



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-Profil

Frank Würthner _____ 6414 – 6415



B. List



M. Christmann



K. Müllen

Nachrichten

Otto-Bayer-Preis: B. List _____ 6416

Nach Nachwuchswissenschaftler-Preis für Naturstoff-Forschung:
M. Christmann _____ 6416

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

Bücher

Supramolecular Photochemistry

V. Ramamurthy, Yoshihisa Inoue

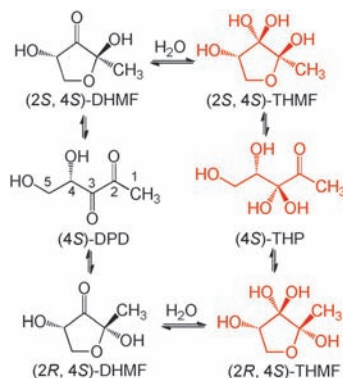
rezensiert von A. Credi _____ 6417

Highlights

Bakterielle Kommunikation

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

Auf den Spuren der bakteriellen
Interspezies-Kommunikation

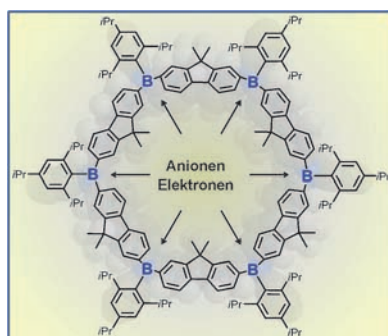


Das universelle Signalmolekül von Bakterien, Autoinducer-2 (AI-2), leitet sich von 4,5-Dihydroxy-2,3-pentandion (DPD) ab, das ein komplexes Gleichgewicht aus verschiedenen Formen bildet (siehe Schema). Jetzt wurde durch NMR-Spektroskopie gezeigt, dass die Strukturvielfalt von DPD über einen weiten pH-Bereich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

Lewis-saure Cyclophane

F. P. Gabbaï* ————— 6423 – 6425

Boracyclophane: Lewis-saure
Makrocyclen



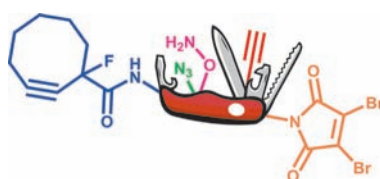
Ein p-dotiertes konjugiertes Cyclophan: Die sechs Boratome eines kürzlich beschriebenen Cyclophans (siehe Bild) verleihen diesem neuartigen Makrocyclen einzigartige Eigenschaften. Der Makrocyclen geht sechs aufeinanderfolgende reversible Reduktionen zum Hexaanion ein. Er kann auch sechs nucleophile Anionen binden, ein Prozess, der mit einer Fluoreszenzlöschung einhergeht und dem Makrocyclen 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



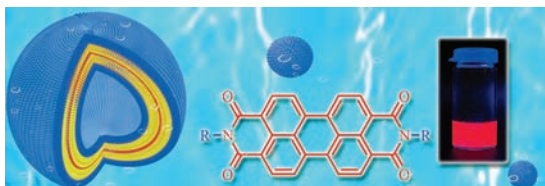
Mehr Werkzeuge bitte! Die Auswahl an Transformationen, die die Chemie an der Schnittstelle zur Biologie bereitstellt, ist vor allem im pharmazeutischen Umfeld immer noch unzureichend. Unlängst wurden heteropolyfunktionelle Molekülgerüste (im Bild als Taschenmesser dargestellt) entwickelt, die sich für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

Aufsätze

Supramolekulare Chemie

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

Molekülverbände von Perylenbisimid-Farbstoffen in Wasser



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

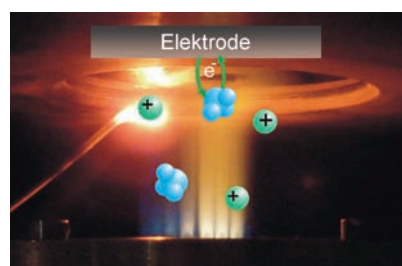
Dieser Aufsatz beschreibt die aktuellen Entwicklungen in der Selbstorganisation von Perylenbisimiden in Wasser zu π - π -gestapelten Molekülverbänden.

Zuschriften

Elektrochemie

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

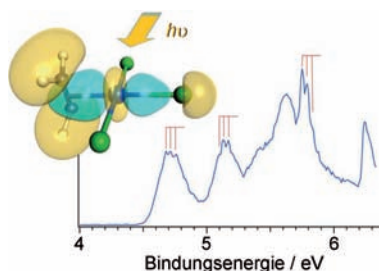
Dynamic Electrochemistry in Flame Plasma Electrolyte



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.

Frontispiz

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.



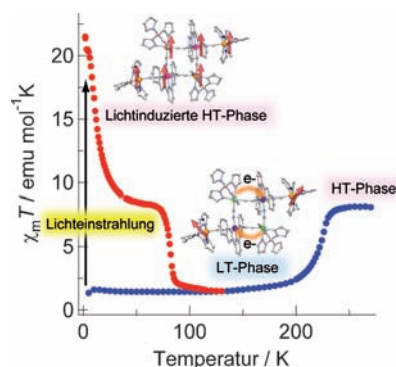
Gasförmige Organometallverbindungen

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

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.



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

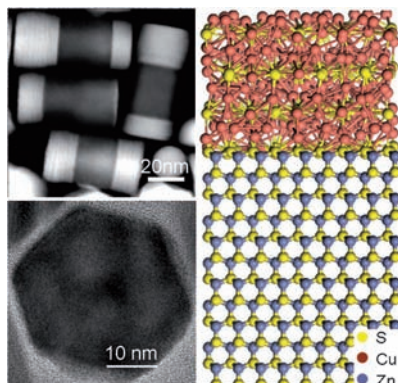
Rücktitelbild

Heteronanostrukturen

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



One-Pot Controlled Synthesis of Hexagonal-Prismatic $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ -ZnS, $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ -ZnS- $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$, and $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ -ZnS- $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ -ZnS- $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ Heteronanostructures



Innen-Rücktitelbild

Komplexe hexagonal-prismatische

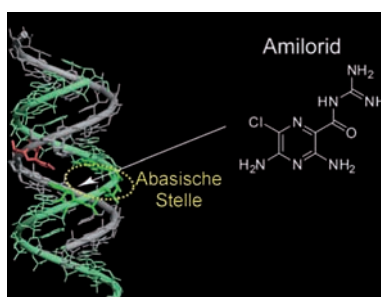
$\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ -ZnS-Heteronanostrukturen wurden mithilfe eines Kolloidverfahrens synthetisiert. Ausgehend von CuI und $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ in Oleylamin als Vorstufen wurden Strukturen vom Typ $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ -ZnS, $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ -ZnS- $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$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

RNA-Strukturen

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



Strong and Selective Binding of Amiloride to an Abasic Site in RNA Duplexes: Thermodynamic Characterization and MicroRNA Detection



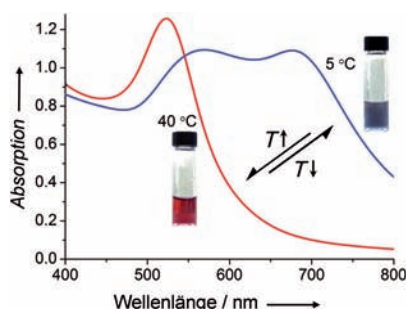
Fest gebunden: Die Bindungsaffinität von Amilorid zur abasischen (AP-)Stelle in einer Doppelstrang-RNA (siehe Bild) ist zwei Größenordnungen besser als die Affinität der entsprechenden AP-Stelle in einer Doppelstrang-DNA. Die beobachtete hohe Bindungsaffinität zur Doppelstrang-RNA entsteht durch einen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

Selbstorganisation

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



Thermoresponsive Assembly of Charged Gold Nanoparticles and Their Reversible Tuning of Plasmon Coupling



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).

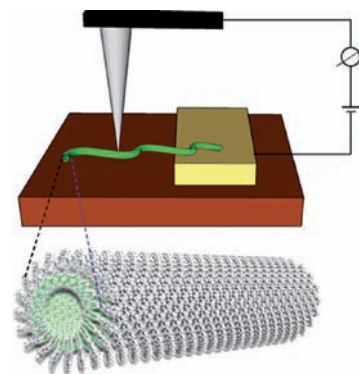
Nanoröhren

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



Biosupramolecular Nanowires from Chlorophyll Dyes with Exceptional Charge-Transport Properties

Leitende Röhren: Selbstgeordnete Nanoröhren eines Bakteriochlorophylls erinnern an natürliche chlorosomale lichtsammlende 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 Ladungstransporteigenschaften.



Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte Fest-Symposium

GDCh
125 JAHRE Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

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.

 **WILEY-VCH**

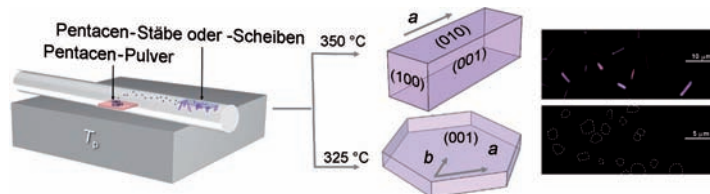

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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 triklinische Kristallstrukturen aufweisen, photolumineszieren nur die Stäbe aufgrund des Vorhandenseins von „PL-aktiven“ (010)-Ebenen.

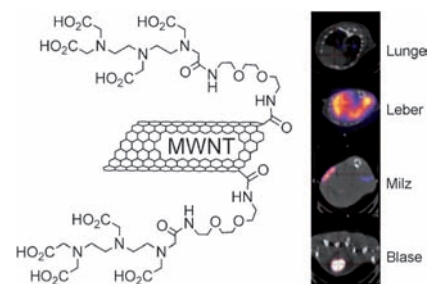
Nanoröhren-Toxikologie

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 retikulo-endothelialen System auftrat.

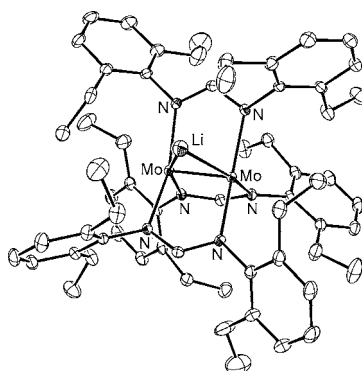


Metall-Metall-Mehrfachbindungen

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



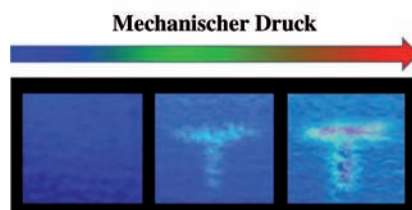
Nimm fünf: Ein einzigartiger, fünffach gebundener Dimolybdän-Komplex $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Li})\{\mu\text{-HC}(\text{N-2,6-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_3]$ (siehe Bild) wurde synthetisiert und charakterisiert. Die Mo-Mo-Wechselwirkung schließt ein unerwartetes verbrückendes Li^+ -Ion mit ein. Berechnungen zeigen, dass das verbrückende Li^+ -Ion die Mo-Mo-Bindungsstärke nicht beeinflusst ($2.0612(4) \text{ \AA}$), aber eine relativ kleine effektive Mo-Mo-Bindungsordnung von 3.67 bewirkt.

Mechanochrome Lumineszenz

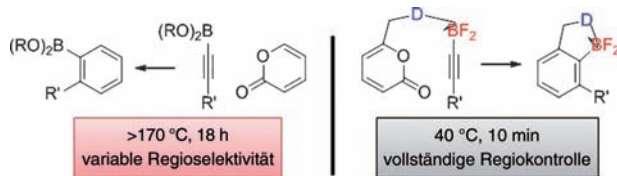
M. J. Teng, X. R. Jia,* X. F. Chen,
Y. Wei 6504 – 6507



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.



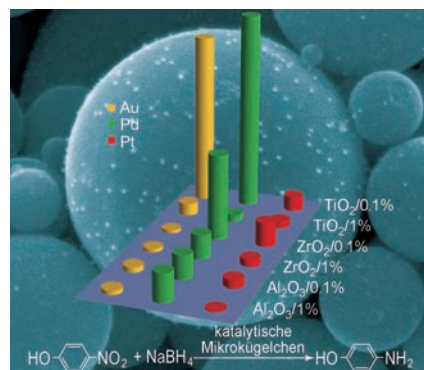
Arenborane leicht gemacht: Cycloadditionen mit Alkynylboranen zur Bildung aromatischer Difluorborane wurden entwickelt, die unter sehr viel milderen und effizienteren Reaktionsbedingungen als

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

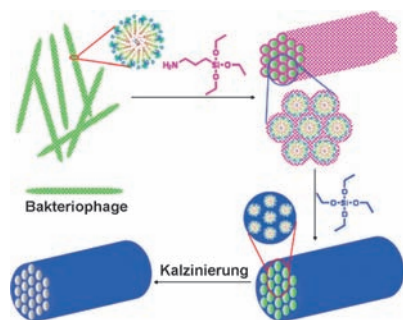


Katalytische Mikrokügelchen: Ein allgemeiner und einfacher Zugang zu mesoporenen Metalloxidmikrokügelchen, die mit Edelmetallnanopartikeln beladen sind (siehe TEM-Aufnahme im Bild), wird vorgestellt. Unter 18 Oxid/Edelmetall-Katalysatoren lieferten TiO₂-Mikrokügelchen mit 0.1 Mol-% Pd bei der Reduktion von 4-Nitrophenol mit NaBH₄ die höchste Umsatzfrequenz (siehe Bild).

Katalytische Mikrokügelchen

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 SiO₂-Nanostrukturen diente. Entfernen der Bakteriophagen-Struktur durch Kalzinieren führte zur Bildung einer neuen Klasse mesoporöser SiO₂-Fasern mit Porenstrukturen, die durch die Struktur der Bakteriophagen definiert sind (siehe Bild).

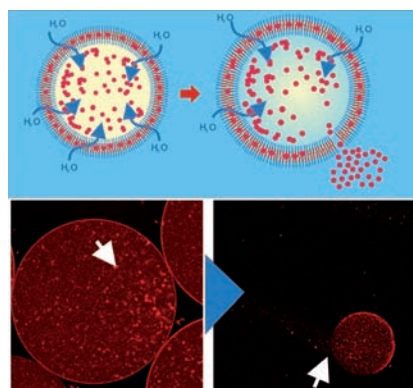
Biominingalisierung

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

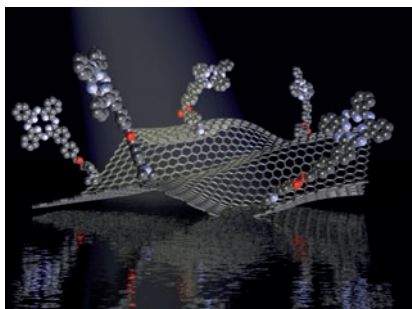


Graphen

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.

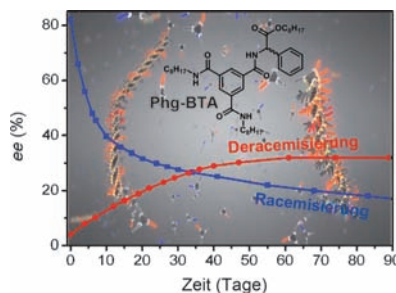
Supramolekulare Systeme

S. Cantekin, 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.

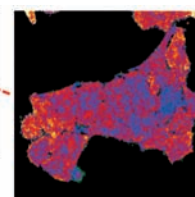
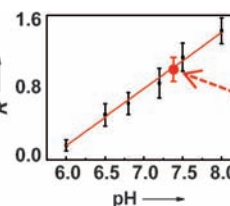
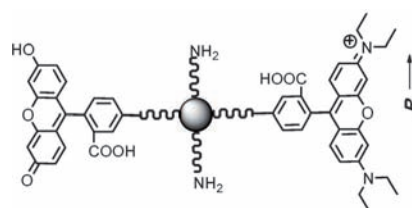


Fluoreszenzsonden

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.

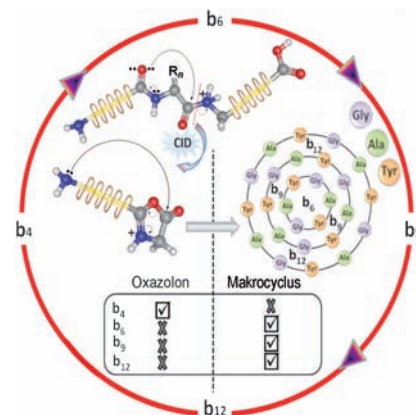
Peptidkonformationen

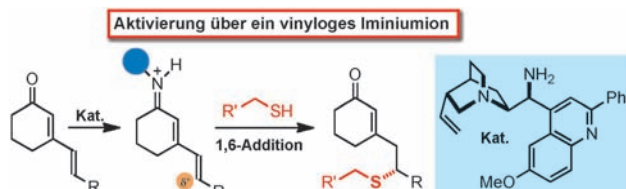
M. Tirado, N. C. Polfer* — 6542–6544



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 Oxazolone-Ring am terminalen Kohlenstoff-Atom. Mit Infrarotspektroskopie wird gezeigt, dass kleinere Fragmente eine Oxazolonestruktur bilden. Für mittlere und große Fragmente wird Kopf-Schwanz-Isomerisierung zu Makrocyclen beobachtet (siehe Bild).





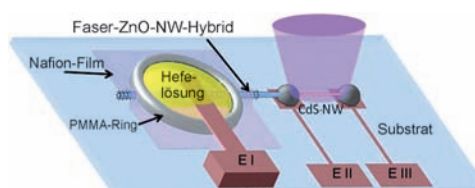
Fernübertragung: In Gegenwart chiraler Amine werden 2,4-Dienone an der δ -Position für den Angriff eines Nucleophils aktiviert, was als Katalyse über ein vinyloges Iminium bezeichnet wird. Hier wird die 1,6-Addition von Alkylthiolen an

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: Vinylogous Iminium Ion
Activation



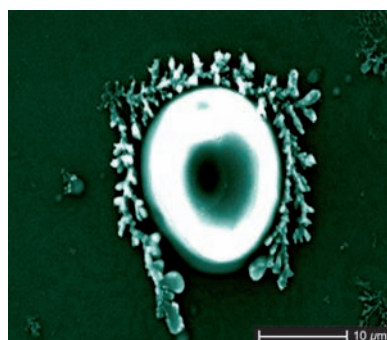
Ein integriertes System aus einem Mehrfarben-Hybridphotodetektor (Kohlenstoff-faser und ZnO-Nanodraht (NW)) wird durch eine mikrobielle Brennstoffzelle angetrieben (siehe Bild; PMMA = Poly-

methylmethacrylat, E = Elektrode). Dieser Photodetektor ohne externe Stromquelle kann Licht selbst bei einer Intensität im nWcm^{-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



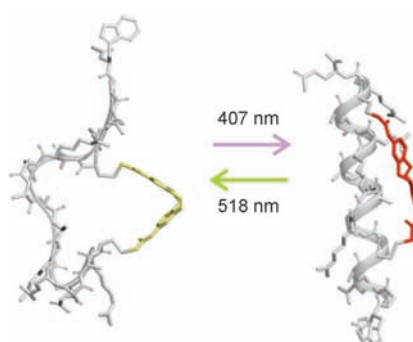
Katalytischer Grenzgänger: Die Anordnung von wasserlöslichem Cobalt-tetrapyrrolis(*N*-methylpyridinium-4-yl)porphyrin $[\text{CoTMPyP}]^{4+}$ an „weichen“ Grenzflächen wird durch seine Grenzflächenwechselwirkung mit dem lipophilen Anion $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ stabilisiert (siehe Bild). 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

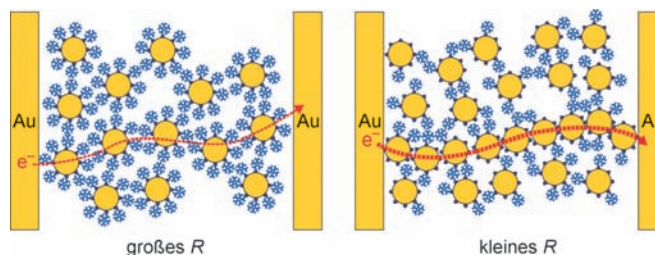


Biosensoren

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 (Au@MNPs),
die mit antibiotischem Enrofloxacin (dun-
kelblau im Bild) markiert sind, das an

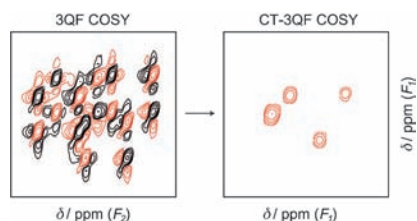
Anti-Enrofloxacin als Analyt (blau) bindet.
Die Au@MNPs können magnetisch zwi-
schen Elektroden angeordnet werden, und
der gemessene Widerstand R ist eine
Funktion der Analytkonzentration.

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



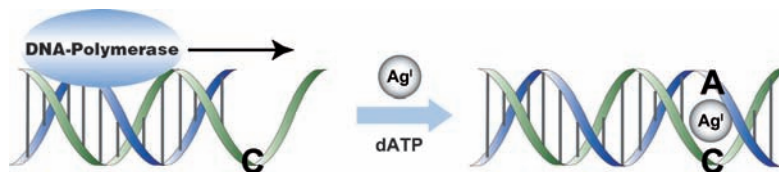
Eine höhere Auflösung in 2D-NMR-Spek-
tren resultiert aus dem Zusammenfallen
von 2D-Multiplett- zu 2D-Singulett-sig-
nalen dank der Kombination von 2D-Techni-
ken mit homonuklearer Breitbandent-
kopplung und Kovarianzverfahren (siehe
Bild). Die Methode sollte sowohl bei der
manuellen wie auch der automatisierten
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 Des-
oxyadenosin (aus dATP) gegenüber einem
Cytosinrest im Templatstrang unter Bil-
dung des Volllängenprodukts ein (siehe

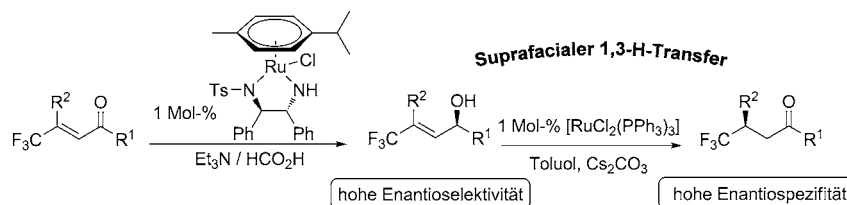
Schema). Das bedeutet, dass DNA-Poly-
merasen ein C- Ag^+ -A-Basenpaar dem
thermodynamisch stabileren C- Ag^+ -C-
Basenpaar vorziehen.

Enantiospezifische Katalyse

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

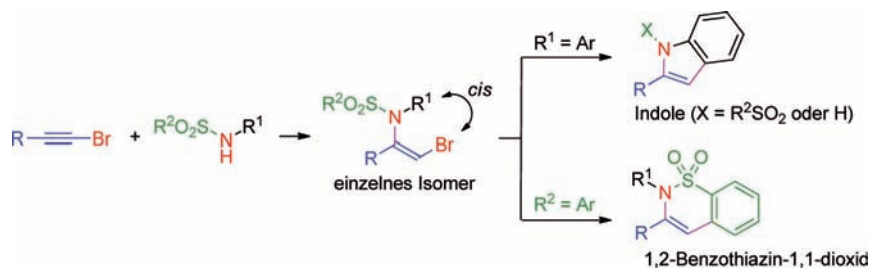


Ruthenium-Catalyzed Redox
Isomerization of Trifluoromethylated
Allylic Alcohols: Mechanistic Evidence for
an Enantiospecific Pathway



Kein Seitenwechsel: Eine Syntheseroute
zu chiralen β - CF_3 -substituierten, gesättig-
ten Carbonylverbindungen nutzt Ru-Kom-
plexe, um effizient die Redoxisomerisie-
rung CF_3 -haltiger Allylalkohole durch

intramolekularen, suprafacialen, enantio-
spezifischen 1,3-H-Transfer zu katalysie-
ren (siehe Schema). Diese Methode
wurde zur enantioselektiven Synthese von
(S)- CF_3 -Citronellol genutzt.



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

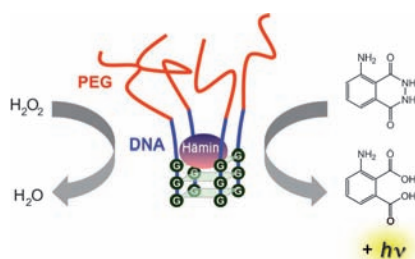
katalysierten Cyclisierung der entstehenden (Z)-2-(Sulfonylamino)-1-bromalkene zu Stickstoffheterocyclen spielt es eine entscheidende Rolle (siehe Schema).

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 Bromoalkynes and Subsequent Palladium-Catalyzed Cyclization

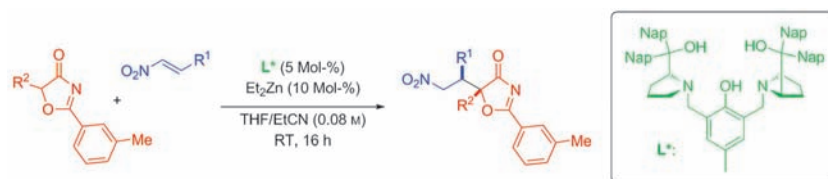
Chancengleichheit: Indem Polyethylen-glycol an das 5'-Ende von DNA gebunden wird (PEG-DNA), wird diese in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel solubilisiert, wobei laut CD-Spektren G-Quadruplexe entstehen. Ein Komplex aus Eisen(III)-protoporphyrin IX (Hämin) und der G-Quadruplex-bildenden PEG-DNA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



DNA in organischen Solventen

H. Abe,* N. Abe, A. Shibata, K. Ito, Y. Tanaka, M. Ito, H. Saneyoshi, S. Shuto, Y. Ito* — 6581 – 6585

Structure Formation and Catalytic Activity of DNA Dissolved in Organic Solvents



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

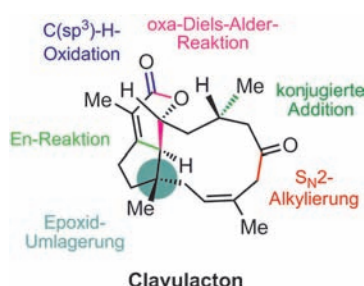
der ProPhenol-Liganden. Die Anpassbarkeit dieser Liganden erwies sich bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen als entscheidend, um exzellente Stereoselektivitäten zu erhalten.

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-2H-pyrans durch intermolekulare Hetero-Diels-Alder-Reaktion, die Schließung 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

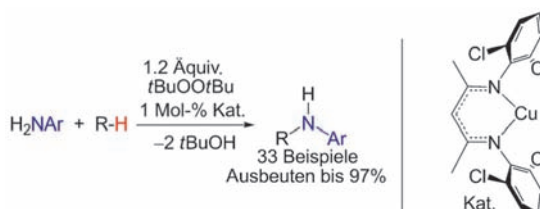
Enantioselective Total Synthesis of Marine Diterpenoid Clavulactone

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 ($\text{ArN}=\text{NAr}$; siehe Schema). Insbesondere elektronenarme

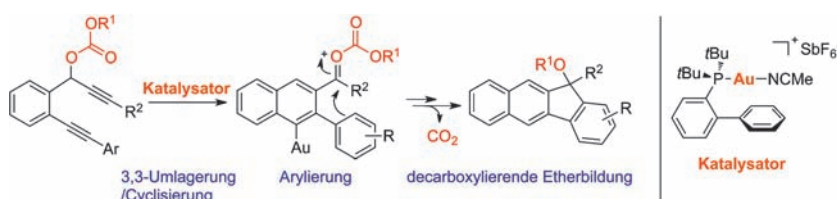
Aniline widerstehen der Diazenbildung und eignen sich für die Aminierung nichtaktivierter C-H-Bindungen. Auch N-Alkylaniline nehmen an C-H-Aminierungen teil.

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



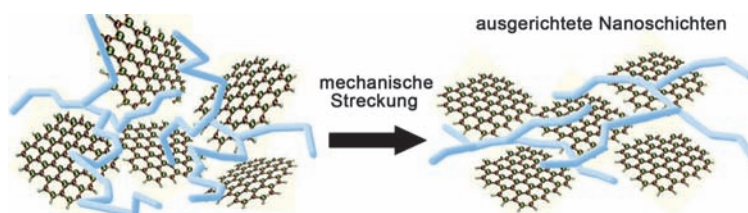
Umgelagert: Die beschriebenen goldkatalysierten Cycloisomerisierungen führen unter milden Bedingungen zu hochsubstituierten Benzo[*b*]fluorenen (siehe Schema). Experimente zeigen, dass intermediäre Oxocarbeniumionen, die bei

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 Bornitrid-Nanoschichten in Epoxypolymeren weisen exzellente Wärmeleitfähigkeiten auf, die den Werten von Polymer/Graphen-Kompositen nahekommen. Ähnlich hohe Werte bei niedri-

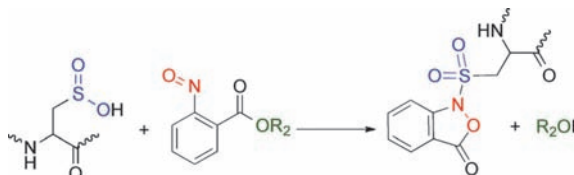
geren BN-Gehalten wurden erzielt, wenn die Nanoschichten durch einfaches mechanisches Strecken in einer Polyvinylalkohol-Matrix ausgerichtet wurden (siehe Bild).

Proteinmodifikationen

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



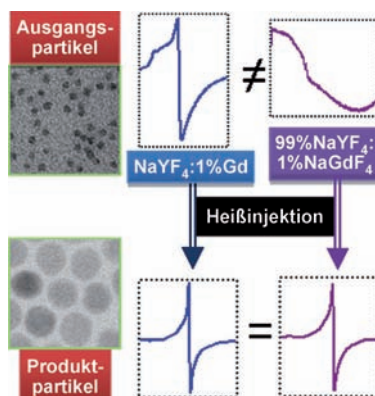
Chemoselective Ligation of Sulfinic Acids with Aryl-Nitroso Compounds



Gelungenes Comeback: Die ineffiziente Kondensation von Sulfinensäuren mit Arylnitrosoverbindungen wurde in einen chemoselektiven Prozess verwandelt, der Sulfinensäuren 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 Sulfinensäurenachweis in biologischen Systemen.

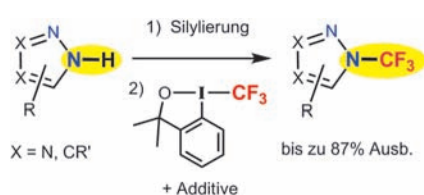
Dotierte Nanokristalle aus NaYF_4 und NaGdF_4 werden als Upconversion-Lumineszenzmarker und als Kontrastmittel für die Kernspintomographie diskutiert. Eine Untersuchung des Wachstumsmechanismus von NaYF_4 :Gd- und NaGdF_4 -Nanokristallen mithilfe von ESR-Spektroskopie ergab, dass die Bildung dieser Partikel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



Nanokristallwachstum

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

Elektronenspinresonanz-Untersuchungen
zum Wachstumsmechanismus von
 NaYF_4 :Gd-Nanokristallen



Seltene CF_3 -Übertragung: Verschiedene elektronenreiche Stickstoffheterocyclus (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-Trifluor-
methylierung 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 Kurzurückblicke, 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 Zuschrift „Explosion bei der Oxydation von Mesitylen mit Salpetersäure“ wird geschildert, wie ein Autoklav „der Länge nach aufgerissen und mit den Stahltüren eines Schutzschranke herausgeschleudert“ wurde. Der Ansatz sollte eigentlich

3,5-Dimethylbenzoesäure liefern, doch entstanden vermutlich auch beträchtliche Mengen an $\alpha, \alpha', \alpha''$ -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 Verbindungskategorie war erst kurz zuvor postuliert worden.

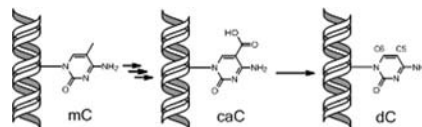
Epigenetik

S. Schiesser, B. Hackner, T. Pfaffeneder,
M. Müller, C. Hagemeyer, 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.



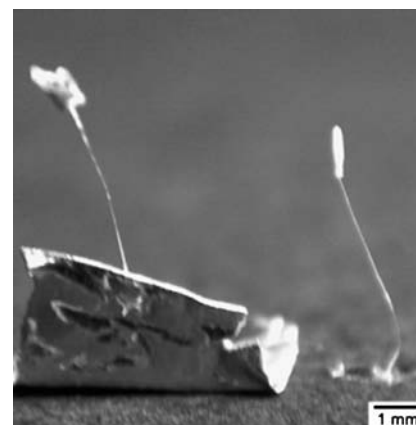
Biomaterialien

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
artificialen und rekombinant hergestell-
ten Protein nach dem Vorbild eines se-
quenzierten Florfliegen-Eierstielpoteins
konnte ein künstlicher Stiel produziert
werden, der 90% der Zugfestigkeit eines
natürlichen Stiels aufweist.

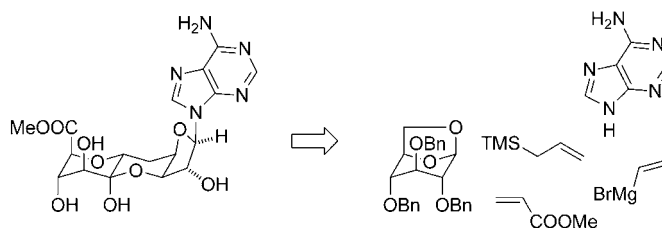


Naturstoffsynthese

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

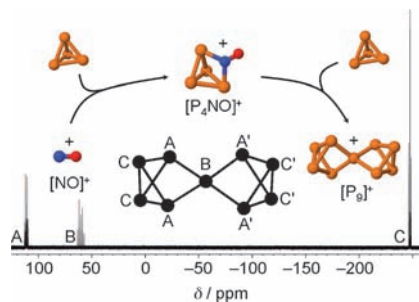


Stereoselektive Totalsynthese von
Herbicidin C und Aureonuclemycin durch
späte N-Glykosylierung



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

mehreren reagenskontrollierten stereose-
lektiven Transformationen und schließt
mit einer überraschend einfachen, hoch-
diastereoselektiven N-Glykosylierung ab.



Durch die richtige Kombination eines Oxidationsmittels ($[\text{NO}]^+$) und eines schwach koordinierenden Anions ($[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$) wurde mit $[\text{P}_9]^+$ das erste reine Phosphorkation in kondensierter Phase hergestellt. $[\text{P}_9]^+$ 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 quantenchemische Rechnungen.

Kationischer Phosphor

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

Endlich positiv: $[\text{P}_9]^+[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$, das Salz eines homopolyatomaren Phosphorkations

Innentitelbild



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).

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

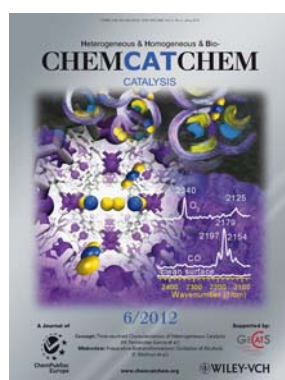
Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der Angewandten _____ 6408 – 6410

Vorschau _____ 6638

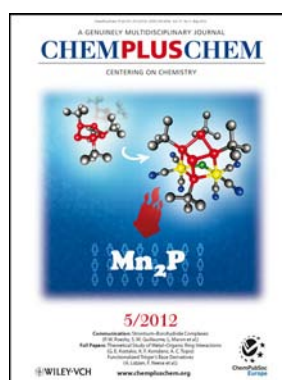
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org