo, Y. Tian,\* Y. Yu, G. Shi **1877–1880**

Sensitive and Selective Colorimetric Visualization of Cerebral Dopamine Based on Double Molecular Recognition



**Zn<sup>2+</sup> verdrängt H<sup>+</sup>:** Ein Drehschalter auf Hydrazon-Basis führt bei Zusatz von Zn<sup>2+</sup> eine E/Z-Isomerisierung aus (siehe Bild; blau N; rot O). Der dabei auftretende koordinationsgekoppelte Protonentransfer folgt einem Mechanismus, der an biologische Prozesse gemahnt. Der Prozess ist vollständig reversibel, denn die ursprüngliche E-Konfiguration wird durch Zugabe von Cyanid zum Zinkkomplex aufs Neue erhalten.

## Biomimetische Schalter

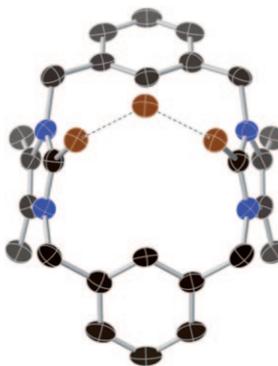
X. Su, T. F. Robbins, I. Aprahamian\* **1881–1884**

Switching through Coordination-Coupled Proton Transfer



## Anionenerkennung

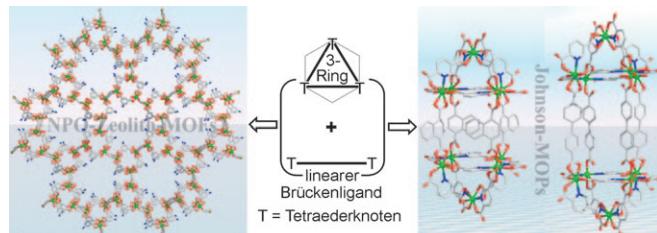
A. Caballero, N. G. White,  
P. D. Beer\* — 1885–1888



**Ein zweizähniger Bromimidazoliophan-Rezeptor** bindet in konkurrierendem wässrigem Medium selektiv Bromid-Ionen (siehe Bild: grau = Kohlenstoff, blau = Stickstoff, braun = Brom) über kooperative konvergente Halogenbrücken zwischen den Bromid-Ionen und den Brom-Atomen des Rezeptors.

## Metall-organische Komposite

S.-T. Zheng, F. Zuo, T. Wu, B. Irfanoglu,  
C. Chou, R. A. Nieto, P. Feng,  
X. Bu\* — 1889–1892

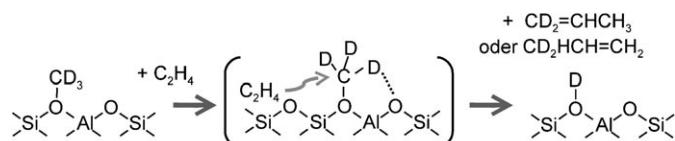


**MOFs und MOPs:** Die kooperative Anordnung von Indiumknoten mit vierfacher Konnektivität und zwei Liganden komplementärer Symmetrie ergibt Dreiering-basierte Metall-organische Zeolithgerüste vom NPO-Typ (NPO-Zeolith-

) und Metall-organische Johnson-Polyeder (Johnson-MOPs; grau C, grün In, blau N, rot O). Die NPO-Zeolith sind Halbleiter und photokatalytisch aktiv bei der Erzeugung von H<sub>2</sub> aus Wasser mit UV-Licht.

## Methanol-Aktivierung

H. Yamazaki, H. Shima, H. Imai, T. Yokoi,  
T. Tatsumi, J. N. Kondo\* — 1893–1896

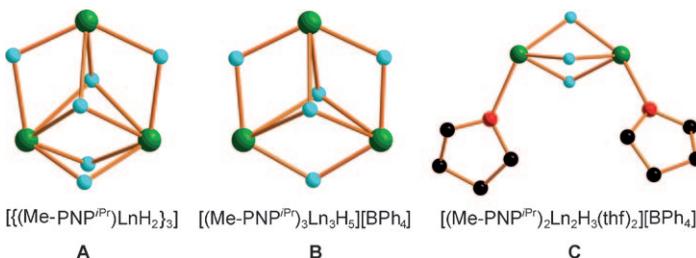


**Geheimnis gelüftet:** Mit IR-Spektroskopie wurde gefunden, dass die sauren Hydroxygruppen, die nach der Reaktion von [D<sub>3</sub>]Methoxygruppen mit leichten Alkenen an Zeolithen nachgewiesen werden, alle

deutert sind (siehe Schema). Dies weist darauf hin, dass die Reaktion über Methylen-, nicht etwa über Methyl-Zwischenstufen verläuft.

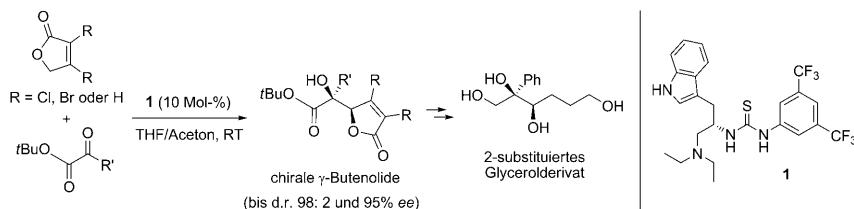
## Seltenerdmetall-Polyhydride

J. Cheng, T. Shima, Z. Hou\* — 1897–1900



**PNP schirmt Hydrid ab:** Die Hydrogenolyse von Dialkylvorstufen ergibt die drei-kernigen Hexahydridkomplexe **A** ( $\text{Me-PNP}^{i\text{Pr}} = \{4\text{-Me-2-(}i\text{Pr}_2\text{P}\}\text{C}_6\text{H}_3\}_2\text{N}$ ,  $\text{Ln} = \text{Y}$ ,  $\text{Lu}$ ), die durch Umsetzung mit  $[\text{NEt}_3]\text{H}$ - $[\text{BPh}_4]$  in die ersten kationischen drei-

kernigen Polyhydride **B** übergehen. Auch kationische zweikernige Trihydridkomplexe **C** wurden erstmals erhalten (im Bild sind nur die zentralen Struktureinheiten gezeigt; Y grün, H türkis, O rot, C schwarz).



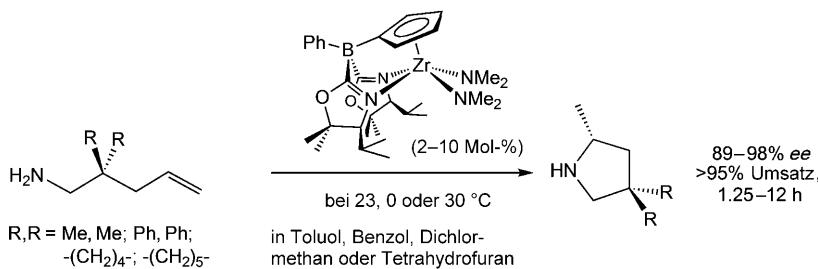
**Doppelt gut:** Die Titelreaktion mit dem von Tryptophan abgeleiteten difunktionellen Organokatalysator **1** ermöglicht die Synthese chiraler  $\gamma$ -substituierter Butenolide in ausgezeichneten Ausbeuten und

mit hohen Diastereo- und Enantioselektivitäten. Darüber hinaus wird die einfache Synthese chiraler Glycerolderivate mit einer tertiären Hydroxygruppe vorgestellt.

### Asymmetrische Synthesen

J. Luo, H. Wang, X. Han, L.-W. Xu,  
J. Kwiatkowski, K.-W. Huang,  
Y. Lu\* ————— 1901–1904

The Direct Asymmetric Vinylogous Aldol Reaction of Furanones with  $\alpha$ -Ketoesters: Access to Chiral  $\gamma$ -Butenolides and Glycerol Derivatives



Ein chiraler Zr-Komplex katalysiert die cyclisierende Hydroaminierung von Aminopentenen zu 2-Methylpyrrolidinen. Das Geschwindigkeitsgesetz spricht für eine reversible Substrat-Katalysator-Wechselwirkung vor dem geschwindigkeitsbe-

stimmenden Schritt. Auf der Grundlage kinetischer Isotopeneffekte und des signifikanten Effekts der Isotopensubstitution auf die Enantioselektivität wird ein neuer Mechanismus für die Zr-katalysierte Hydroaminierung vorgeschlagen.

### Asymmetrische Hydroaminierungen

K. Manna, S. Xu,  
A. D. Sadow\* ————— 1905–1908

A Highly Enantioselective Zirconium Catalyst for Intramolecular Alkene Hydroamination: Significant Isotope Effects on Rate and Stereoselectivity



Eine Dreikomponentenkupplung zwischen Alkanen, CO und elektronenarmen Alkenen in Gegenwart von katalytischen Mengen  $(n\text{Bu}_4\text{N})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$  (TBADT) führt effizient zu unsymmetrischen Ketonen. Der Prozess beruht auf der Carbonylier-

ung von Alkylradikalen, die photokatalytisch durch C–H-Aktivierung von Alkanen gebildet wurden, und der nachfolgenden Addition an Alkene (siehe Schema; EWG = elektronenziehende Gruppe).

### C–H-Carbonylierung

I. Ryu,\* A. Tani, T. Fukuyama, D. Ravelli,  
M. Fagnoni,\* A. Albini ————— 1909–1912

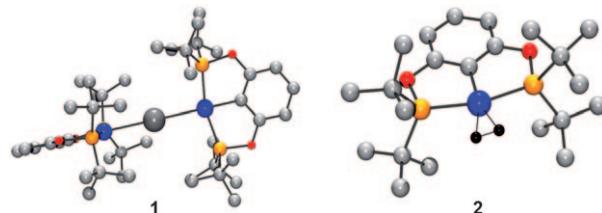
Atom-Economical Synthesis of Unsymmetrical Ketones through Photocatalyzed C–H Activation of Alkanes and Coupling with CO and Electrophilic Alkenes





## Cobaltkomplexe

T. J. Hebdon, A. J. St. John, D. G. Gusev,  
W. Kaminsky, K. I. Goldberg,  
D. M. Heinekey\* ————— 1913–1916



Preparation of a Dihydrogen Complex of Cobalt

**H<sub>2</sub> & Co.:** Ein neuer Cobalt(II)-Pinzettenkomplex kann in Abwesenheit weiterer Liganden unter Bildung der hoch reaktiven Quecksilber-verbrückten Dicobalt-spezies **1** reduziert werden. Nach der

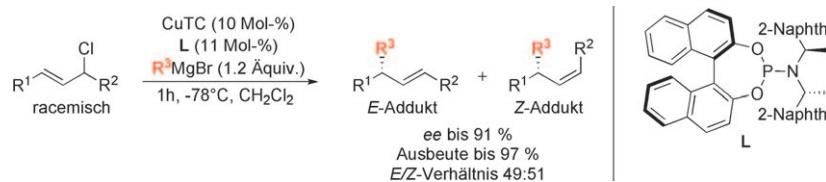
Behandlung mit H<sub>2</sub> bei tiefer Temperatur gelingt es, den ungewöhnlichen Cobalt-Diwasserstoffkomplex **2** zu beobachten. Co blau, P gelb, O rot, Hg dunkelgrau.

## Asymmetrische Katalyse

J.-B. Langlois, A. Alexakis\* ————— 1917–1921



Identification of a Valuable Kinetic Process in Copper-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation



**Neuer Blick auf Bekanntes:** Ein bereits beschriebener Prozess zur dynamischen kinetischen asymmetrischen Umsetzung ermöglichte bei acyclischen Substraten die Identifizierung eines wichtigen kinetischen Prozesses in der Titelreaktion

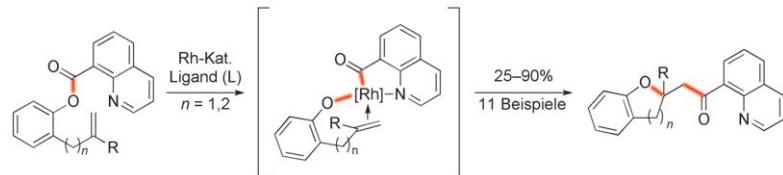
(siehe Schema; CuTC = Kupfer(I)-thiophencarboxylat, Naphth = Naphthyl). Beschrieben werden die Optimierung der Reaktionsbedingungen, die Allgemeingültigkeit der Methode und mechanistische Überlegungen.

## C–O-Aktivierung

G. T. Hoang, V. J. Reddy, H. H. K. Nguyen,  
C. J. Douglas\* ————— 1922–1924



Insertion of an Alkene into an Ester:  
Intramolecular Oxyacylation Reaction of  
Alkenes through Acyl C–O Bond  
Activation



**Atomökonomie und Ester:** jetzt kompatibel! Die erste katalytische Insertion einer C=C-Bindung in eine acylierte C–O-Bindung gelang mithilfe von Rhodium-Katalysatoren. Die Produkte sind β-Alkoxy-

ketone mit einem vollständig substituierten Kohlenstoffzentrum. Chelatisierende Chinolingeruppen wurden genutzt, um die Rh-Alkoxid-Zwischenstufe zu stabilisieren.

## C–O-Bindungsbildung

Y. Nomura, E. Tokunaga,  
N. Shibata\* ————— 1925–1929



Inherent Oxygen Preference in Enolate Monofluoromethylation and a Synthetic Entry to Monofluoromethyl Ethers



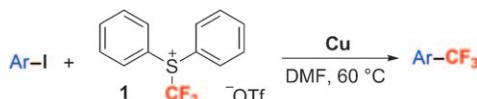
**Erwarte das Unerwartete:** Die stabilen Salze **1**, X=OTf, PF<sub>6</sub>, x=2, y=1, ermöglichen die inhärente selektive elektrophile O-Alkylierung von Enolaten mit einer Monofluoromethylgruppe und eröffnen so

den Zugang zu Monofluoromethylethern, die durch direkte elektrophile Fluormethylierung von Alkoholen nur schwierig zugänglich sind. **1**, X=BF<sub>4</sub>, x=0, y=3, dagegen liefert C-alkyierte Produkte.



**„Weiche“ Roboter:** Eine Methode auf der Grundlage pneumatischer Netzwerke (PneuNets) ermöglicht ausgeprägte Aktuationen in weichen Elastomeren durch Druckaufbau in den eingelassenen

Kanälen der Netzwerke. Beispiele umfassen eine Struktur, die ihre Krümmung von konvex zu konkav ändern kann, sowie Greifer für zerbrechliche Gegenstände (z. B. ein rohes Hühnerei).



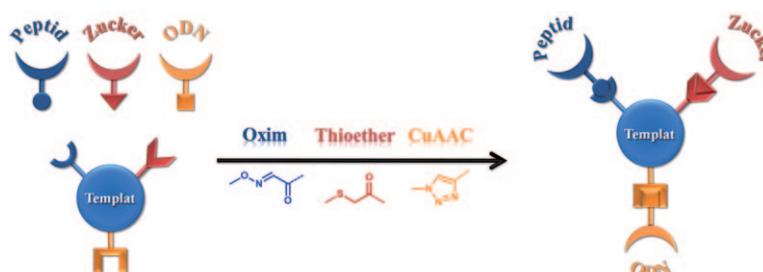
**Ohne viel Aufwand dank Kupfer:** Ausgehend von der Beobachtung, dass **1** durch bestimmte Metalle reduziert werden kann, wurde eine einfache Methode zur Synthese von trifluormethylierten Heteroaralenen unter milden Bedingungen ent-

wickelt (siehe Schema). Es wird angenommen, dass Kupfer das Substrat **1** über einen Elektronentransfermechanismus reduziert, und CuCF<sub>3</sub> ist die wahrscheinlichste Zwischenstufe dieser Reaktion.

## Chemische Robotik

F. Ilievski, A. D. Mazzeo, R. F. Shepherd, X. Chen, G. M. Whitesides\* **1930 – 1935**

Soft Robotics for Chemists



**Aus drei mach eins:** Die Kombination von drei orthogonalen chemoselektiven Reaktionen (Oxim-Ligation, Thioether-Addition und Kupfer(I)-katalysierte Alkin-Azid-Cycloaddition (CuAAC)) zu einer Eintopf-

Sequenz ermöglicht die Synthese komplexer Biomoleküle ohne aufwändige Isolierungsschritte und Schutzgruppenoperationen (siehe Bild; ODN = Oligodesoxyribonukleotid).

## Synthesemethoden

C.-P. Zhang, Z.-L. Wang, Q.-Y. Chen, C.-T. Zhang, Y.-C. Gu, J.-C. Xiao\* **1936 – 1940**

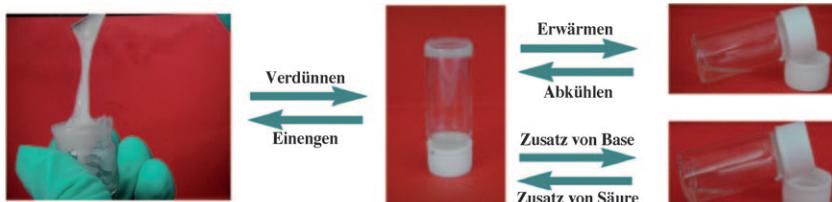
Copper-Mediated Trifluoromethylation of Heteroaromatic Compounds by Trifluoromethyl Sulfonium Salts



## Synthese von Biomolekülen

M. Galibert, O. Renaudet, P. Dumy, D. Boturyn\* **1941 – 1944**

Access to Biomolecular Assemblies through One-Pot Triple Orthogonal Chemosselective Ligations



**Ein Wirt-Gast-Erkennungsmotiv** auf Basis eines Kronenethers wurde verwendet, um ein supramolekulares Polymergel aus einem niedermolekularen AB-Monomer herzustellen. Das Gel ist doppelt respon-

siv: Es geht wärme- und pH-induzierte Gel-Sol-Übergänge ein, die zur kontrollierten Freisetzung von Rhodamin B genutzt wurden.

## Supramolekulare Polymere

S. Dong, Y. Luo, X. Yan, B. Zheng, X. Ding, Y. Yu, Z. Ma, Q. Zhao, F. Huang\* **1945 – 1949**

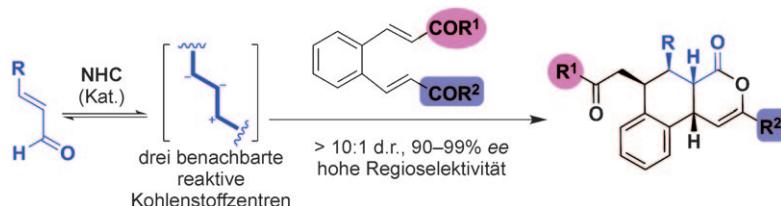
A Dual-Responsive Supramolecular Polymer Gel Formed by Crown Ether Based Molecular Recognition



## Organokatalyse

X. Fang, K. Jiang, C. Xing, L. Hao,  
Y. R. Chi\* — 1950–1953

A Highly Regio- and Stereoselective Cascade Annulation of Enals and Benzodi(enone)s Catalyzed by N-Heterocyclic Carbenes



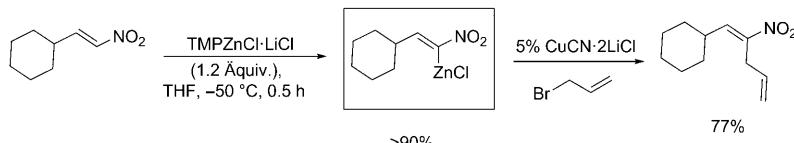
**Drei benachbarte Stereozentren:** Die durch ein N-heterocyclisches Carben (NHC) vermittelte Aktivierung von Enalen liefert drei benachbarte reaktive Kohlen-

stoffzentren, die hoch regio- und stereoselektiv mit Di(enonen) zu benzotricyclischen Produkten mit mehreren Stereozentren anelliert werden.

## Alkenmetallierungen

T. Bresser, P. Knochel\* — 1954–1958

Selektive Magnesierung oder Zinkierung hochfunktionalisierter Alkene und Cycloalkene mit 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidylbasen



**Jetzt besonders mild:** Mg- und Zn-TMP-Basen ( $\text{TMP} = 2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidyl}$ ) ermöglichen eine milde Metallierung verschiedener Typen funktionalisierter, ungesättigter Substrate (Beispiel siehe Schema). Mehrere empfindliche funkto-

nelle Gruppen werden erstmalig toleriert, und die neuartigen Zn- und Mg-Intermediate gehen Acylierungen, Allylierungen und Kreuzkupplungen in guten Ausbeuten ein.

DOI: 10.1002/ange.201100623

## Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

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

**E**xplosionen beim Befüllen von Tanks in Benzinlagern waren Anfang des vergangenen Jahrhunderts offenbar recht häufig. Darum analysiert der Verfasser des ersten Beitrags in Heft 7/1911, Theodor Rosenthal, die möglichen Ursachen und empfiehlt als Abhilfe, in den Tanks Kohlendioxid oder Stickstoff als Schutzgas zu verwenden.

Walter Felb muss in seinem Beitrag eingestehen, dass eine der von ihm in Heft 3/1911 vorgestellten Bildungen von Eisenbisulfid schon früher von Forschern in England beschrieben worden war. Seine Reaktion war vorbildlich; im Sperrdruck heißt es im Beitrag: „Es gebührt daher diesen Forschern die Priorität, gefunden zu haben, daß Eisenbisulfid,  $\text{FeS}_2$ , bei der Behandlung von Eisenthiosulfat

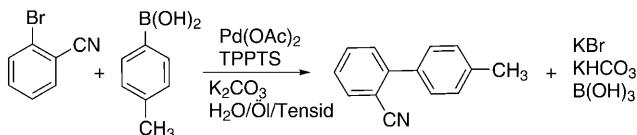
mit Schwefelwasserstoff entsteht.“

[Lesen Sie mehr in Heft 7/1911.](#)

**D**ie wichtigen Beiträge Carl Graebe's zur Chemie der Arene werden in Heft 8/1911 anlässlich seines 70. Geburtstags von Ernst von Meyer gewürdigt. So gelang ihm die erste Synthese von Alizarin, das nach seinem Patent von der BASF produziert wurde, und er führte die *ortho/meta/para*-Nomenklatur ein. Der Jahresbericht über die Fortschritte in der pharmazeutischen Chemie im Jahre 1910 vermittelt – nach Stoffklassen gegliedert – einen Eindruck von den Schwerpunkten der damaligen pharmazeutischen Forschung.

Eine Anleitung zur Schätzung des in natürlichen Wassern gelösten Sauerstoffs mithilfe des Chlorderivats von Hydrochinon gibt L. W. Winkler aus Budapest, und – sehr ungewöhnlich damals – der Text einer **Autorin** ist ebenfalls in diesem Heft zu finden, und zwar von Frau P. Curie. Wer hier stutzt, hat recht: Es handelt sich um Marie Curie, doch damals wurden verheiratete Frauen häufig mit dem Vornamen ihres Mannes angesprochen, Marie Curie also als Mme. P. Curie. Der Beitrag mit dem Titel „Darstellung der reinen Radiumsalze“ ist ein Auszug aus der deutschen Übersetzung ihres Buches *Traité de Radioactivité*.

[Lesen Sie mehr in Heft 8/1911.](#)



**Als Reaktionsmedium** in der gezeigten Suzuki-Kupplung ( $\text{TPPTS} = 3,3',3''\text{-Phosphantriyltris(benzolsulfonsäure)-Trinatriumsalz}$ ) kamen Tensid-Dreiphasensysteme zum Einsatz. Diese bieten gegenüber konventionellen Lösungsmitteln Vorteile

für die Reaktion selbst wie auch für die Katalysatorrückgewinnung. Letztere ermöglicht eine erhebliche Erhöhung der Umsatzzahl, die für industrielle Anwendungen zur Verringerung der Katalysatorkosten wünschenswert ist.

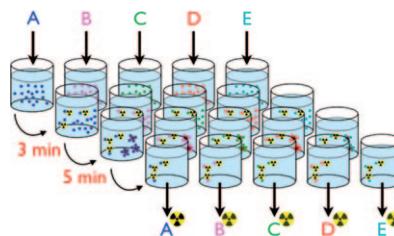
### Katalysatorrückgewinnung

H. Nowothnick, J. Blum,  
R. Schomäcker\* — 1959 – 1962

Suzuki-Kupplung in dreiphasigen Mikroemulsionssystemen



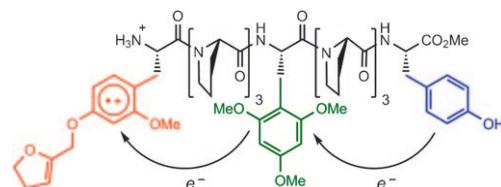
**Schneller zum Ziel:** Ein durch katalysatorfreie Diels-Alder-Cycloaddition zwischen *trans*-Cycloocten und Tetrazinschnell und selektiv aus seiner Tetrazinkonjuguierten Vorstufe hergestelltes  $^{18}\text{F}$ -markiertes AZD2281-Derivat wurde in biologischen Assays erfolgreich getestet, und seine gezielte Anreicherung wurde *in vivo* nachgewiesen. Das Verfahren steigert durch die Parallelsynthese potenzieller PET-Tracer die Effizienz der Leitstrukturentwicklung.



### Gezielte PET-Bildgebung

T. Reiner, E. J. Keliher, S. Earley,  
B. Marinelli, R. Weissleder\* — 1963 – 1966

Synthese und In-vivo-Bildgebung eines  $^{18}\text{F}$ -markierten PARP1-Inhibitors mithilfe eines chemisch orthogonalen, Abfangreagens-gestützten Hochdurchsatzverfahrens



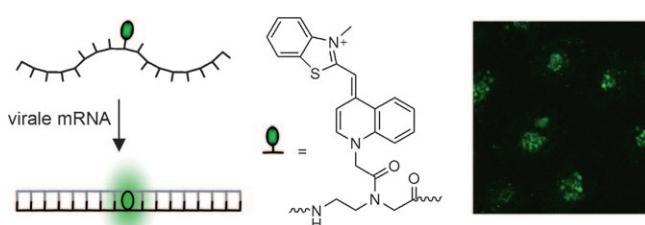
**Zugkräftig:** Die Einführung einer Ammoniumgruppe in das gezeigte Peptid beschleunigt den intermolekularen Elektronentransfer um eine Größenordnung. Er-

klären lässt sich dieser Effekt durch die Anwendung des Coulomb-Gesetzes auf die Marcus-Theorie.

### Elektronentransfer

J. Gao, P. Müller, M. Wang, S. Eckhardt,  
M. Lauz, K. M. Fromm,  
B. Giese\* — 1967 – 1971

Elektronentransfer in Peptiden: der Einfluss geladener Aminosäuren



### Hybridisierungssonden

S. Kummer, A. Knoll, E. Socher, L. Bethge,  
A. Herrmann,\* O. Seitz\* — 1972 – 1975

Fluoreszenzbildgebung der mRNA von Influenza-H1N1 in lebenden infizierten Zellen durch FIT-PNA mit einem einzigen Chromophor



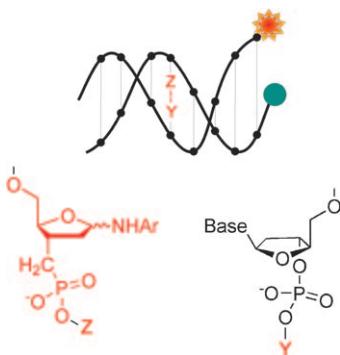
**Virale Boten-RNA** kann mithilfe einer Peptidnukleinsäuresonde, die Thiazolorange als fluoreszierende Base enthält, nachgewiesen werden (siehe Bild). Die hohe Biostabilität und Spezifität der

Sonde ermöglichte die mikroskopische Detektion der mRNA des H1N1-Virus in lebenden Zellen mit exzellentem Signal-Hintergrund-Verhältnis.

## Basenpaarung

O. Yaren, M. Mosimann,  
C. J. Leumann\* **1976–1980**

Ein paralleles Testverfahren zur Entdeckung neuer DNA-Basenpaare



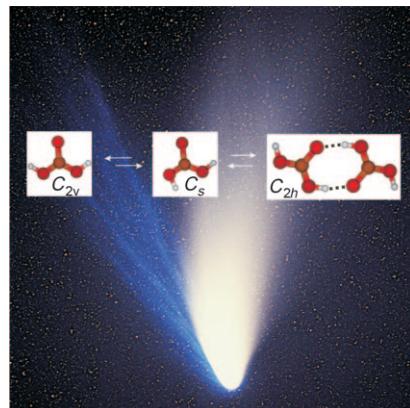
Wie kann man schnell neue DNA-Basenpaare finden? Mit einem kombinatorischen Ansatz, der ein schnelles Durchtesten einer Bibliothek aromatischer heterocyclischer Amine auf ihre Eignung als Komplementärbase Z in einem DNA-Duplex erlaubt! Dieses Testverfahren könnte die Entwicklung von Basenpaaren für Anwendungen in der Biotechnologie oder in der synthetischen Biologie massiv beschleunigen.

## Entgegen aller Erwartung

J. Bernard, M. Seidl, I. Kohl, K. R. Liedl,  
E. Mayer, Ó. Gálvez, H. Grothe,\*  
T. Loerting\* **1981–1985**

Spektroskopische Beobachtung von matrixisolierter Kohlensäure, abgeschieden aus der Gasphase

Und sie existiert doch! Kohlensäuremoleküle wurden aus der Gasphase in einer festen Edelgasmatrix bei <10 K eingefangen und IR-spektroskopisch untersucht. Auch die <sup>2</sup>H- und <sup>13</sup>C-Isotopologe wurden vermessen, und daraus konnte das Vorliegen einer 1:10:1-Mischung von zwei Monomerkonformationen und dem ringförmigen Dimer ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )<sub>2</sub> gefolgert werden. Diese Daten sind wertvoll, um gasförmige Kohlensäure im Weltraum aufzuspüren.



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access)

„Hot Papers“ werden von der Redaktion wegen ihrer Bedeutung für ein aktuelles Gebiet der Chemie ausgewählt. Eine Vorschau mit den Inhaltsverzeichnisseinträgen dieser Artikel finden Sie auf der Homepage der *Angewandten Chemie* unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) in Wiley InterScience.

Alle Beiträge in der *Angewandten Chemie* erscheinen online mehrere Wochen vor dem gedruckten Heft. Sie finden Sie unter dem Link „EarlyView“ auf der Angewandten-Homepage in Wiley InterScience.

**Angewandte**

## Service

**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten** **1784–1786**

**Stellenanzeigen** **1781**

**Vorschau** **1787**

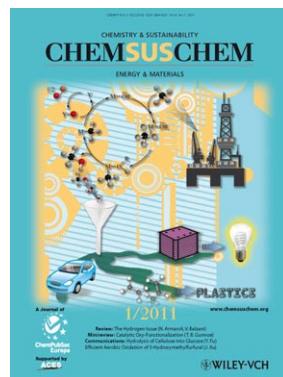
**Weitere Informationen zu:**



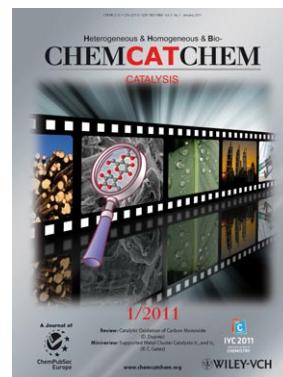
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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

# Neugierig?



Sachbücher von WILEY-VCH

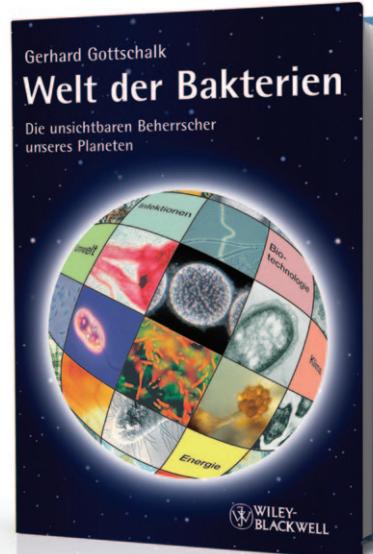
GERHARD GOTTSCHALK  
**Welt der Bakterien**

Die unsichtbaren Beherrschner  
unseres Planeten

ISBN: 978-3-527-32520-7  
April 2009 274 S. mit 75 Abb., davon  
49 in Farbe Broschur € 24,90

Gerhard Gottschalks Buch gibt überraschende Einblicke in die erstaunliche Welt der Bakterien. Diese Mikroorganismen haben unsere Erde in einem Ausmaß verändert, wie keine andere Lebensform und sie zu dem Planeten gemacht; auf dem wir leben können. Jedoch haben Bakterien auch ihre „schlechten“ Seiten: Sie verursachen Krankheiten und produzieren die stärksten Gifte, die es überhaupt gibt.

Was Sie schon immer über Bakterien wissen wollten und nie zu fragen wagten; was es an faszinierenden Leistungen dieser Kleinstlebewesen zu bestaunen gibt, das beschreibt einer der bekanntesten Mikrobiologen unserer Zeit.



53254008\_hu

WILEY-VCH

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400 • Fax +49 (0) 62 01-606-184 • E-Mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)

[www.wiley-vch.de/sachbuch](http://www.wiley-vch.de/sachbuch)