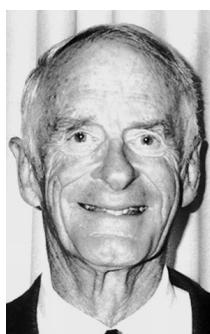


Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten****Service****9614 – 9617***„Mit achtzehn wollte ich Landwirt werden.**Wenn ich ein Tier wäre, wäre ich ein Pandabär. ...“*

Dies und mehr von und über Jianbo Wang finden Sie auf Seite 9620.

**Autoren-Profile**Jianbo Wang \_\_\_\_\_ **9620**

Im Juni 2012 verstarb William S. Knowles, der 2001 den Chemie-Nobelpreis für seine Arbeiten zur asymmetrischen Katalyse, speziell zu Hydrierungsreaktionen, bei Monsanto erhalten hatte.

**Nachrufe**

William Standish Knowles (1917–2012)

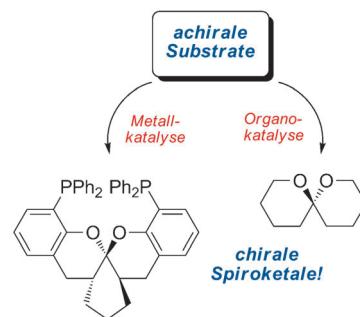
D. Ager,\* A. Chan, S. Laneman,  
J. Talley \_\_\_\_\_ **9621 – 9622**

Introduction to Membrane Science and Technology

Heinrich Strathmann

**Bücher**rezensiert von B. Freeman \_\_\_\_\_ **9623**

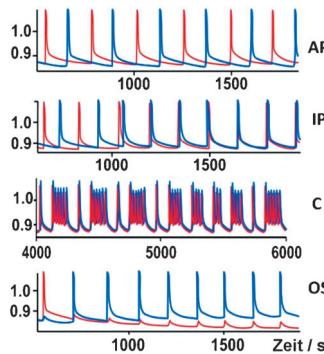
**Eindrucksvolle und elegante Lösungsansätze** für die enantioselektive Synthese von Spiroketalen aus achiralen Vorläufern wurden vor kurzem vorgestellt. Sie nutzen Methoden aus der Metall- und Organo-katalyse und lassen auf ein großes Anwendungspotenzial hoffen.

**Highlights****Asymmetrische Katalyse**M. Wilsdorf, H.-U. Reißig\* – **9624 – 9626**Einfach und dennoch herausfordernd:  
Neues zur asymmetrischen Synthese von Spiroketalen

## Gekoppelte Oszillatoren

M. Bär,\* E. Schöll, A. Torcini **9627–9628**

Synchronisation und komplexe Dynamik von Oszillatoren mit verzögterer Pulskopplung



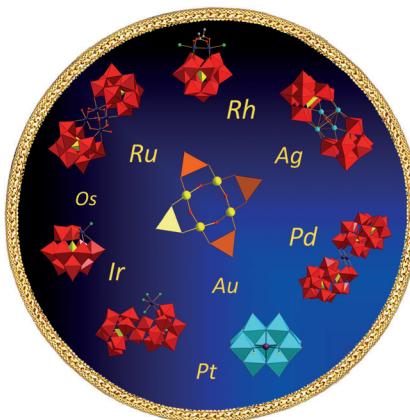
**Finger am Puls:** Eine systematische experimentelle Studie von pulsgekoppelten chemischen Oszillatoren mit Zeitverzögerung bestätigt überraschend viele theoretische Vorhersagen zum dynamischen Verhalten eines Paares pulsgekoppelter Oszillatoren, wie z. B. das Auftreten von gegenphasigen (AP) und phasengleichen Oszillationen (IP), komplexe „Bursting“-Oszillationen (C) und Oszillatorunterdrückung (OS). Die Ergebnisse sind relevant für die Neurowissenschaften und andere biologische Disziplinen.

## Aufsätze

### Polyoxometallate

N. V. Izarova,\* M. T. Pope,\*  
U. Kortz\* **9630–9649**

Edelmetalle in Polyoxometallaten



**Veredelt:** Polyoxometallate, die Edelmetallionen enthalten (Ru, Os, Rh, Pd, Pt, Ag und Au), bilden eine strukturell reichhaltige Klasse von Verbindungen. Neben den klassischen Heteropolyanionen (Vanadaten, Molybdaten, Wolframatene), in denen die Edelmetalle als Heteroatome vorliegen, kennt man seit kurzem auch einen neuen Unterklassen der Polyoxometallate mit Edelmetallen als Addenda-Atomen.

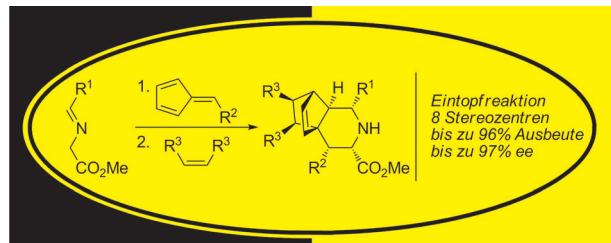
## Zuschriften

### Asymmetrische Katalyse

M. Potowski, J. O. Bauer, C. Strohmann,  
A. P. Antonchick,\*  
H. Waldmann\* **9650–9654**



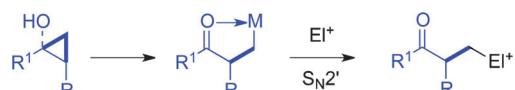
Highly Enantioselective Catalytic [6+3] Cycloadditions of Azomethine Ylides



**Unter Kontrolle:** Hoch funktionalisierte chirale anellierte Piperidinderivate mit acht Stereozentren bilden sich effizient über eine hoch enantioselektive [6+3]/

[4+2]-Eintopfsequenz. Teil dieser Sequenz ist die erste enantioselektive [6+3]-Cycloaddition von Azomethin-Yliden mit Fulvenen.

### Frontispiz



### Synthesemethoden

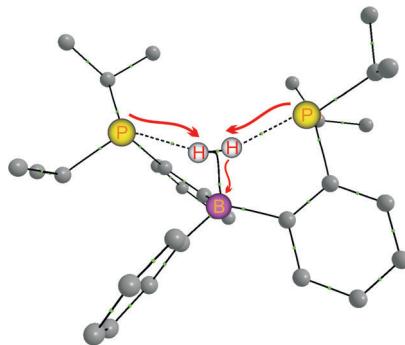
P. P. Das, K. Belmore,  
J. K. Cha\* **9655–9658**



S<sub>N</sub>2' Alkylation of Cyclopropanols via Homoenolates

Eine stereoselektive S<sub>N</sub>2'-Alkylierung von Cyclopropanolen mit gemischten Kupfer-Zink-Reagentien öffnet einen bequemen Weg zu enantiomerenreinen Ketohomo-

enolaten, die mit Elektrophilen (EI<sup>+</sup>) unter Knüpfung von C-C-Bindungen reagieren. M = Metall.

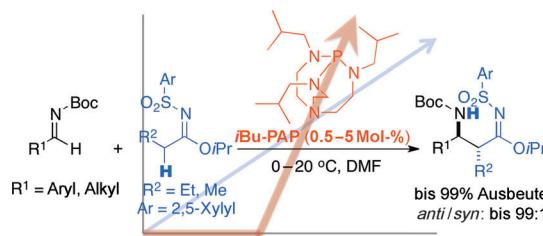


**Seitlich und doch mittendrin:** Berechnungen der Reaktion eines Diphosphanylborans mit H<sub>2</sub> belegen, dass die Reaktion, anders als bei anderen frustrierten Lewis-Paaren, über einen symmetrischen H<sub>2</sub>-Komplex verläuft. Es liegt eine ungewöhnliche Bindungssituation vor: eine Side-on-Koordination von H<sub>2</sub> an das Borzentrum und schwache Kontakte zu den peripheren Phosphandonorgruppen (siehe berechnete Struktur).

## Diwasserstoffkomplexe

L. Könczöl, E. Makkos, D. Bourissou,\*  
D. Szieberth\* ————— 9659–9662

Computational Evidence for a New Type of η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub> Complex: When Main-Group Elements Act in Concert To Emulate Transition Metals



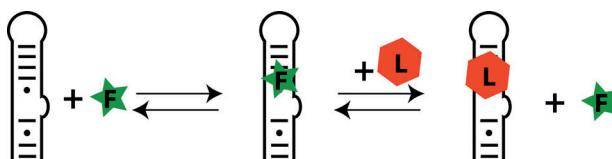
**Organische Superbasen** katalysieren Mannich-Reaktionen von Sulfonylimidaten mit leicht herstellbaren Boc-geschützten Iminen. Die gewünschten Produkte entstehen in hohen Ausbeuten

und mit guten *anti*-Selektivitäten. Mechanistische Studien zeigen, dass die Katalyse nach einer Induktionsperiode einsetzt und dass die organische Superbase als Initiator fungiert.

## Organokatalyse

J. Nakano, K. Masuda, Y. Yamashita,  
S. Kobayashi\* ————— 9663–9667

Highly Efficient Organosuperbase-Catalyzed Mannich-type Reactions of Sulfonylimidates with Imines: Successful Use of Aliphatic Imines as Substrates and a Unique Reaction Mechanism



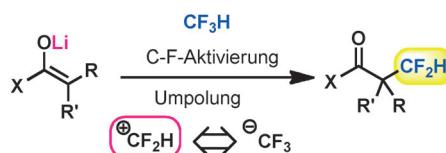
**Molekulare Paparazzi:** Die Wechselwirkung unmarkierter RNA mit unmarkierten Liganden (rotes Sechseck) lässt sich <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch unter Verwendung fluorierter Diamine (grüner Stern) als

Reporter verfolgen (siehe Schema). Diese Technik ermöglicht auch die Visualisierung des „Conformational Capture“ eines RNA-Schalters durch seinen Liganden.

## RNA-Strukturen

T. Lombès, R. Moumné, V. Larue, E. Prost,  
M. Catala, T. Lecourt, F. Dardel,  
L. Micouin,\* C. Tisné\* ————— 9668–9672

Investigation of RNA–Ligand Interactions by <sup>19</sup>F NMR Spectroscopy Using Fluorinated Probes



**Doppelagent:** Die direkte  $\alpha$ -Difluormethylierung von Lithiumenolaten mit einem umgepolten Fluoroform – einem Difluormethylcarbokation – führt zur Bildung eines quartären, vollständig C-sub-

stituierten Kohlenstoffzentrums. Späte Übergangsmetalle sind nicht nötig, und die Reaktion umfasst die Aktivierung von inertnen C-F-Bindungen mit anschließender C-C-Bindungsbildung.

## C-F-Aktivierung

T. Iida, R. Hashimoto, K. Aikawa, S. Ito,  
K. Mikami\* ————— 9673–9676

Umpolung of Fluoroform by C–F Bond Activation: Direct Difluoromethylation of Lithium Enolates



Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



# Angewandte Fest-Symposium

GDCh

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:



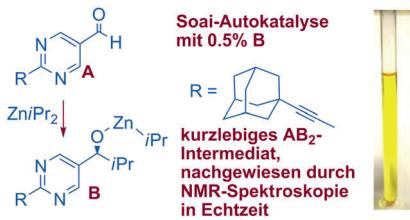
[angewandte.org/symposium](http://angewandte.org/symposium)



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

WILEY-VCH

GDCh  
GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER



**Auf frischer Tat ertappt:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie wurde genutzt, um das Verschwinden der Reaktanten und die Bildung der Produkte in der Induktions- und „Burst“-Phase der autokatalytischen Soai-Reaktion zu verfolgen. Ein kurzlebiges Intermediat wurde bei 0°C beobachtet und als ein Alkoxyacetal, gebildet aus einem Aldehyd und zwei Alkoxid-Einheiten, identifiziert (siehe Bild).

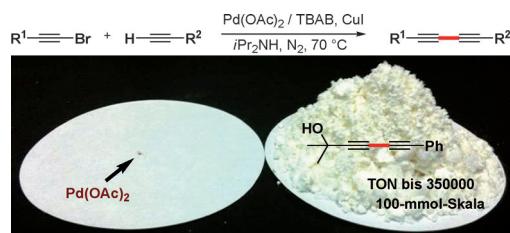
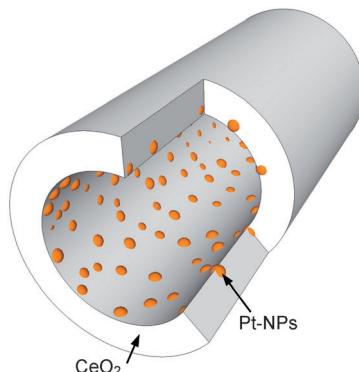
## Asymmetrische Autokatalyse

T. Gehring, M. Quaranta, B. Odell,  
D. G. Blackmond,\*  
J. M. Brown\* **9677–9680**

Observation of a Transient Intermediate in Soai's Asymmetric Autocatalysis: Insights from  $^1\text{H}$  NMR Turnover in Real Time



**Hohle Cerioxidfasern** mit auf ihren Innenoberflächen eingebetteten Pt-Nanopartikeln (Pt-NPs) bilden sich durch sequenzielles Abscheiden von Pt-NPs und  $\text{CeO}_2$ -Hüllen auf elektrogesponnenen Polystyrolfasern mit nachfolgender Kalzinierung an Luft bei 400°C. Trotz relativ geringer Pt-Beladung ist die Turnover-Frequenz der CO-Oxidation durch dieses System um zwei bis drei Größenordnungen höher als die anderer Systeme; die Reaktivität bleibt stabil bis 700°C.



**Mit wenig hoch hinaus:** Eine Pd-katalysierte  $\text{C}_{\text{sp}}\text{-C}_{\text{sp}}$ -Kreuzkupplung terminaler Alkine mit 1-Bromacetylenen liefert beim Einsatz geringer Katalysatormengen (0.0001 bis 0.01 Mol-% Pd) unter milden

Bedingungen hoch selektiv die Produkte in guten bis hervorragenden Ausbeuten (siehe Schema; TBAB = Tetrabutylammoniumbromid, TON = Wechselzahl).

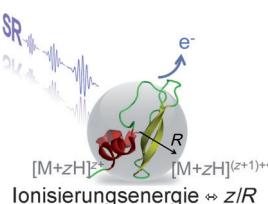
## Heterogene Katalyse

K. Yoon, Y. Yang, P. Lu, D. Wan, H. Peng,  
K. Stamm Masias, P. T. Fanson,  
C. T. Campbell, Y. Xia\* **9681–9684**

A Highly Reactive and Sinter-Resistant Catalytic System Based on Platinum Nanoparticles Embedded in the Inner Surfaces of  $\text{CeO}_2$  Hollow Fibers



**Photoionisierung von Protein-Ionen:** Die mithilfe von VUV-Synchrotronstrahlung ermittelte Ionisierungsenergie mehrfach protonierter Proteinkationen in der Gasphase scheint mit dem Ladungszustand  $z$  des Proteins und seiner Tertiärstruktur zu korrelieren. Ein einfaches elektrostatisches Modell erklärt diese Befunde und ermöglicht Vorhersagen über den mittleren Radius  $R_m$  des Protein-Ions aus der Ionisierungsenergie und umgekehrt.



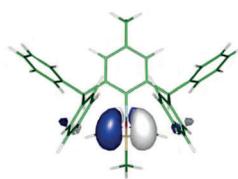
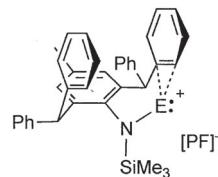
## Proteinstrukturen

A. Giuliani,\* A. R. Milosavljević,  
K. Hinsen, F. Canon, C. Nicolas,  
M. Réfrégiers, L. Nahon **9690–9694**

Structure and Charge-State Dependence of the Gas-Phase Ionization Energy of Proteins

**Niedrigkoordinierte Kationen**

J. Li, C. Schenk, F. Winter, H. Scherer,  
N. Trapp, A. Higelin, S. Keller, R. Pöttgen,  
I. Krossing,\* C. Jones\* — **9695–9699**



Weak Arene Stabilization of Bulky Amido-Germanium(II) and Tin(II) Monocations

**Sorgfältig abgeschirmt:** Germanium(II)- und Zinn(II)-Monokationen, die durch einen sehr sperrigen Amidoliganden und ein sehr schwach koordinierendes Anion stabilisiert sind, werden beschrieben (siehe Bild; E=Ge, Sn; PF=[Al{OC-}](CF3)3]4-). Die Metallzentren gehen schwache intramolekulare  $\eta^2$ -Aren-Wechselwirkungen ein, und erste Reaktivitätsstudien unterstreichen die Elektrophilie der Kationen.

**Photokatalyse**

S. Maity, N. Zheng\* — **9700–9704**

A Visible-Light-Mediated Oxidative C–N Bond Formation/Aromatization Cascade: Photocatalytic Preparation of *N*-Arylindoles

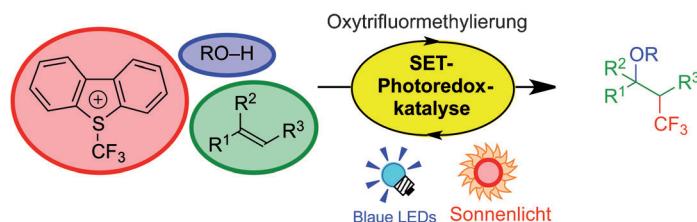
**Nur Licht und Luft:** *N*-Arylindole unterschiedlicher Struktur lassen sich ausgehend von leicht erhältlichen *o*-Styranilinen durch Photokatalyse mit sichtbarem Licht synthetisieren. Die an Luft durchgeführte Reaktion wird von  $[\text{Ru}(\text{bpz})_3](\text{PF}_6)_2$  ( $\text{bpz}=2,2'$ -Bipyrazin) vermittelt und verläuft unter C–N-Kupplung und Aromatisierung (siehe Schema). Mit geeigneten substituierten Substraten kann auch eine 1,2-Kohlenstoffwanderung in diese Reaktionskaskade eingebaut werden.



**Synthesemethoden**

Y. Yasu, T. Koike,\* M. Akita\* — **9705–9709**

Three-component Oxytrifluoromethylation of Alkenes: Highly Efficient and Regioselective Difunctionalization of C=C Bonds Mediated by Photoredox Catalysts



**Sonnige Aussichten:** Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht ermöglicht die einfache vicinale Difunktionalisierung von Alkenen durch Oxytrifluoromethylierung. Entscheidend dabei ist die sorgfältige Wahl der  $\text{CF}_3$ -Quelle. Nucleophile wie

Wasser, Alkohole und Carbonsäuren können in dieser hoch effizienten (2–4 h) und regioselektiven (100%) Umwandlung unter Einwirkung von LED- oder natürlichem Sonnenlicht eingesetzt werden. SET = Einelektronentransfer.



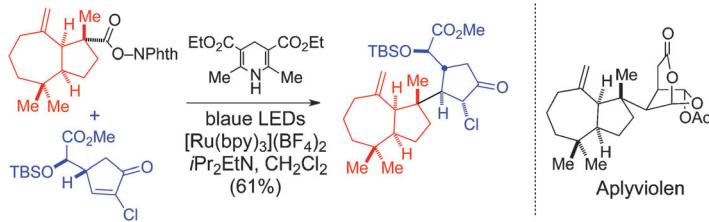
**Mit Ugi zu Spiro:** Ein diversitätsorientierter Ansatz aus einer Ugi-Vierkomponentenreaktion und einer diastereoselektiven Gold(I)-katalysierten Dominocyclisierung liefert komplexe Spiroindoline unter

milden Bedingungen. Unterschiedlich substituierte Spiroindoline wurden in guten bis exzellenten Ausbeuten sowie mit vollständiger Diastereoselektivität synthetisiert.

## Goldkatalyse

S. G. Modha, A. Kumar, D. D. Vachhani, J. Jacobs, S. K. Sharma, V. S. Parmar, L. Van Meervelt, E. V. Van der Eycken\* — 9710–9713

A Diversity-Oriented Approach to Spiroindolines: Post-Ugi Gold-Catalyzed Diastereoselective Domino Cyclization



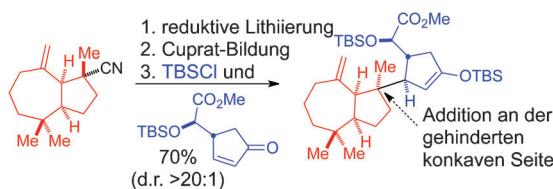
**Zweite Generation:** Eine verbesserte Synthese des umgelagerten Diterpens Aplyviolen wird beschrieben. Der Schlüsselschritt ist die Addition eines tertiären Trialkylradikals, erzeugt durch photoredoxvermittelte Fragmentierung eines

N-(Acyloxy)phthalimids, an  $\alpha$ -Chlorpentenon (siehe Schema). Der Prozess liefert ein quartäres Stereozentrum und vereinigt dabei zwei Bausteine von erheblicher Komplexität.

## Totalsynthese

M. J. Schnermann, L. E. Overman\* — 9714–9718

A Concise Synthesis of (−)-Aplyviolen Facilitated by a Strategic Tertiary Radical Conjugate Addition



**Unstabilisierte tertiäre Organolithium-Zwischenstufen** können auf einfache Weise durch reduktive Decyanierung von Nitrilen hergestellt und, ebenso wie ihre abgeleiteten Cuprate, in nützlichen Ausbeuten mit C-Radikalen gekuppelt werden (siehe Beispiel). Chirale tertiäre Organo-

lithium- und Organocuprat-Derivate von substituierten *cis*-Perhydroazulen und *cis*-Perhydropentalen reagieren mit Elektrophilen mit hoher Diastereoselektivität über die stärker gehinderte konkav Seite.

## Synthesemethoden

M. J. Schnermann, N. L. Untiedt, G. Jiménez-Osés, K. N. Houk,\* L. E. Overman\* — 9719–9724

Forming Tertiary Organolithiums and Organocuprates from Nitrile Precursors and their Bimolecular Reactions with Carbon Electrophiles to Form Quaternary Carbon Stereocenters





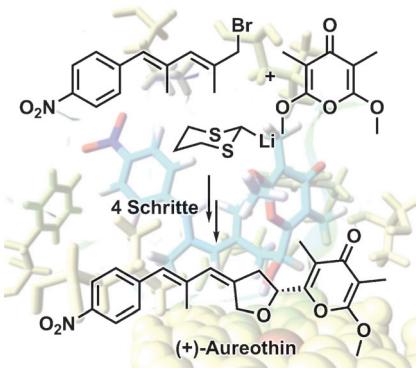
## Naturstoffsynthese

M. Henrot, M. E. A. Richter, J. Maddaluno,  
C. Hertweck,\*  
M. De Paolis\* ————— **9725 – 9729**



Convergent Asymmetric Synthesis of  
(+)-Aureothin Employing an Oxygenase-  
Mediated Resolution Step

**Enzymeratischer Stups:** Die Desymmetrisierung von  $\alpha,\alpha'$ -Dimethoxy- $\gamma$ -pyron ermöglicht den konvergenten und schnellen Aufbau des kompletten Kohlenstoffgerüsts von (+)-Aureothin (siehe Schema). Der letzte Schritt in der Synthese der Zielverbindung ist die regiodivergente parallele kinetische Racematspaltung mithilfe der Cytochrom-P450-Monoxygenase AurH, die den enantiomerenreinen Naturstoff liefert.



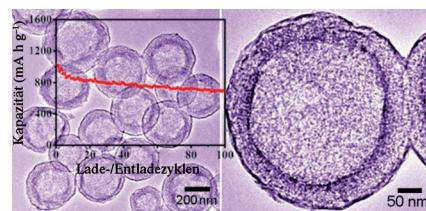
## Titelbild

## Kathodenmaterialien

C. F. Zhang, H. B. Wu, C. Z. Yuan,  
Z. P. Guo,\* X. W. Lou\* ————— **9730 – 9733**



Confining Sulfur in Double-Shelled Hollow Carbon Spheres for Lithium-Sulfur Batteries



**Schwefelgefüllte Kugelchen:** Ein neuartiger Kohlenstoff-Schwefel-Nanokomposit enthält Schwefel innerhalb von doppelschaligen „weichen“ Kohlenstoff-Hohlkugeln (siehe Bild) mit großer Oberfläche und Porosität. Dieses Material zeigt eine herausragende elektrochemische Leistungsfähigkeit als Kathodenmaterial für Lithium-Schwefel-Batterien.

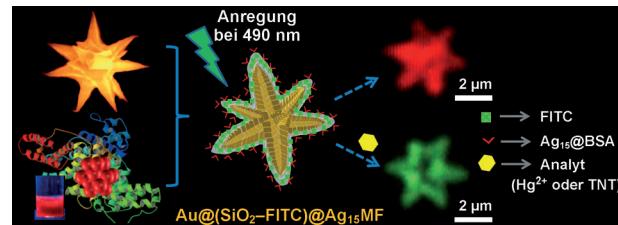
## Innentitelbild

## Sensoren

A. Mathew, P. R. Sajanlal,  
T. Pradeep\* ————— **9734 – 9738**



Selective Visual Detection of TNT at the Sub-Zeptomole Level



**Eins zu eins:** Der visuelle Nachweis von 2,4,6-Trinitrotoluol und  $Hg^{2+}$  im Zeptomol-Bereich und darunter gelingt mithilfe eines Hybridmaterials. Die hierfür ge-

nutzte Ein-Partikel-ein-Molekül-Technik könnte die ultimative Lösung für die selektive Detektion kleinstter Substanzspuren bieten.

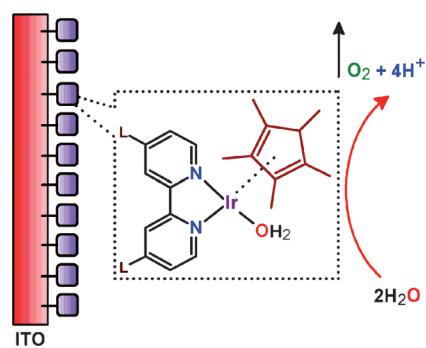
## Innen-Rücktitelbild

## Wasserspaltung

K. S. Joya,\* N. K. Subbaiyan, F. D'Souza,  
H. J. M. de Groot\* ————— **9739 – 9743**

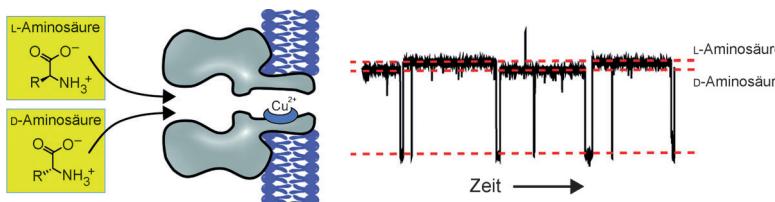


Surface-Immobilized Single-Site Iridium Complexes for Electrocatalytic Water Splitting



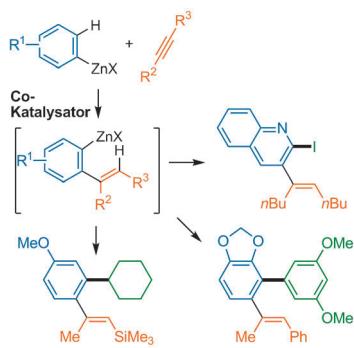
**Wasser zu Sauerstoff:** Ein System für die molekulare elektrokatalytische Wasseroxidation wurde durch Immobilisierung von Monoiridiumkomplexen (siehe Bild; L =  $PO_3H_2$  oder  $COOH$ ) auf einer Oberfläche aus Indiumzinnoxid (ITO) erhalten. Dieses System imitiert das Photosystem II, da es hohe Umsatzraten von Sauerstoff aufweist. Für  $O_2$  zeigt der Katalysator bei der elektrochemischen katalytischen Wasserspaltung Umsatzraten über 210000 und Umsatzfrequenzen über  $6.7\text{ s}^{-1}$ .

## Rücktitelbild

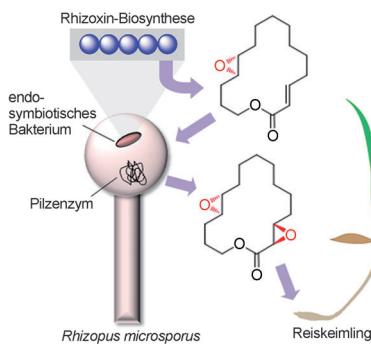


**Ein stochastischer Abtastprozess:** Zwischen enantiomeren Aminosäuren kann unterschieden werden, wenn die Aminosäuren in einem Proteinhohlraum an einen Cu<sup>II</sup>-Komplex gebunden werden, der

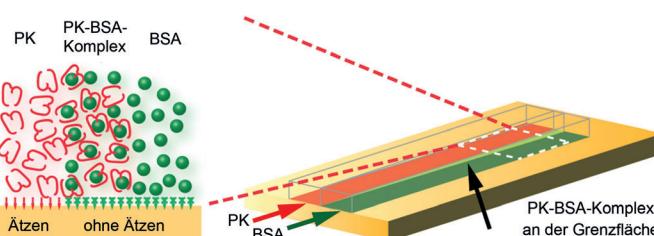
eine chirale Umgebung bereitstellt. Der Anstieg des Enantiomerenüberschusses während einer enzymatischen katalytischen Racematspaltung kann in Echtzeit beobachtet werden.



**Ein Cobalt-Xantphos-Komplex** katalysiert die Addition eines Arylzinkreagens an ein nichtaktiviertes internes Alkin. Die Reaktion beinhaltet wahrscheinlich die Insertion des Alkins in eine Arylcobaltspezies mit anschließender 1,4-Wanderung des Cobaltfragments von der Vinyl- zur Aryleinheit, gefolgt von Transmetallierung mit dem Arylzinkreagens. Die resultierende *ortho*-Alkenylaryl-Zinkspezies reagiert mit Elektrophilen zu in 2-Stellung funktionalisierten 1-Alkenyl-Arenen.



**Arbeitsteilung:** Mit einer Kombination genetischer, mikrobieller und chemischer Analysen wurde das Rätsel der zweifachen Epoxidierung in der Biosynthese von Rhizoxin gelöst, dem Stoff, der Reiskeimlingsfäule hervorruft. Die bakteriellen Endosymbionten von *Rhizopus microsporus* vermitteln die erste Epoxidierung mithilfe einer Cytochrom-P450-Monoxygenase. Der zweite Oxiranring wird vom Pilz (dem Wirt) eingeführt und resultiert in einem wirksameren Phytotoxin.



**Lithographie-freies Ätzen** komplexer Oberflächenmerkmale gelingt, indem man das Enzym Proteinase K (PK) unter Steuerung durch Rinderserumalbumin (BSA) ein bioabbaubares Polymer ver-

dauen lässt. Dieser Prozess wurde dazu verwendet, eine Baueinheit zum membranlosen Filtrieren für die großenbasierte Isolierung und Anreicherung von Zellen aus Vollblut zu konstruieren.

## Biosensoren

A. J. Boersma, H. Bayley\* — 9744–9747

Continuous Stochastic Detection of Amino Acid Enantiomers with a Protein Nanopore



## Homogene Katalyse

B.-H. Tan, J. Dong,  
N. Yoshikai\* — 9748–9752

Cobalt-Catalyzed Addition of Arylzinc Reagents to Alkynes to Form *ortho*-Alkenylarylzinc Species through 1,4-Cobalt Migration



## Naturstoffe

K. Scherlach, B. Busch, G. Lackner,  
U. Paszkowski,  
C. Hertweck\* — 9753–9756

Symbiotic Cooperation in the Biosynthesis of a Phytotoxin



## Mikromaschinen

J.-H. Huang, A. Jayaraman,  
V. M. Ugaz\* — 9757–9761

Enzymatic Sculpting of Nanoscale and Microscale Surface Topographies

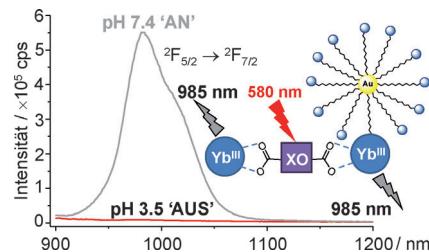


## Lumineszenz

L. K. Truman, S. Comby,\*  
T. Gunnlaugsson\* — **9762–9765**

pH-Responsive Luminescent Lanthanide-Functionalized Gold Nanoparticles with „On-Off“ Ytterbium Switchable Near-Infrared Emission

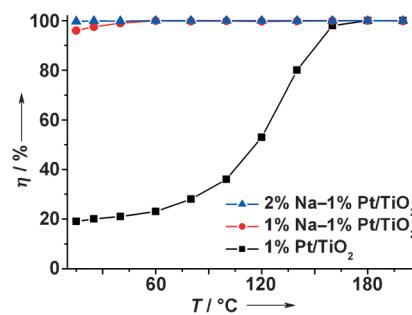
**Ein pH-Indikator:** Im Nahinfraroten (NIR) emittierende Lanthanoid-funktionalisierte Gold-Nanopartikel wurden durch Selbstorganisation zwischen einem Yb<sup>III</sup>-Cyclen-Komplex und Xylenolorange an der Goldoberfläche erhalten (siehe Bild). Optisches Anregen des Xylenolorange mit sichtbarem Licht (bis 600 nm) sensibilisiert die Yb<sup>III</sup>-zentrierte NIR-Emission, die reversibel als Funktion des pH-Werts an- und ausgeschaltet werden kann.



## Katalytische Oxidation

C. Zhang, F. Liu, Y. Zhai, H. Ariga, N. Yi,  
Y. Liu, K. Asakura,  
M. Flytzani-Stephanopoulos,\*  
H. He\* — **9766–9770**

Alkali-Metal-Promoted Pt/TiO<sub>2</sub> Opens a More Efficient Pathway to Formaldehyde Oxidation at Ambient Temperatures

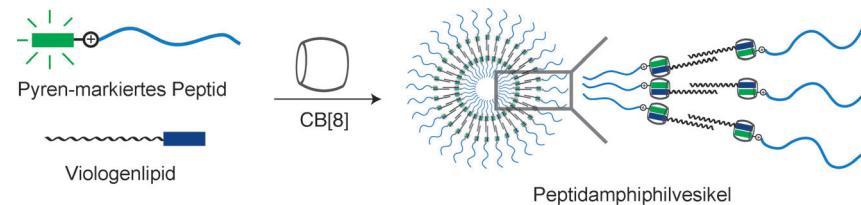


**Zugesetzte Alkalimetallionen** erhöhen die Aktivität des Pt/TiO<sub>2</sub>-Katalysators bei der HCHO-Oxidation erheblich, indem sie eine atomar dispergierte Pt-O(OH)<sub>x</sub>-Alkalimetall-Spezies stabilisieren und einen Niedertemperaturreaktionsweg öffnen. Die atomar dispergierte Pt-O(OH)<sub>x</sub>-Na-Spezies aktiviert H<sub>2</sub>O effektiv und katalysiert die einfache Reaktion zwischen Oberflächen-OH- und Formiatspezies zu den Endprodukten.

## Wirkstofftransportsysteme

D. Jiao, J. Geng, X. J. Loh, D. Das,  
T.-C. Lee, O. A. Scherman\* — **9771–9775**

Supramolecular Peptide Amphiphile Vesicles through Host–Guest Complexation



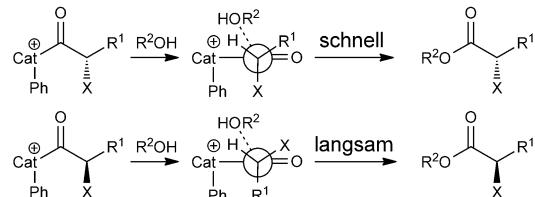
**Trickreiches Triggern:** Durch Wirt-Gast-Komplexbildung von Pyren-markierten Peptiden und Viologenlipid mit Cucurbit[8]uril wurden supramolekulare Peptidamphiphile hergestellt. Die Amphiphile

selbstorganisieren zu Vesikeln, die auf verschiedene externe Auslösereize ansprechen. Ein An- und Ausschalten der Fluoreszenz und Cytotoxizität wurde *in vitro* demonstriert.

## Asymmetrische Organokatalyse

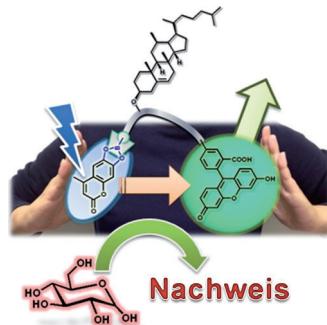
X. Yang, P. Liu, K. N. Houk,\*  
V. B. Birman\* — **9776–9780**

Manifestation of Felkin–Anh Control in Enantioselective Acyl Transfer Catalysis: Kinetic Resolution of Carboxylic Acids



**Unter Kontrolle:** Das klassische polare Felkin-Anh-Modell wurde erstmals zur Untersuchung der Diastereoselektivität bei Acetylierungsreaktionen verwendet (siehe Schema). Berechnungen belegen,

dass stereoelektronische Effekte die Enantioselektivität während der asymmetrischen katalytischen Alkoholyse von acyclischen Anhydriden kontrollieren.



**Ein Indikatorverdrängungsassay** funktioniert in der Weise, dass man eine als Wirt wirkende Monoschicht zusammendrückt und so den resonanten Fluoreszenzenergietransfer (FRET) zwischen Wirt und Indikator anschaltet. Zugesetzte  $\alpha$ -Glucose verdrängt den Indikator und löscht somit den FRET.

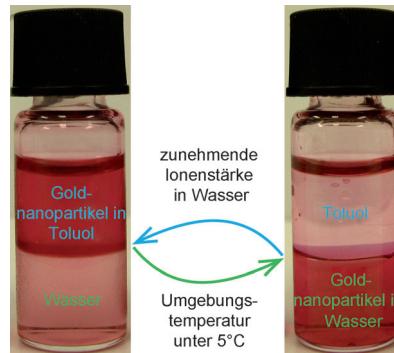
## Sensoren

K. Sakakibara, L. A. Joyce, T. Mori, T. Fujisawa, S. H. Shabbir, J. P. Hill, E. V. Anslyn,\* K. Ariga\* — **9781–9784**

A Mechanically Controlled Indicator Displacement Assay



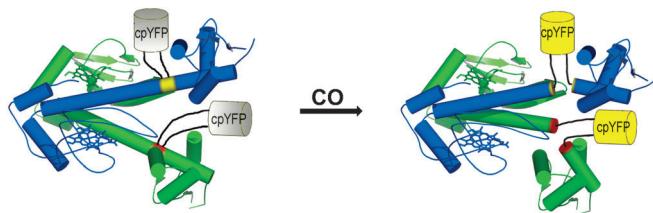
**Tauschgeschäfte:** Der bidirektionale spontane Transfer von stimuliresponsiven, mit Polymerbürsten beschichteten Goldnanopartikeln (AuNPs) durch die Öl-Wasser-Phasengrenzfläche wurde realisiert (siehe Bild). Der Transfer der AuNPs vom Wasser zum Öl wird durch die Ionenstärke des Wassers bestimmt, während der Transfer vom Öl zum Wasser nur unter 5 °C stattfindet.



## Weiche Materie

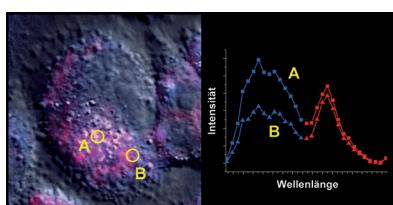
A. Stocco,\* M. Chanana, G. Su, P. Cernoch, B. P. Binks, D. Wang\* — **9785–9789**

Bidirectional Nanoparticle Crossing of Oil–Water Interfaces Induced by Different Stimuli: Insight into Phase Transfer



Eine genetisch codierte Fluoreszenzsonde vermag selektiv Kohlenmonoxid in lebenden Zellen zu detektieren. Die Sonde, genannt COSer (CO-Sensor), besteht aus einem zirkular permutierten, gelb fluo-

reszierenden Protein (cpYFP), das in die regulatorische Domäne des bakteriellen, CO erkennenden Proteins CooA, das der Sonde die selektive CO bindende Eigenschaft verleiht, eingebaut ist.



**Intrazelluläre Analyse:** Änderungen in der Wasserstoffionenkonzentration können zu zellulären Störungen führen. Die Bestimmung des intrazellulären pH-Werts in begrenzten Bereichen (siehe A und B) ist somit wichtig. Acide Organellen werden mit einem auf photoinduziertem Elektronentransfer basierenden pH-Nanosensor untersucht. Konfokale Fluoreszenzmikroskopie und Spektroskopie ermöglichen die lokale pH-Messung in lebenden Zellen.

## Intrazelluläre pH-Messung

M. J. Marín, F. Galindo,\* P. Thomas, D. A. Russell\* — **9795–9799**

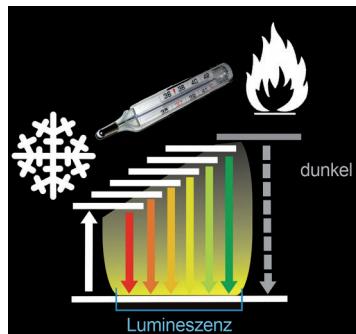
Localized Intracellular pH Measurement Using a Ratiometric Photoinduced Electron-Transfer-Based Nanosensor



**Clusterverbindungen**

D. Cauzzi, R. Pattacini, M. Delferro,  
F. Dini, C. Di Natale, R. Paolesse,  
S. Bonacchi, M. Montalti, N. Zaccheroni,  
M. Calvaresi, F. Zerbetto,  
L. Prodi\* **9800–9803**

 Temperature-Dependent Fluorescence of Cu<sub>5</sub> Metal Clusters: A Molecular Thermometer



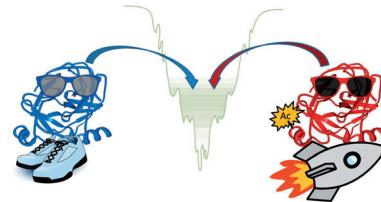
**Warm oder kalt?** Ein Cu<sub>5</sub>-Metallcluster hat markante photophysikalische Eigenschaften, die in Lösung und Festkörper zwischen –45 und +80 °C in einer temperaturabhängigen Fluoreszenzquantenausbeute und Lebensdauer angeregter Zustände resultieren. Der Komplex ermöglicht eine beispiellose Genauigkeit der Temperaturbestimmung durch Fluoreszenzmessungen und eignet sich damit für Anwendungen z. B. in der Biologie und den (Nano)materialwissenschaften.

**Proteindynamik**

P. Liuni, A. Jeganathan,  
D. J. Wilson\* **9804–9807**

 Conformer Selection and Intensified Dynamics During Catalytic Turnover in Chymotrypsin

**Intensivierte Suche:** In Enzymen ist die Konformationsdynamik mit der katalytischen Reaktionskoordinate gekoppelt. Ein neues Verfahren wurde verwendet, um die katalysatorgekoppelte Dynamik in Chymotrypsin zu verfolgen; dabei wurde entdeckt, dass bei manchen Enzymen die Katalyse durch ein verstärktes, aber ungerichtetes Durchlaufen von Konformationen nach der Substratbindung beschleunigt wird.



DOI: 10.1002/ange.201206660

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

**D**amit Wolframfäden in Glühlampen eingesetzt werden konnten, bedurfte es etlicher technisch-kristallographischer Kunstgriffe, denn eigentlich ist Wolfram ein sprödes Material, das, zumal in Fadenform, leicht zerbricht. Welche Hürden zu nehmen waren, wird im Aufsatz in Heft 37 von 1912 erklärt. Entscheidend ist, dass das Metall frei von Oxiden, Nickel und Eisen ist, nur geringe Mengen Kohlenstoff enthalten darf und dass die mechanische Bearbeitung langsam und ohne Luftzutritt erfolgt. Die Wolfram-Glühlampe wurde um 1910 eingeführt – nachdem vorher Tantal verwendet wurde – und überdauerte in weitgehend unveränderter Form an die 100 Jahre, bevor sie dann per EU-Verordnung aus dem Verkehr

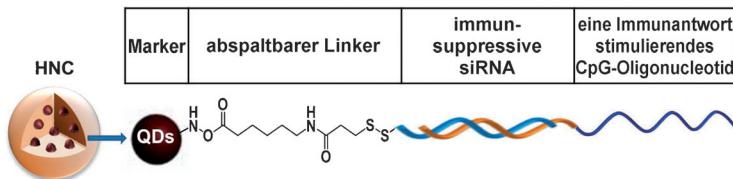
gezogen wurde. Aber wer weiß: Vielleicht führt die wachsende Kritik an den Quecksilber-haltigen Energiesparlampen dereinst zu einer Rückkehr zur guten alten Glühbirne.

**Lesen Sie mehr in Heft 37/1912**

**E**rdöl, so ist man sich heute einig, entstand durch sauerstoffarme Verfaulung und Sedimentierung organischen Materials unter hohen Drücken und Temperaturen. Dass es auch eine „anorganische“ Theorie der Erdölbildung gab, erfährt man im Aufsatz von L. Gurwitsch in Heft 38 von 1912. Man fand im Labor, dass beim Erhitzen von Ethylen unter

hohem Druck ein ölhähnliches, polymeres Produkt entsteht, und da mehrere geologische Prozesse bekannt sind, die im Erdinnern zur Bildung von Ethylen führen, wäre eine Entstehung von Erdöl auf anorganischem Wege denkbar. Ein Beispiel für einen solchen Prozess ist die Einwirkung von heißem Wasserdampf auf Kohle in der Gegenwart von Kalk ( $3\text{C} + \text{CaO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ ). Die Theorie hielt sich bis in die 50er Jahre – obwohl sie nie sehr populär war – bevor sie wieder in Vergessenheit geriet und inzwischen auch endgültig widerlegt ist.

**Lesen Sie mehr in Heft 38/1912**



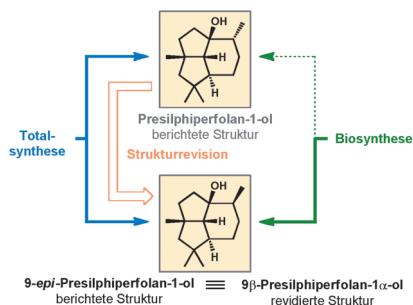
**Erfolgreich kombiniert:** Multifunktionelle Hybridnanokonjugate (HNCs) aus Polymernanopartikeln und Quantenpunkten (QDs), die mit CpG-Oligonukleotiden (als Ligand für TLR9) und STAT3-siRNAs (zum Unterdrücken der Immunantwort) konju-

giert sind, wurden synthetisiert (siehe Schema). Diese HNCs verstärken die Antitumor-Immunantwort von dendritischen Zellen und tumortragenden Mäusen synergistisch.

## Nanobiomaterialien

J. H. Kim, Y.-W. Noh, M. B. Heo,  
M. Y. Cho, Y. T. Lim\* — **9808–9811**

Multifunctional Hybrid Nanoconjugates for Efficient In Vivo Delivery of Immunomodulating Oligonucleotides and Enhanced Antitumor Immunity

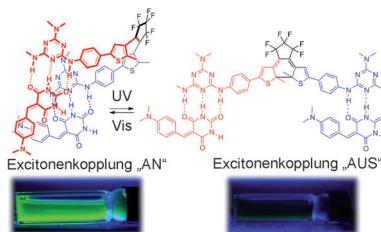


**Wenn *epi* doch nicht *epi* ist!** Die erste Totalsynthese der beschriebenen Strukturen von 9-*epi*-Presilphiperfolan-1-ol und Presilphiperfolan-1-ol wurde abgeschlossen. Schlüsselschritte sind die katalytische asymmetrische Alkylierung eines neuartigen Dien-Elektrophils mit anschließender C<sub>2</sub>-Ringkontraktion und eine intramolekulare Diels-Alder-Cycloaddition zur Bildung des dichten tricyclischen Kerns. Die Synthesestudie führt zur Strukturrevision des Presilphiperfolan-1-ols (siehe Schema).

## Naturstoffsynthese

A. Y. Hong, B. M. Stoltz\* — **9812–9816**

Enantioselective Total Synthesis of the Reported Structures of (−)-9-*epi*-Presilphiperfolan-1-ol and (−)-Presilphiperfolan-1-ol: Structural Confirmation and Reassignment and Biosynthetic Insights

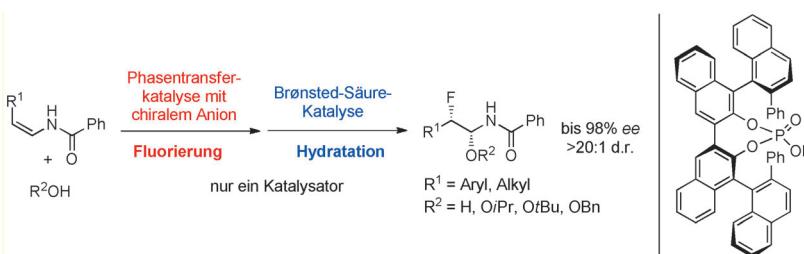


**Licht an:** Die Photokontrolle von J-artigen Excitonen-Wechselwirkungen gelingt mit Hilfe von Chromophoren (siehe Bild). Wasserstoffverbrückte Merocyanin-Farbstoffe lassen sich durch photoinduzierten Ringschluss/Ringöffnung von Diarylethen-Rezeptoren reversibel schalten. Die Zugabe von Bismelamin-Rezeptoren, die eine H-Aggregation induzieren, ermöglicht die partielle wechselseitige Umwandlung zwischen J- und H-artiger Excitonenkopplung.

## Photochemie

S. Yagai,\* K. Iwai, T. Karatsu,  
A. Kitamura — **9817–9821**

Photoswitchable Exciton Coupling in Merocyanine–Diarylethene Multi-Chromophore Hydrogen-Bonded Complexes



**Doppelagent:** Die enantioselektive Tandem-Oxyfluorierung von Enamiden mit einem doppelt axial-chiralen Phosphorsäurekatalysator wird beschrieben. Die chirale Phosphorsäure katalysiert

sowohl den Fluorierungsschritt (in einem Phasentransferprozess) als auch die Addition an das entstehende Imin (in einer Brønsted-Säure-Katalyse).

## Enantioselektive Fluorierung

T. Honjo, R. J. Phipps, V. Rauniyar,  
F. D. Toste\* — **9822–9826**

A Doubly Axially Chiral Phosphoric Acid Catalyst for the Asymmetric Tandem Oxyfluorination of Enamides





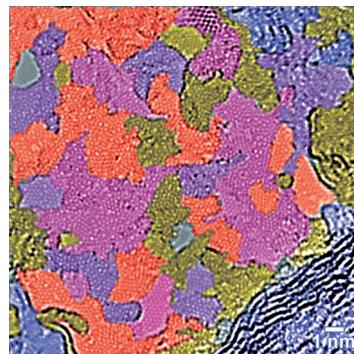
## Nanomaterialien

X.-H. Li,\* S. Kurasch, U. Kaiser,  
M. Antonietti\* **9827–9830**



Synthese von „Patchwork“-Graphen aus Glucose

**„Patchwork“-Graphen:** Ein einfaches Syntheseverfahren ohne Katalysator und Lösungsmittel wandelt Glucose direkt in polykristalline Kohlenstoffschichten um, die aus 2–15 nm großen „Kristallflecken“ zusammengesetzt sind. Diese Graphene weisen eine hohe Leitfähigkeit und eine große spezifische Oberfläche auf und sind unerwartet gut aus Lösung verarbeitbar.

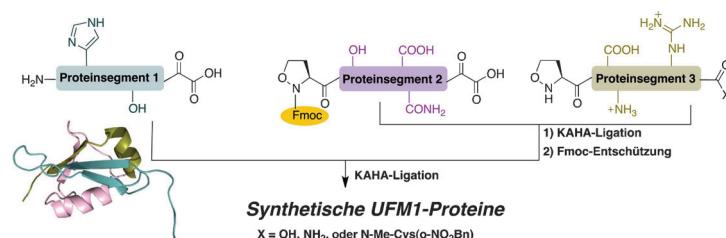


## Proteinsynthese

A. O. Ogunkoya, V. R. Pattabiraman,  
J. W. Bode\* **9831–9835**



Sequentielle  $\alpha$ -Ketosäurehydroxylamin(KAHA)-Ligationen: Synthese C-terminaler Varianten des Modifikationsproteins UFM1



**3 für 3:** Die sequentielle  $\alpha$ -Ketosäurehydroxylamin(KAHA)-Ligation mit 5-Oxa-prolin eröffnet den einfachen Zugang zu C-terminalen Amiden, Carbonsäuren und maskierten Thioestern des Modifikationsproteins UFM1 (Ubiquitin-Faltungs-

modifikator 1). Die Fmoc-Schützung eines N-terminalen 5-Oxapromins erlaubt den Zusammenbau von Proteinen mit mehr als 80 Aminosäuren ausgehend von einfach zugänglichen, mittelgroßen Proteinsegmenten in einem Zwei-Topf-Prozess.



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://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](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

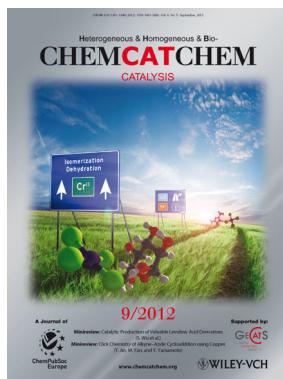


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

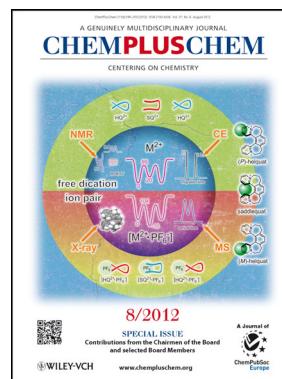
## Weitere Informationen zu:



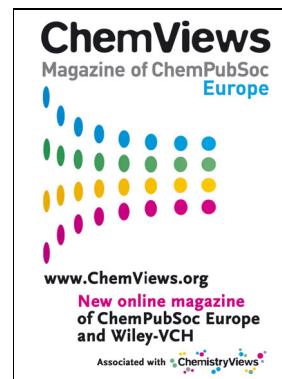
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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