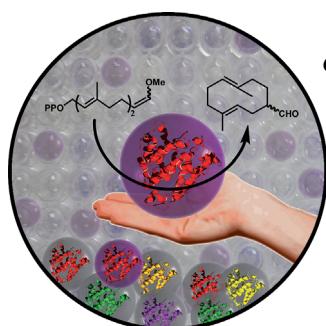
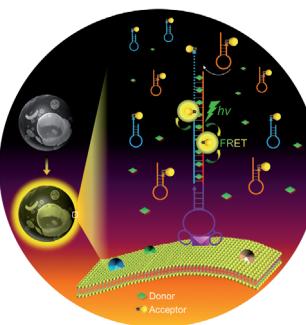


...  $[\text{M}_2(\mu\text{-O})_2]^{n+}$ -Kerne agiert ein seltener hochvalenter CuNi-Bis( $\mu$ -oxo)-Heterodimetallkomplex als Nucleophil. In der Zuschrift auf S. 5732 ff. zeigen K. Ray, M. Driess, C. Limberg et al., dass er die Deformylierung von Aldehyden initiieren kann, was dafür spricht, dass gemischtmetallische Bis( $\mu$ -oxo)-Kerne denkbare Intermediate der Deformylierung von Fettsäurealdehyden durch die cyanobakterielle Aldehyd-Decarbonylase sind, wofür ein ähnlicher Cofaktor vorgeschlagen, aber nicht isoliert wurde.

## Fluoreszenz

In der Zuschrift auf S. 5600 ff. berichten W. Tan et al. über fluoreszierende DNA-Nanobausteine, die auf den Oberflächen lebender Zellen verankert wurden und resonante Fluoreszenzenergietransfer (FRET) eingehen.



## Gerichtete Evolution

In der Zuschrift auf S. 5681 ff. beschreiben F. H. Arnold et al. ein Substrat für ein colorimetrisches Screening der Cyclisierungaktivität von Terpensynthasen und erleichtern so die Optimierung dieser Enzyme.



## Mikromotoren

S. Sanchez et al. zeigen in der Zuschrift auf S. 5662 ff., dass Selbstantriebs-Mikromotoren in Lösung ihre Trajektorie ändern, wenn Wasserstoffperoxid zugegeben wird. Dieses Verhalten erinnert an das chemotaktische Verhalten einiger lebender Organismen.

## So erreichen Sie uns:

### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

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

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

### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://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](mailto:mschulz@wiley-vch.de)

[jpiess@wiley-vch.de](mailto:jpiess@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](http://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.

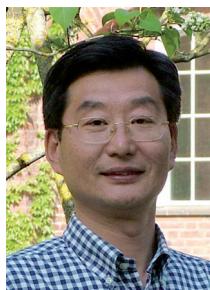


## Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

5538 – 5541

## Autoren-Profile



„Mein schlimmster Albtraum sind Transkontinentalreisen von über 36 Stunden.

Meine wissenschaftliche Lieblingsarbeit ist die  $CO_2^-$ -Aktivierung ...“

Dies und mehr von und über Licheng Sun finden Sie auf Seite 5544.

Licheng Sun 5544

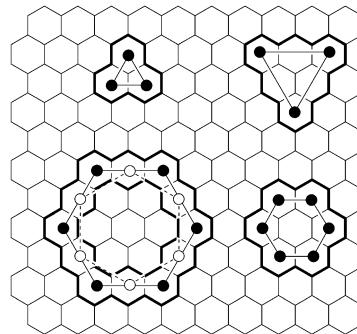
## Bücher

Applications of Transition Metal Catalysis in Drug Discovery and Development Matthew L. Crawley, Barry M. Trost

rezensiert von J. Medlock, W. Bonrath 5545

## Highlights

**Alles dreht sich um Graphen:** Innerhalb des Molekülgraphen von Graphen findet man Subgraphen einer Vielzahl neuartiger aromatischer Kohlenwasserstoffe. Zum Beispiel lassen sich die Knoten eines C3-Subgraphen so festlegen, dass man einfach durch Ändern der Verbindungsstücke zwischen den Ringen zu Strukturen höherer Ordnung gelangt. In analoger Weise führt ein C6-Subgraph zum Coronen und Kekulen.



### Nanostrukturen

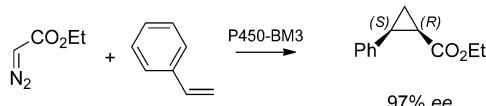
K. K. Baldridge, J. S. Siegel\* 5546 – 5548

Von Graphen und Graphenen: molekulares Design und chemische Studien aromatischer Verbindungen

Promiskutive Biokatalyse

G.-D. Roiban, M. T. Reetz\* – 5549–5550

Enzympromiskuität: ein P450-Enzym als Carbentransferkatalysator



**Einmal anders:** In einer promiskutiven Reaktion katalysiert das Enzym Cytochrome P450-BM3 die Cyclopropanierung von Olefinen, zum Teil mit hoher Stereo-

selektivität (siehe Schema). Diese Untersuchung demonstriert, dass das Design ungewöhnlicher Enzympromiskuität möglich ist.

Korrespondenz

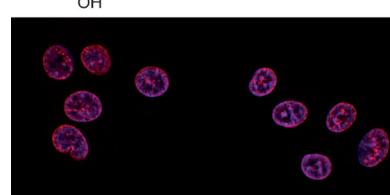
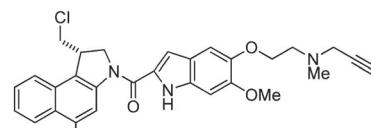
Tumorthерапетика (1)

M. Tercel,\* S. P. McManaway, E. Leung, H. D. S. Liyanage, G.-L. Lu, F. B. Pruijn\* – 5552–5556



The Cytotoxicity of Duocarmycin Analogues is Mediated through Alkylation of DNA, not Aldehyde Dehydrogenase 1: A Comment

**Die Antwort liegt in der DNA:** Es konnte nicht bestätigt werden, dass die Alkylierung eines bestimmten Proteins zur Cytotoxizität der Duocarmycine beiträgt, wie kürzlich berichtet wurde. Stattdessen weisen die Ergebnisse, wie z. B. ein von einem „klickbaren“ Analogon stammendes Fluoreszenzsignal, auf eine im Zellkern stattfindende Reaktion hin.

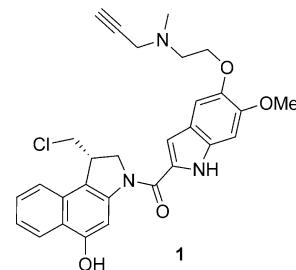


Tumorthерапетика (2)

L. F. Tietze,\* S. A. Sieber\* – 5557–5559

Duocarmycin Analogues without a DNA-Binding Indole Unit Associate with Aldehyde Dehydrogenase 1A1 and not DNA: A Reply

**Eine offene Frage:** Aktivitätsbasiertes Protein-Profilierung mit dem seco-CBI-Derivat **1** zeigte, dass **1** an DNA bindet, aber auch mit Aldehyd-Dehydrogenase 1 wechselwirkt. Für CBI-Verbindungen ohne Indoleinheit wurde der Grund für ihre Zytotoxizität noch nicht identifiziert; seco-CBI = Seco-1,2,9,9a-tetrahydrocyclopropa-[c]benzo[e]indol-4-on.

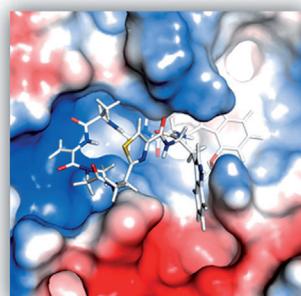


Aufsätze

Proteasom-Inhibitoren

A. Rentsch, D. Landsberg, T. Brodmann, L. Bülow, A.-K. Girbig, M. Kalesse\* – 5560–5599

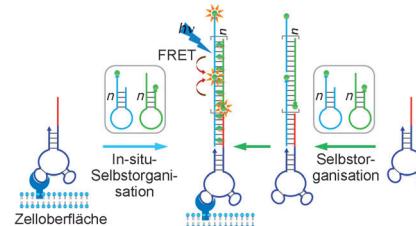
Synthese und Pharmakologie von Proteasom-Inhibitoren



**Das Ubiquitin-Proteasom-System** beeinflusst zentrale zelluläre Prozesse wie etwa die Zellzyklusregulation, die DNA-Reparatur, die Apoptose, Immunreaktionen und Entzündungsprozesse, sowie monogenetische Erkrankungen. In diesem Aufsatz werden die Synthesen der wichtigsten Proteasom-Inhibitoren beschrieben und deren molekulare Wirkweise sowie medizinischer Entwicklungsstand zusammengefasst.

## Zuschriften

**DNA-Nanozug:** Fluoreszierende DNA-Nanobausteine (NDs; siehe Bild) wurden entweder in vorgefertigter Form oder direkt durch Selbstorganisation auf der Oberfläche lebender Zellen in Zellmischungen verankert. Die DNA-NDs zeigten Fluoreszenzemission und gingen resonanten Fluoreszenzenergietransfer (FRET) auf den Oberflächen lebender Zellen ein.



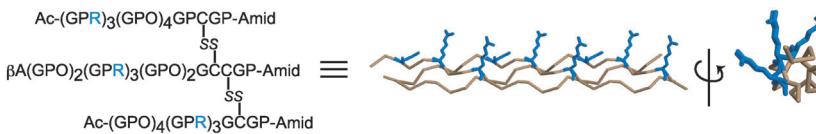
### Fluoreszenz

G. Zhu, S. Zhang, E. Song, J. Zheng, R. Hu, X. Fang, W. Tan\* — **5600–5606**

Building Fluorescent DNA Nanodevices on Target Living Cell Surfaces



### Frontispiz



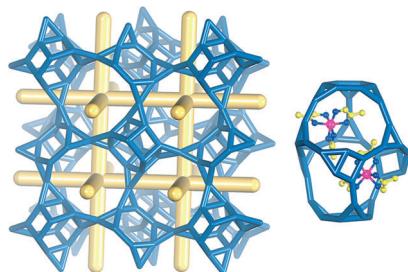
**Arginin-reiche** heterotrimere Collagenartige Peptide wurden hergestellt, und es wurde untersucht wie gut sie von Zellen aufgenommen werden. Die Anordnung der Arginin-Aminosäuren (blau im Bild) auf der Oberfläche der Tripelhelix beein-

flusste die Aufnahmeeffizienz. Aufgrund der Collagen-artigen Tripelhelixkonformation waren diese zellpenetrierenden Peptide sehr stabil gegenüber Proteasen. O = L-4-Hydroxyprolin.

### Proteintransduktion

C. M. Yamazaki, I. Nakase, H. Endo, S. Kishimoto, Y. Mashiyama, R. Masuda, S. Futaki, T. Koide\* — **5607–5610**

Collagen-like Cell-Penetrating Peptides

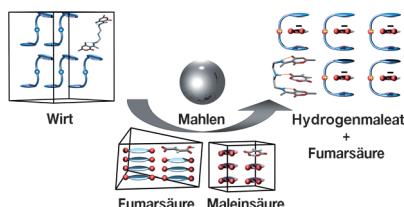


**Spiegelbildliche Hohlräume:** Der Gallogermanat-Zeolith  $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_3]_{36}\text{Ni}_{4.7}[\text{Ga}_{81.4}\text{Ge}_{206.6}\text{O}_{576}]$  mit dreidimensionalen kreuzenden Elferring-Kanälen (links) hat die niedrigste Gerüstdichte unter allen bekannten Oxid-Zeolithen. Der Festkörper enthält Paare chiraler  $[3^{12}, 4^3, 6^2, 11^6]$ -Hohlräume (rechts), deren Bildung durch *in situ* erzeugte chirale  $[\text{Ni}(1,2\text{-PDA})_3]^{2+}$ -Kationen induziert wird. 1,2-PDA = 1,2-Diaminopropan.

### Zeolithanaloga

Y. Xu, Y. Li, Y. Han, X. Song, J. Yu\* — **5611–5613**

A Gallogermanate Zeolite with Eleven-Membered-Ring Channels



**Selektive Mechanochemie:** Ein Polyamin-Wirt erkennt Dicarbonsäuren in Lösung und im Festkörper und hat die höchste Selektivität gegenüber Maleinsäure, die aus einer Mischung von bis zu sechs Dicarbonsäuren, einschließlich Fumarsäure, bindet (siehe Bild). Erkennung mittels Mechanochemie ist ein dynamischer Prozess, der intermediäre Phasen einbezieht und die gleiche Selektivität wie bei der Kristallisation aus Lösung liefert.

### Molekulare Erkennung

K. Užarević\*, I. Halasz, I. Đilović, N. Bregović, M. Rubčić, D. Matković-Čalogović, V. Tomišić — **5614–5618**

Dynamic Molecular Recognition in Solid State for Separating Mixtures of Isomeric Dicarboxylic Acids

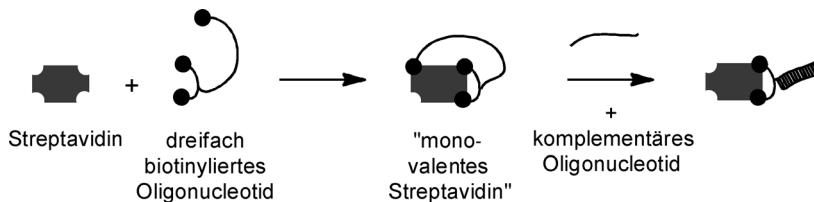


# Ein kleines Kraftpaket



[www.angewandte.de](http://www.angewandte.de)

**Angewandte**  
**125** JAHRE **Chemie**  
GDCh Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



**Nur ein Platz verfügbar:** Monovalentes Streptavidin wurde in einem einstufigen Prozess hergestellt, der ein dreifach biotinyliertes Oligonukleotid nutzt, das drei der vier Biotinbindungsstellen von Streptavidin blockiert. Der Komplex ist hoch-

empfindlich für Punktmutationen: Perfekt passende Oligonukleotide lösen die Dissoziation der Biotin-Streptavidin-Wechselwirkungen schneller aus als solche mit einzelnen Basenfehlpaarungen.

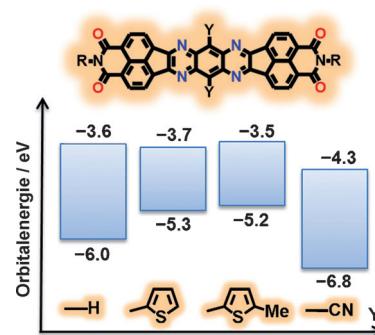
## Biosensoren

S. K. Taylor,\* J. Wang, N. Kostic, M. N. Stojanovic ————— 5619–5622

Monovalent Streptavidin that Senses Oligonucleotides



**Heterocyclische Diimide mit 11 Ringen** wurden synthetisiert; die Diimide sind planar und weisen eine versetzte Face-to-Face- $\pi$ -Stapelung auf. Die Änderung der Substituenten steuert die elektronische Struktur und die elektronischen Eigenchaften. In organischen Feldeffekttransistoren haben die neuen organischen Halbleiter eine hohe Elektronenmobilität. Die Verwendung als Akzeptormaterial in Polymer-Solarzellen führte zu einem Wirkungsgrad von 1.8%.



## Organische Halbleiter

H. Li, F. S. Kim, G. Ren, E. C. Hollenbeck, S. Subramanyan, S. A. Jenekhe\* ————— 5623–5627

Tetraazabenzodifluoranthene Diimides: Building Blocks for Solution-Processable n-Type Organic Semiconductors



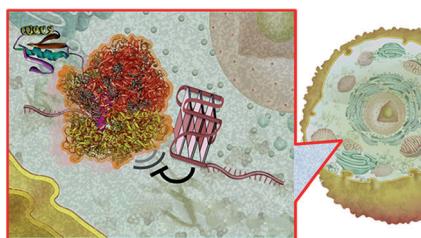
**Drucklücke geschlossen:** Hochdruck-Rastertunnelmikroskopie (STM) wurde genutzt, um die Silber-katalysierte Epoxidierung von Ethylen bei praktischen Druckbedingungen zu untersuchen. Eine aktive Sauerstoffspezies auf einem Ag-(111)-Einkristall wurde unter Ultrahochvakuumbedingungen charakterisiert, und die gleiche Spezies wurde mit STM in einer Ethylen-Sauerstoff-Mischung gefunden (siehe Bild). In der STM-Zelle wurde die Bildung von Ethylenoxid nachgewiesen.



## Heterogene Katalyse

S. Böcklein, S. Günther, J. Wintterlin\* ————— 5628–5631

High-Pressure Scanning Tunneling Microscopy of a Silver Surface during Catalytic Formation of Ethylene Oxide



**Übersetzung gestoppt:** Sequenzen mit dem Potenzial, G-Quadruplexe zu bilden, wurden in den offenen Leserahmen von *E. coli*-Genen identifiziert. Diese Sequenzen bilden parallele G-Quadruplexe und unterdrücken die Translation (siehe Bild) von mRNAs in Proteine sowohl in vitro als auch in Zellen.

## Proteintranslation

T. Endoh, Y. Kawasaki, N. Sugimoto\* ————— 5632–5636

Suppression of Gene Expression by G-Quadruplexes in Open Reading Frames Depends on G-Quadruplex Stability

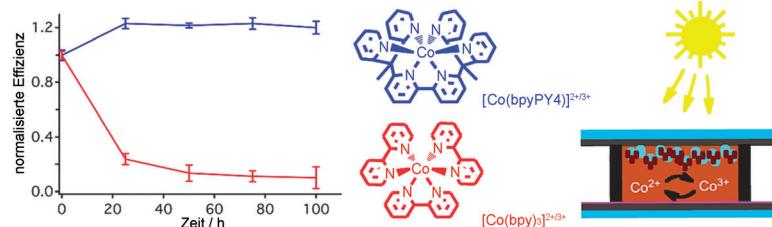


Farbstoff-Solarzellen

M. K. Kashif, M. Nippe, N. W. Duffy,  
C. M. Forsyth, C. J. Chang,\* J. R. Long,\*  
L. Spiccia,\* U. Bach\* **5637 – 5641**



Stable Dye-Sensitized Solar Cell  
Electrolytes Based on Cobalt(II)/(III)  
Complexes of a Hexadentate Pyridyl  
Ligand



**Energieumwandlung:** Ein Cobalt-Redoxvermittler  $[\text{Co}(\text{bpyPY4})]^{2+/3+}$  mit sechs-zähnigem Polypyridyl-Liganden wurde entwickelt. Farbstoff-Solarzellen (DSCs) mit diesem Redoxvermittler zeigen eine

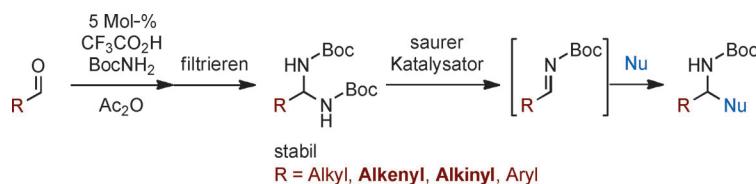
etwas höhere Effizienz als  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ -Zellen, und eine Untersuchung der Langzeitstabilität der  $[\text{Co}(\text{bpyPY4})]^{2+/3+}$ -DSCs belegt ihre hervorragende Stabilität bei voller Bestrahlung (siehe Bild).

Iminerzeugung

T. Kano, T. Yurino, D. Asakawa,  
K. Maruoka\* **5642 – 5644**



Acid-Catalyzed In Situ Generation of Less  
Accessible or Unprecedented *N*-Boc  
Imines from *N*-Boc Aminals



**Schlaue Amine:** Die säurekatalysierte  
Eliminierung von *tert*-Butylcarbamat aus  
*N*-Boc-Aminalen ermöglicht die In-situ-  
Erzeugung bislang nicht zugänglicher  
alkinylsubstituierter *N*-Boc-geschützter

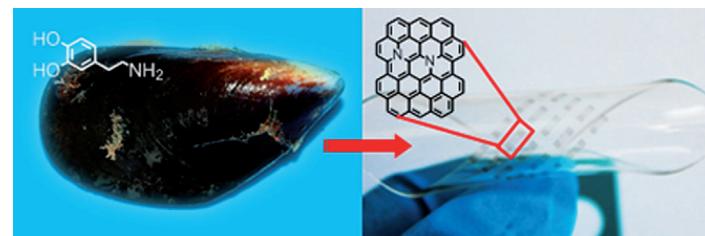
Imine. Eine große Vielfalt an *N*-Boc-  
Iminen lässt sich so erzeugen und für  
anschließende C-C-Bindungsbildungen,  
z. B. mit Reaktionen vom Mannich-Typ,  
nutzen.

Kohlenstoffelektrode

R. Li, K. Parvez, F. Hinkel, X. Feng,\*  
K. Müllen\* **5645 – 5648**



Bioinspired Wafer-Scale Production of  
Highly Stretchable Carbon Films for  
Transparent Conductive Electrodes



**Kohlenstoff-Filme:** Dopamin wurde als  
Vorstufe für die einfache und kontrollierte  
Erzeugung eines stark dehnbaren, trans-  
parenten und elektrisch leitenden Films  
verwendet (siehe Bild). Der Film ist

transparent und kann reversibel mechan-  
ischen Deformationen widerstehen (wie  
z. B. Dehnung um 20% in 100 Durch-  
gängen).

Mesoporöse Materialien

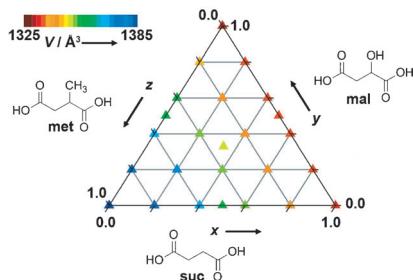
T. C. T. Pham, H. S. Kim,  
K. B. Yoon\* **5649 – 5653**



Large Increase in the Second-Order  
Nonlinear Optical Activity of  
a Hemicyanine-Incorporating Zeolite Film



**Nichtlineare Optik:** Ein Hemicyanine-auf-  
nehmender Silicalite-1-Film mit optisch  
nichtlinearen (NLO) Eigenschaften zweiter  
Ordnung wurde auf einem Glasträger  
hergestellt. Die NLO-Eigenschaften  
werden von der Zahl der Hemicyanine-  
Farbstoffmoleküle in den Zeolithkanälen  
bestimmt. Fehlstellen aufgrund von Si-  
Mangel in den Kanälen verhindern die  
Diffusion des Farbstoffs in das Innere des  
Zeolithfilms (siehe Bild).

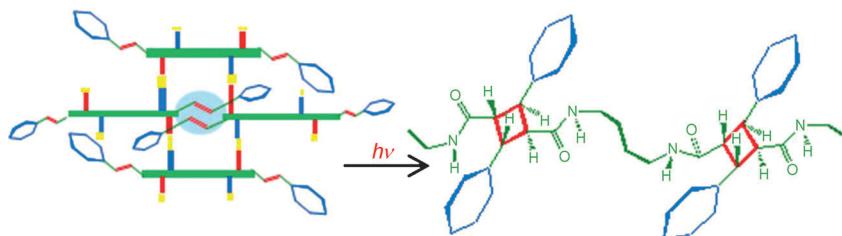


**Feste Lösungen** können aus anorganisch-organischen Gerüsten mit dreidimensionalen Li-O-Li-Verknüpfungen mithilfe von mechanochemischer Synthese hergestellt werden. Anhand von hochauflösender Synchrotron-Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Festphasen-NMR-Spektroskopie wurde vollständige Ligandenvermischung für die binären und ternären Systeme gezeigt (Tendenzen des Elementarzellvolumens ( $V$ ) des ternären Systems  $\{\text{Li}_2(\text{suc})_x(\text{mal})_y(\text{met})_z\}_n$  im Bild).

## Hybridmaterialien

H. H.-M. Yeung, W. Li, P. J. Saines, T. K. J. Köster, C. P. Grey, A. K. Cheetham\* **5654–5657**

Ligand-Directed Control over Crystal Structures of Inorganic–Organic Frameworks and Formation of Solid Solutions



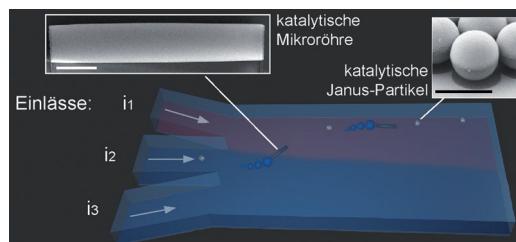
**Filmriss? Nein danke!** Zwei amidhaltige Diolefinmonomere polymerisieren über eine [2+2]-Reaktion in einem Einkristall-zu-Einkristall-Prozess (siehe Beispiel). Die Festkörperumwandlung wird begünstigt

durch Selbsttemplatisierung und die ausgleichende Wirkung wasserstoffverbrückter Schichten. Aus den löslichen pyridinfunktionalisierten Polymeren konnten zugfeste Filme erhalten werden.

## Photopolymerisation im Festkörper

M. Garai, R. Santra, K. Biradha\* **5658–5661**

Tunable Plastic Films of a Crystalline Polymer by Single-Crystal-to-Single-Crystal Photopolymerization of a Diene: Self-Templating and Shock-Absorbing Two-Dimensional Hydrogen-Bonding Layers



**Chemotaxis in der Praxis:** Zwei künstliche katalytische Mikromotoren (mit Röhren- und Kugelform, siehe Bild) zeigen chemotaktisches Verhalten in Mikrofluidikanälen. Demzufolge können katalytische

Mikromotoren einen Gradienten ihres chemischen Brennstoffs in ihrer Umgebung wahrnehmen und an gewünschte Stellen gelenkt werden.

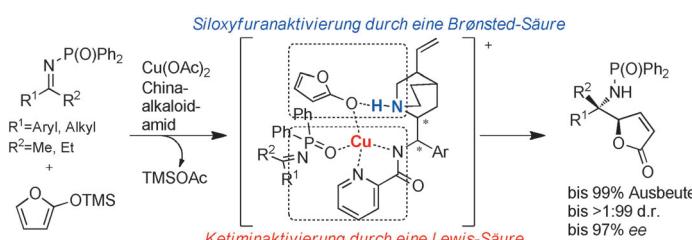
## Mikromotoren

L. Baraban, S. M. Harazim, S. Sanchez,\*, O. G. Schmidt **5662–5666**

Chemotactic Behavior of Catalytic Motors in Microfluidic Channels



## Rücktitelbild



**Mannich erfolgreich:** Die Titelreaktion gelingt zwischen Siloxyfuranen und Ketiminen, die sich von nichtaktivierten Ketonen ableiten. Mit einer neuen Klasse einfach zugänglicher Chinaalkaloidamid/

Cu(OAc)<sub>2</sub>-Katalysatoren wurden für eine Vielzahl an Substraten ausgezeichnete Ausbeuten und Enantioselektivitäten erreicht.

## Asymmetrische Synthese

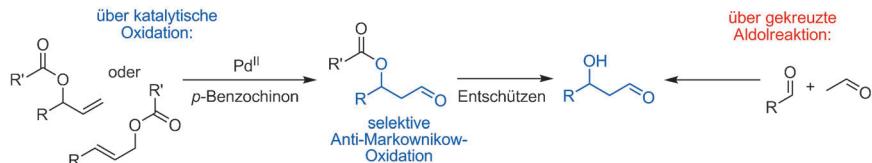
M. Hayashi, M. Sano, Y. Funahashi, S. Nakamura\* **5667–5670**

Cinchona Alkaloid Amide/Copper(II)-Catalyzed Diastereo- and Enantioselective Vinyllogous Mannich Reaction of Ketimines with Siloxyfurans



Synthesemethoden

J. J. Dong, M. Fañanás-Mastral,  
P. L. Alsters, W. R. Browne,\*  
B. L. Feringa\* **5671–5675**



Palladium-Catalyzed Selective Anti-Markovnikov Oxidation of Allylic Esters

Eine Alternative zu gekreuzten Aldolreaktionen bietet die Palladium(II)-katalysierte Anti-Markovnikov-Oxidation von Allylestern zu Aldehyden bei Raumtemperatur. Durch den Einsatz der Ester-Schutzgruppe für den Allyalkohol wird das

Aldehydprodukt hoch regioselektiv erhalten. Die zügige Isomerisierung und die viel schnellere Oxidation des verzweigten Isomers sorgen dafür, dass lineare wie verzweigte Allylester dasselbe Produkt ergeben.

Organokatalyse

I. Saidalimu, X. Fang,\* X.-P. He, J. Liang,  
X. Yang, F. Wu\* **5676–5680**



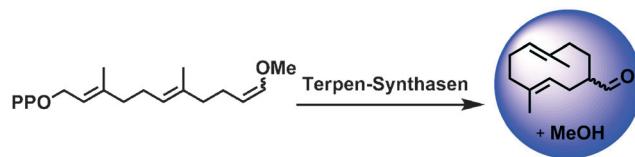
Highly Enantioselective Construction of 3-Hydroxy Oxindoles through a Decarboxylative Aldol Addition of Trifluoromethyl  $\alpha$ -Fluorinated *gem*-Diols to *N*-Benzyl Isatins

Eine organokatalytische asymmetrische direkte Aldoladdition, die die Spaltung einer C-C-Bindung durch Freisetzung von Trifluoracetat beinhaltet, wurde entwickelt. Die Methode hat eine große Sub-

stratbreite und liefert die gewünschten Oxindole in beinahe quantitativen Ausbeuten (bis 99%) mit ausgezeichneten Enantio- (bis 98% ee) und Diastereo-selektivitäten (d.r. bis 99:1).

Gerichtete Evolution

R. Lauchli, K. S. Rabe, K. Z. Kalbarczyk,  
A. Tata, T. Heel, R. Z. Kitto,  
F. H. Arnold\* **5681–5684**



High-Throughput Screening for Terpene-Synthase-Cyclization Activity and Directed Evolution of a Terpene Synthase

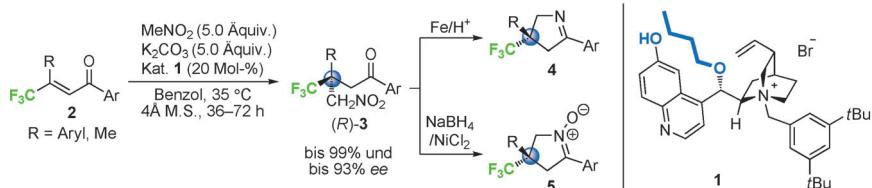
Ein Substrat für ein colorimetrisches Screening der Cyclisierungsaktivität von Terpensynthasen wurde entwickelt, um das Enzym-Engineering zu erleichtern. Gerichtete Evolution führte zu einer Sesquiterpen-Synthase mit verbesserter Thermostabilität unter Erhaltung der

anderen Eigenschaften. Mithilfe der Screening-Methode konnten für eine andere Terpen-Synthase die Expressionsbedingungen und die Stabilisierung im Lysat schnell optimiert werden. PPO = Diphosphat.

Innen-Rücktitelbild

Heterocyclensynthese

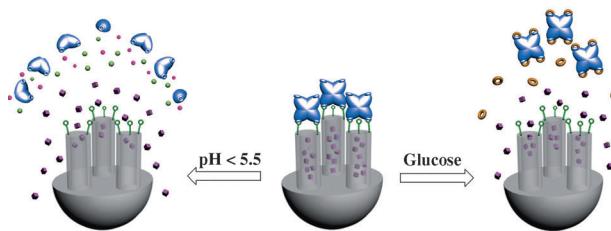
H. Kawai, Z. Yuan, T. Kitayama,  
E. Tokunaga, N. Shibata\* **5685–5689**



Efficient Access to Trifluoromethyl Diarylpyrrolines and their N-Oxides through Enantioselective Conjugate Addition of Nitromethane to  $\beta,\beta$ -Disubstituted Enones

Das Cupreidinium-Salz **1** katalysiert die enantioselektive konjugierte Addition von Nitromethan an  $\beta$ -Aryl- $\beta$ -trifluoromethylarylenone (**2**). Die biologisch bedeutsamen chiralen Pyrroline **4** und ihre

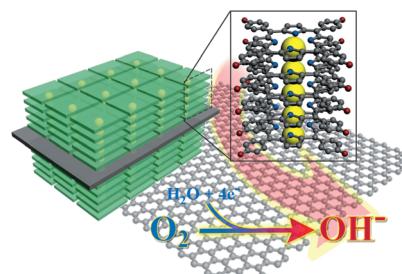
N-Oxide **5** mit trifluormethylierten quartären C-substituierten Stereozentren waren ausgehend von dem Schlüsselintermediat (*R*)-**3** in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten zugänglich.



**Macht hoch die Tür:** Eine Fracht (rosa Würfel) kann gezielt aus den durch Lectin (blaue Quadrate) verschlossenen Nanoporen eines mit Mannose (grüne Schlaufen) funktionalisierten mesoporösen Siliciumdioxids freigesetzt werden (siehe

Schema). Die Proteinnanogatter können entweder durch pH-Senkung des Puffers oder durch Zusatz von Glucose (gelbe Ringe) als konkurrierendes Agens geöffnet werden, um die Fracht aus den Poren zu entlassen.

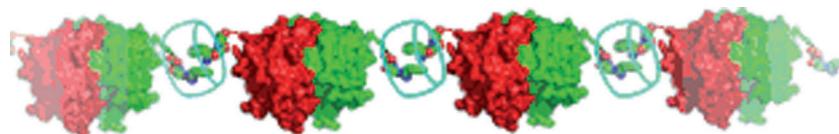
**Mehrschichtstrukturen** aus  $\text{Co}^{2+}$  und einem Porphyrin auf der Oberfläche von reduziertem Graphenoxid (siehe Bild) sind preiswerte und potenziell hoch effiziente Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion. Sie sind ähnlich elektrokatalytisch aktiv wie kommerzielle  $\text{C}/\text{Pt}$ -Katalysatoren, verfügen aber über eine bessere Methanolresistenz und Langzeitstabilität.



## Wirkstofftransport

S. Wu, X. Huang, X. Du\* — 5690–5694

Glucose- and pH-Responsive Controlled Release of Cargo from Protein-Gated Carbohydrate-Functionalized Mesoporous Silica Nanocontainers



**Proteine in Reih' und Glied:** Selbstorganisierte Protein-Nanodrähte wurden mit Hilfe hoch spezifischer supramolekularer Wechselwirkungen zwischen Cucurbit[8]-uril (CB[8]) und einem FGG-Tripeptid am N-Terminus von dimerer Glutathion-S-Transferase (GST) erhalten. Gestützt

durch eine Enzymsimulation wurde das Modellprotein GST in ein Imitat des Selenoenzyms Glutathion-Peroxidase umgewandelt, und die CB[8]-verknüpften Se-FGG-GST(Y6C)-Nanodrähte zeigten eine ausgezeichnete antioxidative Wirkung.

## Elektrokatalysatoren

H. Tang, H. Yin, J. Wang, N. Yang, D. Wang,\* Z. Tang\* — 5695–5699

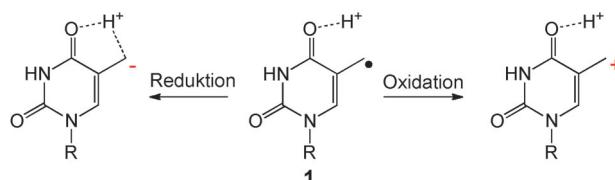
Molecular Architecture of Cobalt Porphyrin Multilayers on Reduced Graphene Oxide Sheets for High-Performance Oxygen Reduction Reaction



## Protein-Nanodrähte

C. X. Hou, J. X. Li, L. L. Zhao, W. Zhang, Q. Luo, Z. Y. Dong, J. Y. Xu, J. Q. Liu\* — 5700–5703

Construction of Protein Nanowires through Cucurbit[8]uril-based Highly Specific Host–Guest Interactions: An Approach to the Assembly of Functional Proteins



**Radikalisches Dornröschen:** Das 5-(2'-Deoxyuridinyl)methyl-Radikal (**1**) ist ein Schlüsselintermediat in der Thymin-oxidation durch reaktive Sauerstoffspezies. Es wird nachgewiesen, dass **1** in Abwesenheit von  $\text{O}_2$  sowohl Oxidationen

als auch Reduktionen eingehen kann. Dies stellt die gängige Lehrmeinung infrage und lässt den Schluss zu, dass Redoxreaktionen von **1**, die bisher kaum beachtet wurden, eine ungeahnte Bedeutung haben.

## Biologische Radikale

G. Lin, L. Li\* — 5704–5708

Oxidation and Reduction of the 5-(2'-Deoxyuridinyl)methyl Radical

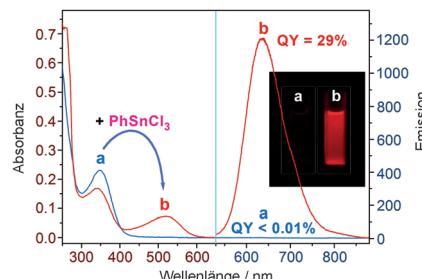


Fluoreszenz

Y. Niu, F. Han, Q. Zhang, T. Xie, L. Lu,  
S. Li,\* H. Xia\* — 5709–5713

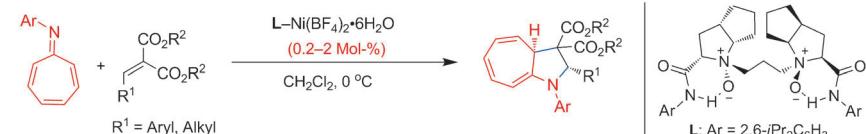
Off/On Fluorescent Chemosensors for Organotin Halides Based on Binuclear Ruthenium Complexes

**Fluoreszierende Zinnorganyle:** Molekulare Erkennung über Halogenbrücken sowie Aggregat-induzierte Emission wurden für einen fluoreszierenden Chemosensor genutzt. Nichtlumineszierende Rezeptoren aus zweikernigen Rutheniumkomplexen mit Isocyanatliganden wurden synthetisiert, die bei Wechselwirkung mit Organozinnhalogeniden rot fluoreszierten (siehe Bild; QY=Quantenausbeute).



Asymmetrische Katalyse

M. S. Xie, X. H. Liu, X. X. Wu, Y. F. Cai,  
L. L. Lin, X. M. Feng\* — 5714–5717



Catalytic Asymmetric [8+2] Cycloaddition:  
Synthesis of Cycloheptatriene-Fused  
Pyrrole Derivatives

Eine **katalytische** asymmetrische [8+2]-Cycloaddition von Azaheptafulvenen mit Alkylidenmalonaten wurde entwickelt. Bei Verwendung katalytischer Mengen eines Komplexes aus chiralem *N,N'*-Dioxid **L** und Ni<sup>II</sup> lieferte die Reaktion unter milden

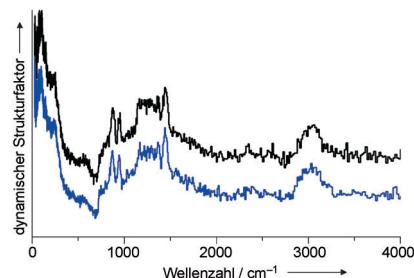
Bedingungen funktionalisierte Cycloheptatrien-fusionierte Pyrrolderivate in ausgezeichneten Ausbeuten (bis 99%), Diastereoselektivitäten (> 95:5 d.r.) und Enantioselektivitäten (91–97% ee).

Heterogene Katalyse

N. G. Hamilton, I. P. Silverwood,  
R. Warrington, J. Kapitán, L. Hecht,  
P. B. Webb,\* R. P. Tooze, S. F. Parker,  
D. Lennon\* — 5718–5721

Vibrational Analysis of an Industrial  
Fe-Based Fischer-Tropsch Catalyst  
Employing Inelastic Neutron Scattering

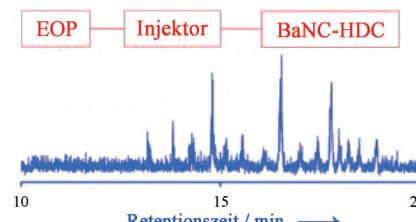
**Mit inelastischer Neutronenstreuung** (INS) wurde das Schwingungsspektrum eines Eisen-haltigen Fischer-Tropsch-Katalysators technischer Qualität erhalten, der einer großtechnischen Industrieanlage entnommen wurde. Über Eisen-Fischer-Tropsch-Katalysatoren wurde zuvor berichtet, dass sie kohlenstoffhaltige Spezies enthalten, und die INS-Spektren weisen zusätzlich auf partiell hydrierte aromatische Moleküle hin (siehe Bild).



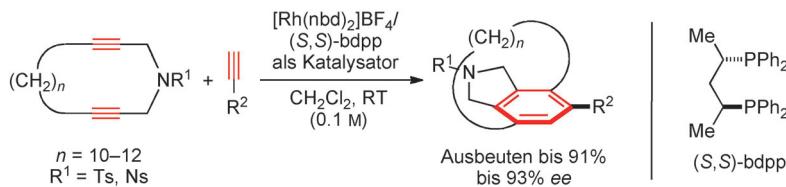
DNA-Trennung

Z. Zhu, H. Chen, W. Wang, A. Morgan,  
C. Gu, C. He,\* J. J. Lu,  
S. Liu\* — 5722–5726

Integrated Bare Narrow Capillary–  
Hydrodynamic Chromatographic System  
for Free-Solution DNA Separation at the  
Single-Molecule Level



**Kleinigkeit!** Durch Koppeln einer elektroosmotischen Hochdruckpumpe (EOP) und eines Mikrochipinjektors mit frei liegenden engen Kapillaren und einem hydrodynamischen Chromatographensystem (BaNC-HDC) können Pikoliter-Proben injiziert, Analyte in Pikolitervolumina pro Minute eluiert und DNA-Fragmente mit einem weiten Größenspektrum schnell in Lösung auf der Einzelmolekül-ebene getrennt werden (siehe Bild).



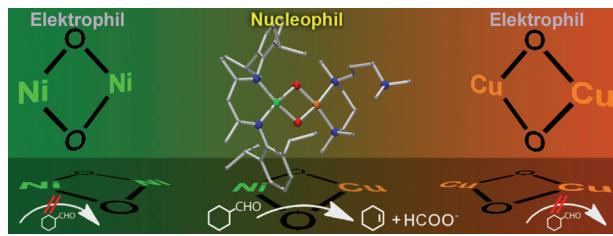
**Eben einfach chiral:** Carba[10]–[12]Paracyclophane wurden in Ausbeuten bis 91 % und mit bis zu 93 % ee durch die [2+2+2]-Cycloaddition von cyclischen Diinen mit terminalen Monoinen in Gegenwart eines

kationischen Rhodium(I)/(S,S)-bdpp-Katalysators erhalten, wobei hohe Substratkonzentrationen eingesetzt wurden. nbd = 2,5-Norbornadien, Ns = *p*-Nitrobenzolsulfonyl, Ts = 4-Toluolsulfonyl.

## Asymmetrische Katalyse

T. Araki, K. Noguchi,  
K. Tanaka\* **5727–5731**

Enantioselective Synthesis of Planar-Chiral Carba-Paracyclophanes: Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition of Cyclic Diynes with Terminal Monoynes



**Wirkmächtiger Kern:** Anders als die Homodimetall-Analoga enthält der CuNi-bis(μ-oxo)-Heterodimetal-Kern nucleophile Oxo-Gruppen. Ein ähnlicher Hetero-

dimettall-Kern wäre somit als Intermediat bei der Deformylierung von Fettsäurealdehyden durch die cyanobakterielle Aldehyd-Decarbonylase denkbar.

## Bioanorganische Chemie

S. Kundu, F. F. Pfaff, E. Miceli,  
I. Zaharieva, C. Herwig, S. Yao,  
E. R. Farquhar, U. Kuhlmann, E. Bill,  
P. Hildebrandt, H. Dau, M. Driess,\*  
C. Limberg,\* K. Ray\* **5732–5736**

A High-Valent Heterobimetallic  $[\text{Cu}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Ni}^{\text{III}}]^{2+}$  Core with Nucleophilic Oxo Groups

## Titelbild



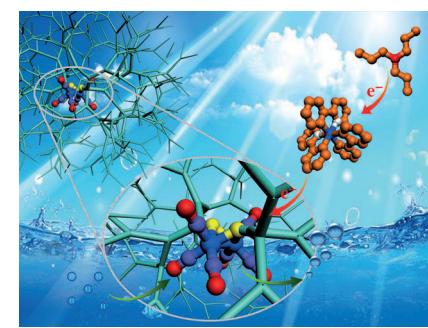
**Die dehydrierende Kreuzkupplung** von verschiedenen terminalen Alkinen und Monohydrosilanen mit Sauerstoff als Oxidationsmittel liefert in Gegenwart von auf einem OMS-2-Träger fixiertem Gold die entsprechenden Alkinylsilane in

mäßigen bis hohen Ausbeuten (siehe Bild). Der Katalysator dieser heterogen-katalysierten Reaktion konnte mindestens zehnmal ohne signifikanten Verlust an Leistungsfähigkeit wiederverwendet werden.

## Heterogene Katalyse

K. Yamaguchi, Y. Wang, T. Oishi,  
Y. Kuroda, N. Mizuno\* **5737–5740**

Heterogeneously Catalyzed Aerobic Cross-Dehydrogenative Coupling of Terminal Alkinies and Monohydrosilanes by Gold Supported on OMS-2



**Ein homogenes Dreikomponenten-Katalysatorsystem** mit einem Ir<sup>III</sup>-Komplex als Photosensibilisator, künstlichen Hydrogenasen mit einem Dieisenkern und dendritischen Gerüsten als Protonenreduktionskatalysator und Triethylamin als Elektronendonator wurde synthetisiert. Die anfängliche Umsatzfrequenz bei der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung betrug  $7240 \text{ h}^{-1}$  und die Quantenausbeute bis zu 28 %.

## Energieumwandlung

T. J. Yu, Y. Zeng,\* J. P. Chen, Y. Y. Li,  
G. Q. Yang,\* Y. Li\* **5741–5745**

Exceptional Dendrimer-Based Mimics of Diiron Hydrogenase for the Photochemical Production of Hydrogen





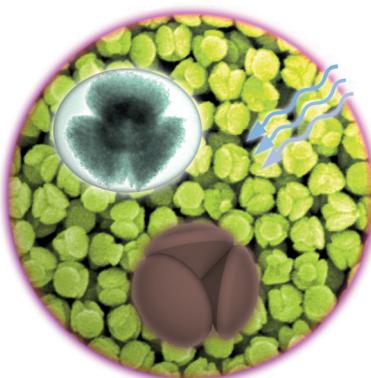
CdS-Nanopartikel

Y. Hu,\* X. H. Gao, L. Yu, Y. R. Wang,  
J. Q. Ning, S. J. Xu,  
X. W. Lou\* **5746–5749**



Carbon-Coated CdS Petalous Nanostructures with Enhanced Photostability and Photocatalytic Activity

**Vielseitige Schutzschicht:** Kohlenstoff beschichtete CdS-Partikel sind durch ein Eintopf-Solvothermalverfahren erhältlich. Die Nanokohlenstoffbeschichtung erfüllt mehrere Funktionen: Sie schützt die CdS-Oberfläche, sie verstärkt die Absorption im sichtbaren Bereich, und sie erleichtert die Trennung photochemisch erzeugter Ladungen. Dadurch verfügen die CdS-C-Partikel über eine deutlich verbesserte Photostabilität und Photokatalyseaktivität.



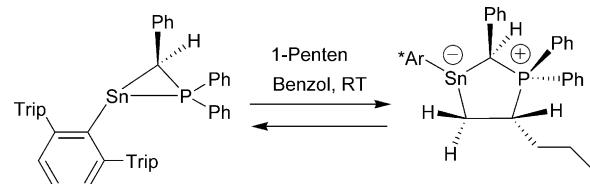
Innentitelbild

Hauptgruppenchemie

S. Freitag, J. Henning, H. Schubert,  
L. Wesemann\* **5750–5754**



Phosphastanniran: Ein Phosphor/Zinn(II)-Lewis-Paar, das Alkine und Alkene addiert



**Gespannte Beziehung:** Die erste Verbindung mit einem dreigliedrigen Ring aus den Elementen Sn, C und P wurde synthetisiert und charakterisiert. Das Sn<sup>II</sup>-P-Lewis-Paar reagiert bei Raumtemperatur

mit Alkinen und Pentalen unter Bildung von fünfgliedrigen Cycloaddukten. Im Fall von Penten ist die Reaktion bei Raumtemperatur reversibel. Trip = 2,4,6-iPr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

DOI: 10.1002/ange.201303185

## Vor 50 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.

Eine Jahrhundertentdeckung: 1953 veröffentlichten die beiden Biochemiker Francis Crick und James Watson in *Nature* ihre revolutionäre Arbeit über die Struktur der DNA, aufbauend auf Adenin-Thymin- und Guanin-Cytosin-Basenpaaren (Watson-Crick-Basenpaare). Dafür wurden sie 1962 mit dem Nobelpreis für Medizin oder Physiologie bedacht. Es gab mit Maurice Wilkins aber noch einen Dritten im Bunde, der ebenfalls mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde und dessen röntgenkristallographische Untersuchungen (zusammen mit denen der früh verstorbenen Rosalind Franklin) entscheidend zur Aufdeckung der Doppelhelixstruktur der DNA beigetragen hatten.

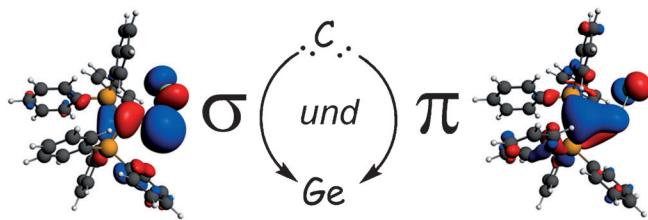
Bereits vor 50 Jahren wurden in der *Angewandten Chemie* Nobelvorträge

veröffentlicht. Während sich Wilkins in seinem Vortrag ganz auf die Strukturen von DNA und RNA konzentriert, befasst sich Crick mit der Aufgabe der DNA als Speicher für genetische Information – den genetischen Code. Für ein Basentriplett, das für eine bestimmte Aminosäure codiert, führt er den Begriff „Codon“ ein. Watsons Vortrag schließlich handelt von der Übersetzung dieser Information in funktionale Proteine mithilfe der messenger-RNA und der Ribosomen. Einige grundlegende Erkenntnisse zu diesem Prozess waren schon damals vorhanden: „[...] die Proteinsynthese bedarf der geordneten Wechselwirkung zwischen drei RNS-Arten: der Ribosomen-RNS, der löslichen RNS [heute würde man transfer-RNA sagen] und der messenger-RNS“. Bis zur röntgenkristallographischen

Aufklärung eines Ribosoms im Komplex mit messenger- und transfer-RNA sollte es aber bis ins neue Jahrtausend dauern.

Und last but not least, von der Biochemie zur reinen Anorganik: Die erste Herstellung von elementarem, metallischem Promethium ist zu vermelden. F. Weigel gelang dieses Kunststück durch Reduktion einer PmF<sub>3</sub>-Pastille mit Lithium in einem Tantaltiegel unter Hochvakuum. Wegen der hohen Radioaktivität dieses Elements musste dabei in einer Spezial-Glovebox für Hochvakuum gearbeitet werden.

*Lesen Sie mehr in Heft 10/1963*



## Hauptgruppenelemente

S. Khan, G. Gopakumar, W. Thiel,  
M. Alcarazo\* **5755–5758**

Stabilisierung zweifach koordinierter  
[GeCl]<sup>+</sup>-Kationen durch σ- und π-  
Donorfähigkeit eines einzähnigen  
Carbodiphosphorans

**Gib mir vier:** Die Synthese, Struktur und Reaktivität von [GeCl]<sup>+</sup>- und [SnCl]<sup>+</sup>-Kationen, die ein Carbodiphosphoran als Hilfsliganden tragen, wird beschrieben. Bei der Ge-Verbindung wird die gleichzeitige Bildung einer σ- und π-Donor-Wechselwirkung vom Carbodiphosphoran zum

Ge-Zentrum beobachtet (siehe HOMO (links) und HOMO-1 (rechts); C schwarz, H weiß, P orange, Cl grün, Ge lila (nicht sichtbar)), während bei der Sn-Verbindung nur die dative σ-Komponente vorliegt.



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



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



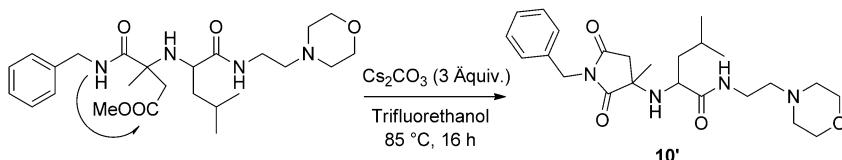
Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

## Angewandte Berichtigung

Durch Lösen einiger Kristallstrukturen haben die Autoren dieser Zuschrift herausgefunden, dass der Verbindung **10** in Schema 3 eine falsche Struktur zugeordnet wurde. Bei **10** handelt es sich nicht um ein β-Lactam, wie ursprünglich vorgeschlagen, sondern um das Pyrrolidindion **10'** mit derselben Molekülmasse und ähnlichen NMR-spektroskopischen Eigenschaften wie das β-Lactam. Daher wird angenommen, dass das intermediäre Ugi-Produkt unter den basischen Reaktionsbedingungen über die aus dem Isocyanid gebildete Amid-NH-Gruppe und die Esterfunktion cyclisiert.



Efficient Assembly of  
Iminodicarboxamides by a „Truly“  
Four-Component Reaction

K. Khouri, M. K. Sinha,  
T. Nagashima, E. Herdtweck,  
A. Dömling\* **10426–10429**

*Angew. Chem.* **2012**, *124*

DOI: 10.1002/ange.201205366

Diese Berichtigung hat keine Auswirkungen auf die Ergebnisse und Schlussfolgerungen bezüglich der übrigen in dieser Zuschrift beschriebenen Verbindungen. Die Autoren bitten, ihr Versehen zu entschuldigen.

## Angewandte Berichtigung

Synthesis of *ortho*-Acylphenols through  
the Palladium-Catalyzed Ketone-Directed  
Hydroxylation of Arenes

Die Danksagung dieser Zuschrift soll um den folgenden Satz erweitert werden:  
„L.J.T. acknowledges support from NSF-REU program (Grant CHE-1003947).“

F. Mo, L. J. Trzepkowski,  
G. Dong\* **13252–13256**

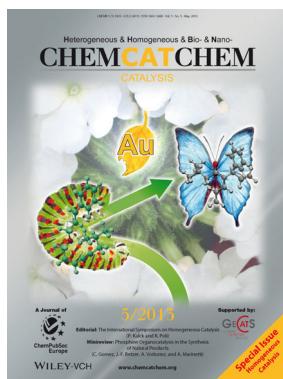
*Angew. Chem.* **2012**, *124*

DOI: 10.1002/ange.201207479

### Weitere Informationen zu:



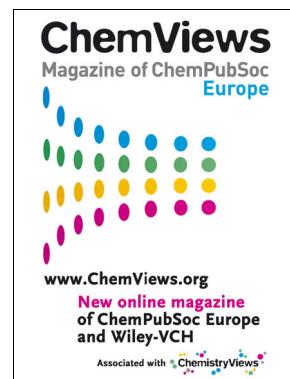
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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