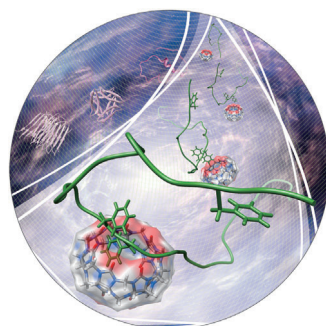
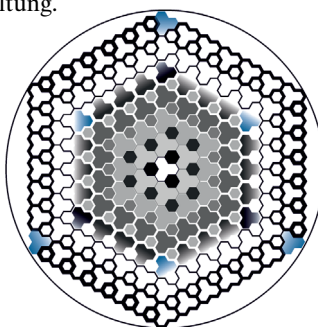


... ist eine der stärksten chemischen Bindungen überhaupt und typischerweise schwer zu spalten. Eine Möglichkeit bieten metallvermittelte Ansätze unter Beteiligung einer oxidativen Addition. J. Ichikawa und Mitarbeiter präsentieren in ihrer Zuschrift auf S. 7694 ff. eine neue Methode zur C-F-Bindungsspaltung, die eine  $\beta$ -Fluor-Eliminierung für eine nickelvermittelte [3+2]-Cycloaddition nutzt. Das Titelbild zeigt zwei Werkzeuge für die Holzbearbeitung – eine Metallsäge (oxidative Addition) und ein Stemmeisen ( $\beta$ -Eliminierung) – in Analogie zu den Methoden der metallvermittelten C-F-Bindungsspaltung.

## Graphitisches Kohlenstoffnitrid

A. I. Cooper, M. J. Bojdys et al. beschreiben in der Zuschrift auf S. 7580 ff. kristalline dünne Filme aus Triazin-basiertem graphitischem Kohlenstoffnitrid, das in seiner Struktur dem Graphit ähnelt, aber ein Halbleiter ist. Die Filme haben eine direkte Bandlücke zwischen 1.6 und 2.0 eV.

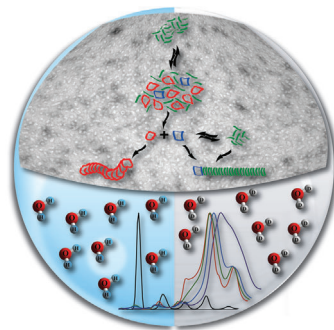


## Amyloide

In ihrer Zuschrift auf S. 7591 ff. zeigen K. Kim, H. I. Kim und Mitarbeiter, dass Cucurbit[7]uril die Bildung von Fibrillen aus Insulin und  $\beta$ -Amyloid hemmt, indem es wichtige Phenylalaninreste durch Wirt-Gast-Wechselwirkungen blockiert.

## Proteinaggregation

$\alpha$ -Synuclein-Oligomere werden als zytotoxische Spezies bei der Parkinson-Krankheit angenommen, und es wurde debattiert, ob sie Zwischenstufen einer Fibrillenbildung oder die Endprodukte der Aggregation sind. Wie D. Otsen, T. J. D. Jørgensen und Mitarbeiter auf S. 7690 ff. erläutern, scheint beides zuzutreffen.



## So erreichen Sie uns:

### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: [chem-reprints@wiley-vch.de](mailto:chem-reprints@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-327

### Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: [rights-and-licences@wiley-vch.de](mailto:rights-and-licences@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

### Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://www.wileycustomerhelp.com)

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

### Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: [mschulz@wiley-vch.de](mailto:mschulz@wiley-vch.de)

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

Telefax: (+49) 62 01-606-550

Telefon: (+49) 62 01-606-565

### Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

### Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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

GDCh

GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

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

Erhältlich im  
**App Store**

**Stöbern und lesen Sie in der Angewandten mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad**

- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.



## Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

7520 – 7523

## Autoren-Profil



„Mein Lieblingsspruch ist: ‚Der Teufel steckt im Detail‘.  
Meine Hauptcharakterzüge sind Bescheidenheit und Optimismus ...“

Dies und mehr von und über Yi Xie finden Sie auf Seite 7524.

Yi Xie \_\_\_\_\_ 7524

## Nachrichten



A. K. Cheetham



J. A. Reimer



T. M. Swager



T. Sasamori



M. Weck

Humboldt- und  
Bessel-Forschungspreise \_\_\_\_\_ 7525

## Bücher

Sustainable Catalysis

Peter J. Dunn, K. K. (Mimi) Hii, Michael J. Krische, Michael T. Williams

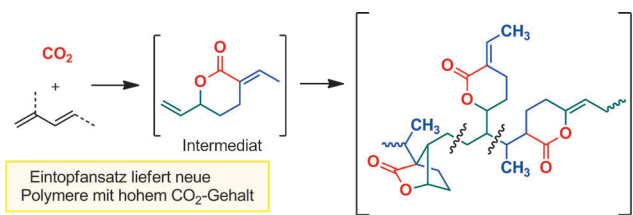
rezensiert von V. Cadierno — 7526 – 7527

## Highlights

### CO<sub>2</sub>-Copolymere

G. Fiorani, A. W. Kleij\* — 7530–7532

Herstellung von CO<sub>2</sub>-Dien-Copolymeren: eine Weiterentwicklung Kohlendioxid-basierter Materialien



**Metastabile Lactone**, die durch palladium-katalysierte Telomerisierung von CO<sub>2</sub> und Dienen erhalten werden, gehen leicht eine aerobe radikalische Homopolymerisation zu neuartigen CO<sub>2</sub>-reichen Polymeren ein

(siehe Schema). Diese zweistufige Reaktionsfolge ebnet den Weg zu neuen CO<sub>2</sub>-basierten Copolymeren mit innovativen Zusammensetzungen, Strukturen und Eigenschaften.

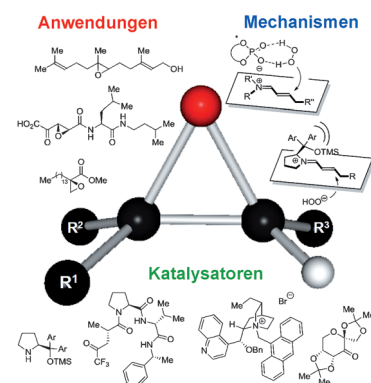
## Kurzaufsätze

### Synthesemethoden

R. L. Davis, J. Stiller, T. Naicker, H. Jiang, K. A. Jørgensen\* — 7534–7556

Organokatalytische asymmetrische Epoxidierungen – Reaktionen, Mechanismen und Anwendungen

**Wählen Sie Ihren Typ aus:** In den letzten Jahrzehnten wurden nützliche Epoxidierungsverfahren mit unterschiedlichen Arten der Aktivierung unter Verwendung eines breiten Spektrums asymmetrischer Organokatalysatoren entwickelt. Dieser Kurzaufsatz dokumentiert die rasante Entwicklung auf dem Gebiet und vermittelt einen Überblick über die verschiedenen Katalysatortypen und über die Mechanismen und Anwendungen solcher Epoxidierungen.

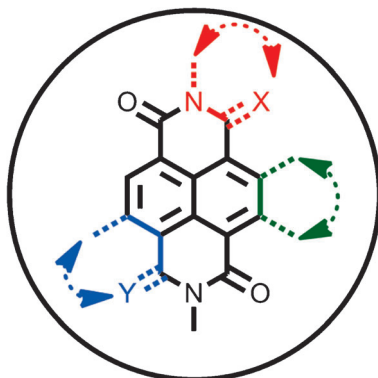


## Aufsätze

### Farbstoffe/Pigmente

S.-L. Suraru, F. Würthner\* — 7558–7578

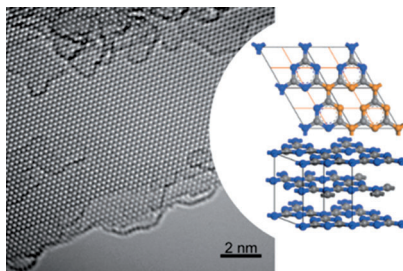
Strategien für die Synthese funktioneller Naphthalindiimide



**Kernkompetenzen:** Die strukturelle Modifizierung von Naphthalindiimiden hat in den letzten Jahren eine bedeutende Weiterentwicklung erfahren, wodurch heute eine Palette neuer Derivate mit unterschiedlich einstellbaren elektronischen Eigenschaften verfügbar ist. Dieser Aufsatz beschreibt die Strategien zur Synthese kernsubstituierter und kernerweiterter Naphthalindiimide.

## Zuschriften

Nur fünf nichtmetallische Materialien der Graphenfamilie waren bisher bekannt: Graphen, hBN, BCN, Fluorgraphen und Graphenoxid. Erstmals werden nun kristalline dünne Filme aus Triazin-basiertem graphitischem Kohlenstoffnitrid (TGCN) vorgestellt. TGCN ähnelt in seiner Struktur dem Graphit, ist aber ein Halbleiter. Die Filme bestehen aus wenigen bis mehreren hundert Atomlagen und haben eine direkte Bandlücke zwischen 1.6 und 2.0 eV.

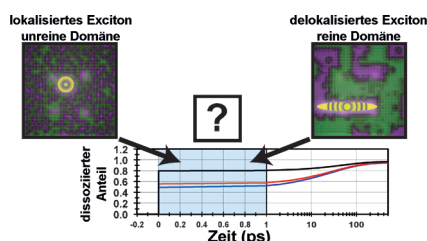


### Kohlenstoffnitrid

G. Algara-Siller, N. Severin, S. Y. Chong, T. Björkman, R. G. Palgrave, A. Laybourn, M. Antonietti, Y. Z. Khimyak, A. V. Krashennikov, J. P. Rabe, U. Kaiser, A. I. Cooper,\* A. Thomas, M. J. Bojdys\* \_\_\_\_\_ **7580 – 7585**

Triazine-Based Graphitic Carbon Nitride: a Two-Dimensional Semiconductor

Frontispiz



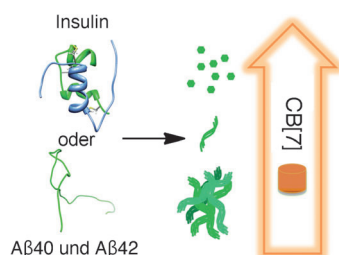
Ein Modell für die Exzitonen-Dissoziation wird vorgeschlagen, das sowohl ultraschnelles als auch diffusionsbegrenztes Verhalten in photovoltaischen Bulk-Heterokontaktsystemen berücksichtigt. Das Modell testet die beiden grundverschiedenen Mechanismen der ultraschnellen Exzitonen-Delokalisierung aus: Exzitonen-Delokalisierung und unreine Domänen.

### Exzitonen-Dissoziation

H. M. Heitzer, B. M. Savoie, T. J. Marks,\* M. A. Ratner\* \_\_\_\_\_ **7586 – 7590**

Organic Photovoltaics: Elucidating the Ultra-Fast Exciton Dissociation Mechanism in Disordered Materials

Innentitelbild



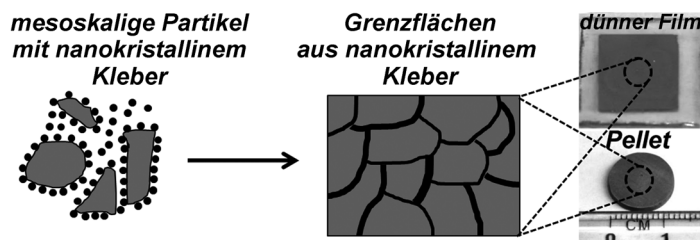
Die Bildung von Fibrillen aus Insulin und  $\beta$ -Amyloid wurde mithilfe von Cucurbit[7]uril (CB[7]) moduliert. CB[7] bindet hoch affin an Phenylalanine, die entscheidend für hydrophobe Wechselwirkungen während der Amyloidfibrillenbildung sind. Auf der Basis dieser supramolekularen Strategie könnten Amyloidose-Therapeutika entwickelt werden.

### Amyloide

H. H. Lee, T. S. Choi, S. J. C. Lee, J. W. Lee, J. Park, Y. H. Ko, W. J. Kim, K. Kim,\* H. I. Kim\* \_\_\_\_\_ **7591 – 7595**

Supramolecular Inhibition of Amyloid Fibrillation by Cucurbit[7]uril

Innen-Rücktitelbild



Die Grenzflächen in thermoelektrischen Materialien lassen sich mithilfe von Bismutnanokristallen (NCs) bilden, die  $(\text{N}_2\text{H}_5)_4\text{Sb}_2\text{Te}_7$ -Liganden tragen. Die Liganden fungieren als „Kleber“ für mesoskopische Körnchen, die durch

Heißpressung zu Pellets oder in Lösung prozessiert zu dünnen Filmen verbunden werden. Über das Design des NC-Klebers lässt sich die Konzentration des Hauptladungsträgers nahe den Korngrenzen selektiv erhöhen oder reduzieren.

### Anorganische Grenzflächen

J. S. Son, H. Zhang, J. Jang, B. Poudel, A. Waring, L. Nally, D. V. Talapin\* \_\_\_\_\_ **7596 – 7600**

All-Inorganic Nanocrystals as a Glue for BiSbTe Grains: Design of Interfaces in Mesostuctured Thermoelectric Materials

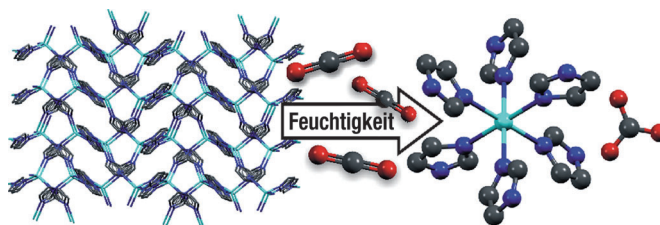


## Kohlendioxidfixierung

C. Mottillo, T. Friščić\* — 7601 – 7604



Carbon Dioxide Sensitivity of Zeolitic Imidazolate Frameworks



**Aufgelöst durch CO<sub>2</sub>:** Poröse und nicht-poröse Zn-, Co- und Cd-basierte zeolithische Imidazolatgerüste (ZIFs) werden durch CO<sub>2</sub> in Gegenwart von Feuchtigkeit

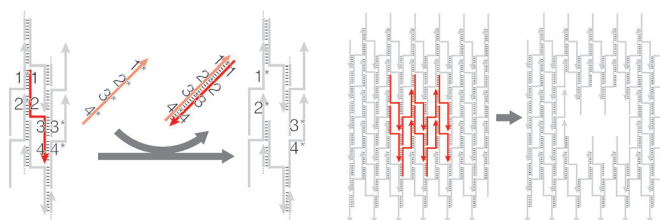
abgebaut, wodurch komplexe Carbonate entstehen. Nur eines von fünf untersuchten ZIFs widerstand dem chemischen Angriff durch CO<sub>2</sub>.

## DNA-Architekturen

B. Wei,\* L. L. Ong, J. Chen, A. S. Jaffe, P. Yin\* — 7605 – 7609



Complex Reconfiguration of DNA Nanostructures



**Schneiden von DNA-Nanostrukturen:** Die modular verzahnte Architektur einzelsträngiger Kachel- und Ziegelstein-Strukturen wurde genutzt, um eine allgemeine Methode für die Strukturrekonfiguration zu entwickeln. Das Entfernen eines Stranges (siehe Bild) legt einen neuen

Haltepunkt an einem Nachbarstrang frei, sodass es gelingt, Abschnitte aus verbundenen Strängen auszuschneiden, ohne dass die Stränge mit vorab entworfenen externen Haltepunkten modifiziert werden müssten.

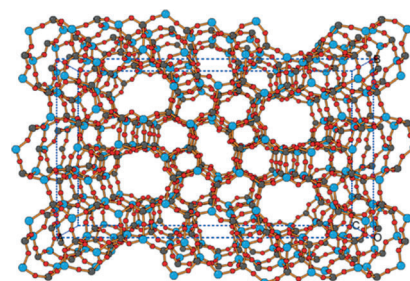
## Zeolithstrukturen

J. K. Lee, A. Turrina, L. Zhu, S. Seo, D. Zhang, P. A. Cox, P. A. Wright, S. Qiu, S. B. Hong\* — 7610 – 7613



An Aluminophosphate Molecular Sieve with 36 Crystallographically Distinct Tetrahedral Sites

**Strukturaufklärung:** Das Aluminiumphosphat-Molekularsieb PST-6 (siehe Bild) enthält mittelgroße Poren und 36 kristallographisch unterschiedliche Tetraederzentren. Diese komplexeste bekannte Zeolithstruktur wurde durch Röntgenstreuung, Elektronenkristallographie und Computermodellierung bestimmt.



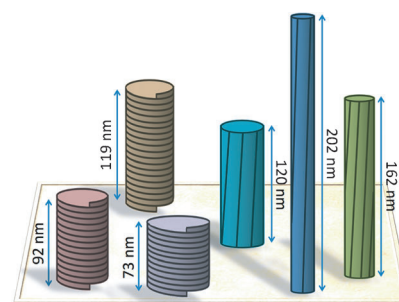
## DNA-Nanostrukturen

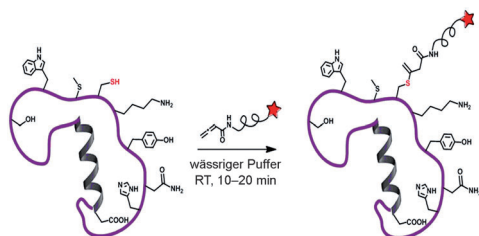
M. Endo,\* S. Yamamoto, T. Emura, K. Hidaka, N. Morone, J. E. Heuser, H. Sugiyama\* — 7614 – 7620



Helical DNA Origami Tubular Structures with Various Sizes and Arrangements

**Röhrenstrukturen** wurden mithilfe einer neuen DNA-Origami-Methode hergestellt und mit Rasterkraftmikroskopie untersucht. Überraschenderweise wurden zusätzlich zu den erwarteten kurzen Röhren auch lange Röhren gebildet. Die Untersuchung des Gehaltes an kurzen und langen Röhren in der Mischung erlaubt eine Beurteilung der Faltmechanismen.





**Zielgenau:** Allenamide addieren selektiv an die Cystein-Thiolgruppe und reagieren unter physiologischen Bedingungen nicht mit anderen funktionellen Gruppen ungeschützter Peptide oder Proteine.

## Proteinmodifizierung

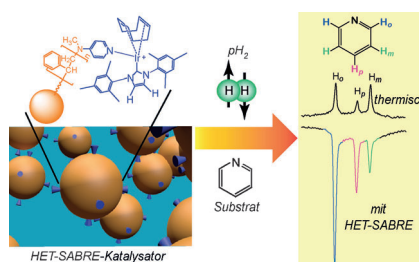
A. Abbas, B. Xing,\*

T. P. Loh\* — 7621 – 7624

Allenamides as Orthogonal Handles for Selective Modification of Cysteine in Peptides and Proteins



**Starkes Signal:** Ein neuer metallorganischer Iridiumkatalysator wurde synthetisiert und auf Polymereinkugeln immobilisiert. Wurde Parawasserstoff ( $pH_2$ ) zu einer Lösung mit dem Katalysator und Pyridin gegeben, so war infolge des Titelprozesses (HET-SABRE) eine bis zu fünffache Verstärkung der  $^1H$ -NMR-Spektren zu beobachten. Der Katalysator ist leicht wiederverwendbar und eignet sich für Anwendungen von spektroskopischen Katalysestudien bis hin zur Metabolitenbildung.



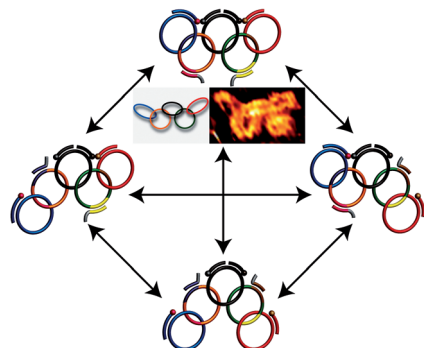
## NMR-Spektroskopie

F. Shi, A. M. Coffey, K. W. Waddell,

E. Y. Chekmenev,

B. M. Goodson\* — 7625 – 7628

Heterogeneous Solution NMR Signal Amplification by Reversible Exchange



**Olympischer Gedanke:** Ein aus fünf verknüpften Ringen bestehendes DNA-Catenan geht eine programmierte und schaltbare Rekonfiguration über vier Zwischenzustände ein (siehe Bild). Die Dynamik der Übergänge zwischen den Zuständen wurde durch Fluoreszenzspektroskopie verfolgt. Bringt man Goldnanopartikel an dem Fünfring-Catenan an, gelingt eine Rekonfiguration der Nanopartikel.

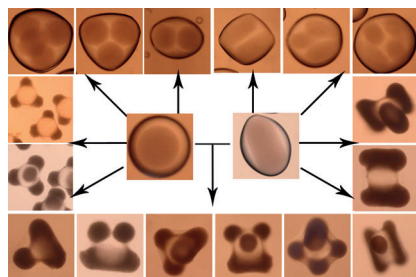
## DNA-Maschinen

C. H. Lu, X. J. Qi, A. Cecconello,

S.-S. Jester, M. Famulok,

I. Willner\* — 7629 – 7633

Switchable Reconfiguration of an Interlocked DNA Olympiadane Nanostructure



**Wie es beliebt:** Emulsionen aus nicht-sphärischen mehrkernigen PAM/PEG-Tropfen und hierarchische PAM/PEG-Hydrogel-Mikroarchitekturen (siehe Bild) wurden durch die Kombination von Phasentrennung mit Tropfenverschmelzung in einer Mikrofluidikapparatur erzeugt. Die Morphologie der Multikern-Tropfen und die innere Struktur des Hydrogels können genau eingestellt werden.

## Mikrofluidik

S. Guo, T. Yao, X. B. Ji, C. F. Zeng,

C. Q. Wang, L. X. Zhang\* — 7634 – 7639

Versatile Preparation of Nonspherical Multiple Hydrogel Core PAM/PEG Emulsions and Hierarchical Hydrogel Microarchitectures

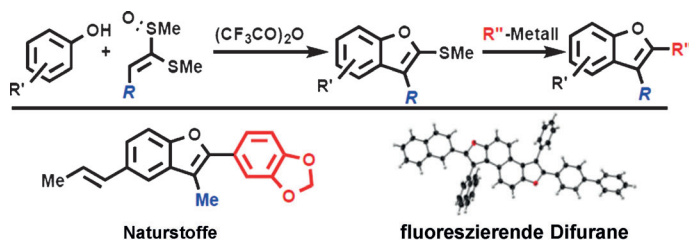


## Synthesemethoden

K. Murakami, H. Yorimitsu,\*  
A. Osuka 7640–7643



Practical, Modular, and General Synthesis of Benzofurans through Extended Pummerer Annulation/Cross-Coupling Strategy



**So einfach geht's:** Effiziente und breit anwendbare Pummerer-Anellierungen von einfachen Phenolen mit Ketendi-thioacetalmonoxiden bieten Zugang zu Benzofuranen mit einer Methylthiogruppe in 2-Position. Eine anschließende Nickel-

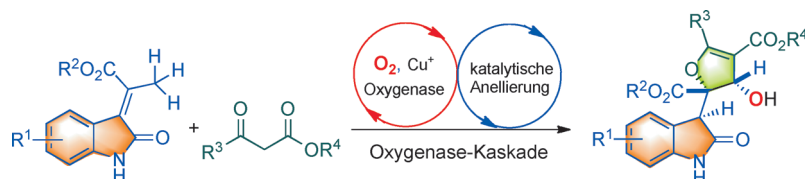
katalysierte Arylierung resultiert in der diversitätsorientierten Synthese von mehrfach substituierten Benzofuranen. Die Titelsequenz erbrachte biologisch aktive Naturstoffe und stark fluoreszierende Benzofurane.

## Reaktionskaskaden

Y. Wang, J. O. Bauer, C. Strohmann,  
K. Kumar\* 7644–7648



A Bioinspired Catalytic Oxygenase Cascade to Generate Complex Oxindoles



**O<sub>2</sub>-Kaskaden:** Eine kupferkatalysierte Oxygenase-artige Eintopfreaktion überführt zunächst die allylische CH<sub>3</sub>-Gruppe von 3-Methylidenoxindolen in eine Alde-

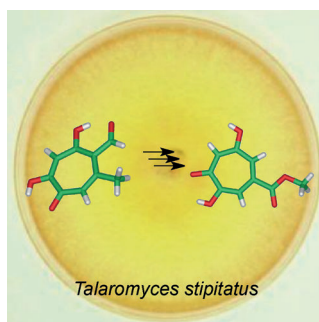
hydfunktion, anschließend ergibt eine Aldol-/Oxa-Michael-Addition mit β-Ketoestern Dihydrofuran-substituierte Oxindole.

## Naturstoffbiosynthese

A. al Fahad, A. Abood, T. J. Simpson,  
R. J. Cox\* 7649–7653



The Biosynthesis and Catabolism of the Maleic Anhydride Moiety of Stipitonic Acid



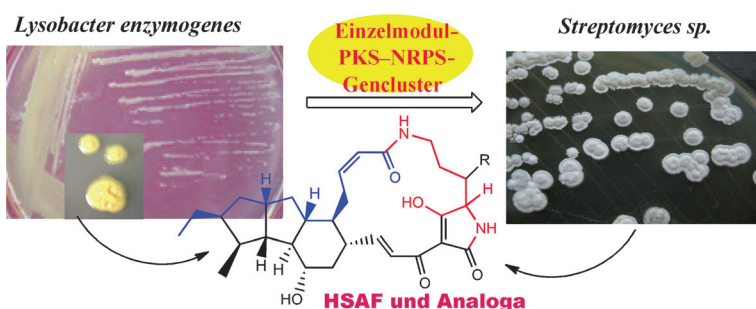
**Aufbau und Abriss:** Die biochemischen Schritte der Stipitonsäuresynthese im Pilz *Talaromyces stipitatus* vom anfänglich gebildeten Tropolon über die Maleinsäureanhydrid-haltige Stipitonsäure wurden durch koordinierten Gen-Knockout und In-vitro-Untersuchungen bestimmt. Die Bildung von Nebenprodukten, einschließlich Cordytropolon und Talaroditropolon, gibt Aufschluss über Metabolismen anderer Pilzorganismen.

## Naturstoffe

Y. Li, H. Chen, Y. Ding, Y. Xie, H. Wang,  
R. L. Cerny, Y. Shen,\* L. Du\* 7654–7660

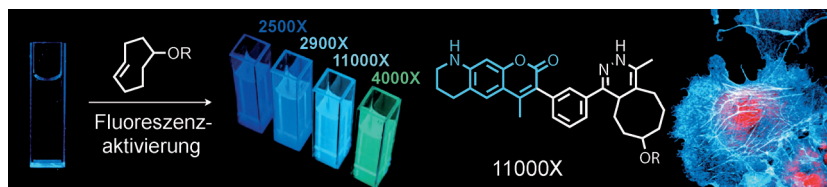


Iterative Assembly of Two Separate Polyketide Chains by the Same Single-Module Bacterial Polyketide Synthase in the Biosynthesis of HSAF



**Nur ein Einzelmodul-Hybrid** aus einer Polyketidsynthase und einer Nichtribosomales-Peptid-Synthetase (PKS-NRPS) findet sich im Biosynthese-Gencluster des polycyclischen Breitband-fungiziden Tetramatmacrolactams HSAF (siehe Bild),

obwohl es für den Aufbau des HSAF-Gerüsts zweier Hexaketidketten bedarf. Heterologe Produktion und In-vitro-Rekonstitution mithilfe von gereinigter PKS und NRPS bewiesen den iterativen Polyketid-Biosynthesemechanismus.



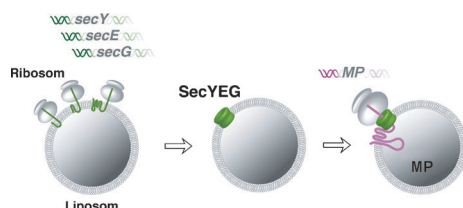
**Über 10000-fach verstärkt** leuchten mehrere Coumarin-Tetrazin-Sonden in der bislang leistungsstärksten bioorthogonalen Fluoreszenzplattform dank der geschickten Nutzung eines Energietrans-

fers über Bindungen. Scharfe Bilder von extra- und intrazellulären Strukturen mit hoher räumlicher Auflösung wurden praktisch ohne Hintergrundsignal aufgenommen.

## Fluoreszenzsonden

L. G. Meimetis, J. C. T. Carlson, R. J. Giedt, R. H. Kohler, R. Weissleder\* **7661 – 7664**

Ultrafluorogenic Coumarin–Tetrazine Probes for Real-Time Biological Imaging



**Membran ohne Zelle:** Das *E. coli*-Sec-Translokation, das die Insertion von Membranproteinen in die Plasmamembran vermittelt, konnte durch Synthese seiner Proteinbestandteile in vitro rekonstruiert werden. Die synthetischen SecYEG-Kom-

ponenten inserierten spontan in eine Liposommembran und bildeten einen funktionsfähigen Komplex. Das synthetische Sec-Translokation bewirkte die Membrantranslokation einiger Membranproteine (MPs).

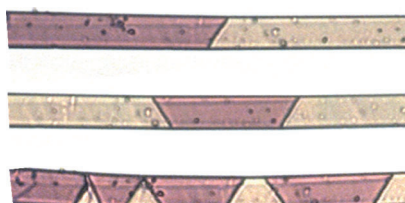
## Künstliche Zellen

H. Matsubayashi, Y. Kuruma, T. Ueda\* **7665 – 7668**

In Vitro Synthesis of the *E. coli* Sec Translocon from DNA



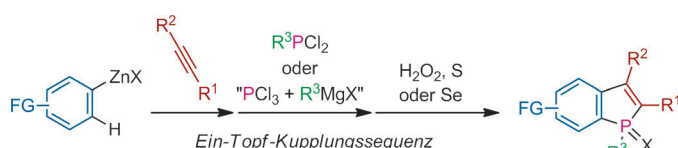
**Elastische Grenzflächen:** Die mit optischer Mikroskopie beobachteten High-Spin(HS)/Low-Spin(LS)-Orientierungen von Grenzflächen beim thermischen Übergang dünner Fe(NCSe)-Spin-Crossover-Kristalle werden mit Modellen erklärt, die die strukturelle Fehlpassung zwischen den LS- und HS-Phasen berücksichtigen. Die Orientierungen stimmen mit fehlpassungsfreien Situationen überein, die auch die Elastizität der Kristalle nach wiederholtem Schalten erklären.



## Spin-Crossover

M. Sy, F. Varret,\* K. Boukheddaden,\* G. Bouchez, J. Marrot, S. Kawata, S. Kaizaki **7669 – 7672**

Structure-Driven Orientation of the High-Spin–Low-Spin Interface in a Spin-Crossover Single Crystal



**Eine Ein-Topf-Kupplungssequenz** verknüpft gut verfügbare Reaktionskomponenten zu Benzo[b]phosphol-Derivaten. Die Methode nutzt ein Arylzinkreagens, ein Alkin, Dichlorphenylphosphan (oder Phosphortrichlorid und

ein Grignard-Reagens) und ein Oxidationsmittel. Schlüsselschritte sind eine cobaltkatalysierte migratorische Arylzinkierung des Alkins und eine elektrophile Phosphacyclisierung.

## Mehrkomponentenkupplung

B. Wu, M. Santra, N. Yoshikai\* **7673 – 7676**

A Highly Modular One-Pot Multicomponent Approach to Functionalized Benzo[b]phosphole Derivatives





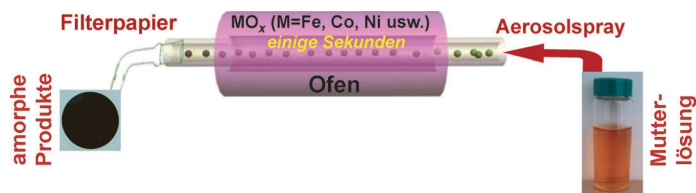


## Metalloxid-Katalysatoren

L. Kuai, J. Geng, C. Chen, E. Kan, Y. Liu,  
Q. Wang, B. Geng\* — 7677 – 7681



A Reliable Aerosol-Spray-Assisted  
Approach to Produce and Optimize  
Amorphous Metal Oxide Catalysts for  
Electrochemical Water Splitting



**Katalysatoren in Sprayform:** Ein zuverlässiges Verfahren, um amorphe Metalloxidkatalysatoren für die elektrochemische Wasserspaltung zu identifizieren, geht von Metallsalzen aus und nutzt Aerosolsprays. Katalysatoren mit genau einstell-

barer Zusammensetzung werden von einer eigens angefertigten Apparatur kontinuierlich in Mengen von etwa  $0.1 \text{ g h}^{-1}$  ausgesprüht, der Maßstab der Methode lässt sich aber hinsichtlich industrieller Anwendungen vergrößern.

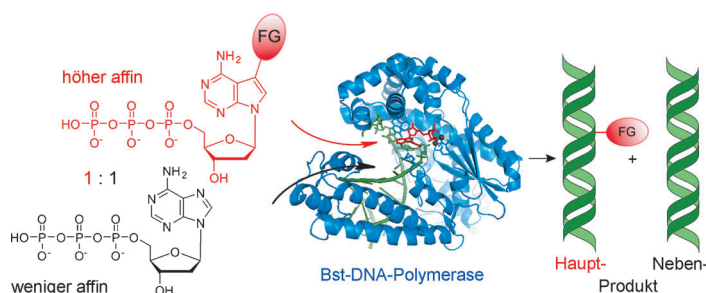


## Funktionalisierte DNA

P. Kielkowski, J. Fanfrlik,  
M. Hocek\* — 7682 – 7685



7-Aryl-7-deazaadenine 2'-Deoxyribonucleoside Triphosphates (dNTPs): Better Substrates for DNA Polymerases than dATP in Competitive Incorporations



**Darf es eine Gruppe mehr sein?** Sperrige funktionalisierte 7-Aryl-7-desazaadenin-2'-desoxyribonucleosidtriphosphate (dNTPs) sind bessere Substrate als ihre natürlichen Vorbilder in der kompetitiven

Primerverlängerung mit DNA-Polymerasen (siehe Bild). Diese Fähigkeit könnte sich zur enzymatischen In-vivo-Synthese funktionalisierter DNA nutzen lassen.

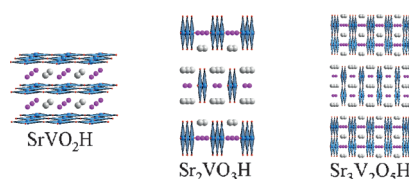


## Oxid-Hydrate

F. Denis Romero, A. Leach, J. S. Möller,  
F. Foronda, S. J. Blundell,  
M. A. Hayward\* — 7686 – 7689

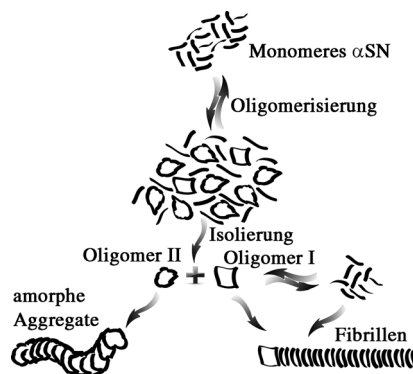


Strontium Vanadium Oxide-Hydrides:  
„Square-Planar“ Two-Electron Phases



**d<sup>2</sup> im Quadrat:** Die Reaktion mit  $\text{CaH}_2$  führt zu einem Austausch von Oxid- gegen Hydridionen in Strontiumvanadiumoxiden  $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = \infty, 1, 2$ ). Die entstehenden Oxid-Hydrid-Phasen  $\text{SrVO}_2\text{H}$ ,  $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{H}$  und  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_5\text{H}_2$  enthalten Anordnungen von eckenverknüpften  $\text{V}^{3+}\text{O}_4$ -Quadraten, die mit  $\text{SrH}$ -Lagen/Ketten gestapelt sind.  $\text{SrVO}_2\text{H}$  kann als Analogon zu Oxidphasen mit unbegrenzten Schichten, aber mit  $d^2$ -Elektronenkonfiguration angesehen werden.

**Zweierlei Wege:**  $\alpha$ -Synuclein-Oligomere werden gemeinhin als zytotoxische Spezies bei der Parkinson-Krankheit angenommen. Es wurde debattiert, ob sie Zwischenstufen einer Fibrillenbildung oder die Endprodukte der Aggregation sind. Beides scheint zuzutreffen, d. h., es werden zwei unterschiedliche Arten von  $\alpha$ -Synucleinoligomeren gebildet: eine, die durch Monomere verlängert werden kann, und eine zweite, die sich zu amorphen Strukturen stapelt.

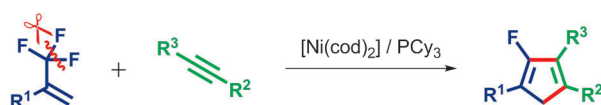


### Protein-Aggregation

W. Paslawski, S. Mysling, K. Thomsen, T. J. D. Jørgensen,\*  
D. E. Otzen\* 7690–7693

Co-existence of Two Different  $\alpha$ -Synuclein Oligomers with Different Core Structures Determined by Hydrogen/Deuterium Exchange Mass Spectrometry

Rücktitelbild



**Sauberer Schnitt:** Die Nickel-vermittelte [3+2]-Cycloaddition von 2-Trifluormethyl-1-alkenen mit Alkinen lieferte fluoridierte mehrfach substituierte Cyclopentadiene. Die Reaktion umfasst die aufeinander-

folgende regioselektive Spaltung von zwei C-F-Bindungen einer Trifluormethyl- und einer Pentafluorethylgruppe unter  $\beta$ -Fluor-Eliminierung.

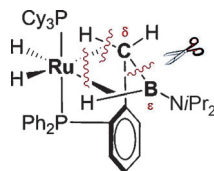
### C-F-Aktivierung

T. Ichitsuka, T. Fujita, T. Arita, J. Ichikawa\* 7694–7698

Double C–F Bond Activation through  $\beta$ -Fluorine Elimination: Nickel-Mediated [3+2] Cycloaddition of 2-Trifluoromethyl-1-alkenes with Alkynes

Titelbild

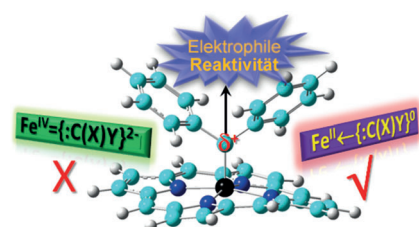
**Nicht normal:** Ein Phosphanylboran-Ruthenium-Komplex wurde isoliert, der agostische Wechselwirkungen durch zwei benachbarte, direkt verbundene  $\delta$ -C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H- und  $\epsilon$ -B<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H- $\sigma$ -Bindungen mit unterschiedlicher Polarität aufweist. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen kann entweder die B-C- oder die C-H-Bindung selektiv gespalten werden.



### Ligandenentwicklung

A. Cassen, Y. Gloaguen, L. Vendier, C. Duhayon, A. Poblador-Bahamonde, C. Raynaud, E. Clot, G. Alcaraz,\*  
S. Sabo-Etienne\* 7699–7703

B–H, C–H, and B–C Bond Activation: The Role of Two Adjacent Agostic Interactions



**Keine Doppelbindung:** Mößbauer- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, lokale geometrische Parameter und die Fe-C-Bindungsverhältnisse von Eisenporphyrincarbenen (IPCs) sind akkurat vorhersagbar. Anstelle des bislang angenommenen Modells mit einer Doppelbindung zwischen Eisen und Kohlenstoff gemäß [Fe<sup>IV</sup> = {C(X)Y}<sup>2-</sup>] sollten IPCs als Fe<sup>II</sup> ← {C(X)Y}<sup>0</sup>-Komplexe beschrieben werden.

### Strukturaufklärung

R. L. Khade, W. Fan, Y. Ling, L. Yang, E. Oldfield, Y. Zhang\* 7704–7708

Iron Porphyrin Carbenes as Catalytic Intermediates: Structures, Mössbauer and NMR Spectroscopic Properties, and Bonding

## Heterocyclensynthese

J. Chen, K. Natte, A. Spannenberg,  
H. Neumann, P. Langer, M. Beller,\*  
X.-F. Wu\* — 7709–7713

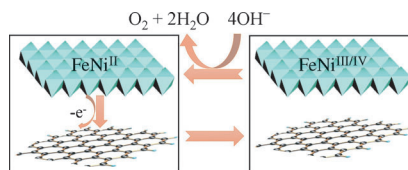


**1. Base, 2. Base... Homerun!** Eine base-kontrollierte Palladium-katalysierte Carbonylierung/intramolekulare aromatische Substitution lieferte lineare und gewinkelte kondensierte Pyridochinazolone: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU)

ergab die linearen,  $\text{NEt}_3$  die gewinkelten Produkte (siehe Schema; Ad = Adamantyl, DMA = Dimethylacetamid). Eine licht-induzierte Diels-Alder-Reaktion des Produkts wurde ebenfalls beobachtet.

## Katalytische Sauerstoffentwicklung

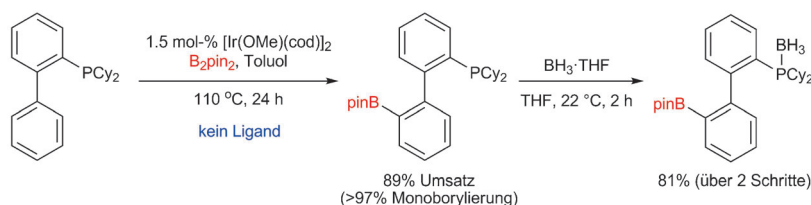
X. Long, J. Li, S. Xiao, K. Yan, Z. Wang,  
H. Chen, S. Yang\* — 7714–7718



**Hoch aktiv für wenig Geld** ist ein Katalysator der elektrochemischen Sauerstoffentwicklung, der durch abwechselnde Stapelung kationischer FeNi-Doppelhydroxid- und anionischer Graphenoxid-Schichten entsteht. Der Katalysator ist aktiver als reines schichtförmiges FeNi-Doppelhydroxid, weil die verknüpfenden Graphenschichten eine hohe elektrische Leitfähigkeit einbringen.

## C-H-Borylierung

K. M. Crawford, T. R. Ramseyer,  
C. J. A. Daley, T. B. Clark\* — 7719–7723

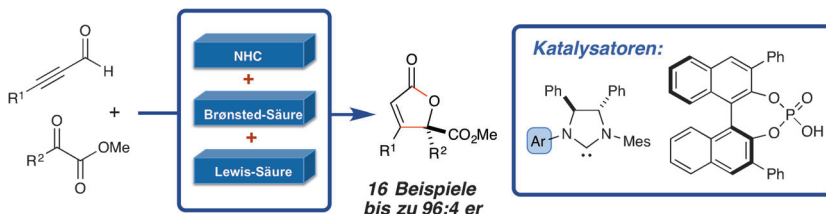


**Dirigierte Borylierung:** Ambiphile Phosphanboratester wurden durch eine phosphangesteuerte C-H-Borylierung erhalten. Das Lewis-saure Phosphan dirigiert die

Borylierung an die benachbarte C-H-Bindung und ermöglicht so den Zugang zu nützlichen Ligand- und Katalysatorgerüsten.

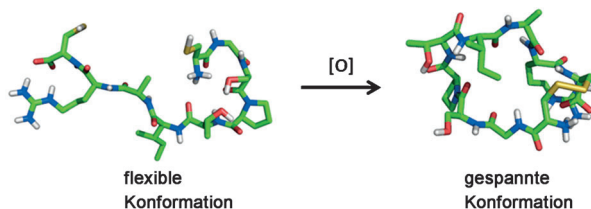
## Asymmetrische Katalyse

A. Lee, K. A. Scheidt\* — 7724–7728



**Kooperation:** Eine hoch enantioselektive NHC-katalysierte [3+2]-Anellierung von  $\alpha,\beta$ -Alkinalen und  $\alpha$ -Ketoestern ergibt die gewünschten  $\gamma$ -Crotonolactone in hohen Ausbeuten. Die Reaktion basiert auf der

kooperativen Katalyse einer chiralen Brønsted-Säure und eines Präkatalysator bestehend aus einem  $C_1$ -symmetrischem Biaryl und einem gesättigtem Imidazolium-Rest.



**Ligandenentwicklung:** Ein cyclisches Peptid, das aus natürlichen Aminosäuren und einer intramolekularen Disulfidbrücke besteht, bietet eine einfache, aber vielseitige Koordinationsumgebung für

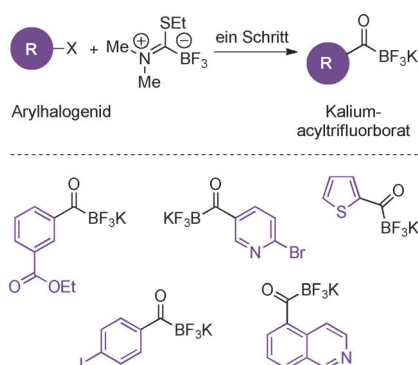
asymmetrische Katalysen. Ein „Alanin-Scan“ gewährte Einblicke in den Mechanismus und unterstützte die systematische Optimierung der Peptidliganden.

### Design von Metallopeptiden

L. Zheng, A. Marozzi, J. Y. Gerasimov, A. Herrmann\* 7729–7733

Conformationally Constrained Cyclic Peptides: Powerful Scaffolds for Asymmetric Catalysis

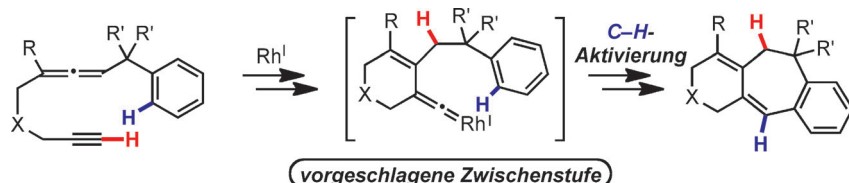
**In einem Schritt zum Ziel:** Die knifflige Bildung von Acylboranen durch Abfangen von Acylanion-Äquivalenten wird durch den Einsatz einer elektrophilen Acyltrifluorborat-Quelle umgangen. Mithilfe eines neuartigen Reagens gelingt die Umwandlung von Aryl- und Heteroarylhalogeniden in die entsprechenden Kaliumacyltrifluorborate über Organolithiumzwischenstufen in einem einzigen Schritt.



### Acyltrifluorborat-Reagentien

G. Erős, Y. Kushida, J. W. Bode\* 7734–7737

A Reagent for the One-Step Preparation of Potassium Acyltrifluoroborates (KATs) from Aryl- and Heteroarylhalides



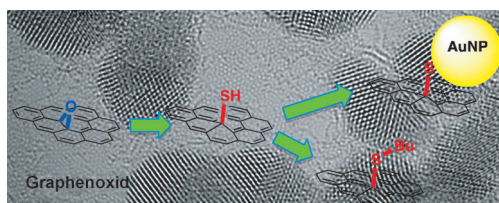
**Vinyliden-Komplex:** Die effiziente Rh<sup>I</sup>-katalysierte Cycloisomerisierung von Benzylallenalkinen erzeugt unter C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-H-Aktivierung das Tricyclo[9.4.0.0<sup>3,8</sup>]penta-decapentaengerüst. Aufgrund von

Deuterierungs- und Konkurrenzexperimenten wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der über eine Vinyliden-carben-Rh<sup>I</sup>-Zwischenstufe verläuft.

### Cyclisierung

Y. Kawaguchi, S. Yasuda, A. Kaneko, Y. Oura, C. Mukai\* 7738–7742

Rhodium(I)-Catalyzed Cycloisomerization of Benzylallene-Alkynes through C–H Activation



**Kaliumthioacetat** wurde zur selektiven Öffnung der Epoxidgruppen auf einer Graphenoxid(GO)-Oberfläche eingesetzt.

Diese neue Methode wurde genutzt, um Goldnanopartikel auf einer GO-Oberfläche anzubinden.

### Graphenoxid

H. R. Thomas, A. J. Marsden, M. Walker, N. R. Wilson,\* J. P. Rourke\* 7743–7748

Sulfur-Functionalized Graphene Oxide by Epoxide Ring-Opening

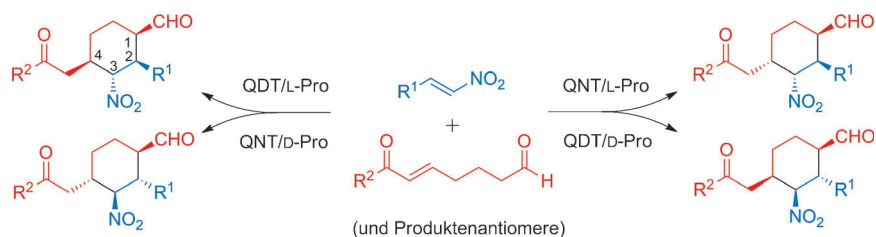


## Carbocyclensynthese

N. K. Rana, H. Huang,  
J. C.-G. Zhao\* 7749–7753



Highly Diastereodivergent Synthesis of Tetrasubstituted Cyclohexanes Catalyzed by Modularly Designed Organocatalysts



**Stereoisomere nach Maß:** Diastereodivergenz entsteht durch die Kontrolle der Stereoselektivität der einzelnen Schritte einer Michael-Michael-Tandemreaktion. Durch den Einsatz modularer Organokatalysatoren für die Tandemreaktion und

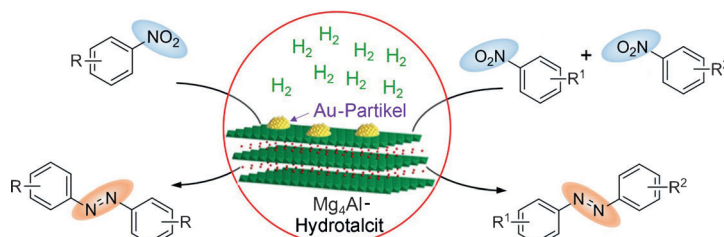
eine anschließende Epimerisierung wurden bis zu 8 von 16 möglichen Stereoisomeren hoch enantio- und diastereoselektiv erhalten. QDT = Chinidin-Thioharnstoff, QNT = Chinin-Thioharnstoff.

## Trägerkatalysatoren

X. Liu, H. Q. Li, S. Ye, Y. M. Liu, H. Y. He,  
Y. Cao\* 7754–7758



Gold-Catalyzed Direct Hydrogenative Coupling of Nitroarenes To Synthesize Aromatic Azo Compounds



**Ein allgemeiner Ansatz** für die chemoselektive hydrierende Kupplung von Nitroarenen zu Azoverbindungen nutzt einen Gold-Heterogenkatalysator. Eine bemerkenswerte Synergie zwischen

Metall und Träger erleichtert die Kondensation der Nitroso- und Hydroxylamin-Zwischenprodukte, sodass die gewünschte Umsetzung unter milden Bedingungen hoch selektiv abläuft.

DOI: 10.1002/ange.201404296

# Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

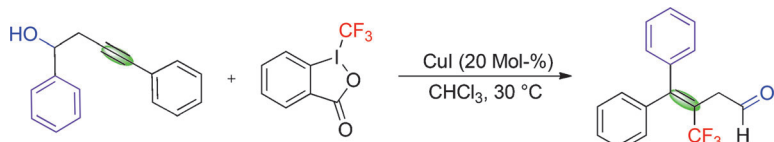
**Jubiläum:** Das erste Metallcarben überhaupt – und der erste Vertreter der Verbindungen, die bald als „Fischer-Carbene“ weltweite Bekanntheit erlangen sollten – wird in Heft 14 des Jahres 1964 vorgestellt. Der Beitrag von E.O. Fischer und A. Maasböl mit dem schlichten Titel „Zur Frage eines Wolfram-Carbonyl-Carben-Komplexes“ beschreibt, wie sich durch Reaktion von  $W(CO)_6$  mit  $LiCH_3$  in  $Et_2O$  unter Stickstoff und nachfolgende Methylierung mit  $CH_2N_2$  das Produkt

$[(CO)_5W=C(OCH_3)(CH_3)]$  erhalten lässt. NMR-Spektroskopie erlaubte Rückschlüsse auf seine Struktur: „Diese entspräche einem an den  $W(CO)_5$ -Rest gebundenen 'Methoxymethylcarben' und damit dem ersten Übergangsmetallkomplex von Carbenen“, wie Fischer erkennt.

Weitere Themen sind die Koordinationschemie vierzähliger, P- und As-haltiger Liganden, die Radikalchemie organischer Schwefelverbindungen sowie

die damals noch recht junge Trenntechnik der Gelpermeationschromatographie, die 1964 aber bereits zu einer wichtigen Methode für die Auftrennung von Molekülen nach ihrer Größe geworden war. Als Gel fand damals wie heute z.B. poröses, mit Epichlorhydrin vernetztes Dextran („Sephadex“) Verwendung.

*Lesen Sie mehr in Heft 14/1964*



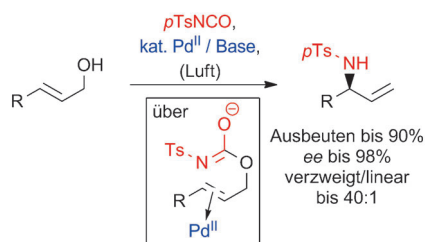
**Eine Kupfer-katalysierte Eintopf-Reaktion** von Homopropargylalkoholen beinhaltet Trifluormethylierung, Arylumlagerung und die Bildung einer Carbonylgruppe. Eine Reihe von 3-Butenal- und 3-Buten-1-on-

Derivaten mit einem Trifluormethyl-substituierten Olefin wurde in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten. Die Reaktion verläuft vermutlich über eine 5-*ipso*-Cyclisierung.

### Trifluormethylierung

P. Gao, Y.-W. Shen, R. Fang, X.-H. Hao, Z.-H. Qiu, F. Yang, X.-B. Yan, Q. Wang, X.-J. Gong, X.-Y. Liu,\*  
Y.-M. Liang\* 7759–7763

Copper-Catalyzed One-Pot Trifluoromethylation/Aryl Migration/Carbonyl Formation with Homopropargylic Alcohols

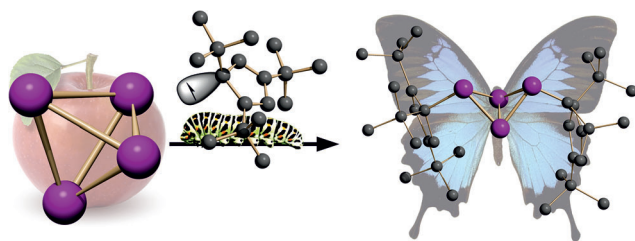


**Im Zeichen des Wandels:** Hoch enantio-merenangereicherte Allylamine wurden über eine Reaktionskaskade erzeugt, die Allylalkohole in chirale sulfonylgeschützte Allylamine überführt. Dieser Prozess wird durch die Kombination eines chiralen Palladacyclus und einer tertiären Amin-Base katalysiert und verbindet hohe Stufenökonomie mit einfacher Handhabung. Mechanistische Studien schlagen als Schlüsselschritt eine [3,3]-Umlagerung eines deprotonierten *N*-Sulfonylcarbamats vor.

### Reaktionskaskaden

J. M. Bauer, W. Frey,  
R. Peters\* 7764–7768

Asymmetrische Kaskadenreaktion zu Allylsulfonamiden aus Allylalkoholen über eine Palladium(II)/Base-katalysierte Umlagerung von Allylcarbamaten



**Schmetterlingseffekt:** Mithilfe zweier Synthesemethoden werden aus weißem Phosphor die Kohlenstoff-substituierten, bicyclischen P<sub>4</sub>-Butterfly-Verbindungen Cp<sup>R</sup><sub>2</sub>P<sub>4</sub> (Cp<sup>R</sup> = C<sub>5</sub>(4-*n*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>tBu<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>HiPr<sub>4</sub>) hergestellt. Die Metho-

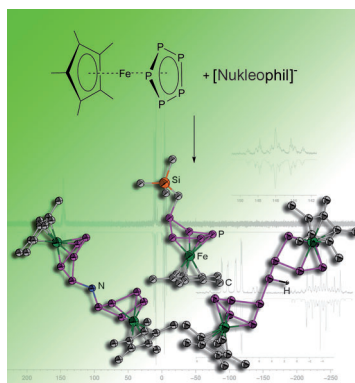
den umfassen die intermediäre Bildung von {Cp<sup>R</sup>}<sup>•</sup>-Radikalen, die selektiv eine P-P-Bindung von P<sub>4</sub> öffnen. Die einfache Synthese und breite Variabilität der Cp<sup>R</sup>-Substituenten ebnet neue Wege für die Kohlenstoff-basierte P<sub>4</sub>-Aktivierung.

### Phosphoraktivierung

S. Heintl, S. Reisinger, C. Schwarzmaier, M. Bodensteiner,  
M. Scheer\* 7769–7773

Selektive Funktionalisierung von P<sub>4</sub> durch Metall-vermittelte Bildung einer C-P-Bindung

**Cyclo-P<sub>5</sub> auf eigenen Wegen:** Die Reaktion von Pentaphosphaferrocen [Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] mit verschiedenen Nukleophilen führt zur Bildung von beispiellosen mono-, di- oder trianionischen Spezies, die die Unterschiedlichkeit zu dem Kohlenstoffanalogon Ferrocen zeigen.



### Phosphaferrocene

E. Mädl, M. V. Butovskii, G. Balázs, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, M. Seidl, M. Scheer\* 7774–7777

Funktionalisierung eines cyclo-P<sub>5</sub>-Liganden durch Hauptgruppen-element-Nukleophile

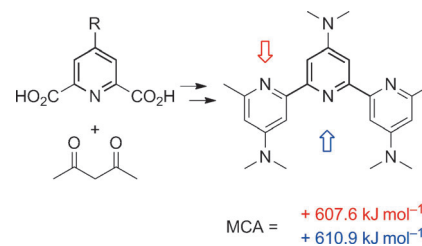
## Funktionalisierte Terpyridine

P. Hommes, C. Fischer, C. Lindner,  
H. Zipse,\* H.-U. Reißig\* — 7778 – 7782



Extrem starke Lewis-Basen – Synthese und Methylokationaffinitäten von Dimethylamino-substituierten Terpyridinen

**Super Lewis-Basen!** Ein einfacher und flexibler Weg ermöglicht die Synthese neuartiger 4,4''-Bis(dimethylamino)- und 4,4',4''-Tris(dimethylamino)terpyridine. Nonaflaxy-substituierte Terpyridine als Zwischenstufen erlauben eine effiziente Einführung von Dimethylaminogruppen sowie Pd-katalysierte Kupplungsreaktionen. Die berechneten Methylokationaffinitäten der neuen Terpyridine zeigen unerreicht hohe Lewis-Basizitäten, was diese als vielversprechende Liganden ausweist.

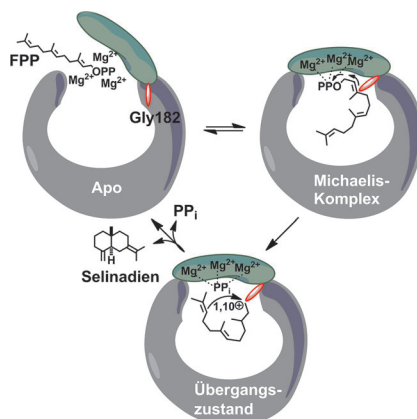


## Terpencyclasen

P. Baer, P. Rabe, K. Fischer, C. A. Citron,  
T. A. Klapschinski, M. Groll,\*  
J. S. Dickschat\* — 7783 – 7787



Substratinduzierte Konformationsänderungen in Klasse-I-Terpencyclasen



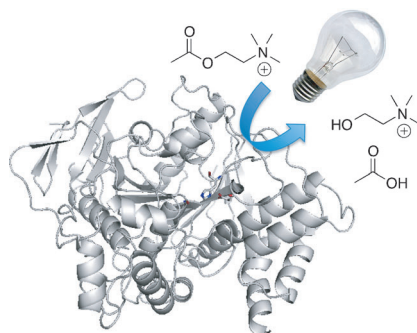
**Strukturdaten der Selinadien-Synthase** in offener und geschlossener (Ligand-gebundener) Konformation führten zur Identifizierung eines Induced-Fit-Mechanismus, der die Carbokationbildung und Regulation in Klasse-I-Terpencyclasen erklärt. Der Substratumsatz erfolgt durch eine Effektortriade auf der G1-Helix, die den Pyrophosphat-Sensor Arg178, den Linker Asp181 und den Effektor Gly182 umfasst. Dieses Strukturmotiv ist in allen Klasse-I-Terpencyclasen konserviert.

## Photopharmakologie

J. Broichhagen, I. Jurastow, K. Iwan,  
W. Kummer, D. Trauner\* — 7788 – 7792



Optische Kontrolle der Acetylcholinesterase mit einem schaltbaren Tacrin



**Licht zählt ein Enzym:** Acetylcholinesterase (AChE) ist eines der aktivsten Enzyme und zudem eine wesentliche Komponente der synaptischen Übertragung in cholinergen Systemen. Basierend auf dem bekannten Arzneistoff Tacrin wurde ein photoschaltbarer Inhibitor entwickelt, der die Aktivität von AChE optisch kontrollieren kann, was durch tracheale Tensometrie demonstriert wird. Ohne Licht wirkt der Inhibitor nur schwach, er entfaltet seine volle Aktivität erst bei Bestrahlung mit UV-Licht.

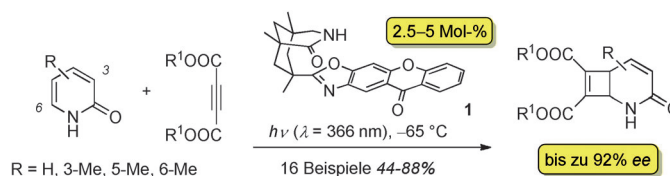


## Photochemie

M. M. Maturi, T. Bach\* — 7793 – 7796



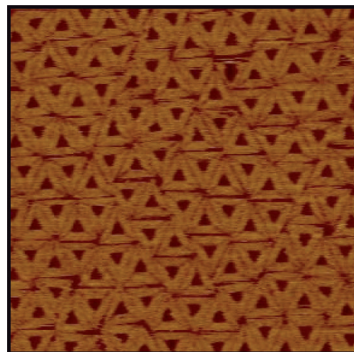
Enantioselektive Katalyse der intermolekularen [2+2]-Photocycloaddition von 2-Pyridonen mit Acetylendicarbonsäureestern



**Ungeahnte Höhen:** Obwohl die Triplett-zustände von Pyridonen, die durch den Sensibilisator **1** populiert werden, mehr als 250 kJ mol<sup>-1</sup> über dem Grundzustand

liegen, gelang erstmals die enantioselektive Kontrolle einer intermolekularen [2+2]-Photocycloaddition bei gleichzeitig niedriger Katalysatorbeladung.

**Eine elektrostatische Steuerung** der Mobilität von DNA-Origami-Strukturen auf Glimmeroberflächen mit monovalenten Kationen erleichtert die Bildung von 2D-Anordnungen von Origami-Kacheln. Die Gitter können entweder durch dichte Packung von symmetrischen, nicht-wechselwirkenden DNA-Origami oder über Basenstapelwechselwirkungen zwischen den Origami-Einheiten gebildet werden. Die resultierenden Kristallgitter wurden als Template für die Anordnung von Proteinen verwendet.

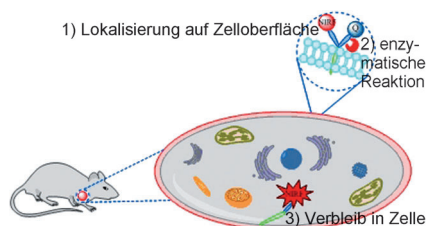


### DNA-Nanotechnologie

A. Aghebat Rafat, T. Pirzer, M. B. Scheible, A. Kostina, F. C. Simmel\* — **7797–7801**

Oberflächenunterstützte großflächige Anordnung von DNA-Origami-Kacheln

**Von Zielzellen** werden lipidierte Protease-FRET-Sonden unter Freisetzung der interessierenden Protease aufgenommen. Nun wurde eine lipidierte, nichtpeptidische FRET-Sonde für Cathepsin S, eine Protease, die von Makrophagen in der Tumorumgebung sekretiert wird, entwickelt. Die Sonde wird in kultivierten Zellen wie im Mausmodell erfolgreich gespalten und reichert sich in Letzterem im Tumorgewebe an. Die Sonde ist vielversprechend für die Tumordetektion.



### In-vivo-Krebsdiagnostika

H.-Y. Hu, D. Vats, M. Vizovisek, L. Kramer, C. Germanier, K. U. Wendt, M. Rudin, B. Turk,\* O. Plettenburg,\* C. Schultz\* — **7802–7806**

Visualisierung von Maustumoren mit einem lipidierten Cathepsin-S-Substrat



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.



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

## Angewandte Berichterstattung

Die Autoren dieser Zuschrift bedauern, dass sie die Veröffentlichung „Synthesis of pathological and nonpathological human exon 1 huntingtin“ von Zauner et al.<sup>[1]</sup> nicht zitiert haben. Dort wurde die erste chemische Synthese von Exon 1 des Huntingtin-Proteins mit 22 oder 42 Q durch Festphasen-Peptidsynthese beschrieben.

[1] D. Singer, T. Zauner, M. Genz, R. Hoffmann, T. Zuchner, *J. Pept. Sci.* **2010**, 16, 358–363.

One-Pot Semisynthesis of Exon 1 of the Huntingtin Protein: New Tools for Elucidating the Role of Posttranslational Modifications in the Pathogenesis of Huntington's Disease

A. Ansaloni, Z. M. Wang, J. S. Jeong, F. S. Ruggeri, G. Dietler, H. A. Lashuel\* — **1959–1964**

*Angew. Chem.* **2014**, 126

DOI: 10.1002/ange.201307510