



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

F. P. C. Binder, K. Lemme, R. C. Preston, B. Ernst*: Sialyl Lewis^x: A "Pre-organized Water Oligomer"?

R. Liu, G. Yuan, C. L. Joe, T. E. Lightburn, K. L. Tan,* D. Wang*: Silicon Nanowires as Photoelectrodes for Carbon Dioxide Fixation



„.... Die großen Herausforderungen der Wirkstoffforschung können daher die chemisch-biologische Forschung und davon ausgehend die organische Synthese inspirieren, und umgekehrt können die Ergebnisse chemisch-biologischer Forschung die Wirkstoffforschung vorantreiben ...“
Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Herbert Waldmann.

Editorial

H. Waldmann* **6388 – 6389**

Wirkstoffforschung der Dritte im Bunde!



„Auf meine Karriere rückblickend würde ich sagen, dass sich so mancher Umweg gelohnt hat.
Mit achtzehn wollte ich gerne Chemie studieren, musste aber zuerst zur Bundeswehr ...“
Dies und mehr von und über Frank Würthner finden Sie auf Seite 6415.

Autoren-Profile

Frank Würthner **6414 – 6415**



B. List



M. Christmann



K. Müllen

Nachrichten

Otto-Bayer-Preis: B. List **6416**

Nachwuchswissenschaftler-Preis für Naturstoff-Forschung:
M. Christmann **6416**

BASF Award for Organic Electronics und Einstein-Professur:
K. Müllen **6416**

Bücher

rezensiert von A. Credi **6417**

Supramolecular Photochemistry

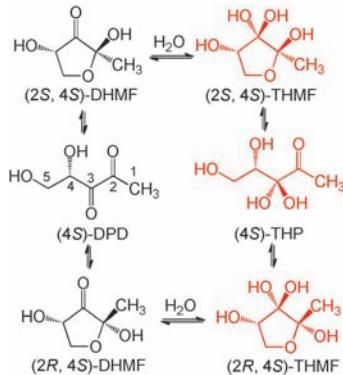
V. Ramamurthy, Yoshihisa Inoue

Highlights

Bakterielle Kommunikation

R. J. Worthington,
C. Melander* **6420–6422**

Auf den Spuren der bakteriellen
Interspezies-Kommunikation

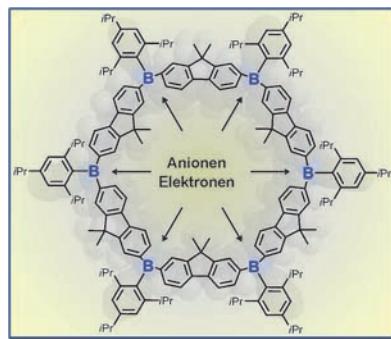


Das universelle Signalmolekül von Bakterien, Autoinducer-2 (AI-2), leitet sich von 4,5-Dihydroxy-2,3-pentandion (DPD) ab, das ein komplexes Gleichgewicht aus verschiedenen Formen bildet (siehe Schema). Jetzt wurde durch NMR-Spektroskopie gezeigt, dass die Strukturvielfalt von DPD über einen weiten pH-Bereich noch größer ist als bislang vermutet.

Lewis-saure Cyclophane

F. P. Gabbaï* **6423–6425**

Boracyclophane: Lewis-saure
Makrocyclen



Ein p-dotiertes konjugiertes Cyclophan:

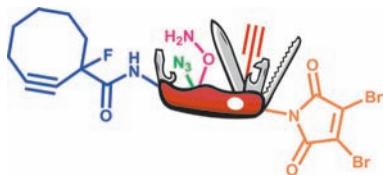
Die sechs Boratome eines kürzlich beschriebenen Cyclophans (siehe Bild) verleihen diesem neuartigen Makrocyclus einzigartige Eigenschaften. Der Makrocyclus geht sechs aufeinanderfolgende reversible Reduktionen zum Hexaanion ein. Er kann auch sechs nucleophile Anionen binden, ein Prozess, der mit einer Fluoreszenzlösung einhergeht und dem Makrocyclus einen elektronenreichen Charakter gibt.

Kurzaufsätze

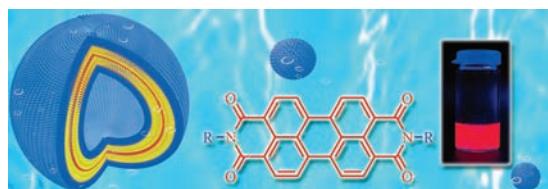
Molekülgerüste

D. M. Beal, L. H. Jones* **6426–6432**

Mehrfache orthogonale Konjugationen mit Molekülgerüsten: Anwendung in der chemischen Biologie und Wirkstoff-Forschung

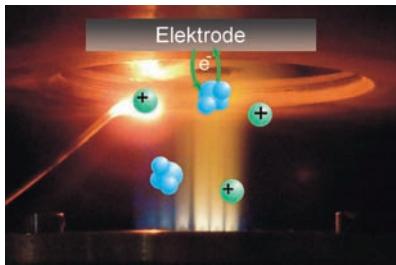


Mehr Werkzeuge bitte! Die Auswahl an Transformationen, die die Chemie an der Schnittstelle zur Biologie bereitstellt, ist vor allem im pharmazeutischen Umfeld immer noch unzureichend. Unlängst wurden heteropolyfunktionelle Molekülgerüste (im Bild als Taschenmesser dargestellt) entwickelt, die sich für sequenzielle Klick-Reaktionen eignen und von großem Nutzen in der chemischen Biologie und für chemisch aktivierte Biotherapeutika sein können.

Aufsätze

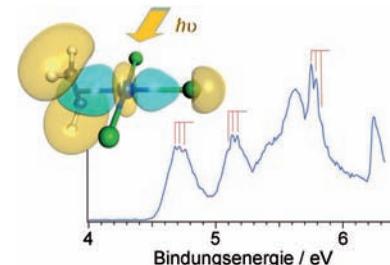
In Wasser können amphiphile Perylenbisimid-Farbstoffe mittels starker hydrophober Wechselwirkungen faszinierende funktionelle Nanostrukturen bilden.

Dieser Aufsatz beschreibt die aktuellen Entwicklungen in der Selbstorganisation von Perylenbisimididen in Wasser zu π - π -gestapelten Molekülverbänden.

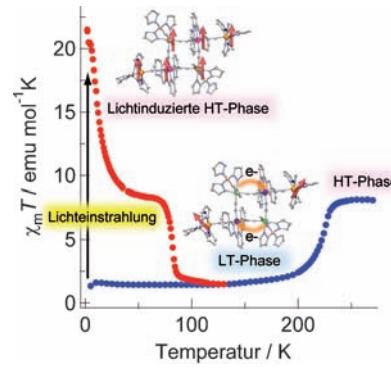


Chemie in Flammen: Über dynamische Gasphasen-Elektrochemie in einem flammenionisierten Medium als Elektrolyt wird berichtet (siehe Bild). Mit dieser Methode ist es möglich, Redoxreaktionen außerhalb der Potentialgrenzen, die durch das Lösungsmittel konventioneller elektrochemischer Flüssigphasenreaktionen gesetzt sind, durchzuführen.

Licht auf Zeise: In einer Studie des Zeise-Anions, $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$, und seiner Brom- und Iodanaloga werden aus spektralen Merkmalen abgeleitete Informationen über die elektronische Struktur der Spezies mithilfe von Coupled-Cluster-Rechnungen zugeordnet. Den Rechnungen zufolge nimmt die Elektronenbindungsenergie mit der Halogengröße ab und gibt es eine synergistische η^2 -Wechselwirkung zwischen C_2H_4 und den PtX_3^- -Anionen.



Einzelmolekülmagnete: Ein Cyanid-verbrückter sechskerniger Eisen(III)-Cobalt(II)-Komplex zeigt bei 220 K einen Spinübergang, der an einen thermischen Elektronentransfer gekoppelt ist. Lichteinstrahlung bei tiefer Temperatur (LT; HT = hohe Temperatur) erzeugt einen metastabilen Zustand, der beim Messen der magnetischen Suszeptibilität (χ_m ; siehe Bild) langsame magnetische Relaxation aufwies.

**Supramolekulare Chemie**

D. Görl, X. Zhang,
F. Würthner* **6434–6455**

Molekülverbände von Perylenbisimid-Farbstoffen in Wasser

Zuschriften**Elektrochemie**

A. Elahi, T. Fowowe,
D. J. Caruana* **6456–6461**

Dynamic Electrochemistry in Flame Plasma Electrolyte

**Frontispiz****Gasförmige Organometallverbindungen**

G.-L. Hou, H. Wen, K. Lopata, W.-J. Zheng,
K. Kowalski, N. Govind, X.-B. Wang,*
S. S. Xantheas* **6462–6466**

A Combined Gas-Phase Photoelectron Spectroscopic and Theoretical Study of Zeise's Anion and Its Bromine and Iodine Analogues

**Titelbild****Photoschaltbarer Magnetismus**

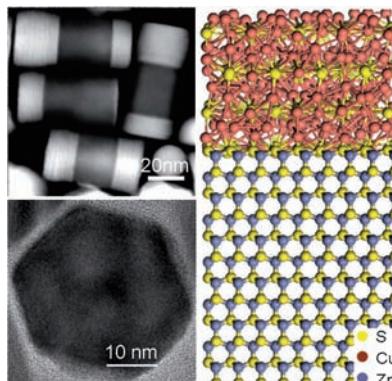
M. Nihei, Y. Okamoto, Y. Sekine,
N. Hoshino, T. Shiga, I. P.-C. Liu,
H. Oshio* **6467–6470**

A Light-Induced Phase Exhibiting Slow Magnetic Relaxation in a Cyanide-Bridged $[\text{Fe}_4\text{Co}_2]$ Complex

**Rücktitelbild**

Heteronanostrukturen

S. K. Han, M. Gong, H. B. Yao,
Z. M. Wang, S. H. Yu* — **6471–6474**



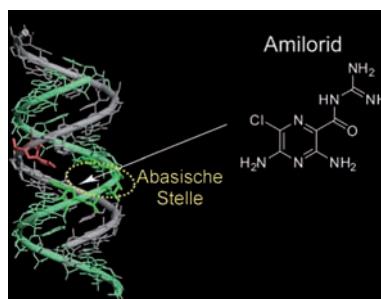
Komplexe hexagonal-prismatische

$\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{ZnS}$ -Heteronanostrukturen wurden mithilfe eines Kolloidverfahrens synthetisiert. Ausgehend von CuI und $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ in Oleylamin als Vorstufen wurden Strukturen vom Typ $\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{ZnS}$, $\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{ZnS}-\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ und $\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{ZnS}-\text{Cu}_{1.94}\text{S}-\text{ZnS}-\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ Heteronanostrukturen in Schrauben-, Hantel- und Sandwichform erhalten.

Innen-Rücktitelbild

RNA-Strukturen

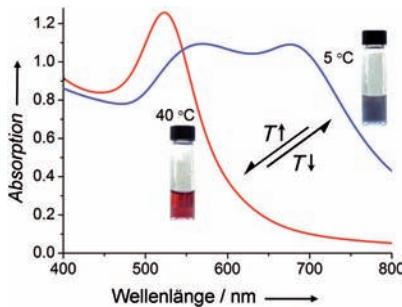
Y. Sato, T. Ichihashi, S. Nishizawa,
N. Teramae* — **6475–6478**



Fest gebunden: Die Bindungsaffinität von Amilorid zur abasischen (AP-)Stelle in einer Doppelstrang-RNA (siehe Bild) ist zwei Größenordnungen besser als die Affinität der entsprechenden AP-Stelle in einer Doppelstrang-DNA. Die beobachtete hohe Bindungsaffinität zur Doppelstrang-RNA entsteht durch einen Enthalpie-Gewinn. Die bindungsinduzierte Fluoreszenz des Amilorids kann zum Nachweis von microRNA verwendet werden.

Selbstorganisation

Y. Liu, X. Han, L. He, Y. Yin* — **6479–6483**



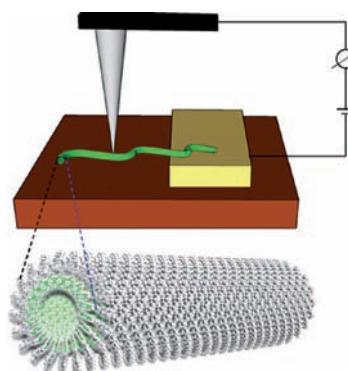
Geladene kolloidale Goldnanopartikel

(AuNPs) können abhängig von der Temperatur in wässriger Lösung aggregieren und deaggregieren und zeigen eine Plasmonenkopplung, die reversibel und thermoresponsiv abgestimmt werden kann. Das reversible Abstimmen geschieht durch die Manipulation der elektrostatischen Wechselwirkung mithilfe des temperaturabhängigen Zeta-Potentials der geladenen Goldpartikel (siehe die Extinktionsspektren einer Goldnanopartikel-Dispersion).

Nanoröhren

S. Sengupta, D. Ebeling, S. Patwardhan,
X. Zhang, H. von Berlepsch, C. Böttcher,
V. Stepanenko, S. Uemura, C. Hentschel,
H. Fuchs, F. C. Grozema,
L. D. A. Siebbeles, A. R. Holzwarth,
L. F. Chi,* F. Würthner* — **6484–6488**

Leitende Röhren: Selbstgeordnete Nanoröhren eines Bakteriochlorophylls erinnern an natürliche chlorosomale lichtsammelnde Verbände. Abgeschieden auf einem nichtleitenden Siliciumoxid-Wafer als Substrat (siehe Bild, braun) und nach Kontaktierung mit einem leitenden Polymer (gelb) zeigen diese Chlorin-Nanoröhren außergewöhnliche Ladungstransport-eigenschaften.



Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte Fest-Symposium

Dienstag, den 12. März 2013

Henry-Ford-Bau / FU Berlin*

Redner



Carolyn R.
Bertozzi



François
Diederich



Alois
Fürstner



Roald Hoffmann
(Nobelpreis 1981)



Susumu
Kitagawa



Jean-Marie Lehn
(Nobelpreis 1987)



E.W. „Bert“
Meijer



Frank
Schirrmacher
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert
Schlögl



George M.
Whitesides



Ahmed Zewail
(Nobelpreis 1999)

Weitere Informationen:



angewandte.org/symposium

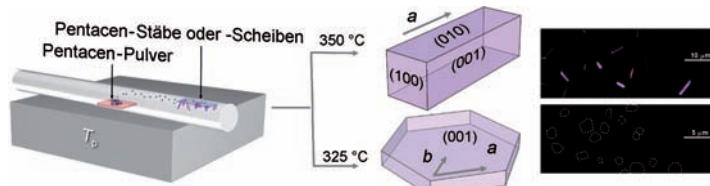


* Die Chemiedozententagung 2013
findet am 11. und 13. März 2013 an
gleicher Stelle statt.



Photolumineszenz

J. E. Park, M. Son, M. Hong, G. Lee,
H. C. Choi* **6489–6494**



- Crystal-Plane-Dependent Photoluminescence of Pentacene 1D Wire and 2D Disk Crystals

1D leuchtet, 2D nicht: Pentacene zeigt eine netzebenenabhängige Photolumineszenz (PL), wie anhand hochkristalliner stab- und scheibenförmiger Strukturen demonstriert wird, die durch Verdampfung/Kondensation/Umkristallisation (VCR) herge-

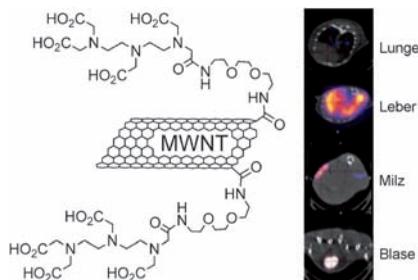
stellt wurden. Obwohl Stäbe und Scheiben identische trikline Kristallstrukturen aufweisen, photolumineszieren nur die Stäbe aufgrund des Vorhandenseins von „PL-aktiven“ (010)-Ebenen.

Nanoröhren-Toxikologie

K. T. Al-Jamal, A. Nunes, L. Methven,
H. Ali-Boucetta, S. Li, F. M. Toma,
M. A. Herrero, W. T. Al-Jamal,
H. M. M. ten Eikelder, J. Foster,
S. J. Mather, M. Prato,* A. Bianco,*
K. Kostarelos* **6495–6499**

- Degree of Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes Determines Tissue Distribution and Excretion Profile

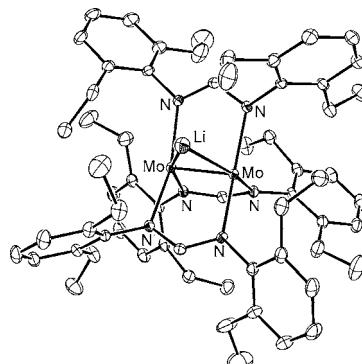
So wird man die Röhren los: Die Retention funktionalisierter mehrwandiger Nanoröhren (MWNTs) in Mausorganen wurde durch berechnete Einphotonen-emissionstomographie und quantitative Szintigraphie ermittelt (siehe Schema). Eine stärkere Funktionalisierung der MWNTs erhöhte die renale Clearance, während bei weniger starker Funktionalisierung eine Akkumulation im retikuloendothelialen System auftrat.



Metall-Metall-Mehrfachbindungen

S.-C. Liu, W.-L. Ke, J.-S. K. Yu,* T.-S. Kuo,
Y.-C. Tsai* **6500–6503**

- An Electron-Rich Molybdenum–Molybdenum Quintuple Bond Spanned by One Lithium Atom

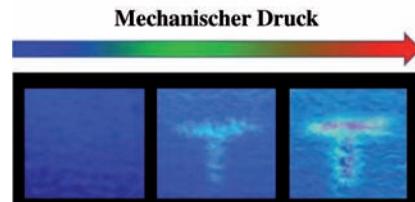


Nimm fünf: Ein einzigartiger, fünffach gebundener Dimolybdän-Komplex $[Mo_2(\mu\text{-Li})\{\mu\text{-HC}(N\text{-}2,6\text{-Et}_2C_6H_3)_2\}_3]$ (siehe Bild) wurde synthetisiert und charakterisiert. Die Mo-Mo-Wechselwirkung schließt ein unerwartetes verbrückendes Li^{+} -Ion mit ein. Berechnungen zeigen, dass das verbrückende Li^{+} -Ion die Mo-Mo-Bindungslänge nicht beeinflusst ($2.0612(4)$ Å), aber eine relativ kleine effektive Mo-Mo-Bindungsordnung von 3.67 bewirkt.

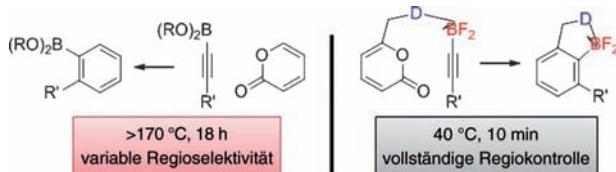
Mechanochrome Lumineszenz

M. J. Teng, X. R. Jia,* X. F. Chen,
Y. Wei **6504–6507**

- A Dipeptide-Based Multicolored-Switching Luminescent Solid Material: When Molecular Assemblies Meet Mechanochemical Reaction



Farbschemata: Ein mechanochromes Material aus zwei Arten von Peptiden, die mit einer Pyrengruppe bzw. Rhodamin-B-Einheiten funktionalisiert sind, kann mehrere Lumineszenzfarben wie Blau, Grün und Rötlich annehmen (siehe Bild). Das mechanochrome Verhalten beruht auf einer Kombination von Strukturänderungen in molekularen Aggregaten und chemischen Strukturen.



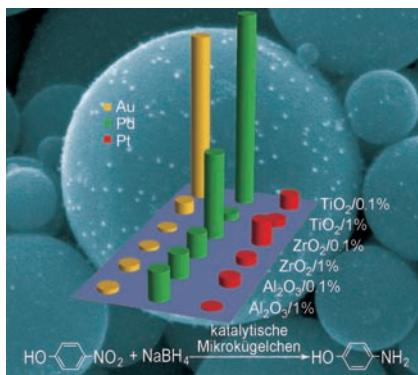
Arenborane leicht gemacht: Cycloadditionen mit Alkinylboranen zur Bildung aromatischer Difluorborane wurden entwickelt, die unter sehr viel milderen und effizienteren Reaktionsbedingungen als

mit konventionellen Methoden durchgeführt werden können (siehe Schema). Die aromatischen Borane lassen sich leicht in eine Reihe nützlicher Produkte überführen.

Cycloadditionen

J. D. Kirkham, R. J. Butlin,
J. P. A. Harrity* ————— 6508–6511

A Mild Benzannulation through Directed Cycloaddition Reactions

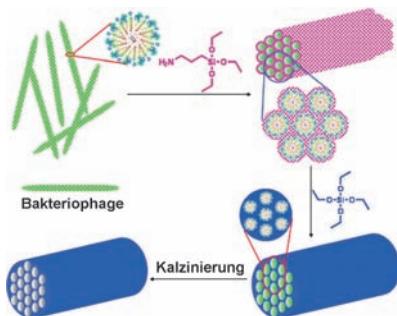


Katalytische Mikrokugelchen: Ein allgemeiner und einfacher Zugang zu mesoporösen Metalloxidmikrokugelchen, die mit Edelmetallnanopartikeln beladen sind (siehe TEM-Aufnahme im Bild), wird vorgestellt. Unter 18 Oxid/Edelmetall-Katalysatoren lieferten TiO_2 -Mikrokugelchen mit 0.1 Mol-% Pd bei der Reduktion von 4-Nitrophenol mit NaBH_4 die höchste Umsatzfrequenz (siehe Bild).

Katalytische Mikrokugelchen

Z. Jin, M. D. Xiao, Z. H. Bao, P. Wang,
J. F. Wang* ————— 6512–6516

A General Approach to Mesoporous Metal Oxide Microspheres Loaded with Noble Metal Nanoparticles



Ein nützlicher Virus: Monodisperse faserartige Bakteriophagen ordnen sich zu einem hexagonalen Gitter an, das als Templat für SiO_2 -Nanostrukturen diente. Entfernen der Bakteriophagen-Struktur durch Kalzinieren führte zur Bildung einer neuen Klasse mesoporöser SiO_2 -Fasern mit Porenstrukturen, die durch die Struktur der Bakteriophagen definiert sind (siehe Bild).

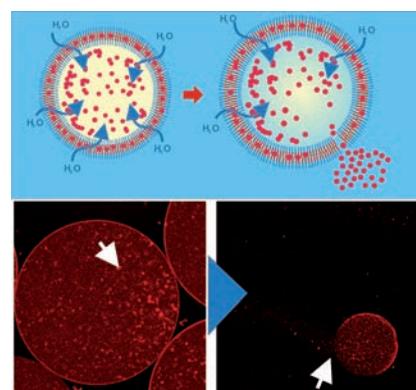
Biomineralisierung

C. B. Mao,* F. Wang, B. Cao 6517–6521

Controlling Nanostructures of Mesoporous Silica Fibers by Supramolecular Assembly of Genetically Modifiable Bacteriophages



Zum Bersten gespannt: Ein Zytoskelettprotein (rote Punkte im Schema) wird in künstlichen Zellen bestehend aus biokompatiblen Polymersomen mit eingeschlossener Expressionsmaschinerie und Aminosäure-Bausteinen exprimiert. Die Freisetzung der Proteine kann durch einen negativen osmotischen Schock ausgelöst werden.



Künstliche Zellen

C. Martino, S.-H. Kim, L. Horsfall,
A. Abbaspourrad, S. J. Rosser, J. Cooper,*
D. A. Weitz* ————— 6522–6526

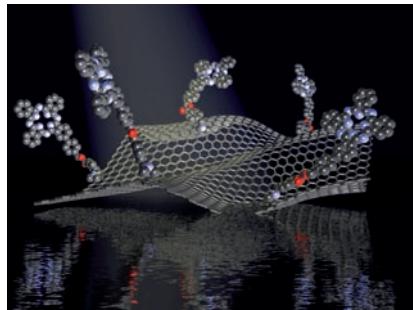
Protein Expression, Aggregation, and Triggered Release from Polymersomes as Artificial Cell-like Structures



Graphen

M.-E. Ragoussi, J. Malig, G. Katsukis,
B. Butz, E. Spiecker, G. de la Torre,*
T. Torres,* D. M. Guldi* — **6527–6531**

 Linking Photo- and Redoxactive Phthalocyanines Covalently to Graphene



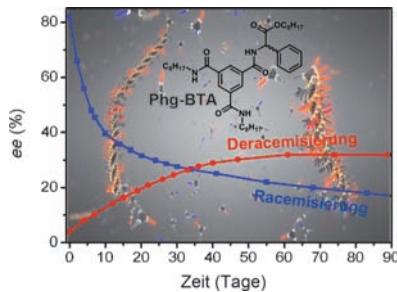
„Grünes“ Graphen: Ein lichtsammelndes und elektronendonierendes Phthalocyanin wurde erstmals an die Basalebene eines wenige Schichten umfassenden Graphens kovalent gebunden (siehe Bild). Untersuchungen der physikochemischen Eigenschaften offenbaren eine ultraschnelle Ladungstrennung vom photoangeregten Phthalocyanin zum Graphen, an die sich eine langsamere Ladungsrekombination anschließt.

Supramolekulare Systeme

S. Cantequin, H. M. M. t. Eikelder,
A. J. Markvoort, M. A. J. Veld,
P. A. Korevaar, M. M. Green,
A. R. A. Palmans,*
E. W. Meijer* — **6532–6537**

 Consequences of Cooperativity in Racemizing Supramolecular Systems

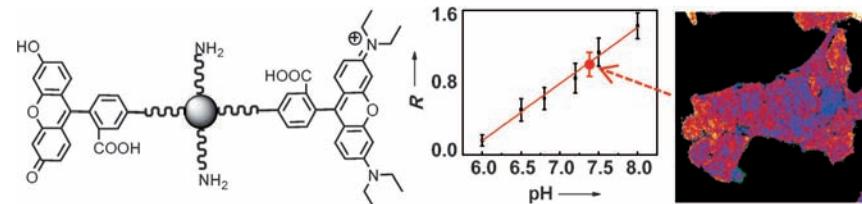
Auxiliar mit Befehlsgewalt: Das kooperativ helicale Aggregate bildende Phg-BTA (siehe Schema) zeigt in Gegenwart von Basen ein beispielloses Racemisierungsverhalten. Unter thermodynamischer Kontrolle resultiert der Zusatz geringer Mengen eines chiralen Auxiliars zur Mischung in einer Deracemisierung, die schließlich einen Enantiomerenüberschuss von 32 % erreicht. Die Ergebnisse werden mithilfe eines theoretischen Modells erklärt.



Fluoreszenzsonden

W. Shi,* X. H. Li, H. M. Ma* — **6538–6541**

 A Tunable Ratiometric pH Sensor Based on Carbon Nanodots for the Quantitative Measurement of the Intracellular pH of Whole Cells



Voll im Bilde: Kohlenstoffnanopunkte, die mit zwei Fluoreszenzfarbstoffen markiert sind, fungieren als ratiometrische pH-Sensoren zur Messung intrazellulärer pH-Werte. Die Nanosensoren zeigen gute

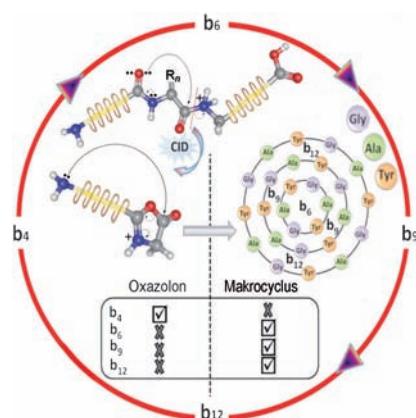
Biokompatibilität und Dispergierbarkeit. Quantitative Analysen an intakten HeLa-Zellen und von pH-Fluktuationen im Zusammenhang mit oxidativem Stress wurden durchgeführt.

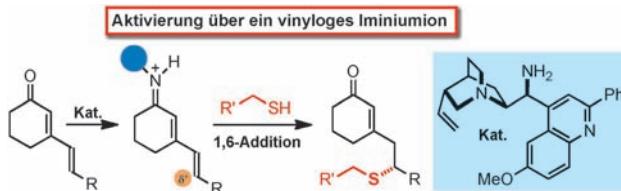
Peptidkonformationen

M. Tirado, N. C. Polfer* — **6542–6544**

 Defying Entropy: Forming Large Head-to-Tail Macrocycles in the Gas Phase

Spektrale Fingerabdrücke: Kollisionsinduzierte Dissoziation (CID) von protonierten Peptiden in der Gasphase führt zu linearen Ionenfragmenten mit fünfgliedrigem Oxazolon-Ring am terminalen Kohlenstoff-Atom. Mit Infrarotspektroskopie wird gezeigt, dass kleinere Fragmente eine Oxazolonstruktur bilden. Für mittlere und große Fragmente wird Kopf-Schwanz-Isomerisierung zu Makrocyclen beobachtet (siehe Bild).





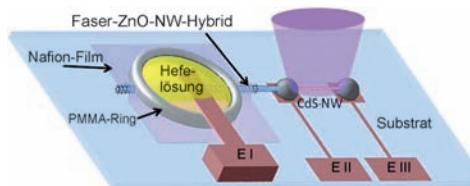
Fernübertragung: In Gegenwart chiraler Amine werden 2,4-Dienone an der δ -Position für den Angriff eines Nucleophils aktiviert, was als Katalyse über ein vinylloges Iminiumion bezeichnet wird. Hier wird die 1,6-Addition von Alkylthiolen an

β -substituierte cyclische Dienone unter Katalyse durch ein Cinchona-basiertes primäres Amin vorgestellt, die hoch stereoselektiv und mit einer hohen Selektivität für die δ -Position abläuft.

Asymmetrische Organokatalyse

X. Tian, Y. Liu,
P. Melchiorre* ————— 6545–6548

Aminocatalytic Enantioselective 1,6 Additions of Alkyl Thiols to Cyclic Dienones: Vinyllogous Iminium Ion Activation



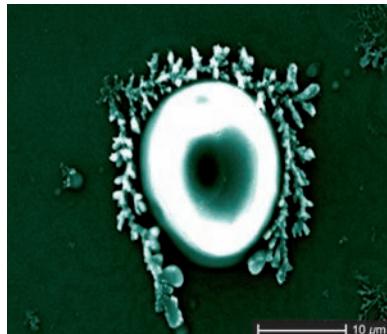
Ein integriertes System aus einem Mehrfarben-Hybridphotodetektor (Kohlenstofffaser und ZnO-Nanodraht (NW)) wird durch eine mikrobielle Brennstoffzelle angetrieben (siehe Bild; PMMA = Poly-

methylmethacrylat, E = Elektrode). Dieser Photodetektor ohne externe Stromquelle kann Licht selbst bei einer Intensität im nW/cm^2 -Bereich mit einer Empfindlichkeit von mehr als 300 AW^{-1} detektieren.

Energieautarke Detektoren

Q. Yang, Y. Liu, Z. Li, Z. Yang, X. Wang,
Z. L. Wang* ————— 6549–6552

Self-Powered Ultrasensitive Nanowire Photodetector Driven by a Hybridized Microbial Fuel Cell



Katalytischer Grenzgänger: Die Anordnung von wasserlöslichem Cobalt-tetrakis(*N*-methylpyridinium-4-yl)porphyrin [CoTMPyP^{4+}] an „weichen“ Grenzflächen wird durch seine Grenzflächenwechselwirkung mit dem lipophilen Anion ($\text{C}_6\text{F}_5\text{)}_4\text{B}^-$ stabilisiert (siehe Bild). Die resultierende supramolekulare Struktur ist hoch aktiv in der katalytischen Vier-Elektronen-Reduktion von Sauerstoff.

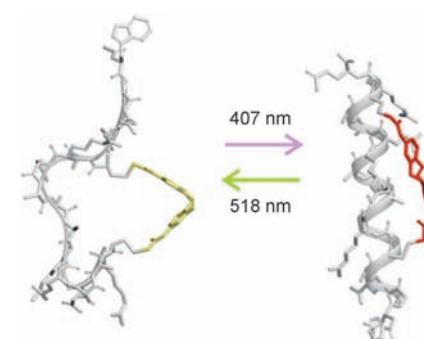
Selbstorganisation an Grenzflächen

A. J. Olaya, D. Schaming, P.-F. Brevet,
H. Nagatani, H.-J. Xu, M. Meyer,
H. H. Girault* ————— 6553–6557

Interfacial Self-Assembly of Water-Soluble Cationic Porphyrins for the Reduction of Oxygen to Water



Es geht in beide Richtungen: Ein Thiolreaktiver Netzbildner, der auf einem verbrückten Azobenzolderivat basiert, ermöglicht die photoreversible Steuerung der Peptidkonformation durch Bestrahlung mit violettem (407 nm) und grünem Licht (500–550 nm; siehe Bild). Der große Abstand der Absorptionsbanden der *cis*- (gelb) und *trans*-Isomere (rot) ermöglicht ein vollständiges bidirektionales Photoschalten.



Photoisomerisierung

S. Samanta, C. Qin, A. J. Lough,
G. A. Woolley* ————— 6558–6561

Bidirectional Photocontrol of Peptide Conformation with a Bridged Azobenzene Derivative



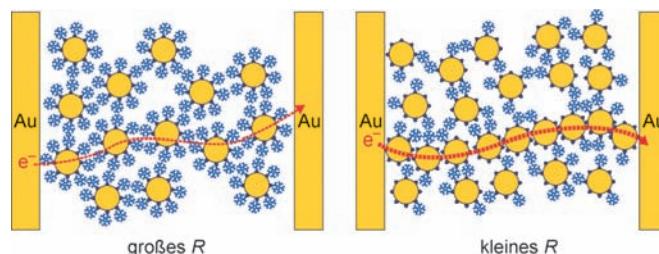


Biosensoren

L. M. H. Lai, I. Y. Goon, K. Chuah, M. Lim, F. Braet, R. Amal, J. J. Gooding* — **6562–6565**



The Biochemiresistor: An Ultrasensitive Biosensor for Small Organic Molecules



Höchstempfindlich: Ein widerstands-basierter Biosensor nutzt goldbedeckte magnetische Nanopartikel ($\text{Au}@\text{MNPs}$), die mit antibiotischem Enrofloxacin (dunkelblau im Bild) markiert sind, das an

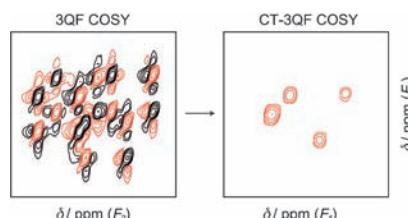
Anti-Enrofloxin als Analyt (blau) bindet. Die $\text{Au}@\text{MNPs}$ können magnetisch zwischen Elektroden angeordnet werden, und der gemessene Widerstand R ist eine Funktion der Analytkonzentration.

Multiplettfreie NMR-Spektren

J. A. Aguilar, A. A. Colbourne, J. Cassani, M. Nilsson, G. A. Morris* — **6566–6569**



Decoupling Two-Dimensional NMR Spectroscopy in Both Dimensions: Pure Shift NOESY and COSY



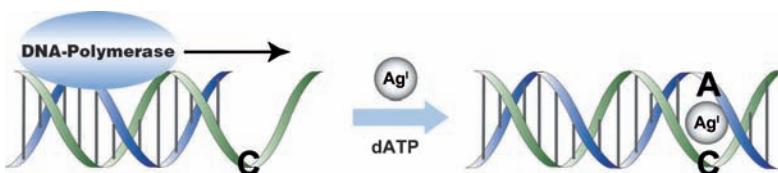
Eine höhere Auflösung in 2D-NMR-Spektrien resultiert aus dem Zusammenfallen von 2D-Multiplett- zu 2D-Singlettsignalen dank der Kombination von 2D-Techniken mit homonuklearer Breitbandentkopplung und Kovarianzverfahren (siehe Bild). Die Methode sollte sowohl bei der manuellen wie auch der automatisierten Strukturbestimmung von Nutzen sein.

Metallhaltige DNA

T. Funai, Y. Miyazaki, M. Aotani, E. Yamaguchi, O. Nakagawa, S. Wada, H. Torigoe, A. Ono, H. Urata* — **6570–6572**



Ag⁺ Ion Mediated Formation of a C-A Mispair by DNA Polymerases



Mit Silber zu A-C: In Gegenwart von Ag⁺-Ionen baut eine DNA-Polymerase Desoxyadenosin (aus dATP) gegenüber einem Cytosinrest im Templatstrang unter Bildung des Vollängenprodukts ein (siehe

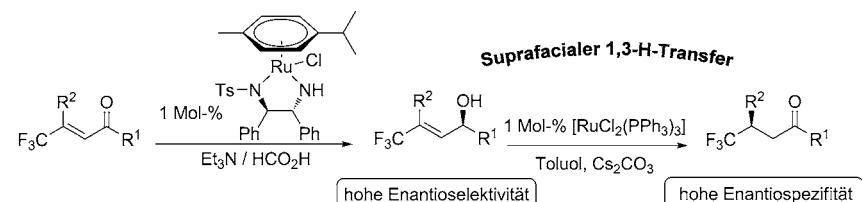
Schema). Das bedeutet, dass DNA-Polymerasen ein C-Ag⁺-A-Basenpaar dem thermodynamisch stabileren C-Ag⁺-C-Basenpaar vorziehen.

Enantiospezifische Katalyse

V. Bizet, X. Pannecoucke, J. L. Renaud,* D. Cahard* — **6573–6576**

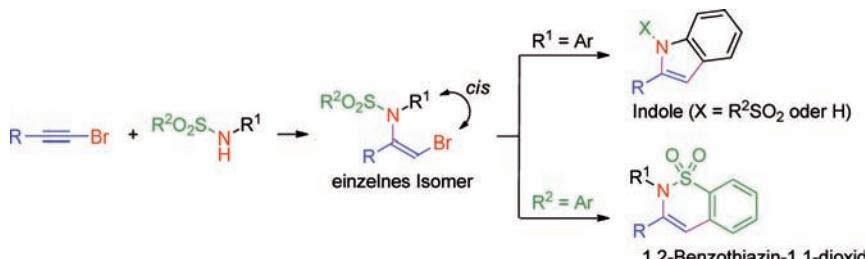


Ruthenium-Catalyzed Redox Isomerization of Trifluoromethylated Allylic Alcohols: Mechanistic Evidence for an Enantiospecific Pathway



Kein Seitenwechsel: Eine Syntheseroute zu chiralen $\beta\text{-CF}_3$ -substituierten, gesättigten Carbonylverbindungen nutzt Ru-Komplexe, um effizient die Redoxisomerisierung CF₃-haltiger Allylalkohole durch

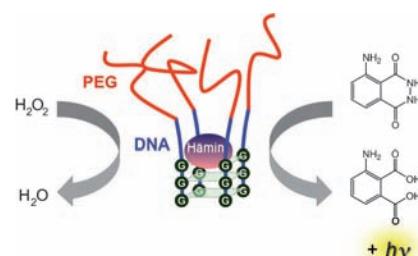
intramolekularen, suprafacialen, enantiospezifischen 1,3-H-Transfer zu katalysieren (siehe Schema). Diese Methode wurde zur enantioselektiven Synthese von (S)-CF₃-Citronellol genutzt.



Brom in der Doppelrolle: Das Bromatom in 1-Brom-1-alkinen fungiert als elektro-nenziehende Gruppe, um die nukleophile Addition von Sulfonamiden zu bewirken. Auch bei der anschließenden Palladium-

katalysierten Cyclisierung der entstehenden (*Z*)-2-(Sulfonylamino)-1-bromalkene zu Stickstoffheterocyclen spielt es eine entscheidende Rolle (siehe Schema).

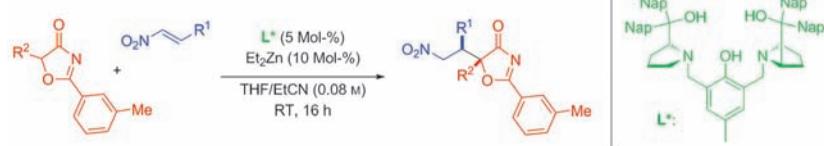
Chancengleichheit: Indem Polyethylen-glycol an das 5'-Ende von DNA gebunden wird (PEG-DNA), wird diese in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel solubilisiert, wobei laut CD-Spektren G-Quadruplexe entstehen. Ein Komplex aus Eisen(III)-protoporphyrin IX (Hämin) und der G-Quadruplex-bildenden PEG-DNA katalysierte eine Oxidation in Methanol (siehe Schema).



Heterocyclen

M. Yamagishi, K. Nishigai, A. Ishii,
T. Hata, H. Urabe* ————— 6577–6580

Facile Preparation of Indoles and
1,2-Benzothiazine 1,1-Dioxides:
Nucleophilic Addition of Sulfonamides
to Bromoacetylenes and Subsequent
Palladium-Catalyzed Cyclization



Ein zweikerniger Zink-ProPhenol-Katalysator ermöglicht enantioselektive Nitro-Michael-Reaktionen mit Oxazol-4(5H)-onen als nucleophiles Reaktionspartner (siehe Schema, Nap = 2-Naphthyl). Diese Arbeit zeigt die Nützlichkeit der Familie

der ProPhenol-Liganden. Die Anpassbarkeit dieser Liganden erwies sich bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen als entscheidend, um exzellente Stereo-selektivitäten zu erhalten.

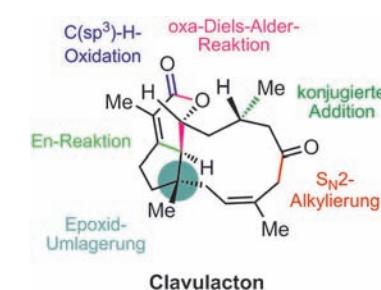
Asymmetrische Katalyse

B. M. Trost,* K. Hirano ————— 6586–6589

Highly Stereoselective Synthesis of
 α -Alkyl- α -Hydroxycarboxylic Acid
Derivatives Catalyzed by a Dinuclear Zinc
Complex



Schlüsselschritte der Synthese von Clavulacton sind die Bildung der enantiomerenreinen Cyclopentan-Vorstufe durch Epoxid-Umlagerung und intramolekulare Carbonyl-En-Reaktion, der Aufbau des 3,4-Dihydro-2*H*-pyrans durch intermolekulare Hetero-Diels-Alder-Reaktion, die Schlie-ßung des elfgliedrigen Rings und schließlich der Aufbau der Lactoneinheit durch chemoselektive Oxidation einer allylischen C(sp³)-H-Gruppe.



Naturstoffsynthese

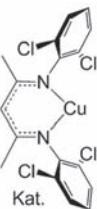
Z.-Y. Yang, H.-Z. Liao, K. Sheng,
Y.-F. Chen, Z.-J. Yao* ————— 6590–6593

Enantioselective Total Synthesis of Marine
Diterpenoid Clavulactone



C-H-Funktionalisierung

R. T. Gephart III, D. L. Huang,
M. J. B. Aguila, G. Schmidt, A. Shahu,
T. H. Warren* **6594–6598**



Catalytic C–H Amination with Aromatic Amines

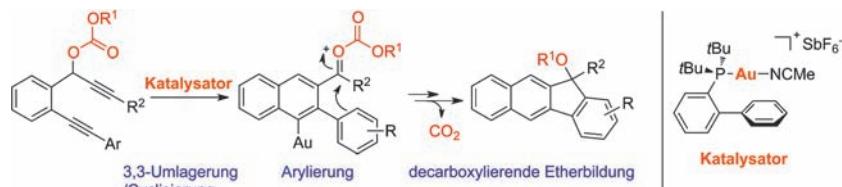
Auch mit Anilinen: Ein β -Diketiminato-Kupfer(I)-Komplex katalysiert die C–H-Aminierung von Anilinen ohne Oxidation zu den Diazenen (ArN=NAr ; siehe Schema). Insbesondere elektronenarme

Aniline widerstehen der Diazengbildung und eignen sich für die Aminierung nichtaktivierter C–H-Bindungen. Auch N-Alkylaniline nehmen an C–H-Aminierungen teil.

Synthesemethoden

Y.-F. Chen, M. Chen,
Y.-H. Liu* **6599–6603**

Gold-Catalyzed Cascade Cyclizations of 1,6-Diynyl Carbonates to Benzo[b]fluorenes Involving Arylation of Oxocarbenium Ion Intermediates and Decarboxylative Etherification



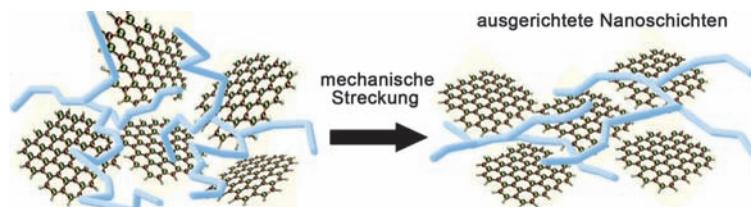
Umgelagert: Die beschriebenen goldkatalysierten Cycloisomerisierungen führen unter milden Bedingungen zu hochsubstituierten Benzo[b]fluorenen (siehe Schema). Experimente zeigen, dass intermediäre Oxocarbeniumionen, die bei

der goldkatalysierten 3,3-Umlagerung und 6-endo-dig-Cyclisierung entstehen, nach intramolekularer Arylierung und anschließender decarboxylierender Etherbildung die endgültigen Ether-Produkte liefern.

Wärmeleiter

W.-L. Song, P. Wang, L. Cao, A. Anderson,
M. J. Meziani, A. J. Farr,
Y.-P. Sun* **6604–6607**

Polymer/Boron Nitride Nanocomposite Materials for Superior Thermal Transport Performance



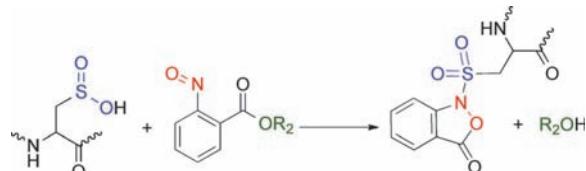
Kompositfilme aus Boronitrid-Nanoschichten in Epoxypolymeren weisen exzellente Wärmeleitfähigkeiten auf, die den Werten von Polymer/Graphen-Kompositen nahekommen. Ähnlich hohe Werte bei niedrigen BN-Gehalten wurden erzielt, wenn die Nanoschichten durch einfaches mechanisches Strecken in einer Polyvinylalkohol-Matrix ausgerichtet wurden (siehe Bild).

geren BN-Gehalten wurden erzielt, wenn die Nanoschichten durch einfaches mechanisches Strecken in einer Polyvinylalkohol-Matrix ausgerichtet wurden (siehe Bild).

Proteinmodifikationen

M. Lo Conte, K. S. Carroll* – **6608–6611**

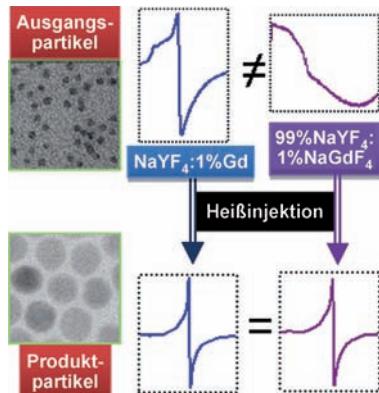
Chemoselective Ligation of Sulfenic Acids with Aryl-Nitroso Compounds



Gelungenes Comeback: Die ineffiziente Kondensation von Sulfinsäuren mit Arylnitrosoverbindungen wurde in einen chemoselektiven Prozess verwandelt, der Sulfinsäuren in stabile cyclische Sulfonamid-Analoga überführt (siehe Schema).

Diese Ligation verläuft unter wässrigen Bedingungen rasch und in hohen Ausbeuten und ebnet den Weg für die Entwicklung von Methoden zum Sulfinsäurenachweis in biologischen Systemen.

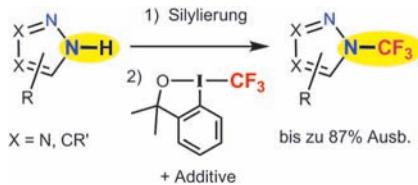
Dotierte Nanokristalle aus NaYF_4 und NaGdF_4 werden als Upconversion-Lumineszenzmarker und als Kontrastmittel für die Kernspintomographie diskutiert. Eine Untersuchung des Wachstumsmechanismus von $\text{NaYF}_4:\text{Gd}$ - und NaGdF_4 -Nanokristallen mithilfe von ESR-Spektroskopie ergab, dass die Bildung dieser Partikel in der üblichen Ölsäure-basierten Synthese nach einem Auflösungs-Rekristallisations-Mechanismus verläuft und nicht durch Aggregation oder gerichtete Zusammensetzung kleinerer Partikel.



Nanokristallwachstum

R. Komban, J. P. Klare, B. Voss,
J. Nordmann, H.-J. Steinhoff,*
M. Haase* **6612–6616**

Elektronenspinresonanz-Untersuchungen
zum Wachstumsmechanismus von
 $\text{NaYF}_4:\text{Gd}$ -Nanokristallen



Seltene CF_3 -Übertragung: Verschiedene elektronenreiche Stickstoffheterocyclen (Pyrazole, Triazole und Tetrazole) werden auf effiziente Weise mit einem hypervalenten Iodreagens direkt N-trifluormethyliert. Die besten Reaktionsbedingungen umfassen eine In-situ-Silylierung des Substrats mit nachfolgender säurekatalysierter CF_3 -Übertragung. Diese Methode eröffnet einen einfachen Zugang zu einer Reihe von neuen sowie bisher schwierig oder gar nicht zugänglichen NCF_3 -Verbindungen.

Direkte N-Trifluormethylierung

K. Niedermann, N. Früh, R. Senn,
B. Czarniecki, R. Verel,
A. Togni* **6617–6621**

Direkte elektrophile N-Trifluormethylierung von Azolen mit einem hypervalenten Iodreagens

DOI: 10.1002/ange.201203985

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

Zuweilen wird im Experimentellen Teil der Zuschriften in der *Angewandten Chemie* auf Gefahren hingewiesen, vor 50 Jahren jedoch auch schon einmal mit einem kompletten Beitrag. In der Zeitschrift „Explosion bei der Oxydation von Mesitylen mit Salpetersäure“ wird geschildert, wie ein Autoklav „der Länge nach aufgerissen und mit den Stahltürmen eines Schutzschrankes herausgeschleudert“ wurde. Der Ansatz sollte eigentlich

3,5-Dimethylbenzoësäure liefern, doch entstanden vermutlich auch beträchtliche Mengen an α,α',α'' -Trinitromesitylen.

Cyclopentadienyl-Isocyanid-Komplexe des Mangans, Eisens und Nickels beschreibt Peter Pauson, der zwar heute vorwiegend als Namenspatron der Pauson-Khand-Reaktion bekannt ist, aber auch ein Pionier auf dem Gebiet

der Cyclopentadienylkomplexe war, wie im Essay „60 Jahre (und mehr) Ferrocen: Die Entdeckung und Wiederentdeckung der Sandwichkomplexe“ von Helmut Werner nachgelesen werden kann (DOI: 10.1002/ange.201201598).

Carborane werden in der *Rundschau* erwähnt – die Existenz dieser Verbindungsklasse war erst kurz zuvor postuliert worden.

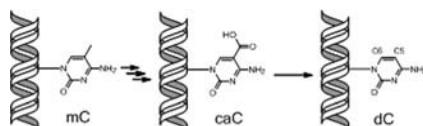
Epigenetik

S. Schiesser, B. Hackner, T. Pfaffeneder,
M. Müller, C. Hagemeier, M. Truss,*
T. Carell* **6622–6626**



Mechanismus und Stammzellaktivität der Decarboxylierung von 5-Carboxycytosin, bestimmt mittels Isotopenverfolgung

Alles auf Null: Stammzellen scheinen epigenetische Information durch eine Decarboxylierung der neu entdeckten Base 5-Carboxycytosin (caC) zu löschen (siehe Schema). Die Reaktion umfasst vermutlich einen nukleophilen Angriff der C5-C6-Doppelbindung.



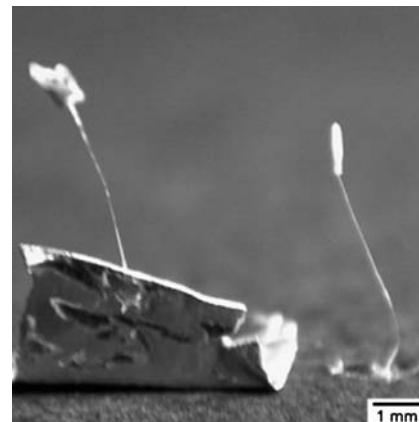
Biomaterialien

F. Bauer, T. Scheibel* **6627–6630**



Artifizielle Eierstiele, hergestellt aus rekombinant produziertem Florfliegenseidenprotein

Ei am Stiel: Florfliegen schützen ihre Eier vor Fraßfeinden auf kleinen Stielen (siehe Bild). Die Stiele haben gute mechanische Eigenschaften und anders als die meisten Seiden eine Cross-β-Struktur. Aus einem artifiziellen und rekombinant hergestellten Protein nach dem Vorbild eines sequenzierten Florfliegen-Eierstielproteins konnte ein künstlicher Stiel produziert werden, der 90% der Zugfestigkeit eines natürlichen Stiels aufweist.

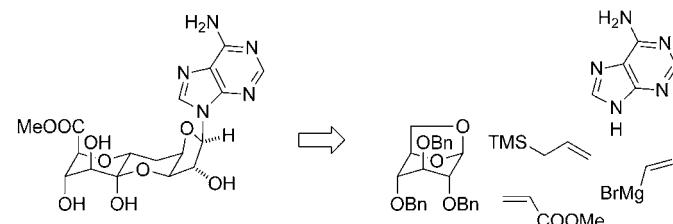


Naturstoffsynthese

D. Hager, P. Mayer, C. Paulitz, J. Tiebes,
D. Trauner* **6631–6634**

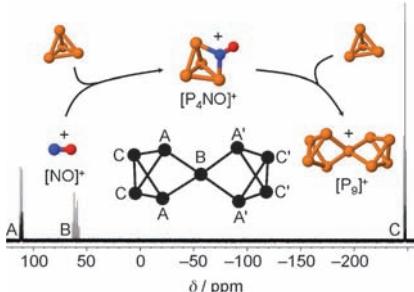


Stereoselektive Totalsynthese von Herbicidin C und Aureonucleomycin durch späte N-Glykosylierung



Besser spät als nie! Zwei Herbicide, die zu einer prominenten Familie der Nukleosidantibiotika gehören, wurden erstmals synthetisiert. Der Syntheseweg umfasst eine stereoselektive C-Glykosylierung mit

mehreren reagenskontrollierten stereoselektiven Transformationen und schließt mit einer überraschend einfachen, hochdiastereoselektiven N-Glykosylierung ab.



Durch die richtige Kombination eines Oxidationsmittels ($[NO]^+$) und eines schwach koordinierenden Anions ($[Al\{OC(CF_3)_3\}_4^-]$) wurde mit $[P_9]^+$ das erste reine Phosphorkation in kondensierter Phase hergestellt. $[P_9]^+$ besteht aus zwei P_5 -Käfigen, die über ein gemeinsames Phosphoniumatom zu einem D_{2d} -symmetrischen Zintl-Cluster verknüpft sind. Der Nachweis erfolgte durch NMR (siehe Bild), Raman- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und quanten-chemische Rechnungen.

Kationischer Phosphor

T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer,
D. A. Plattner, A. Steffani,
I. Krossing* **6635 – 6637**

Endlich positiv: $[P_9]^+[Al\{OC(CF_3)_3\}_4^-]$,
das Salz eines homopolyatomaren
Phosphorkations



Innentitelbild



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



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



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation
unter www.angewandte.de oder vom
Korrespondenzautor erhältlich.



Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access).

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

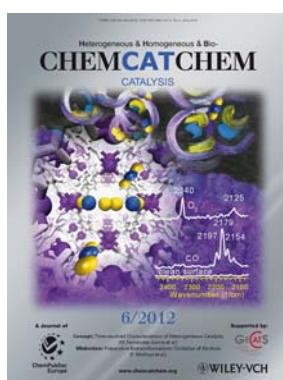
**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften
der Angewandten** **6408 – 6410**

Vorschau **6638**

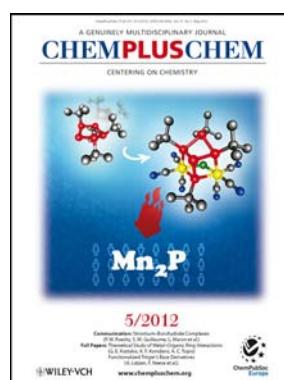
Weitere Informationen zu:



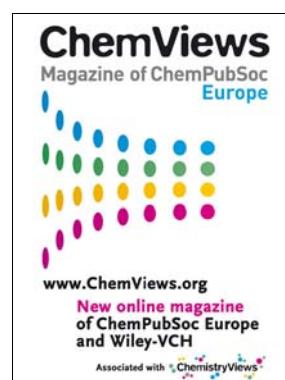
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org