

... beschreiben E. Giralt, P. Gorostiza et al. in der Zuschrift auf S. 7858 ff. Photoschaltbare Inhibitoren von Protein-Protein-Wechselwirkungen wurden zur Photo-regulierung der Clathrin-vermittelten Endozytose in lebenden Zellen eingesetzt. Ampelpeptide können zur räumlich und zeitlich definierten Kontrolle der Signal-weiterleitung genutzt und zur Aufklärung der Rolle der Clathrin-vermittelten Endozytose in der Rezeptorinternalisierung und bei Zellwachstum, -teilung und -dif-ferenzierung verwendet werden.

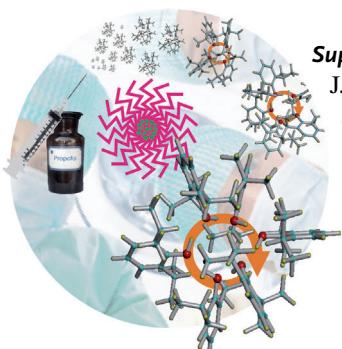
Nanomicellen

In ihrer Zuschrift auf S. 7838 ff. zeigen H. Poo, Y. T. Lim et al., dass die intranasale Verabreichung eines mukosalen, aus γ -PGA-Nanomicellen und viralen Antigenen bestehenden Impfsystems eine starke Immunreaktion auslöst.



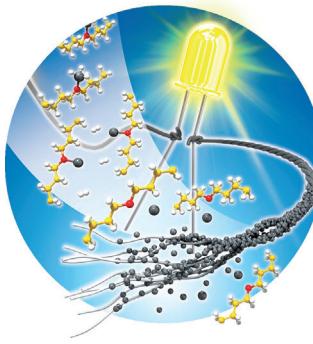
Supramolekulare Chemie

J. A. Fernández et al. beschreiben in der Zuschrift auf S. 7926 ff. die Bestimmung der Struktur einer inversen Micelle. Eine Kombination aus spektroskopischen Techniken und quantenmechanischen Rechnungen wird verwendet.



Maßgeschneiderte Elektronikbauteile

H. M. Lee, S. H. Ko et al. zeigen in der Zuschrift auf S. 7872 ff., dass Baumwoll- oder Papierfasern mit Al-Atomen beschichtet werden können. Die Materialien lassen sich als flexible und tragbare elektronische Bauteile einsetzen.



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.



Editorial



„... Viele weitere metastabile Festkörper warten auf ihre Entdeckung, die notwendigerweise vor der Erkundung von Eigenschaften und Funktion erfolgen muss ...“

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Claus Feldmann.

C. Feldmann* 7762–7763

Metastabile Festkörper – Terra Incognita wartet auf ihre Entdeckung

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

7782–7785

Autoren-Profile



„Nach was ich in einer Publikation als Erstes schaue, sind der Abstract und die Schemata.

Das Wichtigste, was ich von meinen Eltern gelernt habe, ist hart zu arbeiten. ...“

Dies und mehr von und über Janine Cossy finden Sie auf Seite 7786.

Janine Cossy 7786–7787

Nachrichten



R. N. Zare



F. Besenbacher



G. Bellussi

International Scientific and Technological Cooperation Award der Volksrepublik China:

R. N. Zare und F. Besenbacher — **7788**

Eugene J. Houdry Award:

G. Bellussi — **7788**

Paul H. Emmett Award:

C. W. Jones — **7788**

Preise beim International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry:

E. V. Anslyn und T. Ogoshi — **7789**



C. W. Jones



E. V. Anslyn



T. Ogoshi

Bücher

Acids and Bases

Brian G. Cox

rezensiert von R. A. Cox — **7790**

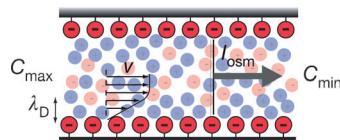
Highlights

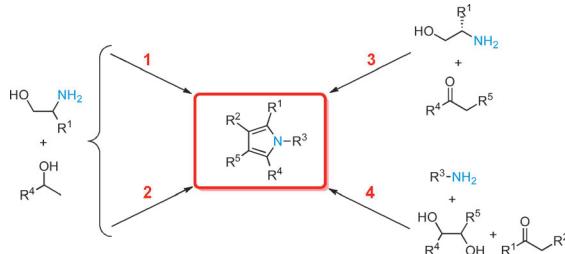
Energiegewinnung

L. Zhang, X. Chen* — **7792–7794**

„Gigantische“ Energiegewinnung mittels Nanofluidik

Nanokanäle zur Stromerzeugung: Die eingeschränkte Bewegung eines Fluids in einer Boronitrid-Nanoröhre bietet eine hocheffiziente Methode zur Energiegewinnung durch osmotisch getriebenen Stromfluss unter den Bedingungen eines Salinitätsgradienten (siehe Bild). Dieses Prinzip ermöglicht einen neuartigen Zugang zur Erforschung erneuerbarer Energiequellen.





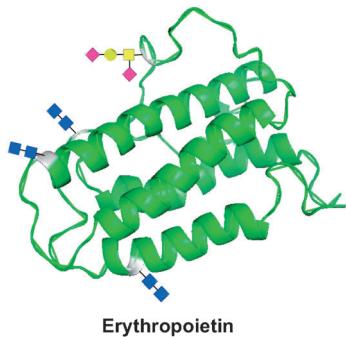
Nachhaltige Chemie

J. Schranck, A. Tili, M. Beller* 7795–7797

Nachhaltigere Bildung von C-N- und C-C-Bindungen zur Synthese von N-Heterocyclen

Heterocyclen grün gemacht: Kürzlich wurden neue Methoden zur Synthese von Pyrrolen entwickelt, die auf der Iridium- und Ruthenium-katalysierten Domino-

aminierung und -alkylierung basieren. Das Konzept bietet einen umweltschonenderen Zugang zu N-heterocyclischen Verbindungen.



Erythropoietin

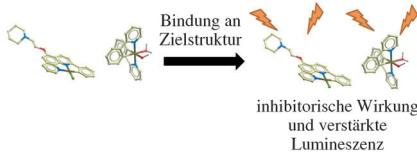
Endlich am Ziel: Die Totalsynthese eines homogenen Erythropoietins mit der nativen Aminosäuresequenz und Chitobioglycanen an jeder der drei Wildtyp-Stellen für die N-Glycosylierung wurde abgeschlossen. Der Kurzaufsatzt blickt zurück auf die ein Jahrzehnt dauernden Forschungsbemühungen um die Synthese dieser anspruchsvollen Zielverbindung.

Kurzaufsätze

Totalsynthese

R. M. Wilson, S. Dong, P. Wang, S. J. Danishefsky* 7798–7818

Der gewundene Pfad zum Erythropoietin entlang der Grenze von Chemie und Biologie



Theranostik mit Metallen: Lumineszierende metallbasierte Therapeutika haben ein großes Potenzial für die Erforschung und Behandlung menschlicher Erkrankungen. Dieser Aufsatzt fasst aktuelle Beispiele von biologisch aktiven lumineszierenden Metallkomplexen zusammen, die auf ein spezifisches Biomolekül abzielen und dieses sondieren.

Aufsätze

Bioorganometallchemie

D.-L. Ma,* H.-Z. He, K.-H. Leung, D. S.-H. Chan, C.-H. Leung 7820–7837

Bioaktive lumineszierende Übergangsmetallkomplexe für biomedizinische Anwendungen

Knackig auf den Punkt gebracht

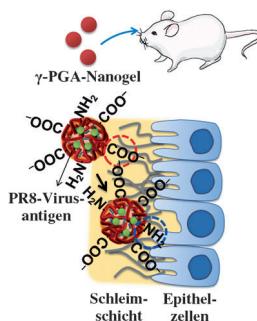


www.angewandte.de

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

Micellen für die Schleimhautimmunität:

Ein mukosales Impfsystem wurde hergestellt, das auf γ -PGA-Nanomicellen und viralen Antigenen basiert. Die intranasale Verabreichung des Impfsystems löst eine starke Immunreaktion der humoralen sowie der zellulären Immunität aus (siehe Bild).



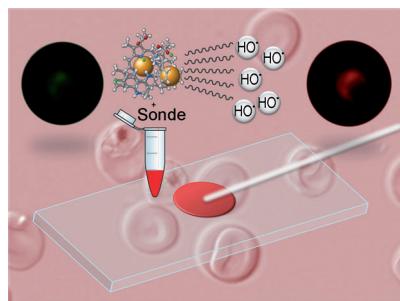
Bioorganische Chemie

VIP

Y.-W. Noh, J. H. Hong, S.-M. Shim,
H. S. Park, H. H. Bae, E. K. Ryu,
J. H. Hwang, C.-H. Lee, S. H. Cho,
M.-H. Sung, H. Poo,*
Y. T. Lim* **7838–7843**

Polymer Nanomicelles for Efficient Mucus Delivery and Antigen-Specific High Mucosal Immunity

Frontispiz

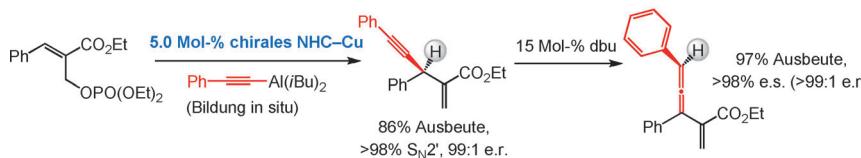


Radikale Wirkung: Ferroquin ist ein Ferrocen-basiertes Analogon des Antimalariamittels Chloroquin. Wie Fluoreszenzsonden in infizierten roten Blutzellen zeigen, läuft zusätzlich zum primären Mechanismus der Chinolinwirkung noch ein anderer Mechanismus ab. Er beruht auf der Bildung von HO^\cdot in der sauren und oxidierenden Umgebung der Verdauungsvakuole des Malaria-Parasiten und könnte bewirken, dass mit Ferroquin eine Reinvaskion verhindert werden kann.

Bioorganometallchemie

F. Dubar, C. Slomianny, J. Khalife, D. Dive,
H. Kalamou, Y. Guérardel, P. Grellier,
C. Biot* **7844–7847**

The Ferroquine Antimalarial Conundrum:
Redox Activation and Reinvaskion
Inhibition



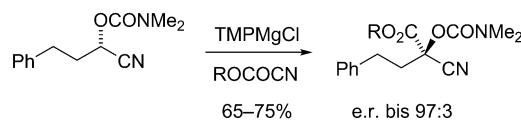
Vollständig katalytische Route zu trisubstituierten Allenen: Die ersten Beispiele katalytischer enantioselektiver allylischer Substitutionen unter Beteiligung von Alkin-Nucleophilen führen zu Produkten

mit tertiären stereogenen Zentren. Die anschließende stereospezifische aminkatalysierte Isomerisierung ergibt trisubstituierte Allene (siehe Bild, NHC = N-heterocyclisches Carben).

Enantioselektive Katalyse

J. A. Dabrowski, F. Haeffner,
A. H. Hoveyda* **7848–7853**

Combining NHC-Cu and Brønsted Base Catalysis: Enantioselective Allylic Substitution/Conjugate Additions with Alkynylaluminum Reagents and Stereospecific Isomerization of the Products to Trisubstituted Allenes



Quartäre Stereozentren: Chirale α -magnesierte Nitrile – sogar acyclische – können durch Deprotonierung erhalten werden und sind bei tiefen Temperaturen konfigurativ stabil. Sie lassen sich mit

Elektrophilen in Form enantiomerenangereicherter Produkte mit quartärem Stereozentrum abfangen (siehe Schema, TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin).

Asymmetrische Synthese

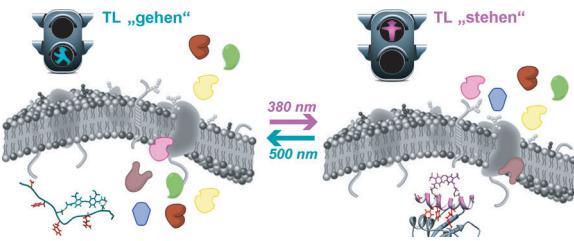
G. Barker, M. R. Alshawish, M. C. Skilbeck,
I. Coldham* **7854–7857**

Remarkable Configurational Stability of
Magnesiated Nitriles



Optopharmakologie

L. Nevola, A. Martín-Quirós, K. Eckelt,
N. Camarero, S. Tosi, A. Llobet, E. Giralt,*
P. Gorostiza* **7858–7862**



Light-Regulated Stapled Peptides to Inhibit Protein–Protein Interactions Involved in Clathrin-Mediated Endocytosis

Titelbild



Demethylasen/Hydroxylasen



R. J. Hopkinson, L. J. Walport, M. Münzel,
N. R. Rose, T. J. Smart, A. Kawamura,
T. D. W. Claridge,
C. J. Schofield* **7863–7867**



Is JmjC Oxygenase Catalysis Limited to Demethylation?



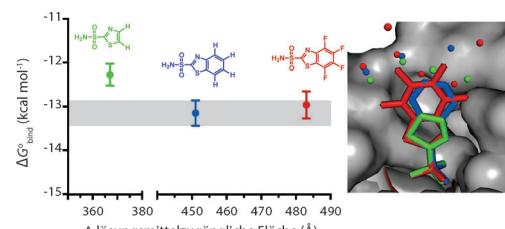
Nebenjobs: Aus Substratselektivitätsstudien lässt sich folgern, dass einige biomodizinisch wichtige Histondemethylasen andere Substrate als Methylgruppen dealkylieren. Weiterhin katalysieren sie

den Membranverkehr und können zur Aufklärung der Rolle von CME bei der Rezeptorinternalisierung und bei Zellwachstum, -teilung und -differenzierung genutzt werden.

Protein-Ligand-Bindung



M. R. Lockett, H. Lange, B. Breiten,
A. Heroux, W. Sherman, D. Rappoport,
P. O. Yau, P. W. Snyder,
G. M. Whitesides* **7868–7871**



Auf das Wasser kommt es an: Konserverte Bindungsgeometrie, enthalpiegetriebene Bindungsweise und nichtunterscheidbare Bindungsaaffinitäten für fluorierte und nichtfluorierte Liganden von humaner Carbonsäureanhydrase (siehe

Bild) stützen die Theorie, dass das Schlüssel-Schloss-Modell einen wichtigen Bestandteil des Bindungsvorgangs unbedacht lässt: das Wasser, das die Bindungstasche des Proteins füllt und den Liganden umgibt.

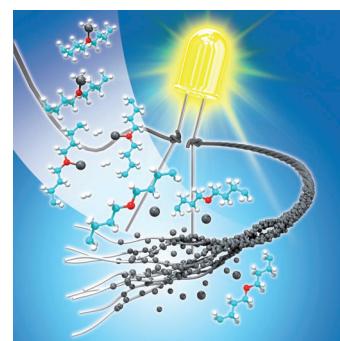
Leitfähige faserförmige Materialien



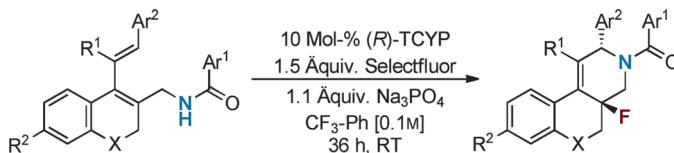
H. M. Lee,* S.-Y. Choi, A. Jung,
S. H. Ko* **7872–7877**

Highly Conductive Aluminum Textile and Paper for Flexible and Wearable Electronics

Tragbares Licht: Aluminiumbeschichtete faserförmige Materialien mit ausgezeichneter elektrischer Leitfähigkeit und mechanischer Haltbarkeit lassen sich in einem chemischen Lösungsprozess bei Raumtemperatur herstellen. Die gebildeten aluminiumbeschichteten leitfähigen Papiere und Fäden können in elektrischen Schaltungen für flexible und tragbare elektronische Bauteile genutzt werden (siehe Bild).



Rücktitelbild



Phasentransferkatalyse mit chiralen Anionen wurde für enantioselektive Fluorcyclisierungsreaktionen von 1,3-Dienen eingesetzt. Die Methode liefert ungewöhnliche fluorierte Benzofuran-Substanzen.

line und Octahydroisoquinoline in hohen Ausbeuten mit bis zu 96% ee. Ein neues fluoriertes Aminreagens wurde entwickelt, das für diese Umsetzung besser war als Selectfluor.

Asymmetrische Fluorierungen

H. P. Shunatona, N. Früh, Y.-M. Wang, V. Rauniyar, F. D. Toste* — 7878–7881



Enantioselective Fluoroamination: 1,4-Addition to Conjugated Dienes Using Anionic Phase-Transfer Catalysis



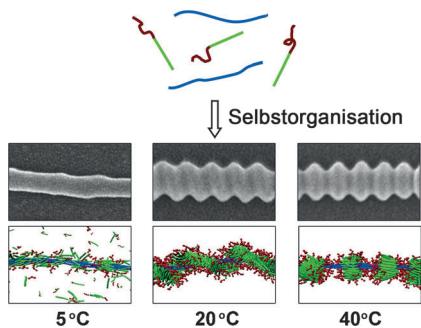
Wo ein Rad ist, ist auch ein Weg: Das auf Terpyridin basierende Titelsystem wurde in einem einfachen Selbstorganisationsprozess erhalten. Zwei Tris(terpyridin)-Liganden mit Winkeln von 120 oder 60° zwischen benachbarten tpy-Einheiten wurden mit einer stöchiometrischen Menge an Zn^{2+} (2:6:12) gemischt, was zur gewünschten koordinationsgetriebenen Fahrrad-artigen Rad führte (90% Ausbeute).

3D-Metallomakrocyclen

X. Lu, X. Li, Y. Cao, A. Schultz, J.-L. Wang, C. N. Moorefield, C. Wesdemiotis,* S. Z. D. Cheng, G. R. Newkome* — 7882–7885



Self-Assembly of a Supramolecular, Three-Dimensional, Spoked, Bicycle-like Wheel



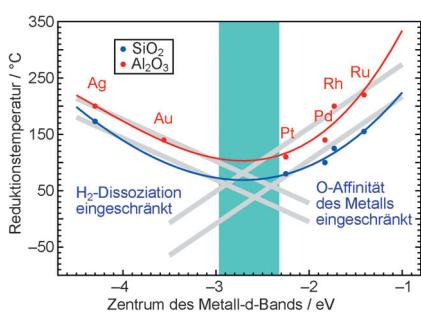
Der Weg zur Wunschstruktur: Der Aufbau supramolekularer hierarchischer Nanostrukturen mit gewünschten Morphologien gelingt durch die computergestützte Mehrkomponentenanordnung von Polypeptid-Blockcopolymeren und -Homopolymeren. Eine Vielfalt von Morphologien wurde erhalten, indem Parameter wie die Anziehung zwischen hydrophoben Polypeptidstäben, das molare Verhältnis der Copolymeren und die Starrheit der Polymere eingestellt wurden.

Hierarchische Organisation

C. Cai, Y. Li, J. Lin,* L. Wang, S. Lin, X.-S. Wang,* T. Jiang — 7886–7890



Simulation-Assisted Self-Assembly of Multicomponent Polymers into Hierarchical Assemblies with Varied Morphologies



Ein Zusammenhang zwischen der Reduzierbarkeit von CeO_2 und dem d-Band-Zentrum des Edelmetalls wird für Edelmetallkatalysatoren auf CeO_2 -Trägern berichtet. Die Ergebnisse könnten starke Metall-Träger-Wechselwirkungen sowie Wasserstoff-Spillover erklären, die in Katalysatoren aus fein verteilem Metall in Kontakt mit reduzierbaren Metalloxiden auftreten.

Trägerkatalysatoren

N. Acerbi,* S. C. E. Tsang,* G. Jones, S. Golunski, P. Collier — 7891–7895

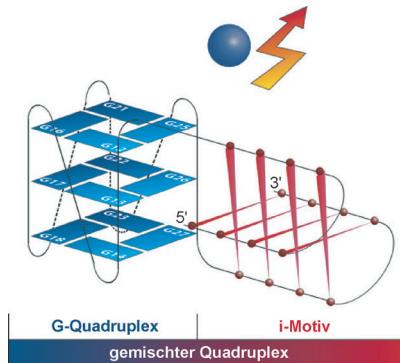


Rationalization of Interactions in Precious Metal/Ceria Catalysts Using the d-Band Center Model

Quadruplexbildung

J. Zhou, S. Amrane, D. N. Korkut,
A. Bourdoncle, H.-Z. He, D. Ma,
J. L. Mergny* **7896–7900**

Combination of i-Motif and G-Quadruplex Structures within the Same Strand:
Formation and Application



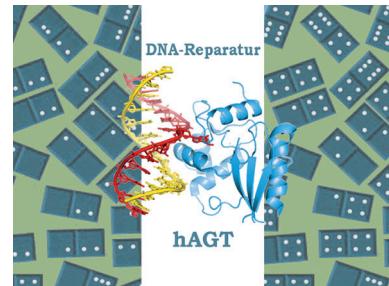
Friedliche Koexistenz: Ein doppelter Quadruplex aus einem i-Motif und einem G-Quadruplex wurde innerhalb eines einzelnen Oligonukleotidstrangs aufgebaut (siehe Bild). Die definierte doppelte Quadruplexstruktur kann als ein NOTIF-Logikgatter auf der Basis der Fluoreszenz von Kristallviolett genutzt werden.

Biosensoren

M. Tintoré, I. Gállego, B. Manning,
R. Eritja, C. Fàbrega* **7901–7904**

DNA Origami as a DNA Repair
Nanosensor at the Single-Molecule Level

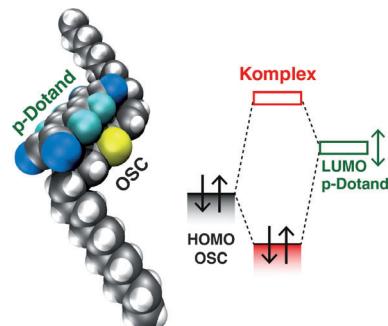
Das Falten von DNA-Molekülen durch DNA-Origami wird in einem Nanosensor genutzt, um die Aktivität der Alkyltransferase hAGT in der enzymatischen DNA-Reparatur zu analysieren. Die Methode nutzt Konformationsänderungen, die die Wechselwirkung von α -Thrombin mit DNA-Aptameren regulieren, und demonstriert die Eignung von DNA-Origami als Biosensoren für die Proteinerkennung.



VIP Organische Halbleiter

H. Méndez, G. Heimel,* A. Opitz,
K. Sauer, P. Barkowski, M. Oehzelt,
J. Soeda, T. Okamoto, J. Takeya, J.-B. Arlin,
J.-Y. Balandier, Y. Geerts, N. Koch,
I. Salzmann* **7905–7909**

Doping of Organic Semiconductors:
Impact of Dopant Strength and Electronic
Coupling

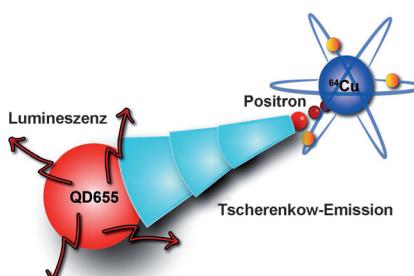


Gedopte Moleküle: Das Standardmodell für die molekulare Dotierung organischer Halbleiter (OSCs) basiert auf ganzzahligem Ladungstransfer zwischen OSC und Dotand. Ein alternatives Modell geht von der Bildung eines Komplexes aus OSC und Dotand aus. Experimente unter systematischer Variation der Akzeptorstärke sprechen klar für letzteres Modell, was zum gezielten chemischen Design effizienterer molekularer Dotanden beitragen könnte.

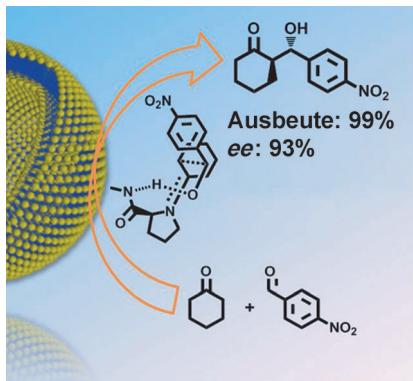
Lumineszenzsonden

N. Kotagiri, D. M. Niedzwiedzki, K. Ohara,
S. Achilefu* **7910–7914**

Activatable Probes Based on Distance-
Dependent Luminescence Associated
with Cerenkov Radiation



Nanolineal: In aktivierbaren Sonden aus einem Radionuklid, einem Quantenpunkt (QD) und einem DNA-Linker wurde die Tscherenkov-Strahlung von ^{64}Cu genutzt, um den QD in abstandsabhängiger Weise anzuregen. Die Lumineszenz war bei einer Positionierung in direkter Nähe zum QD am schwächsten und nahm mit wachsender Entfernung zu.



Komprimiertes CO_2 löst die Bildung amphiphiler supramolekularer Prolin-assoziate in Wasser aus, die die asymmetrische Aldolreaktion ohne irgendwelche Additive katalysieren. Komprimiertes CO_2 kann die Größe der Assoziate und anschließend die Katalysatoraktivität und -selektivität dynamisch regulieren. Außerdem ermöglicht es eine einfache Trennung und Reinigung, was den Prozess nachhaltig und rezyklierbar macht.

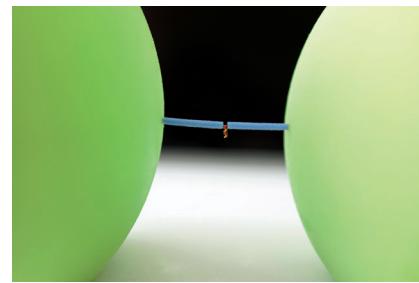
Supramolekulare Katalyse

L. Qin, L. Zhang,* Q. X. Jin, J. L. Zhang,*
B. X. Han, M. H. Liu* ————— 7915–7919

Supramolecular Assemblies of Amphiphilic L-Proline Regulated by Compressed CO_2 as a Recyclable Organocatalyst for the Asymmetric Aldol Reaction



Starre DNA-Linker (blau, siehe Bild) wurden mittels DNA-Origami zwischen Mikrokugelchen (grün) angebracht, um damit hochauflösende mechanische Einzelmolekülexperimente durchzuführen. Die DNA-Helixbündel bewirken eine deutliche Unterdrückung des Signalrauschens, wie es in Untersuchungen von Konformationsänderungen mittels optischer Pinzetten gewöhnlich auftritt. Das System wurde zur Untersuchung kleiner DNA-Sekundärstrukturen genutzt.



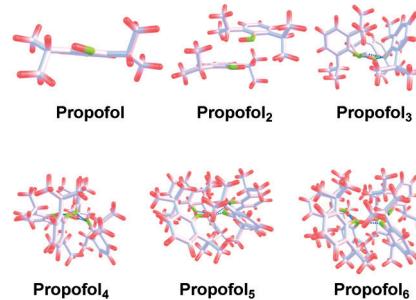
DNA-Nanotechnologie

E. Pfitzner, C. Wachauf, F. Kilchherr,
B. Pelz, W. M. Shih, M. Rief,
H. Dietz* ————— 7920–7925

Rigid DNA Beams for High-Resolution Single-Molecule Mechanics



Ein subtiles Zusammenspiel: Bei der Bildung einer 1.6-nm-Micelle mit bis zu sechs Propofolmolekülen beeinflusst ein H-Brücken-Netzwerk die Struktur der Micelle, und die nichtpolaren Gruppen ordnen sich so an, dass die verbleibenden nichtkovalenten Wechselwirkungen maximiert sind. Solche globulären Strukturen liefern im IR-Spektrum eine charakteristische Signatur, die ihre Identifizierung in komplexeren Medien ermöglicht.



Supramolekulare Chemie

I. León, J. Millán, E. J. Cenicero, A. Lesarri,
J. A. Fernández* ————— 7926–7929

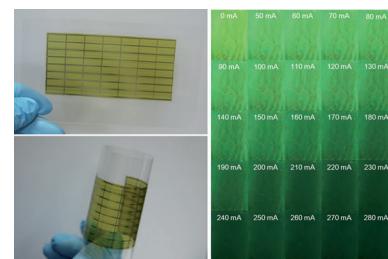
Shaping Micelles: The Interplay Between Hydrogen Bonds and Dispersive Interactions



Innen-Rücktitelbild



Es grünt so grün: Ein neuartiges Polyacetylen-Kompositmaterial, das ausgerichtete Kohlenstoff-Nanoröhren enthält, verändert rasch seine Fluoreszenzintensität und Farbe als Reaktion auf einen angelegten elektrischen Strom (siehe Bild). Diese elektrochromen Übergänge bleiben selbst nach tausend Zyklen reversibel. Das Kompositmaterial könnte sich für eine Reihe von Sensoranwendungen eignen.



Sensormaterialien

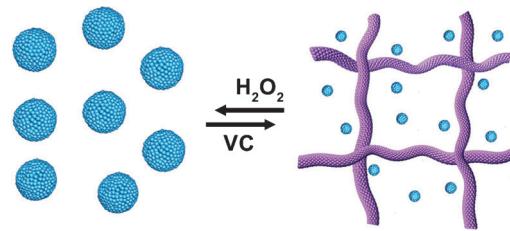
X. Sun, Z. Zhang, X. Lu, G. Guan, H. Li,
H. Peng* ————— 7930–7934

Electric Current Test Paper Based on Conjugated Polymers and Aligned Carbon Nanotubes



Selbstorganisation

X. Miao, W. Cao, W. Zheng, J. Wang,
X. Zhang, J. Gao, C. Yang, D. Kong,*
H. Xu,* L. Wang, Z. Yang* – 7935–7939



Switchable Catalytic Activity: Selenium-Containing Peptides with Redox-Controllable Self-Assembly Properties

Der Natur nachgeahmt: Redoxtrigger können die reversible Bildung selbstorganisierter Nanostrukturen aus Selen-haltigen Peptiden steuern (siehe Schema, VC = Vitamin C) und so ein Umschalten

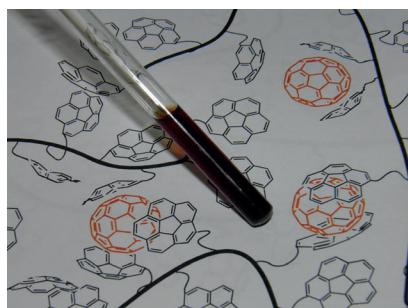
der katalytischen Aktivität der Peptide ermöglichen. Diese Ergebnisse könnten zur Entwicklung intelligenter Materialien führen, die der Natur nachgeahmt sind.

Polymer-Rezeptoren

M. C. Stuparu* – 7940–7944



Rationally Designed Polymer Hosts of Fullerene



Eine Klasse für sich: Eine neue Klasse von polymeren Wirtstrukturen für C₆₀-Fullerenen wurde durch sorgfältigen Entwurf der Molekülstruktur der Wiederholungseinheit und ihrer Wechselwirkungen mit C₆₀ entwickelt (siehe Bild). Die Wirtstruktur wird durch radikalische Polymerisation erzeugt, weshalb es leicht gelingt, Polymerwirte mit verschiedenen chemischen Zusammensetzungen und Architekturen zu synthetisieren.

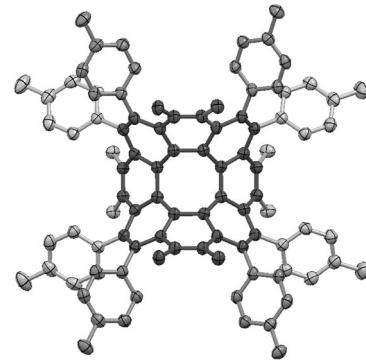
[8]Circulene

C.-N. Feng, M.-Y. Kuo,
Y.-T. Wu* – 7945–7948



Synthesis, Structural Analysis, and Properties of [8]Circulenes

Polygone: [8]Circulene wurden durch Pd-katalysierte Anellierungen von Tetraiod-tetraphenylenen mit Alkinen hergestellt. Ihre sattelförmige Struktur mit [8]Radialen-Charakter wurde durch Kristallstrukturanalyse identifiziert. Sie haben, ähnlich wie 1,3,5,7-Cyclooctatetraene, einen wanzenförmigen achtgliedrigen Ring, die Bindungslängen und -winkel sind jedoch alle nahezu gleich. Temperaturabhängige NMR-Messungen zeigten ein ungewöhnliches dynamisches Verhalten.

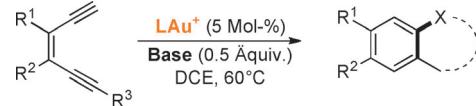


Homogene Katalyse

Y. Wang, A. Yepremyan, S. Ghorai, R. Todd,
D. H. Aue,* L. Zhang* – 7949–7953

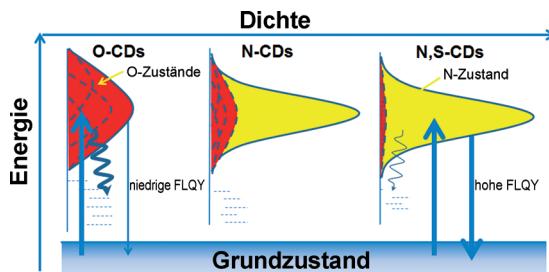


Gold-Catalyzed Cyclizations of *cis*-Endiynes: Insights into the Nature of Gold–Aryne Interactions



Goldenes Arin? Gold-Arin-Komplexe werden als Übergangszustände in dualen Gold-katalysierte Cyclisierungen von *cis*-Endiinen angenommen (siehe Schema; DCE = 1,2-Dichlorethan); sie werden besser beschrieben als *ortho*-Auphenyl-

Kationen, die mit schwachen Nucleophilen reagieren und leichte intramolekulare Insertionen in C(sp³)-H-Bindungen eingehen. Mit der Methode wurden Indane, kondensierte Heteroarene und Phenol-derivate auf einfache Weise hergestellt.



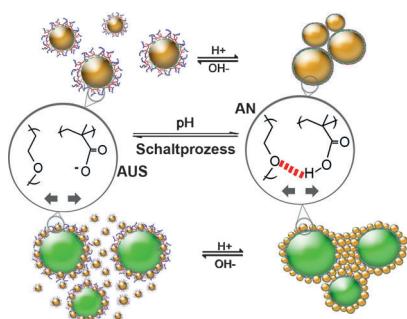
Hilfreiche Elemente: Eine einfache Bottom-up-Methode mit Zitronensäure und L-Cystein als Vorstufen ermöglicht die Synthese von mit Stickstoff und Schwefel codotierten Graphenquantenpunkten (GQDs). Das Ergebnis sind eine neue Art

und eine hohe Dichte der GQD-Oberflächenzustände mit hohen Ausbeuten (über 70%) und einer anregungsunabhängigen Emission. FLQY: Fluoreszenzquantenausbeute.

Quantenpunkte

Y. Dong, H. Pang, H. B. Yang, C. Guo, J. Shao, Y. Chi, C. M. Li,*
T. Yu* 7954–7958

Carbon-Based Dots Co-doped with Nitrogen and Sulfur for High Quantum Yield and Excitation-Independent Emission

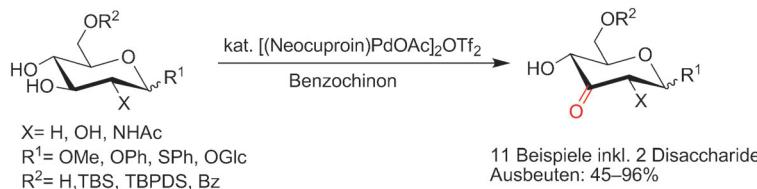


Partikelvereinigung: Oberflächenfunktionalisierung mit einem verzweigten tensidischen Copolymer ergibt responsive anorganische Partikel, die zu komplexen Strukturen aggregieren. Der Prozess folgt auf einen pH-Wechsel, der die Bildung zahlreicher Wasserstoffbrücken zwischen keramischen Partikeln (gelb im Bild) und weichen Platten (aus *n*-Decan; grün) reversibel aktiviert.

Komplexe keramische Strukturen

E. Garcia-Tunon,* S. Barg, R. Bell, J. V. M. Weaver, C. Walter, L. Goyos, E. Saiz 7959–7962

Designing Smart Particles for the Assembly of Complex Macroscopic Structures



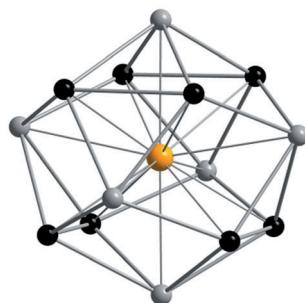
Einer unter Gleichen: Ungeschützte Glycoside, Mono- und Disaccharide, wurden mit der entwickelten katalytischen Methode selektiv oxidiert. Die erhaltenen Ketosaccharide wurden in mäßigen bis

ausgezeichneten Ausbeuten isoliert. Dieser Ansatz bildet die Grundlage für schutzgruppenfreie synthetische Transformationen von Kohlenhydraten.

Synthesemethoden

M. Jäger, M. Hartmann, J. G. de Vries,* A. J. Minnaard* 7963–7966

Catalytic Regioselective Oxidation of Glycosides



Herz aus Gold (oder Silber): Der verzerrt-kubische MPd₁₄-Kern von $[(\mu_{14}\text{-M})\text{Pd}_{22}(\text{CO})_{20}(\text{PEt}_3)_8]^+$ [M = Au (**1**), Ag (**2**)] enthält ein verkapseltes M-Atom (siehe Bild; gelb), das durch acht Pd-Atome (schwarz) koordiniert ist, die die Ecken des Kubus bilden, sowie durch sechs (grau), die die Flächen überdachen. **1** und **2** wurden durch Umsetzung einer Pd₁₀-Vorstufe mit CF₃CO₂H und anschließenden Proton-Metall-Austausch erhalten.

Metallcluster

E. G. Mednikov,*
L. F. Dahl* 7967–7971

Ion Exchange of Protons by Coinage Metals to Give Gold and Silver Encapsulation within a Pseudo-D_{2d} Distorted Face-Capped Pd₁₄ Cubic Kernel: $[(\mu_{14}\text{-M})\text{Pd}_{22}(\text{CO})_{20}(\text{PEt}_3)_8]^+$ (M = Au, Ag)

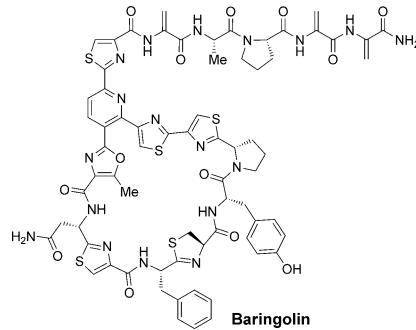


Naturstoffe

X. Just-Baringo, P. Bruno, L. K. Ottesen,
L. M. Cañedo, F. Albericio,*
M. Álvarez* **7972–7975**



Total Synthesis and Stereochemical Assignment of Baringolin



Das Thiopeptid-Antibiotikum Baringolin wurde synthetisiert, und seine Struktur und Stereochemie wurden bestätigt. Eine auf Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen basierte Strategie ermöglichte den modularen Aufbau dieses Naturstoffs.

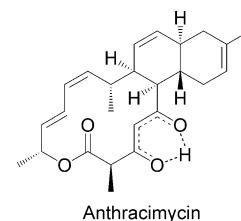
Naturstoffe

K. H. Jang, S.-J. Nam, J. B. Locke,
C. A. Kauffman, D. S. Beatty, L. A. Paul,
W. Fenical* **7976–7978**



Anthracimycin, a Potent Anthrax Antibiotic from a Marine-Derived Actinomycete

Eine signifikante Aktivität gegen *Bacillus anthracis*, das bakterielle Pathogen bei Anthraxinfektionen, entfaltet das neue Antibiotikum Anthracimycin, das von einem Meeresthermophilen in Salzkultur produziert wird. Durch Chlorierung von Anthracimycin entsteht ein Dichlorderivat, das weiterhin gegen Gram-positive Bakterien wie den Anthraxerreger aktiv ist, aber auch gegen ausgewählte Gram-negative Bakterien wirkt.

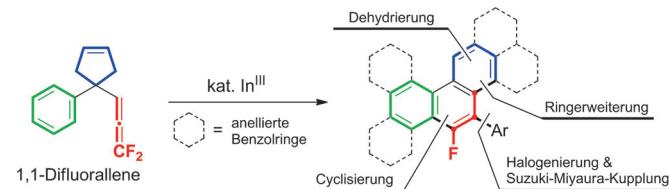


Arene

K. Fuchibe, Y. Mayumi, N. Zhao,
S. Watanabe, M. Yokota,
J. Ichikawa* **7979–7982**



Domino Synthesis of Fluorine-Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: 1,1-Difluorocallenes as Synthetic Platforms



Dominoeffekt: 1,1-Difluorocallenes mit einem Aryl- und einem Cyclopentenring reagieren in Indium(III)-katalysierten Friedel-Crafts-Cyclisierungen mit anschließender Ringerweiterung und Dehydrierung in hohen Ausbeuten zu

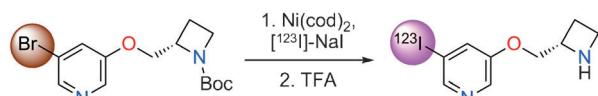
fluorinierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Einführung einer Ar-Gruppe gelang durch In-situ-Halogenierung der intermediären Indiumspezies und anschließende Suzuki-Miyaura-Kupplung.

Radiochemie

A. A. Cant, S. Champion, R. Bhalla,
S. L. Pimlott,
A. Sutherland* **7983–7986**

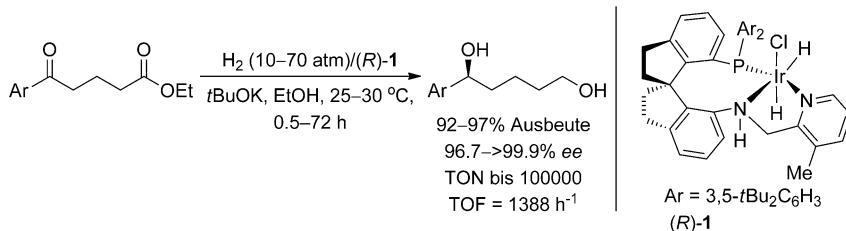


Nickel-Mediated Radioiodination of Aryl and Heteroaryl Bromides: Rapid Synthesis of Tracers for SPECT Imaging



Eine schnelle und effiziente Radioiodierung von Aryl- und Heteroaryl-bromiden gelingt mit einer Nickel(0)-katalysierten Halogen-Austauschreaktion. Diese Umsetzung ermöglicht den direkten Zugang zu $[^{123}\text{I}]$ - und $[^{125}\text{I}]$ -Imaging-Sub-

stanzen für Einzelphotonen-Emissions-Computertomographie (SPECT), wie z. B. $5-[^{123}\text{I}]\text{-A85380}$ (siehe Schema, Boc = *tert*-Butyloxycarbonyl, cod = 1,5-Cyclooctadien, TFA = Trifluoressigsäure).



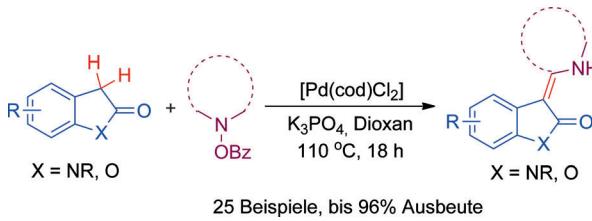
Inspir(o)ierend: Eine effiziente katalytische asymmetrische Hydrierung von δ -Aryl- δ -ketoestern gelang mit dem chiralen Spiroiridium-Katalysator (R)-1. Die chira-

len 1,5-Diolprodukte entstanden mit exzellenter Enantioselektivität bei Umsatzzahlen (TONs) bis 100000. TOF = Umsatzfrequenz.

Asymmetrische Katalyse

X.-H. Yang, J.-H. Xie,* W.-P. Liu,
Q.-L. Zhou* **7987–7990**

Catalytic Asymmetric Hydrogenation of δ -Ketoesters: Highly Efficient Approach to Chiral 1,5-Diols



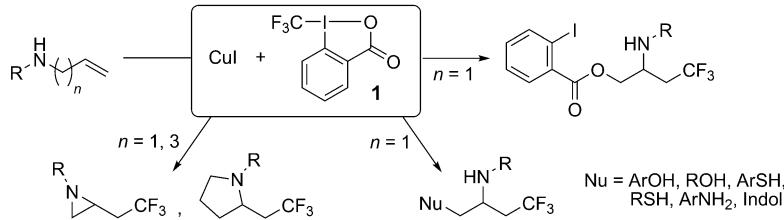
C=C-Bindungsbildung: In einer palladiumkatalysierten oxidativen C_{sp^3} -H/ C_{sp^3} -H-Kreuzkupplung werden C=C-Bindungen statt der erwarteten C_{sp^3} - C_{sp^3} -Bindung

gebildet, und zwar wenn Indolin-2-one oder Benzofuran-2-one mit O-Benzoylhydroxylaminen ohne Zugabe eines weiteren Oxidans reagieren.

Oxidative Kreuzkupplung

G. Li, S. Qian, C. Wang,
J. You* **7991–7994**

Palladium(II)-Catalyzed Dehydrogenative Cross-Coupling between Two C_{sp^3} -H Bonds: Unexpected C=C Bond Formation



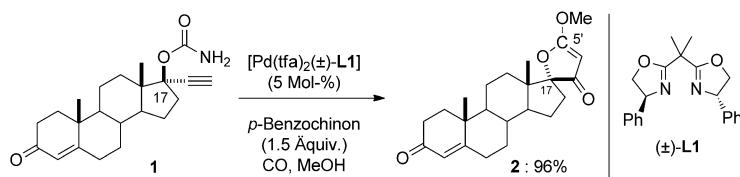
Multitalent: Die N-migratorische Oxytrifluormethylierung und Eintopf-Dreikomponentenreaktionen von Allylaminen sowie die Aminotri trifluoromethylierung von Alkenylaminen verlaufen hocheffizient in

Gegenwart des Togni-Reagens (1) und Cul. Die Umsetzungen bieten Zugang zu einer Vielfalt von β -Trifluormethylaminen (siehe Schema).

Trifluormethylierung

H. Egami, S. Kawamura, A. Miyazaki,
M. Sodeoka* **7995–7998**

Trifluoromethylation Reactions for the Synthesis of β -Trifluoromethylamines



Palladium und CO: Carbonylierungen von 1 mit $[\text{Pd}(\text{tfa})_2(\pm)\text{-L1}]$ (tfa = Trifluoracetat) ergeben das Spirofuranon 2 mit Konfigurationsumkehr an C17 in 96% Ausbeute. C17-*epi*-1 ergab das gleiche Produkt 2, nun aber mit Konfigurationserhaltung an

C17. Markierungsstudien zeigen, dass ^{13}CO in die C5'-Position des Furanonrings eingebaut wird. Die erste asymmetrische Variante dieser neuen Reaktion wurde erzielt.

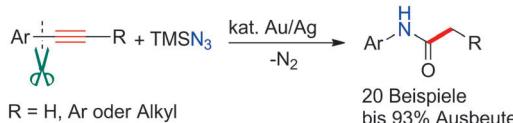
Synthesemethoden

T. Kusakabe, T. Takahashi, R. Shen,
A. Ikeda, Y. D. Dhage, Y. Kanno, Y. Inouye,
H. Sasai, T. Mochida,
K. Kato* **7999–8003**

Carbonylation of Propargyl Carbamates with Palladium(II) Bisoxazoline Catalysts: Efficient Synthesis of 5-Methoxy-3(2*H*)-furanones

C-C-Bindungsspaltung

C. Qin, P. Feng, Y. Ou, T. Shen, T. Wang,
N. Jiao* **8004–8008**



20 Beispiele
bis 93% Ausbeute

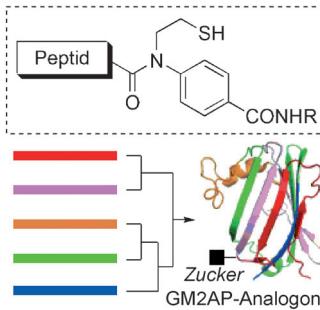
Selective C_{sp}²–C_{sp} Bond Cleavage: The Nitrogenation of Alkynes to Amides

Durchbruch: Eine neuartige katalytische direkte hoch selektive C_{sp}²–C_{sp}-Bindungsfunktionalisierung von Alkinen zur Bildung von Amiden wurde entwickelt (siehe

Schema). Die Reaktion kommt ohne Oxidationsmittel aus, verläuft unter milden Bedingungen und hat ein breites Substratspektrum.

Synthesemethoden

K. Sato, A. Shigenaga, K. Kitakaze,
K. Sakamoto, D. Tsuji, K. Itoh,
A. Otaka* **8009–8013**



Chemical Synthesis of Biologically Active Monoglycosylated GM2-Activator Protein Analogue Using N-Sulfanylethylanilide Peptide

Die chemische Totalsynthese eines aus 162 Resten aufgebauten Glycoprotein-analogs des monoglycosylierten humanen GM2-Aktivatorproteins (GM2AP) wurde abgeschlossen. Schlüsselelemente waren die Verwendung von N-Sulfanylethylanilid(SEAlide)-Peptiden in der kinetischen chemischen Ligation eines großen Peptidfragments und eine konvergente chemische Ligation für die finale Fragmentkupplung.

DOI: 10.1002/ange.201305490

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.

Jim Sozialen Ausschuß des Vereins deutscher Chemiker wurde ein „Normalvertrag“ für die Anstellung von Chemikern diskutiert. Da man sich unter den Bezirksvereinen nicht auf eine gemeinsame Formulierung einigen konnte, wurde der Entwurf zu einer Richtschnur aufgeweicht, die nicht „einfach ausgefüllt und unterzeichnet“ werden sollte. Obwohl das Frauenstudium im Deutschen Reich schon (je nach Teilstaat) seit vielen Jahren erlaubt war und z. B. mit Julia Lermontowa (bei A. W. von Hofmann 1874), Margaret Maltby (bei W. Nernst 1895) und Clara Immerwahr (bei R. Abegg 1900) etliche längst promoviert hatten, steht vor allen Lücken, in die die Namen der Angestellten einzutragen sind, das Wort „Herr“.

[Lesen Sie mehr in Heft 57/1913](#)

Jim Fernen Osten geht Großes vor sich. China, das Riesenreich mit seinen mehr als 400 Mill. Einwohnern ist ‚erwacht‘. Neue Bedürfnisse machen sich geltend...“. Nur die Einwohnerzahl verrät, dass dieses Zitat aus einem Beitrag über englischen und deutschen Wettbewerb in China in der *Angewandten* 1913 erschienen ist und nicht 2013.

[Lesen Sie mehr in Heft 58/1913](#)

Privat-Dozent Lenhard aus Freiburg stellt einen neuartigen, kombinierten Destillierapparat vor: Je nachdem, ob man ein gerades oder gebogenes Glas-

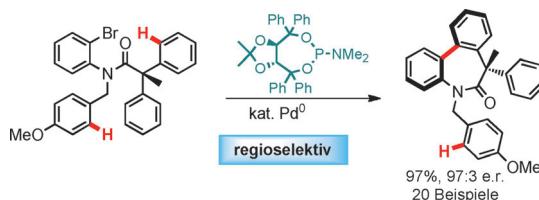
rohr als Verbindung zwischen Kolben und Kühler verwendet, lässt er sich zum Durchführen einer Reaktion (ein Tropftrichter ist fest eingebaut) unter Rückfluss und zum umittelbaren Abdampfen des Lösungsmittels verwenden. Das Umbauen wird durch die Verwendung von Schläuchen statt der bis dahin üblichen Korken vereinfacht. Als Bezugsquelle wird eine Berliner Firma genannt, deren reich bebildeter, 800 Seiten starker Katalog aus ungefähr jenen Jahren unter <http://echo.mpiwg-berlin.mpg.de/MPIWG:HSENSE9N> im Internet zu finden ist.

[Lesen Sie mehr in Heft 59/1913](#)



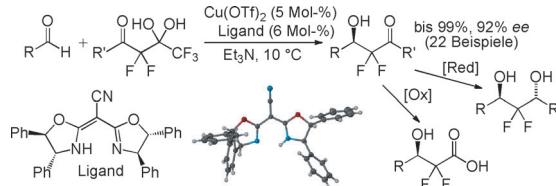
Sichtbarer Fortschritt: Eine milder Stadler-Ziegler-Prozess für die C-S-Bindungsbildung im Eintopfverfahren wurde entwickelt. Die Methode nutzt den Photoredoxkatalysator $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht.

Eine Reihe von Arylalkyl- und Diarylsulfiden wurde aus einfachen Arylaminen und Aryl/Alkylthiolen in guten Ausbeuten hergestellt. Ein Strömungsverfahren in einem Photomikroreaktor wurde ebenfalls entwickelt.



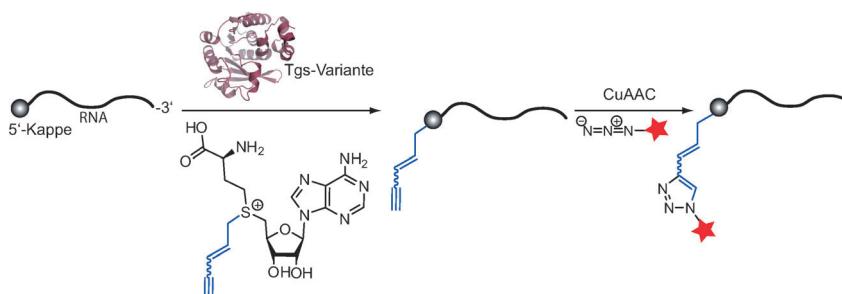
Tada! Die Titelreaktion gelingt Palladium(0)-katalysiert unter milden Bedingungen. Für die Regioselektivität sorgt der

Amid-Teil, und zwar über die Bildung eines seltenen achtgliedrigen Pallada-cyclus als Zwischenstufe.



Die Kupfer-katalysierte Bindungsspaltung von Pentafluorbutan-1,3-dionen erzeugt Difluorenolationen, die mit Aldehyden zu chiralen α,α -Difluor- β -hydroxyketonen mit bis zu 99% Ausbeute und 92% ee reagieren. Der präparative Nutzen der Reak-

tion wird anhand der stereoselektiven Synthese eines chiralen *anti*-1,3-Diols mit einer zentralen Difluormethangruppe und der effizienten Umwandlung zu einer 2,2-Difluor-3-hydroxycarbonsäure belegt.



Eine zweistufige Methode zur regiospezifischen Modifizierung der 5'-Kappe eukaryotischer mRNAs wurde entwickelt. Zunächst wird die m⁷G-Kappenstruktur durch eine Variante der Trimethylguanosinsynthase erkannt und unter Verwendung S-Adenosyl-L-Methionin-basierter

Cosubstrate kovalent mit bioorthogonalen Gruppen verknüpft. Danach können die enzymatisch eingeführten Reportergruppen durch Thiol-En- oder CuAAC-Klick-Reaktionen (siehe Schema) modifiziert werden.

Photoredoxkatalyse

X. Wang,* G. D. Cuny,*
T. Noël* 8014–8018

A Mild, One-Pot Stadler–Ziegler Synthesis of Arylsulfides Facilitated by Photoredox Catalysis in Batch and Continuous-Flow

C-H-Aktivierung

T. Saget, N. Cramer* 8019–8022

Enantioselective C–H Arylation Strategy for Functionalized Dibenzazepinones with Quaternary Stereocenters

Asymmetrische Katalyse

P. Zhang, C. Wolf* 8023–8027

Katalytische enantioselektive Difluoralkylierung von Aldehyden

Messenger-RNA

D. Schulz, J. M. Holstein,
A. Rentmeister* 8028–8032

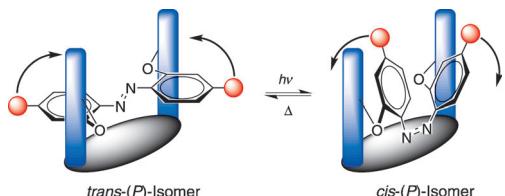
Ein chemo-enzymatischer Ansatz zur regiospezifischen Modifizierung der RNA-Kappe

Innentitelbild

Molekulare Schalter

G. Haberhauer,* C. Kallweit, C. Wölper,
D. Bläser — **8033–8036**

█ Eine in ein Cyclopeptid eingebettete Azobenzol-Einheit als Schalter mit vorgegebener Richtung und Art der Bewegung



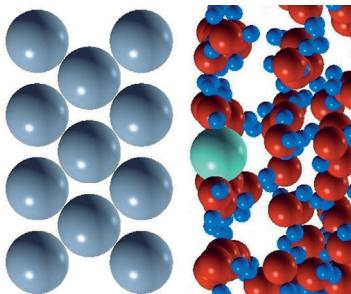
Hin und her: Durch die Einbettung einer Azobenzoleinheit in ein chirales Gerüst erfolgt die Schaltung gerichtet vom *trans*-(P)-Isomer zum *cis*-(P)-Isomer und zurück (schwarze Pfeile im Bild). Zudem bewirkt

die Einbettung, dass beim Schaltprozess die Phenylringe nur direkt aufeinander zubewegen werden können, d.h. dass ein Klappprozess stattfindet.

Elektrochemie

L. M. C. Pinto, E. Spohr, P. Quaino,
E. Santos, W. Schmickler* — **8037–8040**

█ Warum die Abscheidung von Silber so schnell ist – die Lösung des Enigmas der Metallabscheidung



Geheimnis gelüftet: Die Abscheidung von Silber ist eine der schnellsten elektrochemischen Reaktionen, obwohl das Ag^+ -Ion beim Einbau in die Elektrode über 5 eV Solvatisierungsenergie verliert. Das Phänomen, das ein Beispiel für das „Enigma der Metallabscheidung“ ist, wurde mit einer Kombination von MD-Simulationen, DFT und einer eigens entwickelten Theorie untersucht. Das Ag^+ -Ion erfährt an der Oberfläche eine starke Wechselwirkung mit dem sp-Band von Silber, welche die Reaktion katalysiert.



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

Dendritic Luminescent Gold(III) Complexes for Highly Efficient Solution-Processable Organic Light-Emitting Devices

M.-C. Tang, D. P.-K. Tsang, M. M.-Y. Chan,* K. M.-C. Wong,
V. W.-W. Yam* — **464–467**

Angew. Chem. **2013**, *125*

DOI: 10.1002/ange.201206457

Im vierten Absatz dieser Zuschrift sind die Reduktionspotentiale der Alkinylgold(III)-Komplexe **1–3** in Dichlormethan (0.1 mol dm^{-3} , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$) fälschlicherweise als $+0.94 \text{ V}$, $+1.05 \text{ V}$ bzw. $+1.12 \text{ V}$ gegen SCE (gesättigte Kalomelelektrode) angegeben. Die korrekten Werte betragen $+0.83 \text{ V}$, $+0.94 \text{ V}$ und $+1.06 \text{ V}$ gegen SCE, die im fünften Absatz korrekt angegeben sind. Der Fehler hat keine Auswirkungen auf die Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Studie.