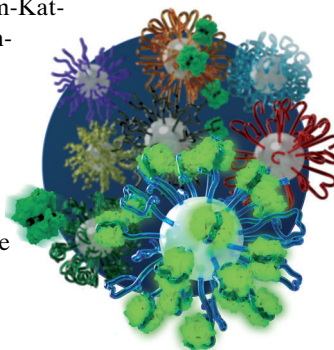


... können bestimmte vororganisierte DNA-Strukturen bilden, in denen zwei mal zwei als „Duette“ dargestellte Guaninreste an den GG-N1-Carbonyl-symmetrischen Basenpaaren beteiligt sind. In der Zuschrift auf S. 4981 ff. zeigen J. Lah, J. Plavec et al. den Übergang dieser „Duette“ in Guanin-Quartette, die als „Streichquartett“ dargestellt sind, wenn sie z.B. mit Kalium-Kationen wechselwirken. Diese Umlagerung führt konsequenterweise zur Bildung von G-Quadruplex-Strukturen.

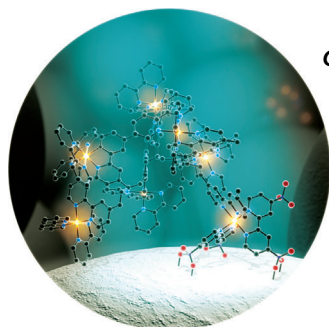
## Aptamer-Screening

H. T. Soh et al. beschreiben in der Zuschrift auf S. 4896 ff. ein neues Partikeldisplay für das Aptamer-Screening, das leistungsfähige Aptamere schnell und kostengünstig zugänglich macht.



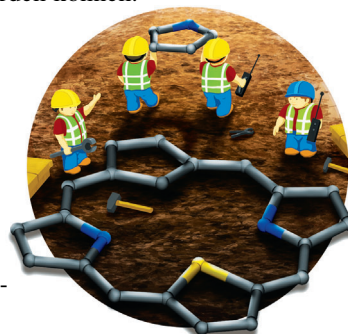
## Oligomerisierung

In der Zuschrift auf S. 4972 ff. berichten T. J. Meyer et al., dass Ruthenium(II)-Vinylpolypyridyl-Komplexe in den Hohlräumen von TiO<sub>2</sub>-Filmen durch elektrochemische radikalische Polymerisation gezüchtet werden können.



## Carbaporphyrinoide

L. Latos-Grażyński et al. stellen in der Zuschrift auf S. 4985 ff. die Synthese eines 21-Carbathia-porphyrins vor. Das Produkt ist das erste meso-substituierte echte Carbaporphyrin mit nicht-substituierter Cyclopentadienyleinheit.



## So erreichen Sie uns:

### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-331  
Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner  
E-Mail: [chem-reprints@wiley-vch.de](mailto:chem-reprints@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-331  
Telefon: (+49) 62 01-606-327

### Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke  
E-Mail: [rights-and-licences@wiley-vch.de](mailto:rights-and-licences@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-332  
Telefon: (+49) 62 01-606-280

### Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner  
E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-331  
Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://www.wileycustomerhelp.com)  
Telefax: (+49) 62 01-606-184  
Telefon: 0800 1800536  
(innerhalb Deutschlands)  
+44(0) 1865476721  
(außerhalb Deutschlands)

### Anzeigen:

Marion Schulz  
E-Mail: [mschulz@wiley-vch.de](mailto:mschulz@wiley-vch.de)  
[jspiess@wiley-vch.de](mailto:jspiess@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-550  
Telefon: (+49) 62 01-606-565

### Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

### Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinentaleuropa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter [www.gdch.de](http://www.gdch.de) oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.

GDCh

GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**  
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



**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.



„... Die Pharmaindustrie muss sich mit wirtschaftlichem und strategischem Druck auseinandersetzen ... Doch auch die Grundlagenforscher stehen vor Schwierigkeiten, weil ihre Geldgeber den Schwerpunkt zu stärker angewandten Programmen verschieben. Diese Rahmenbedingungen führen zu einem Verschmelzen der Interessen beider Bereiche und dem Auftreten von Partnerschaften zwischen ihnen ...“

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von K. C. Nicolaou.

## Editorial

K. C. Nicolaou\* \_\_\_\_\_ 4822 – 4823

Kooperation zwischen Hochschule und Industrie bei der Wirkstoffentwicklung

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

## Service

4838 – 4840



„Mein Lieblingsessen sind Schalentiere wie Hummer und Krabben.

Sollte ich im Lotto gewinnen, würde ich eine Luxuskreuzfahrt unternehmen und um die Welt reisen ...“  
Dies und mehr von und über Akira Sekiguchi finden Sie auf Seite 4842.

## Autoren-Profil

Akira Sekiguchi \_\_\_\_\_ 4842

Transition-Metal-Mediated Aromatic Ring Construction Ken Tanaka

## Bücher

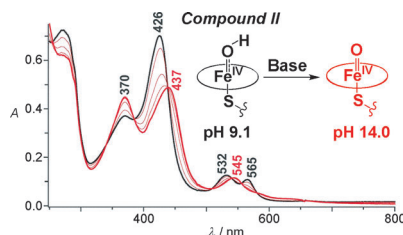
rezensiert von H. Clavier \_\_\_\_\_ 4843

## Highlights

### Cytochrom P450

A. B. McQuarters, M. W. Wolf, A. P. Hunt,  
N. Lehnert\* ————— 4846–4848

1958–2014: nach 56 Jahren Forschung  
endlich eine Erklärung für die Reaktivität  
von Cytochrom P450

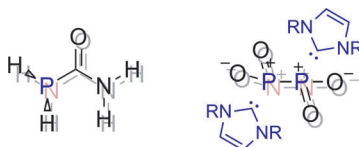


**Compounds I and II**, die im Katalysezyklus von Cytochrom-P450-Enzymen auftreten, konnten jüngst abgefangen und charakterisiert werden. Die erhaltenen Daten liefern weitere Einblicke in die elektronische Struktur und Reaktivität dieser wichtigen Intermediate, sodass Schlüsselfragen zum Mechanismus dieser Enzyme endlich beantwortet werden konnten.

### Phosphorverbindungen

D. Gudat\* ————— 4849–4851

Neue Phosphor-Analoga altbekannter  
Stickstoffverbindungen – keine „Carbon-  
Kopien“



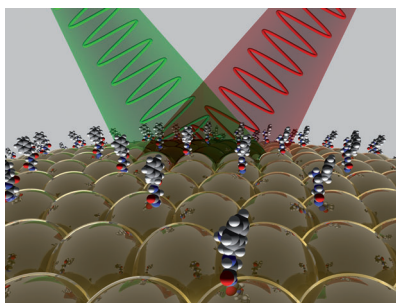
**Leicht zu unterscheiden:** Die vor kurzem synthetisierten Phosphoranaloge zweier alter Bekannter, Harnstoff und Distickstofftetroxid, zeigen gewisse Strukturähnlichkeit zu ihren Archetypen und sind dabei doch keine „Carbon-Kopien“. Ihre Synthesen und chemischen Eigenschaften offenbaren bestimmte Eigenheiten, die die Lehrmeinung stützen, dass die elektronischen Eigenschaften der schweren Elemente einer Gruppe von denen des leichtesten Mitglieds abweichen.

## Aufsätze

### Spektroskopische Methoden

S. Schlücker\* ————— 4852–4894

Oberflächenverstärkte Raman-  
Spektroskopie: Konzepte und chemische  
Anwendungen



**Verstärkung für die Schwingungsspektroskopie:** Die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) hat sich zu einer ausgereiften schwingungsspektroskopischen Technik entwickelt, und die Zahl der Anwendungen in der Chemie, den Material- und insbesondere den Lebenswissenschaften steigt rasant. Dieser Aufsatz bietet einen Überblick über die Grundlagen von SERS und präsentiert Beispiele von Anwendungen in der Chemie.

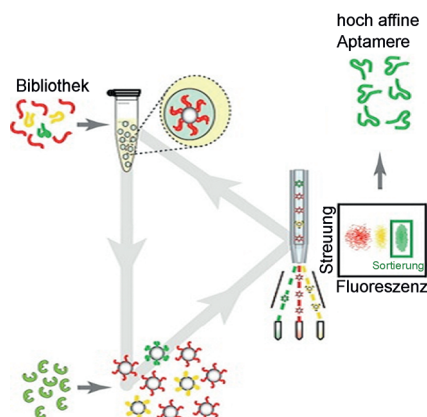
## Zuschriften

### Aptamer-Screening

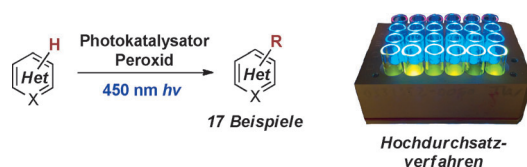
J. Wang, Q. Gong, N. Maheshwari, M. Eisenstein, M. L. Arcila, K. S. Kosik, H. T. Soh\* 4896 – 4901

Particle Display: A Quantitative Screening Method for Generating High-Affinity Aptamers

Frontispiz



Ein Partikeldisplay führt in weniger Selektionsrunden zu besseren Aptameren als konventionelle Ansätze. Flüssigphasen-Aptamerbibliotheken werden in „Aptamerpartikel“ umgewandelt, die jeweils viele Kopien einer Sequenz auf ihrer Oberfläche präsentieren. Fluoreszenz-aktiviertes Zellsortieren misst dann im Hochdurchsatzmodus die relativen Affinitäten von  $> 10^8$  Aptamerpartikeln und teilt sie dementsprechend auf.



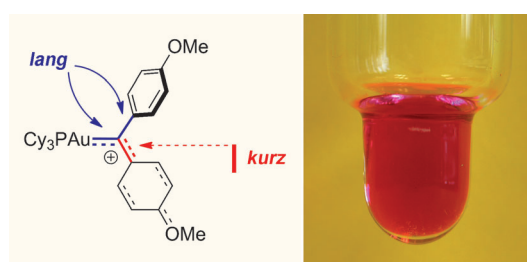
### C-H-Funktionalisierung

D. A. DiRocco,\* K. Dykstra, S. Krska, P. Vachal, D. V. Conway, M. Tudge 4902 – 4906

Late-Stage Functionalization of Biologically Active Heterocycles Through Photoredox Catalysis

**Suchen und finden:** Eine Methode für die direkte Methyl-, Ethyl- und Cyclopropylierung biologisch aktiver Heterocyclen durch Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht wurde entwickelt. Der beste Katalysator wurde mithilfe eines Hochdurch-

satzverfahrens entdeckt. Dank einfacher Syntheseführung, milder Reaktionsbedingungen und guter Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen ist die Methode wertvoll für die Wirkstoffentwicklung.



### Goldcarbenoide

G. Seidel, A. Fürstner\* 4907 – 4911

Structure of a Reactive Gold Carbenoid

**Nenn mich „Carbenoid“:** Keine Anzeichen für einen maßgeblichen Au-C-Doppelbindungscharakter, dafür aber viele für Ladungsdichte am Kohlenstoff kennzeichnen die Struktur eines nur mäßig „stabilisierten“ Goldcarbenoids im Fest-

körper. Da solche Carbenoide unter milden Bedingungen Styrolerivate cyclopropanieren können, sind ihre strukturellen Eigenschaften für mechanistische Diskussionen der  $\pi$ -Säurekatalyse von Bedeutung.



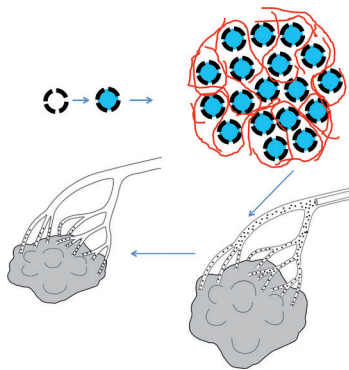


## Wirkstofftransport

Y.-X. J. Wang,\* X.-M. Zhu, Q. Liang,  
C. H. K. Cheng, W. Wang,\*  
K. C.-F. Leung\* ————— 4912–4915



In Vivo Chemoembolization and  
Magnetic Resonance Imaging of Liver  
Tumors by Using Iron Oxide Nanoshell/  
Doxorubicin/Poly(vinyl alcohol) Hybrid  
Composites



**Infiltrierte Tumorzellen:** Ein Hybridkomposit aus superparamagnetischen Eisenoxidnanoschalen, Doxorubicin und Polyvinylalkohol (schwarz, blau bzw. rot) wurde zur In-vivo-Embolisierung der Blutgefäße von Lebertumoren eingesetzt. Der folgende Zerfall des Komposits setzte langsam den Antikrebswirkstoff frei. Das wenig zytotoxische Komposit ließ sich kernspintomographisch verfolgen und ist daher ein potenzielles Theranostikum.



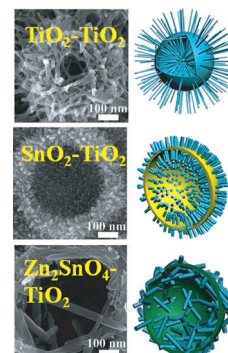
## Solarzellen

W. Q. Wu, Y. F. Xu, H. S. Rao, H. L. Feng,  
C. Y. Su, D. B. Kuang\* ——— 4916–4921



Constructing 3D Branched Nanowire  
Coated Macroporous Metal Oxide  
Electrodes with Homogeneous or  
Heterogeneous Compositions for Efficient  
Solar Cells

**Mit einer vielseitigen Methode** lassen sich homo- oder heterogene Metalloxid-Verbundelektroden ( $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  und  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4\text{-TiO}_2$ ) auf Basis Nanodraht-beschichteter makroporöser Materialien herstellen. Farbstoffsolarzellen auf der Grundlage makroporöser homogener  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ -Nanodraht-Elektroden zeigen einen Wirkungsgrad von 9.51 %, viel höher als der von herkömmlichen Photoelektroden auf Basis rein makroporöser Materialien.

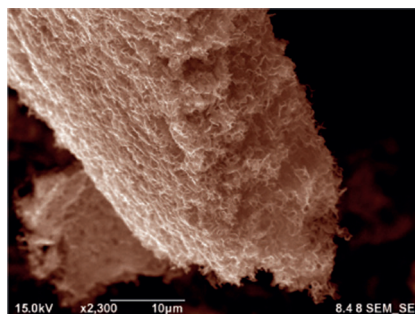


## Nanoporöses Graphen

Y. Ito, Y. Tanabe, H.-J. Qiu, K. Sugawara,  
S. Heguri, N. H. Tu, K. K. Huynh, T. Fujita,  
T. Takahashi, K. Tanigaki,  
M. Chen\* ————— 4922–4926



High-Quality Three-Dimensional  
Nanoporous Graphene



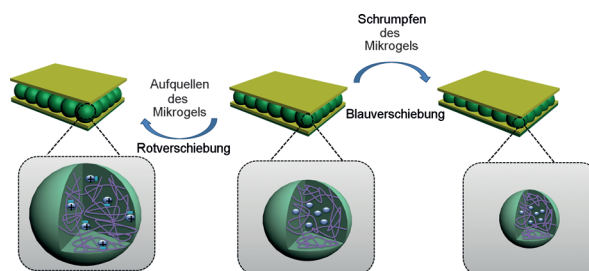
**Nickel modelt für Graphen:** Das Titelmaterial wurde durch chemische Dampfabcheidung mithilfe von nanoporösem Nickel synthetisiert. Das 3D-nanoporöse Graphen behält die elektronischen Eigenschaften des 2D-Materials wie hohe Elektronenbeweglichkeit und masselose Dirac-Fermionen.

## Intelligente Materialien

Q. Zhang, W. Xu,  
M. J. Serpe\* ————— 4927–4931

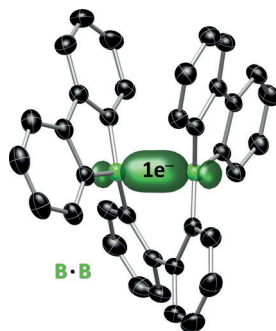


Optical Devices Constructed from  
Multiresponsive Microgels



**Eine mikrogelbasierte Stapelstruktur** ändert ihre optischen Eigenschaften als Antwort auf Licht, Lösungen mit variierenden pH-Werten und Nervengase. Das

vielseitige Konstrukt kann multiresponsiv gemacht werden, indem die chemische Zusammensetzung des Polymers verändert wird.

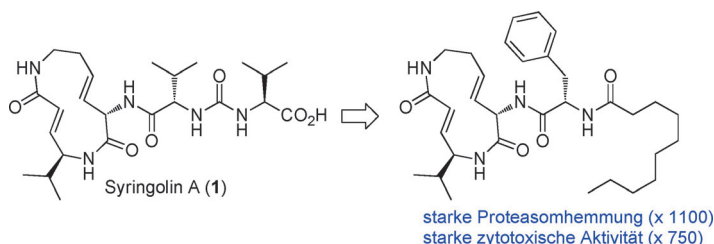


**Eins reicht:** Ein Radikalanion mit einer B-B-Einelektronen- $\sigma$ -Bindung konnte strukturanalytisch charakterisiert werden. Der B...B-Abstand in diesem Anion ist deutlich kleiner als im ungeladenen Ausgangsmaterial, und die Borzentren sind weiterhin planar umgeben.

## Bindungen

A. Hübner, A. M. Diehl, M. Diefenbach, B. Endeward, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen,\*  
M. Wagner\* \_\_\_\_\_ **4932 – 4935**

Confirmed by X-ray Crystallography: The B-B One-Electron  $\sigma$  Bond



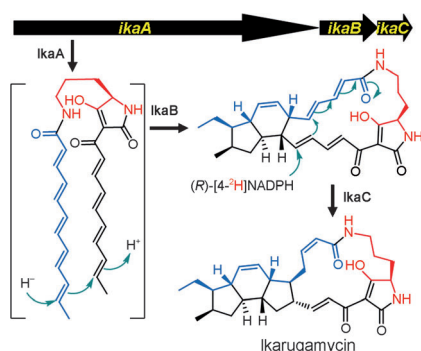
**Syringolin wird aktiv:** Die Totalsynthese von Syringolin A (**1**) gelang über eine intramolekulare Ugi-Dreikomponentenreaktion. Um die mäßigen biologischen Aktivitäten von **1** zu steigern, wurden

stark proteasomhemmende und zytotoxische Analoga hergestellt, die sich mit dem klinisch verwendeten Bortezomib messen können.

## Wirkstoffentwicklung

T. Chiba, H. Hosono, K. Nakagawa, M. Asaka, H. Takeda, A. Matsuda, S. Ichikawa\* \_\_\_\_\_ **4936 – 4939**

Total Synthesis of Syringolin A and Improvement of Its Biological Activity

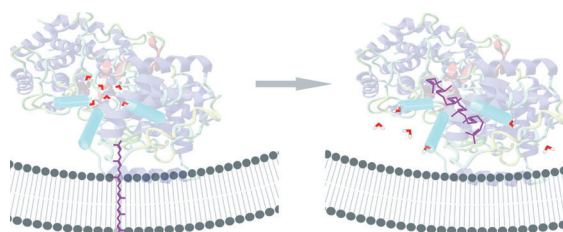


**Polycyclenbildung:** Für die IkaC-katalysierte reduktive Cyclisierung innerhalb der Ikarugamycin-Biosynthese wurde der Bildungsmechanismus eines der fünfgliedrigen Ringe polycyclischer Tetramat-Makrolactame (PTMs; siehe Bild) durch Michael-Addition aufgeklärt. Die Studie zeigt eine allgemeingültige Strategie für die Bildung von Polycyclen in PTMS auf.

## Biosynthese

G. Zhang, W. Zhang, Q. Zhang, T. Shi, L. Ma, Y. Zhu, S. Li, H. Zhang, Y.-L. Zhao, R. Shi, C. Zhang\* \_\_\_\_\_ **4940 – 4944**

Mechanistic Insights into Polycycle Formation by Reductive Cyclization in Ikarugamycin Biosynthesis



**Verdrängungsprozess:** In theoretischen und experimentellen Studien wurde gezeigt, dass die durch eine thermophile Triterpencyclase katalysierte Polycyclisierung stark von entropischen Faktoren abhängt. Die Freisetzung von Wassermolekülen (rot) durch spezifische Kanäle ermöglicht die Vorfaltung des Polyisoprensubstrats (lila) und damit die Bildung von multicyclischen Strukturen durch Terpencyclasen.

lekülen (rot) durch spezifische Kanäle ermöglicht die Vorfaltung des Polyisoprensubstrats (lila) und damit die Bildung von multicyclischen Strukturen durch Terpencyclasen.

## Enzymkatalyse

P.-O. Syrén,\* S. C. Hammer, B. Claasen, B. Hauer \_\_\_\_\_ **4945 – 4949**

Entropy is Key to the Formation of Pentacyclic Terpenoids by Enzyme-Catalyzed Polycyclization

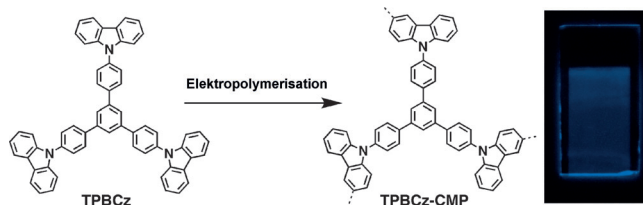


## Polymerfilme

C. Gu, N. Huang, J. Gao, F. Xu, Y. Xu,  
D. Jiang\* 4950–4955



Controlled Synthesis of Conjugated Microporous Polymer Films: Versatile Platforms for Highly Sensitive and Label-Free Chemo- and Biosensing



**Außerordentlich dünn:** Durch Elektropolymerisation wurden konjugierte microporöse Polymerfilme (CMP-Filme) auf Substraten oder als freistehende Filme synthetisiert. Die Methode ermöglicht die Kontrolle der Dicke, Größe und Form der

CMP-Filme, die aufgrund ihrer schnellen Reaktion, exzellenten Selektivität und Wiederverwendbarkeit vielfältige Verwendungsmöglichkeiten als hochsensible und markierungsfreie Chemo- und Biosensoren finden könnten.

## Oberflächenchemie

Q. Hua, T. Cao, X.-K. Gu, J. Lu, Z. Jiang,  
X. Pan, L. Luo, W.-X. Li,  
W. Huang\* 4956–4961



Crystal-Plane-Controlled Selectivity of  $\text{Cu}_2\text{O}$  Catalysts in Propylene Oxidation with Molecular Oxygen



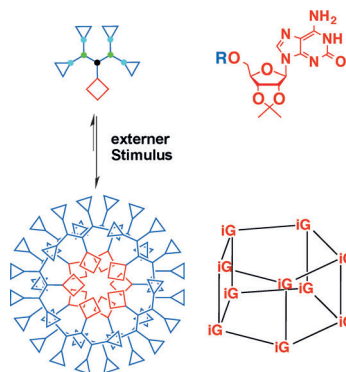
**Ansichtssache:** Die katalytische Oxidation von Propen mit  $\text{O}_2$  lieferte an  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Oktaedern mit exponierten {111}-Kristallflächen bevorzugt Acrolein, an  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Würfeln mit exponierten {100}-Kristallflächen bevorzugt  $\text{CO}_2$  und an rhombischen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Dodekaedern mit exponierten {110}-Kristallflächen einen größeren Anteil Propenoxid. Die aktiven Zentren dieser Reaktionen wurden identifiziert (siehe Schema).

## Supramolekulare Chemie

V. Abet, R. Evans, F. Guibbal, S. Caldarelli,  
R. Rodriguez\* 4962–4966



Modular Construction of Dynamic Nucleodendrimers



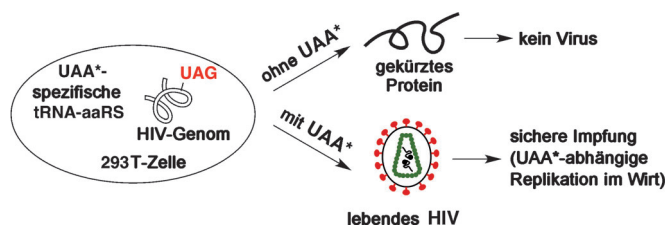
**Dendritische Makromoleküle:** Kleine Isoguanosin-haltige dendritische Moleküle lagern sich zu Isoguanosin-haltigen Dendrimern zusammen, die als Nucleodendrimere bezeichnet werden (siehe Bild). Die Bausteine alleine bilden pentamere Strukturen, während in Gegenwart von Alkalimetallen stabile Decamere gebildet werden. Das System bietet Perspektiven für den schnellen und modularen Aufbau von polyfunktionellen Dendrimern.

## Impfstoffentwicklung

N. Wang, Y. Li, W. Niu, M. Sun, R. Cerny,  
Q. Li,\* J. Guo\* 4967–4971



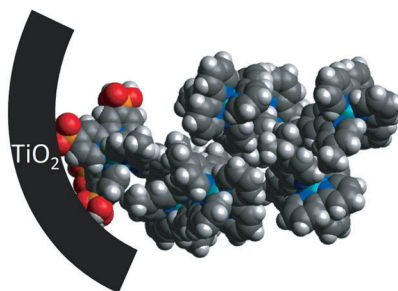
Construction of a Live-Attenuated HIV-1 Vaccine through Genetic Code Expansion



**Kampf gegen AIDS:** Eine durch nicht-natürliche Aminosäuren ( $\text{UAA}^*$ ) vermittelte Suppressionsstrategie mit dem Ambercodon (UAG) wurde zur präzisen

Steuerung der Lebensfähigkeit von HIV-1 in vitro genutzt (siehe Bild). Der resultierende attenuierte Lebendvirus ist ein potenzieller Impfstoff gegen HIV-1.

**Wachstum von Innen:** Ruthenium(II)-Vinylpolypyridyl-Komplexe wurden durch schrittweise elektrochemische radikalische Polymerisation an der inneren Oberfläche von mesoporösen  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikelfilmen gezüchtet. Die Polymerisation wurde mit Cyclovoltammetrie sowie UV/Vis- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie verfolgt.

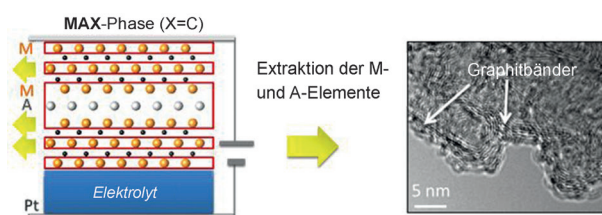


### Oligomerisierung

Z. Fang, S. Keinan, L. Alibabaei, H. Luo, A. Ito, T. J. Meyer\* — 4972 – 4976

Controlled Electropolymerization of Ruthenium(II) Vinylbipyridyl Complexes in Mesoporous Nanoparticle Films of  $\text{TiO}_2$

Innen-Rücktitelbild



**Milder Zugang zu Kohlenstoff:** Die Bildung von Carbid-abgeleiteten Kohlenstoffen (CDCs) gelingt durch elektrochemisch induzierte Extraktion von Metallatomen aus ternären Carbiden bei Raumtempera-

tur. Der Ansatz vermeidet hohe Temperaturen oder die Verwendung von Chlorgas und ermöglicht die Erzeugung von Kohlenstoff-Filmen mit engen Porengrößenverteilungen.

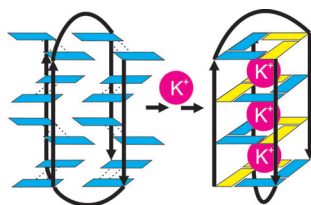
### Kohlenstoff

M. R. Lukatskaya, J. Halim, B. Dyatkin, M. Naguib, Y. S. Buranova, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi\* — 4977 – 4980

Room-Temperature Carbide-Derived Carbon Synthesis by Electrochemical Etching of MAX Phases

Innentitelbild

**Eine neue Faltungszwischenstufe** des telomeren Oxy-1.5-G-Quadruplexes aus *Oxytricha nova*, in dem alle Guaninbasen mit den GG-N1-symmetrischen Basenpaaren verbunden sind, wurde in wässriger Lösung charakterisiert. G-reiche DNA-Sequenzen können spezifische vororganisierte DNA-Strukturen bilden, die in Gegenwart von Kaliumionen in G-Quadruplexe falten (siehe Bild).



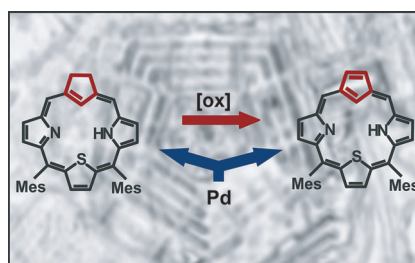
### Oligonucleotide

S. Čeru, P. Šket, I. Prislan, J. Lah,\* J. Plavec\* — 4981 – 4984

A New Pathway of DNA G-Quadruplex Formation

Titelbild

**Pd steigt in den Ring:** Die Synthese eines 21-Carbathiachlorins mit anschließender Oxidation führte zu einem 21-Carbathiaporphyrin – einem mesosubstituierten echten Carbaporphyrin mit unsubstituierter Cyclopentadienyleinheit (Mes = Mesityl). Beide Carbathiaporphyrinoide sind aromatische cyclische Liganden, die über die C-, N- und S-Donoratome ihres Porphyrinsystems an Palladium(II) koordinieren.



### Carbaporphyrinoids

A. Berlicka, P. Dutka, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński\* — 4985 – 4989

Towards True Carbaporphyrinoids: Synthesis of 21-Carba-23-thiaporphyrin

Rücktitelbild

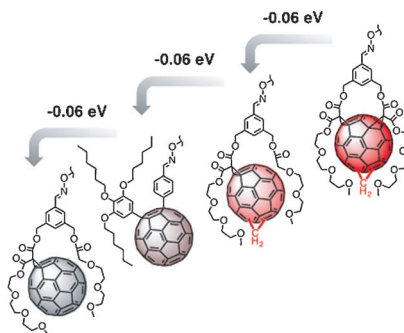


## Supramolekulare Chemie

A. Bolag, J. López-Andarias, S. Lascano, S. Soleimanpour, C. Atienza, N. Sakai, N. Martín,\* S. Matile\* — 4990–4995



A Collection of Fullerenes for Synthetic Access Toward Oriented Charge-Transfer Cascades in Triple-Channel Photosystems



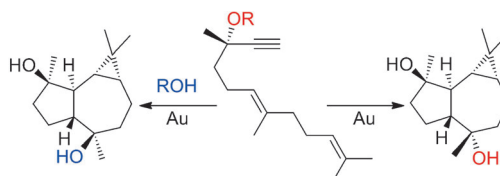
**Aufgestapelt:** 1,4-Diaryl-, Methano- und Bingel-Fullerene wurden durch oberflächeninitiierte Ringöffnungspolymerisation sowie durch orthogonale dynamische kovalente Hydrazonchemie mit molekularer Präzision in komplexe Architekturen überführt (siehe Bild). Die Ergebnisse bestätigen, dass dreikanalige Photosysteme mit orientierten Fulleren-Stapeln für den gerichteten Elektronentransport geeignet sind.

## Naturstoffsynthese

J. Carreras, M. Livendahl, P. R. McGonigal, A. M. Echavarren\* — 4996–4999



Gold(I) as an Artificial Cyclase: Short Stereodivergent Syntheses of (–)-Epiglobulol and (–)-4 $\beta$ ,7 $\alpha$ - and (–)-4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ -Aromadendranediols



**Synthese mit Aroma:** Die Aromadendran-Sesquiterpene (–)-Epiglobulol, (–)-4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ -Aromadendrandiol und (–)-4 $\beta$ ,7 $\alpha$ -Aromadendrandiol wurden in

nur sieben Stufen ausgehend von (E,E)-Farnesol synthetisiert. Entscheidend ist dabei eine stereodivergente Gold(I)-katalysierte Reaktionskaskade.

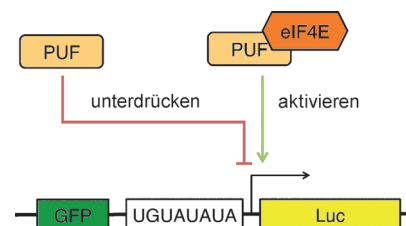
## Genexpression

J. Cao, M. Arha, C. Sudrik, D. V. Schaffer,\* R. S. Kane\* — 5000–5004



Bidirectional Regulation of mRNA Translation in Mammalian Cells by Using PUF Domains

**In die eine oder andere Richtung:** Ein genetisch kodiertes System basierend auf der RNA-Bindedomäne von PUF-Proteinen wurde zur posttranskriptionellen Regulation der Genexpression entwickelt. Die PUF-Domäne alleine bewirkte hingegen eine Unterdrückung der Translation. Mithilfe der PUF-basierten Aktivatoren und Repressoren konnte so die Expression eines Reporters um das mehr als 17-fache variiert werden.



DOI: 10.1002/ange.201401145

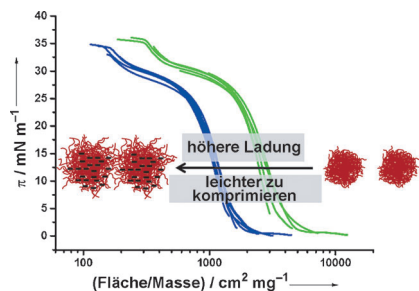
# Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Die Vorzüge von Acrolein angesichts neuer „Möglichkeiten zur Herstellung von Homopolymerisaten, Copolymerisaten und Pfropfcopolymerisaten“ werden im ersten Aufsatz des Heftes gepriesen, da sie „sich bei den meisten anderen Monomeren nicht bieten“. Gleichwohl ist Acrolein als Monomer heute von eher geringer Bedeutung in der Polymerchemie.

Relativ viel anorganische Hauptgruppenchemie findet sich unter den Zuschriften, darunter Manfred Weidenbruchs erste Zuschrift in der *Angewandten Chemie* (noch als Dipl.-Chem.) sowie zwei frühe Arbeiten von Nils Wiberg, dessen Name nicht nur Anorganikern geläufig ist im Zusammenhang mit den späten Auflagen des „Holleman-Wiberg“ (begründet von A. F. Holleman und fortgeführt von Egon Wiberg).

Ein Highlight wäre es in der heutigen *Angewandten Chemie*, doch vor 50 Jahren wurde darüber in der *Rundschau* berichtet: die Synthese von Dewar-Benzol durch van Tamelen, die bereits 1963 im *Journal of the American Chemical Society* veröffentlicht wurde.

**Lesen Sie mehr in Heft 9/1964**



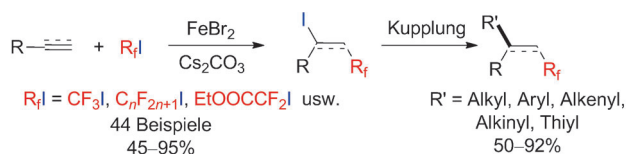
### Höhere Ladung – weniger Abstoßung:

Der Einfluss von elektrostatischen Wechselwirkungen auf Mikrogel-stabilisierte Emulsionen wurde an flachen Grenzflächen untersucht. Die Kompressibilität von geladenen Mikrogelen ist größer als die von ungeladenen Mikrogelen, weil Wechselwirkungen an der Grenzfläche erst bei einer höheren Mikrogel-Dichte einsetzen.

### pH-empfindliche Mikrogele

K. Geisel, L. Isa,  
W. Richtering\* 5005 – 5009

The Compressibility of pH-Sensitive Microgels at the Oil–Water Interface: Higher Charge Leads to Less Repulsion



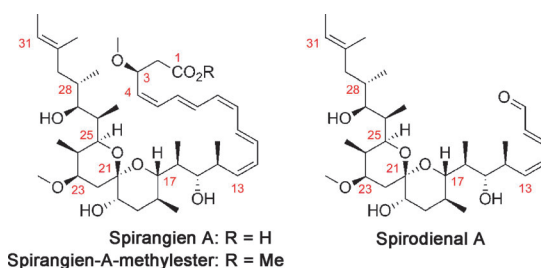
Mit einem Eisen-Katalysator gelingt die intermolekulare 1,2-Addition von Perfluoralkyliodiden an Alkine und Alkene. Die Reaktion ergibt perfluoralkylierte Alkyl-

und Alkenyliodide, die anschließend in Kupplungsreaktionen weiter funktionalisiert werden können.

### Synthesemethoden

T. Xu, C. W. Cheung,  
X. L. Hu\* 5010 – 5014

Iron-Catalyzed 1,2-Addition of Perfluoroalkyl Iodides to Alkynes and Alkenes



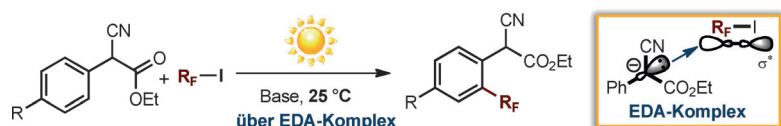
**Rebellion der Maschinen:** Die Synthese von zwei spirocyclischen Polyketiden, Spirangien-A-methylester und Spirodienal A, wird beschrieben. Dieser „maschinelle“ Ansatz erweitert die

Anwendung von Strömungsmethoden auf die Naturstoffsynthese und schließt mehrere aus der Totalsynthese geläufige Umwandlungen mit ein.

### Naturstoffsynthese

S. Newton, C. F. Carter, C. M. Pearson,  
L. de C. Alves, H. Lange, P. Thansandote,  
S. V. Ley\* 5015 – 5020

Accelerating Spirocyclic Polyketide Synthesis using Flow Chemistry



**Leuchtendes Beispiel:** Eine operativ einfache Methode für die direkte aromatische Perfluoralkylierung und Trifluormethylierung von α-Cyanarylaceten beruht auf der Bestrahlung mit sichtbarem Licht bei Raumtemperatur. Die photochemische

Aktivität von Komplexen aus Elektronendonoren und -akzeptoren (EDA), die in situ aus Enolaten und Perfluoralkyliodiden gebildet werden, treibt diese metallfreie Reaktion an.

### Photochemische Perfluoralkylierung

M. Nappi, G. Bergonzini,  
P. Melchiorre\* 5021 – 5025

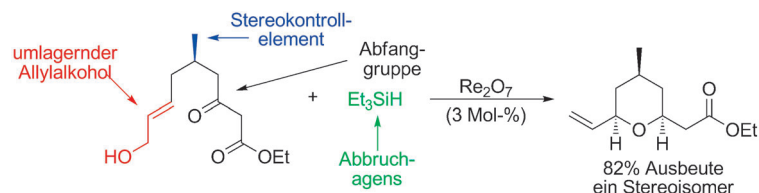
Metal-Free Photochemical Aromatic Perfluoroalkylation of α-Cyano Arylacetates

## Synthesemethoden

Y. Xie, P. E. Floreancig\* — 5026 – 5029



Heterocycle Synthesis Based on Allylic Alcohol Transposition Using Traceless Trapping Groups



**Spurlos verschwunden:** Allylalkohole lagern in Gegenwart von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  um und werden von Aldehyden oder Ketonen unter Bildung von Halbacetalen abgefangen. Eine anschließende Ionisierung ergibt Oxocarbeniumionen, die mit

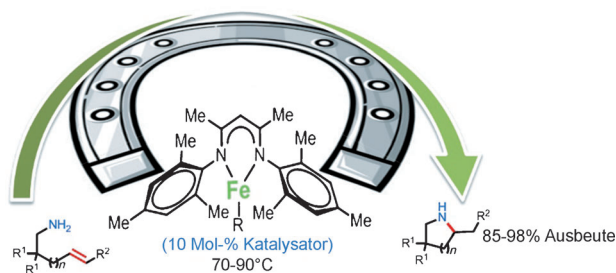
Nucleophilen zu Heterocyclen reagieren, denen die ursprüngliche Abfanggruppe fehlt. Durch das Verfahren gelingt eine stereokontrollierte Umsetzung ohne Zusatz chiraler Reagentien oder Einsatz von Schutz- oder Abgangsgruppen.

## Eisen-Katalyse

E. Bernoud, P. Oulié, R. Guillot, M. Mellah, J. Hannedouche\* — 5030 – 5034



Well-Defined Four-Coordinate Iron(II) Complexes For Intramolecular Hydroamination of Primary Aliphatic Alkenylamines



**Huf-Eisen:** Ein definierter vierfach koordinierter  $\beta$ -Diketiminato-Eisen(II)-Alkylkomplex ist ein bemerkenswerter Präkatalysator für die hoch selektive Cyclo-

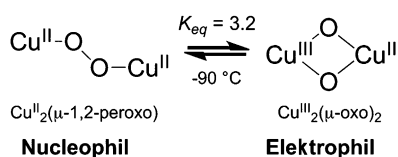
hydroaminierung primärer aliphatischer Alkenylamine bei milden Temperaturen. Der Mechanismus des Prozesses konnte aufgeklärt werden.

## $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Gleichgewicht

M. T. Kieber-Emmons, J. W. Ginsbach, P. K. Wick, H. R. Lucas, M. E. Helton, B. Lucchese, M. Suzuki, A. D. Zuberbühler, K. D. Karlin,\* E. I. Solomon\* — 5035 – 5039



Observation of a  $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}1,2\text{-peroxo})/\text{Cu}^{\text{III}}_2(\mu\text{-}oxo)_2$  Equilibrium and its Implications for Copper–Dioxygen Reactivity



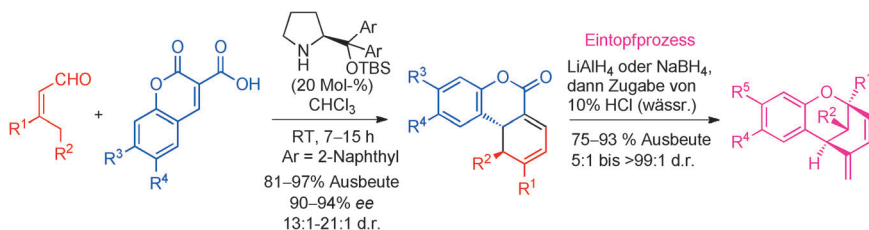
**Ein Kupfersystem wurde gefunden,** in dem der  $[\text{Cu}_2(\text{O}_2)]$ -Kern mit End-on-Peroxoliganden im Gleichgewicht mit dem Bis( $\mu\text{-}oxo$ )-Kern  $[\text{Cu}_2(\text{O})_2]$  steht. Theorie und Experiment belegen, dass die elektrophilen Reaktivitätsmuster, die vor kurzem einer  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies mit End-on-Peroxoliganden zugeschrieben wurden, tatsächlich wohl aus der Bildung eines Bis( $\mu\text{-}oxo$ ) $\text{Cu}^{\text{III}}_2$ -Kerns, eines bekannten elektrophilen reagierenden Strukturtyps, resultieren.

## Synthesemethoden

A.-G. Song, X.-S. Zhang, X.-X. Song, X.-B. Chen, C.-G. Yu, H. Huang, H. Li,\* W. Wang\* — 5040 – 5044

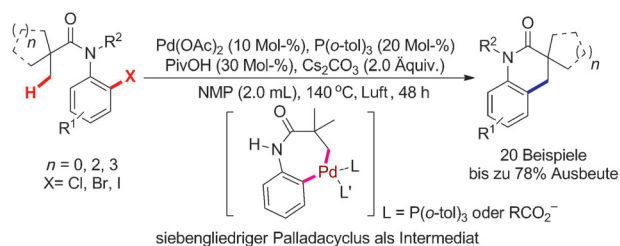


Construction of Chiral Bridged Tricyclic Benzopyrans: Enantioselective Catalytic Diels–Alder Reaction and a One-Pot Reduction/Acid-Catalyzed Stereoselective Cyclization



**In zwei Stufen** kann das überbrückte Benzopyran-Motiv vieler Naturstoffe aufgebaut werden: durch eine asymmetrische katalytische decarboxylierende Diels–Alder-Reaktion zwischen Enalen und

Cumarin-3-carbonsäuren und eine Eintopfsequenz aus Reduktion und säurekatalysierter stereoselektiver Cyclisierung der Addukte. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.



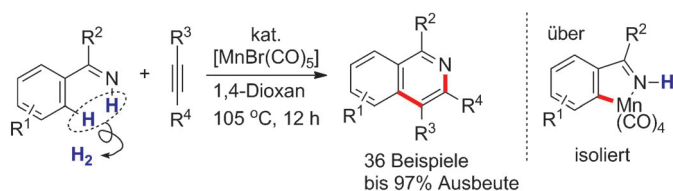
**3,4-Dihydrochinolinone** wurden durch die Aktivierung und Arylierung von inerten  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindungen mittels Palladium-Katalyse und oxidativer Addition synthetisiert.  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und  $\text{P}(\text{o-tol})_3$  wurden als

Katalysator bzw. Ligand eingesetzt, um die Effizienz dieser Reaktion zu verbessern. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Reaktion an Luft ausgeführt werden kann.

### $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Aktivierung

J.-X. Yan, H. Li, X.-W. Liu, J.-L. Shi,  
X. Wang, Z.-J. Shi\* 5045 – 5049

Palladium-Catalyzed  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$  Activation:  
A Facile Method for the Synthesis of 3,4-Dihydroquinolinone Derivatives



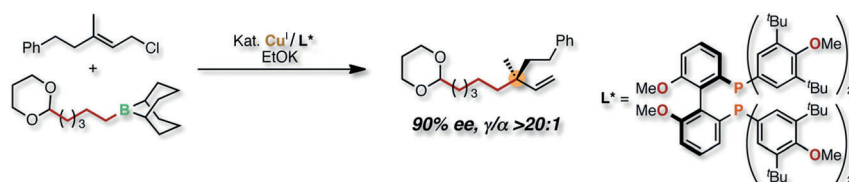
**Verborgene Talente:** In der Titelreaktion katalysiert Mangan(I) eine C-H- und N-H-Bindungsspaltung sowie eine C-C- und C-N-Bindungsbildung. Die Reaktion setzt

$\text{H}_2$  frei und benötigt weder Oxidationsmittel noch externe Liganden oder Additive und toleriert daher einen breiten Bereich von funktionellen Gruppen.

### Heterocyclen

R. He, Z.-T. Huang, Q.-Y. Zheng,  
C. Wang\* 5050 – 5053

Manganese-Catalyzed Dehydrogenative  
[4+2] Annulation of N-H Imines and  
Alkynes by C-H/N-H Activation



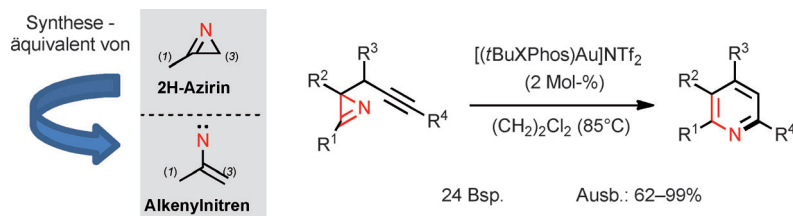
Ein chiraler  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}^*$ -Katalysator ermöglicht in Gegenwart von EtOK die enantioselektive allylische  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Kreuzkupplung zwischen Alkylboranen und  $\gamma,\gamma$ -disubstituierten primären Allylchloriden. Die Reaktion

erzeugt quartäre Kohlenstoffstereozentren mit drei  $\text{sp}^3$ -Alkylgruppen und einer Vinylgruppe. Ein neuer Reaktionsweg mit Beteiligung einer neutralen Alkylkupfer(I)-Spezies wird vorgeschlagen.

### Asymmetrische Katalyse

K. Hojoh, Y. Shido, H. Ohmiya,\*  
M. Sawamura\* 5054 – 5058

Construction of Quaternary Stereogenic  
Carbon Centers through Copper-Catalyzed  
Enantioselective Allylic Cross-Coupling  
with Alkylboranes



Eine Reihe leicht zugänglicher 2-Propargyl-2H-azirin-Derivate wurde in Gegenwart eines Goldkatalysators effizient in die jeweiligen funktionalisierten Pyridine umgewandelt. Diese Umsetzung ist gut

verträglich mit funktionellen Gruppen und hat eine große Substratbandbreite. Sie entspricht einem formalen intramolekularen Transfer eines Alkenylnitrens auf ein Alkin.

### Heterocyclen

A. Prechter, G. Henrion, P. Faudot dit Bel,  
F. Gagosz\* 5059 – 5063

Gold-Catalyzed Synthesis of  
Functionalized Pyridines by Using  
2H-Azirines as Synthetic Equivalents of  
Alkenyl Nitrenes

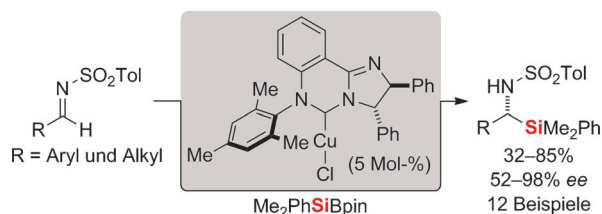


## Asymmetrische 1,2-Addition

A. Hensel, K. Nagura, L. B. Delvos,  
M. Oestreich\* 5064 – 5067



Enantioselektive Addition von  
Siliciumnukleophilen an Aldimine mit  
einem präformierten NHC-Kupfer(I)-  
Komplex als Katalysator



**Das letzte Kapitel:** Die enantioselektive Addition von Siliciumnukleophilen an atypische prochirale Akzeptoren ist mit Ausnahme der 1,2-Addition an Iminen mittlerweile eine gut etablierte Methode. McQuades chiraler NHC-Kupfer(I)-Kom-

plex katalysiert diese bisher schwierige Umsetzung mit hoher asymmetrischer Induktion, was endlich die katalysator-kontrollierte Synthese  $\alpha$ -silylierter Amine ausgehend von Aldiminen ermöglicht (siehe Schema).

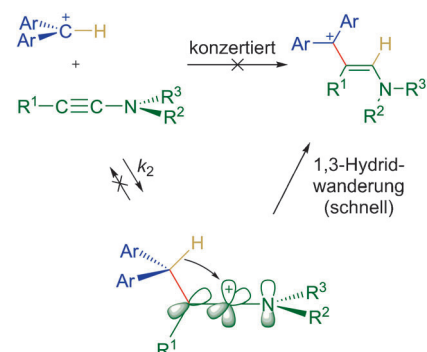
## Synthesemethoden

H. A. Laub, G. Evano,  
H. Mayr\* 5068 – 5072



Hydrocarbierung von  $C\equiv C$ -Bindungen:  
Quantifizierung der nucleophilen  
Reaktivität von Inamiden

**Carbeniumionen sind isoelektronisch mit Boranen**, doch finden die zu Hydroborierungen analogen Hydrocarbierungen im Allgemeinen nicht statt. Es wird nun über die Hydrocarbierung von Inamiden mit Benzhydrylkationen berichtet und der Unterschied zu Hydroborierungen erörtert. Kinetische Studien ermöglichen die Eingliederung von Inamiden in die umfassende Benzhydryl-basierte Nucleophilieskala.

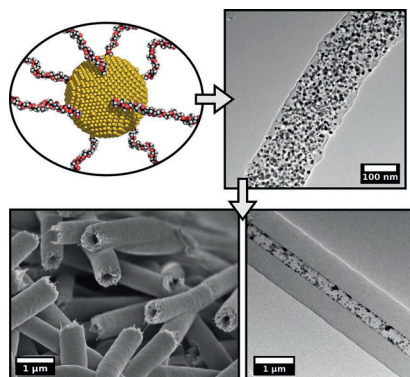


## Nanoreaktoren

F. Mitschang, H. Schmalz, S. Agarwal,  
A. Greiner\* 5073 – 5076



Goldnanopartikel-gefüllte Polymer-  
Nanoreaktoren für Teebeutel-ähnliche  
Katalysatoren



**Goldgefüllte Polymer-Nanoreaktoren** wurden nach dem „Tubes-by-Fiber-Templates“ (TUFT)-Prozess hergestellt. Dazu wurden zunächst Komposit-Nanofasern mit eingeschlossenen Goldnanopartikeln elektrogesponnen und mithilfe chemischer Gasphasenabscheidung mit Poly(*p*-xylylen) beschichtet. Die Pyrolyse des inneren Templatmaterials ergab Goldnanopartikel-gefüllte Röhrchen. Diese zeigten eine hohe katalytische Aktivität und exzellente Wiederverwendbarkeit.



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



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



Dieser Artikel ist online  
frei verfügbar  
(Open Access).



Diesen Artikel begleitet eines der Titel-  
bilder dieses Hefts (Front- und Rück-  
seite, innen und außen).



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



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