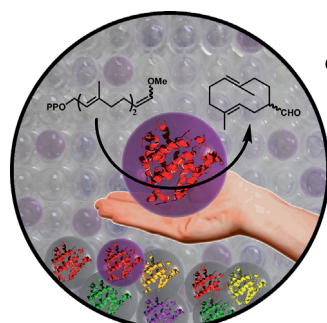
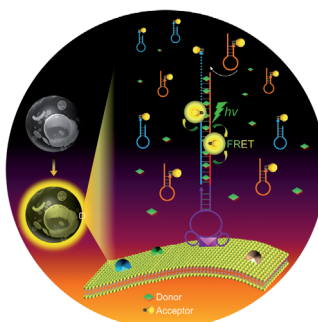


...  $[M_2(\mu-O)_2]^{n+}$ -Kerne agiert ein seltener hochvalenter CuNi-Bis( $\mu$ -oxo)-Heterodimetallkomplex als Nucleophil. In der Zuschrift auf S. 5732 ff. zeigen K. Ray, M. Driess, C. Limberg et al., dass er die Deformylierung von Aldehyden initiieren kann, was dafür spricht, dass gemischtmetallische 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 resonanten Fluoreszenzenergietransfer (FRET) eingingen.

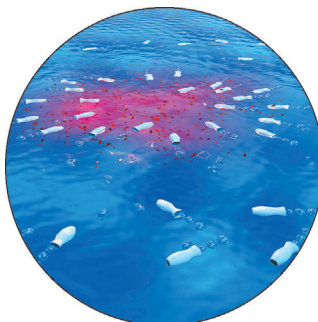


## Gerichtete Evolution

In der Zuschrift auf S. 5681 ff. beschreiben F. H. Arnold et al. ein Substrat für ein colorimetrisches Screening der Cyclisierungsaktivität 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)

[jspiess@wiley-vch.de](mailto: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 Kontinentaleuropa. 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.

GDCh

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.

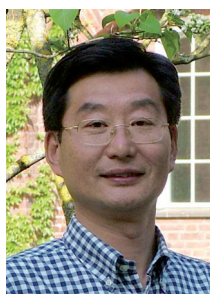


## Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der Angewandten

5538 – 5541

## Autoren-Profil



„Mein schlimmster Albtraum sind Transkontinentalreisen von über 36 Stunden.  
Meine wissenschaftliche Lieblingsarbeit ist die CO<sub>2</sub>-Aktivierung ...“  
Dies und mehr von und über Licheng Sun finden Sie auf Seite 5544.

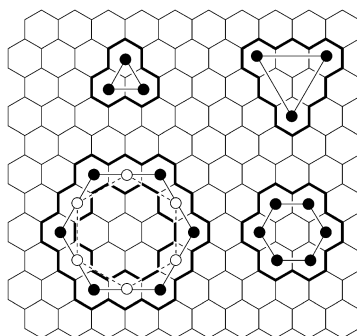
Licheng Sun \_\_\_\_\_ 5544

## Bücher

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

rezensiert von J. Medlock,  
W. Bonrath \_\_\_\_\_ 5545

**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 C<sub>3</sub>-Subgraphen so festlegen, dass man einfach durch Ändern der Verbindungsstücke zwischen den Ringen zu Strukturen höherer Ordnung gelangt. In analoger Weise führt ein C<sub>6</sub>-Subgraph zum Coronen und Kekulen.



## Highlights

### Nanostrukturen

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

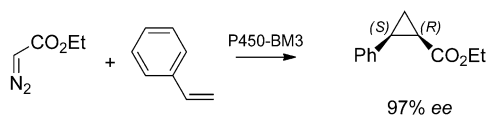
Von Graphen und Graphenen:  
molekulares Design und chemische  
Studien aromatischer Verbindungen

Promiskuitive Biokatalyse

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

Enzympromiskuität: ein P450-Enzym als Carbentransferkatalysator

**Einmal anders:** In einer promiskuitiven Reaktion katalysiert das Enzym Cytochrom 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

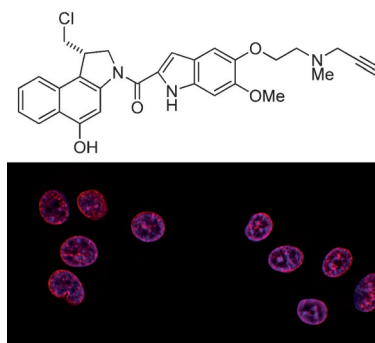
Tumortheraeutika (1)

M. Terce,\* 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 Zytotoxizität 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.

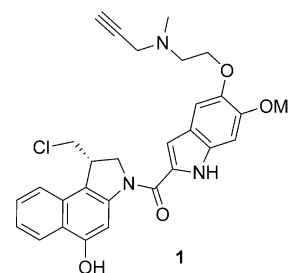


Tumortheraeutika (2)

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.

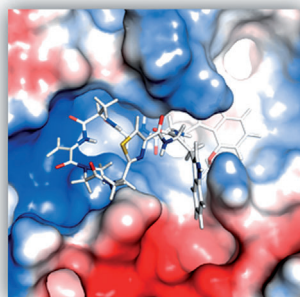


## Aufsätze

Proteasom-Inhibitoren

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

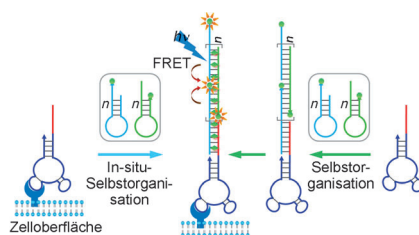
Synthese und Pharmakologie von Proteasom-Inhibitoren



**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.

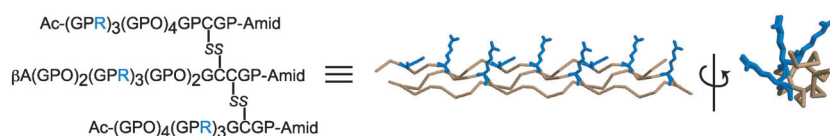


### Fluoreszenz

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



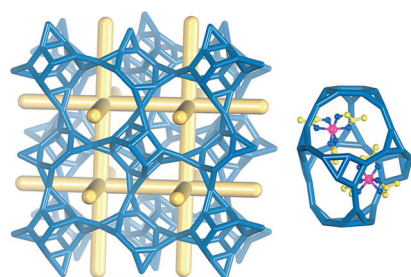
**Arginin-reiche** heterotrimere Collagen-artige Peptide wurden hergestellt, und es wurde untersucht wie gut sie von Zellen aufgenommen werden. Die Anordnung der Arginin-Aminosäuren (blau im Bild) auf der Oberfläche der Tripelhelix beein-

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

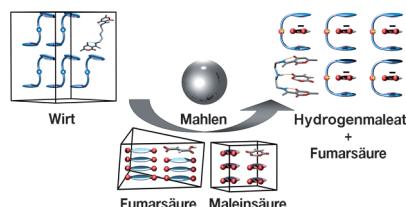


**Spiegelbildliche Hohlräume:** Der Gallo-germanat-Zeolith  $[(\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_3)_{36}\text{Ni}_{4.7}][\text{Ga}_{81.4}\text{Ge}_{206.6}\text{O}_{576}]$  mit dreidimensional kreuzenden Elferring-Kanälen (links) hat die niedrigste Gerüstichte unter allen bekannten Oxid-Zeolithen. Der Festkörper enthält Paare chiraler  $[3^{12.4^3.6^2.11^6}]$ -Hohlräume (rechts), deren Bildung durch in situ erzeugte chirale  $[\text{Ni}(\text{1,2-PDA})_3]^{2+}$ -Kationen induziert wird. 1,2-PDA = 1,2-Diaminopropan.

### Zeolithanaloga

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

A Gallo-germanate 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 er 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

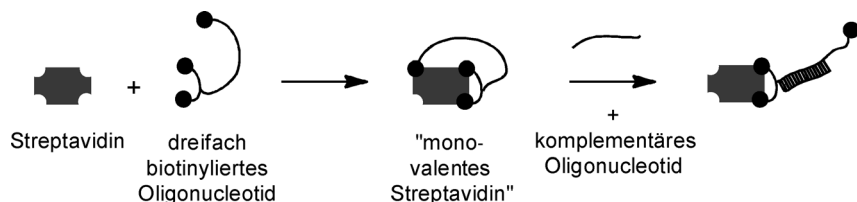


# Ein kleines Kraftpaket



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

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



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

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

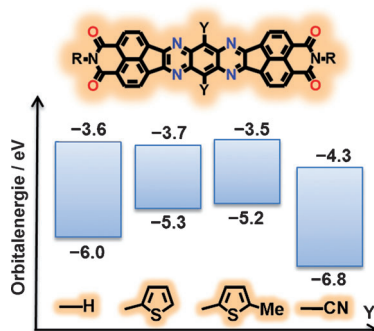
## Biosensoren

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 Eigenschaften. 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. Subramaniyan, S. A. Jenekhe\* — 5623 – 5627

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



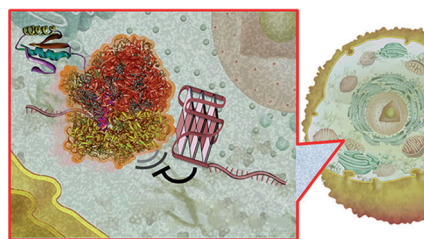
**Drucklücke geschlossen:** Hochdruck-Rastertunnelmikroskopie (STM) wurde genutzt, um die Silber-katalysierte Epoxidierung von Ethylen bei praktischen Druckbedingungen zu untersuchen. Eine aktive Sauerstoffspezies auf einem Ag-(111)-Einkristall wurde unter Ultrahochvakuumbedingungen charakterisiert, 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. Winterlin\* — 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

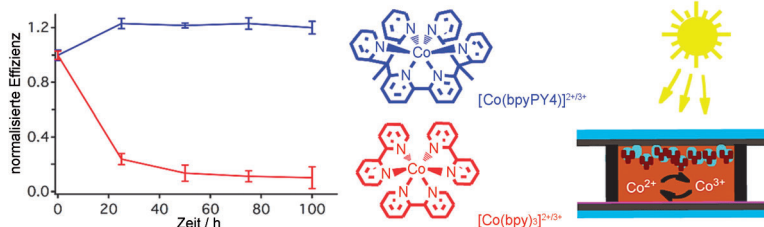


## Farbstoff-Solarzellen

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-Redox-vermittler  $[\text{Co}(\text{bpyPY}4)]^{2+/3+}$  mit sechszähligen Polypyridyl-Liganden wurde entwickelt. Farbstoff-Solarzellen (DSCs) mit diesem Redoxvermittler zeigen eine

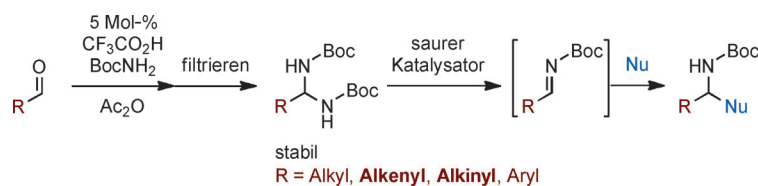
etwas höhere Effizienz als  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ -Zellen, und eine Untersuchung der Langzeitstabilität der  $[\text{Co}(\text{bpyPY}4)]^{2+/3+}$ -DSCs belegt ihre hervorragende Stabilität bei voller Bestrahlung (siehe Bild).

## 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 Aminale:** Die säurekatalysierte Eliminierung von *tert*-Butylcarbammat aus *N*-Boc-Aminalen ermöglicht die In-situ-Erzeugung bislang nicht zugänglicher alkinylsubstituierter *N*-Boc-geschützter

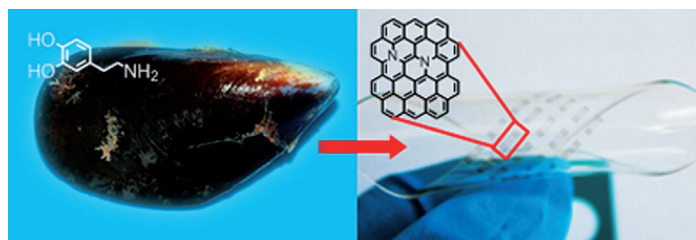
Imine. Eine große Vielfalt an *N*-Boc-Iminen lässt sich so erzeugen und für anschließende C-C-Bindungsbildungen, z. B. mit Reaktionen vom Mannich-Typ, nutzen.

## 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, transparenten und elektrisch leitenden Films verwendet (siehe Bild). Der Film ist

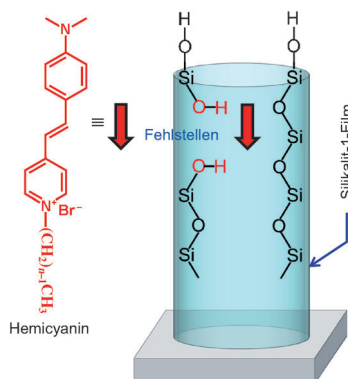
transparent und kann reversibel mechanischen Deformationen widerstehen (wie z. B. Dehnung um 20% in 100 Durchgängen).

## Mesoporöse Materialien

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

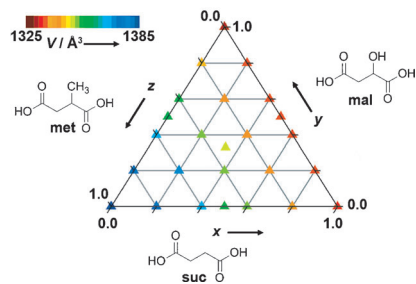


Large Increase in the Second-Order Nonlinear Optical Activity of a Hemicyanine-Incorporating Zeolite Film



**Nichtlineare Optik:** Ein Hemicyanin-aufnehmender Silikalit-1-Film mit optisch nichtlinearen (NLO) Eigenschaften zweiter Ordnung wurde auf einem Glasträger hergestellt. Die NLO-Eigenschaften werden von der Zahl der Hemicyanin-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).



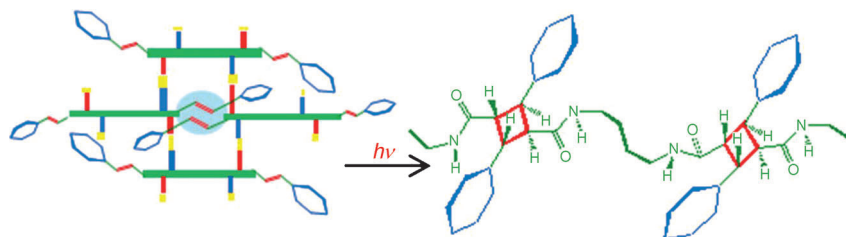


**Feste Lösungen** können aus anorganisch-organischen Gerüsten mit dreidimensionalen Li-O-Li-Verknüpfungen mithilfe von mechanochemischer Synthese hergestellt werden. Anhand von hochauflösender Synchrotron-Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Festphasen-NMR-Spektroskopie wurde vollständige Ligandenvermischung für die binären und ternären Systeme gezeigt (Tendenzen des Elementarzellvolumens ( $V$ ) des ternären Systems  $\{Li_2(suc)_x(mal)_y(met)_z\}_n$  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



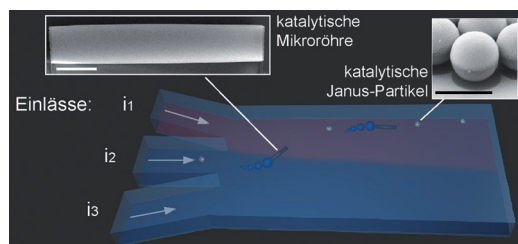
**Filmriss? Nein danke!** Zwei amidhaltige Diolefinmonomere polymerisieren über eine [2+2]-Reaktion in einem Einkristall-zu-Einkristall-Prozess (siehe Beispiel). Die Festkörperumwandlung wird begünstigt

durch Selbsttemplatisierung und die ausgleichende Wirkung wasserstoffverbrückter Schichten. Aus den löslichen pyridin-funktionalisierten Polymeren konnten zugestärkte 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.

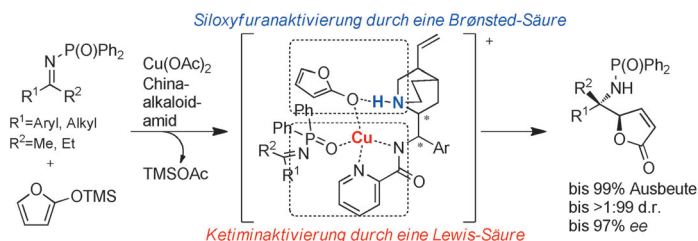
## Mikromotoren

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 Ketimininen, die sich von nichtaktivierten Ketonen ableiten. Mit einer neuen Klasse einfach zugänglicher Chinaalkaloidamid/

$Cu(OAc)_2$ -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 Vinylogous Mannich Reaction of Ketimines with Siloxyfurans



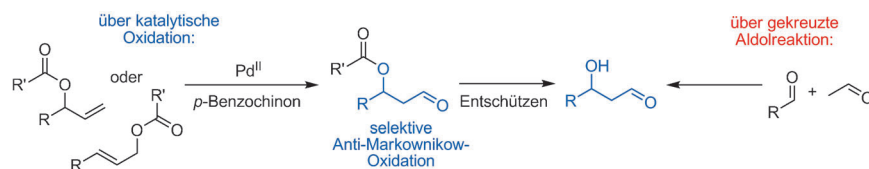


## Synthesemethoden

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-Markownikow-Oxidation von Allylethern zu Aldehyden bei Raumtemperatur. Durch den Einsatz der Ester-Schutzgruppe für den Allylkohol wird das

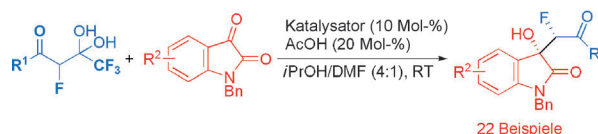
Aldehydprodukt hoch regioselektiv erhalten. Die zügige Isomerisierung und die viel schnellere Oxidation des verzweigten Isomers sorgen dafür, dass lineare wie verzweigte Allylester dasselbe Produkt ergeben.

## Organokatalyse

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

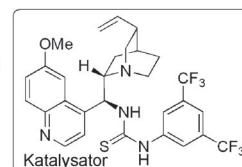


Highly Enantioselective Construction of 3-Hydroxy Oxindoles through a Decarboxylative Aldol Addition of Trifluoromethyl  $\alpha$ -Fluorinated *gem*-Diols to *N*-Benzyl Isatins



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 Diastereoselektivitäten (d.r. bis 99:1).

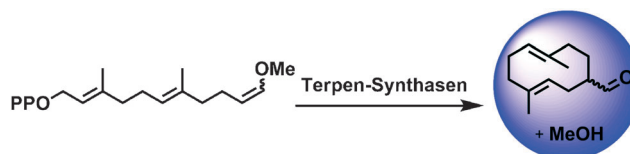


## Gerichtete Evolution

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.

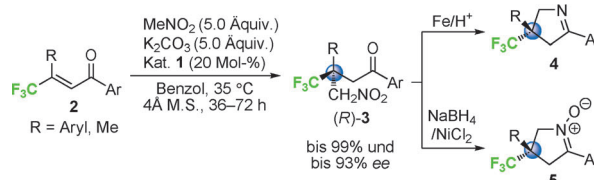
## Innen-Rücktitelbild

## Heterocyclensynthese

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

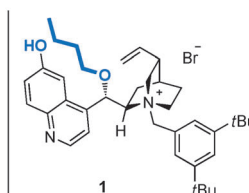


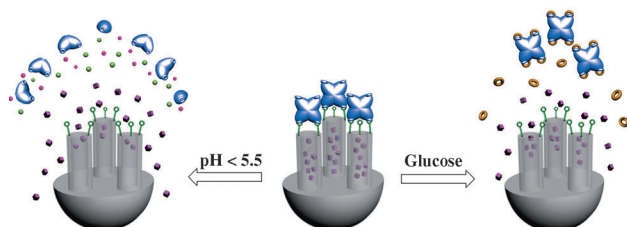
Efficient Access to Trifluoromethyl Diarylpyrrolines and their N-Oxides through Enantioselective Conjugate Addition of Nitromethane to  $\beta,\beta$ -Disubstituted Enones



Das Cupreidin-Salz **1** katalysiert die enantioselective konjugierte Addition von Nitromethan an  $\beta$ -Aryl- $\beta$ -trifluor-methylarylenone (**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

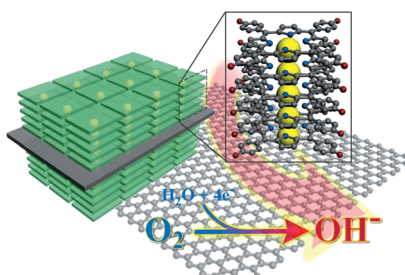
Schema). Die Proteinnanogatter können entweder durch pH-Senkung des Puffers oder durch Zusatz von Glucose (gelbe Ringe) als konkurrierendes Agens geöffnet werden, um die Fracht aus den Poren zu entlassen.

## 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

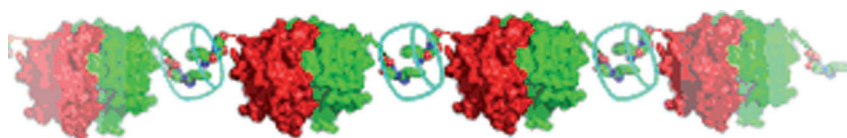
**Mehrschichtstrukturen** aus  $\text{Co}^{2+}$  und einem Porphyrin auf der Oberfläche von reduziertem Graphenoxid (siehe Bild) sind preiswerte und potenziell hoch effiziente Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion. Sie sind ähnlich elektrokatalytisch aktiv wie kommerzielle C/Pt-Katalysatoren, verfügen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



## 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



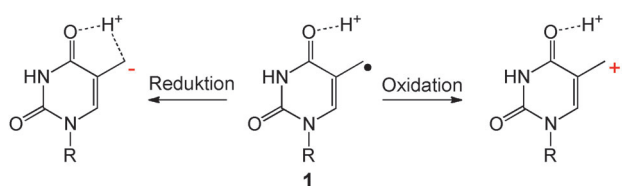
**Proteine in Reih' und Glied:** Selbstorganisierte Protein-Nanodrähte wurden mithilfe hoch spezifischer supramolekularer Wechselwirkungen zwischen Cucurbit[8]uril (CB[8]) und einem FGG-Tripeptid am N-Terminus von dimerer Glutathion-S-Transferase (GST) erhalten. Gestützt

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.

## 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 Thyminoxidation 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

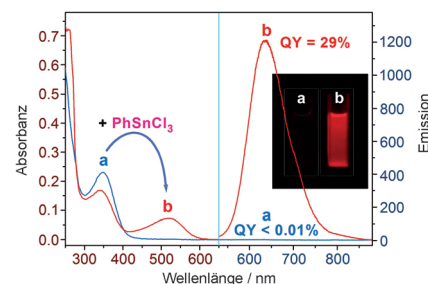
## Fluoreszenz

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



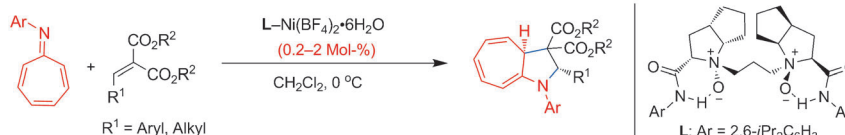
Off/On Fluorescent Chemosensors for  
Organotin Halides Based on Binuclear  
Ruthenium Complexes

**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 fluoreszieren (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 chiraalem *N,N'*-Dioxid **L** und  $\text{Ni}^{\text{II}}$  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).

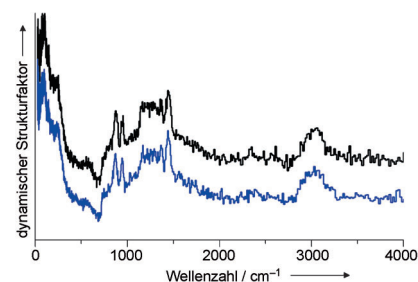
## Heterogene Katalyse

N. G. Hamilton, I. P. Silverwood,  
R. Warringham, 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).

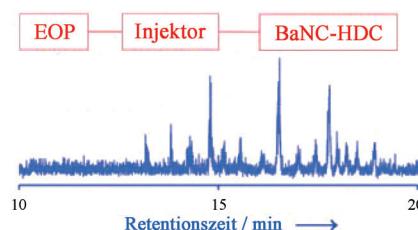


## DNA-Trennung

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

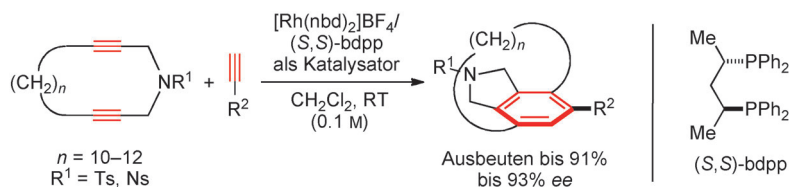


Integrated Bare Narrow Capillary–  
Hydrodynamic Chromatographic System  
for Free-Solution DNA Separation at the  
Single-Molecule Level



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





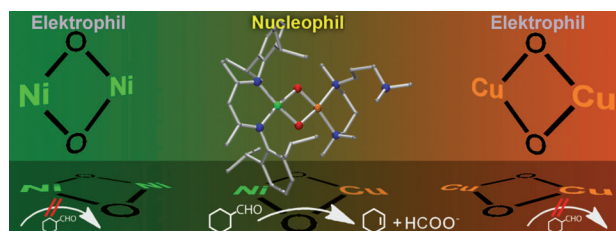
**Eben einfach chiral:** Carba[10]–[12]Paracyclophane wurden in Ausbeuten bis 91 % und mit bis zu 93 % ee durch die [2+2+2]-Cycloaddition von cyclischen Diinen mit terminalen Monoinen in Gegenwart eines

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 Homodimetal-Analoga enthält der CuNi-bis(μ-oxo)-Heterodimetal-Kern nucleophile Oxogruppen. Ein ähnlicher Hetero-

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

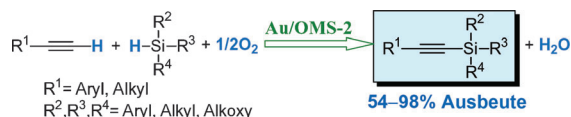
## Bioanorganische Chemie

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  $[Cu^{III}(\mu-O)_2Ni^{III}]^{2+}$  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 Alkynylsilane in

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

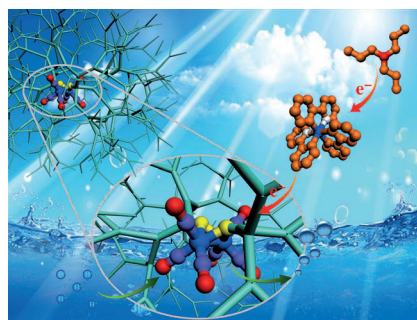
## Heterogene Katalyse

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

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



**Ein homogenes Dreikomponenten-Katalysatorsystem** mit einem  $Ir^{III}$ -Komplex als Photosensibilisator, künstlichen Hydrogenasen mit einem Eisenkern und dendritischen Gerüsten als Protonen-reduktionskatalysator und Triethylamin als Elektronendonator wurde synthetisiert. Die anfängliche Umsatzfrequenz bei der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung betrug  $7240 h^{-1}$  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





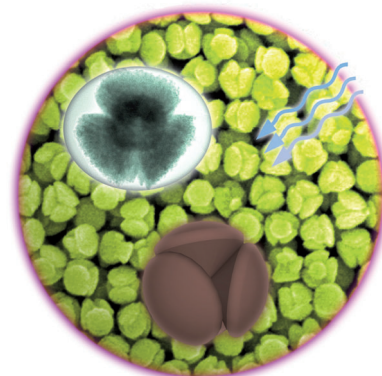
## CdS-Nanopartikel

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 Photokatalyseaktivi-  
tät.



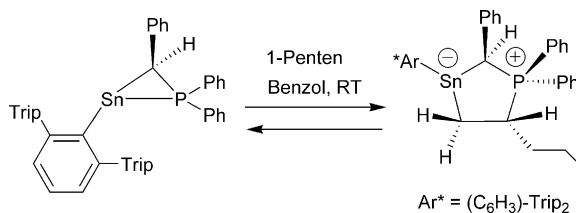
## Innentitelbild

## 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 Verbin-  
dung mit einem dreigliedrigen Ring aus  
den Elementen Sn, C und P wurde syn-  
thetisiert und charakterisiert. Das Sn<sup>II</sup>-P-  
Lewis-Paar reagiert bei Raumtemperatur

mit Alkinen und Penten unter Bildung von  
fünfgliedrigen Cycloaddukten. Im Fall von  
Penten ist die Reaktion bei Raumtempe-  
ratur reversibel. Trip = 2,4,6-*i*Pr<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 Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Eine Jahrhundertentdeckung: 1953 ver-  
öffentlichten 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-Basenpaa-  
re). 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 ausge-  
zeichnet wurde und dessen röntgenkris-  
tallographische Untersuchungen (zu-  
sammen mit denen der früh verstorbe-  
nen Rosalind Franklin) entscheidend zur  
Aufdeckung der Doppelhelixstruktur  
der DNA beigetragen hatten.

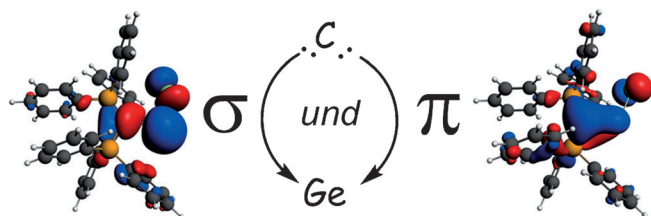
Bereits vor 50 Jahren wurden in der  
*Angewandten Chemie* Nobelvorträge

veröffentlicht. Während sich Wilkins in  
seinem Vortrag ganz auf die Strukturen  
von DNA und RNA konzentriert, be-  
fasst sich Crick mit der Aufgabe der  
DNA als Speicher für genetische Infor-  
mation – den genetischen Code. Für ein  
Basentriplett, das für eine bestimmte  
Aminosäure codiert, führt er den Begriff  
„Codon“ ein. Watsons Vortrag schließ-  
lich handelt von der Übersetzung dieser  
Information in funktionale Proteine  
mithilfe der messenger-RNA und der  
Ribosomen. Einige grundlegende Er-  
kenntnisse zu diesem Prozess waren  
schon damals vorhanden: „[...] die Pro-  
teinsynthese bedarf der geordneten  
Wechselwirkung zwischen drei RNS-  
Arten: der Ribosomen-RNS, der lösli-  
chen 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 Bioche-  
mie zur reinen Anorganik: Die erste  
Herstellung von elementarem, metalli-  
schem Promethium ist zu vermelden. F.  
Weigel gelang dieses Kunststück durch  
Reduktion einer PmF<sub>3</sub>-Pastille mit Li-  
thium in einem Tantaltiegel unter  
Hochvakuum. Wegen der hohen Radio-  
aktivität dieses Elements musste dabei in  
einer Spezial-Glovebox für Hochvaku-  
um gearbeitet werden.

*Lesen Sie mehr in Heft 10/1963*



**Gib mir vier:** Die Synthese, Struktur und Reaktivität von  $[\text{GeCl}]^+$ - und  $[\text{SnCl}]^+$ -Kationen, die ein Carbodiphosphoran als Hilfsliganden tragen, wird beschrieben. Bei der Ge-Verbindung wird die gleichzeitige Bildung einer  $\sigma$ - und  $\pi$ -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  $\sigma$ -Komponente vorliegt.

## Hauptgruppenelemente

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

Stabilisierung zweifach koordinierter  $[\text{GeCl}]^+$ -Kationen durch  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donorfähigkeit eines einzähnigen Carbodiphosphorans



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



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

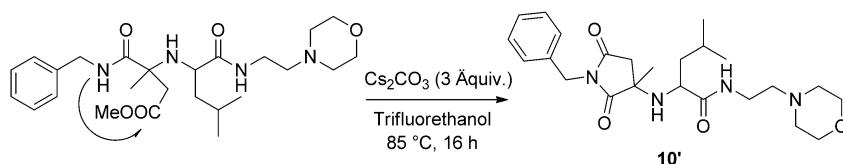


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

## 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  $\beta$ -Lactam, wie ursprünglich vorgeschlagen, sondern um das Pyrrolidindion **10'** mit derselben Molekülmasse und ähnlichen NMR-spektroskopischen Eigenschaften wie das  $\beta$ -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.



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.

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

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

Angew. Chem. 2012, 124

DOI: 10.1002/ange.201205366



## Angewandte Berichtigung

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

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

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

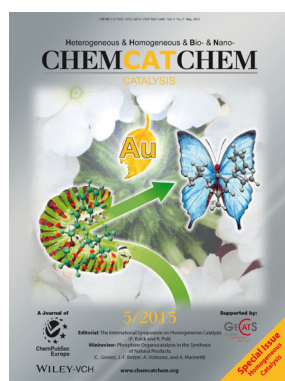
DOI: 10.1002/ange.201207479

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

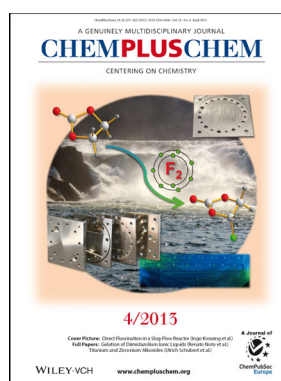
### Weitere Informationen zu:



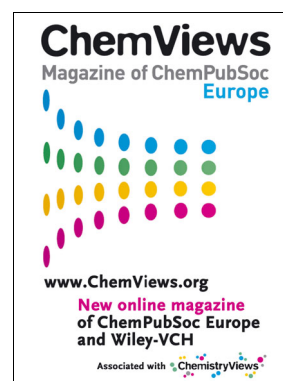
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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