



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

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

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

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

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

M. Nazaré,\* H. Matter,\* D. W. Will, M. Wagner, M. Urmann,  
J. Czech, H. Schreuder, A. Bauer, K. Ritter, V. Wehner  
**Fragment Deconstruction of Small, Potent Factor Xa Inhibitors: Exploring the Superadditivity Energetics of Fragment Linking in Protein–Ligand Complexes**

G. J. L. Bernardes, G. Casi, S. Trüssel, I. Hartmann, K. Schwager,  
J. Scheuermann, D. Neri\*  
**A Traceless Vascular Targeting Antibody–Drug Conjugate for Cancer Therapy**

H. Chinen, K. Mawatari, Y. Pihosh, K. Morikawa, Y. Kazoe,  
T. Tsukahara, T. Kitamori\*  
**Enhancement of Proton Mobility in Extended Nanospace Channels**

K. Mandal, B. L. Pentelute, D. Bang, Z. P. Gates, V. Y. Torbeev, S. B. H. Kent\*  
**Design, Total Chemical Synthesis, and X-ray Structure of a Protein with a Novel Polypeptide Chain Topology**

## Autoren-Profile



„Das Wichtigste, was ich von meinen Eltern gelernt habe, ist „Hartnäckigkeit ist Macht“. Mein Lieblingsort auf der Welt ist Hawaii ...“ Dies und mehr von und über Keiji Maruoka finden Sie auf Seite 600.

Keiji Maruoka \_\_\_\_\_ 600–601



S. Shaik



I. Marek



Y. Apeloig



K. Maruoka

## Nachrichten

Gastprofessur „Frontiers in Biological Chemistry“: S. Shaik \_\_\_\_\_ 602

RSC Organometallic Award:  
I. Marek \_\_\_\_\_ 602

Bundesverdienstkreuz:  
Y. Apeloig \_\_\_\_\_ 602

Kurz notiert ... \_\_\_\_\_ 602

## Bücher

rezensiert von M. Kalesse \_\_\_\_\_ 603

Biomimetic Organic Synthesis

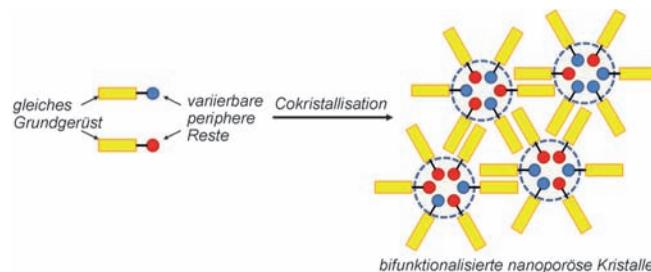
Erwan Poupon, Bastien Nay

## Highlights

### Poröse organische Kristalle

M. Mastalerz\* 604–606

Rationales Design multifunktionaler Nanoporen durch Mischen passender Moleküle



**(Organische) Legierung leicht gemacht:**  
Die Selbstanordnungsmotive starrer Steroiderivate (schematisch dargestellt, links) zu nanoporösen Molekülkristallen

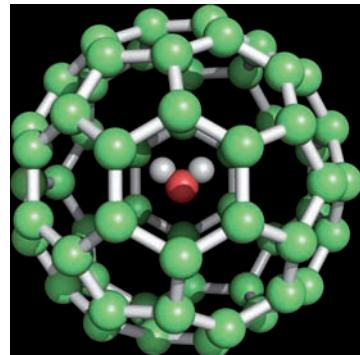
ermöglicht die Kombination funktioneller Gruppen (hier rote und blaue Kugeln) im Inneren der Poren binärer, ternärer und quaternärer Cokristalle.

### Endohedrales Fullerene

C. Thilgen\* 607–609

Isoliertes Wassermoleköl in hydrophobem C<sub>60</sub>-Käfig

**Trockenes Wasser in feuchtem Kerker?** Ein isoliertes H<sub>2</sub>O-Moleköl wurde in hydrophobem C<sub>60</sub> eingeschlossen (siehe Bild; grün C, weiß H, rot O), und zwar durch Öffnen, Füllen und Wiederverschließen des Kohlenstoffkäfigs. Das H<sub>2</sub>O-Moleköl hat keinen Einfluss auf die Struktur des Käfigs, aber es verleiht der neuen Entität mit ihrer intrinsisch apolaren Kohlenstoffkugel ein beträchtliches Dipolmoment.



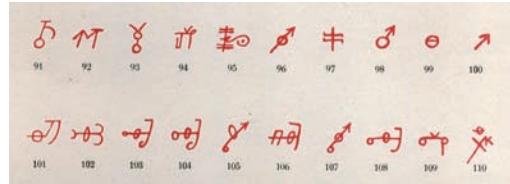
## Essays

### Symbolik von Pfeilen

S. Alvarez\* 610–621



Chemie: ein Köcher voller Pfeile



**Schon Alchemisten** verwendeten Pfeilsymbole, lange bevor sie in der Chemie auftraten. Wenn Sie das nächste Mal einen Pfeil in eine chemische Gleichung einzeichnen, denken Sie doch ruhig einmal darüber nach, warum es gerade

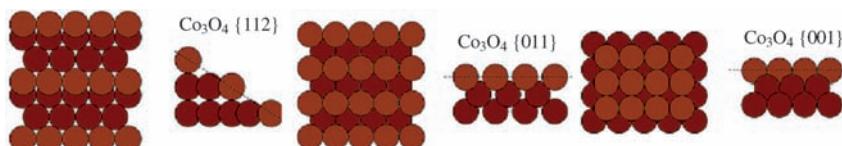
dieser Pfeil sein muss. Was bedeutet er wirklich? Wie sind wir dazu gekommen, Pfeile in der Chemie zu verwenden? Was haben „unsere“ chemischen Pfeile mit abstrakter Kunst zu tun?

## Kurzaufsätze

### Heterogene Katalyse

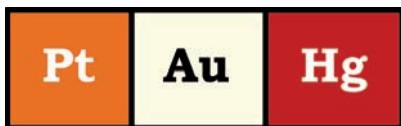
K. B. Zhou, Y. D. Li\* 622–635

Nanokristalle mit wohldefinierten Kristallflächen für die Katalyse



**Formkontrollierte Nanokristalle** sind ein neues Gebiet in der heterogenen Katalyse. Wegen ihrer wohldefinierten Flächen hängen die katalytischen Eigenschaften der Nanokristalle nicht nur empfindlich

von ihrer Größe, sondern auch von ihrer Form ab. Formkontrollierte Nanokristalle überbrücken die Lücke zwischen Modelloberflächen und realen Katalysatoren.

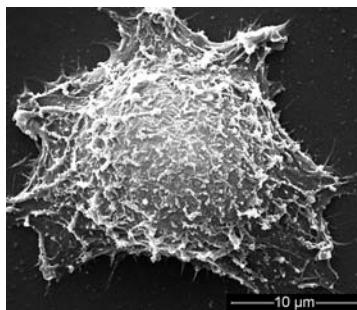
**Aufsätze**

**Gemeinsames Schicksal:** Relativistische Effekte in der Valenzschale der chemischen Elemente treten bei Pt, Au und Hg am stärksten hervor und sorgen für ein charakteristisches katalytisches Verhalten. Bei der Auswahl des für eine bestimmte Reaktion besten katalytischen Systems sind neben der katalytischen Aktivität auch Faktoren wie Giftigkeit, Preis und Verfügbarkeit zu berücksichtigen. In den hier betrachteten Reaktionen sind Gold gegenüber Quecksilber- oder Platin-Katalysatoren vorzuziehen.

**Metallkatalyse**

A. Leyva-Pérez, A. Corma\* — 636–658

Ähnlichkeiten und Unterschiede innerhalb der „relativistischen“ Triade Gold, Platin und Quecksilber in der Katalyse

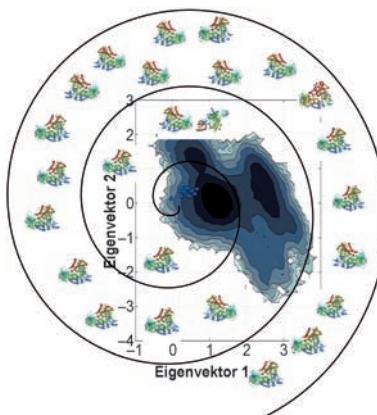


**Stabil und biokompatibel:** Die chemische Zusammensetzung von kationischen thiolatgeschützten Nanostäbchen wurde präzise bestimmt. In-vitro-Experimente an Zellkulturen zeigten keine Zytotoxizität dieser Nanostäbchen, und pro Krebszelle wurden mehr als zwei Millionen dieser Stäbchen aufgenommen (siehe Bild).

**Zuschriften****Goldnanostäbchen**

L. Vigderman, P. Manna,  
E. R. Zubarev\* — 660–665

Quantitative Replacement of Cetyl Trimethylammonium Bromide by Cationic Thiol Ligands on the Surface of Gold Nanorods and Their Extremely Large Uptake by Cancer Cells

**Frontispiz**

**Kinasebindung:** Der Mechanismus der molekularen Erkennung in der pharmakologisch relevanten Phosphoinositid-3-Kinase PI3K- $\gamma$  wurde mit Moleküldynamiksimulationen, Gibbs-Energie-Berechnungen und Docking-Studien untersucht. Eine Kombination zweier postulierter Mechanismen – einer konformativen Selektion und einer induzierten Passform – kann die Bindungsereignisse zwischen Ligand und Zielprotein am besten erklären.

**Computerchemie**

M. D'Abramo, O. Rabal, J. Oyarzabal,\*  
F. L. Gervasio\* — 666–670

Conformational Selection versus Induced Fit in Kinases: The Case of PI3K- $\gamma$

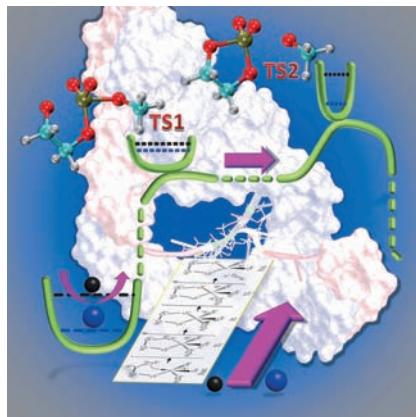


## Reaktionsmechanismen

K.-Y. Wong,\* H. Gu, S. Zhang,  
J. A. Piccirilli,\* M. E. Harris,\*  
D. M. York\* **671–675**

Characterization of the Reaction Path and Transition States for RNA Transphosphorylation Models from Theory and Experiment

**Vorbildliches Verhalten:** Berechnete primäre und sekundäre kinetische Isotopeneffekte für eine Modellverbindung der RNA-spaltenden Umesterung zeigten eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Messwerten. Auf dieser Grundlage wurden ein Energieprofil, ein Reaktionspfad und zwei unterschiedliche Übergangszustände für die Reaktionen der Modellverbindung und zweier thiosubstituierter Analoga charakterisiert (siehe Schema).

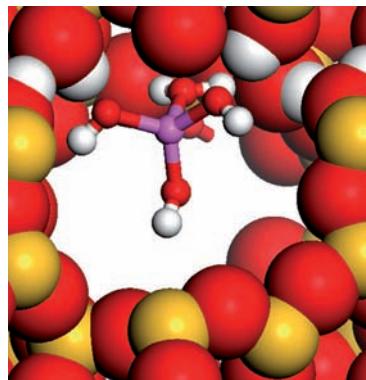


## Innen-Rücktitelbild

## Zeolithen

S. Malola, S. Svelle, F. L. Bleken,  
O. Swang\* **676–679**

Detailed Reaction Paths for Zeolite Dealumination and Desilication From Density Functional Calculations

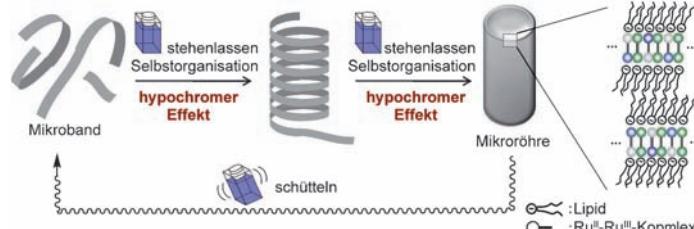


**Bildung von Silanol-Nestern:** Die Reaktionspfade für die Extraktion von Al und Si aus Zeolithen mittels Dampf wurden durch DFT-Rechnungen untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Desaluminierung gegenüber der Desilicierung energetisch bevorzugt ist (siehe Bild: O rot, Si gelb, Al lila, H weiß).

## Supramolekulare Chemie

K. Kuroiwa,\* M. Yoshida, S. Masaoka,\*  
K. Kaneko, K. Sakai,  
N. Kimizuka **680–683**

Self-Assembly of Tubular Microstructures from Mixed-Valence Metal Complexes and Their Reversible Transformation by External Stimuli



**Mischen und schütteln:** Lipidgepackte zweikernige Ruthenium(II,III)-Komplexe in gemischtvalentem Zustand Klasse III reagieren auf externe Stimuli wie Schütteln mit einem reversiblen hypochromen Effekt. Der Vorgang, der auf die Ausrich-

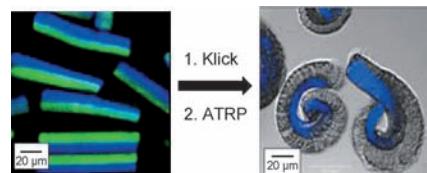
tung von Übergangsdipolmomenten zurückzuführen ist, wird von Strukturübergängen zwischen röhren- und bänderförmigen Morphologien begleitet (siehe Schema).

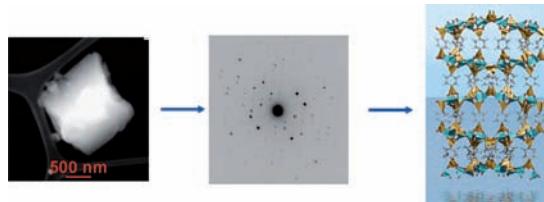
## Anisotrope Materialien

S. Saha, D. Copic, S. Bhaskar, N. Clay,  
A. Donini, A. J. Hart,  
J. Lahann\* **684–689**

Chemically Controlled Bending of Compositionally Anisotropic Microcylinders

**Freie Wahl:** Die Oberflächenmodifikation mehrkompartimentiger Mikrozylinder durch ortsselektive Klickchemie und die anschließende oberflächeninitiierte Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP) liefern neuartige amphiphile Mikrozylinder (siehe Schema). Abhängig vom Seitenverhältnis der Mikrozylinder sind sie gebogen oder aufgerollt.



**Automatisierte Beugungstomographie**

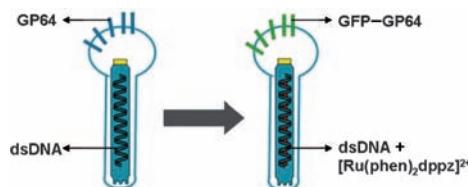
wurde verwendet, um die Kristallstruktur von ECS-3, dem ersten kristallinen organisch-anorganischen Alumosilicat mit offener Porenstruktur, zu lösen. Die

Struktur besteht aus Alumosilicatschichten, die durch eine reguläre Anordnung von Phenylringen vernetzt sind (siehe Bild; Al türkis, C grau, O rot, Si goldfarben).

**Hybridmaterialien**

G. Bellussi, E. Montanari, E. Di Paola, R. Millini, A. Carati, C. Rizzo, W. O'Neil Parker, Jr., M. Gemmi, E. Mugnaioli, U. Kolb, S. Zanardi\* **690–693**

ECS-3: A Crystalline Hybrid Organic-Inorganic Aluminosilicate with Open Porosity



**Zweifarbiges Viruspartikel** wurden durch gleichzeitige Markierung eines Glycoproteins (GP64) auf der Oberfläche eines Baculovirus mit einem grün fluoreszierenden Protein (GFP) und Markierung der Nukleinsäure (dsDNA) mit dem rot fluoreszierenden [Ru(phen)<sub>2</sub>(dppz)]<sup>2+</sup>-Komplex während der viralen Replikation in Wirtzellen erhalten. Dabei wurde ein In-vivo-Virus-Selbstorganisationssystem verwendet, das u. a. die virale Infektiosität nicht beeinflusst.

reszierenden [Ru(phen)<sub>2</sub>(dppz)]<sup>2+</sup>-Komplex während der viralen Replikation in Wirtzellen erhalten. Dabei wurde ein In-vivo-Virus-Selbstorganisationssystem verwendet, das u. a. die virale Infektiosität nicht beeinflusst.

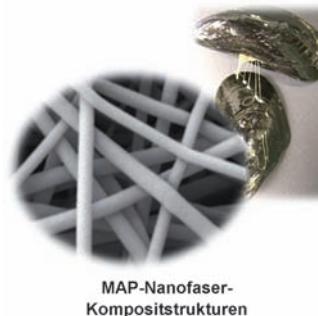
**Virenmarkierung**

P. Zhou, Z. Zheng, W. Lu, F. Zhang, Z. Zhang, D. Pang, B. Hu, Z. He,\* H. Wang\* **694–698**

Multicolor Labeling of Living-Virus Particles in Live Cells



**Klebrige Sache:** Neuartige Nanofaser-Kompositstrukturen auf der Grundlage von Muschel-Adhäsionsproteinen (MAPs) sind mechanisch beständig und üben Funktionen bioaktiver Peptide aus. Diese Gerüste, die auch mit vielfältigen Biomolekülen beschichtet werden können, sind vielversprechend für Anwendungen in der Gewebezüchtung.

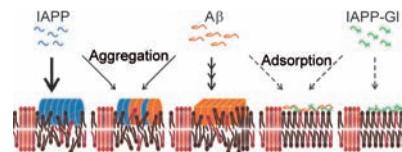
**Nanostrukturen**

B. J. Kim, Y. S. Choi, H. J. Cha\* **699–702**

Reinforced Multifunctionalized Nanofibrous Scaffolds Using Mussel Adhesive Proteins

**Rücktitelbild**

**Proteinassoziation an Membranen:** Eine Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen dem Insel-Amyloid-Polypeptid (IAPP), dem  $\beta$ -Amyloid-Peptid ( $A\beta$ ) sowie deren Mischung und anionischen Raft-Modellmembranen zeigte die dominante Wirkung von IAPP auf den Aggregationsprozess und die wasserstoffverbrückte Aggregatstruktur (siehe Bild). Die Analyse der Wechselwirkung zwischen  $A\beta$  und IAPP-GI, einem nichtamyloidogenen IAPP-Konstrukt, bestätigte die Beobachtungen.

**Amyloid-Peptid-Wechselwirkungen**

J. Seeliger, F. Evers, C. Jeworreke, S. Kapoor, K. Weise, E. Andreetto, M. Tolan, A. Kapurniotu, R. Winter\* **703–707**

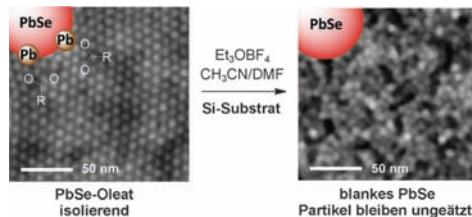
Cross-Amyloid Interaction of  $A\beta$  and IAPP at Lipid Membranes



## Nanokristalle

E. L. Rosen, R. Buonsanti, A. Llordes,  
A. M. Sawvel, D. J. Milliron,  
B. A. Helms\* ————— 708–713

Exceptionally Mild Reactive Stripping of Native Ligands from Nanocrystal Surfaces by Using Meerwein's Salt



**Blanke Oberflächen:** Trialkyloxoniumsalze sind universelle Reagentien für die Ligandenabspaltung von carboxylat-, phosphonat- und aminpassivierten Nanokristallen zur Bildung von blanken oder  $\text{BF}_4^-/\text{DMF}$ -passivierten Oberflächen. Meerwein-akti-

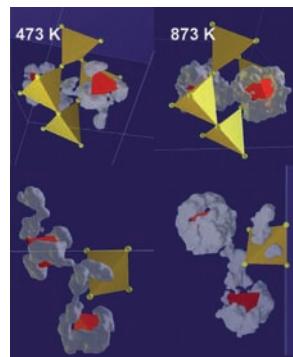
vierte dünne PbSe-Nanokristallfilme (siehe Bild) weisen Lochbeweglichkeiten von  $2\text{--}4 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  auf, was Anwendungen dieses Prozesses zur Herstellung von Hochleistungskomponenten in Reichweite bringt.

## Oxidionenleiter

X. Kuang, J. L. Payne, M. R. Johnson,  
I. Radosavljevic Evans\* ————— 714–718

Remarkably High Oxide Ion Conductivity at Low Temperature in an Ordered Fluorite-Type Superstructure

**Bewegliche Oxidionen:** Eine bemerkenswert hohe Oxidionenleitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen wurde in einer geordneten  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Überstruktur der Zusammensetzung  $\text{Bi}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{1.5+x}$  ( $x = 0.087$  und  $0.095$ ) gefunden und einer Kombination aus einem stark polarisierbaren Untergitter mit Fehlstellen, Zentralatomen mit variablen Koordinationszahlen und -geometrien sowie Flexibilität bei der Rotation dieser Koordinationspolyeder zugeordnet (siehe Bild).

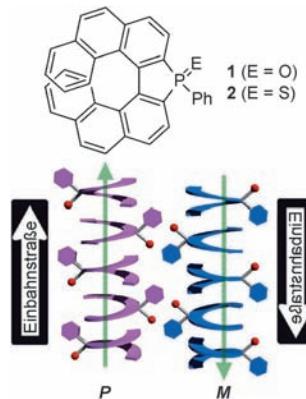


## Heterocyclenchemie

K. Nakano, H. Oyama, Y. Nishimura,  
S. Nakasako, K. Nozaki ————— 719–723

$\lambda^5$ -Phospha[7]helicenes: Synthesis, Properties, and Columnar Aggregation with One-Way Chirality

**Einbahnstraße:** Eine neue Familie von  $\lambda^5$ -Phospha[7]helicenen, die eindimensionale säulenartige Stapel im festen Zustand bilden, wurde synthetisiert (siehe Schema). Benachbarte Stapel haben entgegengesetzte Dipolrichtungen. Im Fall des Helicens auf Basis von racemischem Phospholsulfid bestehen Säulen mit einer der beiden Dipolrichtungen aus dem einen Enantiomer, Säulen mit entgegengesetzter Dipolrichtung aus dem anderen.



## Historische Pigmente

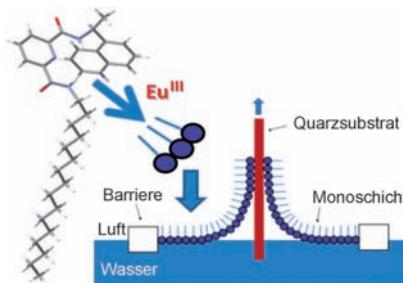
A. Doménech,\* M. T. Doménech-Carbó,  
C. Vidal-Lorenzo,  
M. L. V. de Agredos-Pascual ————— 724–727

Insights into the Maya Blue Technology: Greenish Pellets from the Ancient City of La Blanca



**Historische Chemie:** Die Entdeckung grünlicher Pellets aus altertümlichem Putz in der archäologischen Grabungsstelle von La Blanca (Guatemala) liefert Beweise, dass die Mayas ein mit Maya-Blau verwandtes Material auch in Bereichen außerhalb von Töpferarbeiten, Wandmalereien, Skulpturen oder religiösen Zusammenhängen verwendeten. Offensichtlich entwickelten sie verschiedene Strategien zur Herstellung organisch-anorganischer Hybridmaterialien.

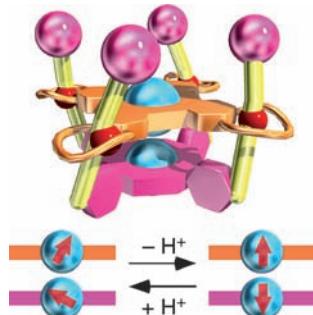
**„Europische“ Union:** Eine Europium(III)-gelenkte Synthese führte zu chiralen amphiphilen selbstorganisierten Komplexen, die auf Quarzträgern stabile Langmuir-Blodgett(LB)-Filme bilden. Die resultierenden Monoschichten sind die ersten Beispiele für LB-Filme mit zeitverzögterer Eu<sup>III</sup>-zentrierter Emission und zirkular polarisierter Lumineszenz (CPL).



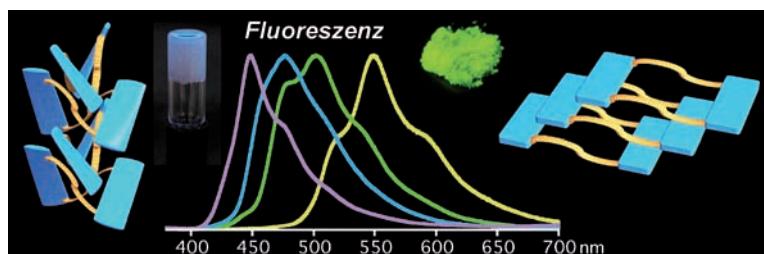
## Lanthanoide

J. A. Kitchen,\* D. E. Barry, L. Mercs,  
M. Albrecht, R. D. Peacock,  
T. Gunnlaugsson\* 728–732

Circularly Polarized Lanthanide Luminescence from Langmuir-Blodgett Films Formed from Optically Active and Amphiphilic Eu<sup>III</sup>-Based Self-Assembly Complexes



**Fest verschnürt:** Ein vierfaches Rotaxan wurde aus einem Porphyrin-Molekül mit vier Alkylammoniumketten und einer Phthalocyanin-Einheit mit vier Kronenetherresten erhalten. Das Rotaxan bildete einen zweikernigen Cu<sup>2+</sup>-Komplex, in dem die Cu<sup>2+</sup>-Porphyrin- und Cu<sup>2+</sup>-Phthalocyanin-Einheiten so effektiv geschichtet waren, dass die ungepaarten Elektronen-  
spins, deren Zustände reversibel geschaltet wurden, in Wechselwirkung traten (siehe Bild).



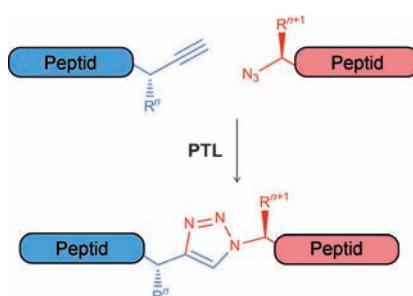
## Rotaxane

Y. Yamada, M. Okamoto, K. Furukawa,  
T. Kato, K. Tanaka\* 733–737

Switchable Intermolecular Communication in a Four-Fold Rotaxane

**Cyclisch und flexibel:** Ein einfaches molekulares Design wird vorgeschlagen, mit dem sich die Molekülpackung und Festkörpereigenschaften π-konjugierter Gerüste kontrollieren lassen. Feine Unterschiede in der Länge der flexiblen Alky-

lenbrücke cyclischer Terthiophendimere führen zu charakteristischen Molekülpackungen mit entsprechend spezifischen Festkörpereigenschaften, wie etwa Gelbildungsvorliegen und photophysikalischen Eigenschaften.



**„Klick“-Protein:** Drei ungeschützte Peptidfragmente wurden nacheinander über die Cu<sup>1</sup>-katalysierte Cycloaddition von Aziden und terminalen Alkinen ligiert. Diese peptidomimetische Triazolligation (PTL, siehe Schema) ist eine neue Methode für die chemische Synthese bioaktiver Proteine und wurde für die Synthese eines triazolhaltigen Analogons des aus 97 Aminosäuren bestehenden Proteins Cystatin A genutzt.

## Chemische Proteinsynthese

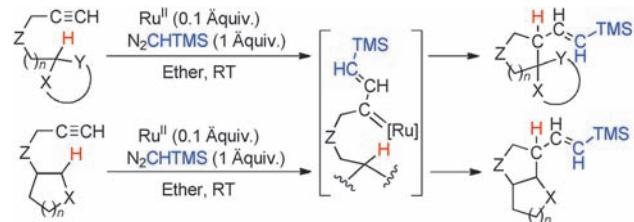
I. E. Valverde, F. Lecaille, G. Lalmanach,  
V. Aucagne,\* A. F. Delmas\* 742–746

Synthesis of a Biologically Active Triazole-Containing Analogue of Cystatin A Through Successive Peptidomimetic Alkyne–Azide Ligations

## Homogene Katalyse

F. Cambeiro, S. López, J. A. Varela,  
C. Saá\* **747–751**

Cyclization by Catalytic Ruthenium Carbene Insertion into C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H Bonds

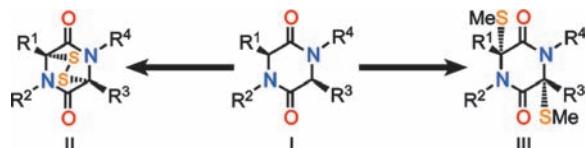


**Ein neues Tandem:** Eine Ru-katalysierte Carbenaddition an endständige Alkine und eine Insertion in die C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H-Bindungen von Alkinylacetalen, -ethern und -aminen unter milden Reaktionsbedingungen (siehe Schema; TMS = Trimethylsilyl) bietet einen effizienten Ansatz für die Bildung von komplexen Spiro- und anellierte bicyclischen Strukturen durch Sequenzen aus 1,5- und 1,6-Hydrid-Verschiebungen und Cyclisierungen von Vinylcarben-Ru-Zwischenstufen.

## Naturstoffsynthese

K. C. Nicolaou,\* D. Giguère,  
S. Totokotsopoulos, Y.-P. Sun **752–756**

A Practical Sulfonylation of 2,5-Diketopiperazines



**Schwefel in Aktion:** Eine praktische und einfache Methode zur Einführung von Schwefelatomen in 2,5-Diketopiperazine (I) unter milden Bedingungen wurde

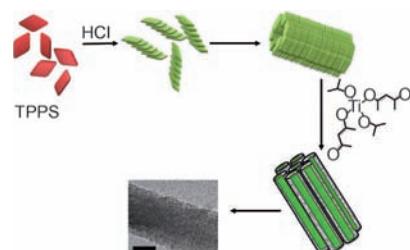
entwickelt. Die Reaktion liefert Epidithiodiketopiperazine (II) und Bismethylthiodiketopiperazine (III) verschiedenster Komplexität.

## Hybridmaterialien

A. J. Patil,\* Y. C. Lee, J. W. Yang,  
S. Mann\* **757–761**

Mesoscale Integration in Titania/J-Aggregate Hybrid Nanofibers

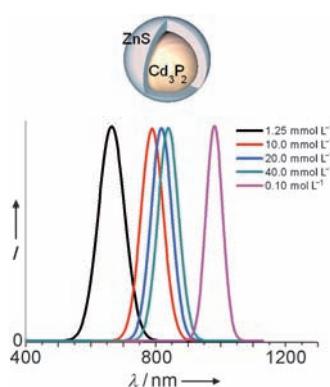
**Supramolekulare Anordnungen** selbstorganisierter Tetrakis(4-sulfonatophenyl)-porphyrin (TPPS)-Moleküle wurden mit einer ultradünnen Hülle von Titandioxid versehen (siehe Bild; Maßstabsbalken: 25 nm). Die Vereinigung der Hybridkomponenten bei fast molekularen Abmessungen bewahrt die optischen und chiralen Eigenschaften von J-Aggregat-Überstrukturen und verstärkt zugleich die photokatalytische Aktivität von TiO<sub>2</sub>.



## Quantenpunktsynthese

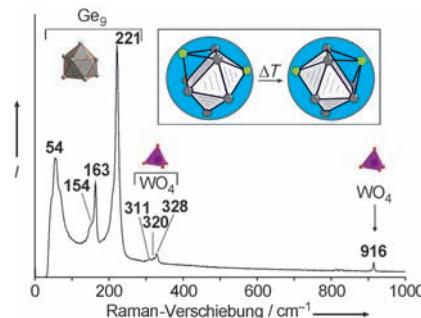
W.-S. Ojo, S. Xu, F. Delpech,\* C. Nayral,\*  
B. Chaudret **762–765**

Room-Temperature Synthesis of Air-Stable and Size-Tunable Luminescent ZnS-Coated Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> Nanocrystals with High Quantum Yields



**Ausgehend von hoch löslichen Vorstufen** lassen sich Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>/ZnS-Quantenpunkte bei Raumtemperatur herstellen. Sie sind luftstabil, von einstellbarer Größe und hoher optischer Qualität (Quantenausbeuten über 50%). Ein breiter Photolumineszenzbereich lässt sich durch einfache Variation der Reaktantenkonzentration (siehe Bild) und der Temperatur (30°C, 90°C) erreichen.

**Kristall-Engineering:** Über die Synthesen, Kristallstrukturen, Raman-Spektren und thermischen Eigenschaften von  $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$  und  $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ , die  $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Cluster und Oxometallat-Anionen  $[\text{MO}_4]^{x-}$  ( $M = \text{W}$  and  $\text{V}$ ) enthalten, wird berichtet. Das Bild zeigt ein Raman-Spektrum von Einkristallen eines  $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ -Doppelsalzes sowie die Umlagerung des  $\text{Ge}_9$ -Clusters in  $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$  bei Temperaturerhöhung.

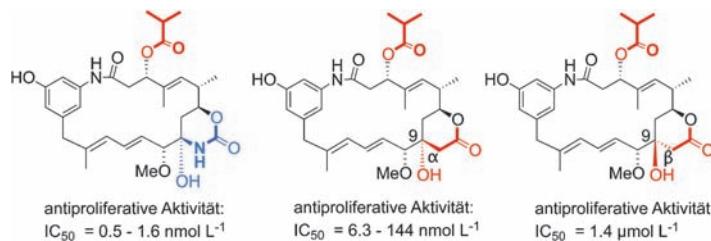


**Auf den Schirm, bitte!** Ein Biomolekül-Nachweisystem, das einen kapazitiven berührungsempfindlichen Bildschirm zur Messung von DNA-Konzentrationen nutzt, wird vorgestellt. Diese Technik lässt sich in Smartphones oder -pads mit entsprechenden Bildschirmen integrieren und könnte bei der Umsetzung personalisierter tragbarer Biosensoren helfen.

## Festkörperchemie

V. Hlukhy, T. F. Fässler\* — 766–771

At the Border of Intermetallic Compounds and Transition-Metal Oxides: Crystal Intergrowth of the Zintl Phase  $\text{Cs}_4\text{Ge}_9$  and  $\text{Cs}_2\text{WO}_4$  or  $\text{Cs}_3\text{VO}_4$  as well as Nine-Atom Cluster Relocation in the Solid State



**Hand in Hand:** Die Synthesefähigkeit dreier mutierter Ansamitocin und Gelanamycin produzierender Mikrobenstämme kombiniert mit chemischer Synthese lieferte 27 neue Ansamitocinderivate. Nach Struktur-Aktivitäts-Studien ist das N-Atom der Carbinolamid-Einheit für

die zytotoxische Aktivität nicht wichtig; vielmehr spielt die  $\alpha$ -Orientierung der C9-OH-Gruppe eine entscheidende Rolle [siehe Strukturen; chemische Synthese (rot), Mutasynthese (blau), Biosynthese (schwarz)].

## Biosensoren

B. Y. Won, H. G. Park\* — 772–775

A Touchscreen as a Biomolecule Detection Platform



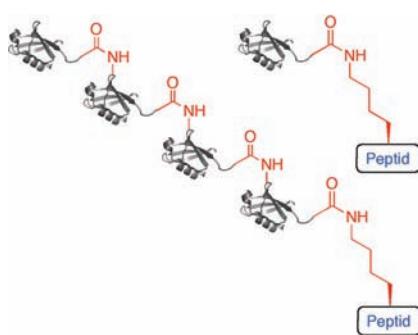
## Innentitelbild



## Naturstoffe

S. Eichner, T. Knobloch, H. G. Floss, J. Fohrer, K. Harmrolfs, J. Hermane, A. Schulz, F. Sasse, P. Spitteler, F. Taft, A. Kirschning\* — 776–781

The Interplay between Mutasynthesis and Semisynthesis: Generation and Evaluation of an Ansamitocin Library



**Immer eins mehr:** Eine allgemein anwendbare und effektive Synthese führt zu einem Peptid, an das Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-Ubiquitin (Ub)-Ketten gebunden sind (siehe Bild, Peptide mit Ub und  $\text{Ub}_4$ ), die über die Lysinreste K48 oder K63 verknüpft sind. Diese Sets von ubiquitiinierten Peptiden wurden in guten Mengen isoliert, und die Aktivität der Enzyme UCH-L3 und IsoT bei der Umsetzung dieser Substrate wurde untersucht.

## Ubiquitinketten

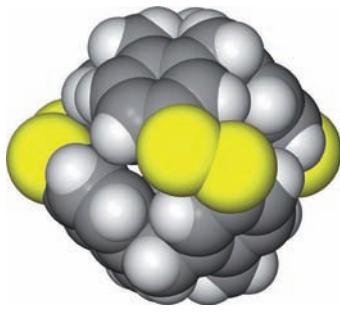
S. N. Bavikar, L. Spasser, M. Haj-Yahya, S. V. Karthikeyan, T. Moyal, K. S. Ajish Kumar, A. Brik\* — 782–787

Chemical Synthesis of Ubiquitinated Peptides with Varying Lengths and Types of Ubiquitin Chains to Explore the Activity of Deubiquitinases



**Wirt-Gast-Chemie**

M. A. Little, J. Donkin, J. Fisher,  
M. A. Halcrow, J. Loder,  
M. J. Hardie\* **788 – 790**

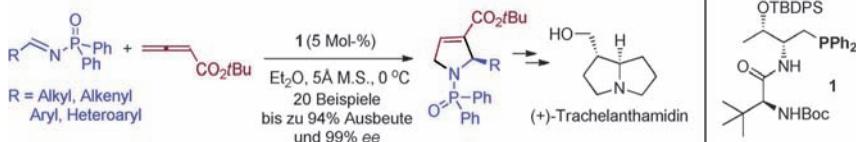


**Synthesis and Methane-Binding Properties of Disulfide-Linked Cryptophane-0.0.0**

**Kleiner Wirt für kleine Gäste:** Die direkte Kupplung von Cyclotrithiophenolen führt zu einem neuartigen Cryptophantyp mit labilen Disulfidbrücken, bei dem es sich um das kleinste bisher beschriebene Cryptophane handelt. Das neue Cryptophane (siehe Struktur; S gelb, C grau, H hellgrau) vermag in Lösung Methan oder Stickstoff zu binden.

**Organokatalyse**

X. Han, F. Zhong, Y. Wang,  
Y. Lu\* **791 – 794**



**Versatile Enantioselective [3+2] Cyclization between Imines and Allenoates Catalyzed by Dipeptide-Based Phosphines**

**Ohne Umschweife:** Die Titelreaktion gelingt mit 5 Mol-% des Katalysators **1** und ist binnen 1 h abgeschlossen. Die 2-Alkyl- und 2-Aryl-substituierten 3-Pyrroline werden in guten Ausbeuten und mit hoher Enantioselektivität erhalten. Die

Anwendung der Methode in einer kurzen formalen Synthese von (+)-Trachelanthamidin wird ebenfalls gezeigt. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, M.S. = Molekularsieb, TBDBPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl.

DOI: 10.1002/ange.201108596

## Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

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

Eine wahrhaft gewichtige Änderung wurde von der IUPAP im August 1961 beschlossen: Seit diesem Zeitpunkt basieren die Atommassen nicht länger auf Sauerstoff, sondern auf Kohlenstoff. Chemiker hatten bis dahin dem natürlichen Isotopengemisch des Sauerstoffs den Wert 16 zugeordnet, während Physiker die Atommassen auf das Isotop <sup>16</sup>O bezogen hatten. Als Gründe für die Entscheidung der IUPAP nennt H. Remy in seinem Beitrag „Die neue Atomgewichtstabelle“ im zweiten Heft des Jahres 1962 den Wunsch nach Vereinheitlichung der von Physikern und Chemikern verwendeten Atommassen – und damit auch anderer grundlegender physikalischer Konstanten wie der allgemeinen Gaskonstante und der Avogadroschen Zahl – sowie die Mög-

lichkeit, „grundsätzlich die Atomgewichte experimentell mit viel größerer Genauigkeit zu ermitteln, als wenn man die Basis O = 16 beibehalten hätte“.

E. Vogel berichtetet, dass durch Umlagerung von 2-Vinylcyclopropancarbonsäureid 1-Azacyclohepta-4,6-dien-2-on als eines von zwei Produkten erhalten wurde und kündigt an, aus diesem das bis dato unbekannte Azepin herstellen zu wollen. Offenbar war dies nicht von Erfolg gekrönt – erst 1963 sollte Hafner die Synthese des ersten monocyclischen, 1-substituierten 1*H*-Azepins in Form des N-Ethoxycarbonylderivats durch eine Buchner-analoge Ringerweiterung von Benzol mit Azidoameisensäureester gelingen. Noch viel später, 1980, veröffentlichte wiederum Vogel die NMR-

spektroskopische und chemische Charakterisierung von 1*H*-Azepin in der *Angewandten Chemie*.

Zwei große Namen sollen noch erwähnt werden: G. Wittig liefert als Erweiterung seiner Arbeiten zur Phosphoransynthese einen kurzen Beitrag über Pentaaryl-derivate von P, As, Sb und Bi. Und last but not least stellt E. O. Fischer mit dem [Re(CO)<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kation den ersten Ethylen-π-Komplex des Rheniums – und zugleich den ersten stabilen Diethylenmetallkomplex insgesamt – vor.

*Lesen Sie mehr in Heft 2/1962*



**Zwei Schritte in einer Reaktion:** Die im Titel genannte Staffelreaktion kombiniert eine achirale Lewis-Säure mit einer chiralen Brønsted-Säure ( $B^*\text{-H}$  im Schema). Mit dieser Eintopfmethode sind Tetra-

hydrochinolinlderivate mit mehreren benachbarten stereogenen Zentren in hoher Stereoselektivität (>20:1 d.r., 98% ee) zugänglich.

## Asymmetrische Staffelkatalyse

L. Ren, T. Lei, J. X. Ye,  
L. Z. Gong\* 795–798

Step-Economical Synthesis of Tetrahydroquinolines by Asymmetric Relay Catalytic Friedländer Condensation/Transfer Hydrogenation



**Eine Frage des Katalysators:** Azoverbindungen können mit *N*-Tosylhydrazonen, die nichtaktivierte Alkylgruppen tragen, direkt alkyliert werden (siehe Schema; phen = 1,10-Phenanthroline, Ts = *p*-Toluo-sulfonyl). Nickelkatalyse ermöglicht die

Einführung einfacher sekundärer Alkylketten in Benzoxazolverbindungen, während die Alkylierung von 5-Aryloxazolen und Benzothiazolen durch Verwendung eines Cobaltkatalysators möglich ist.

## C-H-Funktionalisierung

T. Yao, K. Hirano,\* T. Satoh,  
M. Miura\* 799–803

Nickel- and Cobalt-Catalyzed Direct Alkylation of Azoles with *N*-Tosylhydrazones Bearing Unactivated Alkyl Groups



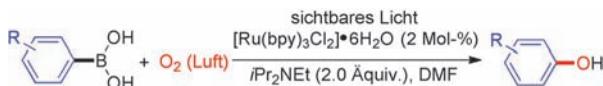
**Einfach, aber gut:** Die Titelreaktion wurde durch eine asymmetrische Rhodium-Katalyse mit einem extrem einfach aufgebauten, chiralen *N*-(Sulfinyl)cinnamylamin-Liganden erreicht. Die Synthese lie-

ferte unter milden Bedingungen eine Vielfalt von tertiären  $\alpha$ -Hydroxycarbonyl-Derivaten mit Enantioselektivitäten bis 99%.

## Asymmetrische Katalyse

T.-S. Zhu, S.-S. Jin, M.-H. Xu\* 804–807

Rhodium-Catalyzed, Highly Enantioselective 1,2-Addition of Aryl Boronic Acids to  $\alpha$ -Ketoesters and  $\alpha$ -Diketones Using Simple, Chiral Sulfur-Olefin Ligands



**Katalyse im Sichtbaren:** Die Titelreaktion ermöglicht die Herstellung von funktionalisierten Phenolen und Analoga mithilfe von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als Photokataly-

sator unter sehr milden Reaktionsbedingungen. Dabei wird ein Sauerstoffatom aus molekularem Sauerstoff direkt in das Produkt eingebaut. bpy = Bipyridin.

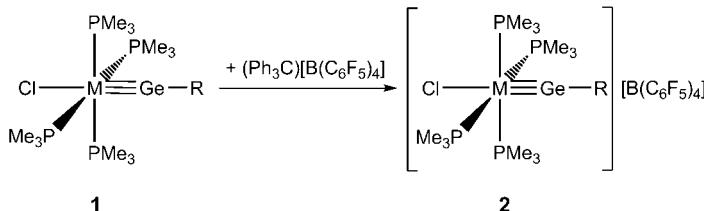
## Photochemie

Y.-Q. Zou, J.-R. Chen, X.-P. Liu, L.-Q. Lu,  
R. L. Davis, K. A. Jørgensen,\*  
W.-J. Xiao\* 808–812

Highly Efficient Aerobic Oxidative Hydroxylation of Arylboronic Acids: Photoredox Catalysis Using Visible Light

## Germmylidin-Komplexe

A. C. Filippou,\* A. Barandov,  
G. Schnakenburg, B. Lewall,  
M. van Gastel,\* A. Marchanka **813–817**



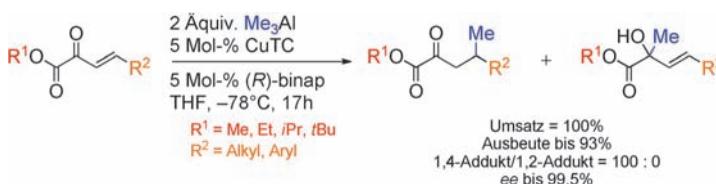
Open-Shell Complexes Containing Metal-Germanium Triple Bonds

**Ge-Kraft:** Die Einelektronenoxidation der 18-Valenzelektronen(VE)-Germmylidinkomplexe **1** bietet Zugang zu den ersten offenschaligen Germmylidinkomplexen **2** (siehe Schema; M = Mo, W; R = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-

Mes<sub>2</sub>), die analog zu Metallalkyldinkomplexen sind. Die geometrischen und elektronischen Strukturen der 17-VE-Komplexe **2** wurden durch experimentelle und theoretische Methoden bestimmt.

## Asymmetrische Katalyse

L. Gremaud, A. Alexakis\* **818–821**



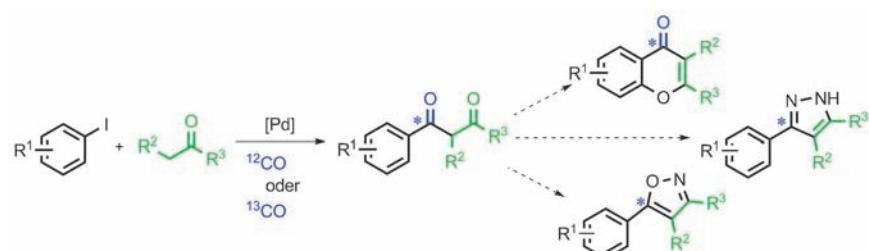
Enantioselective Copper-Catalyzed Conjugate Addition of Trimethylaluminium to  $\beta,\gamma$ -Unsaturated  $\alpha$ -Ketoesters

**Selektive Methylierung:** Die kupferkatalysierte asymmetrische konjugierte Addition von metallorganischen Reagentien an Michael-Akzeptoren ist eine wichtige Methode zur enantioselektiven Bildung

von C-C-Bindungen. Eine solche Addition von Me<sub>3</sub>Al an  $\beta,\gamma$ -ungesättigte  $\alpha$ -Ketoester wird beschrieben, die mit hohen Ausbeuten und Selektivitäten verläuft. CuTC = Kupfer(I)-thiophen-2-carboxylat.

## VIP Palladiumkatalyse

T. M. Gøgsig, R. H. Taaning,  
A. T. Lindhardt, T. Skrydstrup\* **822–825**



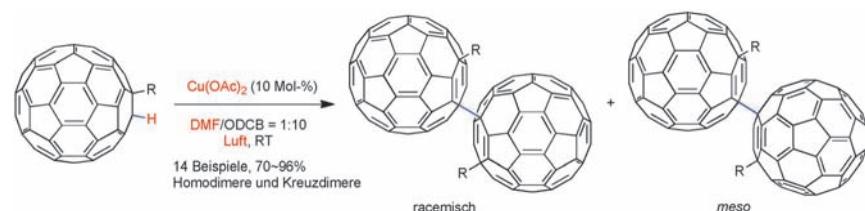
Palladium-Catalyzed Carbonylative  $\alpha$ -Arylation for Accessing 1,3-Diketones

**Mit einem Hauch CO:** Die ersten Pd-katalysierten carbonylierenden  $\alpha$ -Arylierungen von einfachen Ketonen mit Kohlenmonoxid zur direkten Synthese von 1,3-Diketonen werden vorgestellt (siehe

Schema). Die Methode verwendet nur stöchiometrische Mengen CO und ermöglicht so die Einführung von Kohlenstoffisotopen in die Kernstruktur heterocyclischer Verbindungen.

## Fullerene

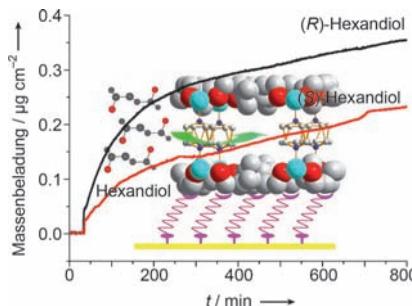
S. Lu, T. Jin,\* E. Kwon, M. Bao,  
Y. Yamamoto\* **826–830**



Highly Efficient Cu(OAc)<sub>2</sub>-Catalyzed Dimerization of Monofunctionalized Hydrofullerenes Leading to Single-Bonded [60]Fullerene Dimers

**Ausgezeichnete Ergebnisse:** Die Titelreaktion liefert in sehr hoher Ausbeute und für eine Vielzahl funktioneller Gruppen über Einfachbindungen verknüpfte Fullerendimere, die in organischen Lösungs-

mitteln sehr gut löslich sind. Cu(OAc)<sub>2</sub> als Katalysator und Dimethylformamid oder Acetonitril als Additiv an Luft sind entscheidend für die hocheffiziente katalytische Dimerisierung.



**Eine bevorzugte (110)- und (001)-Orientierung enantiomerenreiner**  
 $\{[Zn_2((\pm)cam)_2(dabco)]_n\}$ -Dünnschichten lässt sich mithilfe unterschiedlicher terminaler Endgruppen von selbstorganisierten Monolagen, in diesem Fall Carboxylat- oder Pyridylgruppen, steuern. Unter Verwendung einer Quarzkristallmikrowaage konnte die enantioselektive Adsorption enantiomerenreiner Hexanole an den enantiomeren SURMOFs/ $[Zn_2((\pm)cam)_2(dabco)]$ -Paaren gezeigt werden.

## Poröse Materialien

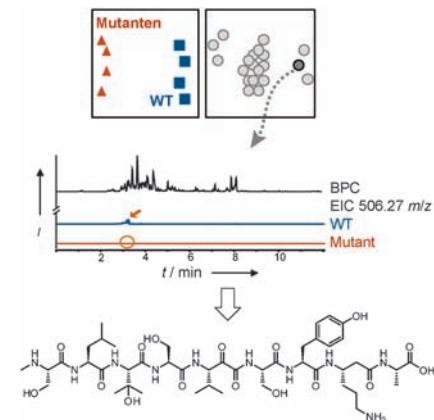
B. Liu, O. Shekhan, H. K. Arslan, J. Liu, C. Wöll,\* R. A. Fischer\* — 831–835

Enantiomerenreine Dünnschichten auf der Basis Metall-organischer Gerüste: orientiertes Wachstum von SURMOFs und enantioselektive Adsorption

## Titelbild

### Neue Naturstoffe aus dem Untergrund:

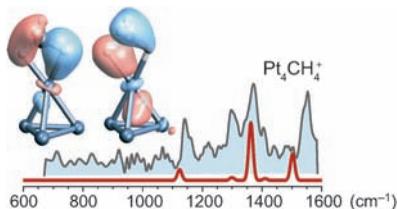
Der neu entdeckte Naturstoff Myxoprincomid ist in den LC-MS-Daten des sekundären Metaboloms von *Myxococcus xanthus* DK1622 kaum auszumachen. Wie die Zuordnung weiterer neuer Sekundärmetabolite zu Biosynthese-Genclustern mit bisher unbekannter Funktion in dieser Studie zeigt, kann die Anwendung optimierter analytischer Methoden entscheidend zum Erfolg von Genom-Mining-Ansätzen beitragen.



## Naturstoffe

N. S. Cortina, D. Krug, A. Plaza, O. Revermann, R. Müller\* — 836–841

Myxoprincomid: Entdeckung eines Naturstoffs mithilfe einer umfassenden Analyse des sekundären Metaboloms von *Myxococcus xanthus*



**Streck MiC-H:** Durch Adsorption an kleinen Platinclustern aktiviertes Methan wird durch das Schwingungsspektrum des Clusterkomplexes charakterisiert. Die C-H-Bindungsaktivierung verteilt sich auf zwei Bindungen, was mit einer verminderten Aktivierung jeder einzelnen Bindung einhergeht, andererseits aber eine verbesserte Kontrolle der Reaktivität von Methan ermöglichen sollte.

## Methanaktivierung

D. J. Harding, C. Kerpel, G. Meijer, A. Fielicke\* — 842–845

Aktiviertes Methan auf kleinen Platinclusterkationen



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)

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

## Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?  
...Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren,  
Verkaufsrepräsentanten...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa  
sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

### Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65, Fax: 0 62 01 – 60 65 50  
E-Mail: [MSchulz@wiley-vch.de](mailto:MSchulz@wiley-vch.de)

## Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften  
der Angewandten ————— 596–598

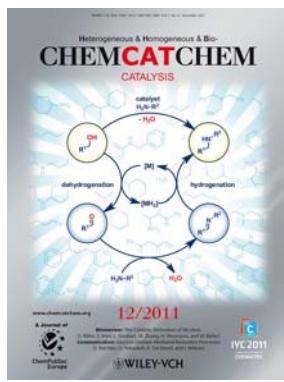
Stellenanzeigen ————— 595

Vorschau ————— 846

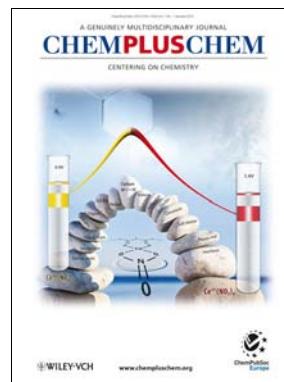
### Weitere Informationen zu:



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



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



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



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