

... (ORR) ist für die Industrie eine wichtige Reaktion. Erhebliche Forschungsbemühungen werden auf die angebliche „metallfreie“ ORR gerichtet. In ihrer Zuschrift auf S. 14063 ff. zeigen M. Pumera et al., dass die angebliche „metallfreie“ Elektrokatalyse der ORR durch metallische Verunreinigungen auf dem mit Heteroatomen dotierten Graphen verursacht wird. Das Bild zeigt vor dem Hintergrund des indonesischen Korallenriffs die Reduktion von O_2 zu Wasser durch ein mit Mangan verunreinigtes Graphenblatt.

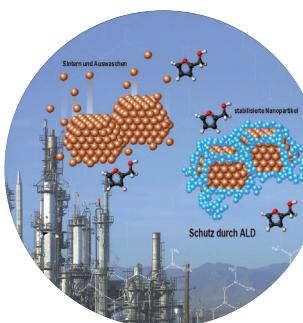
Stimuliresponsive Mikrogele

Bioorthogonale Klick-Chemie und Tröpfchen-basierte Mikrofluidik wurden zur Herstellung pH-spaltbarer Mikrogele verwendet, wie R. Haag et al. in der Zuschrift auf S. 13780 ff. berichten.



DNA-Strukturen

In der Zuschrift auf S. 14019 ff. beschreiben S. Takahashi und N. Sugimoto, dass G-Quadruplex-DNA unter hohem Druck entfaltet wird. Dieser Effekt wurde unter Bedingungen, die diejenigen in Zellen nachahmen, unterdrückt.



Katalysatorstabilität

J. A. Dumesic et al. demonstrieren in der Zuschrift auf S. 14053 ff., dass das Beschichten metallischer Nanopartikel durch Atomlagenabscheidung die irreversible Katalysator-Desaktivierung unter Flüssigphasenbedingungen verhindert.

So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: 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

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

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

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

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Abonnements:

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

jspiess@wiley-vch.de

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im
App Store



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

- 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 Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

13748 – 13750

Autoren-Profile



„Mein Lieblingsspruch: When the going gets tough, the

tough get going (ironisch gemeint).

Ich bewundere Nelson Mandela ...“

Dies und mehr von und über Bruce C. Gates finden Sie
auf Seite 13752.

Bruce C. Gates 13752

Nachrichten



A. Jutand



J. J. E. Moreau



P. Braunstein



W. J. Stec



S. V. Ley



R. Sessoli



T. Kato



F. Boulmedais



C. Hureau



L. Jullien

Ehrungen der Société Chimique
de France 2013 13753

Nachrufe



John D. Corbett starb am 2. September 2013. Er hat wie kaum ein anderer zur Entwicklung der modernen Festkörperchemie beigetragen, und für viele Jahre war er im Bereich der metallreichen Halogenide und Telluride, der Zintl-Phasen, der Zintl-Ionen in Lösung und der Nichtkohlenstoff-Fullerene führend.

John D. Corbett (1926–2013)

G. Meyer,* A.-V. Mudring,*
K. R. Poeppelmeier* **13755–13756**

Bücher

Heterocyclic Chemistry in Drug Discovery Jie Jack Li

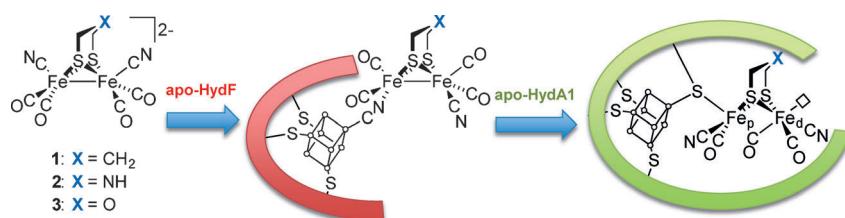
rezensiert von O. Thiel **13757**

Highlights

Enzymologie

D. Schilter,*
T. B. Rauchfuss* **13760–13762**

Und der Gewinner ist ...: Azadithiolat – ein Amin-Protonenrelais in [FeFe]-Hydrogenasen



Den Sieg in der Tasche: Ein internationales Team aus Chemikern und Biophysikern hat das Rätsel um die Struktur des aktiven Zentrums der [FeFe]-Hydrogenasen gelöst. Den Forschern gelang es, mit einer *in vitro* synthetisierten Version des

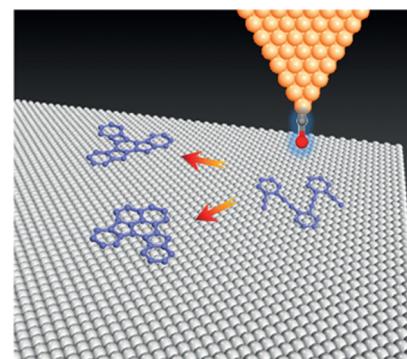
aktiven Zentrums (siehe Bild; HydF ist ein Gerüstprotein, HydA1 ist eine natürliche Hydrogenase) ein aktives Enzym aufzubauen. Das Protein mit dem eingebauten Dieisenkomplex **2** ist ähnlich aktiv wie das natürliche Enzym.

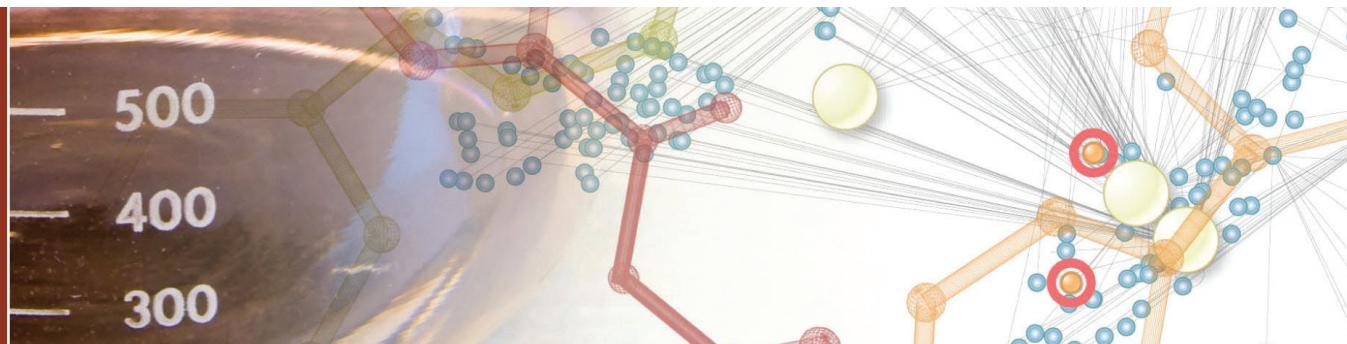
Molekulare Bildgebung

J. Lu, K. P. Loh* **13763–13765**

Untersuchung chemischer Reaktionen von Einzelmolekülen auf der Ebene der atomaren Bindung

Auf der richtigen Spur: Neueste Fortschritte auf dem Gebiet der Rasterkraftmikroskopie im Nichtkontaktmodus ermöglichen die Bildgebung von Reaktionsmechanismen mit einer Auflösung auf der Ebene separater Bindungen. Durch die Bildgebung von Einzelmolekülen wurden insbesondere Einblicke in komplexe Cyclisierungskaskaden von Endiinen auf Silberoberflächen erhalten.





Novartis is pleased to announce the 2013 recipients of the Novartis Early Career Award in Organic Chemistry



Professor Nicolai Cramer, EPF Lausanne, Switzerland

Nicolai Cramer earned his Ph.D. in 2005 in the group of Professor Sabine Laschat at the University of Stuttgart. After a stay with Professors Michio Murata and Sumihiro Hase at Osaka University he joined the group of Professor Barry M. Trost at Stanford University as a postdoctoral fellow. In 2007, he started his habilitation at the ETH Zürich associated to Professor Erick M. Carreira and in 2010 took his current position at EPF Lausanne. Professor Cramer has made major contributions to the field of enantioselective metal-catalyzed transformations and has been a pioneer in the development of catalytic methods for selective functionalization of relatively inert C-H and C-C bonds.



Professor Daniel Rauh, Technische Universität, Dortmund, Germany

Daniel Rauh earned his Ph.D. in 2002 from Phillips-Universität Marburg working with Professor Gerhard Klebe. Later that year he spent time as a Research Fellow at the Genomics Institute of the Novartis Research Foundation (GNF) in San Diego. His postdoctoral studies began with Professor Milton Stubbs at Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg and then with Professor Kevan Shokat at the University of California, San Francisco. Professor Rauh started his independent career at Dortmund in 2006 and has made truly innovative contributions to the field of chemical biology in the development of high-throughput assay methodologies for the identification of allosteric kinase inhibitors, and in the creative design of functional probes for targeting proteins and dissecting oncogene dependencies.

The Novartis Early Career Award in Organic Chemistry is presented annually to outstanding scientists within 10 years of having established an independent academic research career, in the areas of organic or bioorganic chemistry in the broadest sense. Two winners are identified, from the Global Research community, each of whom receives an unrestricted research grant.

Past Awardees:

- | | | | |
|-------------|--|-------------|--|
| 2012 | Sarah E. Reisman and Corey R.J. Stephenson | 2004 | J. Stephen Clark and Jonathan P. Clayden |
| 2011 | David Chen and David Spiegel | 2003 | Thorsten Bach |
| 2010 | Karl Gademann and Jin-Quan Yu | 2002 | Bernhard Breit and Thomas Carell |
| 2009 | Christopher J. Chang and Magnus Rueping | 2001 | Tim Donohoe |
| 2008 | Matthew J. Gaunt and Jeffrey S. Johnson | 2000 | Andrew Miller |
| 2007 | Lukas J. Goossen and Anna K. Mapp | 1999 | Alan Armstrong |
| 2006 | Armido Studer and F. Dean Toste | 1998 | Mark Bradley |
| 2005 | Benjamin List and Dirk Trauner | | |

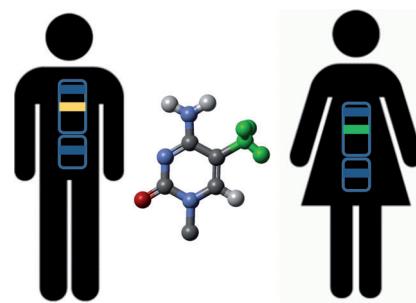
Aufsätze

Genomische Prägung

R. Z. Jurkowska,
A. Jeltsch* **13766–13779**

Genomic Imprinting – der Kampf der Geschlechter auf molekularer Ebene

Die **genomische Prägung** spielt eine Vermittelrolle bei einem parentalen Konflikt in Säugern. Sie beruht auf dem Vorhandensein eines DNA-Methylierungsmarkers auf einem der Allele und beeinflusst etwa 100 Gene, die oft an Wachstum und Entwicklung beteiligt sind. Dieser Aufsatz diskutiert die molekularen Prozesse, die zur Erzeugung und Erhaltung von Prägungen während der Entwicklung führen und erläutert die Relevanz parentaler Prägung für die menschliche Gesundheit.



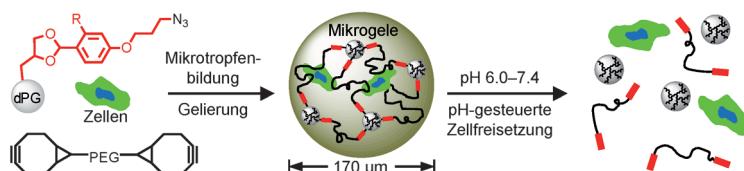
Zuschriften

Stimuliresponsive Mikrogele

D. Steinhilber, T. Rossow, S. Wedepohl,
F. Paulus, S. Seiffert,
R. Haag* **13780–13785**



Ein Mikrogelebaukasten für die bioorthogonale Verkapselung und pH-gesteuerte Freisetzung von lebenden Zellen



Zellen auf Abruf: pH-Spaltbare zellbeladene Mikrogele mit exzellenten Langzeitüberlebensraten wurden durch bioorthogonale Klick-Chemie und Mikrofluidik hergestellt. Als bioinerte Bausteine für die Zellverkapselung und pH-gesteuerte Frei-

setzung dienten funktionalisierte PEG- und dendritische Poly(glycerin)derivate (dPG). Dieser 3D-Mikrogelebaukasten bietet eine optimale und responsive Umgebung für biologische Systeme.

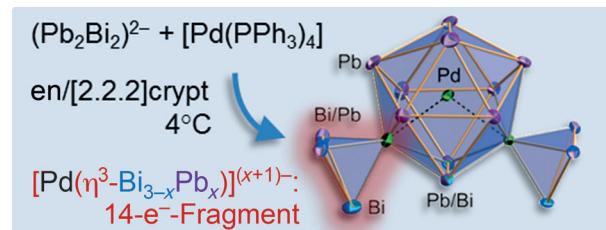
Frontispiz

Clusterverbindungen

R. Ababei, W. Massa, K. Harms, X. Xie,
F. Weigend,* S. Dehnen* **13786–13790**



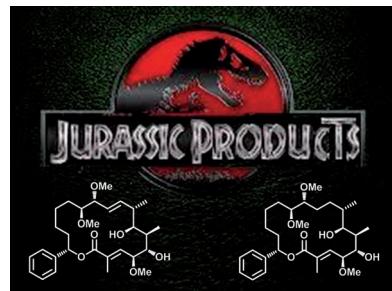
Ungewöhnliche 14-Elektronen-Fragmente $[\text{Pd}(\eta^3\text{-Bi}_{3-x}\text{Pb}_x)]^{(x+1)-}$ als Pseudo-Bleiatome in *closo*- $[\text{Pd}@\text{Pd}_2\text{Pb}_{10}\text{Bi}_6]^{4-}$



Komplexes ganz einfach: Ein Salz des schwersten bekannten intermetalloiden Clusters, $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_4]\text{Pd}@\text{Pd}_2\text{Pb}_{10}\text{Bi}_6\text{-2en}$, entstand in einer Reaktion von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ mit $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_2\text{-}(\text{Pb}_2\text{Bi}_2)\text{-en}$ in 1,2-Diaminoethan (en). Die

Elektronenzahl des ternären intermetalloiden Anions korreliert mit den Wade-Mingos-Regeln, weil die *in situ* gebildeten 14-Elektronen-Fragmente $[\text{Pd}(\eta^3\text{-Bi}_{3-x}\text{Pb}_x)]^{(x+1)-}$ ($x=0, 1$) isolobal zu Pb-Atomen sind.

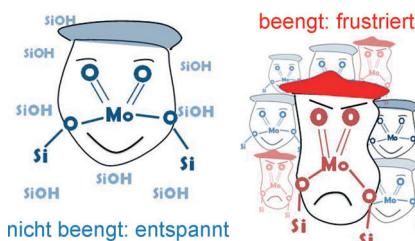
Die Synthese kann Moleküle bereitstellen, für die es eine genetische Grundlage gibt, die jedoch von den Mikroorganismen nicht produziert werden. Obwohl gegenwärtig noch unklar ist, ob diese Situation eine evolutive Optimierung darstellt oder nur die Konsequenz aus spontanen chemischen Prozessen ist, kann die Synthese dieser Verbindungen genutzt werden, um zu verstehen, wie Naturstoffe in ihrer biologischen Aktivität optimiert werden.



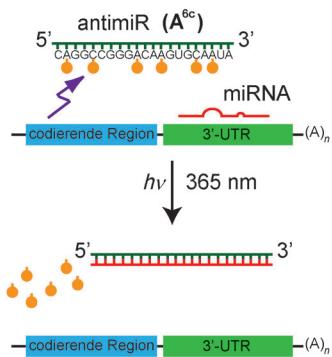
Naturstoffchemie

H.-H. Lu, A. Raja, R. Franke, D. Landsberg, F. Sasse, M. Kalesse* — **13791–13795**

Die Synthese und biologische Evaluierung von Paläo-Soraphenen



Nur unkomfortable Plätze bleiben: Bei hohen Bedeckungsgraden, wo verankernnde Oberflächenhydroxygruppen rar werden, führt die Anbindung von Oberflächenmetalloxidspezies zu frustrierten Konfigurationen mit erhöhter Reaktivität. Dieses Konzept erklärt experimentell beobachtete nichtlineare Bedeckungsgrad-abhängigkeiten an Monolagen-Metalloxid-Katalysatoren.

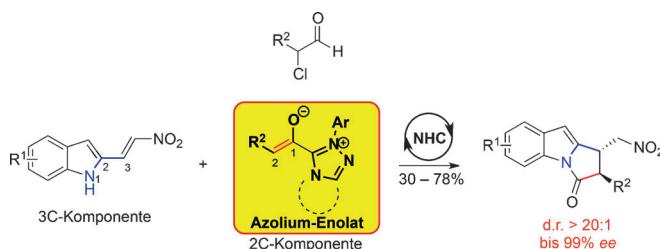


Zeitlich und örtlich kontrollierte Inhibition von microRNAs (miRs) durch einen externen Auslöser würde helfen, die gewünschte biologische Aktivität ohne Nebenwirkungen zu erzielen. Neuartige photoaktivierbare AntimiRs gegen miR-92a inhibieren letztere nach Bestrahlung (siehe Schema; 3'-UTR = 3'-untranslatierte Region). Zudem lassen sich eine Derepression des miR-92a-Zielgens Integrin $\alpha 5$ und eine erhöhte Angiogenese-Aktivität in Endothelzellen erzielen.

Heterogene Katalyse

K. Amakawa, L. Sun, C. Guo, M. Hävecker, P. Kube, I. E. Wachs, S. Lwin, A. I. Frenkel, A. Patlolla, K. Hermann, R. Schlögl, A. Trunschke* — **13796–13800**

Der Einfluss von strukturellen Spannungen auf die Reaktivität von getragenen Metallocidkatalysatoren



NHC-Enolate plus 3: NHC-Organokatalyse (NHC = N-heterocyclics Carben) ermöglicht eine [2+3]-Anellierung von Nitrovinylindolen mit α -Chloraldehyden über ein intermediäres Azolium-Enolat. Die Methode eröffnet einen effizienten Zugang zu *trans*-disubstituierten Pyrrolo-

indolonen in guten Ausbeuten und mit exzellenten Diastereo- und Enantioselektivitäten. Weitere Transformationen führen zu tetracyclischen Pyrrolo[1,2-*a*]indolonen mit möglichen psychotropen und anderen Bioaktivitäten.

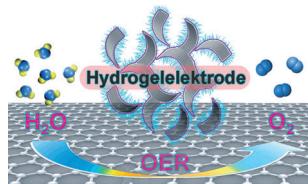
Organokatalyse

Q. Ni, H. Zhang, A. Grossmann, C. C. J. Loh, C. Merkens, D. Enders* — **13806–13811**

Asymmetrische Synthese von Pyrroloindolonen über eine durch N-heterocyclische Carbene katalysierte [2+3]-Anellierung von α -Chloraldehyden mit Nitrovinylindolen

Sauerstoffentwicklung

S. Chen, J. J. Duan, M. Jaroniec,
S. Z. Qiao* — 13812–13815

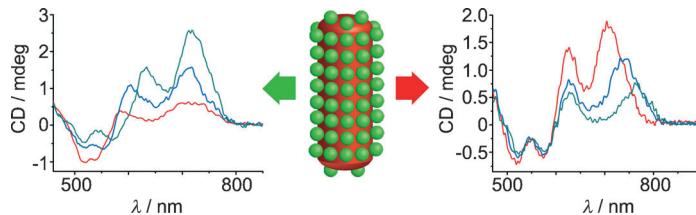


Three-Dimensional N-Doped Graphene Hydrogel/NiCo Double Hydroxide Electrocatalysts for Highly Efficient Oxygen Evolution

Eine hoch hydratisierte Struktur für die Katalyse der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) ist durch signifikant verbesserte katalytische Aktivität, günstige Kinetik und hohe Beständigkeit gekennzeichnet. Die höhere Leistungsfähigkeit korreliert mit einem Mechanismus an zwei aktiven Zentren, und eine hohe Hydrophilie der Elektrode kann die Oxidation von Wasser zu molekularem Sauerstoff enorm beschleunigen.

Steuerbare optische Aktivität

Z. Zhu, J. Guo, W. Liu, Z. Li, B. Han,
W. Zhang,* Z. Tang* — 13816–13820

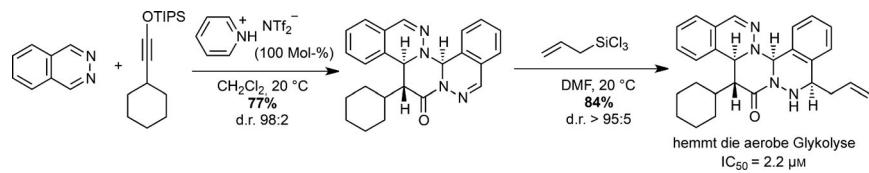


Die optische Kopplung zwischen Au-Nanostäben (Au-NRs) und chiralen Quantenpunkten (QDs) in Aggregaten wurde im Experiment und durch Rechnungen untersucht. Die gekoppelte Akti-

vität im sichtbaren Bereich kann gezielt beeinflusst werden, indem man entweder das Länge/Breite-Verhältnis der Au-NRs (rechts im Bild) oder die Größe der QDs ändert (links).

Synthesemethoden

T. J. Montavon, Y. E. Türkmen,
N. A. Shamsi, C. Miller, C. S. Sumaria,
V. H. Rawal,*
S. A. Kozmin* — 13821–13824



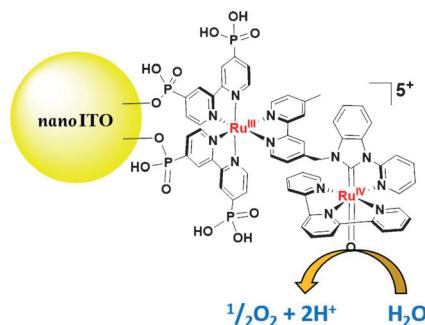
Erlesene Sammlung: Die Titelreaktion liefert neuartige polycyclische Verbindungen mit hoher Ausbeute und exzellenter Diastereoselektivität unter milden Bedingungen. Eine Verbindungsbibliothek, die mithilfe dieser Reaktion aufgebaut wurde,

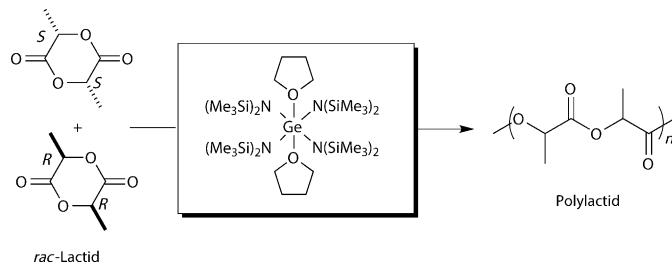
führte zu einem neuen Chemotyp, der die glykolytische ATP-Bildung durch Blockieren der Glukoseaufnahme in CHO-K1-Zellen hemmt. DMF = *N,N*-Dimethylformamid, Tf = Trifluormethansulfonyl, TIPS = Triisopropylsilyl.

Chromophor-Katalysator-Assoziat

M. R. Norris, J. J. Concepcion, Z. Fang,
J. L. Templeton,
T. J. Meyer* — 13825–13828

Ein an nanoITO gebundenes Assoziat aus Rutheniumchromophor und -katalysator (siehe Bild) fungiert als Elektrokatalysator bei der Wasseroxidation, wobei in 0.1 M HClO_4 O_2 bei einem Überpotential von 230 mV entwickelt wird. Die Potentialantwort der Elektrode spricht dafür, dass $3\text{e}^-/2\text{H}^+$ -oxidiertes $[\text{Ru}_a^{\text{III}}-\text{Ru}_b^{\text{IV}}=\text{O}]^{5+}$ die aktive Form des Assoziats ist. ITO = Indium-Zinn-Oxid.





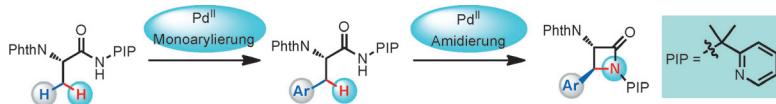
Germanium hat's drauf: Sechsfach koordinierte Germanium(IV)-Spezies sind beispiellos aktive und doch kontrollierte

Initiatoren der Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid zu Polylactid (siehe Schema).

Polymerisationskatalysatoren

J. Guo, P. Haquette, J. Martin, K. Salim, C. M. Thomas* — 13829–13832

Replacing Tin in Lactide Polymerization: Design of Highly Active Germanium-Based Catalysts



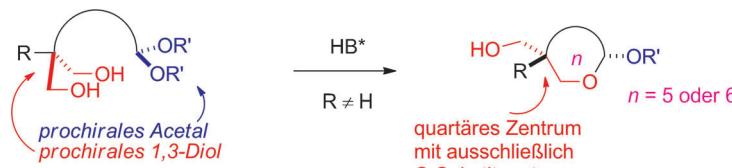
Katalyse mit Folgen: Die Palladium-katalysierte Arylierung der Methylgruppe in einem einfachen Alaninderivat mit anschließender intramolekularer Amidierung an gleicher Position ergibt chirale α -Amino- β -lactame mit einer Bandbreite

von Arylsubstituenten (siehe Schema; Phth = Phthaloyl). Die α -Amino- β -lactame wurden in mittleren bis hohen Ausbeuten und Diastereoselektivitäten erhalten, und funktionelle Gruppen wurden gut toleriert.

β -Lactam-Synthese

Q. Zhang, K. Chen, W. Rao, Y. Zhang, F.-J. Chen, B.-F. Shi* — 13833–13837

Stereoselective Synthesis of Chiral α -Amino- β -Lactams through Palladium(II)-Catalyzed Sequential Monoarylation/Amidation of $C(sp^3)$ –H Bonds



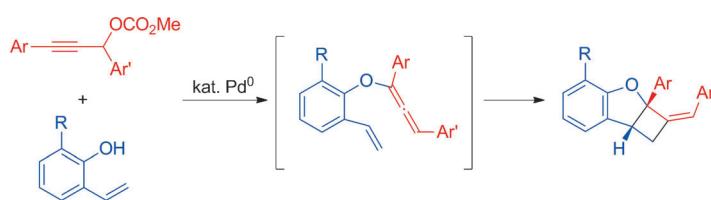
Chirale Phosphorsäuren (HB*) katalysieren die asymmetrische Desymmetrisierung von *meso*-1,3-Diole über die Monotransacetalisierung mit einer gebundenen Acetaleinheit (siehe

Schema). Mit dieser Strategie lassen sich die im Titel genannten substituierten Tetrahydrofurane und Tetrahydropyrane effizient aufbauen, die mit anderen Methoden nicht einfach zugänglich sind.

Asymmetrische Katalyse

Z. Chen, J. Sun* — 13838–13841

Enantio- and Diastereoselective Assembly of Tetrahydrofuran and Tetrahydropyran Skeletons with All-Carbon-Substituted Quaternary Stereocenters



In stereoselektiver Weise führt die Titelreaktion zu substituierten Tetrahydrocyclobuta[b]benzofuranen (siehe Schema).

Ein radikalischer Mechanismus wird diskutiert.

Synthesemethoden

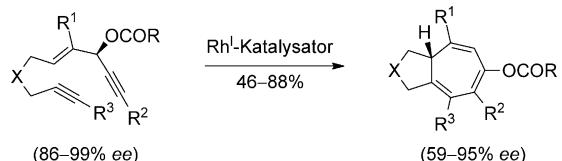
M. Yoshida,* S. Ohno, K. Namba — 13842–13845

Synthesis of Substituted Tetrahydrocyclobuta[b]benzofurans by Palladium-Catalyzed Substitution/[2+2] Cycloaddition of Propargylic Carbonates with 2-Vinylphenols



Cycloadditionen

X.-z. Shu, C. M. Schienebeck, W. Song,
I. A. Guzei, W. Tang* — 13846–13850



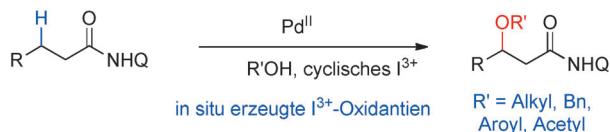
Transfer of Chirality in the Rhodium-Catalyzed Intramolecular [5+2] Cycloaddition of 3-Acyloxy-1,4-enynes (ACEs) and Alkynes: Synthesis of Enantioenriched Bicyclo[5.3.0]decatrienes

Chirale Bicyclen: Enantiomerenangereicherte Bicyclo[5.3.0]decatriene wurden erstmalig ausgehend von leicht zugänglichen chiralen 3-Acyloxy-1,4-eninen (ACEs) erhalten. Die Chiralität der ACEs

konnte meist mit hoher Effizienz auf die bicyclischen Produkte übertragen werden. Die Konfiguration der Produkte war invertiert, was die Vorhersagen früherer Berechnungen bestätigt.

C-H-Aktivierung

G. Shan, X. Yang, Y. Zong,
Y. Rao* — 13851–13855



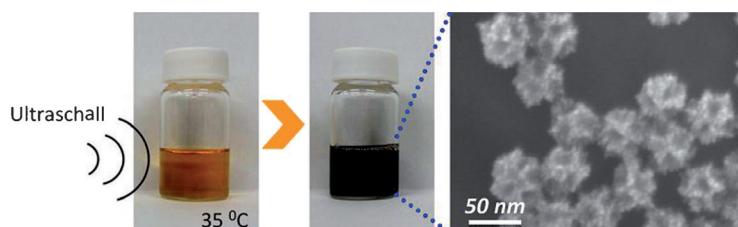
An Efficient Palladium-Catalyzed C–H Alkoxylation of Unactivated Methylenes and Methyl Groups with Cyclic Hypervalent Iodine (I^{3+}) Oxidants

Iod und seine Helfer: Die Titelreaktion führt zur einfachen Synthese einer Vielzahl komplexer Alkylether. Cyclische hypervalente Iod-Reagentien (I^{3+}) dienen als Oxidationsmittel dieser einzigartigen

C–H-Alkoxylierungsreaktion. Die Ausbeuten der Reaktion sind hoch, und funktionelle Gruppen werden gut toleriert. Q = von 8-Aminochinolin abgeleitete Hilfsgruppe.

Mesoporöse Nanopartikel

H. Ataee-Esfahani, M. Imura,
Y. Yamauchi* — 13856–13860



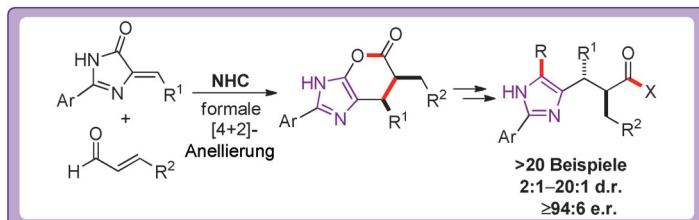
All-Metal Mesoporous Nanocolloids: Solution-Phase Synthesis of Core–Shell Pd@Pt Nanoparticles with a Designed Concave Surface

Kolloidale Pd@Pt-Nanopartikel mit einheitlichen Mesoporen sind in einer Stufe durch langsame Reduktion von Metallspesien in stark saurer Lösung zugänglich. In diesem System wirken F127-

Micellen direkt als Template für die Mesoporen des Produkts; die bessere Reduzierbarkeit der Pd-Spezies führt zu den gewünschten Pd@Pt-Kern-Schale-Nanokolloiden.

Asymmetrische Katalyse

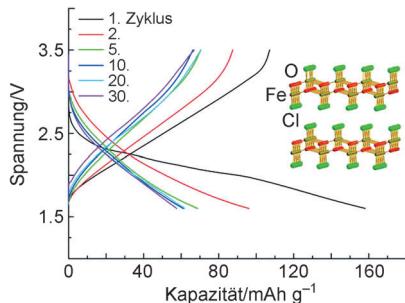
E. O. McCusker,
K. A. Scheidt* — 13861–13865



Enantioselective N-Heterocyclic Carbene Catalyzed Annulation Reactions with Imidazolidinones

Mit Essigsäure: Eine hoch stereoselektive, von einem N-heterocyclischen Carben (NHC) katalysierte formale [4+2]-Anellierung von α,β -ungesättigten Aldehyden und Imidazolidinonen zur Synthese von

Imidazolen wurde entwickelt. Essigsäure dient als wichtiges Additiv, um das Produkt der [4+2]-Anellierung mit hoher Chemoselективität zu erhalten.

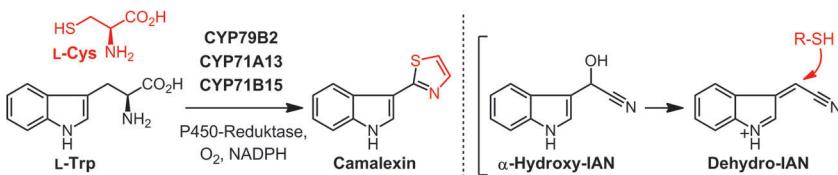


Eine Herausforderung bei neuartigen Chloridionenbatterien ist ein gegenüber den Elektrolyten stabiles Kathodenmaterial. Hier werden Metalloxychloride als mögliche Beispiele vorgestellt. Die beiden untersuchten Kathoden – aus BiOCl und aus FeOCl – zeigten gute Reversibilität durch Chloridionentransfer während der Zyklen, sowohl bei der Konversion als Haupt- als auch bei einer Interkalation als Nebenreaktion.

Wiederaufladbare Batterien

X. Y. Zhao, Z. Zhao-Karger, D. Wang,
M. Fichtner* **13866–13869**

Metal Oxychlorides as Cathode Materials for Chloride Ion Batteries



Der fehlende Schlüsselschritt in der Biosynthese von Camalexin wurde durch biochemische In-vivo-Charakterisierung aufgedeckt. Die Kupplung von Trp- und Cys-abgeleiteten Fragmenten über eine C-S-Verknüpfung (siehe Schema, rechts)

wird durch CYP71A13, ein ungewöhnliches Cytochrome P450, begünstigt. Die Camalexin-Biosynthese (links) aus Trp und Cys ließ sich mit nur drei Cytochromen P450 in vitro nachahmen. IAN = Indol-3-acetonitril.

Pflanzliche Biosynthesewege

A. P. Klein, G. Anarat-Cappillino,
E. S. Sattely* **13870–13873**

Minimum Set of Cytochromes P450 for Reconstituting the Biosynthesis of Camalexin, a Major *Arabidopsis* Antibiotic



Borchemie ohne Bor: In einer der 1,1-Carboborierung analogen Reaktion liefert $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}-\text{CH}_3]^+$ mit Diphenylphosphanyl-(trimethylsilyl)acetylen durch 1,1-Carbozirconierung ein vicinales $[\text{Zr}]^+/\text{P}$ -System.

Wie frustrierte B/P-Lewis-Paare reagiert das $[\text{Zr}]^+/\text{P}$ -System mit ungesättigten Verbindungen (einschließlich CO_2) in einer 1,2-Addition sowie mit Metallkomplexen und bis zu drei Äquivalenten CO .

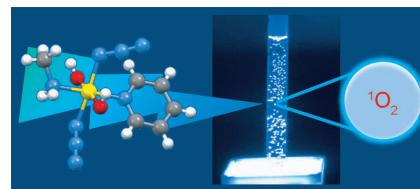
C-C-Verknüpfung

X. Xu, G. Kehr, C. G. Daniliuc,
G. Erker* **13874–13877**

1,1-Carbozirconation: Unusual Reaction of an Alkyne with a Methyl Zirconocene Cation and Subsequent Frustrated Lewis Pair Like Reactivity



Hochreaktive Sauerstoff- und Stickstoffspezies werden durch Photoaktivierung des Antikrebswirkstoffs *trans,trans,trans*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{N}_3)_2(\text{OH})_2(\text{MA})(\text{Py})]$ (MA = Methylamin, Py = Pyridin) erzeugt. Singulett-Sauerstoff bildet sich aus den Hydroxido-Liganden und nicht aus gelöstem Sauerstoff, und Ammin-Liganden sind Produkte der Umwandlung von Azido-Liganden in Nitrene. Beide Prozesse können die Oxidation von Guanin auslösen.



Photoaktiviertes Platin

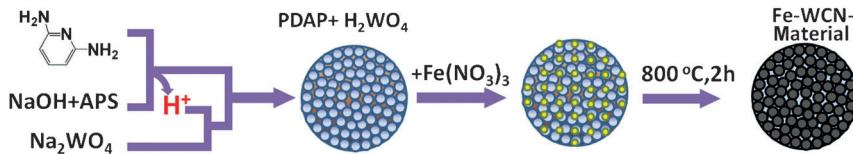
Y. Zhao, N. J. Farrer, H. Li, J. S. Butler,
R. J. McQuitty, A. Habtemariam,
F. Wang,* P. J. Sadler* **13878–13882**

De Novo Generation of Singlet Oxygen and Ammine Ligands by Photoactivation of a Platinum Anticancer Complex



Elektrokatalysatoren

Y. Zhao, K. Kamiya, K. Hashimoto,*
S. Nakanishi* — 13883–13886



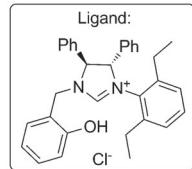
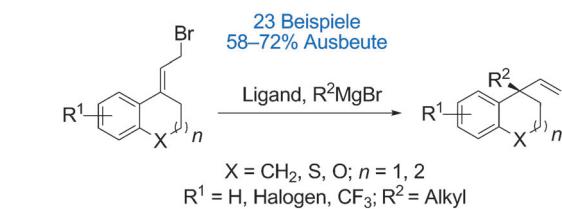
Hydrogen Evolution by Tungsten Carbonitride Nanoelectrocatalysts Synthesized by the Formation of a Tungsten Acid/Polymer Hybrid In Situ

Wolfram auf dem Vormarsch: Stickstoffreiche Wolframcarbonitrid(WCN)-Nanomaterialien agieren als stabile und effiziente Elektrokatalysatoren für die Wasserstofferzeugung mit deutlich höherer Aktivität als herkömmliche WCN-Materialien. Ein Polymerisationsprozess öffnet eine Syntheseroute zu H_2WO_4 -Nanopartikeln, aus denen dann die WCN-haltigen Katalysatoren hergestellt werden.

Asymmetrische Katalyse

D. Grassi, A. Alexakis* — 13887–13891

Copper-Free Asymmetric Allylic Alkylation of Trisubstituted Cyclic Allyl Bromides Using Grignard Reagents



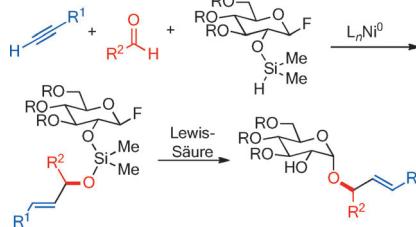
AAA: Die asymmetrische allylische Alkylierung (AAA) trisubstituierter cyclischer Allylbromide mit Grignard-Reagentien ist katalytisch (2 Mol-% Ligand) und regio-

selektiv ($S_{N}2'/S_{N}2 = 91:9$ bis 100:0). Die quartären Kohlenstoffzentren werden mit guter bis hoher Enantioselektivität aufgebaut (e.r.= 81.5:19.5 bis 96:4).

Mehrkomponentenreaktionen

K. M. Partridge, S. J. Bader, Z. A. Buchan, C. E. Taylor, J. Montgomery* — 13892–13895

A Streamlined Strategy for Aglycone Assembly and Glycosylation

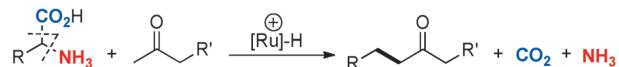


Vielseitige Zucker: Von Kohlenhydraten abgeleitete Silanreagentien sind die Reduktionsmittel in nickelkatalysierten reduktiven Kupplungen von Aldehyden und Alkinen und der Glycosyldonor für die anschließende intramolekulare Glycosylierung. Bei diesem Ansatz wird das Kohlenstoffgerüst des Aglycons mit seinen stereochemischen Merkmalen aufgebaut und zugleich die Glycosylierungsstelle geschaffen.

Synthesemethoden

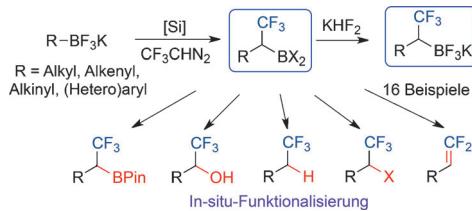
N. Kalutharage, C. S. Yi* — 13896–13900

Deaminative and Decarboxylative Catalytic Alkylation of Amino Acids with Ketones



Doppelte Schnittstelle: Ein kationischer $[Ru\text{-}H]$ -Komplex katalysiert die Kupplung von Ketonen mit α - und β -Aminosäuren unter C-C- und C-N-Bindungsspaltung. Als Produkte entstehen in regio- und

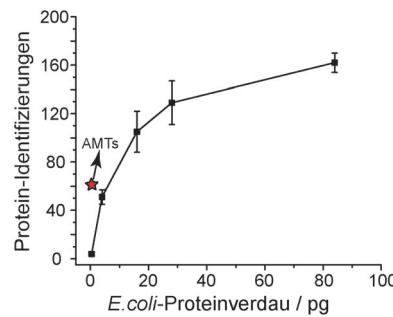
stereoselektiver Weise die α -alkylierten Ketone. Die Reaktion eignet sich für ein breites Substratspektrum und ist gut verträglich mit funktionellen Gruppen.



Eine metallfreie Syntheseroute liefert ausgehend von verschiedenen Trifluorboraten (RBF_3K) neuartige Organoborverbindungen, die einen α -Trifluormethylsubstituenten tragen. Die Produkte sind

die ersten isolierten α -trifluormethylierten Alkylbor-Bausteine und dienen als Ausgangsmaterialien für eine Vielfalt von stabilen Synthesezwischenstufen. Pin = Pinakol.

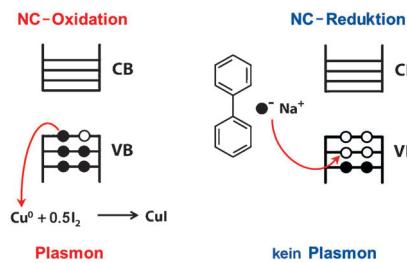
Femtogramm-Proteomik: Ein hochempfindliches System zur Kapillarzonenelektrophorese-Massenspektrometrie, das auf einer verbesserten Nanospray-Grenzfläche basiert, wurde entwickelt. Es konnte zur Analyse von *E. coli*-Proteinverdau im Pikogramm- bis Femtogramm-Bereich verwendet werden; so wurden über 100 Proteine in 16 pg Proteinverdau durch Tandem-Massenspektrometrie identifiziert. AMTs = akkurate Massen- und Zeit-Marker.



Magnetische Schnurrbärte: Anorganische Tenside (I-SURFs) mit Dy^{3+} -enthaltenden Kopfgruppen gehen hierarchische Selbstordnungskaskaden ein, die durch magnetische Wechselwirkungen kontrolliert werden. Die so entstehenden Aggregate sind wie Hanteln mit fransigen, schnurrbartartigen Enden geformt.



Kristallklar: Über Veränderungen der Ladungsträgerdichte auf dotierten Halbleiternanokristallen lassen sich lokale chemische Vorgänge verfolgen. Redox- und Ligandenprozesse bewirken beispielsweise Änderungen in der Leistungsdichte von Kupfer(I)-sulfid-Nanostäben, durch die sich die lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz deutlich verschiebt.



Synthesemethoden

O. A. Argintaru, D. Ryu, I. Aron,
G. A. Molander* **13901 – 13905**

Synthesis and Applications of α -Trifluoromethylated Alkylboron Compounds



Hochempfindliche Analysen

L. Sun, G. Zhu, Y. Zhao, X. Yan, S. Mou,
N. J. Dovichi* **13906 – 13909**

Ultrasensitive and Fast Bottom-up Analysis of Femtogram Amounts of Complex Proteome Digests



Selbstordnung

S. Polarz,* C. Bährle, S. Landsmann,
A. Klaiber **13910 – 13915**

Panoscopic Structures by Hierarchical Cascade Self-Assembly of Inorganic Surfactants with Magnetic Heads Containing Dysprosium Ions



Nanokristall-Redoxsensoren

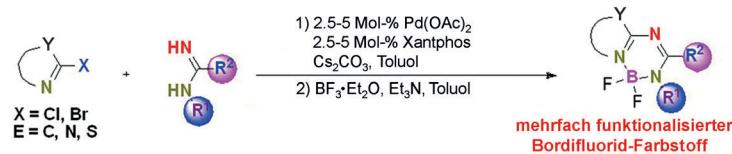
P. K. Jain,* K. Manthiram, J. H. Engel,
S. L. White, J. A. Faucheuax,
A. P. Alivisatos* **13916 – 13920**

Doped Nanocrystals as Plasmonic Probes of Redox Chemistry



Fluoreszenzfarbstoffe

D. Zhao, G. Li, D. Wu, X. Qin, P. Neuhaus, Y. Cheng, S. Yang, Z. Lu, X. Pu, C. Long, J. You* **13921 – 13925**



mehrfach funktionierter
Borondifluorid-Farbstoff



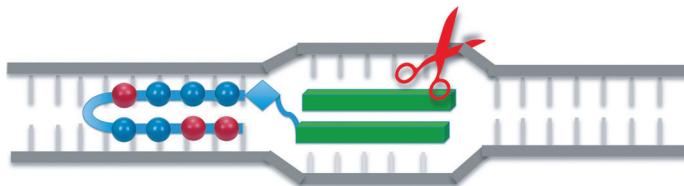
Regiospecific N-Heteroarylation of Amidines for Full-Color-Tunable Boron Difluoride Dyes with Mechanochromic Luminescence

Farbe nach Wahl: Die Titelreaktion von Amidinen mit 2-Halogen-N-Heteroarenen ergibt eine Bibliothek mit strukturell diversen BF_3 -Amidin-Komplexen. Diese Farbstoffe zeigen nicht nur Emissionen über das gesamte sichtbare Spektrum im

Festkörper mit großen Stokes-Verschiebungen und hohen Fluoreszenzquantenausbeuten, sondern sind auch bezüglich ihres mechanofluorochromen Verhaltens über den ganzen Farbbereich einstellbar.

DNA-Erkennung

W. Kameshima, T. Ishizuka, M. Minoshima, M. Yamamoto, H. Sugiyama, Y. Xu,* M. Komiyama* **13926 – 13929**



Conjugation of Peptide Nucleic Acid with a Pyrrole/Imidazole Polyamide to Specifically Recognize and Cleave DNA

Ein gezielter Schnitt: Eine pseudokomplementäre Peptidnukleinsäure, verknüpft mit einem haarnadelförmigen Pyrrol-Imidazol-Polyamid, bindet auch bei hohen Salzkonzentrationen gezielt an eine spezifische DNA-Sequenz. Das Konjugat

erleichtert außerdem die sequenzspezifische Spaltung langer DNA-Doppelstrände. Dieser einfache Ansatz könnte die technischen Probleme beim Ansprechen von DNA-Sequenzen mit PNA lösen.

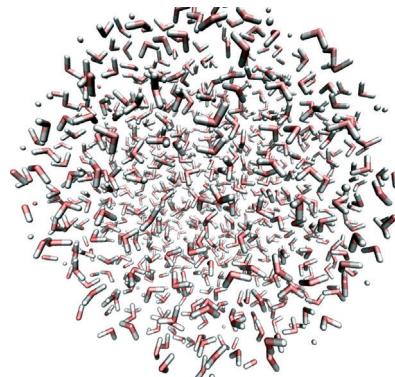
THz-Anregung von Wasser

P. K. Mishra, O. Vendrell,* R. Santra **13930 – 13932**



Ultrafast Energy Transfer to Liquid Water by Sub-Picosecond High-Intensity Terahertz Pulses: An Ab Initio Molecular Dynamics Study

Laserinduziertes Heizen von Wasser im Subpicosekunden-Bereich wird mit ultrakurzen und intensiven Terahertz-Pulsen erreicht, die viel Energie zur Flüssigkeit transportieren. Die übertragene Energie entspricht einem Temperatursprung von 600 K. Flüssiges Wasser wird zu einem strukturlosen, heißen, gasartigen System (siehe Bild) mit der Dichte der Flüssigkeit ohne Wasserstoffverbrückte Struktur.

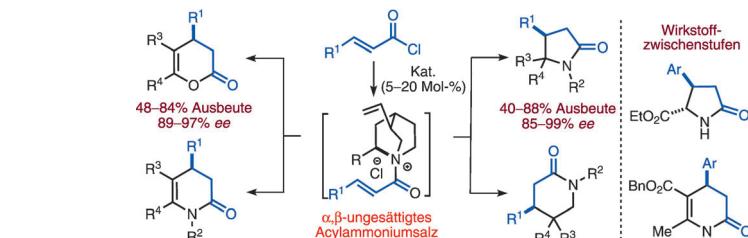


Organokatalyse

S. Vellalath, K. N. Van, D. Romo* **13933 – 13938**

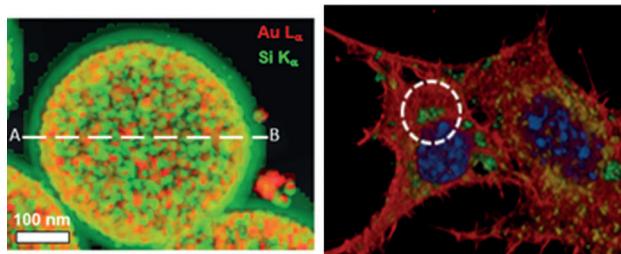


Direct Catalytic Asymmetric Synthesis of N-Heterocycles from Commodity Acid Chlorides by Employing α,β -Unsaturated Acylammonium Salts



Asymmetrisch gezählte Bestie: Die Reaktivität von Säurechloriden lässt sich mit Chinaalkaloid-Katalysatoren modulieren. Die resultierenden chiralen α,β -ungesättigten Acylammoniumionen rea-

gieren mit Nucleophilen unter enantioselektiver Bildung von Pyrrolidinonen, Piprid-2-onen und Dihydropyridinonen. Die Kaskade ergibt chirale Zwischenstufen bekannter Pharmakasynthesen.



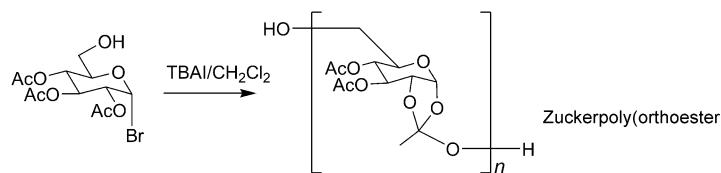
Ein optischer Sensor wurde für die quantitative Bestimmung von intrazellulärem Stickstoffmonoxid entwickelt. Der Sensor besteht aus plasmonischen Nanosonden (siehe Bild, links) mit einer Ummantelung

aus mesoporösen Silikaten und im Innern einem Film aus Goldinseln, die mit einem Chemorezeptor für NO funktionalisiert sind.

Intrazelluläre Messungen

P. Rivera_Gil, C. Vazquez-Vazquez,
V. Giannini, M. P. Callao, W. J. Parak,*
M. A. Correa-Duarte,*
R. A. Alvarez-Puebla* — **13939 – 13943**

Plasmonic Nanoprobes for Real-Time Optical Monitoring of Nitric Oxide inside Living Cells



Wir lieben Zucker! Die Synthese zuckerbasierter Polymere, in denen alle Zuckereinheiten über Orthoester verknüpft sind, gelang durch Polymerisation mit einem bifunktionellen AB-Monomer (siehe Schema, links). Mit Tetrabutylam-

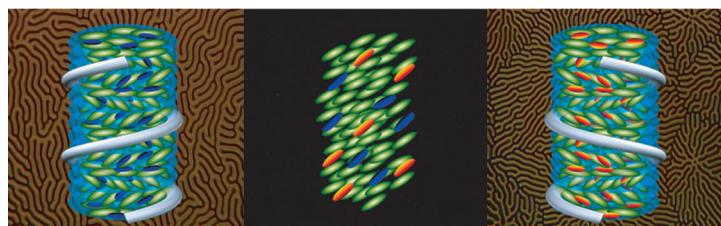
moniumiodid (TBAI) als Promotor wurden Polymere mit Molekulargewichten bis 6.9 kDa synthetisiert. Diese sind pH-responsiv mit einer Halbwertszeit von 0.9 h bei pH 6.

Zucker-basierte Poly(orthoester)

L. Li, Y. Xu, I. Milligan, L. Fu,
E. A. Franckowiak,
W. Du* — **13944 – 13947**

Synthesis of Highly pH-Responsive Glucose Poly(orthoester)

Innentitelbild



Glückliche Wendung: Verbindungen mit zwei axial-chiralen Binaphthyl-Einheiten wurden als photodynamische chirale Dotierstoffe für nematische Flüssigkristalle entwickelt. Durch Bestrahlung mit UV-Licht konnte bei geeigneter Brücken-

länge der Diederwinkel so verändert werden, dass die Binaphthyl-Einheiten von der cisoiden in die transoide Form übergingen, was zu einer Inversion der Helix-Gangrichtung führte.

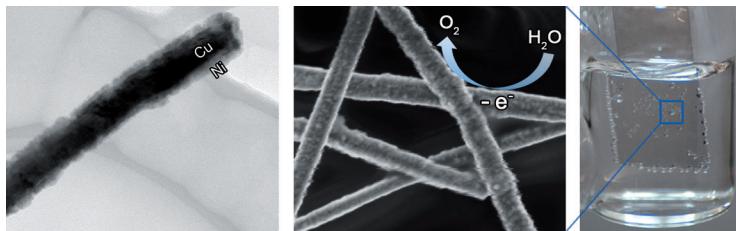
Photodynamische Schalter

Y. Li, C. Xue, M. Wang, A. Urbas,
Q. Li* — **13948 – 13952**

Photodynamic Chiral Molecular Switches with Thermal Stability: From Reflection Wavelength Tuning to Handedness Inversion of Self-Organized Helical Superstructures

Wasseroxidation

Z. Chen, A. R. Rathmell, S. Ye,
A. R. Wilson, B. J. Wiley* **13953–13956**



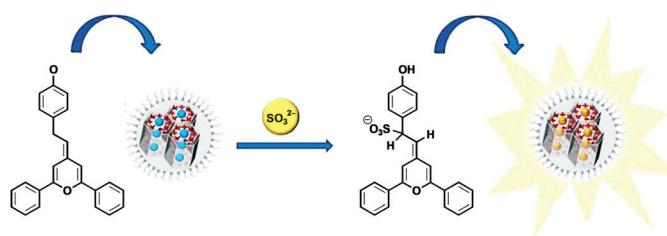
Optically Transparent Water Oxidation Catalysts Based on Copper Nanowires

Durchsichtige Katalyse: Ein transparenter Film aus Kupfernordrähten wurde durch elektrochemisches Abscheiden von Ni oder Co auf die Nanodrahtoberfläche in einen Elektrokatalysator umgewandelt.

Das Netz aus Kern-Schale-Nanodrähten ist in der elektrokatalytischen Wasseroxidation ebenso leistungsfähig wie Metalloxidfilme ähnlicher Zusammensetzung, aber um ein Vielfaches transparenter.

Sensoren

L. E. Santos-Figueroa, C. Giménez,
A. Agostini, E. Aznar, M. D. Marcos,
F. Sancenón, R. Martínez-Máñez,*
P. Amorós **13957–13961**



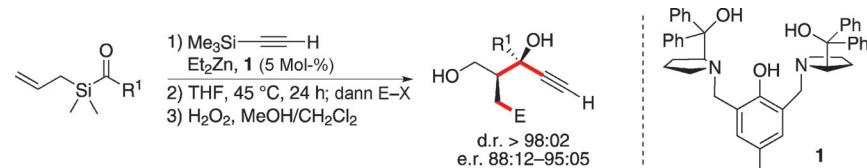
Selective and Sensitive Chromofluorogenic Detection of the Sulfite Anion in Water Using Hydrophobic Hybrid Organic–Inorganic Silica Nanoparticles

In Wasser und Wein: Der chromofluorogene Nachweis des Sulfitanions in reinem Wasser gelang mithilfe eines neuen organisch-anorganischen Hybridmaterials, in dessen hydrophoben biomimetischen

Aussparungen ein Sondenmolekül enthalten ist. Das Material wurde außerdem zum Nachweis von Sulfit in Rotwein genutzt.

Asymmetrische Synthese

P. Smirnov, J. Mathew, A. Nijs, E. Katan,
M. Karni, C. Bolm, Y. Apeloig,
I. Marek* **13962–13966**



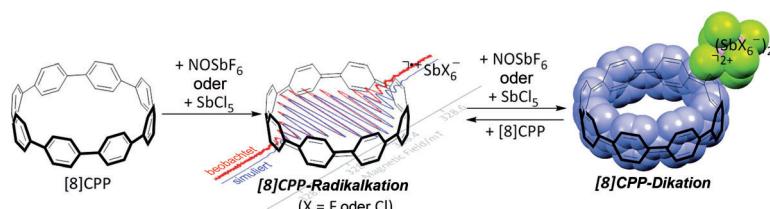
One-Pot Zinc-Promoted Asymmetric Alkynylation/Brook-Type Rearrangement/Ene–Allene Cyclization: Highly Selective Formation of Three New Bonds and Two Stereocenters in Acyclic Systems

Eine Eintopfsequenz aus asymmetrischer Acylsilan-Alkynylierung, Tandem-Brook-Umlagerung/Zn-En-Allen-Cyclisierung, Addition eines Elektrophils und abschließender Oxidation baut hoch selektiv zwei

Stereozentren und drei neue Bindungen auf (siehe Schema). Der einfache Syntheseansatz führt direkt zu komplexen Produkten mit hoher Funktionalisierungsdichte.

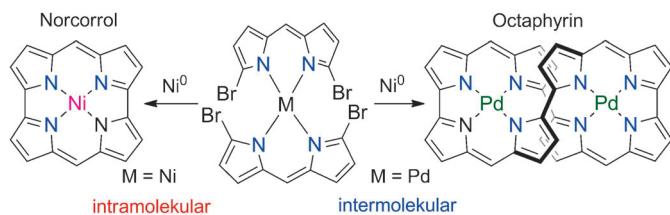
Radikalionen

E. Kayahara, T. Kouryama, T. Kato,
H. Takaya, N. Yasuda,
S. Yamago* **13967–13971**



Geladene Nanogürtel: Das Radikalkation und das Dikation von [8]Cycloparaphenylen ([8]CPP) wurden durch Ein- oder Zwei-Elektronen-Oxidation von [8]CPP mit NOSbF₆ oder SbCl₅ synthetisiert und in Form der Hexahalogenantimonate iso-

liert. ESR-Spektroskopie von CPP⁺ und Röntgenstrukturanalyse von CPP²⁺ zeigten, dass Spin und Ladung gleichmäßig und vollständig über die Paraphenylenringe delokalisiert sind.



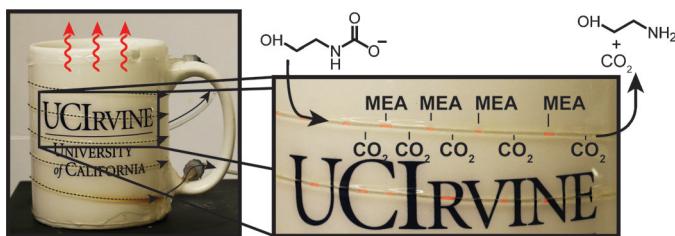
Hab Acht! Ein [32]Octaphyrin(1.0.1.0.1.0.1.0)-Dipalladium(II)-Komplex wird selektiv und ohne Bildung des Norcorrols durch intermolekulare Homokupplung eines α,α' -Dibromdipyrin-Palladium(II)-Komplexes unter Metalltem-

platisierung erhalten. Das schwach antiaromatische achterförmige [32]Octaphyrin(1.0.1.0.1.0.1.0)-System wurde spektroskopisch und mithilfe von Dichtefunktionalrechnungen untersucht.

Porphyrinoide

H. Kido, J.-Y. Shin,
H. Shinokubo* — 13972–13975

Selective Synthesis of
a [32]Octaphyrin(1.0.1.0.1.0.1.0)
Bis(palladium) Complex by a
Metal-Templated Strategy



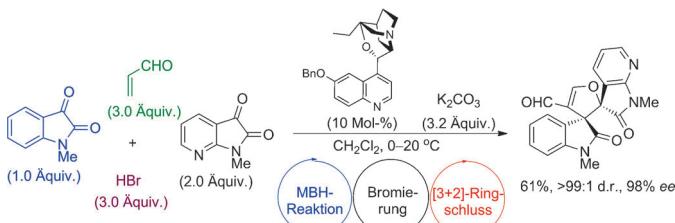
Alles andere ist kalter Kaffee: Abwärme von Oberflächen kann chemische Reaktionen antreiben, so auch die Regenerierung einer CO₂-Fixierlösung. Ein Mikroströmungssystem mit Zweiphasen-Wär-

metransfer wurde entwickelt, das auf bestehenden Oberflächen eingesetzt werden kann; als Beispiel dient eine Kaffeetasse mit 1.2 m langem Mikrokanal. MEA = Monoethanolamin.

Chemie mit Abwärme

D. T. Nguyen,
A. P. Esser-Kahn* — 13976–13979

A Microvascular System for Chemical Reactions Using Surface Waste Heat



Immer der Reihe nach: Eine organokatalytische Sequenz aus Morita-Baylis-Hillman(MBH)-Reaktion, Bromierung und [3+2]-Ringschluss führt hoch stereoselektiv zu Bis(spirooxindolen) mit benachbarten Spiro-Stereozentren. Der

Schlüsselschritt dabei ist der katalytische asymmetrische [3+2]-Ringschluss zwischen von Isatinen abgeleiteten MBH-Addukten, die eine vierfach substituierte Doppelbindung tragen, und weiteren Isatinderivaten.

Asymmetrische Katalyse

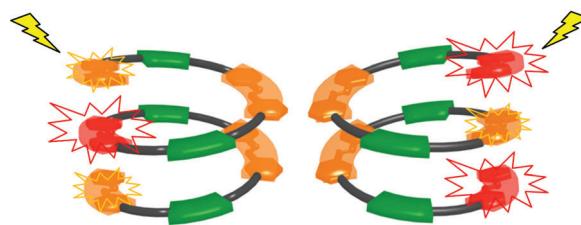
Y.-L. Liu, X. Wang, Y.-L. Zhao, F. Zhu,
X.-P. Zeng, L. Chen, C.-H. Wang,
X.-L. Zhao, J. Zhou* — 13980–13984

One-Pot Tandem Approach to Spirocyclic Oxindoles Featuring Adjacent Spiro-Stereocenters

Intelligente Foldamere

Z. Yu, S. Hecht* ————— 13985–13989

Control over Unfolding Pathways by Localizing Photoisomerization Events within Heterosequence Oligoazobenzene Foldamers



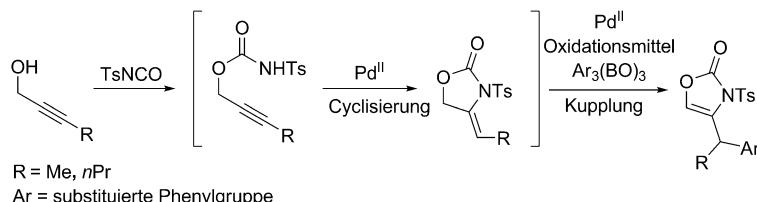
Zwei photoschaltbare Foldamere, die Azobenzol-Einheiten als Energie-Akzeptoren beinhalten, wurden entwickelt. Ihr Entfaltungsmechanismus kann durch den

kontrollierten Einbau dieser photoinduzierten Auslöser (rot) in der Mitte (links) oder an den Enden (rechts) der Helix gesteuert werden.

Heterocyclensynthese

S. K. Alamsetti, A. K. Å. Persson, T. Jiang, J.-E. Bäckvall* ————— 13990–13995

Scalable Synthesis of Oxazolones from Propargylic Alcohols through Multistep Palladium(II) Catalysis: β -Selective Oxidative Heck Coupling of Cyclic Sulfonyl Enamides and Aryl Boroxines



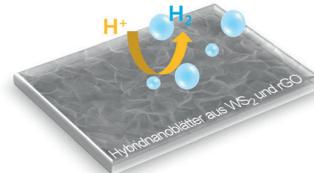
Mengenlehre: Die oxidative Heck-Kupplung im Titel liefert mit ungewöhnlicher β -Selektivität eine Vielzahl von verzweigt substituierten Oxazolonen (siehe Schema; Ts = *p*-Toluolsulfonyl). Die dreistufige Synthese aus leicht verfügbaren

Ausgangsverbindungen mit einem einfachen Palladiumkatalysator und preiswerten Reagentien wurde in einem einzigen Reaktionsgefäß ausgeführt und ließ sich auf größere Mengen dieser Aminosäurevorstufen skalieren.

Elektrokatalyse

J. Yang, D. Voiry, S. J. Ahn, D. Kang, A. Y. Kim, M. Chhowalla,*
H. S. Shin* ————— 13996–13999

Two-Dimensional Hybrid Nanosheets of Tungsten Disulfide and Reduced Graphene Oxide as Catalysts for Enhanced Hydrogen Evolution

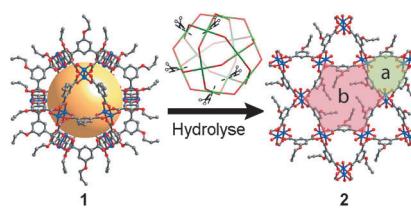


Kompositmaterialien: Nanoblätter aus Wolfram(IV)sulfid sowie aus WS₂ auf reduziertem Graphenoxid (WS₂/rGO) wurden aus Wolframchlorid, Thioacetamid und Graphenoxid (GO) durch Hydrothermalsynthese hergestellt. Die WS₂/rGO-Hybridnanoblätter zeigen eine viel besser elektrokatalytische Aktivität in der Wasserstoffentwicklung (siehe Bild) als die reinen WS₂-Nanoblätter.

Kristall-Engineering

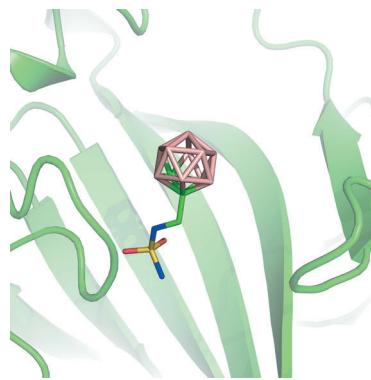
A. Mallick, B. Garai, D. D. Díaz, R. Banerjee* ————— 14000–14004

Hydrolytic Conversion of a Metal–Organic Polyhedron into a Metal–Organic Framework



Prinzip Schraubverschluss: Das Metall-organische Vieleck **1** mit hydrophober äußerer Oberfläche und hydrophilem Kern wurde ausgehend von 5-(Prop-2-nyloxy)-isophthalsäure und Cu(NO₃)₂·H₂O synthetisiert. In wässrigem Medium führt der resultierende Polaritätsgradient zur Umwandlung von **1** in das Metall-organische 2D-Gerüst **2**. Dieser Prozess ermöglicht die graduelle Freisetzung eingeschlossener Wirkstoffmoleküle.

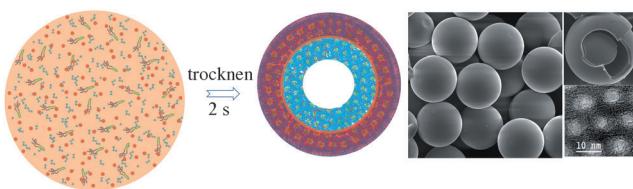
Humane Carboanhydrasen (CAs) werden diagnostisch und therapeutisch genutzt. Verschiedene Carborane wirken hemmend auf die aktiven Zentren von CAs, wobei die Einführung einer Sulfamidgruppe und anderer Substituenten zu Verbindungen mit hoher Selektivität für das krebsspezifische Isozym IX führt. Kristallstrukturen mit den Carboranen im aktiven Zentrum liefern Informationen für das strukturbasierte Design spezifischer Inhibitoren.



Enzyminhibition

J. Brynda, P. Mader, V. Šícha, M. Fábrý, K. Poncová, M. Bakardiev, B. Grüner, P. Cíglér, P. Řezáčová* — 14005–14008

Carborane-Based Carbonic Anhydrase Inhibitors



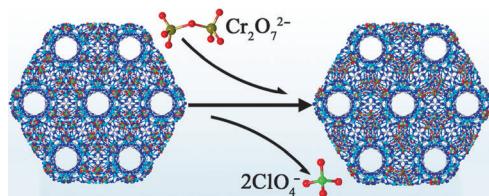
Einsperren hilft: Die mikrofluide Jet-Sprühtröcknungstechnik zusammen mit durch Verdunsten ausgelöster Selbstorganisation ermöglicht eine schnelle Assoziation (2 s) mesoporöser Kohlen-

stoffmikrokugeln. Zentrales Merkmal des Trocknens ist die Bildung einer starren Kieselsäurekruste, die Partikelgröße und -form fixiert.

Mesoporöse Mikrokugeln

Z. X. Wu, W. D. Wu, W. J. Liu, C. Selomulya,* X. D. Chen, D. Y. Zhao* — 14009–14013

A General „Surface-Locking“ Approach toward Fast Assembly and Processing of Large-Sized, Ordered, Mesoporous Carbon Microspheres



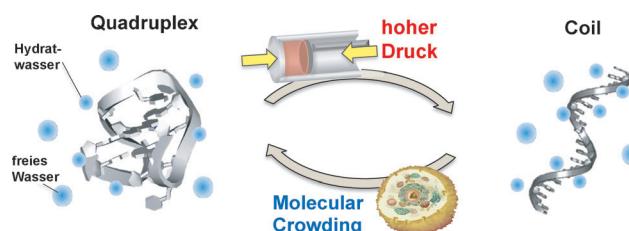
Verrückt nach Dichromat: Ein kationisches Metall-organisches 3D-Gerüst mit verzerrt oktaedrischen und tetraedrischen Hohlräumen wird von Ag^+ und 4,4'-Bis(1,2,4-triazol) gebildet. Das Gerüst zeigt einen schnellen Austausch und kann

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ selektiv und mit hoher Kapazität über eine Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlung einlagern. Die bläulich-violette Lumineszenz wird durch den Austausch mit $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ gelöscht.

Metall-organische Gerüste

X. X. Li, H. Y. Xu, F. Z. Kong, R. H. Wang* — 14014–14018

A Cationic Metal–Organic Framework Consisting of Nanoscale Cages: Capture, Separation, and Luminescent Probing of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ through a Single-Crystal to Single-Crystal Process



Unter Druck wurde ein DNA-G-Quadruplex entfaltet, räumliche Beengung durch z. B. Poly(ethylenglykol) (PEG) unterdrückte aber diesen Effekt. Eine volumetrische Analyse ergibt, dass EG oder PEG

zu einer mehr als vierfachen Verringerung der Volumenänderung des Übergangs führen, was auf die Änderung der Anzahl und/oder der Radien der Hydratwasser-moleküle zurückzuführen ist.

DNA-Strukturen

S. Takahashi, N. Sugimoto* — 14019–14023

Effect of Pressure on the Stability of G-Quadruplex DNA: Thermodynamics under Crowding Conditions



Innen-Rücktitelbild

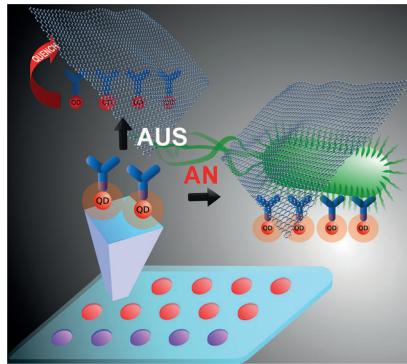


Biodetektion

E. Morales-Narváez, A.-R. Hassan,
A. Merkoçi* **14024–14028**



Graphene Oxide as a Pathogen-Revealing Agent: Sensing with a Digital-Like Response



Angeschaltet: Ein hochempfindliches Pathogen-Detektionssystem wurde entworfen und zur Messung der Konzentration von *E. coli*-Bakterien in verschiedenen Matrices verwendet. Es beruht auf Antikörper-Quantenpunkten (Ab-QDs) als Sensoren und macht sich die besondere zweidimensionale Struktur und die fluoreszenzlöschenden Eigenschaften von Graphenoxid zu Nutze.



Leitfähiges Papier

K. Hu, L. S. Tolentino, D. D. Kulkarni,
C. Ye, S. Kumar,
V. V. Tsukruk* **14029–14033**



Written-in Conductive Patterns on Robust Graphene Oxide Biopaper by Electrochemical Microstamping



Die Seidenstraße: Mit Seidenfibrin als Kleber zwischen Graphenoxidfilmen und Aluminiumfolie für eine einfache, stark lokalisierte Reduktion wurde das leitfähige Papier neu erfunden. Die flexiblen, robusten Biographenpapiere sind sehr belastbar und haben eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Auf dem hier beschriebenen Weg lassen sich leitfähige gemusterte Papiere (siehe Bild) mit komplexen Schaltkreisen einfach herstellen.

DOI: 10.1002/ange.201309902

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

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

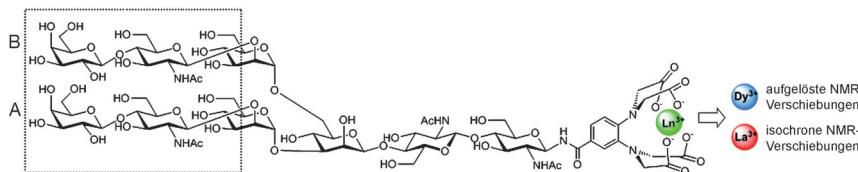
Ein zerstörter Abzug und pulverisierte Reaktionskolben und Rührer, von denen nicht einmal mehr Splitter auffindbar waren – das waren die Ergebnisse einer Untersuchung von H. Reinheckel zur Verwendbarkeit von niederen Halogenkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel für Reaktionen mit aluminiumorganischen Verbindungen. Während ein unter Eiskühlung bereitetes Gemisch aus $\text{Al}_2\text{Cl}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und CCl_4 bei Erwärmung auf Raumtemperatur unter vorheriger Dunkelfärbung mäßig explosiv reagierte, führte ein Gemisch aus $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und CCl_4 noch vor Erreichen der Raumtem-

peratur und ohne vorherige Verfärbung zur oben erwähnten heftigen Explosion.

Im gleichen Heft berichtete der an der Deutschen Akademie der Wissenschaften (Berlin-Adlershof, damalige DDR) forschende Reinheckel von der reduzierenden Wirkung von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ auf halogenierte Kohlenwasserstoffe. Hierdurch war es möglich, CH_2Cl_2 in CH_3Cl , CHCl_3 in CH_2Cl_2 und CH_3Cl und selbst CCl_4 bei ausreichender Verdünnung (wegen Explosionsgefahr) in die drei niederen Halogenmethane umzusetzen.

In der mit Abstand meistzitierten Zeitschrift dieses Heftes berichteten H.-W. Wanzlick et al. über energiearme Carbene (siehe z. B. auch einen Essay von Wolfgang Kirmse über die Anfänge der N-heterocyclischen Carbene, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8980). Darüber hinaus bietet Heft 24/1963 einen Aufsatz über Isothiazole und einen weiteren über Nachbargruppen- und Substituenteneffekte bei organischen Schwefelverbindungen.

Lesen Sie mehr in Heft 24/1963



NMR-Verschiebungen können durch Lanthanoide, mit denen das „symmetrische“ N-Glycan markiert wurde (siehe Bild), beeinflusst werden, und für die Reste der ansonsten identischen A- und B-Arme

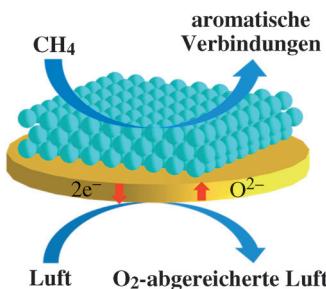
können individuelle Resonanzen beobachtet werden. Die Methode ermöglicht eine globale Betrachtung von Konformationsmerkmalen und biologischen Wechselwirkungen in Lösung.

NMR-Spektroskopie

A. Canales, A. Mallagaray,
J. Pérez-Castells, I. Boos, C. Unverzagt,
S. André, H.-J. Gabius, F. J. Cañada,
J. Jiménez-Barbero* — 14034–14038

Breaking Pseudo-Symmetry in Multiantennary Complex N-Glycans Using Lanthanide-Binding Tags and NMR Pseudo-Contact Shifts

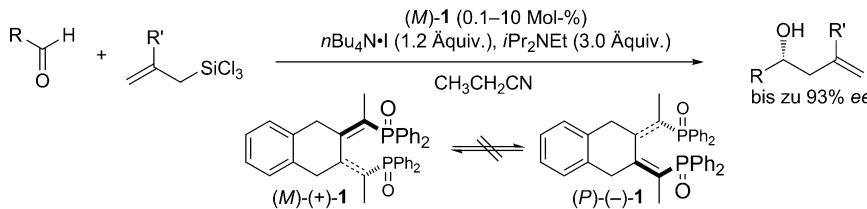
Membran hilft Methan: Sauerstoffpermeable Membranen ermöglichen eine verbesserte Methode zur Bildung aromatischer Verbindungen aus Methan. Ein entsprechender Membranreaktor erzielte einen höheren Methanumsatz und zeigte weniger Katalysatordesaktivierung.



Membranreaktoren

Z. Cao, H. Jiang,* H. Luo, S. Baumann,
W. A. Meulenberg, J. Assmann,
L. Mleczko, Y. Liu,
J. Caro* — 14039–14042

Natural Gas to Fuels and Chemicals:
Improved Methane Aromatization in an Oxygen-Permeable Membrane Reactor



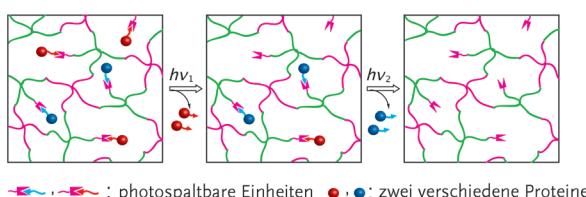
Dien-Katalysatoren mit einem Dreh: Das im Titel genannte, C_2 -symmetrische 1,3-Butadienderivat mit Tetralingerüst ist atropisomeres und kann in die beiden helikalen Enantiomere aufgetrennt werden. Die optisch reine Verbindung

zeigt eine exzellente Enantioselektivität und ist ein ungewöhnlich guter chiraler Organokatalysator für die asymmetrische Allylierung von Aldehyden mit β -substituierten Allyltrichlorsilanen (siehe Schema).

Asymmetrische Organokatalyse

M. Ogasawara,* S. Kotani, H. Nakajima,
H. Furusho, M. Miyasaka, Y. Shimoda,
W.-Y. Wu, M. Sugiura, T. Takahashi,*
M. Nakajima* — 14043–14047

Atropisomeric Chiral Dienes in Asymmetric Catalysis: C_2 -Symmetric (Z,Z)-2,3-Bis[1-(diphenylphosphinyl)-ethylidene]tetralin as a Highly Active Lewis Base Organocatalyst



Die richtige Wellenlänge muss es sein: Photolabile Moleküle, die durch Licht unterschiedlicher Wellenlänge gespalten werden, können für die unabhängige Freisetzung verschiedener Farbstoffe/Proteine aus einem einzigen bela-

denen Speicherhydrogel genutzt werden (siehe Schema). Dadurch konnten die Proteine nacheinander zu vom Experimentator festgelegten Zeiten freigesetzt werden.

Photoinduzierte Proteinfreisetzung

M. A. Azagarsamy,
K. S. Anseth* — 14048–14052

Wavelength-Controlled Photocleavage for the Orthogonal and Sequential Release of Multiple Proteins

Angewandte Berichtigung

In dieser Studie wurde über die Verwendung von Perfluorfettsäuren als Additive bei der P450-BM3-katalysierten oxidativen Hydroxylierung von kleinen Alkanen berichtet. Dabei handelt es sich um Verbindungen, die bei der Reaktion in Abwesenheit dieser Aktivatoren geringe TON-Werte aufweisen oder erst gar nicht vom Enzym akzeptiert werden wie z. B. im Fall des Propan oder Methans. Um kleine Mengen der jeweiligen Alkohole in wässrigem Milieu nachzuweisen, wurde ein HPLC-System mit einem amperometrischen Detektor nach LaCourse verwendet. Während diese Methode für 2-Propanol (aus Propan) korrekte TON-Werte von etwa 3000 lieferte, wurde nun festgestellt, dass die Daten für Methanol nicht korrekt sind, und zwar aufgrund einer Verkettung unglücklicher Umstände. Die Autoren wissen heute, dass im ursprünglichen HPLC-Chromatogramm der Methanol-Peak mit dem einer noch unbekannten Verbindung coeluiert. Die Anwesenheit von Methanol in Spuren wurde damals durch eine GC/MS-Analyse bestätigt. Eine Quantifizierung konnte aus technischen Gründen nicht durchgeführt werden. Neue Experimente zeigen, dass die unbekannte Verbindung in der GC/MS-Analyse nicht nachweisbar ist. Entweder zerfällt die Verbindung im GC-Injektor, oder sie wird auf der Säule adsorbiert. Die Autoren berichten nun, dass Methanol aus ungeklärtem Ursprung lediglich als Hintergrund-Verbindung in kleinsten Mengen vorkommt. Methanol wird also aus Methan nicht zu nennenswerten Mengen gebildet, wenn überhaupt. Diese aufklärende Untersuchung wurde systematisch durchgeführt von C. G. Acevedo-Rocha (Marburg) gemeinsam mit Mitgliedern der Chromatographie-Serviceabteilung des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim: H. Hinrichs, F. Kohler und A. Deege. Die Einzelheiten der Untersuchung werden zu gegebener Zeit veröffentlicht. M. T. Reetz entschuldigt sich für die ursprüngliche Fehlinterpretation.

Die allgemeine Methode zur Aktivierung von P450-BM3 durch Verwendung chemisch inerter Perfluorfettsäuren bleibt gültig, wie auch unabhängig von Y. Watanabe und Mitarbeitern berichtet, die bei der Hydroxylierung von Propan und Ethan, nicht aber von Methan, das gleiche Konzept erfolgreich angewendet haben.^[1,2] Theoretische Untersuchungen bieten ein Verständnis dafür, wie man sich den Mechanismus der Oxidation kleiner Alkane in Anwesenheit von Perfluorfettsäuren vorzustellen hat.^[3] Der bislang einzige Bericht über erfolgreiche P450-katalysierte Hydroxylierung von Methan wurde von Arnold und Kollegen veröffentlicht; ohne Verwendung aktivierender Perfluorfettsäuren wurde dabei ein TON-Wert von 0.05 gemessen.^[4] Die Autoren danken Professor Y. Watanabe und Professor O. Shoji für die offene Zusammenarbeit bei der Aufklärung des Sachverhalts, einschließlich Austausch von Daten und Plasmiden, sowie Dr. G.-D. Roiban und Dr. U. Linne für hilfreiche Diskussionen.

Tuning a P450 Enzyme for Methane Oxidation

F. E. Zilly, J. P. Acevedo, W. Augustyniak,
A. Deege, U. W. Häusig,
M. T. Reetz* **2772–2776**

Angew. Chem. **2011**, *123*

DOI: 10.1002/ange.201006587

-
- [1] N. Kawakami, O. Shoji, Y. Watanabe, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5427–5430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5315–5318.
 - [2] N. Kawakami, O. Shoji, Y. Watanabe, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2344–2348.
 - [3] C. Li, S. Shaik, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 2995–3005.
 - [4] M. M. Chen, P. S. Coelho, F. H. Arnold, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 964–968.