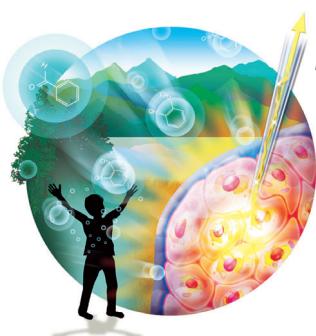


... können durch die Gasphasenpyrolyse von  $\text{Boc}_2\text{O}$  ( $\text{Boc} = \text{tert-Butoxycarbonyl}$ ) bzw.  $\text{MeOC(O)OrBu}$  erhalten werden, wie P. R. Schreiner et al. in der Zuschrift auf S. 11960 ff. beschreiben. Die neue, unabhängige Synthese dieser Strukturen und ihre eindeutige Identifizierung durch IR-Spektroskopie zeigen, dass die Gasphase über dem sogenannten  $\alpha$ -Polymorph von  $\text{H}_2\text{CO}_3$  eigentlich der Monomethylester ist, während nur der  $\beta$ -Polymorph tatsächlich aus Kohlensäure besteht.

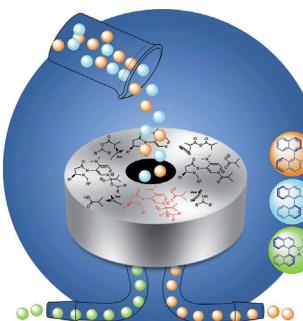
### Imaging-Reagentien

Eine Oberflächenbeschichtung aus einem biokompatiblen Polymer macht Goldnanopartikeln zu Nanosonden für die Bildgebung von Lymphknoten, wie M. F. Kircher und Mitarbeiter in ihrer Zuschrift auf S. 11950 ff. zeigen.



### Biosensoren

In ihrer Zuschrift auf S. 11992 ff. berichten K. Sato und S. Takeuchi über eine elektrophysiologische Methode, mit der elektrische Signale von Genuchsstoffen aufgenommen werden können. Als Sensor fungieren rezeptorexprimierende Zellsphäroide.



### Asymmetrische Organokatalyse

M. P. Sibi et al. stellen in der Zuschrift auf S. 12012 ff. einen neuartigen 4-Dimethylamino-pyridin-Katalysator mit fluktuierender Chiralität vor, der die acylierende kinetische Racematspaltung von axial-chiralen Biarylverbindungen vermittelt.

### 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 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 oder iPhone

- 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.

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

11874 – 11877

## Service



„Mein Lieblingstheorem ist Koopmans Theorem.  
Mein Lieblingsmaler ist Salvador Dalí ...“  
Dies und mehr von und über Hiroshi Sugiyama finden  
Sie auf Seite 11878.

## Autoren-Profile

Hiroshi Sugiyama — 11878



C. V. Robinson



R. Zenobi



Y. O. Tsybin



G. Erker



B. L. Feringa

## Nachrichten

Thomson-Medaille:  
C. V. Robinson und R. Zenobi — 11879

SGMS-Preis: Y. O. Tsybin — 11879

Verdienstkreuz am Bande des  
Verdienstordens der Bundesrepublik  
Deutschland: G. Erker — 11879

Theodor-Förster-Gedächtnisvorlesung:  
B. L. Feringa — 11879

## Bücher

Arbeitsmethoden in der Organischen  
Chemie

Joachim Podlech

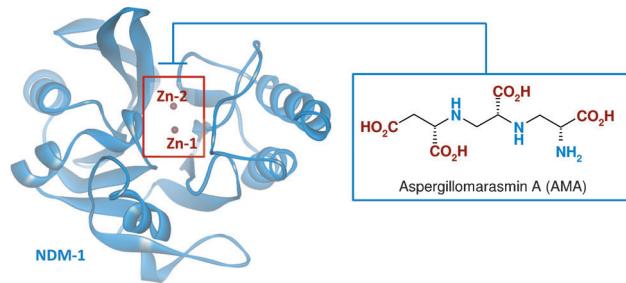
rezensiert von C. Schmuck — 11880

## Highlights

### Bakterielle Resistenz

F. von Nussbaum,\*  
G. Schiffer\* 11884–11887

Aspergillomarasmin A, ein Inhibitor bakterieller Metallo- $\beta$ -Lactamasen vom  $bla_{NDM}$ - und  $bla_{VIM}$ -Resistenztyp



#### Das tödliche „bla-bla“ der Killerbakterien:

Der Naturstoff Aspergillomarasmin A (AMA) wirkte in Enterobacteriaceen vom  $\beta$ -Lactamase-Resistenztyp  $bla_{NDM}$ - (NDM-1: Neu Delhi Metallo- $\beta$ -Lactam-

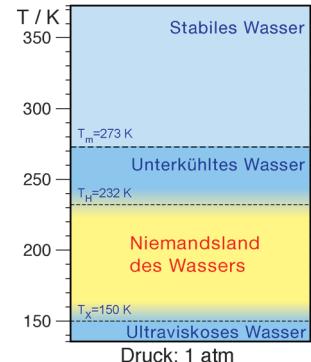
ase 1). Die Wirksamkeit des Goldstandards Meropenem konnte in Nagern durch Inhibition von NDM-1 im Zink-haltigen aktiven Zentrum wiederhergestellt werden.

### Wasser

D. Paschek,\* R. Ludwig\* 11888–11890

Angriff auf das „Niemandsland“ des Wassers: Zwei Flüssigkeiten?

**Flüssiges Wasser** weist eine Reihe von anomalen Eigenschaften auf, die sich im unterkühlten Zustand deutlich verstärken. Eine mögliche Erklärung der ungewöhnlichen Flüssigkeitseigenschaften ist die Existenz eines Phasenübergangs zwischen zwei metastabilen Flüssigkeiten im Bereich des stark unterkühlten Zustands. Eine theoretische Arbeit hat jetzt die Existenz dieses flüssig-flüssig-Phasenübergangs bestätigt.

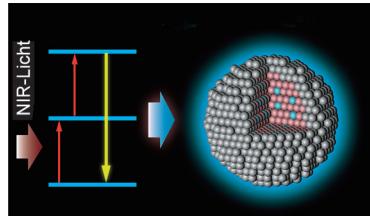


## Kurzaufsätze

### Aufkonversion

S. Han, R. Deng, X. Xie,  
X. Liu\* 11892–11906

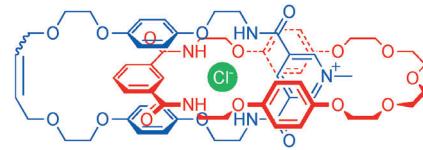
Lumineszenzsteigerung bei Lanthanoid-dotierten aufkonvertierenden Nanopartikeln



**Der Lichteinfang** durch aufkonvertierende Nanopartikel zeigt aufgrund des geringen Absorptionsquerschnitts und der Effekte der Oberflächenlöschung der Nanopartikel häufig eine geringe Umwandlungseffizienz. Es wurden wirksame Strategien entwickelt, um die Aufkonversionolumineszenz zu steigern, was den Weg für neue biologische Methoden und kostengünstige Verfahren zur Energieumwandlung gebahnt hat.

## Aufsätze

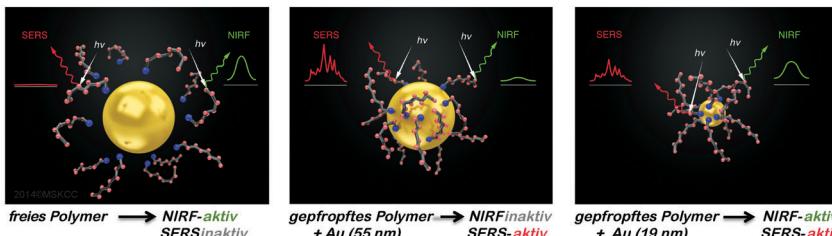
Seit der Jahrtausendwende hat sich die supramolekulare Chemie der Anionen erheblich weiterentwickelt. Neben Untersuchungen über die Bindung durch Anionenrezeptoren und den Nachweis von Anionen wurden Fortschritte auf Gebieten erzielt, die zuvor weniger stark entwickelt waren, wie die Templatwirkung von Anionen und der Membrantransport von Anionen, sowie insbesondere bei chemischen Anwendungen einschließlich Katalyse, Ionenextraktion und auf Anionen reagierenden molekularen Systemen.



## Supramolekulare Chemie von Anionen

N. H. Evans,\* P. D. Beer\* 11908–11948

Supramolekulare Chemie von Anionen:  
von der Erkennung zur chemischen  
Anwendung



**Doppelbegabung:** Eine bioverträgliche Polymerbeschichtung auf Goldnanopartikeln unterschiedlicher Größe führt zu dauer SERS/NIRF-Emission. Mithilfe dieser Polymere konnten SERS-Nanoson-

den synthetisiert werden, deren Goldkerne kleiner sind als 20 nm. Die Nanosonden eignen sich unter anderem für Multiplexbildung von Lymphknoten.



**Verrückt nach ionischen Flüssigkeiten:** In den USA konkurrieren die invasiven Ameisenarten *S. invicta* (Feuerameisen) und *N. fulva* (gelbbraune verrückte Ameise) um Ressourcen. Während einer Konfrontation wird *N. fulva* von *S. invicta* mit einem lipophilen, piperidinbasierten Gift besprührt. *N. fulva* reagiert darauf mit der Absonderung ihres eigenen Giftes, der Ameisensäure. Die Kombination beider Gifte führt zur Bildung einer natürlichen protischen ionischen Flüssigkeit.

## Zuschriften

## Bildgebende Nanopartikel

P. Iacono, H. Karabeber,  
M. F. Kircher\* 11950–11955

A „Schizophotonic“ All-In-One  
Nanoparticle Coating for Multiplexed  
SE(R)RS Biomedical Imaging

## Frontispiz



## Ionische Flüssigkeiten

L. Chen, G. E. Mullen, M. Le Roch,  
C. G. Cassity, N. Gouault, H. Y. Fadamiro,  
R. E. Barletta, R. A. O'Brien, R. E. Sykora,  
A. C. Stenson, K. N. West, H. E. Horne,  
J. M. Hendrich, K. R. Xiang,  
J. H. Davis, Jr.\* 11956–11959

On the Formation of a Protic Ionic Liquid  
in Nature



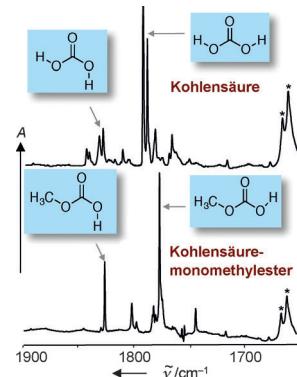
## Kohlensäure

H. P. Reisenauer, J. P. Wagner,  
P. R. Schreiner\* **11960–11965**



Gas-Phase Preparation of Carbonic Acid and Its Monomethyl Ester

**Das IR-Spektrum** der matrixisolierten Kohlensäure, die durch die Gasphasenpyrolyse von  $\text{Boc}_2\text{O}$  ( $\text{Boc} = \text{tert-Butoxy}$ -carbonyl) oder  $(\text{tBuO})_2\text{CO}$  erhalten wurde, belegt zweifelsfrei, dass die Gasphase über ihrem  $\alpha$ -Polymorph nicht aus Kohlensäure besteht, sondern aus dem entsprechenden Monomethylester, der gleichermaßen ausgehend von  $\text{MeO-C(O)O-tBu}$  synthetisiert und erstmals in der Gasphase identifiziert wurde.



## Titelbild



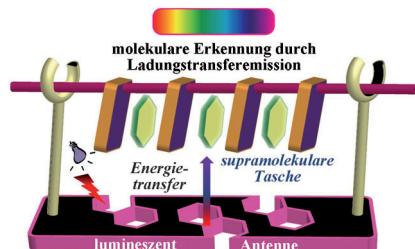
## Molekulare Erkennung

R. Haldar, R. Matsuda, S. Kitagawa,  
S. J. George,\* T. K. Maji\* **11966–11971**



Amine-Responsive Adaptable Nanospaces: Fluorescent Porous Coordination Polymer for Molecular Recognition

**Dem Wirt geht ein Licht auf:** Ein supramolekularer Wirt mit nanoskopischem Koordinationsraum durch Organisation eines 1D-Koordinationspolymers verkapstelt und erkennt verschiedene aromatische Amine als Gäste. In einigen Fällen wird die damit verbundene Ladungstransferemission durch einen Energie-transfer vom chromophoren Naphthalin-linker verstärkt.



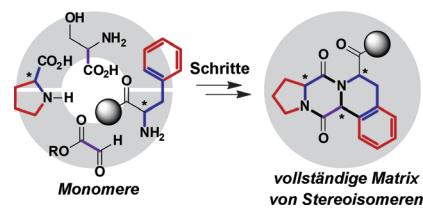
## Molekulare Diversität

R. Petersen, S. T. Le Quement,  
T. E. Nielsen\* **11972–11976**



Synthesis of a Natural Product-Like Compound Collection through Oxidative Cleavage and Cyclization of Linear Peptides

**Komplexität einfach gemacht:** Durch Festphasensynthese wurden leicht verfügbare Aminosäurebausteine (Monomere) in Peptidsequenzen (Oligomere) überführt, die für Kaskadenreaktionen geeignet waren. Einfache Reagentien und Reaktionsbedingungen genügten, um eine Sammlung von naturstoffartigen Verbindungen mit exzellenter Steuerung der Stereoselektivität zu synthetisieren.

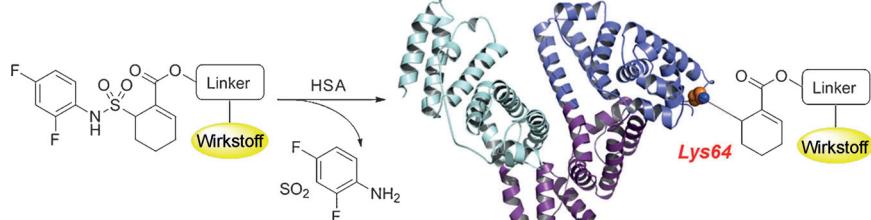


## Biokonjugation

S. Asano, J. T. Patterson, T. Gaj,  
C. F. Barbas III\* **11977–11980**

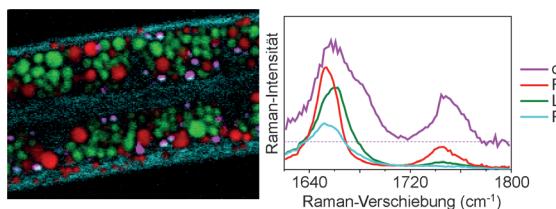


Site-Selective Labeling of a Lysine Residue in Human Serum Albumin



**Analoga von TAK-242**, einem kleinen Inhibitor des Toll-ähnlichen Rezeptors 4, wurden synthetisiert und mit Humanalbumin (HSA) konjugiert. Diese auf TAK-242 basierenden Cyclohexenverbindungen

zeigten eine hohe Reaktivität, Lys64 wurde dabei als primäre Konjugationsstelle identifiziert. Ein bivalentes HSA-Konjugat wurde ebenfalls ortsspezifisch aufgebaut.



### Fingerabdruck vom Zellmetabolismus:

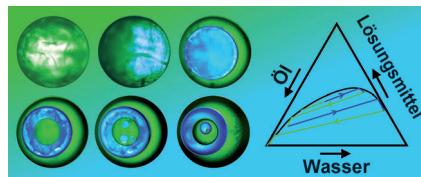
Die Bildgebung lebender Würmer durch hyperspektrale stimuliert Raman-Streuung (SRS) im Fingerprint-Vibrationsbereich ermöglichte Rückschlüsse auf die Zusammensetzung subzellulärer Berei-

che. Die Methode führte zur Abbildung der Fetteinlagerung, Ungesättigtheit von Fetten und Lipidoxidation und zeigte, dass Lysosom-verwandte Organellen der Ablagerungsort für Cholesterin in *C. elegans* sind.

### Chemische Bildgebung

P. Wang, B. Liu, D. Zhang, M. Y. Belew,  
H. A. Tissenbaum,\*  
J.-X. Cheng\* — **11981–11986**

Imaging Lipid Metabolism in Live *Caenorhabditis elegans* Using Fingerprint Vibrations

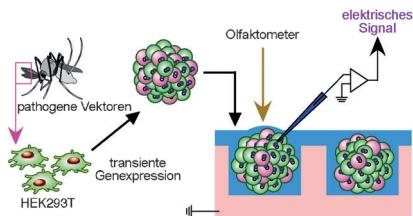


Die Erstellung des Phasendiagramms offenbarte eine lineare Beziehung zu den Durchmessern der konzentrischen Schalen von „zwiebelförmigen“ Mehrfachemulsionen. Die Geradensteigung hängt von der anfänglichen Zusammensetzung des ternären Gemisches und dem Molekulargewicht des Tensids ab. Diese allgemeine Regel ermöglichte eine Vorhersage der Schichtenzahl und die Selbstorganisation von Polymerkapseln und Liposomen.

### Mikrofluidik

M. F. Haase,\* J. Brujic\* — **11987–11991**

Tailoring of High-Order Multiple Emulsions by the Liquid–Liquid Phase Separation of Ternary Mixtures



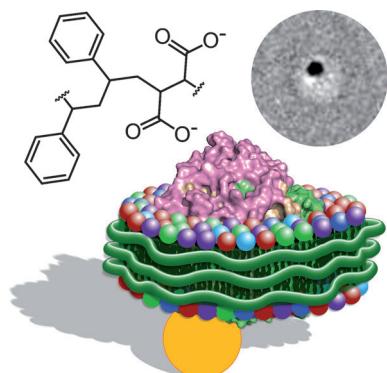
Olfaktorische Insektenrezeptoren bestehen aus ligandengesteuerten Ionenkanälen. Mittels Zellassemblyierung und extrazellulärer Feldpotentialaufnahmetechniken wurden olfaktorische rezeptorexprimierende Zellsphäroide hergestellt (siehe Bild). Die Sphäroide reagieren mit einem elektrischen Signal auf chemische Dämpfe in biologisch relevanten Konzentrationen.

### Biosensoren

K. Sato, S. Takeuchi\* — **11992–11996**

Chemical Vapor Detection Using a Reconstituted Insect Olfactory Receptor Complex

### Innen-Rücktitelbild



**Das Beste aus zwei Welten:** Aus Doppelmembranen unter Verwendung eines amphiphatischen Copolymers aufgereinigte Reaktionszentren bieten die experimentellen Vorteile Detergenz-gelöster Membranproteine, behalten aber die funktionellen Eigenschaften der Proteine in ihrer nativen Doppelschicht bei. Unter Stress sind die Reaktionszentren in Copolymer-Lipid-Nanoscheiben stabiler als in Detergenzmicellen oder sogar in der nativen Membran.

### Membran-Nanoscheiben

D. J. K. Swainsbury, S. Scheidelaar,  
R. van Grondelle, J. A. Killian,\*  
M. R. Jones\* — **11997–12001**

Bacterial Reaction Centers Purified with Styrene Maleic Acid Copolymer Retain Native Membrane Functional Properties and Display Enhanced Stability

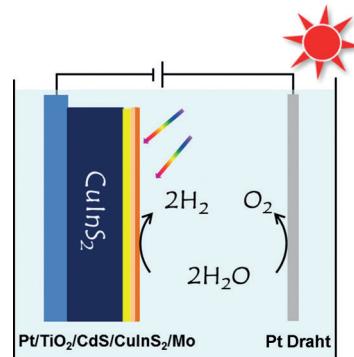
Photoelektrochemie

J. Zhao, T. Minegishi, L. Zhang, M. Zhong, Gunawan, M. Nakabayashi, G. Ma, T. Hisatomi, M. Katayama, S. Ikeda,\* N. Shibata, T. Yamada, K. Domen\* **12002–12006**



Enhancement of Solar Hydrogen Evolution from Water by Surface Modification with CdS and TiO<sub>2</sub> on Porous CuInS<sub>2</sub> Photocathodes Prepared by an Electrodeposition–Sulfurization Method

**Poröse Photokathoden:** Poröse CuInS<sub>2</sub>-Filme wurden durch Sulfurierung elektrochemisch abgeschiedener Metalle erhalten und mit dünnen CdS- und TiO<sub>2</sub>-Schichten modifiziert, um in der photoelektrochemischen Wasserreduktion unter simuliertem Sonnenlicht eingesetzt zu werden (siehe Bild). Mit derart modifizierten Photokathoden gelang eine effiziente und stabile H<sub>2</sub>-Erzeugung.



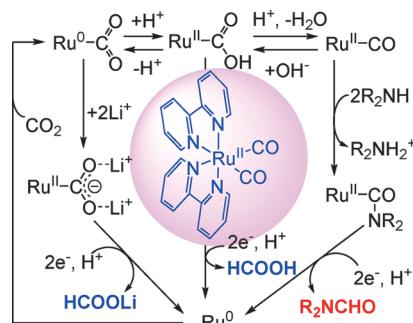
Photochemische CO<sub>2</sub>-Reduktion

K. Kobayashi, T. Kikuchi, S. Kitagawa, K. Tanaka\* **12007–12011**



Selective Generation of Formamides through Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Catalyzed by Ruthenium Carbonyl Compounds

**Vor Fahr für Formamide:** Die [Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-katalysierte photochemische CO<sub>2</sub>-Reduktion in Gegenwart eines Dialkylamins und seines Ammoniumsalzes liefert Dialkylformamide. Der schnelle nukleophile Angriff des Dialkylamins an der Ru-CO-Einheit unter Bildung des Formamids kommt der konkurrierenden Bildung von Ameisensäure zuvor.

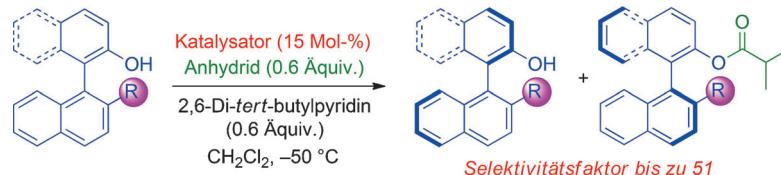


Asymmetrische Organokatalyse

G. Ma, J. Deng, M. P. Sibi\* **12012–12015**



Fluxionally Chiral DMAP Catalysts: Kinetic Resolution of Axially Chiral Biaryl Compounds

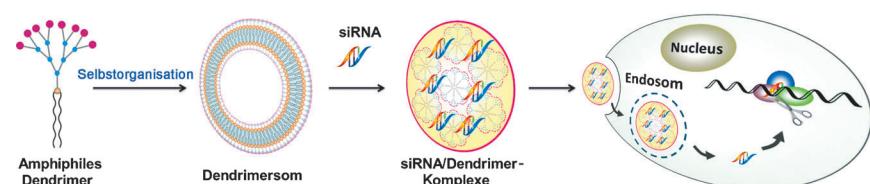


Selektivitätsfaktor bis zu 51

**Flexibles Design:** Chirale 4-Dimethylaminopyridine mit einer fluxionalen Gruppe, die stereochemische Information von einem festen stereogenen Zentrum zum katalytischen Zentrum weiterleitet, katalysieren die acylierende kinetische

Racematspaltung von sekundären Alkoholen und axial-chiralen Biarylverbindungen mit hoher Enantioselektivität (siehe Schema). Das modulare Design der chiralen DMAP-Katalysatoren ermöglicht gezielte Strukturvariationen.

Rücktitelbild



Adaptive supramolekulare Aggregate

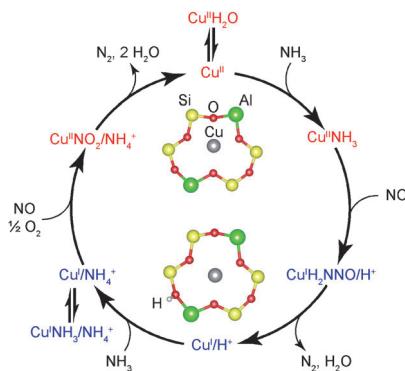
X. Liu, J. Zhou, T. Yu, C. Chen, Q. Cheng, K. Sengupta, Y. Huang, H. Li, C. Liu, Y. Wang, P. Posocco, M. Wang, Q. Cui, S. Giorgio, M. Fermeglia, F. Qu, S. Prich, Y. Shi, Z. Liang, P. Rocchi, J. J. Rossi, L. Peng\* **12016–12021**



Adaptive Amphiphilic Dendrimer-Based Nanoassemblies as Robust and Versatile siRNA Delivery Systems

**Vesikelartige Dendrimersome** bilden sich durch die Selbstorganisation eines amphiphilen Dendrimers. Diese verändern ihre Struktur und bilden sphärische Mizellen, um siRNA in stabilen Nanopartikeln zu binden, die siRNA schützen und

ihren Transport in verschiedene Zellen (sowohl menschliche Primär- und Stammzellen als auch *in vivo*) fördern. Dieses neuartige siRNA-Transportssystem kombiniert die Vorteile von Lipid- und Dendrimervektoren.

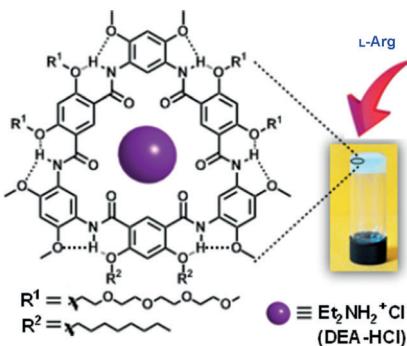


**Kupferredoxkatalyse:** Operando-Spektroskopie und DFT-Rechnungen wurden genutzt, um im Verlauf der selektiven Reduktion von  $\text{NO}_x$  über einem Cu-getauschten SSZ-13-Zeolith-Katalysator mit isolierten  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentren die Oxidations- und Reduktions-Halbzyklen aufzutrennen.  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}$  reduzieren gemeinsam  $\text{Cu}^{\text{II}}$  zu  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen, und bei jedem Reduktionsvorgang wird ein  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{H}^+$ -Paar gebildet (siehe Bild).

## Zeolithkatalyse

C. Paolucci, A. A. Verma, S. A. Bates, V. F. Kispersky, J. T. Miller, R. Gounder, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro,\* W. F. Schneider\* — **12022 – 12027**

Isolation of the Copper Redox Steps in the Standard Selective Catalytic Reduction on Cu-SSZ-13

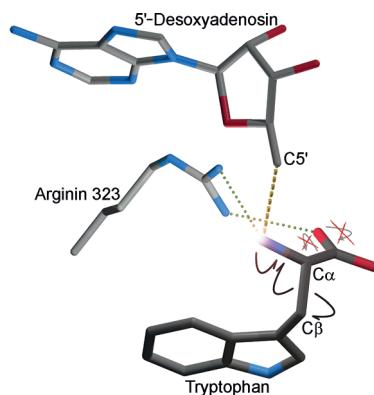


**Wählerisch:** Ein supramolekulares Zweikomponenten-Gel aus dem amphiphilen Cyclo[6]aramid-Makrocyclus und Diethylammoniumchlorid dient als Ausgangspunkt für einstellbare funktionelle Zweikomponenten-Gele, die L-Arginin (L-Arg) in Gegenwart von 19 anderen Aminosäuren durch konkurrierende Wirt-Gast-Wechselwirkungen hoch spezifisch erkennen.

## Supramolekulare Gele

Y. He, M. Xu, R. Gao, X. Li, F. Li, X. Wu, D. Xu,\* H. Zeng, L. Yuan\* — **12028 – 12033**

Two-Component Supramolecular Gels Derived from Amphiphilic Shape-Persistent Cyclo[6]aramides for Specific Recognition of Native Arginine

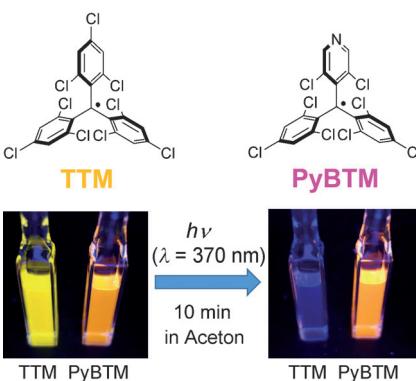


**Radikale unter Kontrolle:** Das 3-Methylindolsäure-Motiv von Nosheptid wird ausgehend von Tryptophan durch das radikalische S-Adenosyl-L-methionin-Enzym NosL synthetisiert. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, wie das Protein sein Substrat auswählt und wie es die radikalische Reaktion, beginnend mit einem Aminostickstoff-zentrierten Radikal, so lenkt, dass selektiv die  $\text{C}\alpha$ - $\text{C}\beta$ -Bindung von Tryptophan gespalten und eine spontane Decarboxylierung vermieden wird.

## Reaktionsmechanismen

Y. Nicolet,\* L. Zeppieri, P. Amara, J. C. Fontecilla-Camps\* — **12034 – 12038**

Crystal Structure of Tryptophan Lyase (NosL): Evidence for Radical Formation at the Amino Group of Tryptophan



**Chemisch hochstabil** ist das lumineszierende offenschalige organische Radikal (3,5-Dichlor-4-pyridyl)bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl (PyBTM). Es fluoresziert unter Lichtemission aus dem niedrigsten angeregten Doublettzustand und ist 115-mal photostabiler als das Tris(2,4,6-trichlorophenyl)methyl-Radikal (TTM).

## Lumineszierende organische Radikale

Y. Hattori, T. Kusamoto,\* H. Nishihara\* — **12039 – 12042**

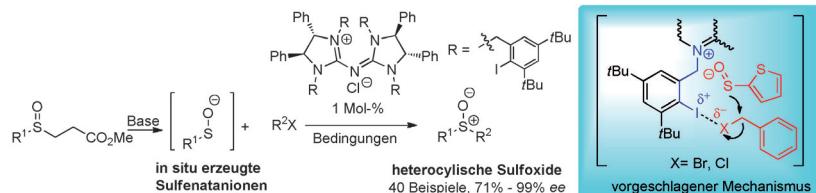
Luminescence, Stability, and Proton Response of an Open-Shell (3,5-Dichloro-4-pyridyl)bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl Radical



Organokatalyse

L. Zong, X. Ban, C. W. Kee,\*  
C.-H. Tan\* **12043 – 12047**

 Catalytic Enantioselective Alkylation of Sulfenate Anions to Chiral Heterocyclic Sulfoxides Using Halogenated Pentanidium Salts



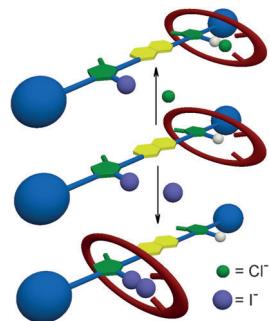
**Phasentransferkatalyse:** Halogenierte Pentanidiumsalze sind effiziente Phasentransferkatalysatoren für die enantioselektive Alkylierung von Sulfenatanionen zu Sulfoxiden. Mechanistische Studien zeigen die Fähigkeit der Katalysatoren,

über mehrfache nicht-kovalente Wechselwirkungen (Ionenpaarwechselwirkung, nicht-klassische Wasserstoffbrücken und Halogenbindungen) sowohl das Elektrophil als auch das Nucleophil gleichzeitig zu aktivieren/stabilisieren.

Halogenbrücken

A. Caballero, L. Swan, F. Zapata,  
P. D. Beer\* **12048 – 12052**

 Iodide-Induced Shutting of a Halogen- and Hydrogen-Bonding Two-Station Rotaxane



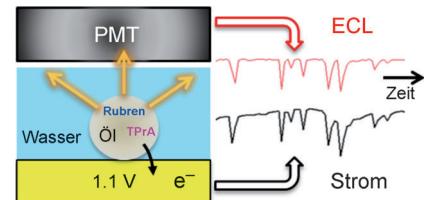
Anionenerkennung über Halogenbrücken (XB) wird genutzt, um die molekulare Bewegung eines Rotaxans zu steuern: In dem neuartigen XB-HB-Rotaxan (HB = Wasserstoffbrücke) mit zwei Haltestellen bewirkt Iodid-Erkennung ein Verschieben der makrocyclischen Komponente von der HB- zur XB-Stelle, während bei Chlorid-Bindung der Makrocyclus an der HB-Stelle verbleibt.

Elektrochemie

J. E. Dick, C. Renault, B. K. Kim,  
A. J. Bard\* **12053 – 12056**

 Simultaneous Detection of Single Attoliter Droplet Collisions by Electrochemical and Electrogenerated Chemiluminescent Responses

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen elektrochemischer Antwort und elektrochemisch erzeugter Chemilumineszenz (ECL) wurde für Zusammenstöße von nano- und mikrometergroßen Ölropfchen auf der Oberfläche einer Ultramikroelektrode gefunden. Die Tröpfchen wirken als Attoliter-Elektrolysereaktoren, und sie geben die Oxidation der enthaltenen Komponenten in ihrem Inneren durch Strom- und ECL-Spitzen zu erkennen.

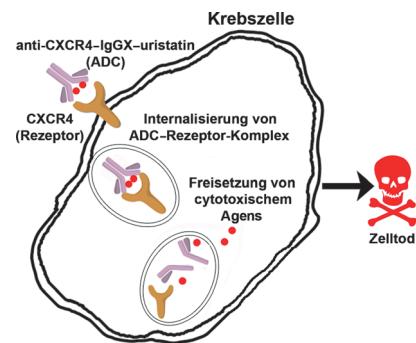


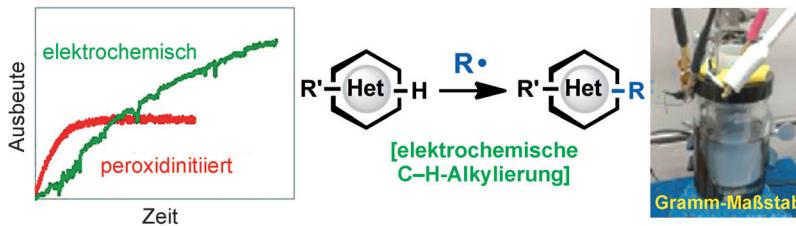
Tumorthерапетика

S. A. Kularatne, V. Deshmukh, J. Ma,  
V. Tardif, R. K. V. Lim, H. M. Pugh, Y. Sun,  
A. Manibusan, A. J. Sellers, R. S. Barnett,  
S. Srinagesh, J. S. Forsyth,  
W. Hassenpflug, F. Tian, T. Javahishvili,  
B. Felding-Habermann, B. R. Lawson,  
S. A. Kazane,\*  
P. G. Schultz\* **12057 – 12061**

 A CXCR4-Targeted Site-Specific Antibody-Drug Conjugate

**Gezielter Angriff:** Ein chemisch definiertes Antikörper-Wirkstoff-Konjugat (ADC) aus anti-CXCR4 und Auristatin adressiert und eliminiert metastatische CXCR4<sup>+</sup>-Krebszellen in vitro und in vivo ohne offenkundige signifikante Toxizität. Da der CXCR4-Rezeptor bei den meisten metastasierenden Krebserkrankungen stark exprimiert wird, kann ein CXCR4-Auristatin-ADC von Nutzen bei der Behandlung einer Reihe metastasierender bösartiger Tumoren sein.





**Elektrochemische Reaktionen** ermöglichen die C-H-Funktionalisierung einer Reihe von heterocyclischen, medizinisch interessanten Substraten, die unter gewöhnlicher Initiation durch Peroxid-

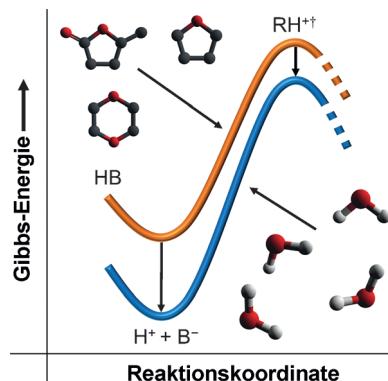
radikale wenig reaktiv sind. Die Verfolgung des Reaktionsverlaufs liefert Erkenntnisse zum Mechanismus der C-H-Funktionalisierung.

### C-H-Aktivierung

A. G. O'Brien, A. Maruyama, Y. Inokuma, M. Fujita, P. S. Baran,\*  
D. G. Blackmond\* **12062–12065**

Radical C–H Functionalization of Heteroarenes under Electrochemical Control

Bei der säurekatalysierten Umwandlung von Biomasse (z. B. Dehydrierung von Xylose zu Furfural) begünstigen polare aprotische organische Lösungsmittel wie  $\gamma$ -Valerolacton die Stabilisierung des aciden Protons relativ zu den protonierten Übergangszuständen. Dies führt zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten und besseren Produktselektivitäten als bei den Reaktionen in wässriger Lösung.



### Biomasseumwandlung

M. A. Mellmer, C. Sener, J. M. R. Gallo, J. S. Luterbacher, D. M. Alonso, J. A. Dumesic\* **12066–12069**

Solvent Effects in Acid-Catalyzed Biomass Conversion Reactions

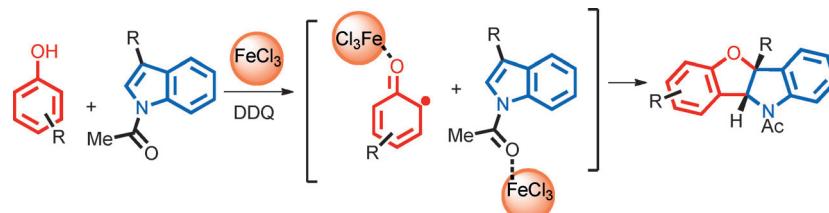


Wie eine Briefmarke, die weder am Gewicht noch am Inhalt oder Empfänger eines Briefes etwas ändert, so wandelt ein neues zwitterionisches Trifluorborat-Radiosynthon komplizierte Moleküle in  $^{18}\text{F}$ -Tracer um. Diese werden in einem einzigen Markierungsschritt in wässriger Phase in hohen Ausbeuten und mit hoher spezifischer Radioaktivität ohne HPLC-Aufreinigung erhalten.

### $^{18}\text{F}$ -Markierung

Z. Liu, M. Pourghiasian, M. A. Radtke, J. Lau, J. Pan, G. M. Dias, D. Yapp, K.-S. Lin, F. Bénard, D. M. Perrin\* **12070–12074**

An Organotrifluoroborate for Broadly Applicable One-Step  $^{18}\text{F}$ -Labeling



**Eisen macht's!** Eine neue direkte oxidative Kupplung zwischen Phenolen und dem Indolgerüst ermöglicht die regioselektive Synthese des Phalarinbenzofuroindolin-

gerüsts. Die Synthese erfolgt durch die  $\text{FeCl}_3$ -vermittelte Addition von Phenoxyradikalen an *N*-Acetylindole. DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzoquinon.

### Indolchemie

T. Tomakinian, R. Guillot, C. Kouklovsky, G. Vincent\* **12075–12079**

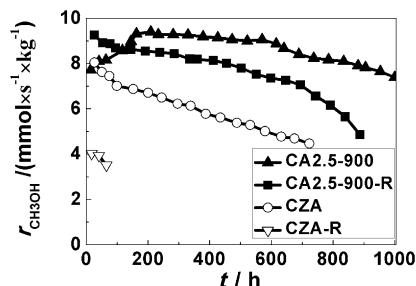
Direct Oxidative Coupling of *N*-Acetyl Indoles and Phenols for the Synthesis of Benzofuroindolines Related to Phalarine

Heterogene Katalyse

H. Xi,\* X. Hou, Y. Liu, S. Qing,  
Z. Gao\* **12080–12083**

Cu–Al Spinel Oxide as an Efficient Catalyst for Methanol Steam Reforming

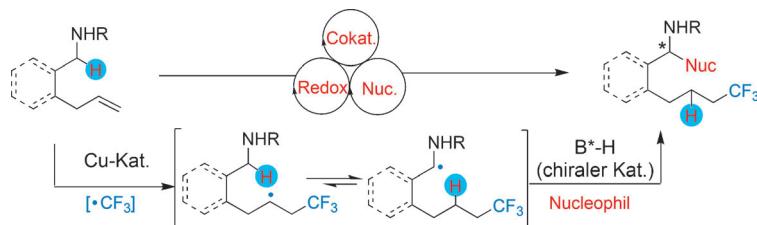
**Reformprozess:** Cu-Al-Spinelloxid,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , katalysiert die Dampfreformierung von Methanol (MSR) ohne vorherige Reduktion. Die Katalyse wird durch die CuO-Phase initiiert, die sukzessive aktives Kupfer freisetzt. Selbst der regenerierte Katalysator (CA2.5-900-R) war aktiver als das kommerzielle Cu-Zn-Al (CZA).



C–H-Aktivierung

P. Yu, J.-S. Lin, L. Li, S.-C. Zheng,  
Y.-P. Xiong, L.-J. Zhao, B. Tan,\*  
X.-Y. Liu\* **12084–12088**

Enantioselective C–H Bond Functionalization Triggered by Radical Trifluoromethylation of Unactivated Alkene



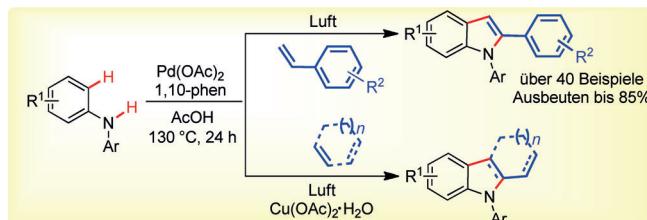
**Eine bequeme redoxneutrale Route** zu enantiomerenangereicherten trifluoromethylierten N,O-Aminalen ist durch die Titelreaktion verfügbar. Die Produkte werden in guten bis ausgezeichneten

Ausbeuten und mit hervorragenden Regio-, Chemo- und Enantioselektivitäten erhalten. Der  $\text{Cu}^1/\text{Brønsted-Säure}$ -katalysierte Prozess zeichnet sich durch ein großes Substratspektrum aus.

Heterocyclensynthese

U. Sharma, R. Kancherla, T. Naveen,  
S. Agasti, D. Maiti\* **12089–12093**

Palladium-Catalyzed Annulation of Diarylamines with Olefins through C–H Activation: Direct Access to N-Arylindoles



**Einfach anelliert:** Die Titelreaktion nutzt leicht zugängliche Olefine in einer intermolekularen Anellierung, die keiner zusätzlichen steuernden Gruppe bedarf.

Eine Abfolge aus *ortho*-Palladierung, Olefinkoordination und migratorischer  $\beta$ -Insertion wird als Weg zu einer olefinierten Zwischenstufe vorgeschlagen.

Organopolymerisation

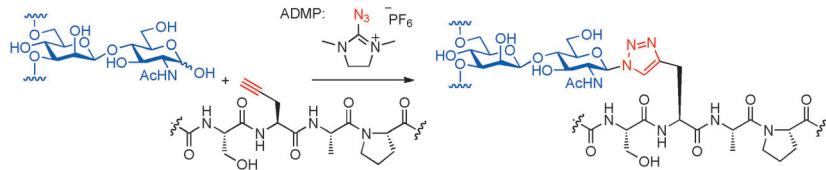
M. Hong, E. Y.-X. Chen\* **12094–12100**

Proton-Transfer Polymerization (HTP): Converting Methacrylates to Polyesters by an N-Heterocyclic Carbene



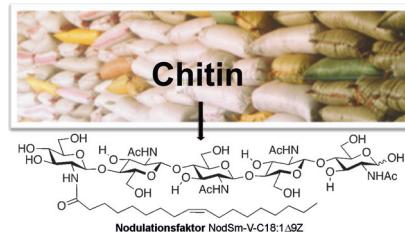
**Ungesättigte Polyester** werden über eine neue Polykondensation spezifisch aus Dimethacrylaten erzeugt. Diese Polyme-

risation wird durch ein N-heterocyclisches Carben katalysiert.



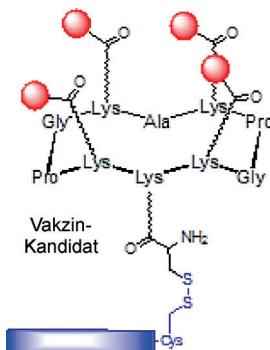
**Zuckerwasser:** Die kombinierte Nutzung von ADMP und der Cu-katalysierten Huisgen-Cycloaddition ermöglicht die Synthese einer Reihe von Glykоконjugaten direkt aus dem entsprechenden reduzierenden Zucker in einem Reaktions-

schritt unter wässrigen Bedingungen. Die Reaktion ist stereoselektiv und kann für die konvergente Synthese Triazol-verknüpfter Glycoside, Oligosaccharide und Glycopeptide genutzt werden.



**Chitinschnipsel:** Der Ab- und selektive Wiederaufbau von Chitin unter Bildung von gut definierten Oligosacchariden bietet einen wirksamen Zugang zu biologisch aktiven Glykоконjugaten. Die Methode wurde für die Herstellung der wichtigen symbiotischen Glycolipide genutzt.

**Aller guten Dinge sind ... vier:** Ein Cluster aus vier Mimetika des tumorassoziierten Kohlenhydratantigens Tn (rot) und einem T-Helferzell-Peptidepitop (blau), konjugiert mit einem Cyclopeptidträger (RAFT) – das sind die chemischen Komponenten eines verbesserten Vakzinprototyps. Das vollsynthetische Vakzin löst eine robuste und lang anhaltende IgG/IgM-Antikörper-Antwort aus und schützt Mäuse über einen B-Zell-vermittelten Mechanismus vor Tumoren.



## Kohlenhydrate

D. Lim, M. A. Brimble, R. Kowalczyk,  
A. J. A. Watson,  
A. J. Fairbanks\* **12101–12105**

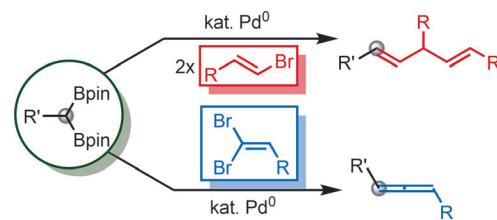
Protecting-Group-Free One-Pot Synthesis of Glycoconjugates Directly from Reducing Sugars



## Kohlenhydrate

G. Despras, A. Alix, D. Urban,\*  
B. Vauzeilles,\*  
J.-M. Beau\* **12106–12110**

From Chitin to Bioactive Chitoooligosaccharides and Conjugates: Access to Lipochitoooligosaccharides and the TMG-chitotriomycin



**Es braucht zwei B:** Die Titelreaktion liefert 1,4-Diene und Allene. Die Synthesemethode nutzt die hohen Reaktivitäten

von 1,1-Diboronaten und Allylboron-Intermediaten, die in der anfänglichen Kupplungsreaktion erzeugt werden.

## Synthesemethoden

H. Li, Z. Zhang, X. Shangguan, S. Huang,  
J. Chen, Y. Zhang,  
J. Wang\* **12115–12119**

Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling of 1,1-Diboronates with Vinyl Bromides and 1,1-Dibromoalkenes

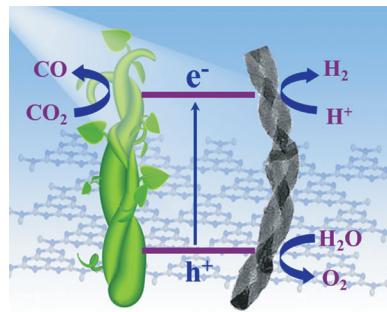


Photokatalyse

Y. Zheng, L. Lin, X. Ye, F. Guo,  
X. Wang\* — 12120–12124

Helical Graphitic Carbon Nitrides with Photocatalytic and Optical Activities

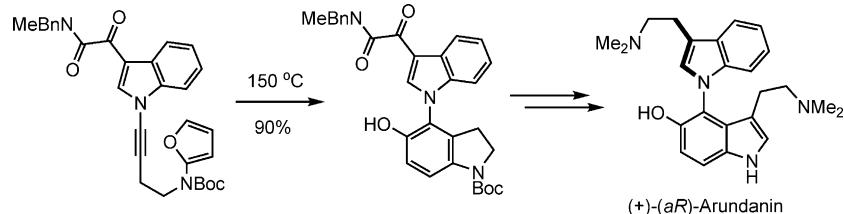
**Helikale Nanostäbchen:** Graphitisches Kohlenstoffnitrid wurde mit einer helikalen Stäbchenmorphologie, die spiral-förmigen Weinreben ähnelt, hergestellt. Das Material zeigt photokatalytische Aktivität in der Wasserspaltung und der Umwandlung von  $\text{CO}_2$  und kann auch mit gegensätzlicher Chiralität hergestellt werden.



Naturstoffsynthese

J. Chen, A. J. Ferreira,  
C. M. Beaudry\* — 12125–12128

Synthesis of Bis(indole) Alkaloids from *Arundo donax*: The Ynindole Diels–Alder Reaction, Conformational Chirality, and Absolute Stereochemistry



**Konformative Chiralität:** Bis(indol)-Alkaliole aus *Arundo donax* wurden mithilfe einer Inindol-Diels–Alder-Reaktion synthetisiert. Die Alkaliole sind chiral: Ihre enantiomeren Konformationen haben

Racemisierungshalbwertzeiten von  $t_{1/2} = 4150\text{--}25100$  Sekunden bei Raumtemperatur. Die Absolutkonfiguration wurde unter Verwendung der Exzitonenchiralitätsmethode ermittelt.



Elektrochromie

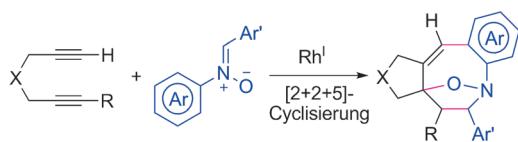
P. Yang, P. Sun, Z. Chai, L. Huang, X. Cai,  
S. Tan, J. Song, W. Mai\* — 12129–12133

Large-Scale Fabrication of Pseudocapacitive Glass Windows that Combine Electrochromism and Energy Storage



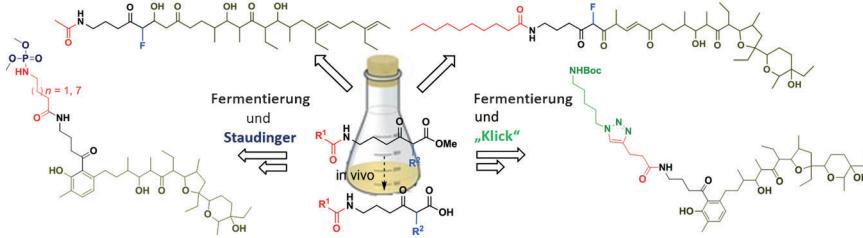
Ein pseudokapazitives Glasfenster ( $15 \times 15 \text{ cm}^2$ ) wurde durch Abscheidung von  $\text{WO}_3$  auf fluordotiertem Zinnoxidglas erhalten. Solche „intelligenten“ pseudo-

kapazitiven Gläser haben ein großes Potential als elektrochrome Fenster und als Energiequelle für elektrische Geräte wie Mobiltelefone oder Laptops.



**Fünfatomige Baueinheit:** N-Arylsubstituierte Nitrone wurden als fünfatomige Kupplungspartner in der Rhodium-katalysierten Cyclisierung mit Diinen verwendet. In dieser Reaktion fungierte der Nitronrest als dirigierende Gruppe für die katalyti-

sche C-H-Aktivierung des N-Arylrests. Dieser formale [2+2+5]-Ansatz ermöglicht mit hoher Substratbreite den schnellen Zugang zu verbrückten achtgliedrigen Heterocyclen.



**Nicht natürlich:** Die Fermentierung von ACP-Mutanten von *S. lasaliensis* in Gegenwart funktionalisierter chemischer Sonden mit anschließenden orts-

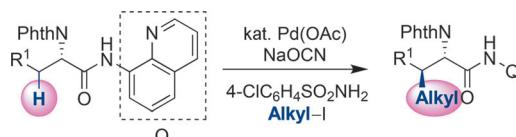
selektiven Modifizierungen liefert eine Bibliothek von nichtnatürlichen Lasalocid-A-Vorstufen und -Derivaten.

## Biosynthese

E. Riva, I. Wilkening, S. Gazzola, W. M. A. Li, L. Smith, P. F. Leadlay, M. Tosin\* **12138–12143**



Chemical Probes for the Functionalization of Polyketide Intermediates



**Abgezweigt:** In der Titelreaktion reagieren nichtaktivierte  $\beta$ -Methylen-C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen von  $\alpha$ -Aminosäuresubstraten mit Alkyliodiden. Die Bildung der C(Alkyl)-

C(Alkyl)-Bindung verläuft mit guten Ausbeuten, und Folgereaktionen bieten Zugang zu  $\beta$ -verzweigten Aminosäuren.

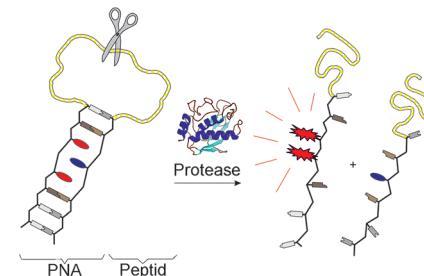
## Aminosäuren

K. Chen, B.-F. Shi\* **12144–12148**



Sulfonamide-Promoted Palladium(II)-Catalyzed Alkylation of Unactivated Methylenic C(sp<sup>3</sup>)-H Bonds with Alkyl Iodides

**Es werde Excimerlicht:** Die große Stokes-Verschiebung und lange Lebensdauer der Excimeremission erleichtern Messungen in optisch dichten, autofluoreszierenden Medien wie Blutserum. Die proteolytische Spaltung stört jedoch die Proximitätsbeziehungen, die für eine excimerbasierte Signalgebung notwendig wären. Ein neuer Ansatz ermöglicht es, Excimere durch proteolytische Spaltung einer haarnadelstrukturierten Peptidnukleinsäure(PNA)-Peptid-Sonde anzuschalten.



## Fluoreszenzsonden

M. Fischbach, U. Resch-Genger, O. Seitz\* **12149–12153**



Proteasesonden, die Spaltung durch Excimeremission anzeigen

DOI: 10.1002/ange.201484414

## Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Ein „legendenhaften Klang“ attestiert Ulrich Wannagat dem Namen Robert Schwarz zu Beginn des Aufsatzes „Zur Entwicklung der Silicium-Chemie“; faktisch handelt es sich um einen Nachruf auf Robert Schwarz. Wannagat, selbst bedeutender Silicium-chemiker, bedient sich großer Worte: „Einst leuchtete das Dreigestirn Ruff-

Stock-Schwarz unverkenbar am Himmel, ehe es nach und nach hinter dem Horizont erlosch“ (Ruff und Stock verstarben bereits 1939 bzw. 1946, Schwarz 1963).

Weitere Aufsätze behandeln photochemische Substitutionen an Metallcarbonylen sowie die Funktion der Ribonuc-

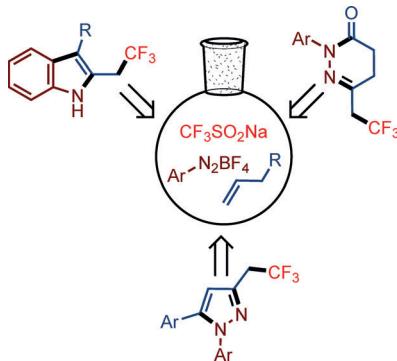
leinsäuren im Organismus; letztere wird zwar schon seit Längerem Schülern der gymnasialen Oberstufe im Biologieunterricht vermittelt, doch die Funktionen von RNA sind immer noch längst nicht alle geklärt (man denke z.B. an miRNA und siRNA).

„Lesen Sie mehr in Heft 21/1964“

Heterocyclen

K. Matcha,  
A. P. Antonchick\* — 12154–12158

█ Mehrkomponentenkaskade zur Synthese von Indolen, Pyrazolen und Pyridazinonen durch Funktionalisierung von Alkenen



**Nach dem Baukastenprinzip:** Eine regioselektive Mehrkomponentenreaktion zur Indolsynthese durch Funktionalisierung einfacher Alkene mit breiter Anwendbarkeit wird beschrieben. Dieser Einstieg in die Fischer-Indolsynthese durch eine neue Anwendung der Alken-Trifluormethylierung liefert auf bequeme Weise verschiedene trifluormethylierte Stickstoffheterocyclen.

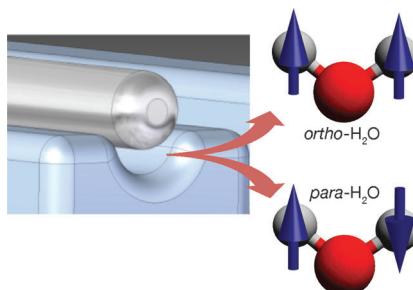


Spinisomere von Wasser

D. A. Horke, Y.-P. Chang, K. Długołęcki,  
J. Küpper\* — 12159–12162



Trennung von *para*-und *ortho*-Wasser



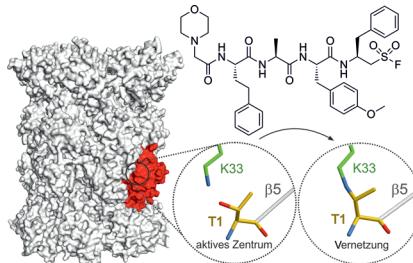
**Mit allen Wassern gewaschen:** Die beiden Kernspinisomere *para*- und *ortho*-Wasser konnten in reinen Molekülstrahlen im jeweiligen absoluten Grundzustand isoliert werden. Reine Proben von *para*-Wasser hatten zuvor nicht erhalten werden können. Diese Technik zur Trennung von Quantenzuständen ist allgemein anwendbar auf alle polaren, neutralen Moleküle und ermöglicht die räumliche Trennung einzelner Quantenzustände und Kernspinisomere.

Immunoproteasom-Inhibition

C. Dubiella, H. Cui, M. Gersch,  
A. J. Brouwer, S. A. Sieber, A. Krüger,  
R. M. J. Liskamp,\*  
M. Groll\* — 12163–12167



Selektive Inhibition des Immunoproteasoms durch ligandeninduzierte Vernetzung des katalytischen Zentrums



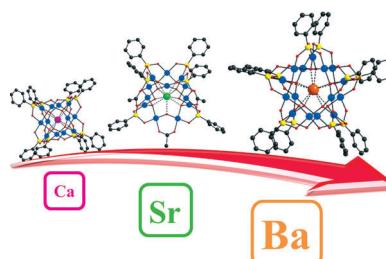
**Peptidische Sulfonylfluoride** wurden mit klinisch erprobten Immunoproteasom-Inhibitoren, die eine  $\alpha',\beta'$ -Epoxyketon-Kopfgruppe tragen, bezüglich Inhibitionsmechanismus, Selektivität und Zytotoxizität verglichen. Die peptidischen Sulfonylfluoride entfernen das katalytisch aktive Nukleophil und vernetzen das Katalysezentrum. Zellbasierte Aktivitäts- und Viabilitätsexperimente empfehlen diese Kopfgruppe für die Entwicklung selektiver Immunoproteasom-Inhibitoren.

Edelmetallate

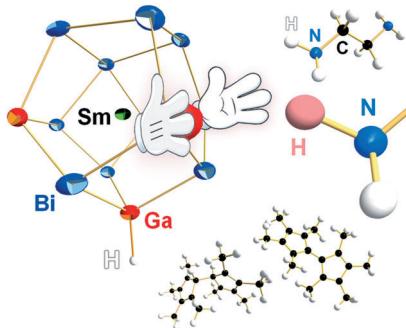
P. Yang, Y. Xiang, Z. Lin, B. S. Bassil,  
J. Cao, L. Fan, Y. Fan, M.-X. Li,  
P. Jiménez-Lozano, J. J. Carbó,  
J. M. Poblet, U. Kortz\* — 12168–12172



Erdalkalimetalle als Gastionen in der Polyoxopalladatchemie: vom Nanowürfel über eine offenschalige Struktur zum Nanostern



**Ein „edler“ Templateeffekt:** Die Form und Größe von Polyoxopalladatclustern wird von der Größe des Erdalkalimetallions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) im Innern des Clusterkäfigs bestimmt. Das kleine  $\text{Ca}^{2+}$  führt zu einem würfelförmigen 12-Palladat, das große  $\text{Ba}^{2+}$  zu einem sternförmigen 15-Palladat und das mittlere  $\text{Sr}^{2+}$  zu einem offenschaligen 12-Palladat als Zwischenstufen (siehe Schema).



**Verlangen nach Protonen:** Die Reaktion von  $[\text{GaBi}_3]^{2-}$  mit  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$  führte zur Bildung des ersten protonierten ternären intermetalloiden Clusters  $[\text{Sm}@\text{Ga}_{3-x}\text{H}_{3-2x}\text{Bi}_{10+x}]^{3-}$  ( $x=0,1$ ). Mittels experimenteller und quantenchemischer Analysen wurde die Existenz von Ga-H-Bindungen nachgewiesen und der Elektronen- und Protonentransfer beim Bildungsprozess beleuchtet.

## Hauptgruppenchemie

B. Weinert, F. Müller, K. Harms, R. Clérac, S. Dehnen\* **12173 – 12177**

Herkunft und Verbleib von Elektronen und Protonen bei der Bildung des intermetalloiden Clusters

$[\text{Sm}@\text{Ga}_{3-x}\text{H}_{3-2x}\text{Bi}_{10+x}]^{3-}$  ( $x=0,1$ )



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.



Die als Very Important Paper (VIP) gekennzeichneten Beiträge müssen von zwei Gutachtern unisono als „sehr wichtig“ eingestuft worden sein.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

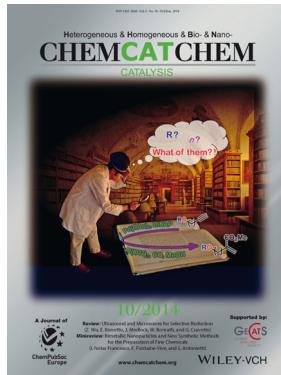


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

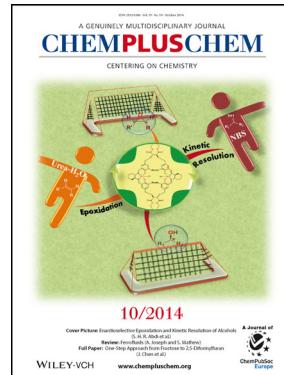
## Weitere Informationen zu:



[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)