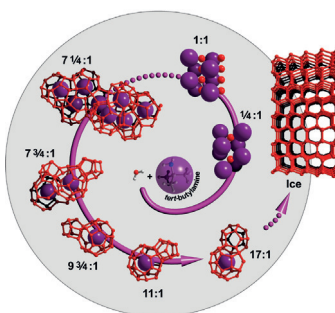


... (SLAP) für die Einzelmolekülbildgebung wird von M. Heilemann, R. Tampé et al. in ihrer Zuschrift auf S. 10354 ff. vorgestellt. Die niedermolekulare Erkennungseinheit (Ni-*tris*NTA) und eine genetisch kodierte minimale His<sub>6-10</sub>-Markierung ermöglichen die schnelle, ortsspezifische und stöchiometrische Markierung mit hoher Dichte. Die enge Nachbarschaft, die mit SLAP erreicht wird, bedingt die höhere räumliche Auflösung mit Nanoskopie (orange) gegenüber derjenigen mit Weitfeldbildgebung (grau).

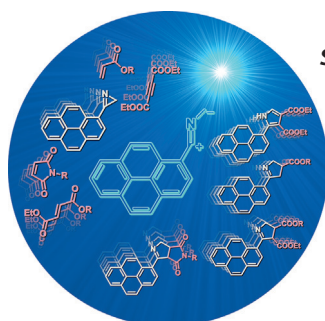
#### Clathrate

In ihrer Zuschrift auf S. 10276 ff. analysieren Ł. Dobrzycki, R. Boese et al. sieben Einkristallstrukturen, die durch das Verdünnen von *tert*-Butylamin mit Wasser erhalten wurden und als gefrorene Hydratationszustände aufgefasst werden können.



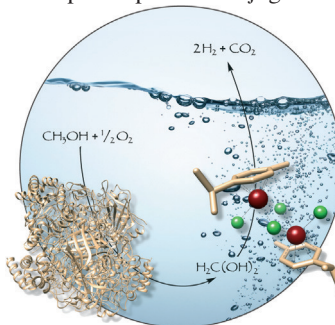
#### Schnelle Photoreaktionen

C. Barner-Kowollik und Mitarbeiter beschreiben in ihrer Zuschrift auf S. 10423 ff. eine schnelle und katalysatorfreie Ligationsmethode. Durch Bestrahlung mit blauem Licht werden Azirin-gruppen mit diversen Dipolarophilen konjugiert.



#### Methanolwirtschaft

In ihrer Zuschrift auf S. 10447 ff. verwenden J. Deska, M. Pechtl et al. ein metallorganisches Formaldehyddehydrogenase-Mimetikum, um H<sub>2</sub> aus wässrigem Methanol bei Raumtemperatur freizusetzen. Der Vorgang entspricht einem künstlichen methylotrophen In-vitro-Stoffwechsel.



#### 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

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)

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 oder iPhone

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



## Editorial



Klaus Müllen  
Direktor am Max-Planck-  
Institut für  
Polymerforschung

„... Von Chemikern wird immer mehr erwartet, dass sie ihr Tun der Öffentlichkeit erklären. Das könnte eigentlich einfach sein, weil neue Technologien bessere Materialien brauchen, insbesondere in Bereichen wie Energie, Gesundheit, Wasser oder Nachhaltigkeit. Könnten die hier ungelösten Herausforderungen Chemiker nicht motivieren, ihre überragende Fähigkeit zur Synthese ins Spiel zu bringen und sich verstärkt der Materialforschung zu öffnen? ...“

Lesen Sie mehr im Editorial von Klaus Müllen.

K. Müllen\* ————— 10178–10180

Chemie in einer Welt der Materialien

## Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

10200–10203

## Autoren-Profil



„Mein Lieblingsspruch ist: „Stell Dir vor es geht, und keiner kriegt's hin.“ – Er trifft sicher auf viele Projekte zu. Meine besten Ideen kommen mir, wenn ich Bäume in meinem Garten fälle. Noch gibt es dort viele. ...“  
Dies und mehr von und über A. Stephen K. Hashmi finden Sie auf Seite 10204–10205.

A. Stephen K. Hashmi — 10204–10205

## Nachrichten



C. Bolm



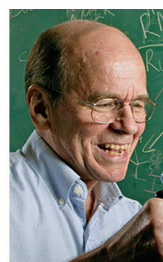
M. Beller



H. Schwarz



H. Hopf



K. B. Sharpless



T. F. Fässler



M. Tausch



C. P. Grey



J. Yuan



R. Zenobi



B. Chaudret



L. Latos-Grażyński



D. Koziej



D. Summerer

Preise der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Adolf-von-Baeyer-Denkmünze für Carsten Bolm \_\_\_\_\_ 10206

Wöhler-Preis für Nachhaltige Chemie an Matthias Beller \_\_\_\_\_ 10206

Karl-Ziegler-Preis für Helmut Schwarz \_\_\_\_\_ 10206

Ehrenmitgliedschaft für Henning Hopf \_\_\_\_\_ 10206

August-Wilhelm-von-Hofmann-Vorlesung für K. Barry Sharpless \_\_\_\_\_ 10207

Wilhelm-Klemm-Preis für Thomas F. Fässler \_\_\_\_\_ 10207

Heinz-Schmidkunz-Preis für Michael Tausch \_\_\_\_\_ 10207

Arfvedson-Schlenk-Preis für Clare P. Grey \_\_\_\_\_ 10207

Dr. Hermann-Schnell-Stipendium für Jiayin Yuan \_\_\_\_\_ 10208

Fresenius-Preis für Renato Zenobi \_\_\_\_\_ 10208

Victor Grignard–Georg Wittig-Namensvorlesung für Bruno Chaudret \_\_\_\_\_ 10208

Marie Skłodowska-Curie–Wilhelm Klemm-Vorlesung für Lechosław Latos-Grażyński \_\_\_\_\_ 10208

EurJIC–Wöhler Young Investigator Prize für Dorota Koziej \_\_\_\_\_ 10208

Förderpreis der Hellmut-Bredereck-Stiftung für Daniel Summerer \_\_\_\_\_ 10209

## Nachrufe



Heinrich Nöth, der Präsident der Gesellschaft Deutscher Chemiker 1988/1989 und 1992/1993 war, ist am 26. Juni 2015 verstorben. Im Mittelpunkt seiner Forschung stand die Borchemie, vor allem niederkoordinierte Borverbindungen, Verbindungen mit Bor-Übergangsmetall-Bindungen und borhaltige Heterocyclen. Er wirkte prägend für das Ansehen der Naturwissenschaften in Deutschland und hatte mehrere einflussreiche Positionen in der deutschen wissenschaftlichen Welt inne.

Einflussreicher Borchemiker

Heinrich Nöth (1928–2015) \_\_\_\_\_ 10210

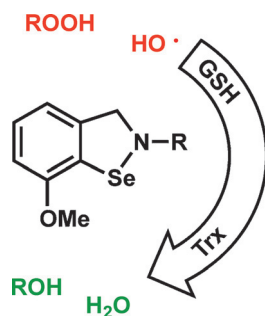


## Highlights

### Antioxidantien

T. Wirth\* — 10212 – 10214

Kleine Organoselenverbindungen: mehr als nur Mimetika der Glutathion-Peroxidase



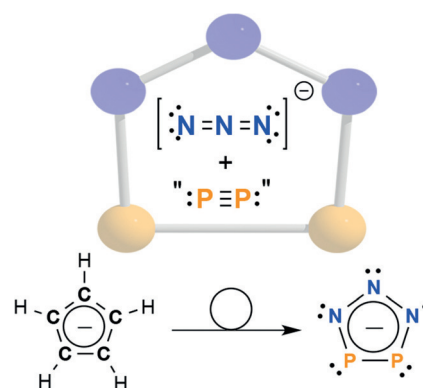
Isoselenazole sind neuartige, sehr wirksame Antioxidantien, die auf bemerkenswerte Weise Zellen schützen können. Diese in nur wenigen Stufen synthetisierbaren Verbindungen haben das Potenzial, durch oxidativen Stress ausgelöste Krankheiten bekämpfen zu können.

### P,N-Heterocyclen

C. Hering-Junghans,\*  
E. Rivard\* — 10215 – 10217

Ein aromatisches Diphosphatriazol-Anion durch formale anorganische „Klick“-Chemie

**High Five:** Eine formale Cycloadditionsreaktion zwischen einer  $P_2$ -Quelle und Azid ( $N_3$ )<sup>−</sup> führt zum neuartigen  $[P_2N_3]^-$ -Anion. Experimentelle und computergestützte Studien bestätigen einen erheblichen aromatischen Charakter dieses faszinierenden anorganischen Bausteins.

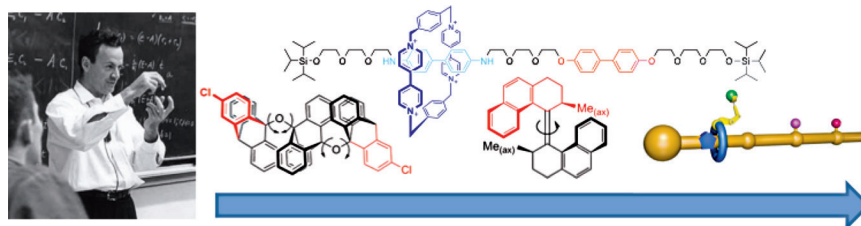


## Essays

### Supramolekulare Systeme

E. R. Kay,\* D. A. Leigh\* — 10218 – 10226

Die Evolution molekularer Maschinen



**Sie kommen!** Von Feynman zu Ribosom-mimetika: Anhand von Schlüsselentdeckungen wird die Evolution der künstlichen molekularen Maschinen geschildert,

und es werden die aktuellen Fragestellungen auf diesem Gebiet aufgezeigt, einschließlich der Designansätze und was man warum machen sollte.

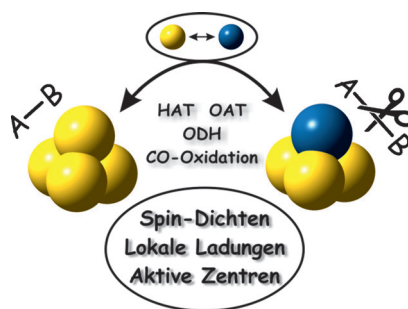


## Kurzaufsätze

### Gasphasenprozesse

H. Schwarz\* \_\_\_\_\_ 10228 – 10239

Dotierungseffekte bei Cluster-vermittelten Bindungsaktivierungen



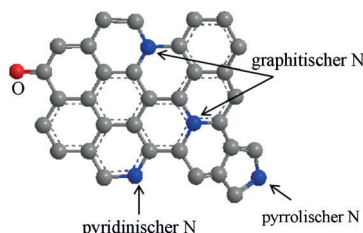
**Exzellente Cluster:** Gasphasenuntersuchungen dotierter Oxidcluster können Antworten auf fundamentale Fragen liefern, z. B. zur Tieftemperaturoxidation von CO oder bezüglich der selektiven Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. Solche Cluster können als Modellsysteme für die Katalyse herangezogen werden. Damit lassen sich aktive Zentren von Katalysatoren identifizieren und mechanistische Details von Reaktionen aufklären.

## Aufsätze

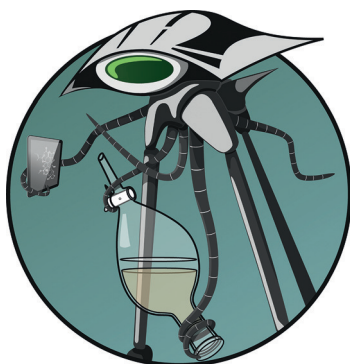
### Elektrokatalysatoren

J. Masa, W. Xia, M. Muhler,\*  
W. Schuhmann\* \_\_\_\_\_ 10240 – 10259

Über die Rolle von Metallen in Elektrokatalysatoren auf Basis von stickstoffdotiertem Kohlenstoff für die Sauerstoffreduktion



**Ganz sauber?** Stickstoffdotierter Kohlenstoff (NC; siehe Schema) ist von großer Bedeutung in der elektrokatalytischen Reduktion von Sauerstoff. Allerdings beeinflussen Metallrückstände auch in Spuren die Sauerstoffreduktionsreaktion, sodass die Bezeichnung metallfreie Katalysatoren mit Vorsicht verwendet werden muss. Eine kritische Prüfung soll die mögliche Rolle von Metallen in NC-Katalysatoren beleuchten, um die Diskussion und die divergierenden Ansichten zu versachlichen.



**Maschinen machen Moleküle:** Dieser Aufsatz diskutiert vorgeschaltete Techniken, die Chemikern bei der Erzeugung von Molekülen zum Zeitpunkt der Reaktion helfen. Durch diese maschinengestützte Vorgehensweise werden neue Reaktivitäten aufgeschlossen, und es können zuvor unmögliche Bedingungen genutzt werden.

### Maschinengestützte Synthese

S. V. Ley,\* D. E. Fitzpatrick, R. M. Myers,  
C. Battilocchio,  
R. J. Ingham \_\_\_\_\_ 10260 – 10275

Maschinengestützte organische Synthese

## Zuschriften

### Clathrate

Ł. Dobrzycki,\* P. Taraszewska, R. Boese,\*  
M. K. Cyrański,  
S. A. Cirkel \_\_\_\_\_ **10276–10282**

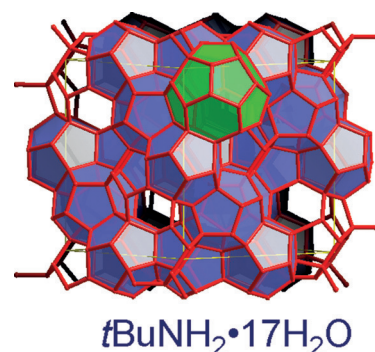


Towards Clathrates: Frozen States of  
Hydration of *tert*-Butylamine



Frontispiz

**Sieben Einkristallstrukturen** kristallisierten in situ beim Verdünnen von *tert*-Butylamin mit Wasser. Die Strukturen können als gefrorene Hydratationszustände aufgefasst werden; zuerst agiert Wasser als Verbindungsstück zwischen den Aminen, bei mittleren Verdünnungen werden keine Kristalle erhalten, und bei hohen Verdünnungen wirkt Wasser schließlich als Wirt und es bilden sich Clathrate.



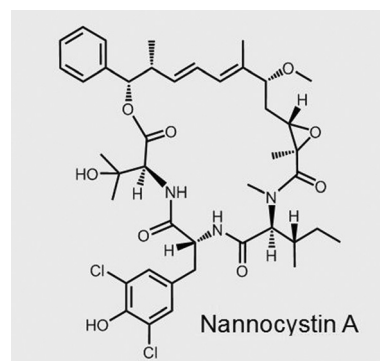
### Naturstoffe

H. Hoffmann, H. Kogler, W. Heyse,  
H. Matter, M. Caspers, D. Schummer,  
C. Klemke-Jahn, A. Bauer, G. Penarier,  
L. Debussche,  
M. Brönstrup\* \_\_\_\_\_ **10283–10286**



Discovery, Structure Elucidation, and  
Biological Characterization of  
Nannocystin A, a Macrocyclic  
Myxobacterial Metabolite with Potent  
Antiproliferative Properties

**Nanno ist nano:** Eine wenig erforschte myxobakterielle *Nannocystis* sp. produziert einen neuartigen makrocyclischen Naturstoff: Nannocystin A. Dessen relative und absolute Konfiguration wurde durch NMR-Spektroskopie, Moleküldynamiksimulationen und Röntgenkristallographie aufgeklärt. Nannocystin A hemmt die Zellproliferation bei niedrigen nanomolaren Konzentrationen durch frühe Induktion von Apoptose.



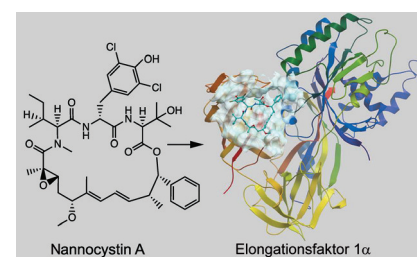
### Tumortheraeutika

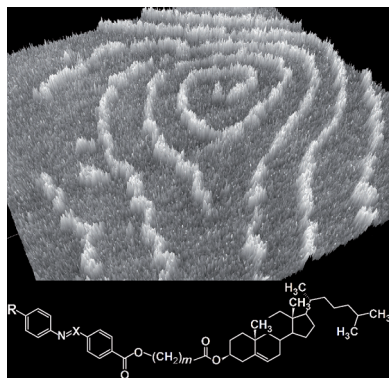
P. Krastel, S. Roggo, M. Schirle,  
N. T. Ross, F. Perruccio, P. Aspesi, Jr.,  
T. Aust, K. Buntin, D. Estoppey, B. Liechty,  
F. Mapa, K. Memmert, H. Miller, X. Pan,  
R. Riedl, C. Thibaut, J. Thomas, T. Wagner,  
E. Weber, X. Xie, E. K. Schmitt,  
D. Hoepfner\* \_\_\_\_\_ **10287–10292**



Nannocystin A: an Elongation Factor  
1 Inhibitor from Myxobacteria with  
Differential Anti-Cancer Properties

**Das cyclische Lacton** Nannocystin A wurde aus Myxobakterien der Spezies *Nannocystis* isoliert. Kombinierte genetische und proteomische Ansätze identifizierten den eukaryotischen Elongationsfaktor 1 $\alpha$  (EF-1 $\alpha$ ) als primären Angriffspunkt dieser Verbindungsklasse.



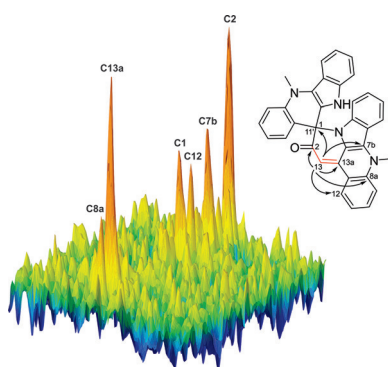


**Kristallklar:** Chirale Dimere aus stäbchenartigen und cholesterischen mesogenen Bausteinen bilden eine chirale verdreht-gebogene nematische Phase ( $N_{TB}^*$ ; siehe Bild). Die Kompressibilität der  $N_{TB}^*$ -Phase aus gebogenen Dimeren ist so groß wie die der smektischen Phasen. Rasterkraftmikroskopische Beobachtungen zeigen eine Periodizität von ungefähr 50 nm in der chiralen  $N_{TB}^*$ -Phase der gebogenen Dimere.

### Flüssigkristalle

E. Gorecka,\* N. Vaupotič, A. Zep, D. Pociecha, J. Yoshioka, J. Yamamoto, H. Takezoe — 10293 – 10297

A Twist-Bend Nematic ( $N_{TB}$ ) Phase of Chiral Materials

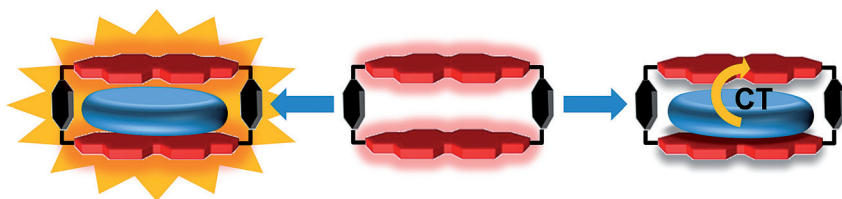


**Ein zweiter Blick:** Eine verbesserte 1,1- und 1,n-ADEQUATE-Technik mit Homoentkopplung (HD-ADEQUATE) wurde entwickelt und zur Strukturrevision einer Probe des komplexen spirononacyclischen Alkaloids Cryptospirolepin eingesetzt, dessen Struktur 1993 erstmals beschrieben wurde.

### NMR-Techniken

J. Saurí, W. Bermel, A. V. Buevich, E. C. Sherer, L. A. Joyce, M. H. M. Sharaf, P. L. Schiff, Jr., T. Parella, R. T. Williamson,\* G. E. Martin\* — 10298 – 10302

Homodecoupled 1,1- and 1,n-ADEQUATE: Pivotal NMR Experiments for the Structure Revision of Cryptospirolepine



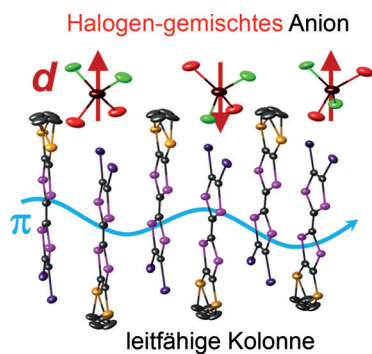
**Der Gast entscheidet:** Ein Perylenbisimid-Cyclophan kann große, planare, aromatische Kohlenwasserstoffe interkalieren. Die Fluoreszenzeigenschaften der entstehenden Wirt-Gast-Komplexe hängen stark von der elektronischen Struktur der Gast-

moleküle ab. Das System fungiert als „Turn-on“- und „Turn-off“-Fluoreszenzsonde, die elektronenarme von elektronenreichen aromatischen Kohlenwasserstoffen unterscheidet (siehe Bild; CT = Ladungstransfer).

### Wirt-Gast-Chemie

P. Spenst, F. Würthner\* — 10303 – 10306

A Perylene Bisimide Cyclophane as a „Turn-On“ and „Turn-Off“ Fluorescence Probe



**Mischungsinduzierte Hysterese:** Ein Radikalkationensalz wurde mithilfe magnetischer, Halogen-gemischter Anionen synthetisiert. Die Kristallstruktur ist aufgrund der starken Iodbindungen stabil gegen zufällige Halogensubstitutionen. Das Material zeigt eine beispiellose Hysterese sowohl des magnetischen Moments als auch des Magnetowiderstandes, einhergehend mit einem Spin-Flop-Übergang.

### Spintronikmaterialien

G. Kawaguchi, M. Maesato,\* T. Komatsu, H. Kitagawa, T. Imakubo, A. Kiswandhi, D. Graf, J. S. Brooks — 10307 – 10310

Unconventional Magnetic and Resistive Hysteresis in an Iodine-Bonded Molecular Conductor





## Amin-Borane

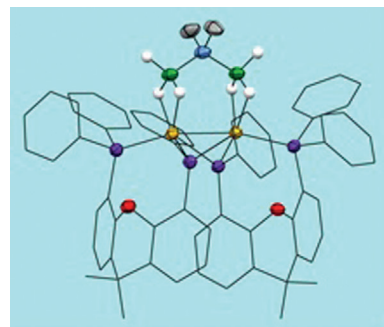


H. C. Johnson,\*  
A. S. Weller\* — 10311 – 10315



P-C-Activated Bimetallic Rhodium  
Xantphos Complexes: Formation and  
Catalytic Dehydrocoupling of Amine-  
Boranes

**Gedoppelt:** {Rh(xantphos)}-Phosphido-  
Dimere wie  $[\text{Rh}_2(\text{K}^2\text{-P,P'-xantphos}')_2(\eta^2, \eta^2\text{-H}_3\text{BNMe}_2\text{BH}_3)]^+$  (siehe Bild; Rh gelb,  
P lila, B grün, N blau, C grau, H weiß)  
entstehen durch P-C-Aktivierung von  
xantphos in Gegenwart von Amin-Boran.  
Die Dimere sind aktive Katalysatoren der  
Dehydrokupplung: Schon bei geringer  
Einsatzmenge überführen sie  $\text{H}_3\text{B-NMeH}_2$   
in polymeres  $[\text{H}_2\text{BNMeH}]_n$  und  
 $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{H}$  in  $[\text{H}_2\text{BNMe}_2]_2$ .



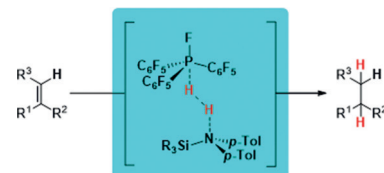
## Olefinhydrierung

T. vom Stein, M. Pérez, R. Dobrovetsky,  
D. Winkelhaus, C. B. Caputo,  
D. W. Stephan\* — 10316 – 10320



Electrophilic Fluorophosphonium Cations in  
Frustrated Lewis Pair Hydrogen  
Activation and Catalytic Hydrogenation of  
Olefins

**FLP-Hydrierung:** Die Kombination einer  
Phosphor(V)-basierten Lewis-Säure mit  
Diaryllaminen oder Diarylsilyllaminen  
unterstützt die reversible Aktivierung von  
Diwasserstoff und kann zudem für eine  
metallfreie katalytische Olefinhydrierung  
genutzt werden. Experimentelle und DFT-  
Studien zusammen sprechen für einen  
Aktivierungsmechanismus über ein frus-  
triertes Lewis-Paar (FLP).

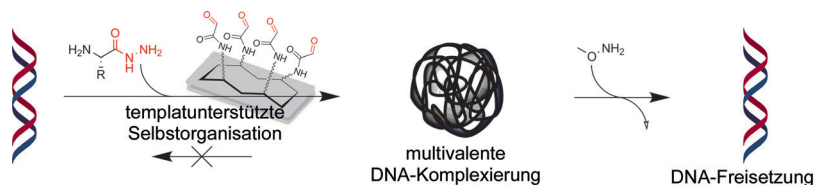


## DNA-Erkennung

E. Bartolami, Y. Bessin, V. Gervais,  
P. Dumy, S. Ulrich\* — 10321 – 10325



Dynamic Expression of DNA  
Complexation with Self-assembled  
Biomolecular Clusters



**Auswahlprozess:** Selbstorganisierte  
kationische Cluster, die DNA über  
multivalente Wechselwirkungen komple-  
xieren, werden mithilfe chemoselektiver  
Ligationen in situ exprimiert. Templat-

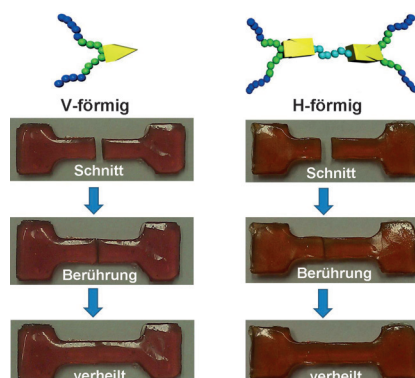
effekte wurden charakterisiert, wonach  
DNA die Selektion der Komponenten  
bewirkt, und Komponentenaustausch  
wurde genutzt, um die DNA-Freisetzung  
auszulösen.

## Blockcopolymere

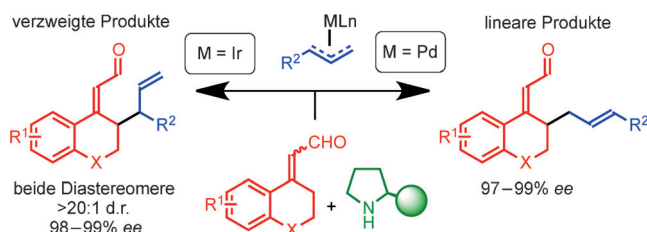
S. Chen, N. Mahmood, M. Beiner,  
W. H. Binder\* — 10326 – 10330



Self-Healing Materials from V- and H-  
Shaped Supramolecular Architectures



**Unzerstörbar:** Der Einbau eines Barbitu-  
rat-Motivs als Zentrum eines Weich-hart-  
weich-Triblockcopolymers liefert selbst-  
heilende V-förmige supramolekulare  
Architekturen. Die Selbstorganisation mit  
Polyisopren, das mit dem heterokomple-  
mentären  $\alpha, \omega$ -Hamilton-Keil funktionali-  
siert ist, resultiert in H-förmigen supra-  
molekularen Architekturen, die bei 30°C  
binnen 24 h ungefähr 95 % ihrer  
ursprünglichen Leistungsfähigkeit  
zurückherstellen.



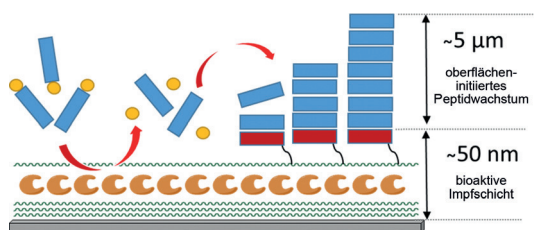
**Durch Kombination** eines Amino- mit einem Ir-Katalysator können beide Diastereomere verzweigter allylierter Produkte in mittleren bis guten Ausbeuten und exzellenten Regio- und Stereoselektivitäten erhalten werden. Tauscht man

den Ir- gegen einen Pd-Katalysator aus, werden die linearen allylierten Produkte in ebenfalls exzellenten Ausbeuten, Regio- und Enantioselektivitäten gebildet. So sind alle sechs Isomere des  $\gamma$ -allylierten Produkts zugänglich.

## Asymmetrische Katalyse

L. Næsborg, K. S. Halskov, F. Tur, S. M. N. Mønsted, K. A. Jørgensen\* — 10331 – 10335

Asymmetric  $\gamma$ -Allylation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes by Combined Organocatalysis and Transition-Metal Catalysis



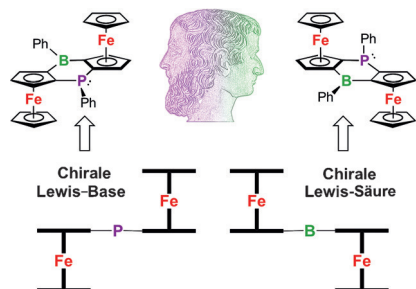
**Peptidhydrogel am Fließband:** Mithilfe einer bioaktiven Impfschicht kann das Wachstum eines Peptid-basierten Hydrogels so gesteuert werden, dass es ausschließlich an der Oberfläche stattfindet.

Ein in die Impfschicht eingebettetes Enzym bewirkt dabei die kontinuierliche und autonome Selbstorganisation der Peptidketten (siehe Schema).

## Oberflächenchemie

C. Vigier-Carrière, T. Garnier, D. Wagner, P. Laval, M. Rabineau, J. Hemmerlé, B. Senger, P. Schaaf,\* F. Boulmedais,\* L. Jerry — 10336 – 10339

Bioactive Seed Layer for Surface-Confined Self-Assembly of Peptides

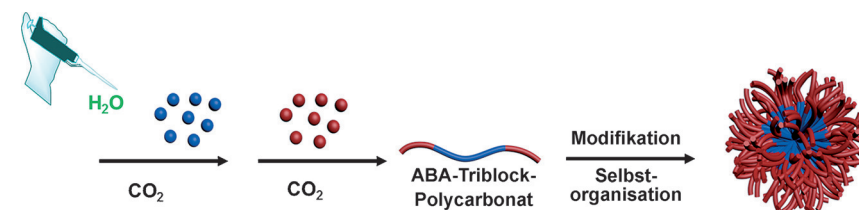


**Janus-Liganden:** Ambiphile Liganden mit einer ungewöhnlichen stereochemischen Umgebung werden beschrieben, die allein durch die räumliche Ausrichtung verknüpfter Ferroceneinheiten bestimmt wird. Das Lewis-saure B-Zentrum ist ein Spiegelbild des Lewis-basischen P-Zentrums. Gegenseitige Wechselwirkungen werden nachgewiesen und die Redox- und Fluorid-responsiven Eigenschaften untersucht.

## Ambiphile Liganden

J. Chen, D. A. Murillo Parra, R. A. Lalancette, F. Jäkle\* — 10340 – 10343

Diferrocenophosphaborin: A Planar-Chiral, Redox-Active and Anion-Responsive Amphiphilic Ligand



**Eine zweistufige Eintopfsynthese** von amphiphilem Triblock-Polycarbonat (PC) ausgehend von  $\text{CO}_2$  und Propylenoxid wird beschrieben. Das im ersten Schritt hergestellte Poly(propylencarbonat)diol

wirkt als Makroinitiator für die folgende Kupplung mit Allylglycidylether und  $\text{CO}_2$  zur Bildung selbstorganisierter Triblock-PC-Nanopartikel nach Postmodifizierung über Thiol-En-Klickchemie.

## $\text{CO}_2$ -basierte Materialien

Y. Wang, J. Fan, D. J. Darensbourg\* — 10344 – 10348

Construction of Versatile and Functional Nanostructures Derived from  $\text{CO}_2$ -based Polycarbonates



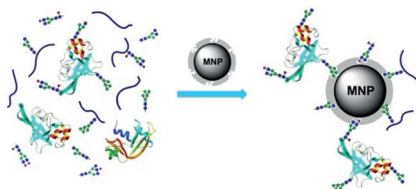


## Molekulares Prägen

Z. Bie, Y. Chen, J. Ye, S. Wang,  
Z. Liu\* — 10349 – 10353



Boronate-Affinity Glycan-Oriented Surface Imprinting: A New Strategy to Mimic Lectins for the Recognition of an Intact Glycoprotein and Its Characteristic Fragments



**Einprägsamer Lectinersatz:** Boronataffines glykanorientiertes Oberflächenprägen wurde genutzt, um molekular geprägte Polymere (MIPs) mit Lectin-artigen Erkennungseigenschaften zu synthetisieren. Zur Demonstration wurden glykan-geprägte magnetische Nanopartikel (MNPs) hergestellt, welche die Erkennung eines intakten Glykoproteins und seiner charakteristischen Fragmente durch Bindung an die konjugierten Glykane ermöglichen.

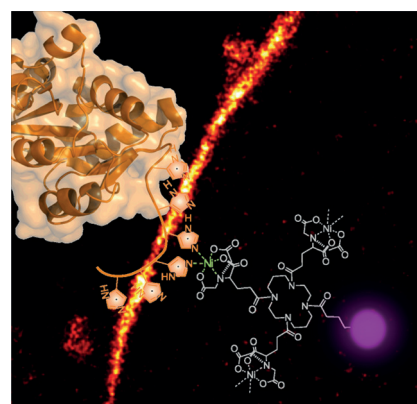
## Superhochauflösende Mikroskopie

R. Wieneke, A. Raulf, A. Kollmannsperger,  
M. Heilemann,\*  
R. Tampé\* — 10354 – 10357



SLAP: Small Labeling Pair for Single-Molecule Super-Resolution Imaging

**Eine effiziente Proteinmarkierungsmethode** wurde entwickelt, die auf einer synthetischen niedermolekularen Erkennungseinheit (Ni-*tris*NTA) und einer genetisch kodierten minimalen His<sub>6-10</sub>-Markierung basiert. Diese Technik (als „small labeling pair“ oder SLAP bezeichnet) ermöglicht die Fluoreszenzbildgebung mit sehr hoher Auflösung und erfüllt die Datensammlungskriterien für Bildgebungstechniken auf der Basis der Lokalisierung einzelner Moleküle.



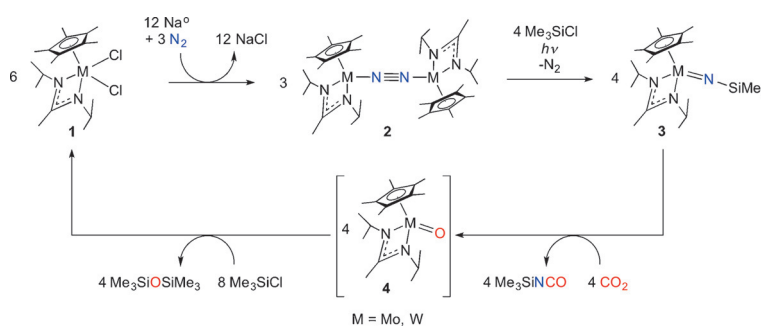
**Titelbild**

## Stickstoff-Fixierung

A. J. Keane, W. S. Farrell, B. L. Yonke,  
P. Y. Zavalij, L. R. Sita\* — 10358 – 10362



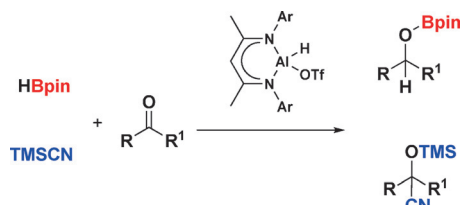
Metal-Mediated Production of Isocyanates, R<sub>3</sub>EN=C=O from Dinitrogen, Carbon Dioxide, and R<sub>3</sub>ECI



**Tandemfixierung:** Ein effizienter und vielseitiger chemischer Zyklus für die Herstellung von Isocyanaten durch molekulare Fixierung von N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und R<sub>3</sub>ECI (E =

C, Si und Ge) wurde entwickelt. Zentrale Schritte sind ein simultaner Nitrengruppen- und Sauerstoffatomtransfer.





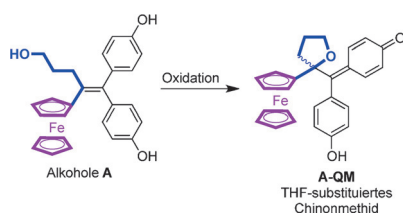
**Doppelrolle:** Das Aluminiumhydrid [LAlH(OTf)] hat eine exzellente katalytische Aktivität bei der Hydroborierung wie auch bei der Addition von Trimethylsilylcyanid (TMSCN) an Aldehyde und Ketone. Es wurde durch die Reaktion von [LAlH<sub>2</sub>]

(L = HC(CMeNAr)<sub>2</sub>, Ar = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) mit MeOTf (Tf = SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) synthetisiert. Theoretische Studien zeigen, dass der Katalysator anfangs als ein Hydrid-Donor bezüglich der Carbonylgruppe agiert.

## Homogene Katalyse

Z. Yang,\* M. Zhong, X. Ma, S. De, C. Anusha, P. Parameswaran,\* H. W. Roesky\* **10363 – 10367**

An Aluminum Hydride That Functions like a Transition-Metal Catalyst



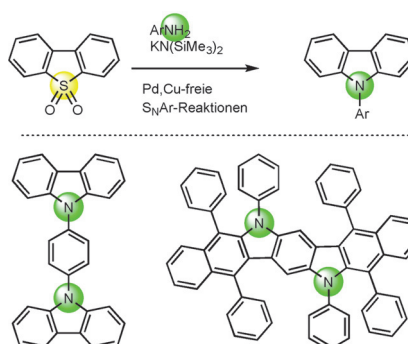
**Die Doppelrolle** von Ferrocenyl als intramolekulare reversible Redox-„Antenne“ und stabiler Carbenium-„Modulator“ fördert die Oxidation von Verbindung **A** zu einem bisher unbekannten Tetrahydrofuran-substituierten Chinonmethid (QM). Das chemische metabolische Profil offenbart wichtige Hinweise zur Entschlüsselung des Mechanismus der außergewöhnlichen antiproliferativen Aktivität von **A**.

## Tumortheraeutika

Y. Wang, P. Pigeon, S. Top,\* M. J. McGlinchey, G. Jaouen\* **10368 – 10371**

Organometallic Antitumor Compounds: Ferrocifens as Precursors to Quinone Methides

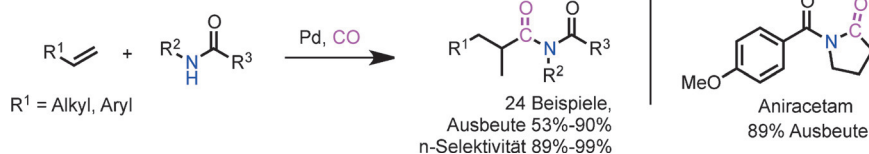
**Leichtes Metall:** Dibenzothiophendioxide reagieren in einem einzelnen Schritt über eine sequentielle inter- und intramolekulare nukleophile aromatische Substitution mit Anilinen zu den entsprechenden Carbazolen. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass keine Schwermetalle nötig sind. Die Kupplung einer Thiaarendioxid-spezifischen Reaktion mit der S<sub>N</sub>Ar-Carbazolsynthese erlaubt die Konstruktion schwer zugänglicher Carbazole.



## Aromatische Substitution

M. Bhanuchandra, K. Murakami, D. Vasu, H. Yorimitsu,\* A. Osuka **10372 – 10376**

Transition-Metal-Free Synthesis of Carbazoles and Indoles by an S<sub>N</sub>Ar-Based „Aromatic Metamorphosis“ of Thiaarenes



**Effizienzschub:** Die Titelreaktion ermöglicht die direkte und effiziente Synthese von Imiden aus einfachen Alkenen und Amiden mit hoher Selektivität für das lineare Produkt. Als ein Beispiel wurde die

Synthese des angstlösenden Wirkstoffs Aniracetam in atomökonomischer Weise durch eine intramolekulare carbonylierende Ringschlussreaktion erreicht.

## Synthesemethoden

H. Li, K. Dong, H. Neumann, M. Beller\* **10377 – 10381**

Palladium-Catalyzed Hydroamidocarbonylation of Olefins to Imides

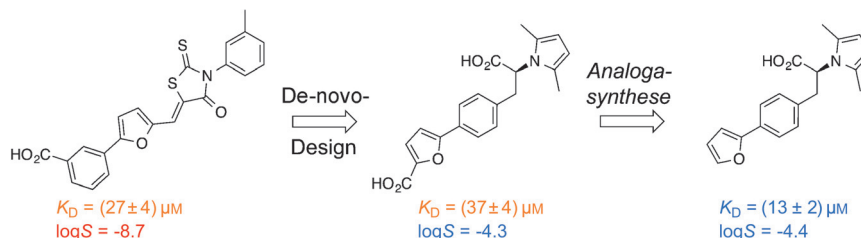


## De-novo-Design

A. M. Perna, T. Rodrigues, T. P. Schmidt, M. Böhm, K. Stutz, D. Reker, B. Pfeiffer, K.-H. Altmann, S. Backert, S. Wessler, G. Schneider\* **10382–10386**



Fragment-Based De Novo Design Reveals a Small-Molecule Inhibitor of *Helicobacter Pylori* HtrA



Der derzeit beste seiner Klasse ist ein Inhibitor von *Helicobacter pylori* HtrA, der durch fragmentbasiertes De-novo-Design und Analogsynthese ermittelt wurde. So lassen sich neue chemische Prototypen

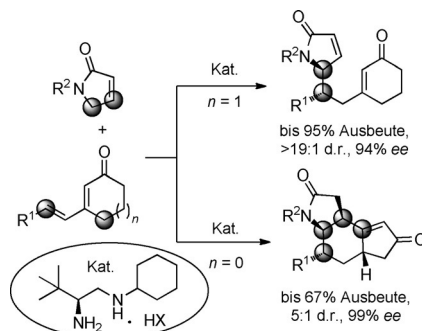
rasch ermitteln, und der neue Inhibitor ist ein derartiges innovatives Hilfsmittel für die chemische Biologie und eine mögliche Leitstruktur für die Suche nach Tumortheraeutika und Antiinfektiva.

## Asymmetrische Katalyse

X. Gu, T. Guo, Y. Dai, A. Franchino, J. Fei, C. Zou, D. J. Dixon,\* J. Ye\* **10387–10391**



Direct Catalytic Asymmetric Doubly Vinylogous Michael Addition of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated  $\gamma$ -Butyrolactams to Dienones



Ringschluss ja oder nein? Die Titelreaktion von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -Butyrolactamen und sterisch gehinderten  $\beta$ -substituierten cyclischen Dienonen verläuft mit hoher Regio-, Diastereo- und Enantioselectivität. Mit fünfgliedrigen Dienonen findet eine beispiellose Kaskadenreaktion statt, die zu komplexen tricyclischen  $\gamma$ -Lactamen mit vier neu gebildeten Stereozentren führt.

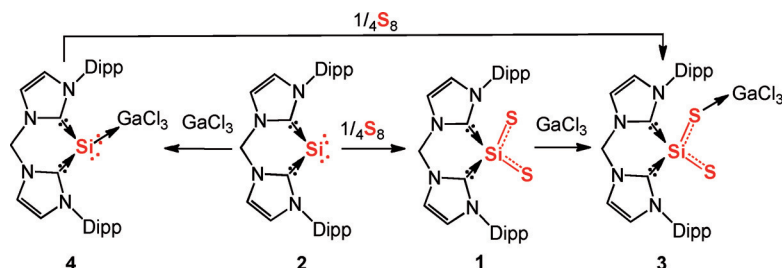


## Siliciumverbindungen

Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess\* **10392–10395**



From Silylone to an Isolable Monomeric Silicon Disulfide Complex



Seltener Fang: Das schwer fassbare monomere Siliciumdisulfid  $\text{SiS}_2$  konnte in der chelatisierenden Tasche eines Bis-N-heterocyclischen Carbondonors stabilisiert werden, woraus der erste Silicium-

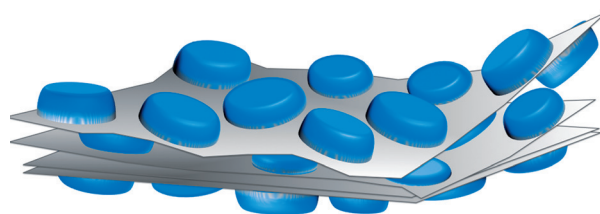
disulfid-Komplex 1 resultierte. Verbindung 1 reagiert mit  $\text{GaCl}_3$  zum Addukt 3, das auch aus dem bislang unbekannten Addukt 4 zugänglich ist.

## Exfoliation von Schichtmaterialien

J. Texter\* **10396–10400**

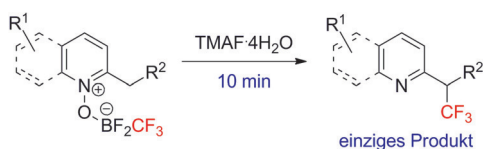


A Kinetic Model for Exfoliation Kinetics of Layered Materials



Schichtenspalterei: Ein einfaches kinetisches Exfoliationsmodell wird vorgestellt, das eine zufällige und irreversible Trennung der Schichten in Gegenwart hoch wirksamer Stabilisatoren postuliert. Das Modell bietet eine quantitative Beschrei-

bung der Graphen-Exfoliation und beleuchtet mechanistische Aspekte: Dickere Schichten exfolieren sehr viel schneller als drei- oder zweilagige Schichten.



**Stark fluoriert:** C(sp<sup>3</sup>)-H-Trifluormethylierungen, -Pentafluorethylierungen und Heptafluorpropylierungen der Titelverbindungen werden beschrieben. Mithilfe dieses praktischen Verfahrens wurde eine

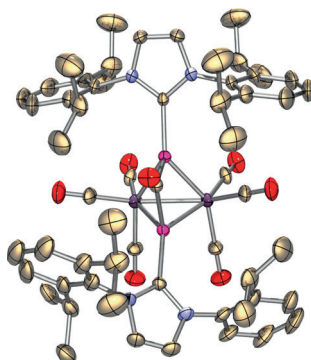
biologisch aktive Substanz regioselektiv trifluormethyliert, und ein biologisch aktives Molekülgerüst wurde mit einer CF<sub>3</sub>-Gruppe versehen. TMAF = Tetramethylammoniumfluorid.

## Heterocyclensynthese

Y. Kuninobu,\* M. Nagase,  
M. Kanai\* 10401 – 10404

Benzylic C(sp<sup>3</sup>)-H Perfluoroalkylation of Six-Membered Heteroaromatic Compounds

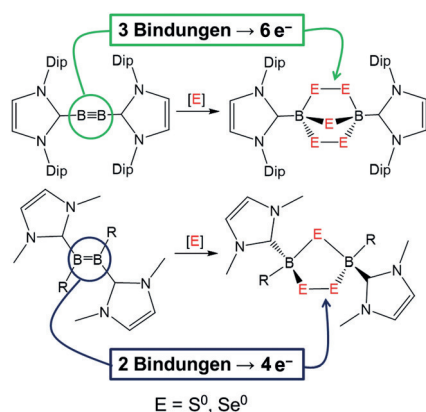
**Doppelter Einschub:** Eisenpentacarbonyl spaltet die Si-Si-Doppelbindung in L:Si=Si:L (L: = C{N(2,6-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>})<sub>2</sub> durch Insertion von CO und Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> zwischen die beiden Carben-stabilisierten Siliciumatome unter Bildung von L:Si[μ-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>](μ-CO)Si:L (Si pink, N blau, Fe violett, O rot). Dies ist die erste experimentell beobachtete Übergangsmetall-carbonyl-vermittelte Spaltung einer Si-Si-Doppelbindung.



## Silicium-Komplexe

H. P. Hickox, Y. Wang, Y. Xie, M. Chen,  
P. Wei, H. F. Schaefer III,  
G. H. Robinson\* 10405 – 10408

Transition-Metal-Mediated Cleavage of a Si=Si Double Bond

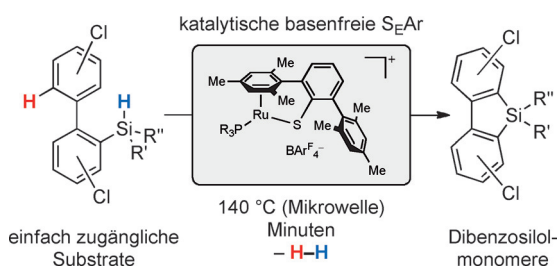


**Nachweis der Bindungsordnung durch Reaktivität:** Polychalkogenido-Bicyclen und -Monocyclen konnten durch den Einsatz von Bor-Bor-Mehrfachbindungen als Reduktionsäquivalente synthetisiert werden. Die Dreifachbindung des Diborins bewirkt dabei eine Sechsen-Elektronen-Reduktion, während das doppelt gebundene Borzentrum nur über vier Reduktionsäquivalente verfügt.

## Hauptgruppenchemie

H. Braunschweig,\* T. Dellermann,  
W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider,  
S. Ullrich 10409 – 10413

Reduktive Insertion von elementaren Chalkogenen in Bor-Bor-Mehrfachbindungen



## C-H-Silylierung

L. Omann, M. Oestreich\* 10414 – 10418

Ein katalytischer S<sub>E</sub>Ar-Zugang zu Dibenzosilolen mit Funktionalisierung an beiden Benzolkernen

**Silol, nicht Silanol:** Es wurde ein katalytischer Weg zu direkt polymerisierbaren Dibenzosilolen durch intramolekulare elektrophile aromatische Substitution (S<sub>E</sub>Ar) ausgehend von einfach herstellbaren

ortho-silylierten Biphenylen entwickelt. Diese C-H-Bindungssilylierung vom Friedel-Crafts-Typ ist verträglich mit vielfältigen funktionellen Gruppen wie Ethern und Aminen.

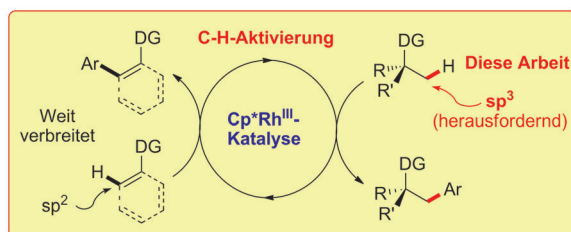


## Synthesemethoden

X. Wang, D.-G. Yu,  
F. Glorius\* — 10419 – 10422



Cp\*Rh<sup>III</sup>-katalysierte Arylierung von  
C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen



**Nichtaktivierte** primäre C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen von 2-Alkylpyridinen können mit Rh<sup>III</sup> aktiviert und mit Triarylboroxinen umgesetzt werden, um neue C(sp<sup>3</sup>)-Aryl-Bin-

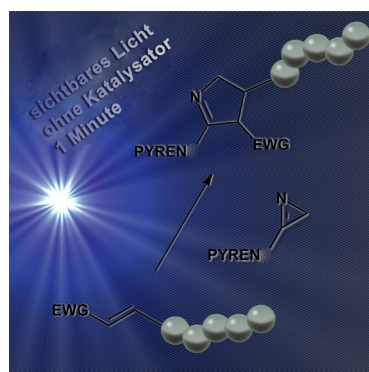
dungen zu knüpfen. Mit dieser Methode gelingt auch die einfache Synthese unsymmetrischer Triarylmethane durch Rh<sup>III</sup>-katalysierte C(sp<sup>3</sup>)-H-Arylierung.

## Schnelle Photoreaktion

J. O. Mueller, F. G. Schmidt, J. P. Blinco,\*  
C. Barner-Kowollik\* — 10423 – 10427



Durch sichtbares Licht induzierte Klick-Chemie



**Blitzschnell:** In einer schnellen, katalysatorfreien, durch sichtbares Licht induzierten Cycloaddition ermöglicht die Bestrahlung eines 2H-Azirins mit niederenergetischen Lichtquellen die effiziente Synthese niedermolekularer Produkte aus diversen Mehrfachbindungen enthaltenden Komponenten sowie die quantitative Ligation des photoaktiven Chromophors mit funktionalen Polymeren in nur einer Minute.

**Innen-Rücktitelbild**

DOI: 10.1002/ange.201583514

# Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

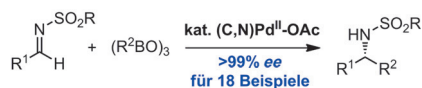
Ganz im Zeichen von Benzol und der Benzolformel beginnt 1965 das Doppelheft 17/18. Es enthält sieben Aufsätze, beginnend mit „Eine kurze Problemgeschichte“ von H. Hartmann. Hierin wird eingangs auf zwei 100 Jahre zuvor veröffentlichte Arbeiten von Kekulé Bezug genommen, in denen Benzol bereits als „geschlossene Kette“ oder „symmetrischer Ring“ bezeichnet wurde, wenngleich die uns vertraute Benzolformel dort noch nicht erwähnt wurde. In den beiden folgenden Auf-

sätzen schreiben der spätere Nobelpreisträger Georg Wittig über 1,2-Dehydrobenzol und Eugene van Tame- len (der zwei Jahre zuvor das Benzol- isomer „Dewar-Benzol“ synthetisiert hatte) über „Valenzisomere aro- matischer Systeme“. Thematisch schließt sich Heinz Günter Viehe mit einem Bericht über „Valenzisomere des (sub- stituierten) Benzols“ an, wohingegen sich die Themenschwerpunkte der übr- igen Aufsätze dann allmählich über

Valenzisomerisierung bis hin zur Kon- formationsanalyse verschieben.

Auch im Zuschriftenteil wird Aro- matenchemie gewürdigt: Hans Bock stellt eine neue aromatische Substitu- tionsreaktion vor, die Kern-Dialkylami- nierung, und Reinhard W. Hoffmann beschreibt ein als Sulfon 1,8-über- brücktes Naphthalin.

*Lesen Sie mehr in Heft 17-18/1965*


**NEIN:**

- o exogene Base zur Transmetallierung
- o Imin-Hydrolyse
- o Molekularsieb
- o Aryl-Aryl Nebenprodukte

**JA:**

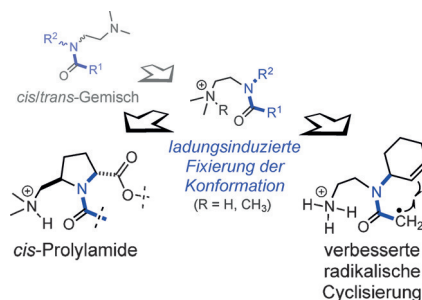
- o Pd-OAc-vermittelte Transmetallierung
- o exzellente Enantioselektivität
- o hohe Ausbeuten und Substratbreite
- o elektronische & sterische Effekte gering
- o leicht zugänglicher Katalysator

**Ein Ferrocen-basierter, planar-chiraler Palladacyclus** erwies sich als sehr potenter Katalysator für die enantioselektive 1,2-Addition von Arylboroxinen an aromatische und aliphatische Imine. Benzylamine wurden generell mit großer Substratbreite in hohen Ausbeuten und nahezu enantiomerenreiner Form gebildet. Bedingt durch einen Acetat-Liganden erfolgt die Transmetallierung, und die Imin-Hydrolyse wird vermieden.

## 1,2-Additionen

C. Schrapel, R. Peters\* — 10428 – 10432

Palladacyclus-katalysierte, hoch enantioselektive Arylierung von Iminen mit Arylboroxinen ohne Verwendung einer exogenen Base



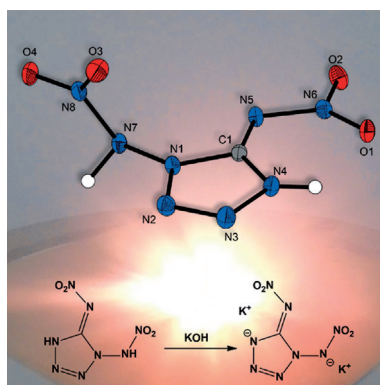
**Mit einer Ladung zu *cis*!** Tertiäre Amide, die üblicherweise als *cis-trans*-Gemische auftreten, können wirkungsvoll in die *cis*-Konformation überführt werden, indem man eine positive Ladung in der Nähe der Amidcarbonylgruppe platziert. Dieser Effekt ermöglichte die Herstellung eines *cis*-Prolylamids und die Verbesserung einer stark Rotamer-abhängigen radikalischen Cyclisierung.

## Amidkonformation

A. L. Bartuschat, K. Wicht, M. R. Heinrich\* — 10433 – 10437

Schaltung und Fixierung der Konformation von Amidinen durch nahegelegene positive Ladungen

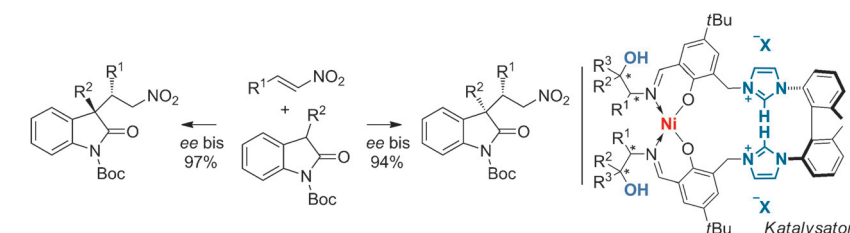
**N + O = 92.62%:** Das feste 1,5-Di(nitramino)tetrazol besteht zu 92.62 % aus Stickstoff und Sauerstoff und ist einer der aktuell stärksten chemischen Sprengstoffe. Es ist wegen seiner großen Empfindlichkeit schwer zu bändigen, hat jedoch als Dikaliumsalz perfekte Eigenschaften als Sensibilisierungsmittel. Das Bild zeigt seine Molekülstruktur und seine thermisch induzierte Detonation auf einer heißen Kupferplatte im Hintergrund.



## Energetische Materialien

D. Fischer, T. M. Klapötke,\* J. Stierstorfer — 10438 – 10441

1,5-Di(nitramino)tetrazol – hochenergetisch und äußerst empfindlich



**Das Überwinden der Präferenz** für ein Diastereomer durch einen Katalysator erfordert die räumliche Kontrolle über beide Reaktionspartner. Es wird ein polyfunktioneller Katalysatortyp vorgestellt, in dem ein Ni<sup>II</sup>-Zentrum, OH-Gruppen und ein

Bisimidazolium an der Stereokontrolle der direkten 1,4-Addition von Oxindolen an Nitroolefine beteiligt sind. Beide Produktepaare sind mit hohem ee-Wert wahlweise zugänglich. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

## Kooperative Katalyse

M. Mechler, R. Peters\* — 10442 – 10446

Diastereodivergente asymmetrische 1,4-Addition von Oxindolen an Nitroolefine durch polyfunktionelle Nickel-H-Brücken-Azolium-Katalysatoren



## Methanolwirtschaft

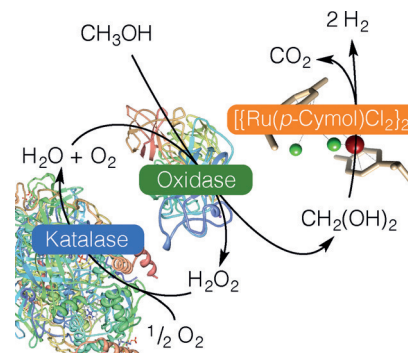
L. E. Heim, D. Thiel, C. Gedig, J. Deska,\*  
M. H. G. Prechtl\* 10447 – 10451



Bioinduzierte Methanolreformierung

## Rücktitelbild

**Dem Vorbild der Natur folgend** gelingt die Nukleophil-aktivierte Formaldehydhydrierung mittels luftstabiler Rutheniumkomplexe sowohl unter Wasserstofffreisetzung als auch in Transferhydrierungen organischer Substrate. In Kombination mit der oxidasevermittelten Aktivierung von Methanol wird ein künstlicher methylother In-vitro-Stoffwechsel erhalten, der über einen Reformierungspfad bei Raumtemperatur Wasserstoffgas aus Methanol bereitstellt.

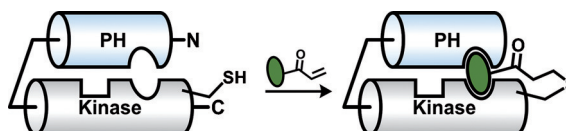


## Wirkstoff-Design

J. Weisner, R. Gontla,  
L. van der Westhuizen, S. Oeck, J. Ketzer,  
P. Janning, A. Richters, T. Mühlenberg,  
Z. Fang, A. Taher, V. Jendrosseck, S. C. Pelly,  
S. Bauer, W. A. L. van Otterlo,  
D. Rauh\* 10452 – 10456



Kovalent-allosterische Kinase-Inhibitoren



**Die Modulation von Proteinkinasen** mit allosterischen Liganden kann eine höhere Selektivität für die Zielstruktur bewirken als diejenige mit ATP-kompetitiven Liganden. Durch die Adressierung geeigneter Cysteine konnten kovalent-allosteri-

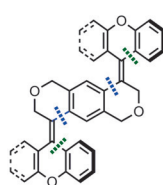
sche Akt-Inhibitoren entwickelt werden. Diese Liganden stabilisieren irreversibel die inaktive Enzymkonformation und repräsentieren neuartige Hilfsmittel für die chemische Biologie.

## Helicale Strukturen

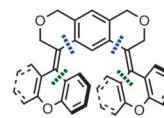
L. F. Tietze,\* B. Waldecker, D. Ganapathy,  
C. Eichhorst, T. Lenzer, K. Oum,  
S. O. Reichmann,  
D. Stalke 10457 – 10461



Vier- und sechsfache Tandem-Dominoreaktionen zur Synthese von dimeren tetrasubstituierten Alkenen als molekulare Doppelschalter



**Tandem-Domino-Carbopalladierungen/  
C-H-Aktivierungen**  
zur Synthese  
dimerer molekularer Schalter  
in  
**bis zu 97% Ausbeute**



**Hochselektive Pd-katalysierte vier- und sechsfache Tandem-Dominoreaktionen** mit zwei Carbopalladierungen und zwei C-H-Aktivierungen wurden für die Synthese zweier Typen von tetrasubstituierten Alkenen mit intrinsischer, helicaler Chiralität

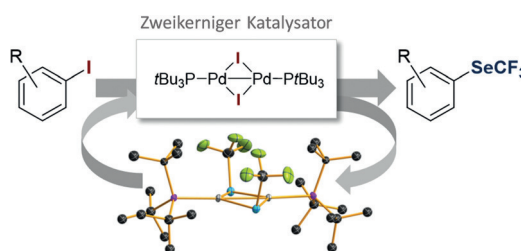
entwickelt. 20 Verbindungen mit verschiedenen Substitutionsmustern konnten hocheffizient in bis zu 97% Ausbeute synthetisiert werden. Die Verbindungen können sehr schnelle lichtinduzierte Schaltprozesse durchlaufen.

## Pd'-Katalyse

M. Aufiero, T. Sperger, A. S.-K. Tsang,  
F. Schoenebeck\* 10462 – 10466



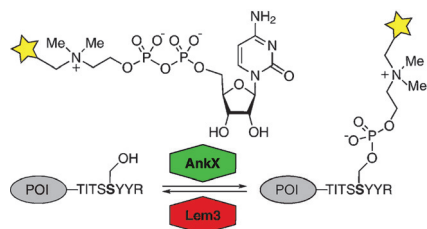
Hoch effiziente C-SeCF<sub>3</sub>-Kupplung von Aryliodiden durch einen luftbeständigen zweikernigen Pd'-Katalysator



**Nimm zwei:** Die erste katalytische Trifluormethylselenolierung von Aryliodiden gelang mit dem leicht herstellbaren, luftbeständigen, zweikernigen Pd'-Katalysator [(P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)PdI]<sub>2</sub>. Die Methode ist einfach, mild und verträglich mit vielen funk-

nellen Gruppen. Ein neuer, wiederverwendbarer, SeCF<sub>3</sub>-verbrückter, zweikerniger Pd'-Komplex wurde isoliert. Experimentelle und berechnete Daten lassen auf einen Zweikern-Pd'-Katalysatormodus schließen.





**Infektiöse Markierungsstrategie!** Eine neue Proteinmarkierungsmethode basierend auf der kovalenten enzymatischen Phosphocholinierung von Octapeptidsequenzen in intakten Proteinen wurde etabliert. Die Markierungsmethode nutzt die bakteriellen Enzyme AnkX (Transferase) und Lem3 (Hydrolase) aus *Legionella pneumophila*.

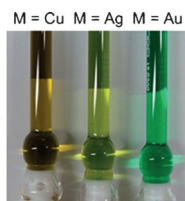
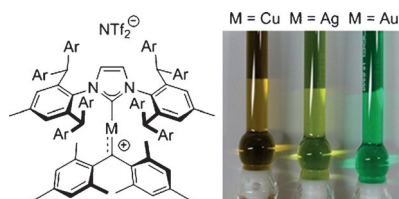
## Peptidmarkierung

K. Heller, P. Ochtrup, M. F. Albers, F. B. Zauner, A. Itzen,\*  
C. Hedberg\* \_\_\_\_\_ **10467 – 10471**

Kovalente Proteinmarkierung durch enzymatische Phosphocholinierung



**Relativ labil mit Kupfer und Silber:** Isostrukturelle Carbenkomplexe der Elemente der Kupfertriade wurden hergestellt und charakterisiert. Thermolabilität, entschirmte Carbensignale im NMR und bathochrome Lichtabsorption der IPr\*\*Cu- und IPr\*\*Ag-Dimesitylcarbenkomplexe belegen ihren erhöhten Carbenoid-Charakter im Vergleich zum analogen Goldkomplex, dessen bemerkenswerte Stabilität durch starke relativistische Effekte in der Gold-Valenzschale erklärt wird.



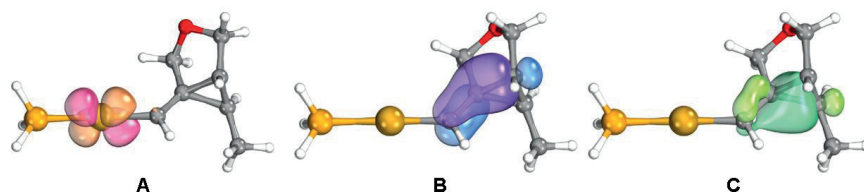
## Carben oder Carbenoid?

M. W. Hussong, W. T. Hoffmeister, F. Rominger, B. F. Straub\* \_\_\_\_\_ **10472 – 10476**

Kupfer- und Silber-Carbenkomplexe ohne Heteroatom-Stabilisierung: Struktur, Spektroskopie und relativistische Effekte



**Innentitelbild**



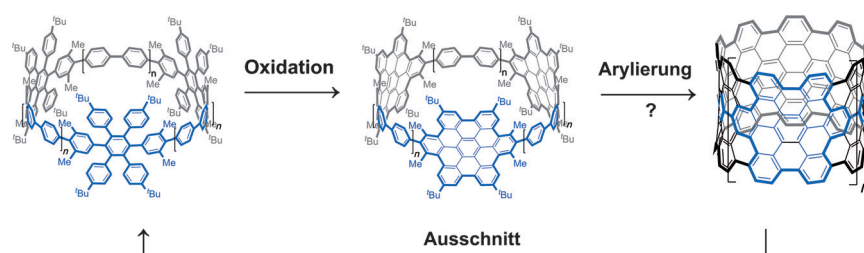
**Ist da jemand?** Auf DFT-Rechnungen basierende Analysen intrinsischer Bindungsorbitale zeigen eine geringe  $\pi$ -Rückbindung vom Goldatom (A) und  $\pi$ -

Stabilisierung durch organische Fragmente selbst in den cyclopropylsubstituierten Carbengoldkomplex-Zwischenstufen B und C.

## DFT-Rechnungen

L. Nunes dos Santos Comprido, J. E. M. N. Klein, G. Knizia, J. Kästner,\* A. S. K. Hashmi\* \_\_\_\_\_ **10477 – 10481**

Zu den stabilisierenden Effekten in Carbengoldkomplexen



**Graphenische Seitenwände** sind das Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen zu polyarylierten [n]Cycloparaphenylenen ([n]CPPs) als Zwischenstufen auf dem Weg zu ultrakurzen Kohlenstoffnanoröh-

ren (CNTs). Der im Bild gezeigte Weg über Arylierung und oxidative Dehydrierung liefert in der Tat polyarylierte [n]CPPs, die Ausschnitte aus CNTs sind.

## PAKs

M. Quernheim, F. E. Golling, W. Zhang, M. Wagner, H.-J. Räder, T. Nishiuchi,\* K. Müllen\* \_\_\_\_\_ **10482 – 10487**

Die präzise Synthese von Phenylenerweiterten cyclischen Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen ausgehend von polyarylierten [n]Cycloparaphenylenen mithilfe der Scholl-Reaktion

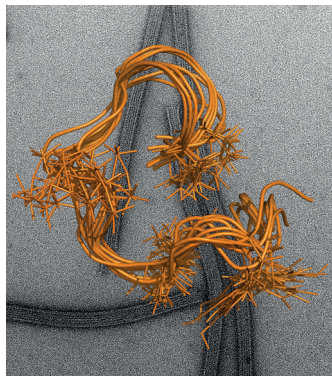


## NMR-Spektroskopie

H. Kadavath, M. Jaremko, Ł. Jaremko,  
J. Biernat, E. Mandelkow,  
M. Zweckstetter\* — 10488 – 10492



Faltungszustand des Proteins Tau bei  
Bindung an Mikrotubuli



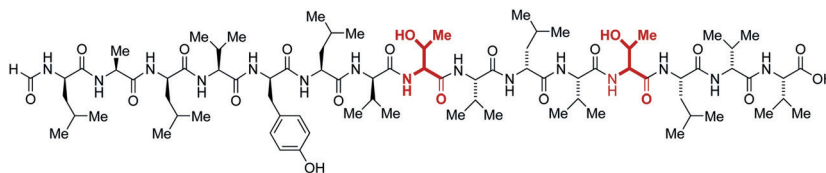
Das Mikrotubuli-assoziierte, in Lösung  
intrinsisch ungeordnete Protein Tau faltet  
bei Bindung an Mikrotubuli lokal in eine  
stabile Struktur. Während Tau flexibel in  
Lösung ist und eine  $\beta$ -Faltblattstruktur in  
Amyloidfibrillen annimmt, falten die kon-  
servierten Hexapeptide in den Wiederho-  
lungssequenzen 2 und 3 in eine Haarna-  
delschleife im Komplex mit Mikrotubuli.  
Dies zeigt, dass die Bindung an Mikrotu-  
buli eine spezifische Konformation im  
Tau-Protein stabilisiert.

## D-/L-Peptide

H. B. Bode,\* A. O. Brachmann,  
K. B. Jadhav, L. Seyfarth, C. Dauth,  
S. W. Fuchs, M. Kaiser, N. R. Waterfield,  
H. Sack, S. H. Heinemann,  
H.-D. Arndt\* — 10493 – 10496



Strukturaufklärung und Aktivität des aus  
einer riesigen nicht-ribosomalen  
Peptidsynthetase stammenden D-/L-  
Pentadecapeptids Kolossin A



Ein schlafender Riese: Im entomopatho-  
genen Bakterium *Photobacterium lumines-  
cens* wurde eine einzelne nicht-ribosomale  
Peptidsynthetase von 1.8 MDa gefunden  
und ihre Bildung gezielt aktiviert. Das 15-  
mere D-/L-Peptidprodukt dieser Biosyn-

these wurde durch Kombination von Ge-  
nomanalyse des stillen Genclusters, Mo-  
lekularbiologie, LC-MS und Totalsynthese  
charakterisiert. Ein Stereoisomer von Ko-  
lossin A ist aktiv gegen den Erreger der  
afrikanischen Schlafkrankheit.

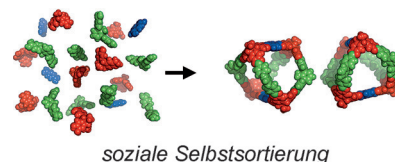
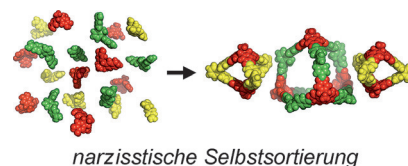
## Selbstsortierung

S. Klotzbach, F. Beuerle\* — 10497 – 10502



Formkontrollierte Synthese und  
Selbstsortierung kovalent-organischer  
Käfigverbindungen

Maßgeschneiderte Käfige: Neue Vertreter  
kovalent-organischer Käfigmoleküle  
wurden mit präziser Kontrolle über die  
geometrische Form durch das gezielte  
Design der einzelnen Bausteine herge-  
stellt. Für Mischungen kompetitiver Vor-  
stufen konnte sowohl narzisstische als  
auch soziale Selbstsortierung beobachtet  
werden.



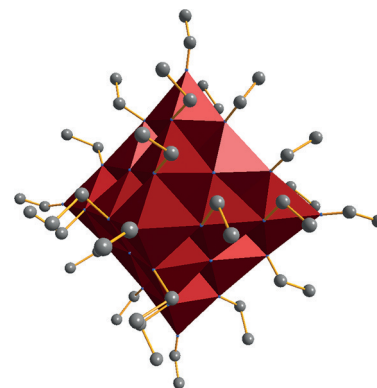
## Solvothermalreaktionen

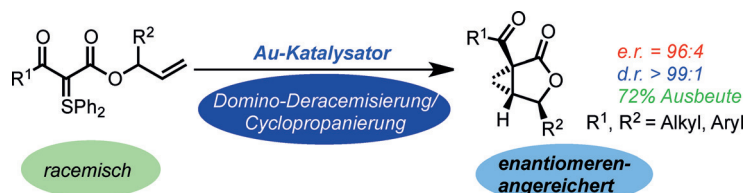
O. Nachtigall, M. Kusserow, R. Clérac,  
W. Wernsdorfer, M. Menzel, F. Renz,  
J. Mrozinski, J. Spandl\* — 10503 – 10506



Ein  $[\text{Fe}_{19}]$ -„Super-Lindqvist“-Aggregat und  
ein großes, sich durchdringendes,  
dreidimensionales Koordinationspolymer  
aus Solvothermalreaktionen von  
 $[\text{Fe}_2(\text{O}t\text{Bu})_6]$  mit Ethanol

Durch Temperaturregulation ergibt die  
Solvothermalreaktion von  $[\text{Fe}_2(\text{O}t\text{Bu})_6]$   
mit Ethanol entweder ein  $[\text{Fe}_{19}]$ -„Super-  
Lindqvist“-Aggregat (siehe Polyeder-  
darstellung) oder ein gemischtvalentes  
Eisen-Koordinationspolymer. Das  $[\text{Fe}_{19}]$ -  
Aggregat enthält einen  $[\text{Fe}(\mu_6\text{-O})_6]$ -Kern  
mit NaCl-Struktur. Das homoleptische  
Koordinationspolymer besteht aus drei  
dreidimensionalen, einander durchdrin-  
genden Netzen mit hexagonalen Schla-  
fen von ca.  $50 \times 16 \text{ \AA}$ .





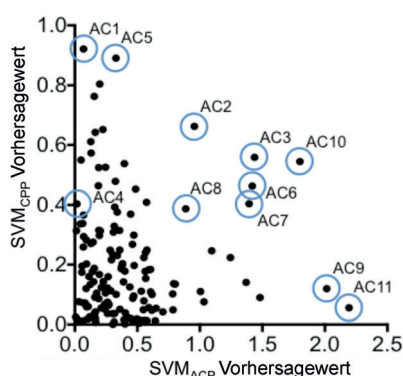
**Multitalent:** Eine Gold-katalysierte asymmetrische Cyclopropanierung von nicht-aktivierten Olefinen mit Sulfoniumyliden unter Verwendung eines bimetalischen Katalysator mit einem neuartigen dimeren TADDOL-Liganden wird vorgestellt. Die

Reaktion ermöglicht eine seltene Gold-katalysierte dynamische Deracemisierung von chiralen racemischen Substraten, und die Produkte sind nützliche Synthesebausteine.

## Enantioselektive Synthese

S. Klimczyk, A. Misale, X. Huang,  
N. Maulide\* 10507 – 10511

Dimere TADDOL-Phosphoramidite in der asymmetrischen Katalyse: Domino-Deracemisierung/Cyclopropanierung von Sulfoniumyliden



**Peptid-Design in machina:** Ein neues rechnergestütztes Verfahren für den Entwurf bioaktiver Peptide führte zur Identifikation minimalistischer, linearer membranaktiver Aminosäuresequenzen mit starker selektiver Zytotoxizität gegen bestimmte Krebszelllinien. Die Methode ist in der Lage, mehrere Kriterien gleichzeitig zu berücksichtigen, und ist vielseitig für das rationale Design und die Optimierung von Peptiden mit den gewünschten Eigenschaften einsetzbar.

## Peptid-Design

Y.-C. Lin, Y. F. Lim, E. Russo, P. Schneider,  
L. Bolliger, A. Edenharter, K.-H. Altmann,  
C. Halin, J. A. Hiss,  
G. Schneider\* 10512 – 10516

Mehrdimensionaler Entwurf von Antikrebspeptiden



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.

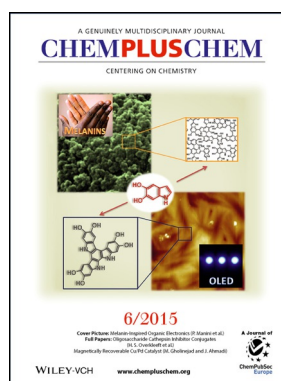
## Weitere Informationen zu:



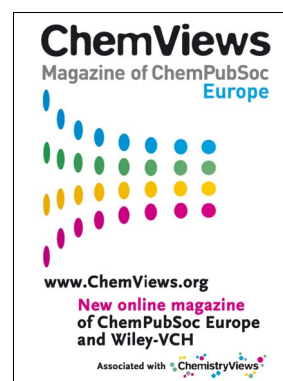
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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