



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

J. Lu, C. Aydin, N. D. Browning, B. C. Gates*
Imaging Gold Atom Catalytic Sites in Zeolite NaY

F. Liao, Z. Zeng, C. Eley, Q. Lu, X. Hong,* S. C. E. Tsang*
Electronic Modulation of a Cu–ZnO Catalyst by Heterojunction
Establishment for Selective Hydrogenation of Carbon Dioxide to
Methanol

N. Metanis, D. Hilvert*
Strategic Use of Nonnative Diselenide Bridges to Steer Oxidative
Protein Folding

B. Esser, J. M. Schnorr, T. M. Swager*
Selektive Detektion von Ethylengas mit Kohlenstoffnanoröhren
als Hilfsmittel zur Fruchtreifebestimmung



„... Die Molecular Frontiers Foundation versucht, das
Interesse junger Menschen an den Naturwissenschaften zu
steigern, indem sie zeigt, dass kreative Wissbegierde eine
Fähigkeit ist, die ausgebaut und belohnt werden kann ...“
Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Bengt Nordén.

Editorial

B. Nordén* _____ 5356 – 5357

Die Molecular Frontiers Foundation: das
Interesse junger Menschen wecken



„Mit achtzehn wollte ich Lehrer für Chemie und Biologie
werden.
Die aktuell größte Herausforderung für Wissenschaftler ist
die Entwicklung von Technologien und Methoden, die
unseren Kindern eine lebenswerte Zukunft sichern ...“
Dies und mehr von und über Matthias Beller finden Sie
auf Seite 5378.

Autoren-Profil

Matthias Beller _____ 5378 – 5379



Howard E. Zimmerman (1926–2012)

Nachrufe

D. I. Schuster _____ 5380 – 5382

Bücher

Heterogeneous Catalysis

Julian R. H. Ross

rezensiert von W. Grünert _____ 5383

Highlights

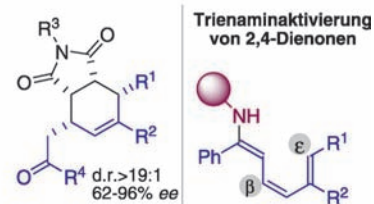
Organokatalyse

E. Arceo, P. Melchiorre* — 5384 – 5386

Erweiterung der Strategie zur aminokatalytischen Aktivierung durch HOMO-Anhebung: Wo ist die Grenze?



Immer weiter entfernte Stereozentren werden in der asymmetrischen Aminokatalyse angepeilt. Die Anwendung des Konzepts der HOMO-Anhebung auf δ,δ -disubstituierte 2,4-Dienone verdeutlicht das Potenzial der Trienaminstrategie. Mit



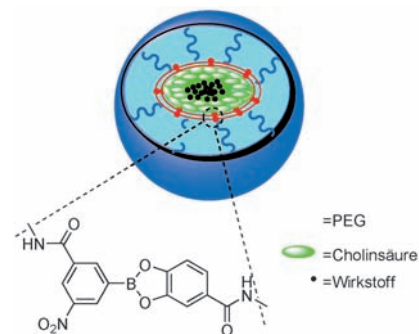
einem primären Cinchona-Aminkatalysator gelingt damit eine hoch selektive asymmetrische Diels-Alder-Reaktion von Enonen mit elektronenarmen Dienophilen (siehe Schema; TFA = Trifluoressigsäure).

Nanotechnologie

W. Chen, Y. Cheng,
B. Wang* — 5387 – 5389

Dual-Responsive Boronat-vernetzte Micellen für den Wirkstofftransport

Rasche Antworten: Eine neue Klasse von Micellen für den gezielten Wirkstofftransport wurde entwickelt. Die Strategie nutzt Boronsäure-Diol-Wechselwirkungen zum Aufbau vernetzter Micellen mit verbesserter Stabilität (siehe Schema), die bei niedrigen pH-Werten oder Zugabe von Diol eine schnelle Wirkstofffreisetzung zeigen.



Kurzaufsätze

Nanokanäle

X. Hou, H. Zhang, L. Jiang* — 5390 – 5401

Bioinspirierte künstliche funktionelle Nanokanäle: von der symmetrischen zur unsymmetrischen Modifikation



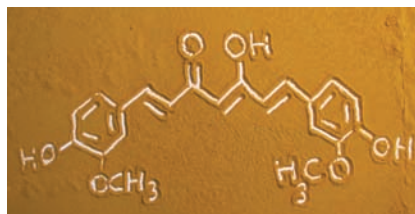
Symmetrische und unsymmetrische Modifikationen einzelner Nanokanäle können zu bioinspirierten künstlichen funktionellen Nanokanälen führen. Entsprechende Gestaltungsstrategien werden am Beispiel von unterschiedlich geformten Polymernanokanälen demonstriert, die Modifikationstechniken können aber auch auf andere Materialien übertragen werden.

Aufsätze

Naturstoffe

T. Esatbeyoglu, P. Huebbe, I. M. A. Ernst,
D. Chin, A. E. Wagner,
G. Rimbach* — 5402 – 5427

Curcumin – vom Molekül zur biologischen Wirkung



Das „goldene“ Curcumin ist der Hauptinhaltsstoff des Würz- und Färbemittels Curcuma (siehe Struktur). In jüngster Zeit werden vermehrt gesundheitsfördernde Eigenschaften von Curcuminoiden diskutiert. Unter anderem induzieren Curcuminoiden im Organismus endogene antioxidative Schutzsysteme, wirken entzündungshemmend und beeinflussen die Genexpression.

Zuschriften

Chemische Sensoren

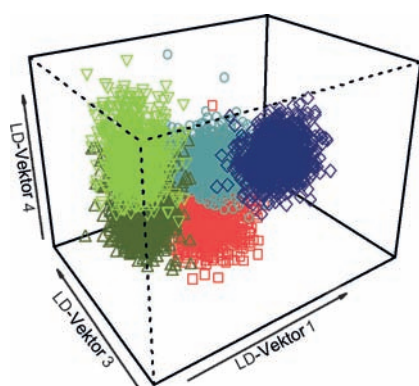
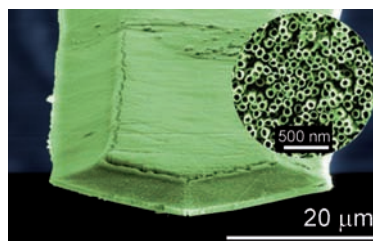
D. Spitzer, T. Cottineau, N. Piazzon, S. Josset, F. Schnell, S. N. Pronkin, E. R. Savinova, V. Keller* — 5428 – 5432

Ein bioinspirierter nanostrukturierter Sensor für die Detektion von sehr niedrigen Sprengstoffkonzentrationen

Frontispiz



TNT: Nanostrukturierte Mikrocantilever aus Silicium mit einer dreidimensional geordneten Schicht von vertikal ausgerichteten Titandioxid-Nanoröhren (siehe Bild) ermöglichen in mikromechanischen Sensoren mit optischer Signalerkennung den Nachweis kleinster Dampfkonzentrationen von 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) in Gegenwart üblicher atmosphärischer Verunreinigungen wie *n*-Heptan oder Ethanol.



Ein kombiniertes Analyseverfahren aus Raman-Spektroskopie und Chemometrie wurde entwickelt, das zuverlässig Anthrax-Endosporen in Umweltproben aufspüren kann. Ohne zeitaufwändige Anreicherungsschritte ist es möglich, weniger als 1 μg Anthrax-Endosporen z. B. in 1 g Backpulver innerhalb von 3 h zu detektieren und von anderen, nicht-pathogenen *Bacillus*-Arten mit Genauigkeiten um 99 % zu unterscheiden.

Spektroskopische Analyse

S. Stöckel, S. Meisel, M. Elschner, P. Rösch, J. Popp* — 5433 – 5436

Raman-spektroskopische Detektion von Anthrax-Endosporen in Pulverproben

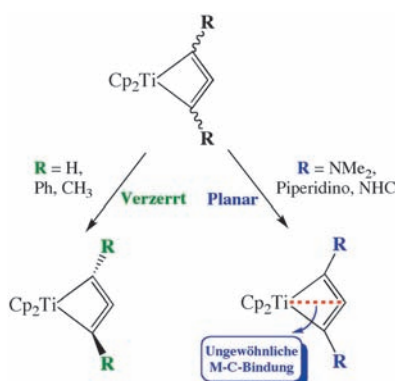


Durch Reaktion primärer Amine mit funktionalisierten α,α -Dichlortosylhydrazonen unter milden Bedingungen gelingt eine „spurlose“ Tosylhydrazon-basierte Triazolsynthese, die ausschließlich zur Bildung 1,4-substituierter Triazol-„Klick-Produkte“ unter vollständigem Konfigurationserhalt am Stereozentrum führt. Primäre Amine, die in vielen Naturstoffen vorkommen, können chemoselektiv ohne die Notwendigkeit einer umfassenden Schutzgruppenstrategie modifiziert werden.

Metallfreie Klick-Reaktion

S. S. van Berkel, S. Brauch, L. Gabriel, M. Henze, S. Stark, D. Vasilev, L. A. Wessjohann, M. Abbas, B. Westermann* — 5437 – 5441

„Spurlose“ Tosylhydrazon-basierte Triazolsynthese: eine metallfreie Alternative zur ringspannungskatalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition



Vier gewinnt: Theoretische Studien zeigen, dass ein Metall der 4. Gruppe deutlich zur Stabilisierung eines viergliedrigen Metallocycloallens beitragen kann. Entscheidend dabei ist die Rolle der Substituenten R, die diese Komplexe durch das Vorhandensein zweier zusätzlicher Elektronen stabilisieren. Die Systeme enthalten eine neuartige, für die Stabilisierung wesentliche M-C-Bindung im {MC₃}-Ring (siehe Schema).

Metallacycloallene

S. Roy, E. D. Jemmis,* A. Schulz,* T. Beweries, U. Rosenthal* — 5442 – 5446

Theoretische Studien zu einem viergliedrigen Metallocycloallen, stabilisiert durch eine ungewöhnliche Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung



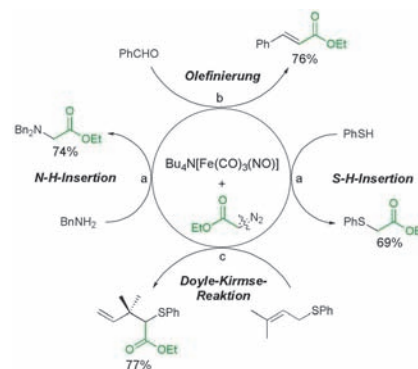
Eisen-Carben-Katalyse

M. S. Holzwarth, I. Alt,
B. Plietker* 5447 – 5450



Katalytische Aktivierung von Diazoverbindungen mit definierten elektronenreichen Eisen-Komplexen für Carbenttransferreaktionen

Carbenttransfer: Der elektronenreiche Eisen-Komplex $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ katalysiert effizient Carbenttransferreaktionen. Unterschiedliche Diazoverbindungen können zur Reaktion gebracht werden. Die hohe Stabilität des verwendeten Eisen-Komplexes wird durch die In-situ-Erzeugung des aktiven Diazoareagens sowie durch eine Eisen-katalysierte Sequenz aus allylischer Sulfonylierung und Doyle-Kirmse-Reaktion veranschaulicht.



Kontinuierliche asymmetrische Synthese

W. Shu, S. L. Buchwald* 5451 – 5454



Enantioselective β -Arylation of Ketones Enabled by Lithiation/Borylation/1,4-Addition Sequence Under Flow Conditions



Die erste mehrstufige asymmetrische Katalyse in einem Strömungsreaktor wurde durch einer Sequenz aus Lithiierung, Borylierung und Rhodium-katalysierter 1,4-Addition realisiert. Die dreistufige

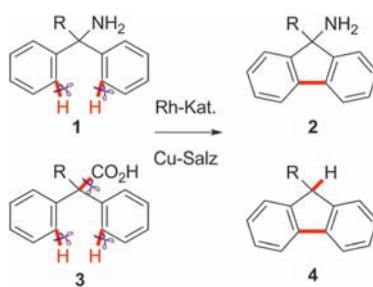
Sequenz geht von einfach erhältlichen, preiswerten Arylbromiden aus und liefert β -arylierte Ketone in guten Ausbeuten und mit hohen Enantioselektivitäten.

C-H-Aktivierung

K. Morimoto, M. Itoh, K. Hirano,
T. Satoh,* Y. Shibata, K. Tanaka,
M. Miura* 5455 – 5458



Synthesis of Fluorene Derivatives through Rhodium-Catalyzed Dehydrogenative Cyclization



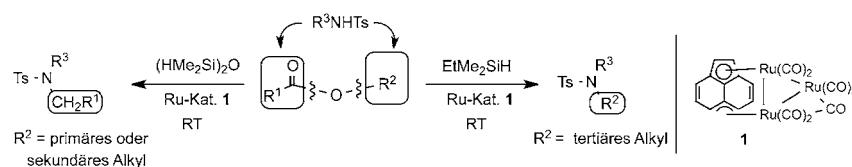
Doppelpack: Zwei C-H-Bindungen werden bei der Umsetzung von **1** zu cyclisiertem **2** in Gegenwart eines Rhodium-Katalysators aktiviert. Die Carbonsäurederivate **3** gehen eine ähnliche Cyclisierung mit anschließender Decarboxylierung ein, wobei zwei C-H-Bindungen und eine C-C-Bindung gespalten werden. Beide Reaktionen bieten direkten Zugang zum Fluorengerüst.

Synthesemethoden

T. Nishikata,
H. Nagashima* 5459 – 5462

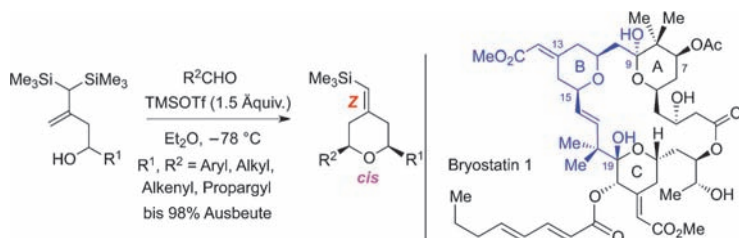


N Alkylation of Tosylamides Using Esters as Primary and Tertiary Alkyl Sources: Mediated by Hydrosilanes Activated by a Ruthenium Catalyst



Zweierlei Gruppen zur Auswahl: Durch die rutheniumkatalysierte Umsetzung mit geeigneten Estern und Hydrosilanen können am Stickstoffatom von Tosylamiden entweder primäre oder tertiäre Alkylgruppen selektiv eingeführt werden

(siehe Schema; Ts = 4-Toluolsulfonyl), wobei die Ester als Alkylquelle wirken. Diese N-Alkylierungen sind nützlich für den Aufbau azacyclischer Naturstoffgerüste.



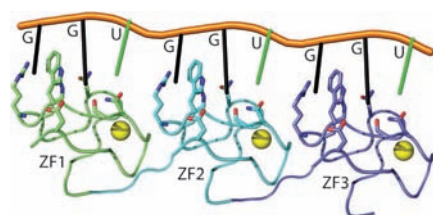
Präparativ nützlich: Die Prins-Cyclisierung eines Bis(silyl)homoallylalkohols mit einem Aldehyd führt mit exzellenter *cis*- und *Z*-Selektivität zu Tetrahydropyranen,

die ein geometrisch definiertes exocyclisches Vinylsilan enthalten. Die Reaktion diente als Schlüsselschritt in der Synthese von Ring B der Bryostatine.

Synthesemethoden

J. Lu, Z.-L. Song,* Y.-B. Zhang, Z. Gan, H.-Z. Li **5463 – 5466**

Prins Cyclization of Bis(silyl) Homoallylic Alcohols to Form 2,6-*cis*-Tetrahydropyrans Containing a Geometrically Defined Exocyclic Vinylsilane: Efficient Synthesis of Ring B of the Bryostatins



Fingerübungen mit RNA: Um die Funktion der zahlreichen kürzlich entdeckten RNA-Spezies studieren zu können, bedarf es sequenzspezifischer RNA-bindender Moleküle mit einstellbarer Spezifität. Zinkfingerproteine (ZFs) aus den Splicing-Faktoren ZRANB2 und RBM5 werden beschrieben, die als Module zum Aufbau von sequenzspezifischen RNA-bindenden Molekülen dienen können.

Protein-Design

M. R. O'Connell, M. Vandevenne, C. D. Nguyen, J. M. Matthews, R. Gamsjaeger, D. J. Segal, J. P. Mackay* **5467 – 5471**

Modular Assembly of RanBP2-Type Zinc Finger Domains to Target Single-Stranded RNA



Fe^{IV}=O trifft H₂O₂! Die Reaktion von hochvalentem Eisen mit Wasserstoffperoxid (H₂O₂) ist allgemein dem Häm-Zentrum vorbehalten. Die direkte Umsetzung einer biomimetischen einkernigen Nicht-Häm-Oxo-eisen(IV)-Spezies mit H₂O₂

wurde beobachtet und mechanistisch untersucht, was neue Einblicke in die Reaktionen zwischen reaktiven Sauerstoffspezies (ROS) und hochvalenten Oxometallkomplexen bietet.

Bioanorganische Chemie

J. J. Braymer, K. P. O'Neill, J.-U. Rohde,* M. H. Lim* **5472 – 5476**

The Reaction of a High-Valent Nonheme Oxoiron(IV) Intermediate with Hydrogen Peroxide



Tausendsassa Pyrazolamid: Rational entworfene Pyrazolamide wirken als Michael-Donoren in Harnstoff-katalysierten asymmetrischen Michael-Reaktionen mit ausgezeichneten chemischen und optischen

Ausbeuten (siehe Schema). Die Pyrazolamidgruppe wirkt als Ester-Äquivalent, dirigierende Gruppe, aktivierende Gruppe sowie, in weiteren Umwandlungen des Produkts, als Abgangsgruppe.

Organokatalyse

B. Tan, G. Hernández-Torres, C. F. Barbas III* **5477 – 5481**

Rationally Designed Amide Donors for Organocatalytic Asymmetric Michael Reactions

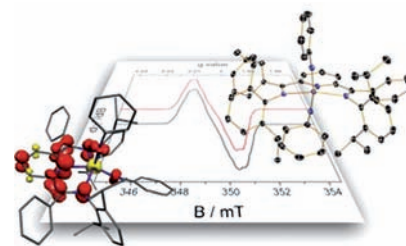
Stickstoff-Fixierung

C. Milschmann, Z. R. Turner, S. P. Semproni,
P. J. Chirik* — 5482 – 5486



Azo N=N Bond Cleavage with a Redox-Active Vanadium Compound Involving Metal-Ligand Cooperativity

Koop-Modus: Azobenzol reagiert mit einem redoxaktiven Bis(imino)pyridin-Vanadium-Distickstoffkomplex unter Spaltung der N=N-Bindung und Bildung des Bis(imido)-Derivats (siehe Bild). Ähnlich entstehen mit O₂ und S₈ die analogen terminalen Bis(oxide) bzw. Bis(sulfide). Studien zur elektronischen Struktur der Vanadiumprodukte belegen, dass Reduktionsäquivalente vom Metall und von den Liganden an der Bindungsspaltung beteiligt sind.



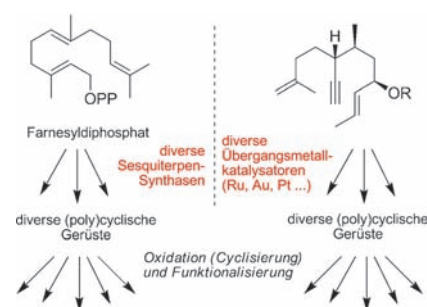
Naturstoffsynthese

G. Valot, J. Garcia, V. Duplan, C. Serba,
S. Barluenga,
N. Winssinger* — 5487 – 5490



Diversity-Oriented Synthesis of Diverse Polycyclic Scaffolds Inspired by the Logic of Sesquiterpene Lactones Biosynthesis

Natürliche Auslese: Eine acyclische Kette mit einem zu Farnesylidiphosphat analogen En-in-en-Motiv wurde mithilfe verschiedener Übergangsmetallkatalysatoren unter Bildung von sechs Molekülgerüsten cyclisiert (siehe Schema). Hierbei war das Guaianolid-Gerüst durch Eninen-Metathese zugänglich, was die Synthese von drei Naturstoffen ermöglichte.



Homogene Katalyse

S. Oishi, S. Saito* — 5491 – 5495



Double Molecular Recognition with Aminoorganoboron Complexes: Selective Alcoholysis of β -Dicarbonyl Derivatives



Doppelter Auftrag: Aminoorganobor-(AOB)-Komplexe erkennen und aktivieren Alkohole und β -Dicarbonyl-Einheiten und erleichtern dadurch die chemo- und regioselektive Alkohololyse der β -Dicarbonyle (siehe Schema). Die Strategie

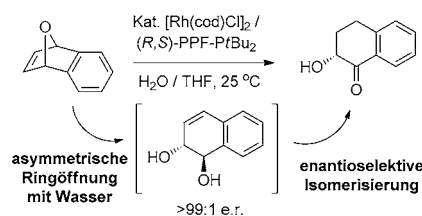
ermöglicht C-C-, C-N- und C-O-Bindungsspaltungen in Additions-Eliminierungs-Reaktionen unter annähernd neutralen Bedingungen und bietet eine neue Methode zur Umwandlung funktioneller Gruppen.

Dominoreaktionen

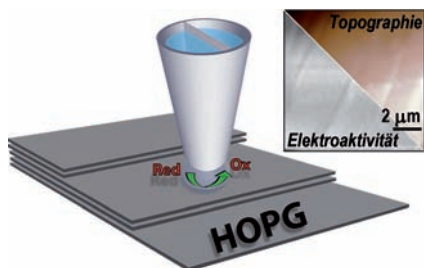
G. C. Tsui, M. Lautens* — 5496 – 5500



Rhodium(I)-Catalyzed Domino Asymmetric Ring Opening/Enantioselective Isomerization of Oxabicyclic Alkenes with Water



Wasserinduzierte asymmetrische Ringöffnung: Enantiomerenangereicherte 2-Hydroxy-1-tetralone sind durch eine neuartige Rh^I-katalysierte Dominoreaktion aus oxabicyclischen Alkenen zugänglich. Die Reaktion verläuft über eine wasserinduzierte asymmetrische Ringöffnung zur Bildung chiraler *trans*-1,2-Diol-Intermediate, die enantioselectiv isomerisieren (siehe Schema).



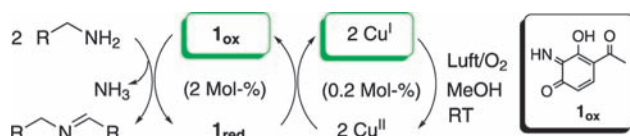
Und sie ist doch aktiv: Durch hochauflösende Rastermikroskopie mittels elektrochemischer Zelle (SECCM) wurde gezeigt, dass der Elektronentransfer an der Basalebene von hoch orientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) schnell ist. Mit diesem Befund muss das derzeitige Lehrbuchmodell für die Elektrochemie von HOPG grundlegend revidiert werden.

Elektrochemische Bildgebung

S. C. S. Lai, A. N. Patel, K. McKelvey, P. R. Unwin* — 5501 – 5504

Definitive Evidence for Fast Electron Transfer at Pristine Basal Plane Graphite from High-Resolution Electrochemical Imaging

Innentitelbild



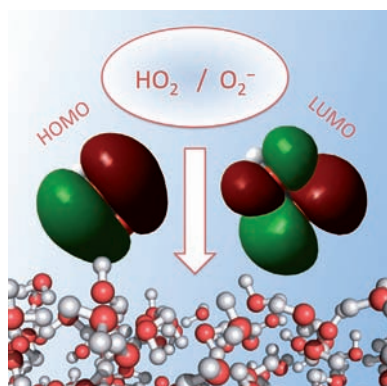
Gemeinsam: Katalytische Mengen an Cu^I und dem Topachinon-ähnlichen Katalysator **1_{ox}** (siehe Schema) reichen aus, um die α-C-H-Bindung von primären Aminen zu aktivieren und diese unter Umgebungs-

bedingungen in alkylierte Imine umzusetzen. Der atomökonomische Prozess toleriert verschiedene reaktive funktionelle Gruppen und ermöglicht selektive Kreuzkupplungen von zwei Aminen.

Homogene Katalyse

M. Largeron,* M.-B. Fleury — 5505 – 5508

A Biologically Inspired Cu^I/Topaquinone-Like Co-Catalytic System for the Highly Atom-Economical Aerobic Oxidation of Primary Amines to Imines



Ein Fisch auf dem Trockenen: Die chemischen Eigenschaften der in der Atmosphäre wichtigen freien Radikale HO₂[•] und O₂^{•-} an der Luft-Wasser-Grenzfläche wurden mithilfe von Computersimulationen untersucht. Säurestärke, HOMO-LUMO-Lücke und die Redoxpotentiale unterscheiden sich sowohl von denen im kondensierten Zustand als auch von denen in der Gasphase. Diese Befunde sind für die HO₂[•]-, Aerosol- und Wolkenchemie wichtig.

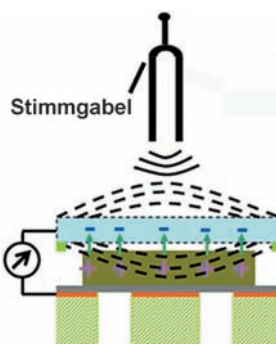
Atmosphärenchemie

M. T. C. Martins-Costa, J. M. Anglada, J. S. Francisco, M. F. Ruiz-Lopez* — 5509 – 5513

Reactivity of Atmospherically Relevant Small Radicals at the Air–Water Interface

Rücktitelbild

Graphenoxidfilme wurden als kostengünstige und flexible Nanogeneratoren hergestellt, die akustische Energie mit einem Wirkungsgrad von 12.1 % in Elektrizität umwandeln (siehe Bild). Der erzeugte Strom hing stark vom pH-Wert der Suspensionen ab, die zur Herstellung der Graphenoxidfilme verwendet wurden.



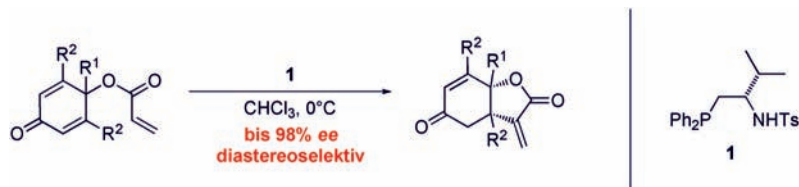
Oberflächenchemie

R. Que, Q. Shao, Q. Li, M. Shao,* S. Cai, S. Wang,* S.-T. Lee* — 5514 – 5518

Flexible Nanogenerators Based on Graphene Oxide Films for Acoustic Energy Harvesting

Asymmetrische Katalyse

S. Takizawa, T. M.-N. Nguyen,
A. Grossmann, D. Enders,
H. Sasai* — 5519–5522



Enantioselective Synthesis of α -
Alkylidene- γ -Butyrolactones:
Intramolecular Rauhut-Currier Reaction
Promoted by Acid/Base Organocatalysts

Teambildung: Die Titelreaktion bietet diastereoselektiven Zugang zu α -Alkyliden- γ -butyrolactonen mit bis zu 98% ee (siehe Schema; Ts = 4-Toluolsulfonyl). Der

enantioselective Prozess wird durch den Organokatalysator **1** katalysiert, der sowohl Lewis-basische als auch Brønsted-saure Einheiten enthält.

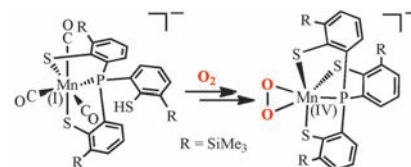
Sauerstoffaktivierung

C.-M. Lee,* C.-H. Chuo, C.-H. Chen,
C.-C. Hu, M.-H. Chiang,* Y.-J. Tseng,
C.-H. Hu, G.-H. Lee — 5523–5526



Structural and Spectroscopic
Characterization of a Monomeric Side-On
Manganese(IV) Peroxo Complex

Erwischt: Über die Bindung und Aktivierung von Sauerstoff durch einen Mangankomplex wird berichtet. Eine PS_3 -Koordinationsphäre, die um ein Mangan(I)-Zentrum gebaut wurde, ermöglichte die Isolierung eines monomeren Mangan(IV)-Peroxo-Komplexes, der bei Raumtemperatur stabil ist (siehe Bild). Zum Mechanismus der Aktivierung molekularen Sauerstoffs wird eine Mn^{II} -Zwischenstufe mit einer freien Koordinationsstelle zur Bindung des Substrats vorgeschlagen.

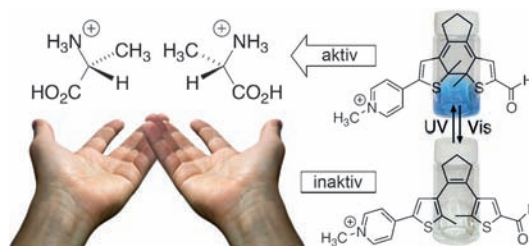


Photoresponsive Moleküle

D. Wilson, N. R. Branda* — 5527–5530



Turning „On“ and „Off“ a Pyridoxal 5'-
Phosphate Mimic Using Light



Licht wird verwendet, um ein photoresponsives Mimetikum des Cofactors Pyridoxalphosphat zwischen zwei Isomeren zu schalten, von denen nur eines die Racemisierung einer Aminosäure kataly-

sieren kann. Die Funktion beruht auf dem Herstellen und Unterbrechen der elektronischen Kommunikation zwischen den beiden Katalysatorkomponenten, einem Aldehyd und einem Pyridiniumkation.

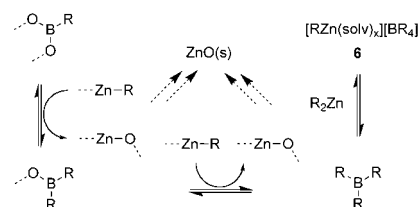
Transmetallierungen

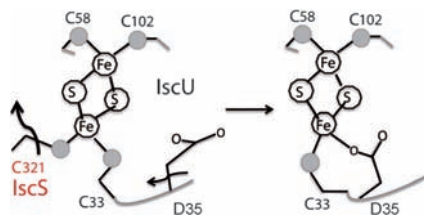
R. B. Bedford,* N. J. Gower,
M. F. Haddow, J. N. Harvey, J. Nunn,
R. A. Okopie, R. F. Sankey — 5531–5534



Exploiting Boron–Zinc Transmetalation for the Arylation of Benzyl Halides: What are the Reactive Species?

Einen Schritt weiter: Die Transmetallierungen von $ArB(OH)_2$ und $Ar_3B_3O_3$ mit Et_2Zn sind komplizierter als bisher angenommen, da lösungsmittelabhängige Gleichgewichte zwischen $ArB(OY)_2$ und $[RZn(solvent)_3][BR_4]$ vorliegen (siehe Bild). Die bisher unberücksichtigte Rolle des Organozink-Kations bei der Aktivierung dieser ansonsten reaktionsträgen Klasse von Elektrophilen wird aufgezeigt.



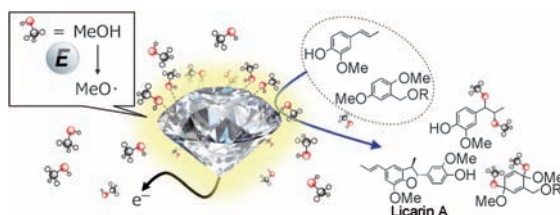


Der Weg zum Zentrum: IscS-Cystein-Desulfurasen und IscU-Gerüste sind am Aufbau biologischer Eisen-Schwefel-Cluster beteiligt. Die Röntgenkristallstruktur eines anaerob produzierten, mutierten $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{IscS-IscU}^{\text{D35A}})]_2$ -Komplexes zeigt einen Cluster, der von drei IscU-Cysteinen und dem aktiven IscS-Cystein koordiniert ist (siehe Bild). Im Kristall an der Luft ist der Cluster zu einem Fe_2S_2 -Zentrum oxidiert.

Biogenese

E. N. Marinoni, J. S. de Oliveira, Y. Nicolet, E. C. Raulfs, P. Amara, D. R. Dean, J. C. Fontecilla-Camps* — 5535 – 5538

(IscS-IscU)₂ Complex Structures Provide Insights into Fe_2S_2 Biogenesis and Transfer



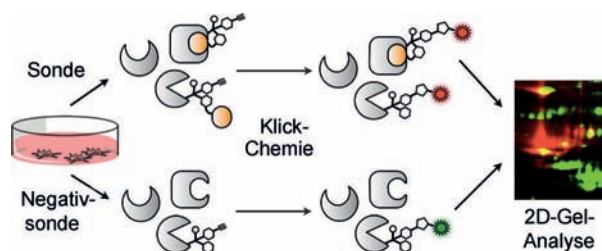
Direkter Beweis: Das Auftreten von Methoxyradikalen in einer anodischen Oxidation in Methanol an einer Bor-dotierten Diamantelektrode (BDDE)

wurde mit ESR-Spektroskopie nachgewiesen. Das BDDE-Protokoll ermöglichte die effektive Bildung des Neolignans Licarin A (siehe Bild).

Elektrosynthese

T. Sumi, T. Saitoh, K. Natsui, T. Yamamoto, M. Atobe, Y. Einaga,* S. Nishiyama* — 5539 – 5542

Anodic Oxidation on a Boron-Doped Diamond Electrode Mediated by Methoxy Radicals



Ziel gefunden: Durch Fluoreszenz-differenz in der 2D-Gelelektrophorese (FITGE) können Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Wirkstoffmolekülen in intakter zellulärer Umgebung beobachtet werden. Wo konventionelle Methoden keinen Erfolg hatten, gelang

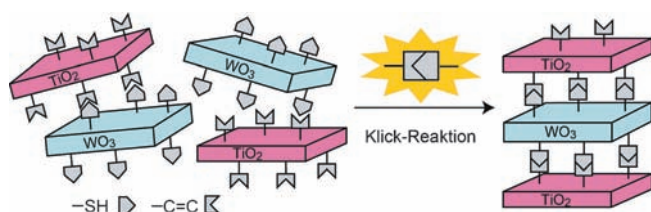
mit FITGE die Identifizierung des Zielproteins einer antiproliferativen Verbindung in lebenden Zellen durch Differenzierung zwischen spezifischer und unspezifischer Bindung von Photoaffinitäts-sonden.

Identifizierung von Wirkstoffzielen

J. Park, S. Oh, S. B. Park* — 5543 – 5547

Discovery and Target Identification of an Antiproliferative Agent in Live Cells Using Fluorescence Difference in Two-Dimensional Gel Electrophoresis

Titelbild



Schichtartige Titan- und Wolframoxide, die mit Alken- bzw. Thiolgruppen modifiziert sind, exfolieren in organischen Lösungsmitteln unter Bildung von Nano-

schichten, die dann über eine Klick-Reaktion abwechselnd stapeln (siehe Bild). Das Material verstärkt die photokatalytische Zersetzung von Methylenblau.

Klick-Chemie

D. Mochizuki,* K. Kumagai, M. M. Maitani, Y. Wada — 5548 – 5551

Alternate Layered Nanostructures of Metal Oxides by a Click Reaction

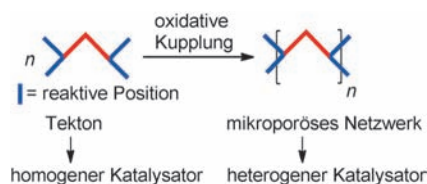


Organokatalyse

D. S. Kundu, J. Schmidt, C. Bleschke,
A. Thomas,* S. Blechert* — 5552–5555



A Microporous Binol-Derived Phosphoric
Acid



Keine Verlangsamung: Ein mikroporöser wiederverwendbarer heterogener Katalysator, hergestellt aus einem von 1,1'-Binaphthalin-2,2'-diol (binol) abgeleiteten Phosphorsäurechlorid, ist in verschiedenen Reaktionen genauso aktiv wie der entsprechende homogene Katalysator. Die Reaktionsgeschwindigkeiten, Ausbeuten und Enantioselektivitäten sind vergleichbar.

DOI: 10.1002/ange.201203247

Vor 100 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 hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Der Untergang der Titanic vor 100 Jahren war eine der größten Katastrophen der Moderne und steht bis heute für die Unkontrollierbarkeit der Natur. Fast 1500 Menschen fanden den Tod, und drei von ihnen mit Verbindungen zur Chemie werden in den Todesanzeigen von Heft 21/1912 der *Angewandten Chemie* genannt: Benjamin Guggenheim, der ein Imperium von Schmelzanlagen für die Metallproduktion besaß und einer der reichsten Männer der Welt war, Henry F. Julian, Autor des damals sehr verbreiteten und bis heute aufgelegten Handbuchs „Cyaniding Gold and Silver Ores“, und der Elektrochemiker Ernest Sjostedt.

Einen Überblick über die Entwicklungen in der pharmazeutischen Chemie des Jahres 1911 gibt Ferdinand Flury, damals noch Assistent in Würzburg und späterer Mitarbeiter von Fritz Haber am Kaiser-Wilhelm-Institut in Berlin. Höhepunkte

der Forschungen waren die Synthese neuer Glucoside durch Fischer und von *ortho*-Arsanilsäure durch Benda sowie Untersuchungen zur Biosynthese von Pflanzenalkaloiden durch Pictet und Spengler. Die nach letzteren benannte Reaktion, die Kondensation von Aryl-ethylaminen mit Aldehyden, wird noch heute vielfach eingesetzt und war erst vor kurzem Thema eines Aufsatzes in der *Angewandten Chemie* (2011, 123, 8692).

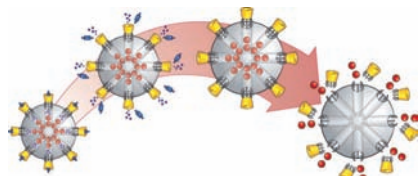
Lesen Sie mehr in Heft 21/1912



Heft 22 von 1912 enthält einen Vortrag des Physikers Hans Lehmann von der Firma Carl Zeiss in Jena über die Lumineszenzanalyse in reinem UV-Licht. Die Arbeiten an diesem Projekt bildeten die Grundlage für die bald folgende

Entwicklung des ersten serienreifeen Fluoreszenzmikroskops. Nachfolger dieser Geräte finden heute breite Verwendung in modernen Forschungslabors, vor allem in der Biochemie zur Visualisierung von Zellbestandteilen. Der Trick besteht darin, spezifische Proteine mit fluoreszierenden Partnern zu markieren, um so Rückschlüsse auf den Ort des Proteins in der Zelle ziehen zu können. Der berühmteste Marker ist natürlich das grün fluoreszierende Protein, für dessen Entdeckung und Entwicklung Shimomura, Chalfie und Tsien 2008 den Chemie-Nobelpreis erhielten. Ihre Nobelvorträge können in der *Angewandten Chemie* (2009, 121, 5698) nachgelesen werden.

Lesen Sie mehr in Heft 22/1912

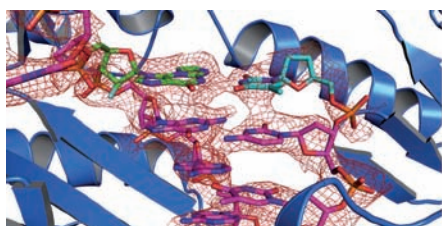


Zwei Fliegen mit einer Klappe: Die kovalente Bindung von β -Cyclodextrin (gelb; siehe Bild) an mesoporöse Siliciumdioxid-Nanopartikel (MSNs) ergibt ein duales Freisetzungssystem, das mit unterschiedlich großen Wirkstoffen (blaue und rote Kugeln) beladen werden kann, die sich auf verschiedene Stimuli hin nacheinander freisetzen lassen. Die kleineren Moleküle werden durch Absenken des pH-Wertes freigesetzt, die größeren nach Abspaltung der Cyclodextrine von der MSN-Oberfläche.

Nanotechnologie

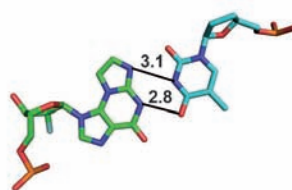
C. Wang, Z. Li, D. Cao, Y.-L. Zhao, J. W. Gaines, O. A. Bozdemir, M. W. Ambrogio, M. Frascioni, Y. Y. Botros, J. I. Zink,* J. F. Stoddart* — 5556–5561

Stimulated Release of Size-Selected Cargos in Succession from Mesoporous Silica Nanoparticles



Das instabile DNA-Addukt $N^2,3$ -Ethenoguanin ($N^2,3$ - ϵ G), das durch Einwirkung von kanzerogenem Vinylchlorid oder durch oxidativen Stress entsteht, wurde mithilfe einer Isosteren-Strategie zur Stabilisierung der glycosidischen Bindung in

ein Oligonukleotid eingebaut. Diese Modifikation wurde dann genutzt, um die Replikation von $N^2,3$ - ϵ G durch verschiedene DNA-Polymerasen zu untersuchen (siehe Schema).



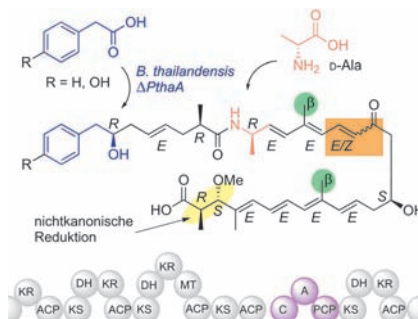
DNA-Schäden

L. Zhao, P. P. Christov, I. D. Kozekov, M. G. Pence, P. S. Pallan, C. J. Rizzo, M. Egli, F. P. Guengerich* — 5562–5565

Replication of $N^2,3$ -Ethenoguanine by DNA Polymerases



Noch vor dem Zerfall entschlüsselt: Die kryptischen und höchst instabilen Polyketidmetaboliten Thailandamid A und B wurden aus *Burkholderia thailandensis* isoliert und ihre absoluten Konfigurationen durch eine Kombination von chemischem Abbau, Bioinformatik, NMR-Spektroskopie, Vorläufer-dirigierter Biosynthese und Analyse der Biosyntheseintermediate aufgeklärt.



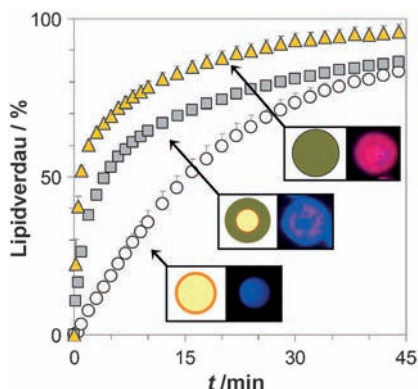
Polyketide

K. Ishida, T. Lincke, C. Hertweck* — 5566–5570

Assembly and Absolute Configuration of Short-Lived Polyketides from *Burkholderia thailandensis*



Leichte Kost: SiO_2 -Lipid-Hybridmikropartikel mit nanostrukturiertem Inneren wurden aus Emulsionen submikrometergroßer mesoporöser und nichtporöser SiO_2 -Nanopartikeltemplate erzeugt. Mit den lipidbasierten Mikropartikeln kann die orale Gabe von Pharmaka simuliert und die Wirkstoffabsorption durch Steuerung des enzymatischen Verdaus von Lipidkolloiden gesteigert werden (\circ Öllösung, \triangle Lipid-Nanopartikel-Hybrid, \square Lipid, eingeschlossen im Hybrid).



Hybridnanomaterialien

A. Tan, A. Martin, T.-H. Nguyen, B. J. Boyd, C. A. Prestidge* — 5571–5575

Hybrid Nanomaterials that Mimic the Food Effect: Controlling Enzymatic Digestion for Enhanced Oral Drug Absorption

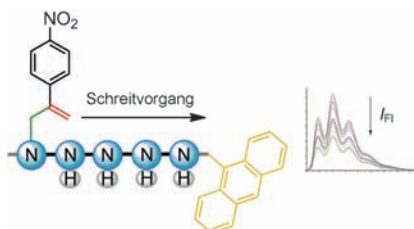


Molekulare Schreiter

A. G. Campaña, A. Carbone, K. Chen,
D. T. F. Dryden, D. A. Leigh,*
U. Lewandowska,
K. M. Mullen 5576–5579



A Small Molecule that Walks Non-Directionally Along a Track Without External Intervention



Auf molekularem Terrain: Ein Molekül kann ohne äußere Einwirkung entlang einer Pentaethylenimin-Bahn vor und zurück schreiten. Die eindimensionale Bewegung ist hoch prozessiv (mittlere Schrittzahl 530) und verläuft Schritt für Schritt zwischen benachbarten Amingruppen. Der Schreiter vollführt beim Schreiten eine einfache Aufgabe: Er löscht die Fluoreszenz einer Anthracengruppe, die an einem Ende der Bahn angebracht ist.

Innen-Rücktitelbild

Bor-Heterocyclen

T. Araki, A. Fukazawa,
S. Yamaguchi* 5580–5583



Electron-Donating Tetrathienyl-Substituted Borole



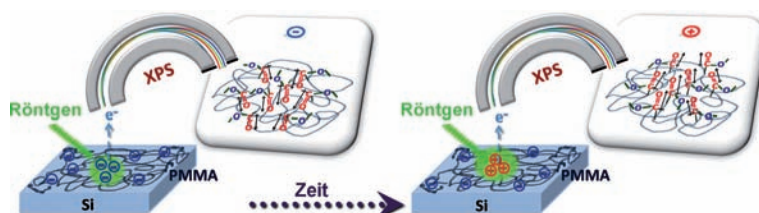
Grünes Borol debütiert: Ein Heteroaryl-substituiertes Borol mit peripheren Thienylgruppen hat neben einem tiefen LUMO ein außergewöhnlich hohes HOMO, was der Verbindung ungewöhnliche photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften verleiht. Dieser Befund verdeutlicht den stark elektronenschiebenden Charakter des Borolrings.

Oberflächenladungen

E. Yilmaz, H. Sezen,
S. Suzer* 5584–5588



Probing the Charge Build-Up and Dissipation on Thin PMMA Film Surfaces at the Molecular Level by XPS



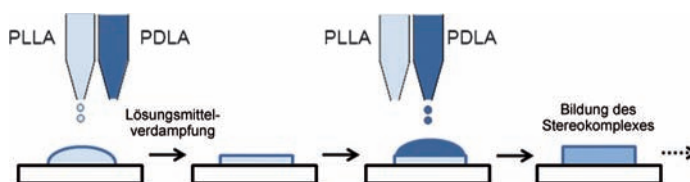
Wie ist die Ladung? Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde genutzt, um den Ladungszustand und die Dynamik des Ladungsaufbaus und -abbaus auf einem dünnen Polymethylmethacrylat-

Film zu bestimmen. Der Film ist zunächst negativ mit ungefähr -2 V geladen und lädt sich während der XPS-Analyse allmählich positiv auf.

Drucken von Stereokomplexen

T. Akagi, T. Fujiwara,
M. Akashi* 5589–5592

Rapid Fabrication of Polylactide Stereocomplex Using Layer-by-Layer Deposition by Inkjet Printing



Jetset: Durch schichtweises Abscheiden von Poly(L-lactid) (PLLA) und Poly(D-lactid) (PDLA) wird ein Polylactid(PLA)-Stereokomplex auf einem Substrat hergestellt (siehe Bild). Die Anwendung mehr-

facher Tintenstrahldurchgänge verbessert die Kristallstruktur des PLA-Komposits, ohne dass zwischendurch gespült werden muss.



Eine klare Antwort: Ein kostengünstiges bioaktives Testpapier zur Bluttypisierung (AB0 und RhD) wurde entwickelt (siehe Bild). Die Idee ist von J. K. Rowlings „Harry Potter und die Kammer des Schreckens“ inspiriert, wo ein Stück Papier nach Informationen gefragt wird und die Antwort direkt auf dem Papier geschrieben steht.

Diagnostik

M. Li, J. Tian, M. Al-Tamimi,
W. Shen* _____ 5593 – 5597

Paper-Based Blood Typing Device That Reports Patient's Blood Type „in Writing“



Hintergrundinformationen sind unter www.angewandte.de erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter 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).

Angewandte Berichtigung

Die Autoren dieser Zuschrift möchten ihre Beschreibung von Arbeiten aus Qing Lins Gruppe (S. 4543, rechte Spalte) korrigieren. Diese Gruppe brachte mithilfe von reaktiven Estern Norbornene an Proteine an und erreichte durch 1 min Bestrahlung in Gegenwart von Tetrazolen eine Photo-Klick-Reaktion.^[8]

[8] g) Z. Yu, R. K. Lim, Q. Lin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13325

Genetische Kodierung einer Norbornen-Aminosäure zur milden und selektiven Modifikation von Proteinen mit einer kupferfreien Klick-Reaktion

E. Kaya, M. Vrabel, C. Deiml, S. Prill,
V. S. Fluxa, T. Carell* _____ 4542–4545

Angew. Chem. **2012**, *124*

DOI: 10.1002/ange.201109252

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

Service

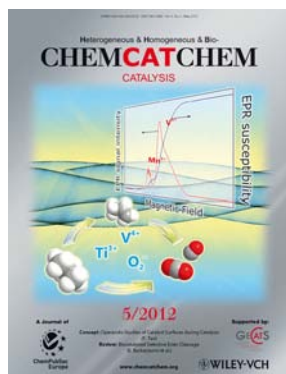
**Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften
der Angewandten** _____ 5374 – 5376

Vorschau _____ 5598

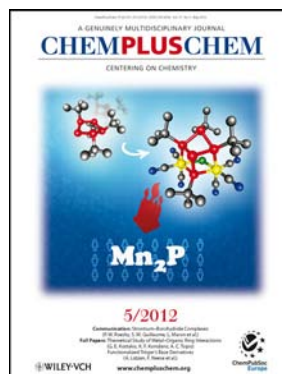
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatcher.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org