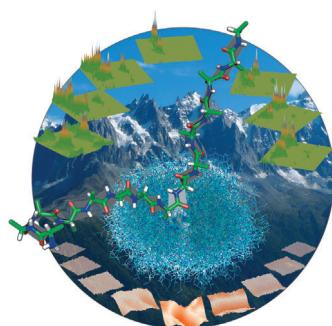
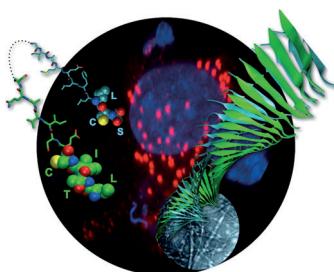


... der [NiFe]-Hydrogenase ist ein exzellenter Katalysator der Wasserstoffumsetzung mit der faszinierenden Fähigkeit, sich nach Sauerstoffexposition zurückzubilden. W. Lubitz, S. P. Cramer et al. nutzen in ihrer Zuschrift auf S. 752 ff. die Synchrotrontechnik der kernresonanten inelastischen Streuung, um Normalmoden der Fe-CN- und Fe-CO-Bewegung im aktiven Zentrum zu identifizieren.

Huntingtin-Protein

In ihrer Zuschrift auf S. 590 ff. zeigen H. A. Lashuel und Mitarbeiter, dass eine N-terminale Domäne im Huntingtin-Protein stark zur Aggregation neigt. Auswirkungen auf die Toxizität werden diskutiert.



NMR-Spektroskopie

M. Blackledge et al. berichten in ihrer Zuschrift auf S. 715 ff. über einen Ansatz zur Vorhersage von dipolaren Restkopplungen für ungeordnete Proteinketten.



Dimetall-Nanokristalle

In der Zuschrift auf S. 673 ff. stellen A. W. Xu et al. die Synthese hoch verzweigter sternförmiger Dimetall-Nanokristalle und ihre Verwendung als Katalysatoren für die Ethanoloxidation vor.

So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: chem-reprints@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-327

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: rights-and-licences@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-550

Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinental-europa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter www.gdch.de oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im
App Store



Stöbern und lesen Sie in der **Angewandten** mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad

- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

510 – 513

Autoren-Profile



„Mein Lieblingsgericht ist (rotes) Thai-Curry.
Das Spannendste an meiner Forschung ist die
Zusammenarbeit mit klugen, dynamischen und
motivierten Forschern ...“
Dies und mehr von und über Frank Caruso finden Sie
auf Seite 516.

Frank Caruso 516



G. M. Whitesides



R. Zellner



F. Diederich



R. S. Langer

Nachrichten

Ehrendoktorwürde:
G. M. Whitesides 517

FCI-Literaturpreis:
R. Zellner 517

Ehrenprofessur:
F. Diederich 517

Perkin Medal:
R. S. Langer 517

Bücher

Michael Polanyi and His Generation

Mary Jo Nye

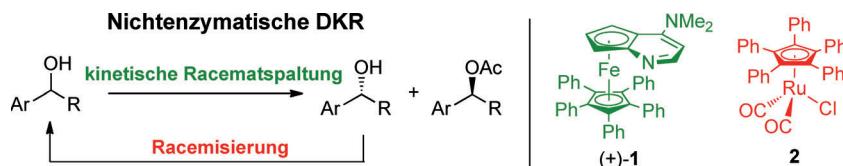
rezensiert von B. Friedrich 518

Highlights

Dynamische kinetische Racematspaltung

A. E. Díaz-Álvarez, L. Mesas-Sánchez,
P. Dinér* 522–524

Nichtenzymatische dynamische
kinetische Racematspaltung sekundärer
Arylalkohole: planar-chirale Ferrocen- und
Rutheniumkatalysatoren im
Zusammenspiel



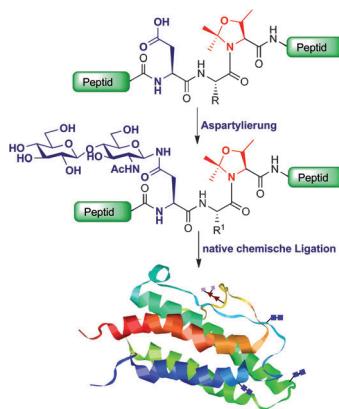
„Ruth“ hilft Eisen! Eine neue Methode zur nichtenzymatischen dynamischen kinetischen Racematspaltung sekundärer Arylalkohole liefert mit dem planar-chiralen Ferrocenderivat (+)-1 in Kombination mit dem Ruthenium-Racemisierungskatalysator 2 acetylierte Alkohole mit hoher Enantioselektivität. Der Befund bietet Möglichkeiten für neue Entwicklungen auf dem Gebiet nichtenzymatischer Racematspaltungen.

tor 2 acetylierte Alkohole mit hoher Enantioselektivität. Der Befund bietet Möglichkeiten für neue Entwicklungen auf dem Gebiet nichtenzymatischer Racematspaltungen.

Glycoproteine

R. J. Payne* 525–528

Totalsynthese von Erythropoietin: ein Ergebnis der Entwicklung wegbereitender Synthesetechniken



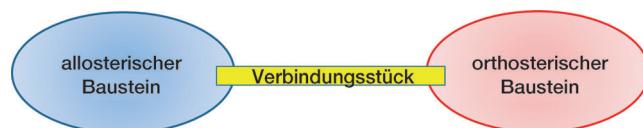
Eine konvergente und einfache Methode zur Herstellung N-verknüpfter Glycopeptide (siehe Bild) wurde anhand der Herstellung dreier Glycopeptidfragmente von Erythropoietin (EPO) demonstriert. Die Fragmente wurden in der ersten Total-synthese eines Erythropoetins mit vier Glycanen durch chemische Ligation zusammengeführt. Die Methode sollte weitreichende Anwendungen in der Synthese von Glycoproteinen für biologische Studien finden.

Kurzaufsätze

Rezeptorliganden

K. Mohr, J. Schmitz, R. Schrage, C. Tränkle,
U. Holzgrabe* 530–538

Molekulare Allianz – von orthosterischen und allosterischen Liganden zu dualsterischen/bitopischen Agonisten G-Protein-gekoppelter Rezeptoren

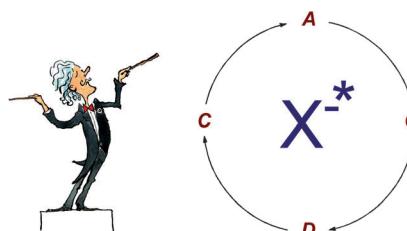


Dualsterische Liganden: Die Besetzung gleich zweier Bindungsstellen an einem Rezeptor kann zu großer Selektivität der Agonisten und/oder Antagonisten führen und die Signalweiterleitung entscheidend beeinflussen. Dieses Konzept eröffnet den

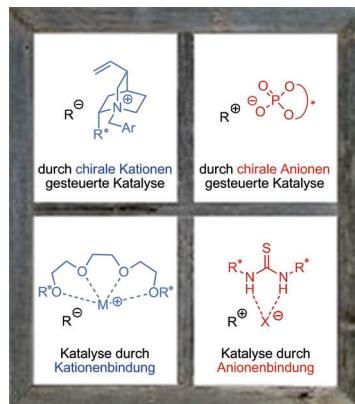
Zugang zu GPCR-Modulatoren mit neuartigem Rezeptorsubtyp- und Signalweg-Selektivitätsprofil und damit zu Wirkstoffen mit weniger Nebenwirkungen (GPCR = G-Protein-gekoppelter Rezeptor).

Aufsätze

Gegensätze ziehen sich an: Diese einfache Erkenntnis ist die Basis der asymmetrischen Gegenanionen-vermittelten Katalyse (ACDC). Alle Reaktionen, die über kationische Intermediate verlaufen, werden notwendigerweise von einem Gegenion begleitet. Die Induktion hoher Enantioselektivitäten in solchen Reaktionen einzig durch Ionenpaarbildung mit enantiomerenreinen Anionen ist in den letzten Jahren erstmals gelungen.



Vier Strategien zur Ionenpaarbindung in der asymmetrischen Katalyse, die auf der Bildung geladener Intermediate basieren, werden diskutiert und eingeordnet (siehe Bild). Ein Schwerpunkt liegt auf den mechanistischen Besonderheiten, die eine hohe asymmetrische Induktion in diesen Systemen gewähren.



ACDC

M. Mahlau, B. List* — 540–556

Asymmetrische Gegenanionen-vermittelte Katalyse: Konzept, Definition und Anwendungen

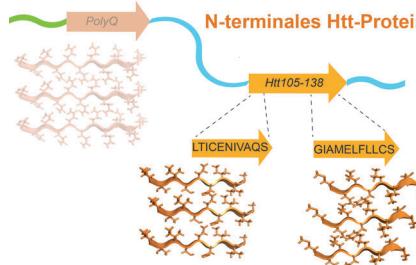
Asymmetrische Katalyse

K. Brak, E. N. Jacobsen* — 558–588

Asymmetrische Ionenpaarkatalyse

Zuschriften

Aggregationsphänomene: Eine N-terminale Domäne in enger Nachbarschaft zur polyQ-Domäne im Huntingtin-Protein, htt105–138, zeigt eine starke Aggregationsneigung (siehe Schema). Interferenzen zwischen dieser Domäne und der polyQ-Region könnten eine zentrale Rolle bei der Regulation der Aggregation und Toxizität von N-terminalen Htt-Fragmenten spielen.

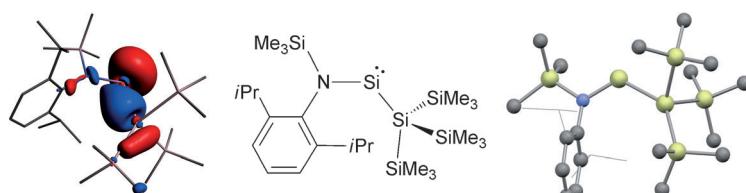


Proteinmodelle

Z. M. Wang, H. A. Lashuel* — 590–595

Discovery of a Novel Aggregation Domain in the Huntingtin Protein: Implications for the Mechanisms of Htt Aggregation and Toxicity

Frontispiz



Gründlich reduziert: Das acyclische Silylsilylen $\text{Si}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}\}$ (Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) wurde ausgehend von einer Silicium(IV)-Vorstufe in einer

einstufigen Eintopfsynthese hergestellt. Alkalimetall-Silylenoid-Intermediate sind an der Reaktion beteiligt.

Siliciumchemie

A. V. Protchenko, A. D. Schwarz,
M. P. Blake, C. Jones,* N. Kaltsosyanis,*
P. Mountford,* S. Aldridge* — 596–599

A Generic One-Pot Route to Acyclic Two-Coordinate Silylenes from Silicon(IV) Precursors: Synthesis and Structural Characterization of a Silylsilylene

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte *Fest-Symposium*

125

JAHRE Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



Am Dienstag, den 12. März 2013

Henry-Ford-Bau / FU Berlin*

Eingeladene 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)



Jetzt
anmelden:

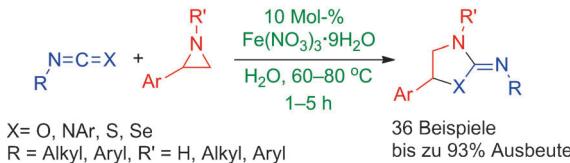
angewandte.org/symposium

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



WILEY-VCH

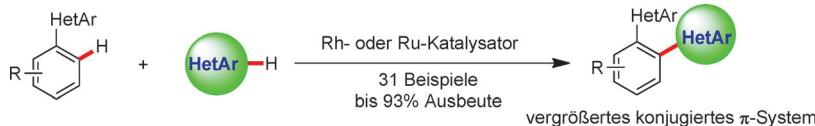
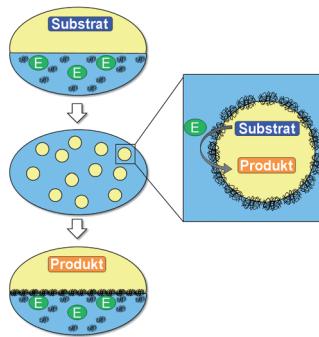
GDCh
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



In Suspension: Die Reaktion von Aziridinen mit Heterocumulenen in der Gegenwart von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Suspension führt zu funktionalisierten fünfgliedrigen Heterocyclen in guten bis

hohen Ausbeuten. Die Methode hat ein breites Substratspektrum, ist einfach und nutzt einen ungiftigen und preiswerten Katalysator.

Emulsionen, die durch Mikrogele stabilisiert sind und auf externe Einflüsse reagieren, wurden zur Enzymkatalyse verwendet. Substrate sind oft schlecht wasserlöslich, während Enzyme wässriges Medium erfordern. Mithilfe intelligenter Mikrogele wird eine enzymkatalysierte Reaktion in einer Emulsion durchgeführt, die unter kontrollierten Bedingungen gebrochen werden kann, um die Reaktionsprodukte abzutrennen und das Enzym (E) und das Mikrogele wiederzugeben.



Gemischtes Doppel: Eine chemo- und regioselektive oxidative Kreuzkupplung zwischen verschiedenen (N-Heteroaryl)-arenen und Heteroarenen mit doppelter

C-H-Aktivierung wird beschrieben. Die Reaktion liefert unter Rhodium- oder Rutheniumkatalyse eine Reihe hoch funktionalisierter konjugierter π -Systeme.

Synthesemethoden

M. Sengoden,
T. Punniyamurthy* — 600–603

„On Water“: Efficient Iron-Catalyzed Cycloaddition of Aziridines with Heterocumulenes



Biotechnologie

S. Wiese, A. C. Spiess,
W. Richtering* — 604–607

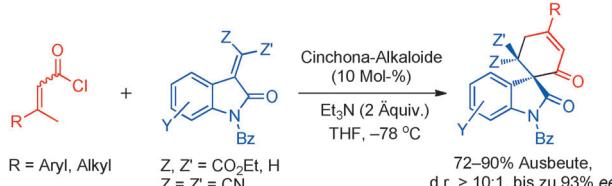
Microgel-Stabilized Smart Emulsions for Biocatalysis



C-H-Aktivierung

J. Dong, Z. Long, F. Song, N. Wu, Q. Guo,
J. Lan, J. You* — 608–612

Rhodium or Ruthenium-Catalyzed Oxidative C–H/C–H Cross-Coupling: Direct Access to Extended π -Conjugated Systems



Cinchona-Alkaloide wurden als Lewis-Base-Katalysatoren in der Titelreaktion eingesetzt. Die [4+2]-Cyclisierung von α,β -ungesättigten Acylchloriden mit elek-

tronenarmen, von Oxindol abgeleiteten Alkenen führte zu den entsprechenden spirocarbocyclischen Oxindolen.

Carbocyclen

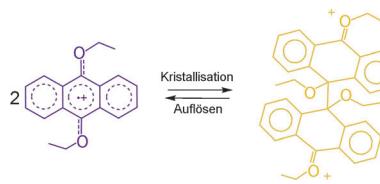
L.-T. Shen, W.-Q. Jia, S. Ye* — 613–616

Catalytic [4+2] Cyclization of α,β -Unsaturated Acyl Chlorides with 3-Alkyleneoxindoles: Highly Diastereo- and Enantioselective Synthesis of Spirocyclic Oxindoles



Radikale

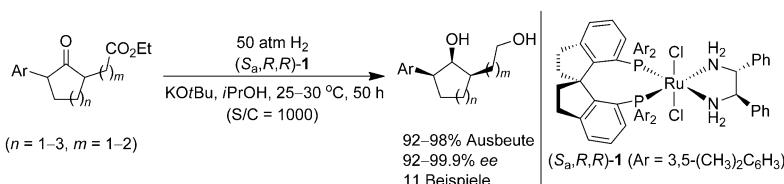
X. Chen, X. Wang, Z. Zhou, Y. Li, Y. Sui,
J. Ma, X. Wang,* P. P. Power* **617–620**



Eine Klasse definierter reversibler
 σ -Dimerisierungen von 9,10-Dialkoxyanthracen-Radikalkationen wird vorgestellt. Gelbe Kristalle, die das σ -dimerisierte Dikation enthalten, ergeben violette Lösungen mit monomeren Radikalkationen (siehe Schema). Identität und Stabilität der Radikalkationen wurden bestätigt, wodurch der Nachweis für reversible σ -Dimerisierungen beständiger Radikalkationen von aromatischen Systemen erbracht wurde.

Asymmetrische Synthese

C. Liu, J.-H. Xie,* Y.-L. Li, J.-Q. Chen,
Q.-L. Zhou* **621–624**

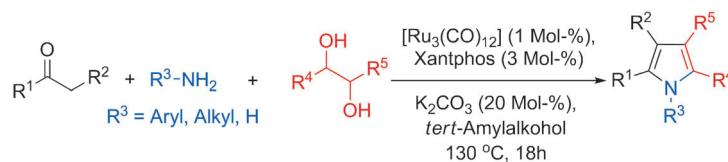


Chirale Diole mit drei benachbarten Stereozentren entstanden bei der enantioselektiven rutheniumkatalysierten asymmetrischen Hydrierung racemischer α, α' -disubstituierter Cycloketone inkl-

sive einer dynamischen kinetischen Racematspaltung. Diese neue katalytische asymmetrische Methode bietet einen einfachen Zugang zum Alkaloid (+)- γ -Lycoran.

Heterocyclen

M. Zhang, H. Neumann,
M. Beller* **625–629**

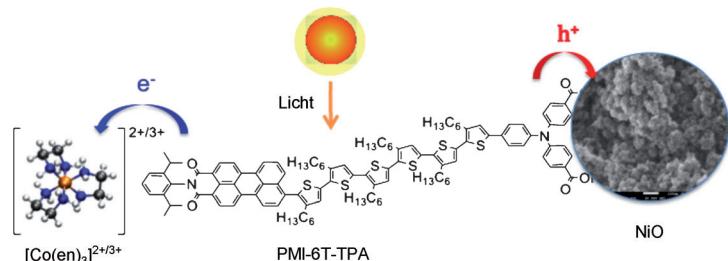


Mit einem Fingerschnipp: Eine neuartige Dreikomponentenkupplungsreaktion mit einfachen und leicht verfügbaren Substraten führt mit hoher Regioselektivität

zu einem breiten Spektrum substituierter Pyrrole (siehe Schema; Xantphos = 9,9-Dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphanyl)xanthen).

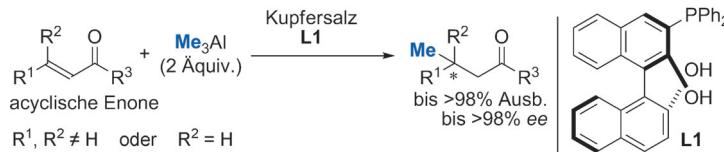
Solarzellen

S. Powar, T. Daeneke, M. T. Ma, D. Fu,
N. W. Duffy, G. Götz, M. Weideler,
A. Mishra, P. Bäuerle, L. Spiccia,*
U. Bach* **630–633**



Co-Produktion: p-Typ-Farbstoffsolarzellen (p-DSCs) mit Elektrolyten auf $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+/3+}$ -Basis ergeben einen Wirkungsgrad der Energieumwandlung von 1.3% und Leerlaufspannungen bis

709 mV bei der Bestrahlung mit simuliertem Sonnenlicht. Die erhöhte Photospannung folgt aus dem höheren negativen Redoxpotential von $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+/3+}$ im Vergleich zu üblichen Mediatoren.



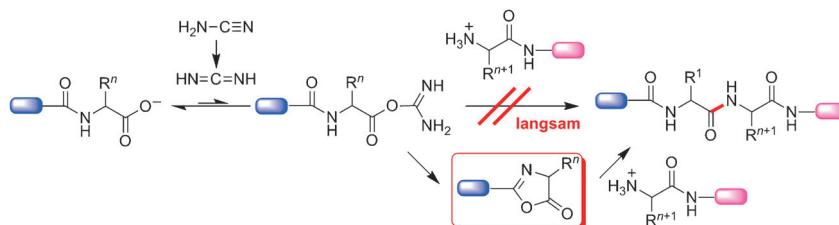
Al und Freunde: Die asymmetrische konjugierte Addition von Me_3Al an β,β -disubstituierte α,β -ungesättigte Ketone in Gegenwart von Kupfer und **L1** ergibt effizient ein rein kohlenstoffsubstituiertes quartäres Kohlenstoffzentrum. Das ist die erste

solche Addition von Me_3Al an acyclische Enone, um unter milden Reaktionsbedingungen mit exzellenter Ausbeute und Enantioselektivität ein stereogenes quartäres Kohlenstoffzentrum zu erhalten.

Synthesemethoden

K. Endo,* D. Hamada, S. Yakeishi,
T. Shibata* **634–638**

Effect of Multinuclear Copper/Aluminum Complexes in Highly Asymmetric Conjugate Addition of Trimethylaluminum to Acyclic Enones



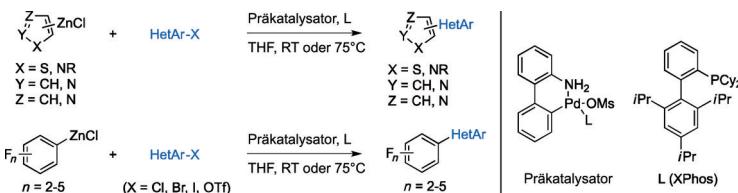
Wie in der guten alten Zeit? Die Bildung von 5(4H)-Oxazolonen wird in der Peptidchemie üblicherweise vermieden. Ergebnisse zeigen nun aber, dass 5(4H)-

Oxazolone als Zwischenstufen bei der Peptidbildung durch Cyanamid- und Carbodiimid-Aktivierung in wässriger Lösung auftreten (siehe Schema).

Aminosäuren

G. Danger,* A. Michaut, M. Buccchi,
L. Boiteau, J. Canal, R. Plasson,
R. Pascal* **639–642**

5(4H)-Oxazolones as Intermediates in the Carbodiimide- and Cyanamide-Promoted Peptide Activations in Aqueous Solution



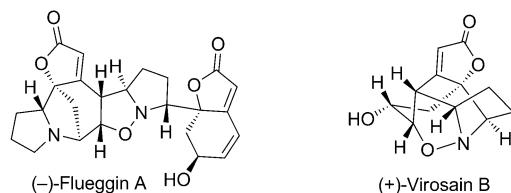
Ein breites Spektrum von Biarylen ist durch palladiumkatalysierte Negishi-Kreuzkupplungen bei Raumtemperatur oder mit geringen Katalysatormengen zugänglich, wobei die katalytisch aktive

XPhosPd⁰-Spezies aus einem Amino-biphenyl-Palladacyclus erzeugt wird. Knifflige heterocyclische und polyfluorierte aromatische Substrate ergeben die Produkte in ausgezeichneten Ausbeuten.

Kreuzkupplungen

Y. Yang, N. J. Oldenhuis,
S. L. Buchwald* **643–647**

Mild and General Conditions for Negishi Cross-Coupling Enabled by the Use of Palladacycle Precatalysts



Konvergenter Ansatz: Die vorgestellten Totalsynthesen von $(-)$ -Flueggine A und $(+)$ -Virosain B (siehe Schema) wurden in kurzer und konvergenter Weise erreicht. Wichtige Schritte in den Synthesen sind

gestaffelte Ringschlussmetathesen für den schnellen Aufbau der Schlüsselintermediate und 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktionen für die Bildung der Naturstoffe.

Naturstoffe

H. Wei, C. Qiao, G. Liu, Z. Yang,*
C.-C. Li* **648–652**

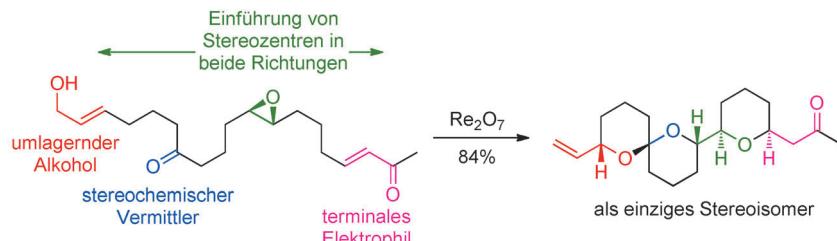
Stereoselective Total Syntheses of $(-)$ -Flueggine A and $(+)$ -Virosaine B



Reaktionskaskaden

Y. Xie, P. E. Floreancig* — 653–656

 Cascade Approach to Stereoselective Polycyclic Ether Formation: Epoxides as Trapping Agents in the Transposition of Allylic Alcohols



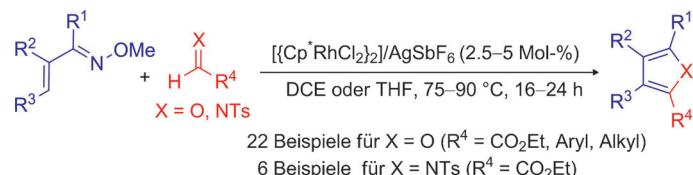
Einfach wird komplex: Polycyclische Ether sind die Produkte von Reaktionskaskaden, in denen Epoxide als elektrophile Ablangegruppen bei der Umlagerung von Allylalkoholen auftreten. Durch die thermody-

namisch kontrollierte Funktionalisierung prochiraler Positionen werden stereogene Zentren eingeführt, und unter Vermittlung von Ketogruppen lässt sich eine stereochemische Ferninduktion erzielen.

Cyclisierungen

Y. Lian, T. Huber, K. D. Hesp,
R. G. Bergman, J. A. Ellman* — 657–661

 Rhodium(III)-Catalyzed Alkenyl C–H Bond Functionalization: Convergent Synthesis of Furans and Pyrroles



Biologisch wichtige substituierte Furane und Pyrrole werden effizient durch die Rh^{III}-katalysierte Reaktion von α,β -unge-sättigten O-Methyloximen mit Aldehyden und N-Tosyliminen erhalten. Die zunächst gebildeten intermedien sekundären

Alkohole bzw. Amine cyclisieren unter den Reaktionsbedingungen in guten Ausbeu-ten unter Aromatisierung zu den Pro-dukten. $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, DCE = 1,2-Dichlor-ethan, THF = Tetrahydrofuran.

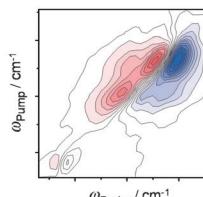
VIP

Oberflächenverstärkte Spektroskopie

P. M. Donaldson, P. Hamm* — 662–666

 Gold Nanoparticle Capping Layers: Structure, Dynamics, and Surface Enhancement Measured Using 2D-IR Spectroscopy

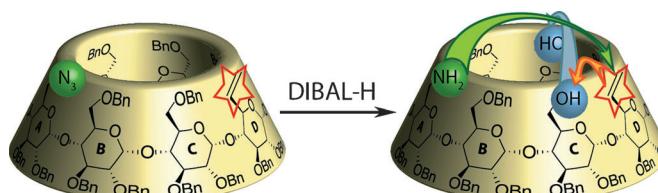
Oberflächenanalyse: Zweidimensionale Infrarotspektroskopie (2D-IR) wurde ver-wendet, um funktionelle Amid- und Carboxylat-Gruppen in der Nähe von Gold-nanopartikeln und ihren Aggregaten zu untersuchen. Die Daten zeigen, wie 2D-IR-Spektroskopie, durch Charakterisierung von Verbreiterungsmechanismen und Kreuzsignalen, Einblick in die Struktur und Dynamik von Goldnanopartikel-bedeckten Flächen geben kann (siehe Bild).



Funktionalisierung von Cyclodextrin

E. Zaborova, M. Guitet, G. Prencipe,
Y. Blériot, M. Ménand,
M. Sollogoub* — 667–672

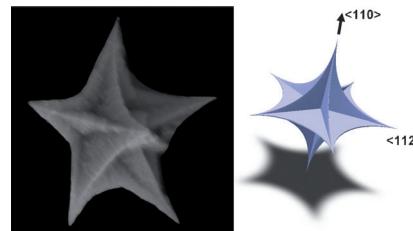
 An „Against the Rules“ Double Bank Shot with Diisobutylaluminum Hydride To Allow Triple Functionalization of α -Cyclodextrin



Frustration führt zur Überreaktion: Wenn die regioselektive Debenzylierung an ent-gegengesetzten Positionen verhindert ist, führt eine unerwartete doppelte Debenzy-

lierung effizient zu vierfach funktionali-sierten Cyclodextrinen. Eine kinetische Studie liefert eine Erklärung für diese Reaktion.

Starke Sterne: Verzweigte, konkav, dimetallische Au/Pd-Nanokristalle (siehe Bild) wurden in hoher Ausbeute durch keimvermittelte Coreduktion von Au- und Pd-Metallvorstufen in wässriger Lösung bei Raumtemperatur synthetisiert. Die Verzweigungen sind konkav und haben hochindizierte Facetten auf ihren Oberflächen. Diese Nanokristalle zeigen überlegene elektrokatalytische Aktivität für die Oxidation von Ethanol sowie einen hocheffizienten SERS-Effekt.



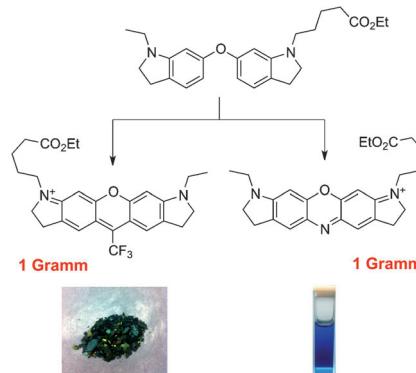
Dimetallische Nanokristalle

L. F. Zhang, S. L. Zhong,
A. W. Xu* **673–677**

Highly Branched Concave Au/Pd Bimetallic Nanocrystals with Superior Electrocatalytic Activity and Highly Efficient SERS Enhancement

Rücktitelbild

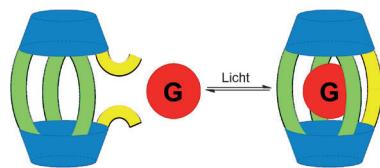
Gemeinsamkeiten: Kupfer-katalysierte Kupplungsreaktionen ermöglichen die Synthese nützlicher Oxazin- und Xanthen-Fluorophore aus gemeinsamen Diarylether-Intermediaten in hoher Ausbeute im Gramm-Maßstab (siehe Schema). Dieser generelle Zugang könnte die zukünftige Entwicklung neuer Fluorophore und Sonden mit einzigartigen Eigenschaften erleichtern.



Fluoreszierende Farbstoffe

A. V. Anzalone, T. Y. Wang, Z. Chen,
V. W. Cornish* **678–682**

A Common Diaryl Ether Intermediate for the Gram-Scale Synthesis of Oxazine and Xanthene Fluorophores

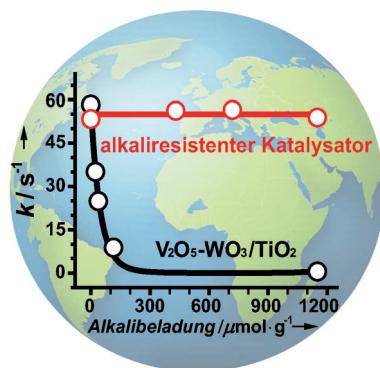


Wach- und Schließgesellschaft: Die Einführung von zwei Anthracen-Einheiten in eine Brücke erzeugt einen neuartigen Hemicarceranden. Das reversible Öffnen und Schließen dieses „Tors“ des Wirts erfolgt photochemisch gesteuert. Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen führt zur Verkapselung und Freisetzung von Gastmolekülen wie 1,4-Dimethoxybenzol.

Wirt-Gast-Chemie

H. Wang, F. Liu, R. C. Helgeson,
K. N. Houk* **683–687**

Reversible Photochemically Gated Transformation of a Hemicarcerand to a Carcerand



Aufopferungsvoll: Kommerzielle Katalysatoren, wie sie in Biomassekraftwerken eingesetzt werden, werden durch das alkalireiche Verbrennungsgas deaktiviert (siehe Diagramm, schwarze Linie). Ein alkaliresistenter Hollandit-Katalysator wird beschrieben, bei dem eines der beiden aktiven Zentren Alkalimetallionen bindet und so das zweite, katalytisch aktive Zentrum für die Reduktion von NO durch NH₃ freihält.

Alkaliresistente Katalysatoren

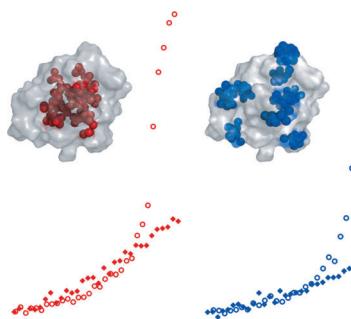
Z. Huang, X. Gu, W. Wen, P. Hu,
M. Makkee, H. Lin, F. Kapteijn,
X. Tang* **688–692**

A „Smart“ Hollandite DeNO_x Catalyst: Self-Protection against Alkali Poisoning

Proteindynamik

K. Wood, F. X. Gallat, R. Otten,
A. J. van Heel, M. Lethier, L. van Eijck,
M. Moulin, M. Haertlein, M. Weik,
F. A. A. Mulder* **693–696**

Protein Surface and Core Dynamics Show
Concerted Hydration-Dependent
Activation

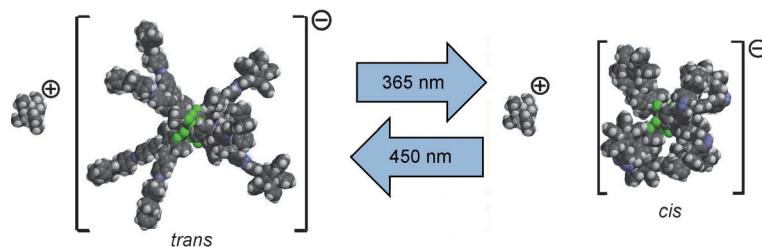


Durch spezifische Markierung der Leucin/Valin-Methylgruppen und Lysin-Seitenketten kann die innere und die äußere Dynamik von Proteinen (siehe Bild) mittels Neutronenstreuung auf der Nanosekunden-Zeitskala verglichen werden. Überraschenderweise zeigen beide Gruppen eine ähnliche temperaturabhängige Dynamik, und der verborgene hydrophobe Kern reagiert empfindlich auf Hydratierung und weist einen dynamischen Übergang auf.

Dendrimere

T.-T.-T. Nguyen, D. Türp, M. Wagner,
K. Müllen* **697–701**

Photoswitchable Conductivity in a Rigidly
Dendronized Salt



Licht und Leitung: Ein neues dendronisiertes Salz mit lichtschaltbarer Leitfähigkeit besteht aus Tetrabutylammoniumkationen und großen, starr dendronisierten Boratanionen, von denen jedes acht lichtresponsive Azobenzoleinheiten trägt.

Die Leitfähigkeit von Lösungen dieses Salzes lässt sich reversibel durch Bestrahlung schalten, weil dies die Gesamtgröße des dendronisierten Anions und die Dichte seiner Polyphenylenschale ändert.

Gele

Y. Li, K. Fukushima, D. J. Coady,
A. C. Engler, S. Liu, Y. Huang, J. S. Cho,
Y. Guo, L. S. Miller, J. P. K. Tan, P. L. R. Ee,
W. Fan, Y. Y. Yang,*
J. L. Hedrick* **702–706**

Broad-Spectrum Antimicrobial and
Biofilm-Disrupting Hydrogels:
Stereocomplex-Driven Supramolecular
Assemblies

Kampf der Resistenz: Biologisch abbaubare und injizierbare/gießfähige Hydrogele mit hierarchischen Nanostrukturen (siehe Bild) sowie antimikrobieller Breitbandaktivität und Fähigkeit zur Biofilmruption wurden hergestellt. Die Hydrogele sind *in vitro* nicht cytotoxisch, zeigen exzellente Hautverträglichkeit im Tiernodell und haben ein großes Potenzial für die Behandlung wirkstoffresistenter Infektionen.

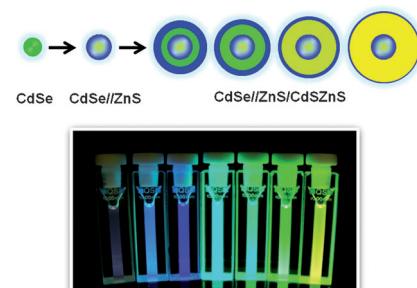


Kern-Schale-Strukturen

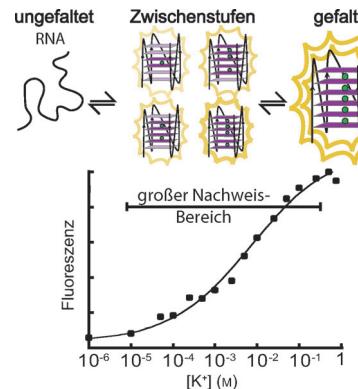
S. Jun, E. Jang* **707–710**

Bright and Stable Alloy Core/Multishell
Quantum Dots

Farbumwandlung: Eine Quantenpunktstruktur, die aus einem Legierungskern (CdSe/ZnS) und mehreren Schalen (CdS_{ZnS}) besteht, wurde hergestellt (siehe Bild). Die Photolumineszenz der Quantenpunkte im Bereich des grünen Lichts konnte über die Dicke der inneren CdS -Schale gesteuert werden. Die Quantenpunkte zeigen eine Quanteneffizienz von 100% und eine schmale Spektralbreite.



Breiter Blickwinkel: Übliche biochemische Nachweissysteme arbeiten in einem linearen Bereich mit Faktor 100. Der Nachweisbereich für Kaliumkonzentrationen durch eine RNA-G-Quadruplex-Sequenz kann hingegen durch Besetzung mehrerer intermediärer Faltungszustände vergrößert werden (siehe Schema). Die Faltung der RNA-G-Quadruplexe wurde anhand von Circularidichroismus und intrinsischer Fluoreszenz verfolgt.

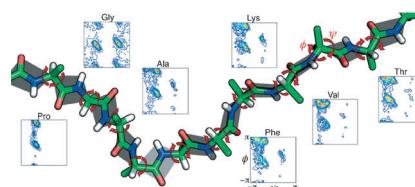


G-Quadruplex-Faltung

C. K. Kwok, M. E. Sherlock,
P. C. Bevilacqua* — 711–714

Decrease in RNA Folding Cooperativity by Deliberate Population of Intermediates in RNA G-Quadruplexes

Konformationsanalyse: Ein Ansatz zur Vorhersage von residualen dipolaren NMR-Kopplungskonstanten (RDCs) für ungeordnete Proteinketten, der sowohl den Effekt der nächsten Nachbarn als auch die Ausrichtung des statistischen Knäuels berücksichtigt, wird vorgestellt. RDC-Werte sind empfindliche Sonden zum Abtasten der Konformationen ungefalteter Proteine (siehe Bild).

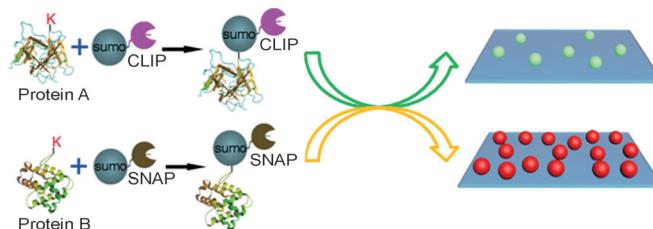


Dipolare Kopplungen in Proteinen

J. R. Huang, V. Ozenne, M. R. Jensen,
M. Blackledge* — 715–718

Direct Prediction of NMR Residual Dipolar Couplings from the Primary Sequence of Unfolded Proteins

Innen-Rücktitelbild



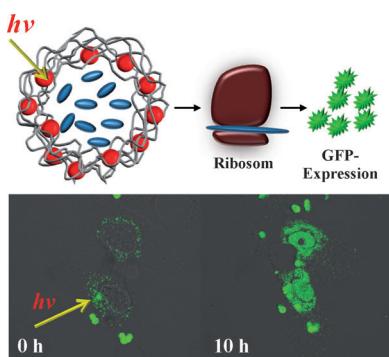
Interesse an SUMO: Eine gleichzeitige Messung mehrfacher SUMOyierungen gelang auf dem Einzelmolekül niveau durch Kombination von SNAP/CLIP-Tag-vermittelter Translation mit Einzelmoleküldetektion (siehe Schema; SUMO =

small ubiquitin-like modifier). Die Methode ist außerordentlich empfindlich und ermöglicht die Messung der SUMOyierung verschiedener Proteine unter einer Reihe physiologischer Bedingungen.

Posttranskriptionale Modifikationen

Y. Yang, C. Y. Zhang* — 719–722

Simultaneous Measurement of SUMOylation using SNAP/CLIP-Tag-Mediated Translation at the Single-Molecule Level



Polyelektrolyt-Kapseln mit unterschiedlicher Beladung in den Hohlräumen und plasmonischen und magnetischen Nanopartikeln in den Wänden wurden synthetisiert. Enzymatische Reaktionen in Zellen wurden eingeleitet, indem zwei individuelle Kapseln, die ein Enzym bzw. sein Substrat enthielten, mithilfe von Licht geöffnet wurden. Mit dieser Technik konnte zudem mRNA aus Kapseln freigesetzt werden, was zur Synthese von grün fluoreszierendem Protein führte.

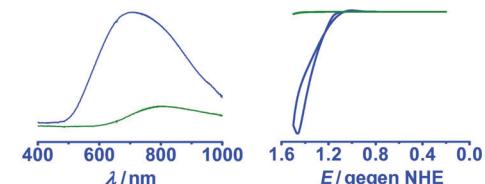
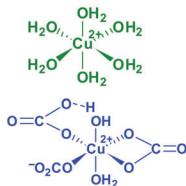
Intrazelluläre Freisetzung

M. Ochs, S. Carregal-Romero, J. Rejman,
K. Braeckmans, S. C. De Smedt,
W. J. Parak* — 723–727

Light-Addressable Capsules as Caged Compound Matrix for Controlled Triggering of Cytosolic Reactions

Wasseroxidation

Z.-F. Chen, T. J. Meyer* — 728–731



Copper(II) Catalysis of Water Oxidation

Mit einfachsten Mitteln: Einfache Cu^{II}-Salze sind hoch reaktive Elektrokatalysatoren für die Oxidation von Wasser in neutralen bis schwach basischen wässrigen Pufferlösungen (CO₂/HCO₃[−]/CO₃^{2−} oder HPO₄^{2−}/PO₄^{3−}). Die

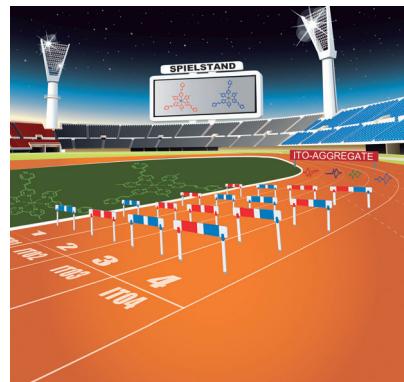
Koordination der Pufferanionen verhindert unter diesen Bedingungen die Fällung von Cu(OH)₂, CuCO₃ oder Cu₃(PO₄)₂ und scheint höhere Oxidationsstufen des Kupfers zu stabilisieren.

Sequenzabhängige Aggregation

G. de Ruiter, M. Lahav, H. Keisar, M. E. van der Boom* — 732–737

Sequence-Dependent Assembly to Control Molecular Interface Properties

Ein wenig Abwechslung bei der Reihenfolge, in der Schichten aus zwei isostrukturellen Metallkomplexen aufeinander gestapelt werden, ergibt molekulare Materialien mit sequenzabhängigen elektrochemischen Eigenschaften: von reversiblem Elektronentransfer bis hin zu gerichtetem Stromfluss und sogar Ladungseinfang. Die sequenzabhängige Aggregationsstrategie kann für verschiedene Selbstorganisationsprozesse von Bedeutung sein.



DOI: 10.1002/ange.201209898

Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. nun schon im 125. Jahrgang! 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.

„Ich bin in der erfreulichen Lage, Ihnen mitteilen zu können, dass die Aufgabe, Ammoniak aus seinen Elementen zu gewinnen, technisch heute ihre volle Lösung erfahren hat“, schreibt August Berthsen, Leiter des Hauptlaboratoriums der BASF, in einem Aufsatz in Heft 1/1913 über das Haber-Bosch-Verfahren. Er schildert darin die um 1900 beginnenden Studien Habers, die in nur wenigen Jahren von einer unmöglich geltenden Reaktion zu einem technisch ausgereiften Verfahren führten, das in seinen Grundzügen bis heute existiert. Moderne Herausforderungen und Per-

spektiven im Zusammenhang der Ammoniaksynthese wurden vor einigen Jahren in einem Kurzaufsatz in der *Angewandten Chemie* (2003, 115, 2050) dargelegt.

[Lesen Sie mehr in Heft 1/1913](#)

Eine sonderbare Art von Umweltproblematik wird in einem Beitrag in Heft 2/1913 „Zur Kaliabwasserfrage“ angeprochen, nämlich der Eintrag von Mineralsalzen aus Kalifabriken in Fluss-

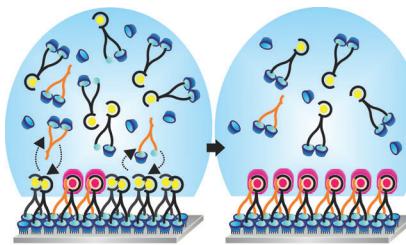
läufe. Sonderbar deshalb, weil die Sorge nicht Flora und Fauna gilt, sondern der Papierindustrie, der das stark versalzte Wasser zu schaffen macht. Die Fronten scheinen verhärtet, und der Ton ist rau: „Derjenige aber, der Phasen des Kampfes verfolgt hat, muss feststellen, dass verschiedene Industriezweige, vor allem die Papierindustrie, sich gegen das Vorgehen der Kaliindustrie wehren müssen, weil ihre Lebensinteressen auf dem Spiel stehen.“ Der Abfalleintrag aus Papierfabriken bleibt indes unerwähnt.

[Lesen Sie mehr in Heft 2/1913](#)



DMF als Anschalter: Eine lumineszierende Lanthanoid-organische Gerüstverbindung spricht schnell und stark auf *N,N*-Dimethylformamid(DMF)-Dampf an. Das selektive Anschalten der Fluoreszenz wird vor allem durch DMF-Ligand-Wechselwirkungen ausgelöst; außerdem werden löschende Wassermoleküle aus der Koordinationssphäre des Metalls verdrängt.

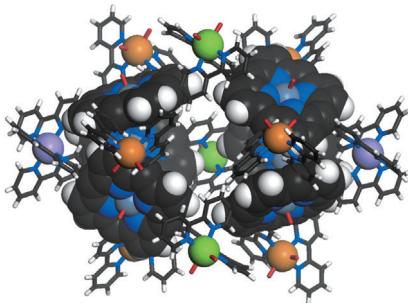
Wettbewerb: Die multivalente Bindung eines Eu^{3+} -Komplexes an ein Sensibilisator-Molekül auf Cyclodextrin-Monoschichten wird durch Konkurrenz mit einem monovalenten Cyclodextrin-Wirt in einem nichtlinearen Selbstorganisationsprozess gesteuert. Adamantan (hellblaue Kugeln) ist an den EDTA-Liganden (schwarz) und das Antennenmolekül (orange) gebunden, das ein Carboxylat zur Koordination des Eu^{3+} -Ions besitzt (gelb und rot in freier bzw. komplexierter Form).



Metall-organische Gerüstverbindungen

Y. Li, S. Zhang, D. Song* — 738–741

A Luminescent Metal–Organic Framework as a Turn-On Sensor for DMF Vapor

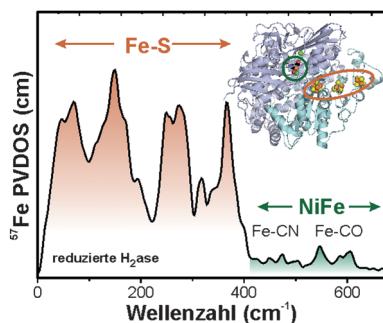


Käfigkonstruktion: Ein Käfigkomplex entsteht über die Bildung dreier verschiedener Zn^{II} -Zentren ausgehend von einem Zn -Porphyrin-Liganden mit vier 2,2'-Bipyridin-5-yl(bpy)-Gruppen. Der Multiporphyrinkäfig schließt Gastmoleküle unsymmetrisch durch π - π -Wechselwirkungen ein. Ausgewogene wässrige Bedingungen, die eine Bildung von Tris(bpy)- wie auch hydratisierten Bis(bpy)- Zn^{II} -Einheiten ermöglichen, führen zur unsymmetrischen, aber wohldefinierten supramolekularen Struktur.

Supramolekulare Chemie

T. Nakamura, H. Ube, M. Shiro, M. Shionoya* — 748–751

A Self-Assembled Multiporphyrin Cage Complex through Three Different Zinc(II) Center Formation under Well-Balanced Aqueous Conditions



Blick ins Zentrum: Die Methode der inelastischen kernresonanten Streuung (NRVS) wurde genutzt, um ^{57}Fe -markierte [NiFe]-Hydrogenase in unterschiedlichen Zuständen des Enzyms zu untersuchen. Damit gelang es, die Fe-CO- und Fe-CN-Beuge- und -Streckschwingung außerhalb des Spektralbereichs der Normalmoden der Fe-S-Cluster zu detektieren und zuzuordnen (siehe Spektrum).

Hydrogenasen

S. Kamali, H. Wang, D. Mitra, H. Ogata, W. Lubitz,* B. C. Manor, T. B. Rauchfuss, D. Byrne, V. Bonnefoy, F. E. Jenney, Jr., M. W. W. Adams, Y. Yoda, E. Alp, J. Zhao, S. P. Cramer* — 752–756

Detektion von Fe-CN- und Fe-CO-Schwingungen im aktiven Zentrum der [NiFe]-Hydrogenase durch inelastische kernresonante Streuung

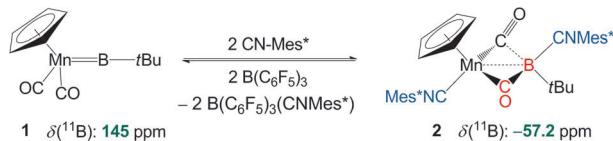


Titelbild



Reversible CO/BR-Kupplung

H. Braunschweig,* K. Radacki, R. Shang,
C. W. Tate _____ 757–761



Reversible intramolekulare Kupplung von terminalen Borylen- und Carbonylliganden in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{B}-\text{tBu}]$

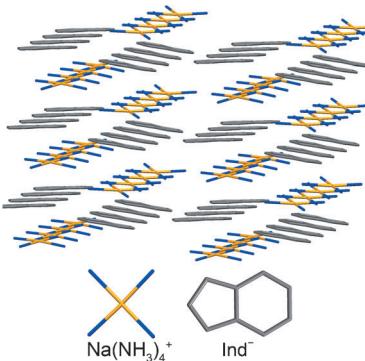
Der **cyclische Komplex 2** mit verbrückenden Carbonylliganden wurde über eine reversible intramolekulare Kupplung von Carbonyl- und Borylenligand bei Raumtemperatur erhalten. **2** weist einen bislang unbekannten Koordinationsmodus für Metall-Bor-Komplexe auf, der u. a. in einer

bemerkenswerten chemischen Verschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum zum Ausdruck kommt. Spektroskopische, strukturelle und berechnete Daten sowie ein Vorschlag zum Bildungsmechanismus werden vorgestellt.

Schichtammine

R. Michel, T. Nack, R. Neufeld,
J. M. Dieterich, R. A. Mata,*
D. Stalke* _____ 762–766

Schichtstruktur von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4][\text{Indenid}]$ mit quadratisch-planarem $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ -Kation



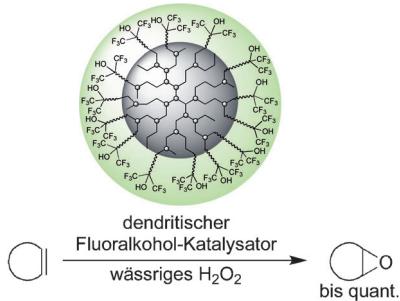
Quadratisch, praktisch, gut! Die Ammine $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{Ind}]$ und $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4][\text{Ind}]$ (Ind = Indenid) enthalten vom Ammoniak vierfach koordinierte Kationen. Während das erste die erwartete tetraedrische Koordination aufweist, ist das zweite quadratisch-planar koordiniert. Das solvensgetrennte Ionenpaar bildet eine gewellte Schichtstruktur aus abwechselnden $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ -Kationen und Indenyl-Carbanionen, die durch $\text{NH}_3 \cdots \pi$ -Wechselwirkungen zusammengehalten werden.

Dendritische Oxidationskatalysatoren

A. Berkessel,* J. Krämer, F. Mummy,
J.-M. Neudörfl, R. Haag _____ 767–771

Dendritische Fluoralkohole als Katalysatoren für die Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid

Kooperativität ist der Schlüssel zur milden organokatalytischen Olefin-Epoxidierung mit H_2O_2 : Immobilisierung von Fluoralkoholen auf hochverzweigtem Polyglycerin mit Klick-Reaktion ergibt Organokatalysatoren, die multiple H-Brücken bilden können. In Gegenwart dieser dendritischen Fluoralkohol-Katalysatoren können Alkene mit wässrigem H_2O_2 effizient epoxidiert werden. Die Katalysatoren lassen sich durch Membranfiltration abtrennen und wiederverwenden.

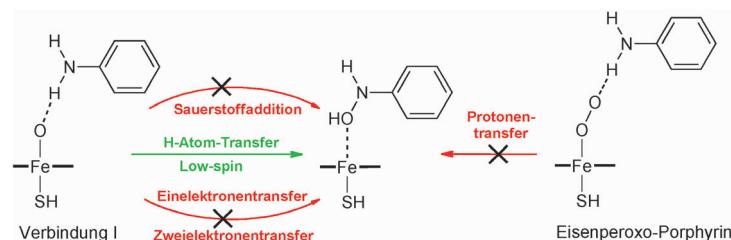


Innentitelbild

Computerchemie

L. Ji, G. Schüürmann* _____ 772–776

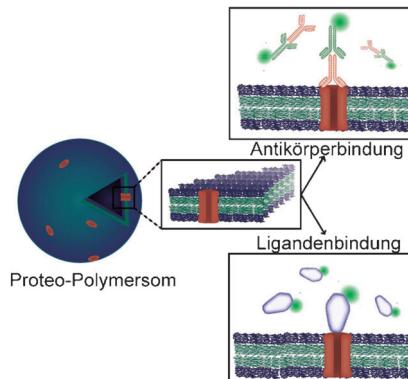
Modell und Mechanismus:
N-Hydroxylierung primärer aromatischer Amine durch Cytochrom P450



Nur ein Weg führt ans Ziel: Bislang sind fünf verschiedene Mechanismen für die P450-katalysierte N-Hydroxylierung primärer aromatischer Amine vorgeschlagen worden. Nach einer rechnerischen Analyse mit der Dichtefunktionaltheorie kann

nur der H-Atom-Transfer-Weg – über eine H-Abstraktion vom Amin-N-Atom mit anschließender radikalischer Rekombination – im Tiefspin-Zustand zur Bildung des aromatischen Hydroxylamins beitragen.

Der Dopamin-Rezeptor D2 (DRD2), ein G-Protein-gekoppelter Rezeptor, wurde in $\text{PBd}_{22}\text{-PEO}_{13}^+$ und $\text{PMOXA}_{20}\text{-PDMS}_{54}^-$ PMOXA_{20} -Blockcopolymervesikeln exprimiert, und seine Funktionsfähigkeit wurde mithilfe von Antikörper- und Liganden-bindungsexperimenten nachgewiesen. Ligandenverdrängungsassays mit Dopamin zeigen, dass oberflächengebundene DRD2-funktionalisierte Polymersomen eine vielversprechende neue Alternative zu Verfahren der Wirkstoffsuche darstellen.



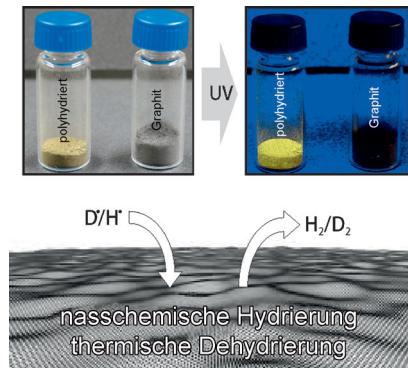
Molekulare Bionik

S. May, M. Andreasson-Ochsner, Z. Fu, Y. X. Low, D. Tan, H. M. de Hoog, S. Ritz, M. Nallani,* E.-K. Sinner* **777–781**

In-vitro-funktionalisierte Polymersomen: eine Strategie für die Wirkstoffsuche



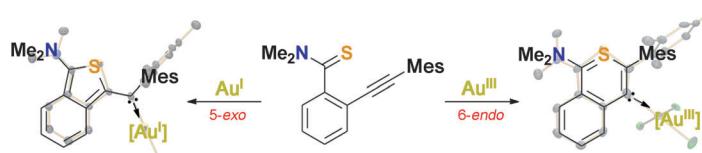
Chemie trifft Graphan: Gefrorenes Wasser als sanfte Protonenquelle führt in einer Birch-Reaktionssequenz zur Exfolierung von Graphit und zur Bildung von polyhydriertem Graphen mit elektronisch entkoppelten π -Nanodomänen. Man beobachtet eine ausgeprägte Fluoreszenz dieses hoch funktionalisierten Graphens.



Graphan

R. A. Schäfer, J. M. Englert, P. Wehrfritz, W. Bauer, F. Hauke, T. Seyller, A. Hirsch* **782–786**

Auf dem Weg zu Graphan – ausgeprägte Fluoreszenz von polyhydriertem Graphen



Goldene Zeiten: Die Selektivität zwischen 5-exo- und 6-endo-Cyclisierung eines Alkinylbenzothioamids kann durch die Oxidationsstufe der verwendeten Goldspezies (+I oder +III) gesteuert werden

und führt zu zwei neuen Carbenliganden – entweder einem (Aryl)(heteroaryl)carben oder einem sechsgliedrigen mesoionischen Carben (siehe Schema). Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

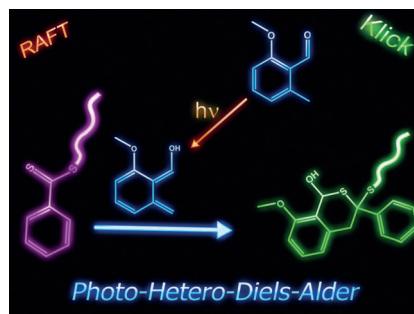
Goldkomplexe

G. Ung, M. Soleilhavoup, G. Bertrand* **787–790**

Gold-vermittelte Cyclisierung: ob sechsgliedriges mesoionisches Carben oder acyclischer (Aryl)(heteroaryl)-Carbenkomplex – entscheidend ist die Oxidationsstufe



Ein nichtaktiviertes RAFT-Agent, das am Ende eines RAFT-Polymers gebunden ist, kann durch lichtinduzierte Diels-Alder-Reaktion unter milden Bedingungen und ohne Katalysator mit einem *ortho*-Chinodimethan (Photoenol) gekuppelt werden. Die Methode ist allgemein anwendbar und öffnet den Weg zur Konjugation vielfältiger RAFT-Polymeren mit Photoenol-funktionalisierten (Makro)Molekülen (RAFT: reversible addition–fragmentation chain transfer).



Polymerligation per „Klick“

K. K. Oehlenschlaeger, J. O. Mueller, N. B. Heine, M. Glassner, N. K. Guimard, G. Delaittre, F. G. Schmidt, C. Barner-Kowollik* **791–796**

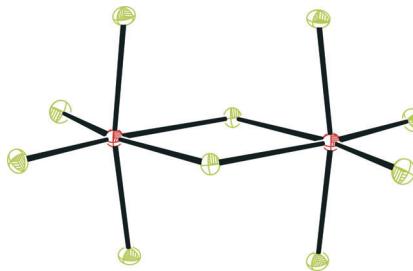
Lichtinduzierte modulare Ligation von konventionellen RAFT-Polymeren



Höchste Oxidationsstufen

F. Tamadon, K. Seppelt* — 797–799

Die schwer fassbaren Halogenide VCl_5 , MoCl_6 und ReCl_6



Vanadiumpentachlorid, Molybdän- und Rheniumhexachlorid sind alle thermisch instabil, können aber durch Fluor-Chlor-Austausch mit BCl_3 aus den entsprechenden Fluoriden bei niedrigen Temperaturen hergestellt werden. MoCl_6 ist dem $\beta\text{-WCl}_6$ strukturell ähnlich, ReCl_6 dem $\alpha\text{-WCl}_6$. VCl_5 ist in festem Zustand ein Dimer (siehe Struktur; V rot, Cl grün).



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



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

Angewandte Berichtigung



Enantioselective Synthesis of Cyclopropanes That Contain Fluorinated Tertiary Stereogenic Carbon Centers: A Chiral α -Fluoro Carbanion Strategy

X. Shen, W. Zhang, L. Zhang, T. Luo, X. Wan, Y. Gu, J. Hu* — 7072–7076

Angew. Chem. 2012, 124

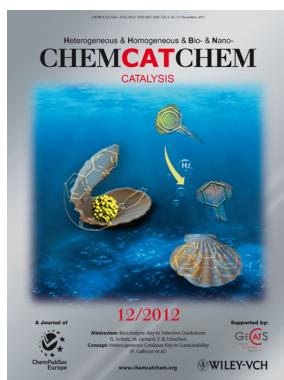
DOI: 10.1002/ange.201202451

In dieser Zuschrift wurde für **2'** ein Diastereomerenverhältnis (d.r.) $> 99:1$ angegeben (bestimmt durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie in CHCl_3). In Untersuchungen zur Deuterierung von α -Fluorsulfoximinen mit verschiedenen N-Substituenten haben die Autoren erkannt, dass der beschriebene d.r.-Wert für **2'** ($> 99:1$) inkorrekt ist. Dieser Fehler ist die Folge einer zufälligen Überlappung von ^{19}F -NMR-Signalen der beiden Diastereomere von **2'** (siehe die Hintergrundinformationen der Zuschrift, S. 3–4). Der korrekte d.r.-Wert für **2'** sollte 68:32 sein (bestimmt durch ^1H -NMR-Spektroskopie in CDCl_3 ; siehe die Hintergrundinformationen zu dieser Berichtigung). Dieser korrekte d.r.-Wert wurde durch eine ^{19}F -NMR-Messung an **2'** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bestätigt (siehe die Hintergrundinformationen zu dieser Berichtigung). Diese Korrektur hat keine Auswirkungen auf die Ergebnisse und Schlussfolgerungen in anderen Teilen der Zuschrift. Die Autoren bitten, ihren Fehler zu entschuldigen.

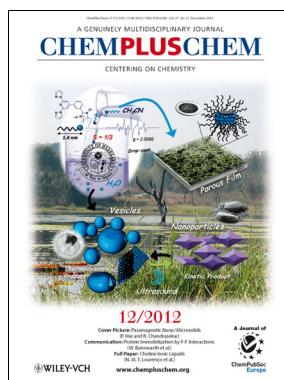
Weitere Informationen zu:



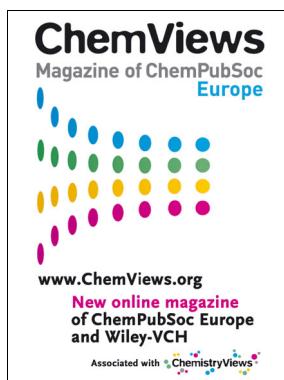
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org