



„... Wir sind der Meinung, dass die medizinische Chemie eine viel größere Rolle spielen könnte, als ihr derzeit von der Pharmaindustrie zugestanden wird ...“  
Lesen Sie mehr dazu im Editorial von T. Hoffmann und R. Metternich.

## Editorial

T. Hoffmann,  
R. Metternich\* \_\_\_\_\_ 8800–8801

Die Zukunft der medizinischen Chemie

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

## Service

8818–8820



„Mit achtzehn wollte ich Arzt werden. Ich warte auf die Entdeckung eines Verfahrens, mit dem CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O mit Sonnenlicht in Kohlenhydrate überführt werden können. ...“  
Dies und mehr von und über Ayyappanpillai Ajayaghosh finden Sie auf Seite 8822.

## Autoren-Profil

Ayyappanpillai Ajayaghosh \_\_\_\_\_ 8822

Arthur C. Cope Scholar Awards und Eli Lilly Award \_\_\_\_\_ 8823–8824

## Nachrichten



J.-Q. Yu



E. W. Meijer



T. F. Jamison



J. Aubé



M. R. Wasielewski



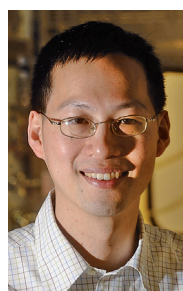
D. I. Schuster



S. A. Snyder



Y. Tang



C. J. Chang

Handbook of Carbon Nano Materials

Francis D'Souza, Karl M. Kadish

## Bücher

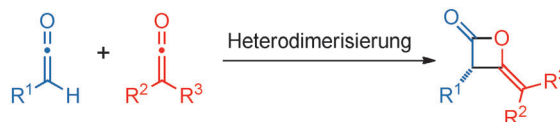
rezensiert von L. Dunsch \_\_\_\_\_ 8825

## Highlights

### Lewis-Base-Katalyse

E. Marqués-López,\*  
M. Christmann\* ————— 8826–8828

β-Lactone durch katalytische  
asymmetrische Heterodimerisierung von  
Ketenen



**Einfach, aber effektiv:** 65 Jahre nach den  
ersten Studien über die Ketendimerisie-  
rung wurde eine asymmetrische Hetero-  
dimerisierung von zwei Ketenen entwik-  
kelt (siehe Schema). Dabei wird die

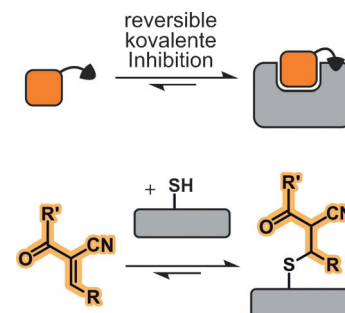
konkurrierende Homodimerisierung des  
monosubstituierten Keten-Donors (blau)  
durch dessen langsame Zugabe zum di-  
substituierten Akzeptor (rot) in den Hin-  
tergrund gedrängt.

### Inhibitoren

C.-U. Lee,  
T. N. Grossmann\* ————— 8829–8831

Reversible und kovalente Inhibition eines  
Zielproteins

**Elektronenarme Michael-Akzeptoren**  
finden Anwendung bei reversiblen Addi-  
tions-/Eliminierungsreaktionen mit Thio-  
len. Derartige Elektrophile wurden ver-  
wendet, um einen bekannten irreversibel  
bindenden Kinaseinhibitor in einen kova-  
lent und reversibel wirkenden Inhibitor zu  
überführen. Dieser Ansatz könnte zur  
Entwicklung hochaffiner und -selektiver  
Inhibitoren führen, welche die mit irre-  
versibler Inhibition verbundenen toxiko-  
logischen Risiken umgehen.



## Essays

### Wirkstoffentwicklung

B. Meunier\* ————— 8832–8837

Hat die Chemie eine Zukunft bei  
therapeutischen Innovationen?



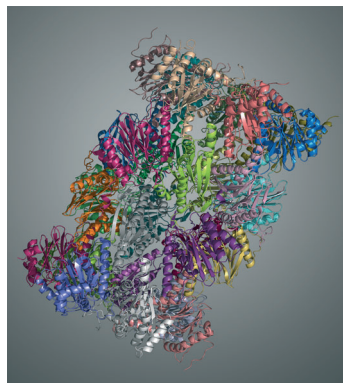
**Keineswegs aus der Mode** sind nieder-  
molekulare, synthetisch-chemische Wirk-  
stoffe. Obgleich Biopharmazeutika zu-  
nehmend in den Fokus der Öffentlichkeit  
geraten sind, bleiben klassische Wirkstof-  
fe weiterhin eine starke Kraft in der phar-  
mazeutischen Industrie. Kostengünstige  
niedermolekulare Wirkstoffe tragen ent-  
scheidend dazu bei, ein bezahlbares Ge-  
sundheitswesen aufrechtzuerhalten.

## Aufsätze

### Immunoproteasom

E. M. Huber,\* M. Groll\* — 8838–8850

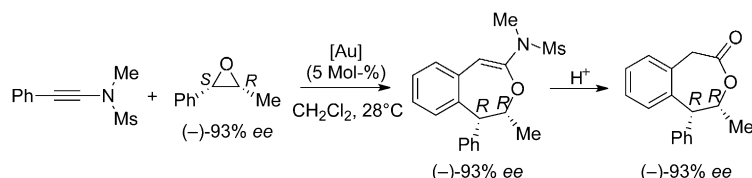
Inhibitoren für das konstitutive  
Proteasom und das Immunoproteasom:  
aktuelle und zukünftige Tendenzen in der  
Medikamentenentwicklung



**Abbaustopp:** Kürzlich wurden die ersten  
Immunoproteasom-spezifischen Inhibito-  
ren entwickelt. Da der affinste Hemmstoff  
bei Autoimmunerkrankungen therapeu-  
tisch wirksam ist, erschließt dies neue  
Anwendungsgebiete für Proteasominhibi-  
toren. Struktur-Affinitäts-Studien mit den  
Kristallstrukturen des Immunoprotea-  
soms (siehe Bild) und des konstitutiven  
Proteasoms erleichtern zukünftige Wirk-  
stoff-Entwicklungen.

## Zuschriften

### Synthesemethoden



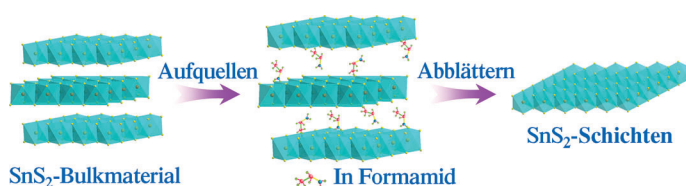
**Gold kann mehr:** [4+3]-Cycloadditionen von Areninamiden und Epoxiden mit hoher Substratbreite werden durch Goldkatalyse ermöglicht (siehe Schema; Ms =

Methansulfonyl). Ein  $\text{S}_{\text{N}}2$ -artiger Vorderseitenangriff des Phenyls an den Oxiraning bedingt vermutlich die Retention der Konfiguration.

S. N. Karad, S. Bhunia,  
R.-S. Liu\* \_\_\_\_\_ **8852–8856**

Retention of Stereochemistry in Gold-Catalyzed Formal [4+3] Cycloaddition of Epoxides with Areninamides

Frontispiz



**Manipulation auf atomarer Ebene:** Drei Atome dicke Zinndisulfid-Einzelschichten wurden durch Ablättern hergestellt (siehe Bild). Die  $\text{SnS}_2$ -Schichten haben eine größere Zustandsdichte an der

Valenzbandkante. Eine Photoelektrode aus diesem Material erreicht bei der Umwandlung von sichtbarem Licht einen Wirkungsgrad von 38.7 %, der höher ist als die meisten veröffentlichten Werte.

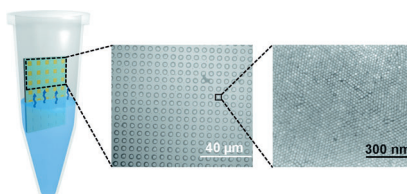
### Wasserspaltung

Y. F. Sun, H. Cheng, S. Gao, Z. H. Sun,  
Q. H. Liu, Q. Liu, F. C. Lei, T. Yao, J. F. He,  
S. Q. Wei,\* Y. Xie\* \_\_\_\_\_ **8857–8861**

Freestanding Tin Disulfide Single-Layers Realizing Efficient Visible-Light Water Splitting

Innentitelbild

**Dicht gepackte Nanostäbe:** Ein Selbstorganisationsprozess auf der Basis von Konvektions- und Kapillarkräften wurde genutzt, um lithographisch vorgegebene Bereiche mit Anordnungen aufrecht stehender Goldnanostäbe zu versehen (siehe Bild). Die hexagonal dichteste Packung der Goldnanostäbe erzeugt ein ideales Substrat für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie.

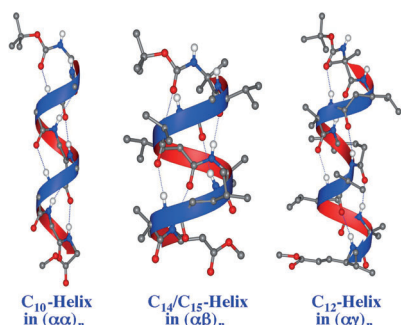


### Nanofabrikation

T. Thai, Y. H. Zheng, S. H. Ng, S. Mudie,  
M. Altissimo, U. Bach\* \_\_\_\_\_ **8862–8865**

Self-Assembly of Vertically Aligned Gold Nanorod Arrays on Patterned Substrates

Rücktitelbild



**Lern Deine  $\alpha\beta\gamma$ 's:** Die kristallographische Charakterisierung mehrerer oligomerer Peptide enthüllte die Vielfalt an Wasserstoffbrückenmustern in rückgraterweiterten hybriden Helices (siehe Schema; C grau, H weiß, O rot, N blau).  $\text{C}_{12}$ -Helices traten in der Reihe der  $\alpha\gamma$ -Peptide für  $n = 2-8$  auf. Dagegen fanden sich in  $\alpha\alpha$ - und  $\alpha\beta$ -Peptidsequenzen  $\text{C}_{10}$ - bzw. eine Mischung aus  $\text{C}_{14}$ - und  $\text{C}_{15}$ -Helices.

### Helices hybrider Peptide

K. Basuroy, B. Dinesh, N. Shamala,\*  
P. Balaram\* \_\_\_\_\_ **8866–8869**

Structural Characterization of Backbone-Expanded Helices in Hybrid Peptides:  $(\alpha\gamma)_n$  and  $(\alpha\beta)_n$  Sequences with Unconstrained  $\beta$  and  $\gamma$  Homologues of L-Val



Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



# Angewandte Fest-Symposium

GDCh  
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Dienstag, den 12. März 2013

Henry-Ford-Bau / FU Berlin\*

## Redner



Carolyn R.  
Bertozzi



François  
Diederich



Alois  
Fürstner



Roald Hoffmann  
(Nobelpreis 1981)



Susumu  
Kitagawa



Jean-Marie Lehn  
(Nobelpreis 1987)



E.W. „Bert“  
Meijer



Frank  
Schirmacher  
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert  
Schlögl



George M.  
Whitesides



Ahmed Zewail  
(Nobelpreis 1999)

Weitere Informationen:



[angewandte.org/symposium](http://angewandte.org/symposium)

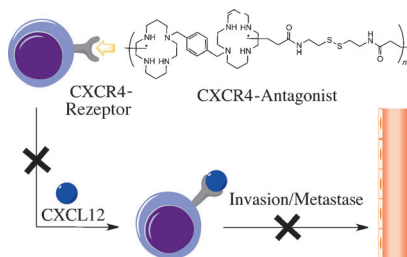


\* Die Chemiedozententagung 2013 findet am 11. und 13. März 2013 an gleicher Stelle statt.

 WILEY-VCH

  
GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

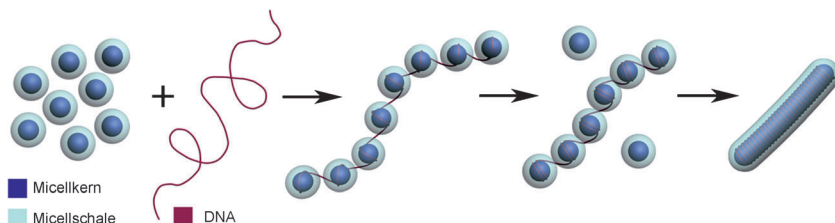
**Gut kombiniert:** Ein biologisch abbaubares Polykation mit Bicyclam-Strukturmotiv, das als CXCR4-Antagonist wirkt, lässt auf eine Kombination der Krebs-Chemotherapie mit der Gen- oder siRNA-Therapie hoffen. In dieser Doppelfunktion verhindert das Polykation das Eindringen von Krebszellen, indem es die CXCL12-stimulierte CXCR4-Aktivierung inhibiert (siehe Schema), und es bringt zugleich effizient und sicher therapeutische DNA in die Krebszellen ein.



### Wirkstofftransport

J. Li, Y. Zhu, S. Hazeldine, C. Li, D. Oupický\* 8870–8873

Dual-Function CXCR4 Antagonist Polyplexes To Deliver Gene Therapy and Inhibit Cancer Cell Invasion



**Lieber Faser als Kette:** Zusammenlagerungen aus DNA und Kern-Schale-Polymermicellen wandeln sich von langen Perlenketten-Strukturen zu kürzeren monodispersen Kern-Schale-Nanofasern

mit Spulenform (siehe Bild). Dieser Selbstorganisationsprozess führt zu ein-dimensionalen Nanomaterialien mit bestimmten Abmessungen und Zusammensetzungen.

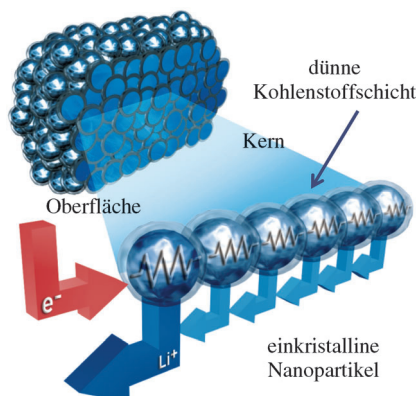
### Biomimetische Synthesen

K. Zhang, M. Jiang, D. Chen\* 8874–8877

DNA/Polymeric Micelle Self-Assembly Mimicking Chromatin Compaction



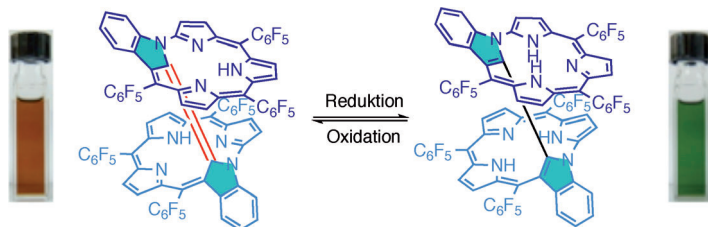
**Elektrisierende Ergebnisse:** Die Entladungsrate von Lithiumionenbatterien (LIBs) lässt sich durch Verkleinern der Abmessungen des aktiven Materials erhöhen, was allerdings zu LIBs mit unzureichenden Elektrodendichten führen würde. Dieses Problem wurde gelöst, indem kohlenstoffbeschichtete einkristalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Nanopartikelcluster als LIB-Kathodenmaterial synthetisiert wurden; dieses Material kann auf dem Stromkollektor dicht gepackt werden.



### Nanopartikel

S. Lee, Y. Cho, H. K. Song, K. T. Lee, J. Cho\* 8878–8882

Carbon-Coated Single-Crystal  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Nanoparticle Clusters as Cathode Material for High-Energy and High-Power Lithium-Ion Batteries



**Ganz verschieden:** Zwei neue Benzonorrol-Dimere mit direkter Verknüpfung weisen kleine Ebenenabstände unter 3.5 Å auf. Doch während in der oxidierten Form

(links) eine starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung vorliegt, war diese in der reduzierten Form (rechts) vernachlässigbar – trotz des kleineren  $\pi$ - $\pi$ -Abstands.

### Porphyrinoide

M. Toganoh, Y. Kawabe, H. Uno, H. Furuta\* 8883–8886

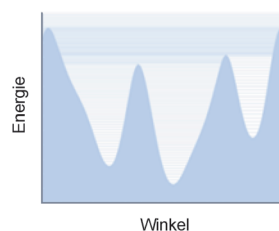
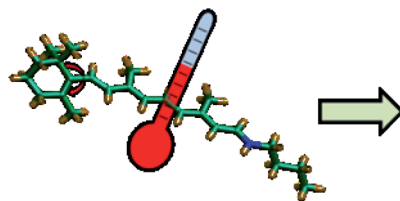
Unique Interaction between Directly Linked Laminated  $\pi$  Planes in the Benzonorrol Dimer



Photochemie

Y. Toker, A. Svendsen, A. V. Bochenkova,  
L. H. Andersen\* 8887–8891

Probing the Barrier for Internal Rotation of  
the Retinal Chromophore



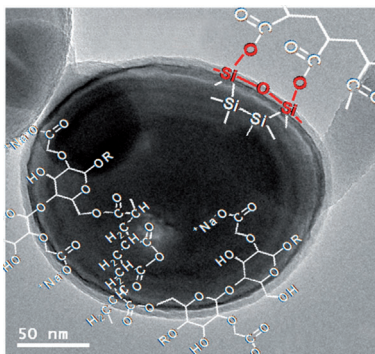
**Molekulare Kalorimetrie an Ionen:** Eine Methode zum Messen von Wärmekapazitäten isolierter gasförmiger Chromophore wird vorgestellt und auf eine pro-

tonierte Retinal-Schiff-Base angewendet (siehe Bild). Das Potenzial dieser Methode zur Untersuchung interner Rotationsbarrieren wird diskutiert.

Anodenmaterialien

B. Koo, H. Kim, Y. Cho, K. T. Lee,  
N.-S. Choi,\* J. Cho\* 8892–8897

A Highly Cross-Linked Polymeric Binder  
for High-Performance Silicon Negative  
Electrodes in Lithium Ion Batteries



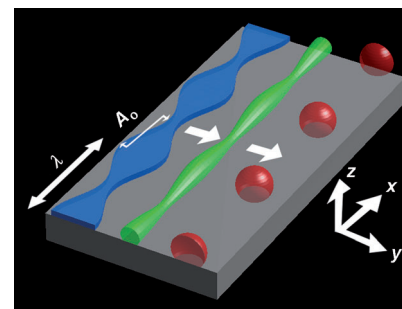
**Ein vernetztes Polymer** als Bindemittel (rot im Bild) verhindert mechanische Brüche in negativen Siliciumelektroden. Silicium-Nanopulver in einem 3D-Gerüst aus Polyacrylsäure und Natriumcarboxymethylcellulose zeigt eine hohe reversible Kapazität ( $> 2000 \text{ mAh g}^{-1}$ ) nach 100 Zyklen bei  $30^\circ\text{C}$  und behält eine hohe Kapazität und Stromdichte bei.

Gesteuerte Aggregation

J. D. Fowlkes, S. R. Horton,  
M. Fuentes-Cabrera,  
P. D. Rack\* 8898–8902

Signatures of the Rayleigh-Plateau  
Instability Revealed by Imposing Synthetic  
Perturbations on Nanometer-Sized Liquid  
Metals on Substrates

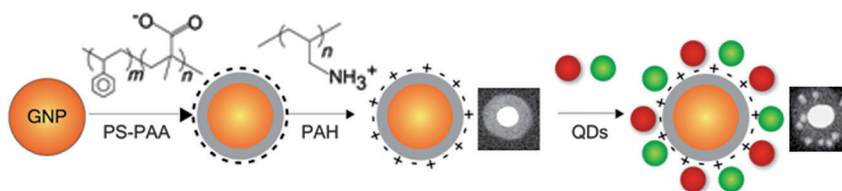
**Musterbildung auf mehreren Längenskalen** ist eine Grundvoraussetzung, um die Funktion einer präzisen Nanoanordnung auf die Meso- und die Mikroskala zu übertragen. Methoden mit Selbstorganisation und gesteuerter Aggregation könnten dabei helfen, Anordnungen aus Nanopartikeln einer bestimmten Form in genau kontrolliertem Abstand voneinander zu verwirklichen. Das Entnetzen eines  $10 \text{ \AA}$  dicken Films aus flüssigem Kupfer auf Graphit wurde in Moleküldynamiksimulationen auf der Nanoskala untersucht.



Bionanotechnologie

F. Song, P. Tang, H. Durst, D. Cramb,  
W. Chan\* 8903–8907

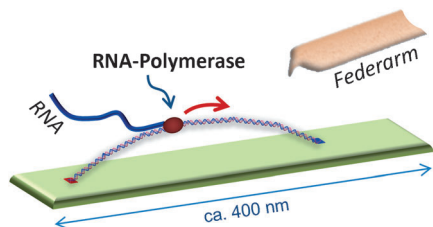
Nonblinking Plasmonic Quantum Dot  
Assemblies for Multiplex Biological  
Detection



**Schichtweise Polyelektrolyt-Abscheidung,** bei der die stöchiometrische Zusammensetzung und der Abstand zwischen Quantenpunkten (QDs) und Goldnanopartikeln (GNPs) genau eingestellt wird, liefert die Titelsysteme. Die Konjugation

biologischer Erkennungsmoleküle an diese Nano-Strichcodes ermöglicht eine gezielte Einschleusung in Zellen und eine verlängerte Verweilzeit bei minimaler Toxizität.





**Schnappschüsse der Transkription:** Die Bewegung eines T7-RNA-Polymerase-(RNAP)-Moleküls entlang eines DNA-Doppelstrang(dsDNA)-Templats auf einer DNA-Origami-Plattform (grün, siehe Schema) wurde mit Hochgeschwindigkeits-AFM verfolgt. An einem dsDNA-Templat mit einer Länge von einer Kilobase, das den T7-Promotor enthielt, wurden AFM-Bilder von der Transkription durch die RNAP aufgenommen, und die produzierte biotinylierte RNA wurde durch Streptavidin-Markierung nachgewiesen.

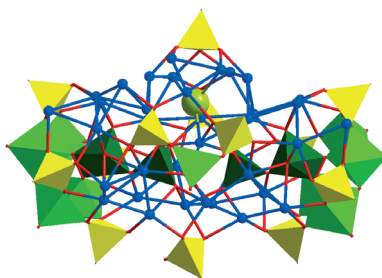
### Rasterkraftmikroskopie

M. Endo,\* K. Tatsumi, K. Terushima, Y. Katsuda, K. Hidaka, Y. Harada, H. Sugiyama\* \_\_\_\_\_ 8908–8912

Direct Visualization of the Movement of a Single T7 RNA Polymerase and Transcription on a DNA Nanostructure



**Riesige gemischte Cluster** entstehen aus einem mehrkernigen supramolekularen Silber(I)-*tert*-butylethimid-Baustein und phosphonatfunktionalisierten Oxovanadaten als Oberflächenkomponente. Verschiedene anionische Spezies können bei diesem Prozess als Template eingeschlossen werden. Das Bild zeigt ein  $\text{Ag}_{36}^-$  Clusteranion, in dem ein Chloridion (Kugel) und zwei  $[(\text{O}_2)(\text{V}_2\text{O}_6)]^{4-}$ -Ionen (dunkelgrün) verkapselt sind. Ag blau, O rot, P gelb, V grün.

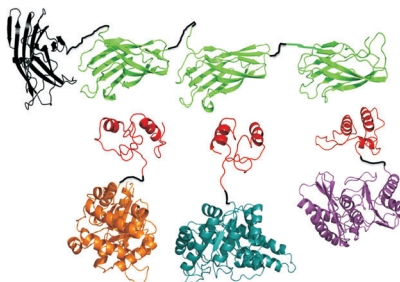


### Clusterverbindungen

Y.-P. Xie, T. C. W. Mak\* \_\_\_\_\_ 8913–8916

High-Nuclearity Silver Ethynide Clusters Assembled with Phosphonate and Metavanadate Precursors

**Drei Enzyme** – Triosephosphatisomerase (orange im Bild), Aldolase (cyan) und Fructose-1,6-bisphosphatase (violett) –, die Dockerine (rot) enthalten, lagern sich durch Wechselwirkung mit den drei verschiedenen Cohesinen (grün) eines Mini-Scaffoldin-Proteins zu einem statischen trifunktionalen Enzymkomplex zusammen. Der synthetische Enzymkomplex zeigt bessere Reaktionsgeschwindigkeiten als die unkomplexierte Mischung aus den drei Enzymen bei gleicher Enzymkonzentration.



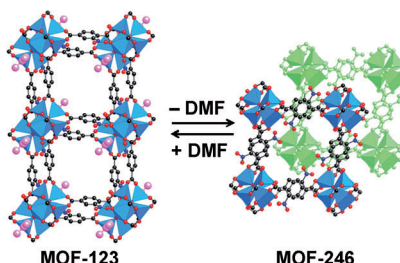
### Biokatalyse

C. You, S. Myung, Y.-H. P. Zhang\* \_\_\_\_\_ 8917–8920

Facilitated Substrate Channeling in a Self-Assembled Trifunctional Enzyme Complex



**Reversibles Ineinander:** Kristalle des Metall-organischen Gerüsts MOF-123  $[\text{Zn}_7\text{O}_2(\text{NBD})_5(\text{DMF})_2]$  haben eine dreidimensionale poröse Struktur, in der DMF-Liganden (rosa im Bild) in kleine Kanäle hineinragen. Entfernt man diese Liganden, so resultiert das doppelt verzahnte Gerüst MOF-246  $[\text{Zn}_7\text{O}_2(\text{NBD})_5]$ , das auf DMF-Zugabe hin wieder in MOF-123 übergeht. NBD = 2-Nitrobenzol-1,4-dicarboxylat.



### Metall-organische Gerüststrukturen

S. B. Choi, H. Furukawa, H. J. Nam, D.-Y. Jung, Y. H. Jhon, A. Walton, D. Book, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, J. Kim\* \_\_\_\_\_ 8921–8925

Reversible Interpenetration in a Metal–Organic Framework Triggered by Ligand Removal and Addition

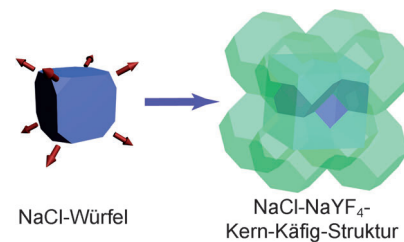


VIP **Selektive Heteroepitaxie**

F. Wang, L.-D. Sun,\* J. Gu, Y.-F. Wang,  
W. Feng, Y. Yang, J. F. Wang,\*  
C.-H. Yan\* 8926–8929

Selective Heteroepitaxial Nanocrystal Growth of Rare Earth Fluorides on Sodium Chloride: Synthesis and Density Functional Calculations

**Selektives Wachstum:** NaYF<sub>4</sub> bildet mit NaCl keine Kern-Schale-Strukturen, sondern wächst an den acht Ecken der NaCl-Nanowürfel, was zu einer Acht-in-eins-Käfigstruktur führt. Nach Dichtfunktionalrechnungen wird die Flächenselektivität durch die Grenzflächenenergie bestimmt, die sich wiederum aus dem Anionenzwang und der Koordinationszahl der Grenzflächen-Y<sup>3+</sup>-Ionen ergibt.

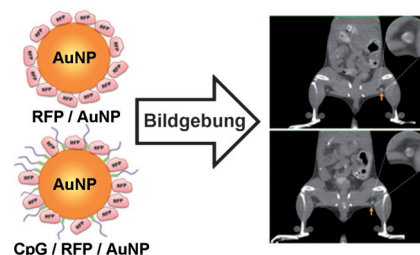


VIP **Funktionalisierte Nanopartikel**

I.-H. Lee, H. K. Kwon, S. An, D. Kim,  
S. Kim, M. K. Yu, J.-H. Lee, T.-S. Lee,  
S.-H. Im, S. Jon\* 8930–8935

Imageable Antigen-Presenting Gold Nanoparticle Vaccines for Effective Cancer Immunotherapy In Vivo

**Goldnanopartikel (AuNPs)** wurden mit einem rot fluoreszierenden Protein (RFP, rosafarbene Formen im Bild) als Modellantigen und einem Oligonukleotid (CpG), das die Immunantwort stimuliert, funktionalisiert. Diese AuNPs ermöglichten bei Verwendung als Krebsimpfstoffe in einem Tumormodell den effizienten Transport eines Antigens zum Zielort, die Verfolgung des Impfstoffs mithilfe nicht-invasiver klinischer Bildgebung sowie Vorbeugung und Behandlung von Krebs.



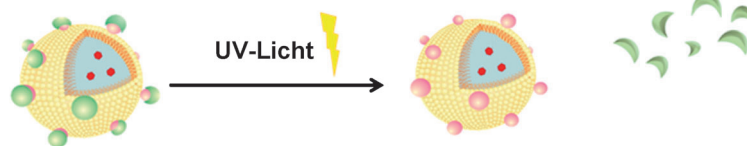
**Wirkstofftransport**

N.-C. Fan, F.-Y. Cheng, J.-A. A. Ho,\*  
C.-S. Yeh\* 8936–8940

Photocontrolled Targeted Drug Delivery: Photocaged Biologically Active Folic Acid as a Light-Responsive Tumor-Targeting Molecule

**Lichtkontrolliert:** Ein Wirkstoff gegen Krebs (rote Punkte im Bild) wurde in bioabbaubaren Nanopartikeln eingeschlossen, die photoaktivierbare Folsäuregruppen auf der Oberfläche tragen. Nach Bestrahlung wird die Photoschutz-

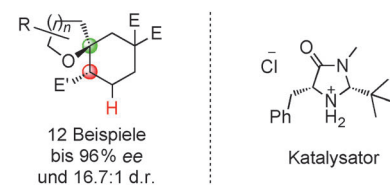
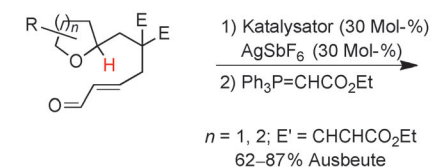
gruppe (grün) abgespalten, und die freie Folsäuregruppe, ein tumorbindendes Agens, bindet an Folsäure Rezeptoren auf Zelloberflächen und führt so zu spezifischer Aufnahme durch die Zielzellen.



**Asymmetrische Katalyse**

Z.-W. Jiao, S.-Y. Zhang, C. He, Y.-Q. Tu,\*  
S.-H. Wang, F.-M. Zhang, Y.-Q. Zhang,  
H. Li 8941–8945

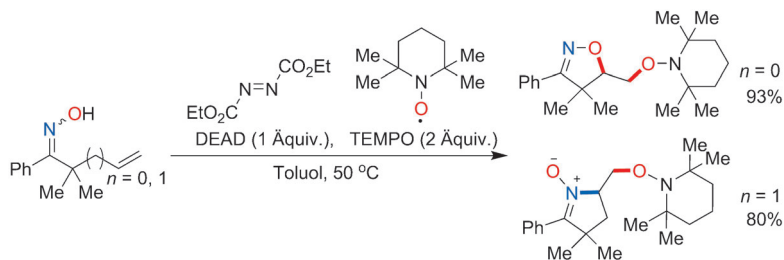
Organocatalytic Asymmetric Direct C<sub>sp3</sub>-H Functionalization of Ethers: A Highly Efficient Approach to Chiral Spiroethers



**Spiroverbindungen:** Eine organokatalytische asymmetrische C<sub>sp3</sub>-H-Funktionalisierung racemischer cyclischer Ether in  $\alpha$ -Stellung gelingt in Gegenwart katalytischer Mengen eines Imidazolidinons und

einer starken Säure. Der hoch enantioselective Tandemprozess aus 1,5-Hydridtransfer und Cyclisierung öffnet einen Zugang zu chiralen Spiroethern mit vielfältigen Strukturen (siehe Schema).





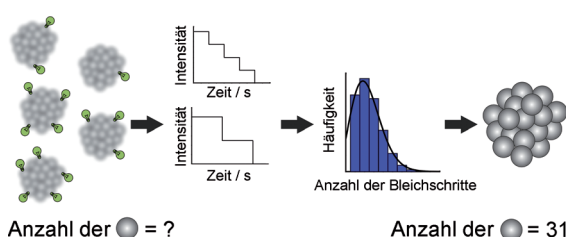
Mit Diethyl-DEAD und TEMPO gelang die intramolekulare Addition von Oximradikalen an C=C-Bindungen zur Bildung von 4,5-Dihydroisoxazolen. Die Reaktion verläuft über eine 5-*exo-trig*-Cyclisierung

unter C-O-Kupplung.  $\gamma,\delta$ -Ungesättigte Ketoxime reagierten ebenfalls und ergaben cyclische Nitronen. Die Reaktion ist ein metallfreier Ansatz für die vicinale Difunktionalisierung nichtaktivierter Alkene.

### Cyclisierungen

B. Han,\* X.-L. Yang, R. Fang, W. Yu, C. Wang, X.-Y. Duan, S. Liu - **8946–8950**

Oxime Radical Promoted Dioxygenation, Oxyamination, and Diamination of Alkenes: Synthesis of Isoxazolines and Cyclic Nitrones



**Proteine bleichen:** Experimente zum Photobleichen von einzelnen Molekülen kombiniert mit dem substöchiometrischen Markieren durch Fluorophore ermöglichen es, die Zahl der Monomere

zu bestimmen, die ein bestimmtes  $\alpha$ -Synuclein-Oligomer bilden. Dieses  $\alpha$ -Synuclein-Oligomer liegt als eine einzelne, wohldefinierte Spezies aus 31 Monomeren vor (siehe Bild).

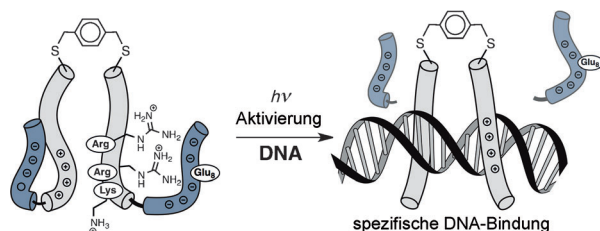
### Einzelmoleküluntersuchungen

N. Zijlstra, C. Blum, I. M. J. Segers-Nolten, M. M. A. E. Claessens, V. Subramaniam\* \_\_\_\_\_ **8951–8954**

Molecular Composition of Substoichiometrically Labeled  $\alpha$ -Synuclein Oligomers Determined by Single-Molecule Photobleaching



Titelbild



**Negativ geladene Anhängsel** – zum Beispiel Glu<sub>8</sub>-Sequenzen – an einem Peptid-dimer, das sich vom GCN4-Transkriptionsfaktor ableitet, verhindern dessen Bindung an DNA. Die spezifische DNA-

Erkennung lässt sich aber durch Bestrahlung mit UV-Licht wiederherstellen, wenn eine photolabile Brücke zwischen dem aciden Anhängsel und dem DNA bindenden Peptid eingebaut wird.

### Elektrostatische Maskierung

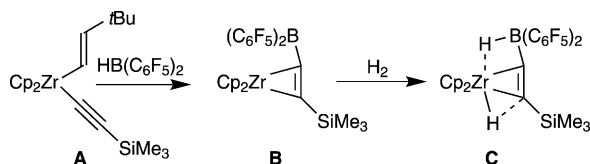
A. Jiménez-Balsa, E. Pazos, B. Martínez-Albardonedo, J. L. Mascareñas,\* M. E. Vázquez\* \_\_\_\_\_ **8955–8959**

Temporary Electrostatic Impairment of DNA Recognition: Light-Driven DNA Binding of Peptide Dimers



### H<sub>2</sub>-Aktivierung

S. K. Podiyanachari, R. Fröhlich,  
C. G. Daniliuc, J. L. Petersen,  
C. Mück-Lichtenfeld, G. Kehr,  
G. Erker\* ————— 8960–8963



**Wasserstoffspaltung:** Die Reaktion des Zirconiumkomplexes **A** mit dem Piers-Boran [HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] liefert den ungewöhnlichen Borylalkin-Zirconocenkomplex **B**, der

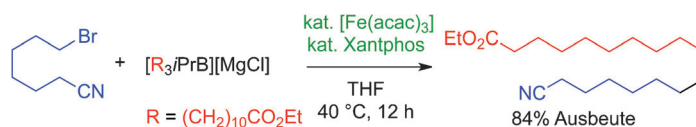
Diwasserstoff aktivieren kann und dabei den doppelt Hydrido-verbrückten Alkin-zirconiumkomplex **C** ergibt.



Hydrogen Activation by an Intramolecular Boron Lewis Acid/Zirconocene Pair

### Kreuzkupplungen

T. Hatakeyama, T. Hashimoto,  
K. K. A. D. S. Kathirarachchi, T. Zenmyo,  
H. Seike, M. Nakamura\* — 8964–8967



Eine chemoselektive Suzuki-Miyaura-Kupplung von primären und sekundären Alkylhalogeniden wurde unter Verwendung eines Eisen/Xantphos-Katalysators realisiert. Die primären und sekundären

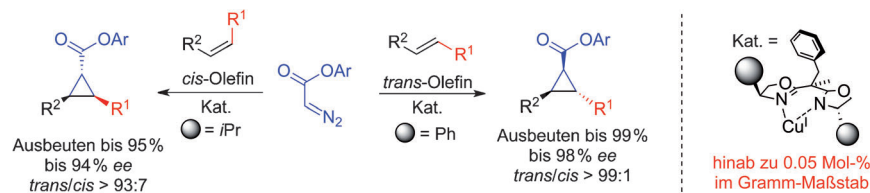
Alkylbromide reagieren in guten Ausbeuten zu den Kupplungsprodukten. Auch langkettige Fettsäurederivate können synthetisiert werden (siehe Schema; acac = Acetylacetonato).



Iron-Catalyzed Alkyl-Alkyl Suzuki-Miyaura Coupling

### Asymmetrische Cyclopropanierungen

J. Li, S.-H. Liao, H. Xiong, Y.-Y. Zhou,  
X.-L. Sun,\* Y. Zhang, X.-G. Zhou,  
Y. Tang\* ————— 8968–8971



Um ihre C<sub>2</sub>-Symmetrie zu brechen, wurden Bis(oxazolin)-Liganden für die kupferkatalysierte asymmetrische Cyclopropanierung von 1,2-disubstituierten Alkenen mit angehängten Gruppen versehen. Unter milden Bedingungen konn-

ten sowohl *cis*- als auch *trans*-1,2-substituierte Alkene hoch diastereo- und enantioselectiv in die entsprechenden 1,2,3-trisubstituierten Cyclopropane umgewandelt werden (siehe Schema).

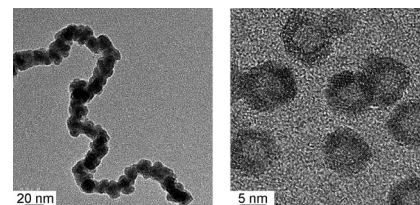


Highly Diastereo- and Enantioselective Cyclopropanation of 1,2-Disubstituted Alkenes

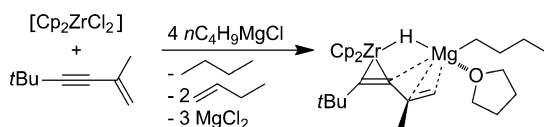
### Nanostrukturen

Q. He, T. Yuan, S. Wei,\*  
N. Haldolaarachchige, Z. Luo,  
D. P. Young, A. Khasanov,  
Z. Guo\* ————— 8972–8975

**Andere Form, anderer Magnetismus:** Ferromagnetische  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähte (linkes Bild) mit einer Sättigungsmagnetisierung ( $M_s$ ) von 54.0 emu g<sup>-1</sup> und einer Koerzitivität von 518 Oe bei Raumtemperatur sowie superparamagnetische hohle  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel (rechts) mit  $M_s = 2.9$  emu g<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur wurden durch thermische Zersetzung von [Fe(CO)<sub>5</sub>] synthetisiert. Dabei wirkte auf Polypropylen verankertes Maleinanhydrid als Stabilisator.



Morphology- and Phase-Controlled Iron Oxide Nanoparticles Stabilized with Maleic Anhydride Grafted Polypropylene



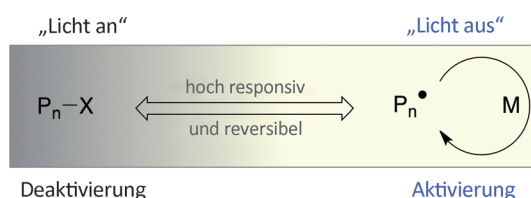
Ein Enin-Zirconium-Komplex stabilisiert molekulares Magnesiumhydrid ( $\text{MgH}_2$ ) und sogar das molekulare Alkylmagnesiumhydrid  $n\text{C}_4\text{H}_9\text{MgH}$ . Die Systeme

zeigen eine  $\pi$ -Komplexierung des Olefins mit dem Magnesiumzentrum (siehe Schema; Cp = Cyclopentadienyl).

### Organometallverbindungen

G. Bender, T. Wiegand, H. Eckert, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, C. Mück-Lichtenfeld, S. Ndambuki, T. Ziegler, G. Kehr, G. Erker\* **8976–8979**

Binding of Molecular Magnesium Hydrides to a Zirconocene–Enyne Template



An, aus: Eine lebende radikalische Polymerisation, die ppm-Konzentrationen eines Iridium-Photoredoxkatalysators verwendet, ermöglicht die Steuerung des Kettenwachstums mithilfe von sichtbarem Licht (siehe Schema;  $\text{P}_n$  = Poly-

merkette, X = Halogen, M = Monomer). Der Prozess wird durch Licht aktiviert und deaktiviert, gestattet die Einstellung von Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung und toleriert verschiedene funktionelle Gruppen.

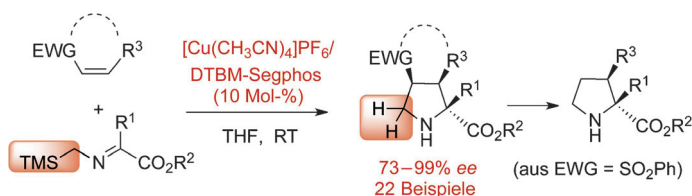
### Polymerisationen

B. P. Fors, C. J. Hawker\* **8980–8983**

Control of a Living Radical Polymerization of Methacrylates by Light



### Innen-Rücktitelbild



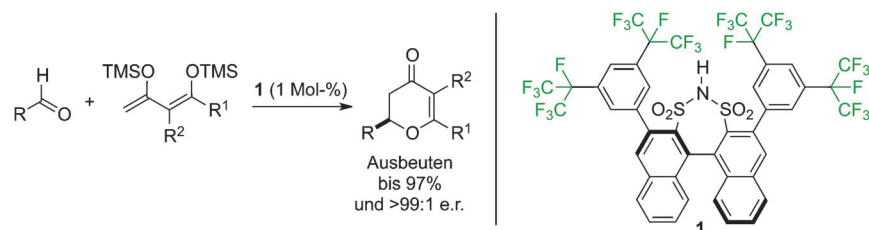
Prolin im Visier: Die Titelreaktion von  $\alpha$ -Silyliminen mit aktivierten Olefinen verläuft in Gegenwart eines  $\text{Cu}^I$ /DTBM-Segphos-Katalysatorsystems hoch dia- und enantioselektiv. Der Prozess führt direkt zu hoch enantiomerenangereicherten

5-unsubstituierten Prolinderivaten mit quartären Zentren in  $\alpha$ -Stellung. TMS = Trimethylsilyl, DTBM-Segphos = 5,5'-Bis[di(3,5-di-*tert*-butyl-4-methoxyphenyl)phosphanyl]-4,4'-bi-1,3-benzodioxol.

### Asymmetrische Katalyse

J. Hernández-Toribio, S. Padilla, J. Adrio,\* J. C. Carretero\* **8984–8988**

Catalytic Asymmetric Synthesis of  $\alpha$ -Quaternary Proline Derivatives by 1,3-Dipolar Cycloaddition of  $\alpha$ -Silylimines



Sperrig mit F: Die Titelreaktion mit 1 Mol-% des neuen chiralen Perfluoriso-propyl-substituierten Disulfonimid-Katalysators **1** liefert 2,6-disubstituierte und 2,5,6-trisubstituierte Dihydroprone in guten Ausbeuten und mit ausgezeichne-

ten Enantiomerenverhältnissen. Die Methode stellte ihre Nützlichkeit durch die erste enantioselektive Synthese eines wirksamen Aromatase-Inhibitors unter Beweis.

### Asymmetrische Katalyse

J. Guin, C. Rabalagos, B. List\* **8989–8993**

Highly Enantioselective Hetero-Diels–Alder Reaction of 1,3-Bis(silyloxy)-1,3-dienes with Aldehydes Catalyzed by Chiral Disulfonimide

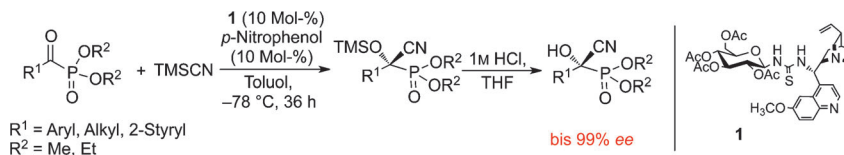




Organokatalyse

S. S. Kong, W. D. Fan, G. P. Wu,  
Z. W. Miao\* 8994–8997

Enantioselective Synthesis of Tertiary  $\alpha$ -Hydroxy Phosphonates Catalyzed by Carbohydrate/Cinchona Alkaloid Thiourea Organocatalysts



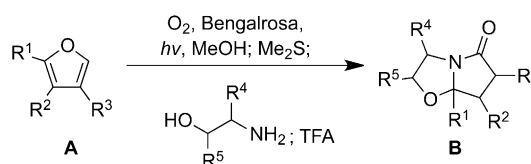
**Eine Prise Zucker:** Für die asymmetrische Addition von Trimethylsilylcyanid an  $\alpha$ -Ketophosphonate wurde der neue difunktionelle, Kohlenhydrat- und Cinchonin-substituierte Thioharnstoff **1** ent-

worfen. Die Produkte dieser Addition konnten zu tertiären  $\alpha$ -Hydroxyphosphonaten hydrolysiert werden, die in hervorragenden Enantioselektivitäten erhalten wurden.

Synthesemethoden

D. Kalaitzakis, T. Montagnon,  
I. Alexopoulou,  
G. Vassilikogiannakis\* 8998–9001

A Versatile Synthesis of Meyers' Bicyclic Lactams from Furans: Singlet-Oxygen-Initiated Reaction Cascade



**In einem Rutsch:** Die bicyclischen Meyers-Lactame sind in hoher Ausbeute aus Furanen zugänglich, wenn eine durch Singulett-Sauerstoff initiierte Eintopfreaktionskaskade genutzt wird (siehe Schema;

TFA = Trifluoressigsäure). Das Synthesepotenzial dieser Methode ist erheblich, denn sie bietet einen einfachen Zugang zu einer Vielzahl an Furanen mit unterschiedlichsten Substituenten.

DOI: 10.1002/ange.201205556

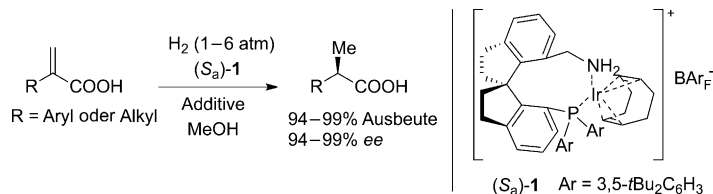
## Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. der 125. Jahrgang „steht vor der Tür!“ Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Das Thema des Aufsatzes „Biologie und Biochemie der Fortpflanzung und ihre Beeinflussung“ von W. Jöchle (Schering AG) dürfte 1962 hochaktuell gewesen sein, hatte Schering doch erst im Jahr zuvor die „Pille“ auf dem europäischen Markt eingeführt. In den Schlussbemerkungen heißt es: „Wie weit alle hier skizzierten Maßnahmen praktische Be-

deutung erlangen können, ist nicht zu übersehen.“ Ein weiterer Aufsatz beschäftigt sich mit einer damals noch relativ neuen elektrochemischen Analyse-methode, der Coulometrie, wobei ein Schwerpunkt auf Anwendungen im Eisenhüttenlabor liegt. Im Zuschriftenteil ist nachzulesen, dass Thioschweflige Säure ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ ) das Primärprodukt bei

der Bildung der Wackenroderschen Flüssigkeit beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung von Schwefeldioxid ist und dass Pyryliumsalze in einer intramolekularen Wittig-Reaktion zu Benzolderivaten umgesetzt werden können.



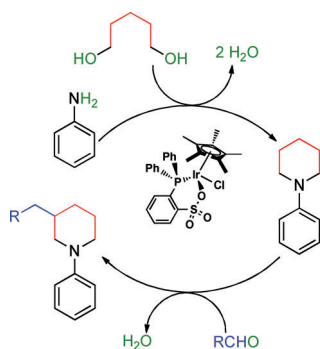
**Hoch aktiv:** Iridium-Komplexe mit chiralen Spiro-Aminophosphanliganden wurden synthetisiert und als Katalysatoren für die asymmetrische Hydrierung von  $\alpha$ -substituierten Acrylsäuren eingesetzt

(siehe Schema). Die Komplexe waren hochaktive Katalysatoren mit Umsatzfrequenzen bis  $6000 \text{ h}^{-1}$ , und die Katalysatormenge konnte auf 0.01 Mol-% gesenkt werden.

### Homogene Katalyse

S.-F. Zhu, Y.-B. Yu, S. Li, L.-X. Wang,  
Q.-L. Zhou\* \_\_\_\_\_ 9002–9005

Enantioselective Hydrogenation of  $\alpha$ -Substituted Acrylic Acids Catalyzed by Iridium Complexes with Chiral Spiro Aminophosphine Ligands



**Staffelübergabe:** Ein atomökonomischer Tandem-Wasserstoffautotransfer unter Iridium(III)-Katalyse wurde zur effizienten Synthese von N-Arylpiperidinen aus leicht zugänglichen Anilinen, Diolen und Aldehyden eingesetzt (siehe Schema). Das Verfahren ist auch mit dem Einsatz des umweltverträglichen Lösungsmittels Diethylcarbonat kompatibel.

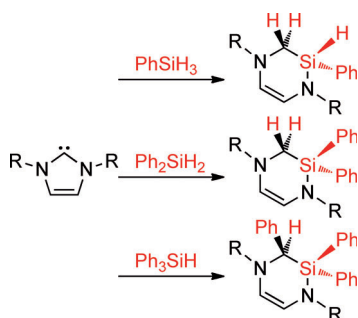
### Synthesemethoden

K. Yuan, F. Jiang, Z. Sahli, M. Achard,  
T. Roisnel, C. Bruneau\* \_\_\_\_\_ 9006–9010

Iridium-Catalyzed Oxidant-Free Dehydrogenative C–H Bond Functionalization: Selective Preparation of N-Arylpiperidines through Tandem Hydrogen Transfers



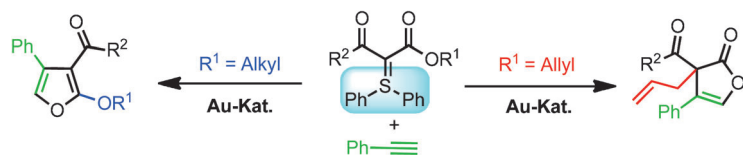
**Ringerweiterung von NHCs!** Die Reaktion N-heterocyclischer Carbene (NHCs) mit Hydrosilanen  $\text{Ph}_{4-n}\text{SiH}_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) führt zu einem vollständigen Aufbrechen des Heterocyclus unter Silyleninsertion in eine der C–N-Bindungen des Carbens (siehe Schema;  $R = \text{Alkyl, Aryl}$ ).



### N-Heterocyclische Carbene

D. Schmidt, J. H. J. Berthel, S. Pietsch,  
U. Radius\* \_\_\_\_\_ 9011–9015

C–N-Bindungsspaltung und Ringerweiterung N-heterocyclischer Carbene durch Hydrosilane



**Ein goldener Schalter:** Eine Gold-katalysierte Synthese von Heterocyclen durch Kupplung doppelt stabilisierter Schwefel-Ylide mit Alkinen wurde entwickelt. Die Reaktivität lässt sich durch einfaches

Modifizieren der elektronenziehenden Reste am Schwefel-Ylid so schalten, dass entweder Furane oder Furanone mit quartären Kohlenstoffzentren gebildet werden (siehe Schema).

### Goldkatalyse

X. Huang, B. Peng, M. Luparia,  
L. F. R. Gomes, L. F. Veiros,  
N. Maulide\* \_\_\_\_\_ 9016–9020

Gold-katalysierte Synthese von Furanen und Furanonen aus Schwefel-Yliden

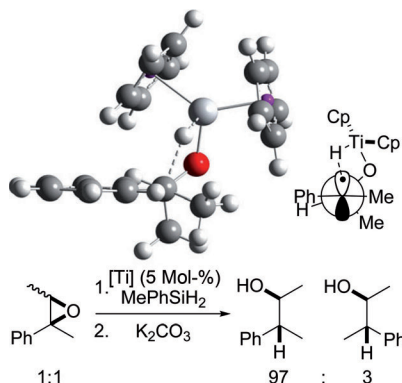


Radikalchemie

A. Gansäuer,\* M. Klatte, G. M. Brändle,  
J. Friedrich\* 9021 – 9024



Nachhaltige stereoselektive  
Radikalreduktion durch katalytischen  
H-Atom-Transfer (HAT)



**Alles cyclisch!** Ein Katalysezyklus und cyclische Übergangszustände machen einen neuen und nachhaltigen HAT in stereoselektiven Radikalreduktionen erst möglich. Ungiftige, leicht zugängliche Silane sind die eigentlichen Reduktionsmittel für Epoxide, die von difunktionellen Titanocen(III)-hydriden katalytisch geöffnet werden.

Bioorganometallchemie

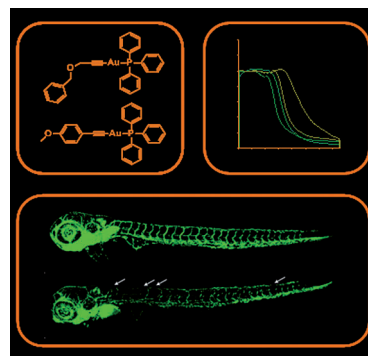
A. Meyer, C. P. Bagowski, M. Kokoschka,  
M. Stefanopoulou, H. Alborzinia, S. Can,  
D. H. Vlecken, W. S. Sheldrick, S. Wölfl,  
I. Ott\* 9025 – 9030



Über die biologischen Eigenschaften von  
Alkynyl(phosphan)gold(I)-Komplexen

Goldene Zeiten für Metallwirkstoffe?

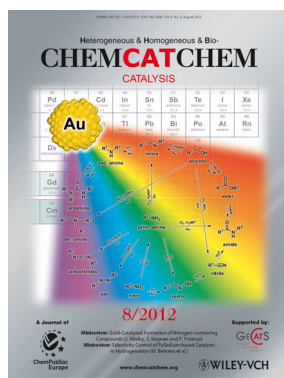
Alkynyl(triphenylphosphan)gold(I)-Komplexe zeigen interessante biologische Aktivität und haben ein vielversprechendes Potenzial für die Wirkstoffentwicklung. Sie stellen starke Hemmstoffe des Enzyms Thioredoxin-Reduktase dar, lösen zellwachstumshemmende Effekte bei kultivierten Tumorzellen aus, beeinflussen den Tumorzellmetabolismus und die mitochondriale Atmung und bewirken antiangiogene Effekte in Zebrafischembryos.



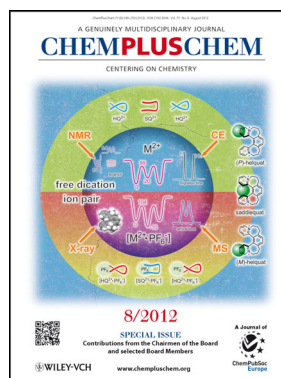
Weitere Informationen zu:



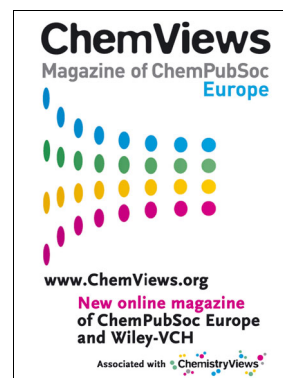
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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