

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

11084 – 11088

**Service**



„Der beste Rat, der mir je gegeben wurde, war meinem Herzen zu folgen.  
Ich begutachte wissenschaftliche Arbeiten gerne, weil das ein ausgezeichneter Weg ist, um in der Forschung auf dem Laufenden zu bleiben. ...“  
Dies und mehr von und über Gerard Meijer finden Sie auf Seite 11088.

**Autoren-Profile**

Gerard Meijer \_\_\_\_\_ 11088

**Nachrichten**



G. S. Fischer



E. Winterfeldt



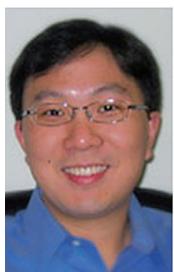
G. Młostow



C. Ottmann



A. Walther



X. Duan



J. Seibel



E. W. „Bert“ Meijer



P. Schwille



M. Mann

**Nachrichten**

Neue Ehrenmitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker:

G. S. Fischer und E. Winterfeldt \_\_\_\_\_ 11089

Liebig-Vorlesung:

G. Młostow \_\_\_\_\_ 11089

Innovationspreis in Medizinischer/Pharmazeutischer Chemie:

C. Ottmann \_\_\_\_\_ 11089

Raimund-Stadler-Preis:

A. Walther \_\_\_\_\_ 11089

DuPont-Stipendien für Juniorprofessoren:

X. Duan und J. Seibel \_\_\_\_\_ 11090

Neue Mitglieder der Deutschen Akademie der Technikwissenschaften:

E. W. Meijer und P. Schwille \_\_\_\_\_ 11090

Körber-Preis:

M. Mann \_\_\_\_\_ 11090

**Bücher**

Supramolecular Polymer Chemistry

Akira Harada

rezensiert von H.-W. Schmidt \_\_\_\_\_ 11091

**Highlights**

**Asymmetrische Katalyse**

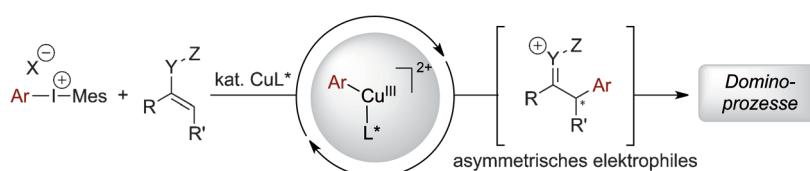
S. Rousseaux,\* E. Vrancken,\*

J.-M. Campagne\* \_\_\_\_\_ 11092 – 11094

Chirale Arylkation(III)-Elektrophile: neue Möglichkeiten für katalytische enantioselektive Arylierungen und Dominoprozesse

„Chirale Arylkation“-Synthone sind aus Diaryliodoniumsalzen und katalytischen Mengen chiraler Kupferkomplexe leicht zugänglich. Die Reagentien eröffnen neue

Möglichkeiten für asymmetrische Arylierungsreaktionen und können auch in Dominoprozessen eingesetzt werden.

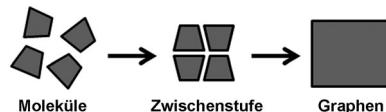


Graphen

A. Gölzhäuser\* 11095–11096

Graphen aus Molekülen

**Schritt für Schritt:** Im „molekularen“ Ansatz zur Bildung von Graphen werden Vorstufenmoleküle zu zweidimensionalen Zwischenstufen vernetzt und diese anschließend zu Graphen pyrolysiert. Damit werden qualitativ hochwertige Graphenprodukte, wie sie für technische Anwendungen dringend benötigt werden, zugänglich.

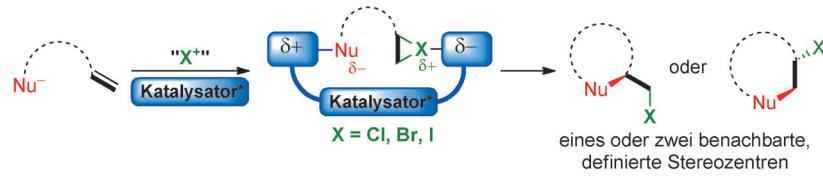


Kurzaufsätze

Synthesemethoden

S. E. Denmark,\* W. E. Kuester,  
M. T. Burk 11098–11113

Katalytische asymmetrische  
Halogenfunktionalisierung von Alkenen –  
eine kritische Betrachtung



**Die Rückkehr der Salzbildner:** Katalytische enantioselektive Varianten von Halogenfunktionalisierungen sind bekannt, aber trotz wichtiger Durchbrüche erst die Anfänge eines im Entstehen begriffenen Gebiets. Hier werden die Herausforde-

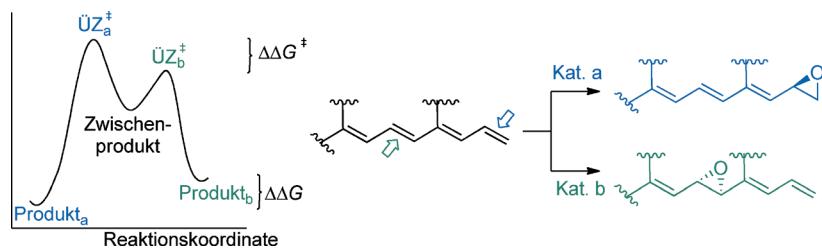
rungen, die mit der Entwicklung allgemein anwendbarer und hoch enantioselektiver Halogenfunktionalisierungen einhergehen, kritisch analysiert. Verschiedene Katalysearten und Strategien zur asymmetrischen Induktion werden vorgestellt.

Aufsätze

Selektive Katalyse

J. Mahatthananchai, A. M. Dumas,  
J. W. Bode\* 11114–11152

Katalytische selektive Synthese



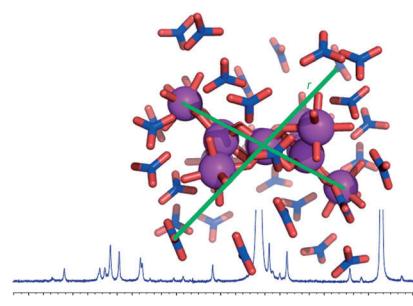
**Katalysatorkontrollierte Selektivität** ist in der enantioselektiven Synthese gut etabliert, in katalytischen regio-, chemo- und produktselektiven Reaktionen aber weniger ausgeprägt. Dieser Aufsatz gibt einen

Überblick darüber, wie durch die Auswahl des Katalysators unter sonst fast identischen Bedingungen eine Ausgangsverbindung in zwei oder mehr verschiedene Produkte umgewandelt werden kann.

Zuschriften

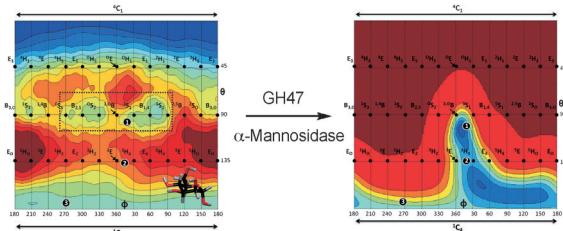
Strukturaufklärung

A. F. Oliveri, M. E. Carnes,  
M. M. Baseman, E. K. Richman,  
J. E. Hutchison,\*  
D. W. Johnson\* 11154–11158



**Eine gelöste Struktur:** Der millimolar konzentrierte Cluster  $\{[\text{Ga}_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu\text{-OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{24}](\text{NO}_3)_{15}\}$  behält in einem wässrigen polaren Lösungsmittel seine diskrete Nanostruktur. SAXS-Daten bestätigen die  $\text{Ga}_{13}$ -Struktur in Dimethylsulfoxid (DMSO). NMR-Spektren für die Hydroxid- und Wasserliganden des  $\text{Ga}_{13}$ -Clusters lassen auf einen hydrodynamischen Radius des Clusters von  $(11.2 \pm 0.8)$  Å schließen (siehe Bild).

Frontispiz



**Informationen** über mögliche Inhibitionstrategien und Mannosidsynthesen liefert eine Konformationsanalyse der enzymatischen Mannosidhydrolyse. Strukturen in atomarer Auflösung entlang der Reaktionskoordinate machen deutlich, wie eine invertierende  $\alpha$ -Mannosidase ihr Substrat

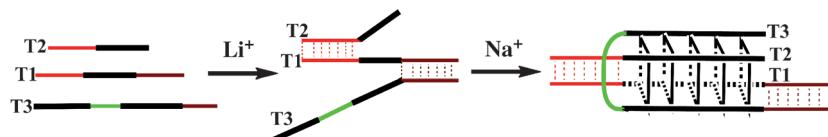
und den Übergangszustand verzerrt. QM/MM-Rechnungen zeigen die Verformung der Freie-Energie-Fläche von isolierter  $\alpha$ -D-Mannose bei der enzymatischen Umsetzung, für die nur ein konformativer Reaktionsverlauf möglich wird.

## Computerchemie

A. J. Thompson, J. Dabin,  
J. Iglesias-Fernández, A. Ardèvol, Z. Dinev,  
S. J. Williams, O. Bande, A. Siriwardena,  
C. Moreland, T.-C. Hu, D. K. Smith,  
H. J. Gilbert, C. Rovira,\*  
G. J. Davies\* **11159 – 11163**

The Reaction Coordinate of a Bacterial GH47  $\alpha$ -Mannosidase: A Combined Quantum Mechanical and Structural Approach

## Innen-Rücktitelbild



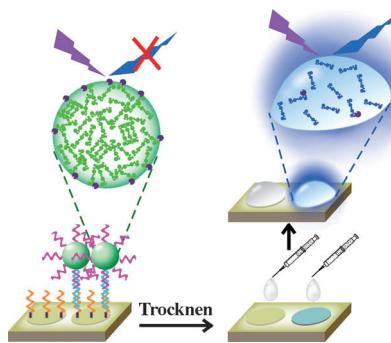
**Drei Stränge und zwei Ionen:** Beim Aufbau eines Tri-G-Quadruplexes aus den drei DNA-Strängen T1–T3 wurden durch Duplexbildung unter Zusatz von  $\text{Li}^+$ -Ionen die G-reichen Abschnitte nahe zueinander

gebracht (siehe Schema). Die definierte G-Quadruplex-Struktur, die nach Zugabe von  $\text{Na}^+$ -Ionen entstand, wurde gel-elektrophoretisch und spektroskopisch charakterisiert.

## DNA-Strukturen

J. Zhou, A. Bourdoncle, F. Rosu,  
V. Gabelica, J.-L. Mergny\* **11164 – 11167**

Tri-G-Quadruplex: Controlled Assembly of a G-Quadruplex Structure from Three G-Rich Strands

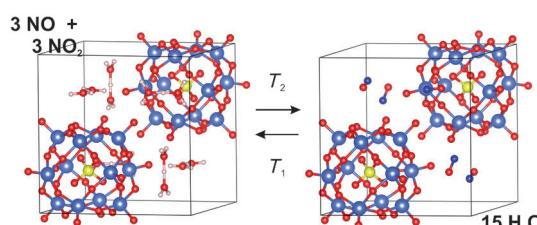


**Fluorogene Nanokügelchen** (grün) werden an DNA (lila) konjugiert und zum Nachweis von Ziel-DNA (hellblau) verwendet. Nach Zugabe von N-Butylmorpholin (in den Tröpfchen) lösen sich die Nanokügelchen unter Freisetzung von Fluorophoren auf, und im Fall einer DNA-Hybridisierung kommt es zu einer blauen Fluoreszenz. Die Trennung von DNA-Hybridisierung und Signalverstärkung ermöglicht hohe Empfindlichkeiten (100 zmol) und Selektivitäten.

## Fluoreszenzsonden

X. Shu, Y. Liu, J. Zhu\* **11168 – 11171**

DNA Detection Based on Fluorogenic Nanospheres



**Berechnungen der freien Energie** belegen, dass die Aufnahme von Stickoxiden durch Heteropolysäuren entropiegetrieben ist, da bei Austausch von  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  durch  $\text{NO}^+$

mehr Gasmoleküle freigesetzt als adsorbiert werden. P gelb, W blau, O rot, H rosa, N kleine blaue Kugeln.

## Adsorption von Stickoxiden

S. Heylen, L. Joos, T. N. Parac-Vogt,  
V. Van Speybroeck, C. E. A. Kirschhock,\*  
J. A. Martens **11172 – 11175**

Entropy-Driven Chemisorption of  $\text{NO}_x$  on Phosphotungstic Acid



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

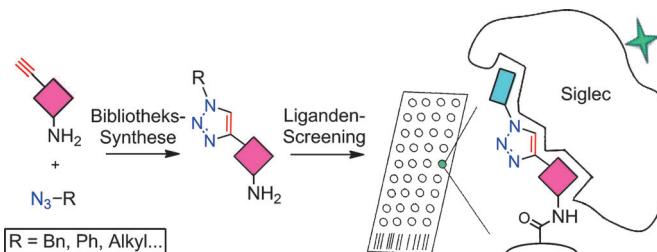


\* Die Chemiedozententagung 2013  
findet am 11. und 13. März 2013 an  
gleicher Stelle statt.



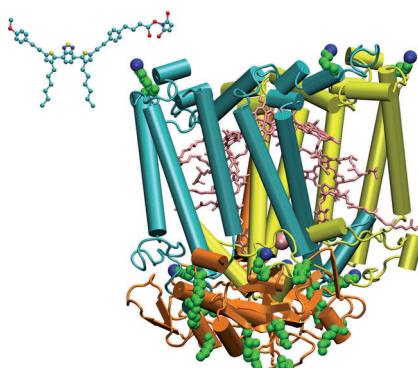
WILEY-VCH

GDCh  
GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER



**Liganden per Klick:** Azide und alkylierte Sialinsäuren (violette Raute) wurden in Hochdurchsatz-Klick-Reaktionen zum Aufbau einer Bibliothek von Sialinsäureanaloga eingesetzt. Die Bibliothek wurde

auf einen Mikroarray gedruckt, und Screening mit Sialinsäure bindenden Proteinen der Siglec-Familie führte zur Identifizierung hochaffiner Liganden für Siglec-9 und Siglec-10.

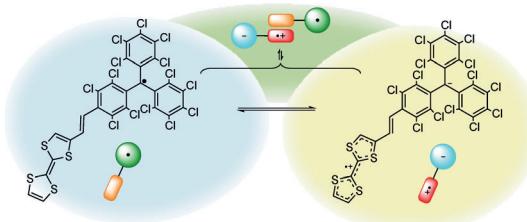


**Wissen, worauf es ankommt:** Das einfachste Photosyntheseprotein, das Sonnenlicht in andere Energieformen umwandelt, wurde kovalent mit einem maßgeschneiderten organischen Farbstoff verknüpft, um einen voll funktionsfähigen Hybridkomplex zu erhalten, der das natürliche System hinsichtlich der Lichtsammlung und -umwandlung übertrifft.

## Zell-Targeting

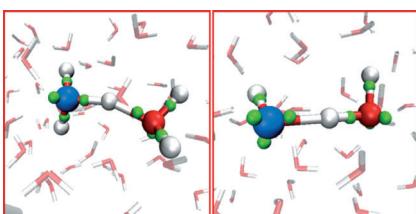
C. D. Rillahan, E. Schwartz, R. McBride, V. V. Fokin, J. C. Paulson\* 11176–11180

Click and Pick: Identification of Sialoside Analogues for Siglec-Based Cell Targeting



**Ein organischer Schalter:** Eine offensichtliche Dyade bestehend aus einem radikalischen Perchlortriphenyl-Elektronenakzeptor und einem Tetrathiafulvalen-Elektronendonator, die über eine Vinylen- $\pi$ -Brücke

verbunden sind, wurde synthetisiert (siehe Bild). Die durch den intramolekularen Elektronentransfer ausgelöste Selbstorganisation der Dyade wurde in Lösung untersucht.



**Ein Kommen und Gehen:** Das neue Modellierungsverfahren LEWIS für reaktives und polarisierbares Wasser ermöglicht die Simulation einer statistisch zuverlässigen Zahl an Protonensprung-Ereignissen für Konzentrationen im praktischen Bereich. Mithilfe von LEWIS wurden Protonentransferintermediate in wässrigen Säuren und Basen untersucht (links bzw. rechts im Bild).

## Hybrid-Photosynthekomplexe

F. Milano, R. R. Tangorra, O. Hassan Omar, R. Ragni, A. Operamolla, A. Agostiano, G. M. Farinola,\* M. Trotta\* 11181–11185

Enhancing the Light Harvesting Capability of a Photosynthetic Reaction Center by a Tailored Molecular Fluorophore

## Titelbild



## Supramolekulare Chemie

J. Guasch, L. Grisanti, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, M. Souto, D. C. Morales, M. Vilaseca, C. Sissa, A. Painelli, I. Ratera, C. Rovira, J. Veciana\* 11186–11190

Induced Self-Assembly of a Tetrathiafulvalene-Based Open-Shell Dyad through Intramolecular Electron Transfer



## Wassermodellierung

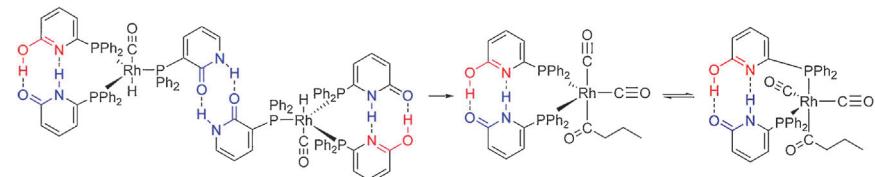
S. Kale, J. Herfeld\* 11191–11194

Proton Defect Solvation and Dynamics in Aqueous Acid and Base



Supramolekulare Katalyse

U. Gellrich, W. Seiche, M. Keller,  
B. Breit\* 11195–11200



Mechanistic Insights into a Supramolecular Self-Assembling Catalyst System: Evidence for Hydrogen Bonding during Rhodium-Catalyzed Hydroformylation

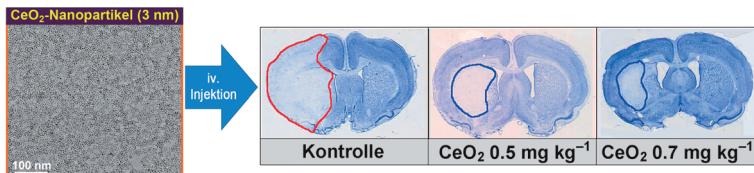
**Die strukturelle Integrität und Flexibilität,** die aus intermolekularen Wasserstoffbrücken resultiert, führt zu den herausragenden Eigenschaften des 6-Diphenylphosphinopyridin-(2H)-1-on-Liganden

(siehe Bild) in der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung endständiger Alkene. Dies wurde durch eine Kombination aus spektroskopischen Methoden und DFT-Rechnungen nachgewiesen.

VIP

Therapeutika

C. K. Kim, T. Kim, I.-Y. Choi, M. Soh,  
D. Kim, Y.-J. Kim, H. Jang, H.-S. Yang,  
J. Y. Kim, H.-K. Park, S. P. Park, S. Park,  
T. Yu, B.-W. Yoon, S.-H. Lee,\*  
T. Hyeon\* 11201–11205



Ceria Nanoparticles that can Protect against Ischemic Stroke

**Einheitliche 3 nm große** Cerdioxidnanopartikel können vor ischämischen Hirninfarkten schützen, indem sie reaktive Sauerstoffspezies (ROS) abfangen und die Apoptose zurückdrängen. PEGyierte

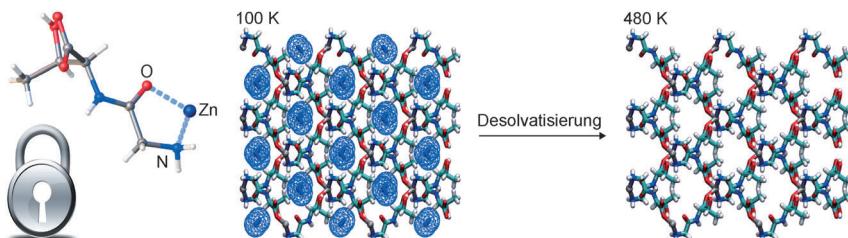
Cerdioxidnanopartikel waren in vitro gegen ROS-induzierten Zelltod wirksam. Optimale Dosen solcher Nanopartikel verringerten das Infarktvolumen und verlangsamten den ischämischen Zelltod.

Rücktitelbild

Metall-organische Gerüstmaterialien

C. Martí-Gastaldo, J. E. Warren,  
K. C. Stylianou, N. L. O. Flack,  
M. J. Rosseinsky\* 11206–11210

Enhanced Stability in Rigid Peptide-Based Porous Materials



**Aufgepeppt:** Ungeachtet der intrinsischen konformativen Flexibilität von Peptiden verhält sich  $[\text{Zn}(\text{Gly}-\text{Thr})_2]$  wie ein robustes poröses Metall-organisches Gerüst-

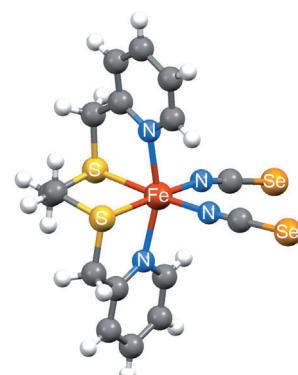
material. Die Starrheit stammt von der Aminosäuresequenz im Dipeptid, das innerhalb der Gerüststruktur seine konformativen Flexibilität arretiert.

Spin-Crossover

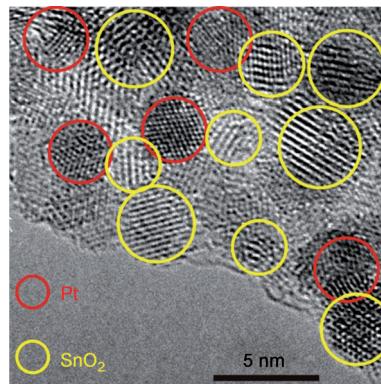
A. Lennartson, A. D. Bond,\* S. Piligkos,  
C. J. McKenzie\* 11211–11214

Four-Site Cooperative Spin Crossover in a Mononuclear  $\text{Fe}^{II}$  Complex

**Vier polymorphe Formen** eines einkernigen  $\text{Fe}^{II}$ -Komplexes mit einer  $\text{N}_4\text{S}_2$ -Koordinationsumgebung wurden charakterisiert. Zwei davon zeigen einen über vier Positionen kooperativen Spin-Crossover (SCO). Die Gegenwart von S-Donatoratomen in SCO-aktiven Verbindungen ist ungewöhnlich, und weitere Untersuchungen von  $\text{Fe}^{II}$ -Komplexen auf SCO-Aktivität sind angebracht.



**Es liegt was in der Luft ...** Ein Nanokomposit aus dispergierten  $\text{SnO}_2$ - und Pt-Nanopartikeln auf reduziertem Graphenoxid (siehe TEM-Bild) zeigt ein sehr starkes Ansprechverhalten auf Wasserstoff in Konzentrationen zwischen 0.5 und 3 % in der Luft, bei Ansprechzeiten von 3–7 s und Erholungszeiten von 2–6 s. Der Sensor wurde über einen einfachen mikrowellenunterstützten nichtwässrigen Sol-Gel-Prozess hergestellt.

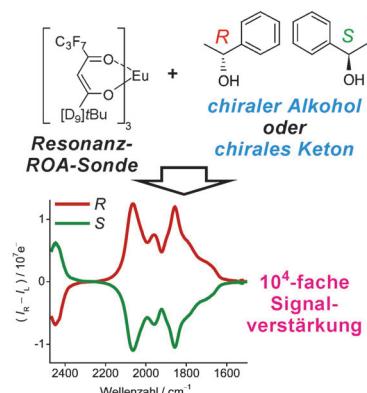


## Sensoren

P. A. Russo, N. Donato, S. G. Leonardi, S. Baek, D. E. Conte, G. Neri, N. Pinna\* — **11215–11219**

Room-Temperature Hydrogen Sensing with Heteronanostructures Based on Reduced Graphene Oxide and Tin Oxide

**Signalverstärkung:** Mit der Methode der induzierten resonanten optischen Raman-Aktivität (IRROA) konnte in Gegenwart eines Europiumkomplexes molekulare Chiralität (siehe Bild) 10<sup>4</sup>-fach empfindlicher als mit konventioneller nichtresonanter Schwingungs-ROA detektiert werden. Die Methode eignet sich für die Bestimmung der absoluten Konfiguration und des Enantiomerenüberschusses von organischen und biologisch relevanten Verbindungen.

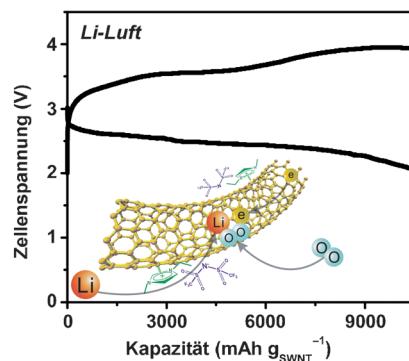


## Molekulare Chiralität

S. Yamamoto, P. Bour\* — **11220–11223**

Detection of Molecular Chirality by Induced Resonance Raman Optical Activity in Europium Complexes

**Neue Batterien:** Der Einbau von einwändigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNTs) in ein vernetztes Gel (CNG) aus einer ionischen Flüssigkeit (IL) bewirkt, dass sich die normale dreiphasige reaktive Grenzschicht über das gesamte Gel ausweitet (siehe Bild). Damit werden hohe spezifische Energien erreicht, und die Batterie kann an der Umgebungsluft betrieben werden.

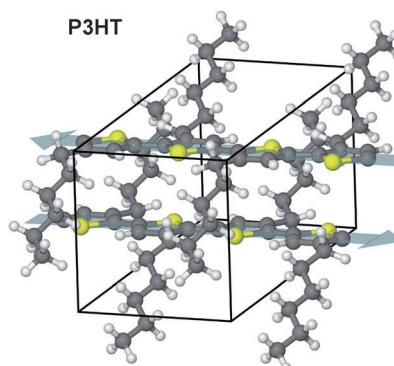


## Gel-Luft-Elektroden

T. Zhang, H. Zhou\* — **11224–11229**

From Li–O<sub>2</sub> to Li–Air Batteries: Carbon Nanotubes/Ionic Liquid Gels with a Tricontinuous Passage of Electrons, Ions, and Oxygen

**Gekippt oder nicht gekippt:** Die Kristallstruktur von P3HT (Phase I) wurde mit einer Kombination aus Röntgenbeugung, Festkörper-NMR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass das halbleitende Polymer in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit nicht-gekippten  $\pi$ -Stapeln im Abstand von 3.9 Å kristallisiert (siehe Bild).



## $\pi$ -konjugierte Polymere

D. Dudenko, A. Kiersnowski, J. Shu, W. Pisula, D. Sebastiani, H. W. Spiess, M. R. Hansen\* — **11230–11234**

A Strategy for Revealing the Packing in Semicrystalline  $\pi$ -Conjugated Polymers: Crystal Structure of Bulk Poly-3-hexylthiophene (P3HT)



**Bioorganische Chemie**

M. Di Antonio, G. Biffi, A. Mariani,  
E.-A. Raiber, R. Rodriguez,\*  
S. Balasubramanian\* — **11235–11240**

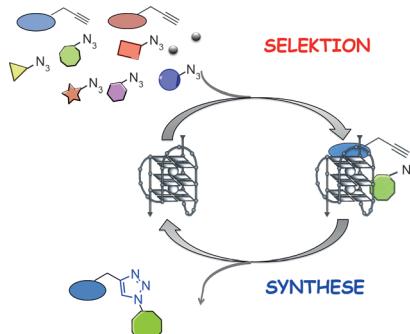


Selective RNA Versus DNA G-Quadruplex Targeting by In Situ Click Chemistry



**Innentitelbild**

**Alles klickt zusammen:** Mittels kupferfreier 1,3-dipolarer Cycloaddition einer Serie von Alkin- und Azid-Bausteinen mit einer nicht-Watson-Crick-artigen DNA-Sekundärstruktur als Katalysator gelang die Identifizierung einer potenzen Telomer-erkennenden niedermolekularen Verbindung (siehe Bild). Die Methode ist allgemein anwendbar und liefert niedermolekulare Sonden, die selektiv zwischen einer gegebenen RNA oder DNA unterscheiden können.

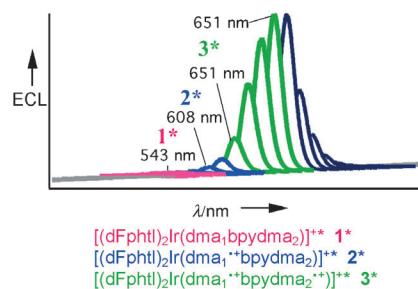


**Photoelektrochemie**

K. N. Swanick, S. Ladouceur,  
E. Zysman-Colman,\*  
Z. Ding\* — **11241–11244**



Self-Enhanced Electrochemiluminescence of an Iridium(III) Complex: Mechanistic Insight



**Verbesserter Luminophor:** Die 16fach verstärkte Elektrochemilumineszenz (ECL) eines Iridiumkomplexes wird beschrieben. Drei angeregte Zustände wurden in den Emissionsspektren beobachtet (siehe Bild). Die ECL-Ausbeute dieses Komplexes ist die höchste, die für einen Iridiumkomplex bisher ermittelt wurde.

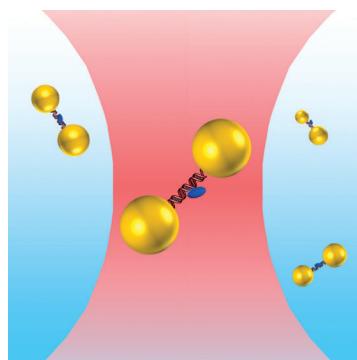
**Photochemie**

M. P. Busson, B. Rolly, B. Stout, N. Bonod,  
J. Wenger,\* S. Bidault\* — **11245–11249**



Photonic Engineering of Hybrid Metal–Organic Chromophores

**Ein vergoldeter Farbstoff:** Die Fluoreszenzeigenschaften organischer Farbstoffmoleküle konnten in Wasser über die elektromagnetischen Felder dimerer DNA-Gold-Nanopartikel (siehe Bild) eingestellt werden. Die gereinigten Suspensionen der metallorganischen Chromophore zeigten erstaunliche photophysikalische Eigenschaften, z. B. kurze Lebensdauern und niedrige Quantenausbeuten bei hoher Helligkeit.

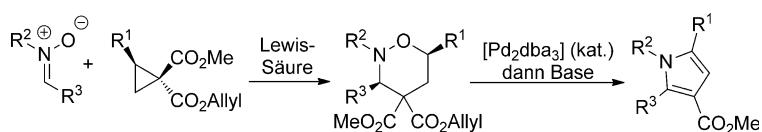


**Pyrrolysynthese**

W. J. Humenny, P. Kyriacou, K. Sapeta,  
A. Karadeolian,  
M. A. Kerr\* — **11250–11253**



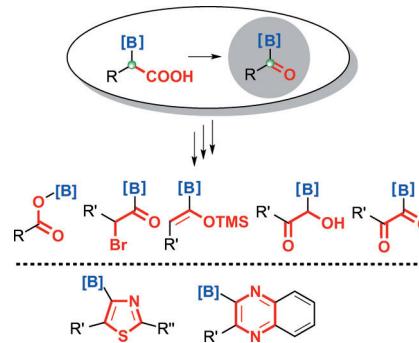
Multicomponent Synthesis of Pyrroles from Cyclopropanes: A One-Pot Palladium(0)-Catalyzed Dehydrocarbonylation/Dehydration



**Wandlungsfähige Ringe:** Cycloadditionen von Nitronen mit 1-Carboallyloxy-1-carbomethoxy-cyclopropanen ergeben Tetrahydro-1,2-oxazine, die sich wiederum über eine Tsuji-Dehydrocarbonylierung in Dihydro-1,2-oxazine umwandeln (siehe

Schema; dba = Dibenzylidenacetone). Der Zusatz einer Base zum Reaktionsgemisch führt daraufhin glatt zur Bildung von Pyrrolen. Als Resultat wurde eine flexible Dreikomponentensynthese für vierfach substituierte Pyrrole entwickelt.

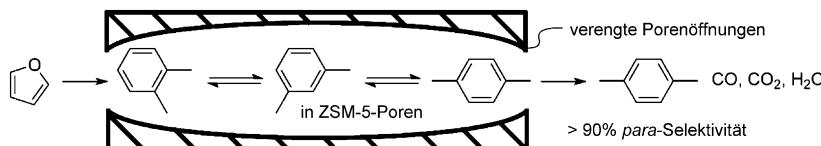
**Tolerant:** Stabile Acylboronate mit MIDA-Borylgruppen (MIDA = N-Methylimino-diacyl; **[B]**) wurden durch aufeinanderfolgende oxidative Manipulationen am borggebundenen Kohlenstoffzentrum (grün im Schema) synthetisiert. Chemo-selektive Reaktionen dieser acylierten Organoborbausteine führten zu einer Reihe multifunktionalisierter Borderivate und ermöglichen Zugang zu wertvollen borylierten Heterocyclen (siehe Schema).



## Synthesemethoden

Z. He, P. Trincheri, S. Adachi,  
J. D. St. Denis,  
A. K. Yudin\* **11254–11258**

Oxidative Geminal Functionalization of Organoboron Compounds



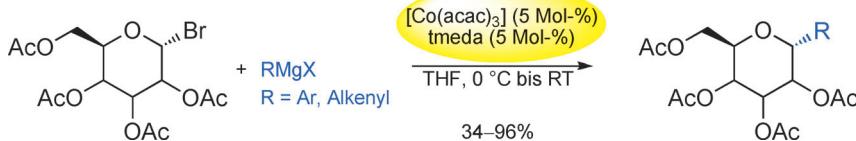
**Weniger ist mehr:** Die nasschemische Ablagerung von Kieselsäure auf ZSM-5-Katalysatoren führt zu verengten Porenöffnungen, was wiederum die Selektivität für *p*-Xylool gegenüber den anderen Xylolen in der schnellen katalytischen Pyrolyse

von Furan und 2-Methylfuran auf über 90% erhöht (siehe Schema). Die *p*-Xylool-Selektivität in der Pyrolyse von Kiefernholz steigt von 51% mit sprühgetrocknetem Gallium-ZSM-5 auf 72% mit einem Katalysator mit modifizierter Porenöffnung.

## Heterogene Katalyse

Y.-T. Cheng, Z. Wang, C. J. Gilbert, W. Fan,\*  
G. W. Huber\* **11259–11262**

Production of *p*-Xylene from Biomass by Catalytic Fast Pyrolysis Using ZSM-5 Catalysts with Reduced Pore Openings



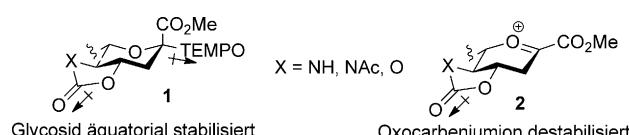
**Cobalt katalysiert** diastereoselektive Kreuzkupplungen von 1-Bromglycosiden mit Aryl- oder Vinyl-Grignard-Reagentien. Der leicht handzuhabende und billige Katalysator  $[\text{Co}(\text{acac})_3]/\text{tmdea}$  ( $\text{acac} =$

Acetylacetonat, tmdea = *N,N'*-Tetramethylthylethylenediamin) führt zu vollständiger  $\alpha$ -Selektivität in der Mannose- und Galactose-Reihe und zu  $\alpha/\beta$ -Verhältnissen von 1.3:1 bis 3:1 in der Glucose-Reihe.

## Synthesemethoden

L. Nicolas, P. Angibaud, I. Stansfield,  
P. Bonnet, L. Meerpoel, S. Reymond,\*  
J. Cossy\* **11263–11266**

Diastereoselective Metal-Catalyzed Synthesis of C-Aryl and C-Vinyl Glycosides



**Polarisierende Wirkung:** Die thermische Gleichgewichtseinstellung für **1** und eine massenspektrometrische Analyse von Sialylphosphaten sprechen dafür, dass das 4,5-Oxazolidinon- und das 4,5-O-Carbonat-System den anomeren Effekt und den Sialidierungsmechanismus

durch ihr Dipolmoment in der Ebene des Pyranoseringes beeinflussen. Die elektronenziehende Wirkung destabilisiert **2** und begünstigt assoziative Glycosylierungsmechanismen. TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxid.

## Glycoside

P. K. Kancharla, C. Navuluri,  
D. Crich\* **11267–11271**

Dissecting the Influence of Oxazolidinones and Cyclic Carbonates in Sialic Acid Chemistry



Expandierte Phthalocyanine

T. Furuyama, Y. Ogura, K. Yoda,  
N. Kobayashi\* — 11272–11276



Superazaporphyrins: Meso-Pentaazapentaphyrins and One of Their Low-Symmetry Derivatives

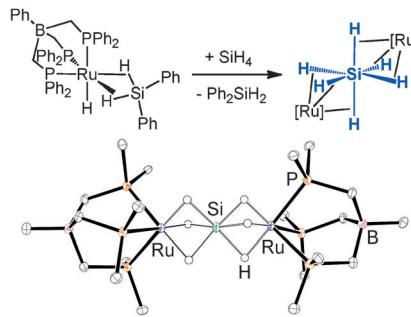
**Porphyrin plus:** Drei Pentaazapentaphyrin-Derivate, Superazaporphyrine (SAzPs) sowie ein Superphthalocyanin (SPc) und ein gemischtes Derivat mit niedrigerer Symmetrie, wurden hergestellt

und charakterisiert. Decaaryl-SAzPs verfügen über eine verzerrte  $(4n+2)\pi$ -Struktur, und ihre Q-Banden treten um  $\lambda=840\text{--}880\text{ nm}$  auf. Die Verbindungen sind vergleichsweise luftbeständig.

Hydridosilicat- $\sigma$ -Komplexe

M. C. Lipke, T. D. Tilley\* — 11277–11283

Stabilization of  $\text{ArSiH}_4^-$  and  $\text{SiH}_6^{2-}$  Anions in Diruthenium Si–H  $\sigma$ -Complexes



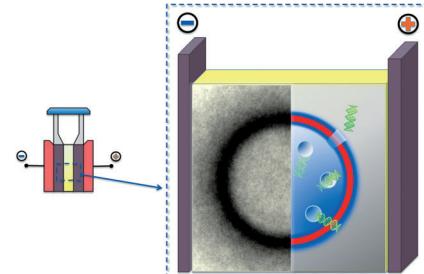
**Die Hydridosilicat-Anionen**  $[\text{ArSiH}_4]^-$  und  $[\text{SiH}_6]^{2-}$  werden als Liganden in den Si–H- $\sigma$ -Dirutheniumkomplexen  $[(\text{PhBP}^{\text{Ph}}_3)\text{Ru}]_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-}\eta^3\text{-}\eta^3\text{-H}_4\text{SiAr})$  ( $\text{Ar}=2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ , Mes, Ph) bzw.  $[(\text{PhBP}^{\text{Ph}}_3)\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^4\text{-}\eta^4\text{-H}_6\text{Si})$  stabilisiert. Diese Komplexe entstehen unter milden Bedingungen und konnten durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (siehe Bild für den  $[\text{SiH}_6]^{2-}$ -Komplex), NMR- und IR-Spektroskopie sowie Rechnungen charakterisiert werden.

Polymersome

L. Wang, L. Chierico, D. Little,  
N. Patikarnmonthon, Z. Yang, M. Azzouz,  
J. Madsen, S. P. Armes,  
G. Battaglia\* — 11284–11287

Encapsulation of Biomacromolecules within Polymersomes by Electroporation

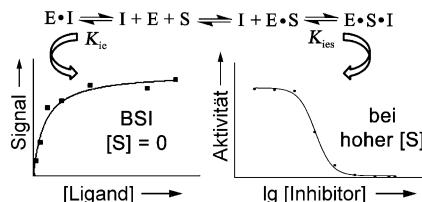
**Biologische Makromoleküle** lassen sich durch gezielte zeitliche Destabilisierung der Vesikelmembran in vorgebildete Polymersome einschließen. Morphologie und Größe des Polymersoms sind nach der Elektroporierung unverändert, was für die Rückbildung der Polymersom-Membran spricht. Die Oberflächenladung der Biomakromoleküle spielt im Elektroporierungsprozess eine zentrale Rolle.



Biosensoren

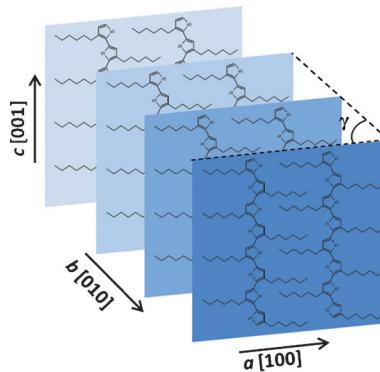
G. L. Haddad, S. C. Young, N. D. Heindel,  
D. J. Bornhop\*  
R. A. Flowers II\* — 11288–11292

Back-Scattering Interferometry: An Ultrasensitive Method for the Unperturbed Detection of Acetylcholinesterase–Inhibitor Interactions



**Eine Serie von Inhibitoren** der Acetylcholinesterase (AChE) wurde mithilfe von Rückstreuerinterferometrie (BSI) untersucht. Enzym-Konzentrationen von nur 100 pm (22 000 Moleküle AChE) können nachgewiesen werden. Die Methode wurde über den Nachweis doppelt bindender Wechselwirkungen genutzt, um Bibliotheken von AChE-Inhibitoren, Wirkstoffen mit hoher Wirksamkeit gegen die Alzheimer-Erkrankung, zu durchmustern. E = Enzym, I = Inhibitor, S = Substrat.

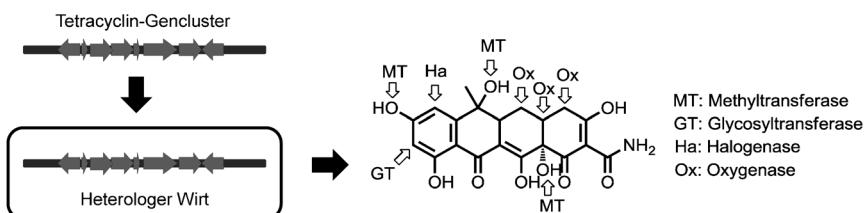
**Kristallzüchtung:** Eine einfache „Self-Scaling“-Strategie ermöglicht die Bildung großer Einkristalle von langen, regioregulären Poly(3-hexylthiophen)-Ketten aus Lösung. Durch geeignete Kristallisation bilden Materialien, die sich in der Regioregularität und im Molekulargewicht unterscheiden, monoklinische Form-II-Kristalle mit verzahnten Hexyl-Seitenketten (siehe Bild).



## **Konjugierte Polymere**

K. Rahimi, I. Botiz, N. Stingelin,  
N. Kayunkid, M. Sommer, F. Koch,  
H. Nguyen, O. Coulembier, P. Dubois,  
M. Brinkmann, G. Reiter\* **11293 – 11297**

## Controllable Processes for Generating Large Single Crystals of Poly(3-hexyl-thiophene)



## Künstliche Biosynthese

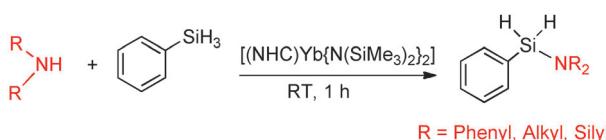
P. Wang, W. Kim, L. B. Pickens, X. Gao,  
Y. Tang\* **11298–11302**

## Heterologous Expression and Manipulation of Three Tetracycline Biosynthetic Pathways



**Ein sehr gefälliger Wirt:** Drei Tetracyclin-Biosynthesewege wurden in dem heterologen Wirt *Streptomyces lividans* K4-114 überexprimiert. Durch die Inaktivierung

verschiedener Gene und die Charakterisierung der resultierenden Biosynthese-intermediate wurden neue Tetracyclin modifizierende Enzyme identifiziert.



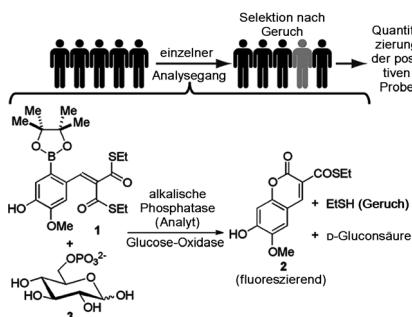
**Selten aktiv:**  $[(\text{NHC})\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ -Addukte (NHC = N-heterocyclisches Carben) sind effiziente Katalysatoren für die katalytische dehydrierende Kreuzkupplung von Silanen mit primären und sekundären Aminen. Die Reaktion gelingt

unter milden Bedingungen und liefert die Silylamine in hohen Ausbeuten (82–100%). Die katalytische Aktivität und Selektivität der Seltenerdmetallsilylamide kann über die Sterik des NHC-Liganden moduliert werden.

## Katalyse mit Seltenerdelementen

W.-L. Xie, H.-F. Hu,  
C.-M. Cui\* 11303–11306

## [ $(\text{NHC})\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ ]-Catalyzed Cross-Dehydrogenative Coupling of Silanes with Amines



**Der Geruch von Erfolg:** Mit **1** können Geruch (Ethanethiol) und Fluoreszenz (7-Hydroxycumarin-Derivat) parallel ausgelernt werden. Analysesysteme auf seiner Basis selektieren zuerst nach dem Geruch und quantifizieren danach die positiven Proben nach ihrer Fluoreszenz. Eine wichtige Eigenschaft von **1** ist die übereinstimmende Empfindlichkeit der zwei Auslesesignale. Das Reagens kann kleinste Mengen nachweisen und wurde für die Detektion von Enzymen genutzt.

## Analysenmethoden

H. Mohapatra,  
S. T. Phillips\* 11307-11310

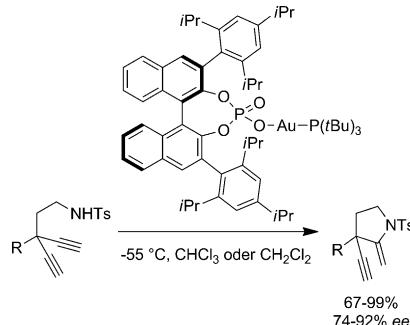
## Using Smell To Triage Samples in Point-of-Care Assays



Gold-Katalyse

A. K. Mourad, J. Leutzow,  
C. Czekelius\* — 11311–11314

■ Anionen-induzierte enantioselektive Cyclisierung von Diinamiden zu Pyrrolidinen durch kationische Gold-Komplexe

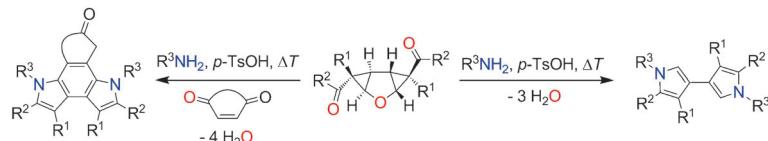


**Chirale Anionen erforderlich:** Zur Desymmetrisierung von 1,4-Diinamiden wurden optisch aktive, von substituiertem Binol-Hydrogenphosphat abgeleitete Gold-Komplexe erfolgreich eingesetzt. Dieses Verfahren eröffnet einen Zugang zu synthetisch wertvollen, chiralen Methylenpyrrolidinen mit einem vollständig Kohlenstoff-substituierten, quartären Stereozentrum.

Synthesemethoden

J. Kaschel, T. F. Schneider, D. Kratzert,  
D. Stalke, D. B. Werz\* — 11315–11318

■ Dominoreaktionen Donor-Akzeptor-substituierter Cyclopropane zur Synthese 3,3'-verknüpfter Oligopyrrole und Pyrrolo[3,2-*e*]indole



**O aus-, N einwechseln:** Elektronenreiche Oligopyrrole und Pyrrolo[3,2-*e*]indole werden über einen Dominoprozess erhalten, der durch die Reaktion Donor-Akzeptor-substituierter Cyclopropane aus-

gelöst wird. Bis zu sieben Wassermoleküle werden dabei eliminiert, was die Einführung von Stickstoff und die Bildung von aromatischen Untereinheiten ermöglicht.

DOI: 10.1002/ange.201207702

## Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

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

Falsch gelegen sind die Verfasser eines Patents, die sich eine Synthese von  $P_4S_{10}$  schützen ließen. Das beweist der eigentlich vor allem für seine Forschungen zu Borhydriden und zu Amalgam bekannte Anorganiker Alfred Stock mit seinen gemeinsam mit Kurt Friederici durchgeführten Untersuchungen an nach der Patentvorschrift hergestellten und vom Patentinhaber bezogenen Proben: Das angebliche  $P_4S_{10}$  ist nichts als ein Gemisch der Ausgangsverbindungen  $P_4S_3$  und Schwefel. Heute wird  $P_4S_{10}$  durch Zusammenschmelzen von weißem Phosphor und Schwefel bei 300 °C erhalten.

Sehr fortschrittlich war damals die Königlich preußische Eisenbahnverwaltung mit ihrem Verbot, Bleifarben zu verwenden, was zu erheblichen Einbußen

bei den Bleifarbenherstellern zur Folge hatte: Immerhin war der Umfang einer Ausschreibung 70000 kg weiße Farbe in Pulver und 150000 kg weiße Farbe in Öl, jeweils bleifrei.

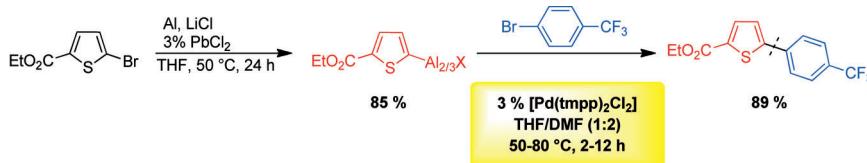
*Lesen Sie mehr in Heft 43/1912*

Ohne chemisches Wissen kann die Pharmakologie nicht erfolgreich sein, das ist das Credo von Dr. phil. et med. Ferdinand Flury in seinem Beitrag *Die Entwicklung der Pharmakologie und ihrer Methoden in den letzten 25 Jahren* – eine Sichtweise, die auch heute noch nicht Allgemeingut ist. Er weist vor allem auf die noch sehr geringen Kenntnisse über von tierischen Orga-

nismen produzierte Stoffe hin sowie auf die Notwendigkeit, die Methoden auszubauen und zu verfeinern, um beispielsweise endlich beweisen zu können, dass sich hinter den noch hypothetischen Begriffen Toxin und Antitoxin wie vermutet chemisch charakterisierbare Stoffe verbergen.

Selbstverständlich findet man in diesem Heft auch einen Hinweis auf die feierliche Einweihung der Kaiser-Wilhelm-Institute für Chemie und für physikalische Chemie und Elektrochemie am 23. Oktober, bei der der Kaiser selbst das Wort ergriff und an eine ganze Reihe von renommierten Wissenschaftlern Titel verliehen wurden.

*Lesen Sie mehr in Heft 44/1912*



**Kreuzkupplung mit Aluminium:** Mit  $[\text{Pd}(\text{tmpp})_2\text{Cl}_2]$  (tmpp = Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphan) als Katalysator und THF/DMF als Solvens gehen zahlreiche Aryl-, Heteroaryl-, Benzyl- und Alkylaluminiumreagentien eine Kreuzkupplung mit

Aryl- oder Heteroaryliodiden, -bromiden, -nitraaten und in besonderen Fällen -chloriden und -triflaten ein (Beispiel siehe Schema). Diese Kreuzkupplung toleriert freie  $\text{NH}_2$ - und Nitrogruppen sowie Aldehyde, Ketone und Ester.

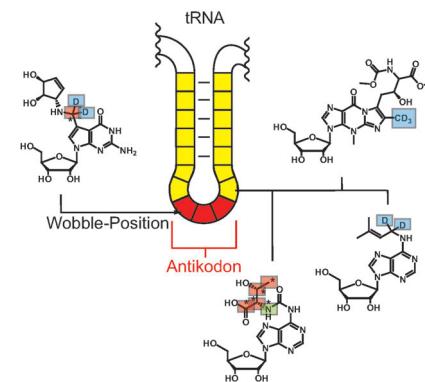
## Organooaluminiumreagentien

K. Groll, T. D. Blümke, A. Unsinn, D. Haas, P. Knochel\* **11319–11323**

Direkte Pd-katalysierte Kreuzkupplung von funktionalisierten Organooaluminiumreagentien



**Nützliche Vielfalt:** Die Quantifizierung modifizierter tRNA-Nukleobasen in verschiedenen Geweben von Maus und Schwein zeigt einen gewebespezifischen Gesamtmodifikationsgehalt. Dieser Modifikationsgehalt korreliert mit den Raten der In-vitro-Proteinsynthese. Dies lässt auf einen direkten Zusammenhang zwischen dem Modifikationsniveau der tRNA und einer gewebespezifischen Translationseffizienz schließen.



## Modifizierte RNA-Nukleoside

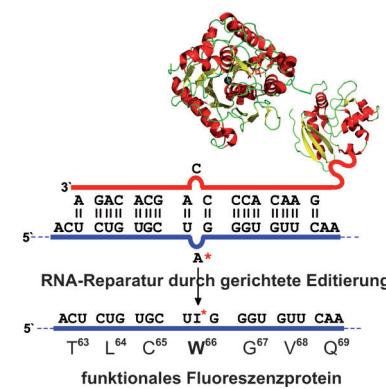
C. Brandmayr, M. Wagner, T. Brückl, D. Globisch, D. Pearson, A. C. Kneuttinger, V. Reiter, A. Hienzsch, S. Koch, I. Thoma, P. Thumbs, S. Michalakis, M. Müller, M. Biel, T. Carell\* **11324–11328**



Eine isotopenbasierte Analyse modifizierter tRNA-Nukleoside korreliert die Modifikationsdichte mit der Translationseffizienz



**Auf Fehlersuche:** Durch Konjugation mit einer kurzen RNA gelingt es, eine Deaminase domäne so zu modifizieren, dass sie mRNA-Substrate ortsselektiv erkennt und deaminiert. Die Methode ermöglicht die hochselektive Reparatur von Punktmutationen in mRNA durch gerichtete Editierung.



## RNA-Reparatur

T. Stafforst,\*  
M. F. Schneider **11329–11332**



Ein RNA-Deaminase-Konjugat ermöglicht die selektive Reparatur von Punktmutationen

Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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



### **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

# Angewandte Berichtigung

## A Multicolor Nanoprobe for Detection and Imaging of Tumor-Related mRNAs in Living Cells

N. Li, C. Chang, W. Pan,  
B. Tang\* 7544-7548

Angew. Chem. 2012, 124

DOI: 10.1002/ange.201203767

Die Autoren möchten ihrer Zuschrift das Literaturzitat [10f] hinzufügen. Die vollständige Literaturstelle ist hier aufgeführt.

- [10] a) S. Tyagi, D. P. Bratu, F. R. Cramer, *Nat. Biotechnol.* **1998**, *16*, 49–53; b) S. J. He, B. Song, D. Li, C. F. Zhu, W. P. Qi, Y. Q. Wen, L. H. Wang, S. P. Song, H. P. Fang, C. H. Fan, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 453–459; c) G. M. Qiao, Y. Gao, N. Li, Z. Z. Yu, L. H. Zhuo, B. Tang, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11210–11215; d) S. P. Song, Z. Q. Liang, J. Zhang, L. H. Wang, G. X. Li, C. H. Fan, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8826–8830; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8670–8674; e) Y. Huang, S. L. Zhao, H. Liang, Z. F. Chen, Y. M. Liu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7313–7319; f) A. E. Prigodich, P. S. Randeria, W. E. Briley, N. J. Kim, W. L. Daniel, D. A. Giljohann, C. A. Mirkin, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 2062–2066.