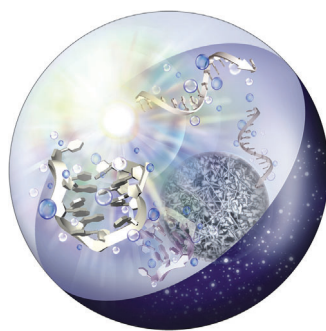
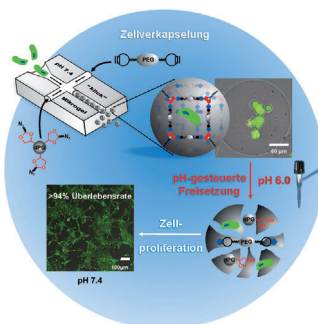


... (ORR) ist für die Industrie eine wichtige Reaktion. Erhebliche Forschungsbemühungen werden auf die angebliche „metallfreie“ ORR gerichtet. In ihrer Zuschrift auf S. 14063 ff. zeigen M. Pumera et al., dass die angebliche „metallfreie“ Elektrokatalyse der ORR durch metallische Verunreinigungen auf 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.

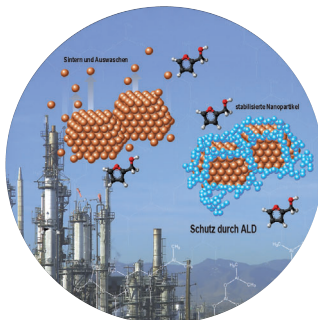


DNA-Strukturen

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-Deaktivierung 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 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 oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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

Erhältlich im
App Store

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

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



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

13748–13750



„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.

Autoren-Profil

Bruce C. Gates _____ 13752

Nachrichten

Ehrungen der Société Chimique
de France 2013 _____ 13753



A. Jutand



J. J. E. Moreau



P. Braunstein



W. J. Stec



S. V. Ley



R. Sessoli



T. Kato



F. Boulmedais



C. Hureau



L. Jullien

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

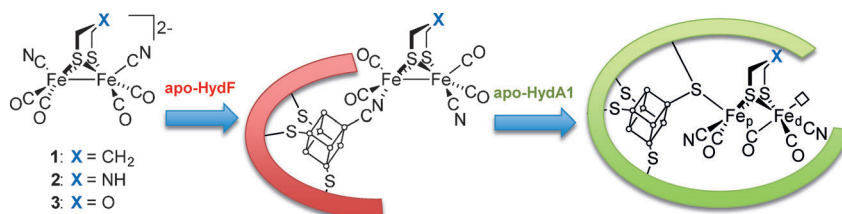
Highlights

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

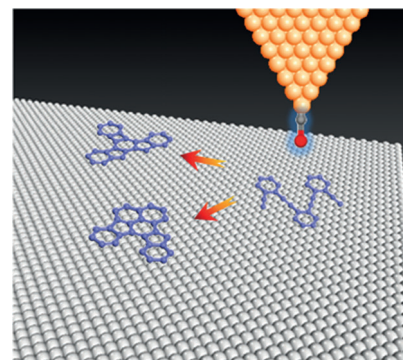
aktiven Zentrums (siehe Bild; HydF ist ein Gerüstprotein, HydA1 ist eine natürliche Hydrogenase) ein aktives Enzym aufzubauen. Das Protein mit dem eingebauten Eisenkomplex **2** ist ähnlich aktiv wie das natürliche Enzym.

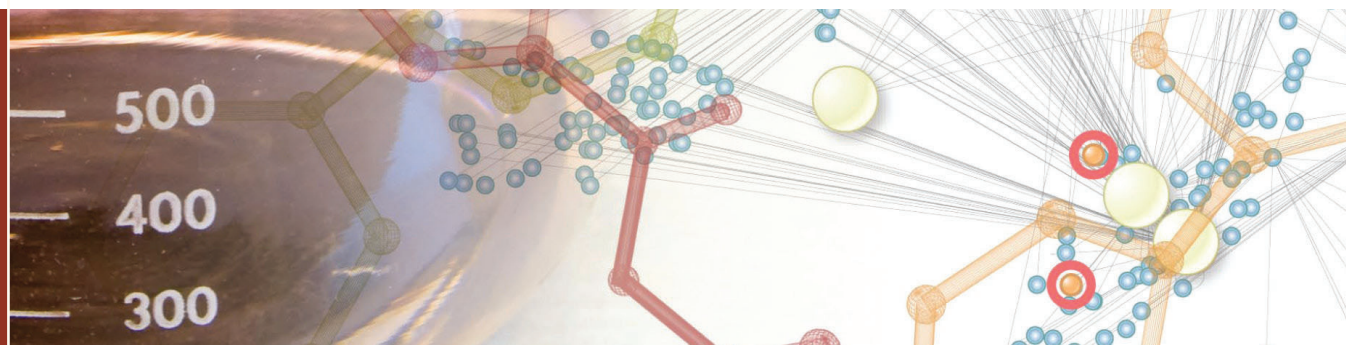
Molekulare Bildgebung

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
2011 David Chen and David Spiegel
2010 Karl Gademann and Jin-Quan Yu
2009 Christopher J. Chang and Magnus Rueping
2008 Matthew J. Gaunt and Jeffrey S. Johnson
2007 Lukas J. Goossen and Anna K. Mapp
2006 Armido Studer and F. Dean Toste
2005 Benjamin List and Dirk Trauner

2004 J. Stephen Clark and Jonathan P. Clayden
2003 Thorsten Bach
2002 Bernhard Breit and Thomas Carell
2001 Tim Donohoe
2000 Andrew Miller
1999 Alan Armstrong
1998 Mark Bradley

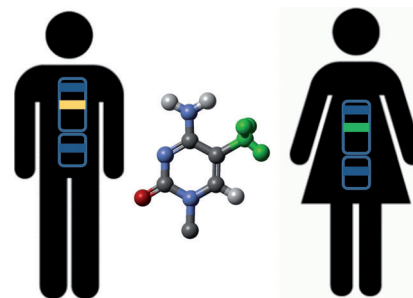
Aufsätze

Genomische Prägung

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

Genomic Imprinting – der Kampf der Geschlechter auf molekularer Ebene

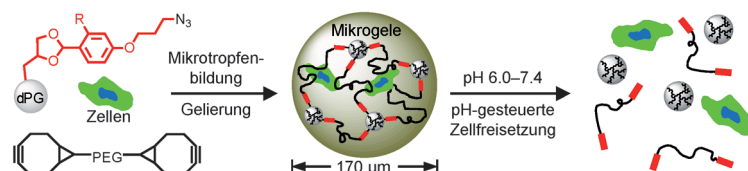
Die **genomische Prägung** spielt eine Vermittlerrolle bei einem parental Konflikt in Säugern. Sie beruht auf dem Vorhandensein eines DNA-Methylierungsmarkers auf einem der Allele und beeinflusst etwa 100 Gene, die oft an Wachstum und Entwicklung beteiligt sind. Dieser Aufsatz diskutiert die molekularen Prozesse, die zur Erzeugung und Erhaltung von Prägnungen 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-

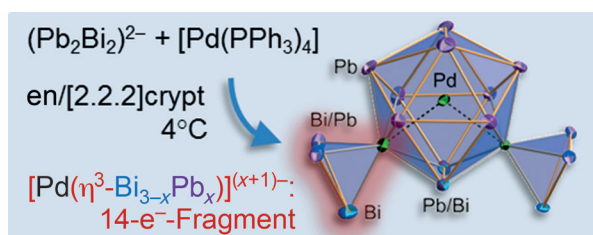
setzung dienten funktionalisierte PEG- und dendritische Poly(glycerin)derivate (dPG). Dieser 3D-Mikrogelebaukasten bietet eine optimale und responsive Umgebung für biologische Systeme.

Frontispiz

Clusterverbindungen

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

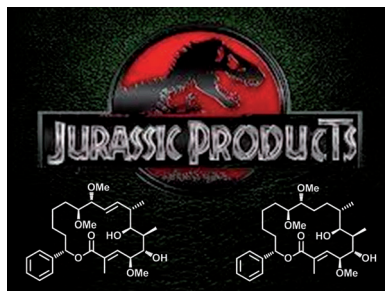
Ungewöhnliche 14-Elektronen-Fragmente $[\text{Pd}(\eta^3\text{-Bi}_{3-x}\text{Pb}_x)]^{(x+1)-}$ als Pseudo-Bleiatome in *closo*- $[\text{Pd}@\text{Pd}_2\text{Pb}_{10}\text{Bi}_6]^{4-}$



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

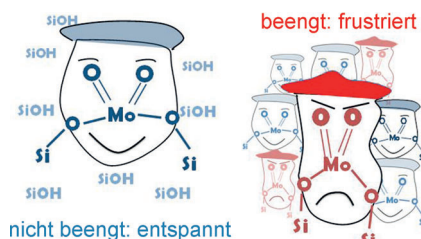
Die Synthese kann Moleküle bereitstellen, für die es eine genetische Grundlage gibt, die jedoch von den Mikroorganismen nicht produziert werden. Obwohl gegenwärtig noch unklar ist, ob diese Situation eine evolutive Optimierung darstellt oder nur die Konsequenz aus spontanen chemischen Prozessen ist, 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

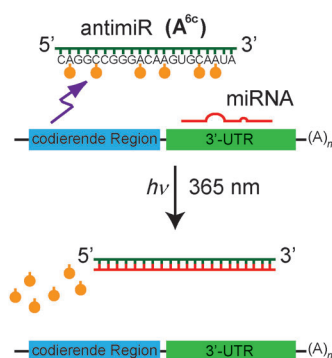


Nur unkomfortable Plätze bleiben: Bei hohen Bedeckungsgraden, wo verankerte Oberflächenhydroxygruppen rar werden, führt die Anbindung von Oberflächenmetalloxidspezies zu frustrierten Konfigurationen mit erhöhter Reaktivität. Dieses Konzept erklärt experimentell beobachtete nichtlineare Bedeckungsgradabhängigkeiten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

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 Metalloxydkatalysatoren

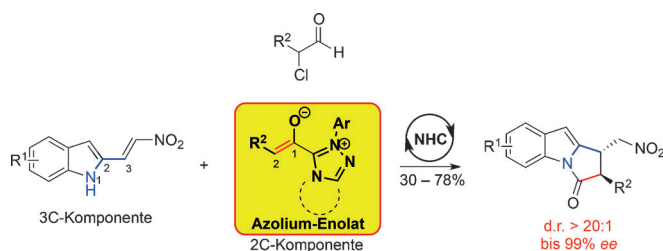


Zeitlich und örtlich kontrollierte Inhibition von microRNAs (miRs) durch einen externen Auslöser würde helfen, die gewünschte biologische Aktivität ohne Nebenwirkungen zu erzielen. Neuartige photoaktivierbare AntimiRs gegen miR-92a inhibieren letztere nach Bestrahlung (siehe Schema; 3'-UTR = 3'-untranslatierte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

Lichtgesteuerte Angiogenese

F. Schäfer, J. Wagner, A. Knau, S. Dimmeler, A. Heckel* — 13801 – 13805

Regulation der Angiogenese durch lichtinduzierbare AntimiRs



NHC-Enolate plus 3: NHC-Organokatalyse (NHC = N-heterocyclisches 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*]indolen mit möglichen psychotropen und anderen Bioaktivitäten.

Organokatalyse

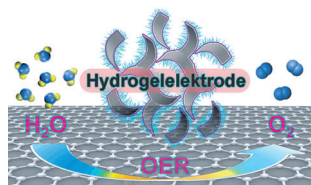
Q. Ni, H. Zhang, A. Grossmann, C. C. J. Loh, C. Merckens, D. Enders* — 13806 – 13811

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



Sauerstoffentwicklung

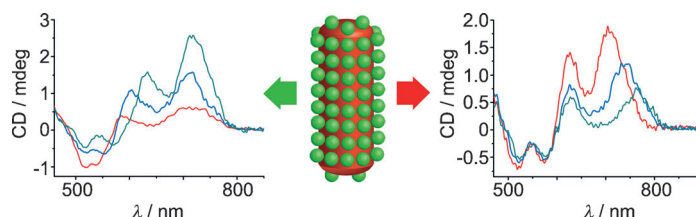
S. Chen, J. J. Duan, M. Jaroniec,
S. Z. Qiao* 13812–13815



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

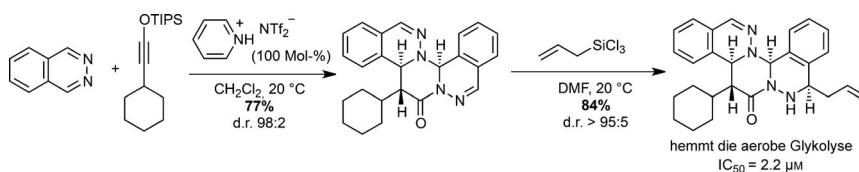


Die optische Kopplung zwischen Au-Nanostäben (Au-NRs) und chiralen Quantenpunkten (QDs) in Aggregaten wurde im Experiment und durch Rechnungen untersucht. Die gekoppelte Akti-

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



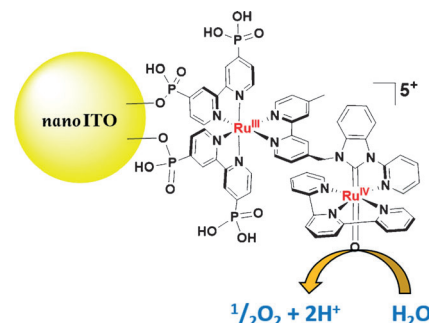
Erlesene Sammlung: Die Titelreaktion liefert neuartige polycyclische Verbindungen mit hoher Ausbeute und exzellenter Diastereoselektivität unter milden Bedingungen. Eine Verbindungsbibliothek, die mithilfe dieser Reaktion aufgebaut wurde,

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

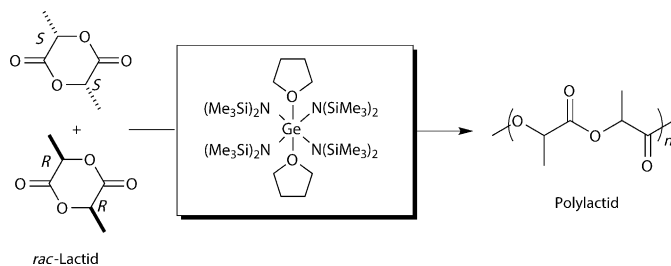
Chromophor-Katalysator-Assoziat

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 HClO₄ O₂ bei einem Überpotential von 230 mV entwickelt wird. Die Potentialantwort der Elektrode spricht dafür, dass 3 e[−]/2 H⁺-oxidiertes [−Ru^{III}−Ru^{IV}=O]⁵⁺ die aktive Form des Assoziats ist. ITO = Indium-Zinn-Oxid.



Low-Overpotential Water Oxidation by a Surface-Bound Ruthenium-Chromophore–Ruthenium-Catalyst Assembly



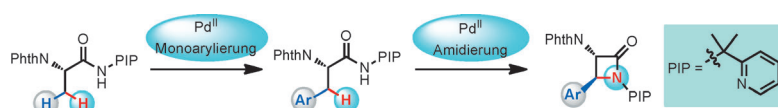
Germanium hat's drauf: Sechsfach koordinierte Germanium(IV)-Spezies sind beispiellos aktive und doch kontrollierte

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



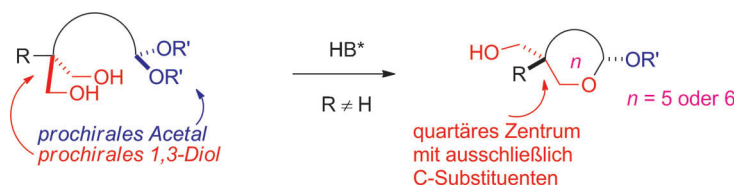
Katalyse mit Folgen: Die Palladium-katalysierte Arylierung der Methylgruppe in einem einfachen Alaninderivat mit anschließender intramolekularer Amidierung an gleicher Position ergibt chirale α -Amino- β -lactame mit einer Bandbreite

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(sp³)-H Bonds



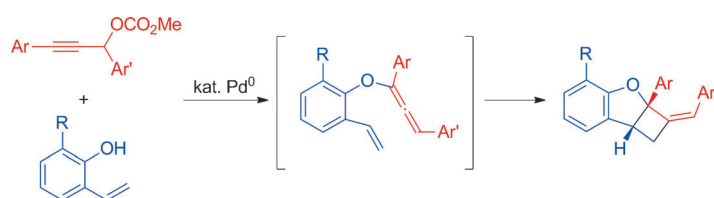
Chirale Phosphorsäuren (HB*) katalysieren die asymmetrische Desymmetrierung von *meso*-1,3-Diolen über die Monotransacetalisierung mit einer gebundenen Acetaleinheit (siehe

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

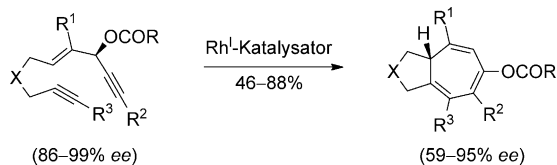


Cycloadditionen

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

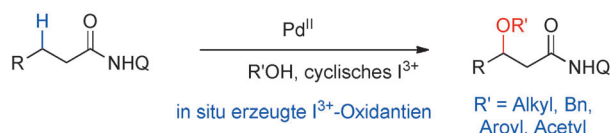
konnte meist mit hoher Effizienz auf die bicyclischen Produkte übertragen werden. Die Konfiguration der Produkte war invertiert, was die Vorhersagen früherer Berechnungen bestätigt.

C-H-Aktivierung

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



An Efficient Palladium-Catalyzed C–H Alkoxylation of Unactivated Methylene 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

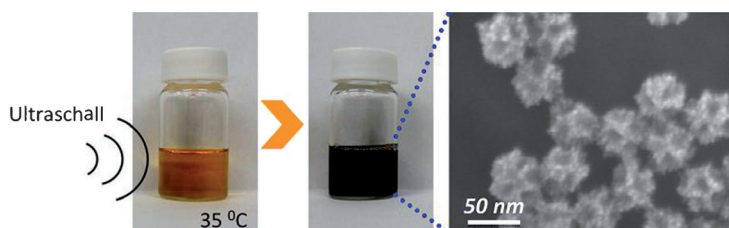
C-H-Alkoxylierungsreaktion. Die Ausbeuten der Reaktion sind hoch, und funktionelle Gruppen werden gut toleriert. Q = von 8-Aminochinolin abgeleitete Hilfsgruppe.

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 Metallspezies in stark saurer Lösung zugänglich. In diesem System wirken F127-

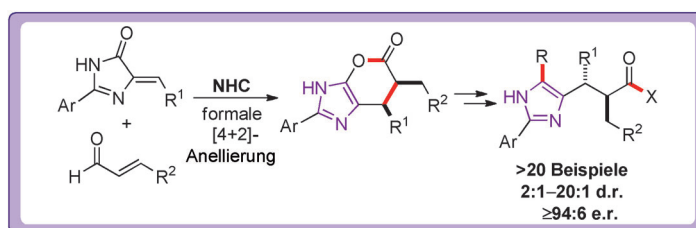
Micellen direkt als Template für die Mesoporen des Produkts; die bessere Reduzierbarkeit der Pd-Spezies führt zu den gewünschten Pd@Pt-Kern-Schale-Nanokolloiden.

Asymmetrische Katalyse

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

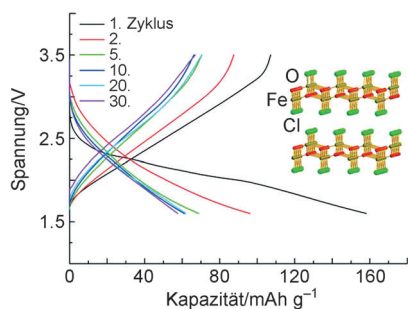


Enantioselective N-Heterocyclic Carbene Catalyzed Annulation Reactions with Imidazolidinones



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 Chemoselektivität zu erhalten.

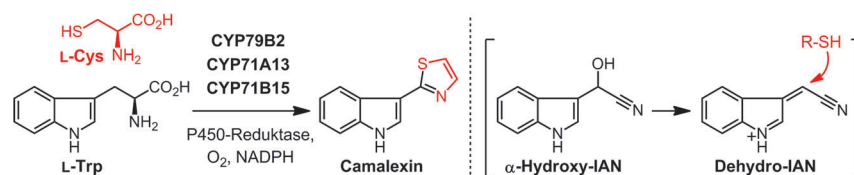


Eine Herausforderung bei neuartigen Chloridionenbatterien ist ein gegenüber den Elektrolyten stabiles Kathodenmaterial. Hier werden Metalloxychloride als mögliche Beispiele vorgestellt. Die beiden untersuchten Kathoden – aus BiOCl und aus FeOCl – zeigten gute Reversibilität durch Chloridionentransfer 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



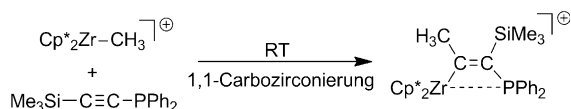
Der fehlende Schlüsselschritt in der Biosynthese von Camalexin wurde durch biochemische In-vivo-Charakterisierung aufgedeckt. Die Kupplung von Trp- und Cys-abgeleiteten Fragmenten über eine C-S-Verknüpfung (siehe Schema, rechts)

wird durch CYP71A13, ein ungewöhnliches Cytochrom 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-Carbozirconierung analogen Reaktion liefert $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}-\text{CH}_3]^+$ mit Diphenylphosphanyl-(trimethylsilyl)acetylen durch 1,1-Carbozirconierung ein vicinales $[\text{Zr}]^+/P$ -System.

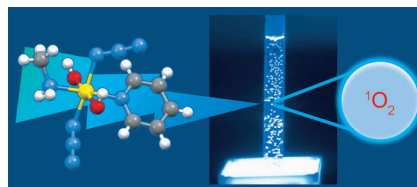
Wie frustrierte B/P-Lewis-Paare reagiert das $[\text{Zr}]^+/P$ -System mit ungesättigten Verbindungen (einschließlich CO_2) in einer 1,2-Addition sowie mit Metallkomplexen und bis zu drei Äquivalenten CO.

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**

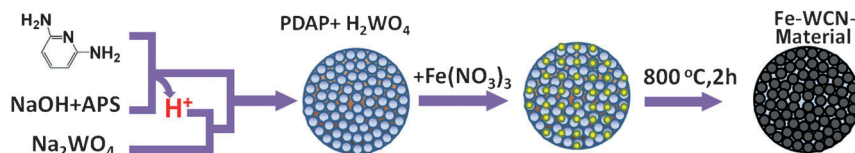
De Novo Generation of Singlet Oxygen and Ammine Ligands by Photoactivation of a Platinum Anticancer Complex

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 Wasserstoffherzeugung mit deutlich höherer

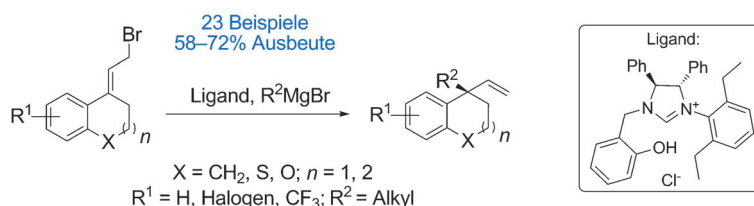
Aktivität als herkömmliche WCN-Materialien. Ein Polymerisationsprozess öffnet eine Syntheseroute zu H_2WO_4 -Nanopartikeln, aus denen dann die WCN-haltigen Katalysatoren hergestellt werden.

Asymmetrische Katalyse

D. Grassi, A. Alexakis* — 13887 – 13891



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



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

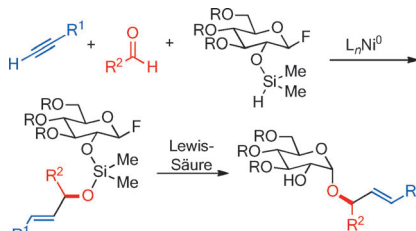
selektiv ($S_N2'/S_N2 = 91:9$ bis $100:0$). Die quartären Kohlenstoffzentren werden mit guter bis hoher Enantioselektivität aufgebaut (e.r. = $81.5:19.5$ bis $96:4$).

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



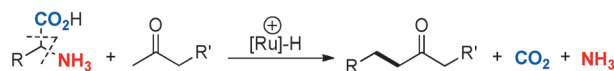
Vielseitige Zucker: Von Kohlenhydraten abgeleitete Silanreagentien sind die Reduktionsmittel in nickelkatalysierten reduktiven Kupplungen von Aldehyden und Alkinen und der Glycosyldonor für die anschließende intramolekulare Glycosylierung. Bei diesem Ansatz wird das Kohlenstoffgerüst des Aglycons mit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

Synthesemethoden

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

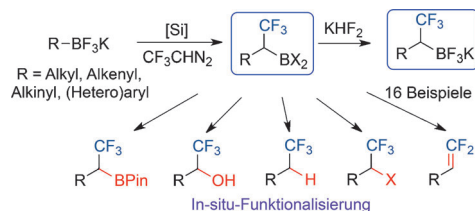


Deaminative and Decarboxylative
Catalytic Alkylation of Amino Acids with
Ketones



Doppelte Schnittstelle: Ein kationischer $[\text{Ru}-\text{H}]$ -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

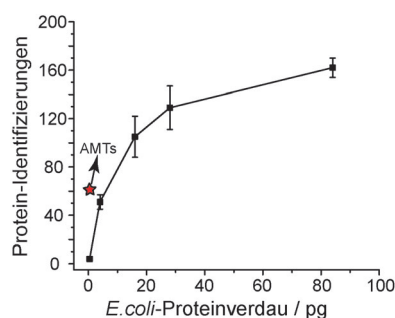
die ersten isolierten α -trifluormethylierten Alkylbor-Bausteine und dienen als Ausgangsmaterialien für eine Vielfalt von stabilen Synthesezwischenstufen. Pin = Pinakol.

Synthesemethoden

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

Synthesis and Applications of α -Trifluoromethylated Alkylboron Compounds

Femtogramm-Proteomik: Ein hochempfindliches System zur Kapillarzonenlektrophorese-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.



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

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.

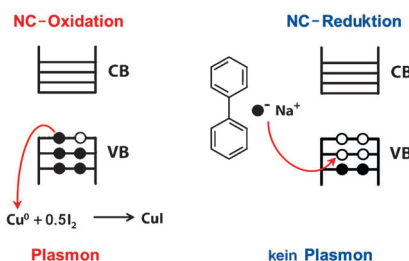


Selbstordnung

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

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

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



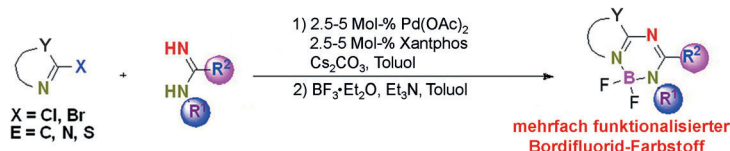
Nanokristall-Redoxsensoren

P. K. Jain,* K. Manthiram, J. H. Engel, S. L. White, J. A. Fauchaux, 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



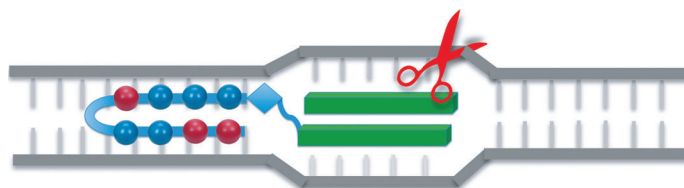
Regiospecific N-Heteroarylation of
Amidines for Full-Color-Tunable Boron
Difluoride Dyes with Mechanochromic
Luminescence

Farbe nach Wahl: Die Titelreaktion von
Amidinen mit 2-Halogen-N-Heteroarenen
ergibt eine Bibliothek mit strukturell
diversen BF₂-Amidin-Komplexen. Diese
Farbstoffe zeigen nicht nur Emissionen
über das gesamte sichtbare Spektrum im

Festkörper mit großen Stokes-Verschie-
bungen und hohen Fluoreszenzquanten-
ausbeuten, 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 pseudokom-
plementäre Peptidnukleinsäure, verknüpft
mit einem haarnadelförmigen Pyrrol-Imi-
dazol-Polyamid, bindet auch bei hohen
Salzkonzentrationen gezielt an eine spe-
zifische DNA-Sequenz. Das Konjugat

erleichtert außerdem die sequenzspezifi-
sche Spaltung langer DNA-Doppel-
stränge. Dieser einfache Ansatz könnte
die technischen Probleme beim Anspre-
chen von DNA-Sequenzen mit PNA lösen.

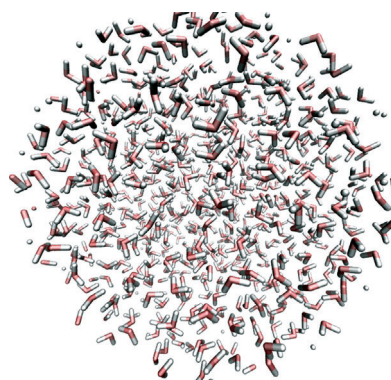
THz-Anregung von Wasser

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
Subpikosekunden-Bereich wird mit ultra-
kurzen 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.

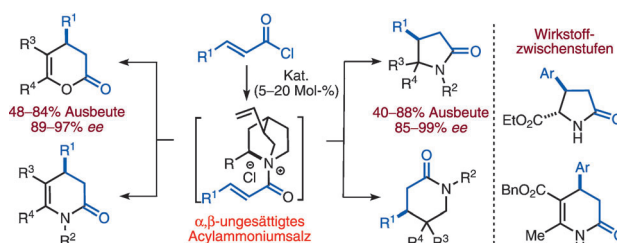


Organokatalyse

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

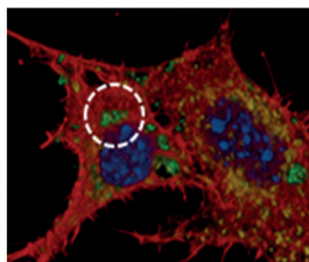
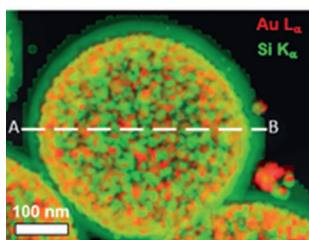


Direct Catalytic Asymmetric Synthesis of
N-Heterocycles from Commodity Acid
Chlorides by Employing α,β -Unsaturated
Acylammonium Salts



Asymmetrisch gezähmte Bestie: Die
Reaktivität von Säurechloriden last sich
mit Chinaalkaloid-Katalysatoren modulier-
en. Die resultierenden chiralen α,β -
ungesättigten Acylammoniumionen rea-

gieren mit Nucleophilen unter enantiose-
lektiver Bildung von Pyrrolidinonen, Pipe-
rid-2-onen und Dihydropyridinonen. Die
Kaskade ergibt chirale Zwischenstufen
bekannter Pharmakasynthesen.



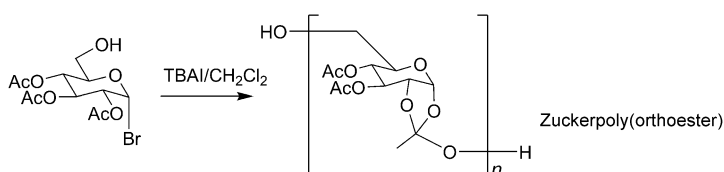
Ein optischer Sensor wurde für die quantitative Bestimmung von intrazellulärem Stickstoffmonoxid entwickelt. Der Sensor besteht aus plasmonischen Nanosonden (siehe Bild, links) mit einer Ummantelung

aus mesoporösen Silicaten 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-

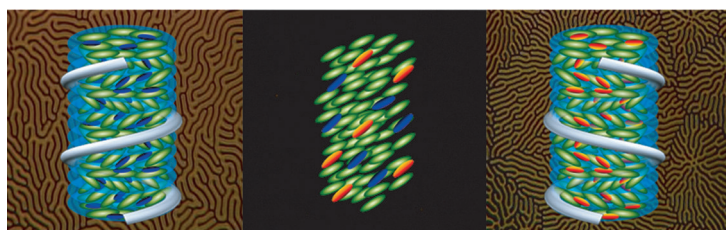
moniumiodid (TBAI) als Promotor wurden Polymere mit Molekulargewichten bis 6.9 kDa synthetisiert. Diese sind pH-responsiv mit einer Halbwertszeit von 0.9 h bei pH 6.

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

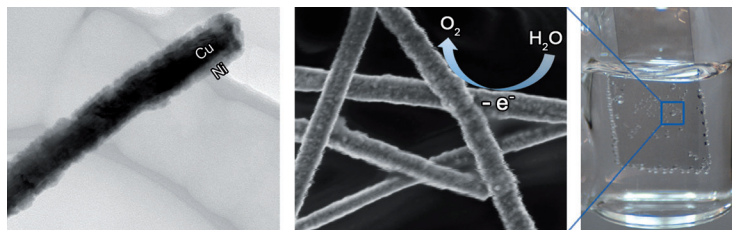
Photodynamic Chiral Molecular Switches with Thermal Stability: From Reflection Wavelength Tuning to Handedness Inversion of Self-Organized Helical Superstructures

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 Kupfernanodrähten wurde durch elektrochemisches Abscheiden von Ni oder Co auf die Nanodrahtoberfläche in einen Elektrokatalysator umgewandelt.

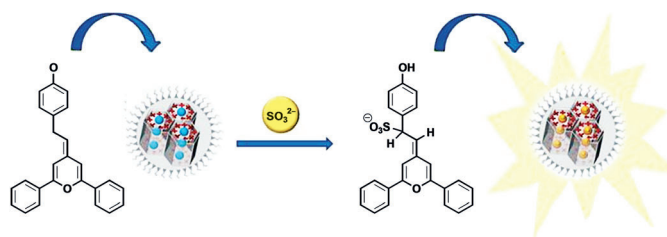
Das Netz aus Kern-Schale-Nanodrähten ist in der elektrokatalytischen Wasseroxidation ebenso leistungsfähig wie Metall-oxidfilme ähnlicher Zusammensetzung, aber um ein Vielfaches transparenter.

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

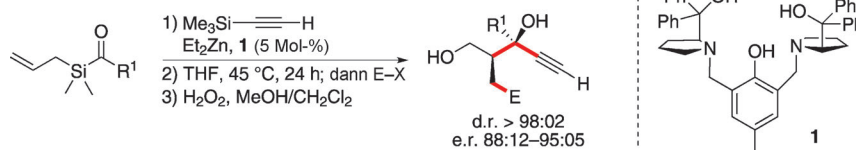
Aussparungen ein Sondenmolekül enthalten ist. Das Material wurde außerdem zum Nachweis von Sulfid in Rotwein genutzt.

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

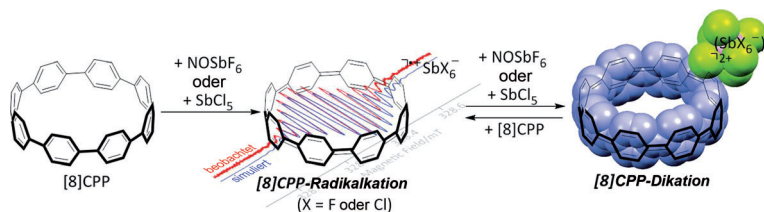
Stereozentren und drei neue Bindungen auf (siehe Schema). Der einfache Syntheseansatz führt direkt zu komplexen Produkten mit hoher Funktionalisierungsdichte.

Radikationen

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

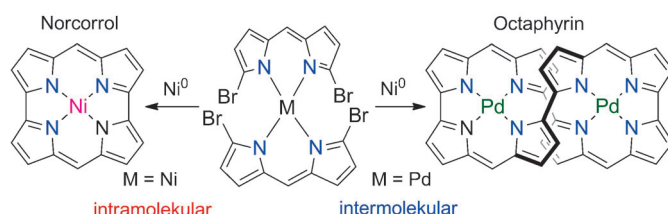


Isolation and Characterization of the Cycloparaphenylene Radical Cation and Dication



Geladene Nanogürtel: Das Radikalkation und das Dikation von [8]Cycloparaphenylene ([8]CPP) wurden durch Ein- oder Zweielektronen-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.



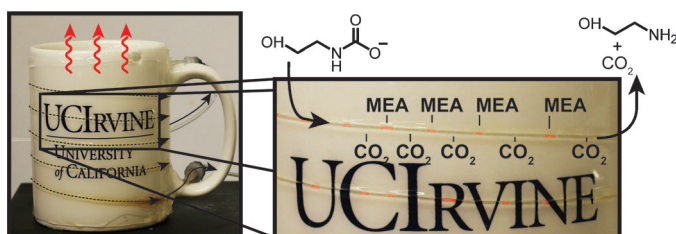
Hab Acht! Ein [32]Octaphyrin-(1.0.1.0.1.0.1.0)-Dipalladium(II)-Komplex wird selektiv und ohne Bildung des Norcorrols durch intermolekulare Homokupplung eines α,α' -Dibromodipyrrolyl-Palladium(II)-Komplexes unter Metalltem-

platierung 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



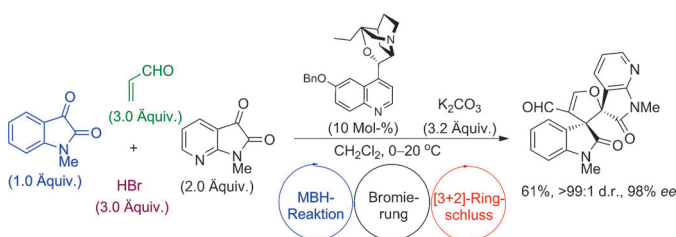
Alles andere ist kalter Kaffee: Abwärme von Oberflächen kann chemische Reaktionen antreiben, so auch die Regenerierung einer CO_2 -Fixierlösung. Ein Mikroströmungssystem mit Zweiphasen-Wär-

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

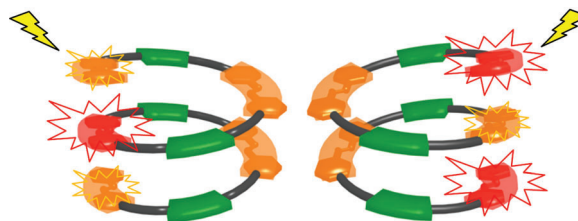


Intelligente Foldamere

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

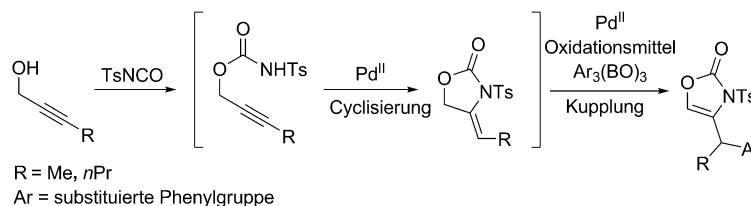
kontrollierten Einbau dieser photoinduzierten Auslöser (rot) in der Mitte (links) oder an den Enden (rechts) der Helix gesteuert werden.

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.

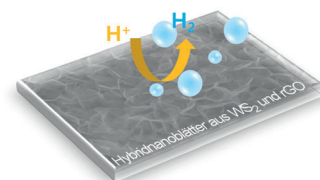
Elektrokatalyse

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 WS_2 auf reduziertem Graphenoxid (WS_2/rGO) wurden aus Wolframchlorid, Thioacetamid und Graphenoxid (GO) durch Hydrothermalsynthese hergestellt. Die WS_2/rGO -Hybridnanoblätter zeigen eine viel besser elektrokatalytische Aktivität in der Wasserstoffentwicklung (siehe Bild) als die reinen WS_2 -Nanoblätter.

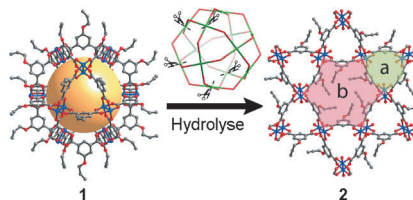


Kristall-Engineering

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

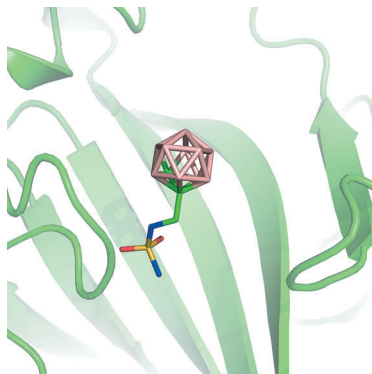


Hydrolytic Conversion of a Metal–Organic Polyhedron into a Metal–Organic Framework



Prinzip Schraubverschluss: Das Metall-organische Vieleck **1** mit hydrophober äußerer Oberfläche und hydrophilem Kern wurde ausgehend von 5-(Prop-2-inyloxy)-isophthalsäure und $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 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.

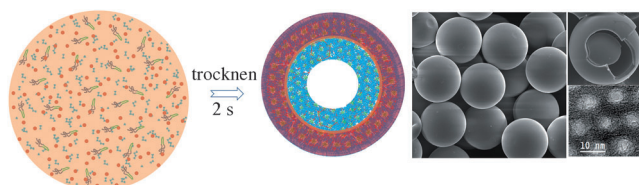
Humane Carboanhydrasen (CAs) werden diagnostisch und therapeutisch genutzt. Verschiedene Carborane wirken hemmend auf die aktiven Zentren von CAs, wobei die Einführung einer Sulfamidgruppe und anderer Substituenten zu Verbindungen mit hoher Selektivität für das krebsspezifische Isozym IX führt. Kristallstrukturen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



Enzyminhibition

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

Carborane-Based Carbonic Anhydrase Inhibitors



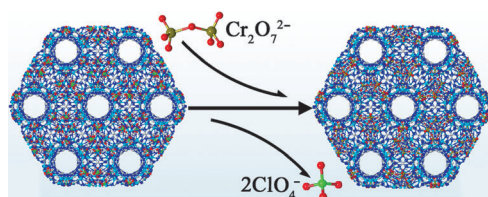
Einsperren hilft: Die mikrofluide Jet-Sprühtrocknungstechnik zusammen mit durch Verdunsten ausgelöster Selbstorganisation ermöglicht eine schnelle Assoziation (2 s) mesoporöser Kohlen-

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



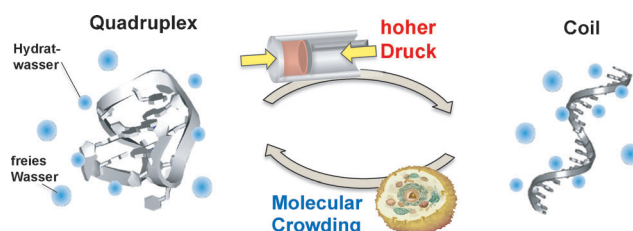
Verrückt nach Dichromat: Ein kationisches Metall-organisches 3D-Gerüst mit verzerrt oktaedrischen und tetraedrischen Hohlräumen wird von Ag^+ und 4,4'-Bis(1,2,4-triazol) gebildet. Das Gerüst zeigt einen schnellen Austausch und kann

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 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 Hydratwassermoleküle 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

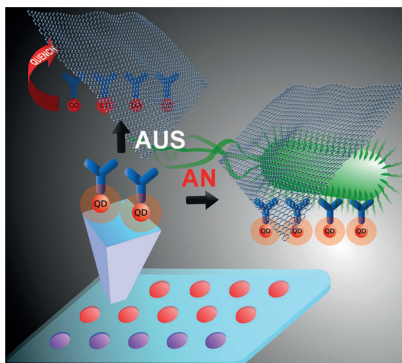


Biodetektion

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 Seidenfibroin 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 Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

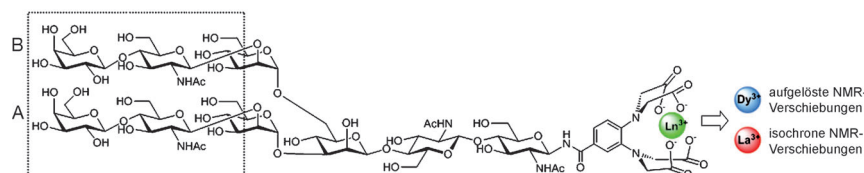
Ein zerstörter Abzug und pulverisierte Reaktionskolben und Rührer, von denen nicht einmal mehr Splitter auffindbar waren – das waren die Ergebnisse einer Untersuchung von H. Reinheckel zur Verwendbarkeit von niederen Halogenkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel für Reaktionen mit aluminiumorganischen Verbindungen. Während ein unter Eiskühlung bereitetes Gemisch aus $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 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 Zusage 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

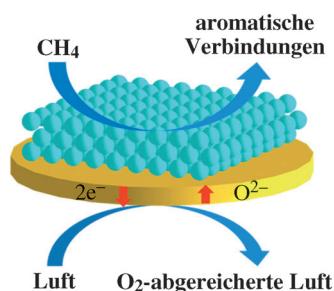


A. Canales, A. Mallagaray, J. Pérez-Castells, I. Boos, C. Unverzagt, S. André, H.-J. Gabius, F. J. Cañada, J. Jiménez-Barbero* — 14034 – 14038

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.

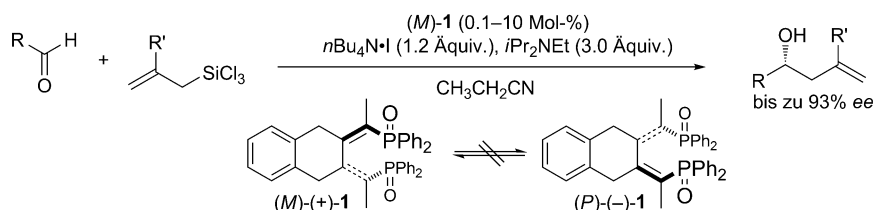


Membranreaktoren



Z. Cao, H. Jiang,* H. Luo, S. Baumann, W. A. Meulenbergh, 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



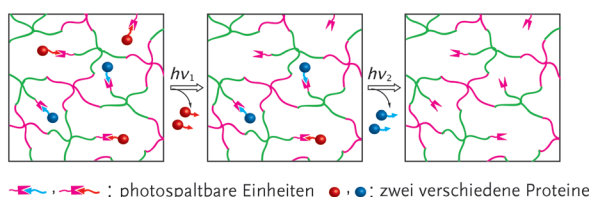
Dien-Katalysatoren mit einem Dreh: Das im Titel genannte, C₂-symmetrische 1,3-Butadienderivat mit Tetralingerüst ist atropisomer und kann in die beiden helikalen Enantiomere aufgetrennt werden. Die optisch reine Verbindung

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: C₂-Symmetric (Z,Z)-2,3-Bis[1-(diphenylphosphinyl)-ethylidene]tetralin as a Highly Active Lewis Base Organocatalyst



Die richtige Wellenlänge muss es sein: Photolabile Moleküleinheiten, 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





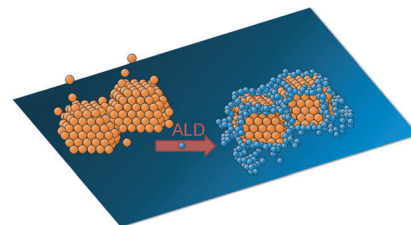
Katalysatorstabilität

B. J. O'Neill, D. H. K. Jackson, A. J. Crisci, C. A. Farberow, F. Shi, A. C. Alba-Rubio, J. Lu, P. J. Dietrich, X. Gu, C. L. Marshall, P. C. Stair, J. W. Elam, J. T. Miller, F. H. Ribeiro, P. M. Voyles, J. Greeley, M. Mavrikakis, S. L. Scott, T. F. Kuech, J. A. Dumesic* ————— **14053 – 14057**



Stabilization of Copper Catalysts for Liquid-Phase Reactions by Atomic Layer Deposition

Gepanzerter Katalysator: Atomlagenabscheidung (ALD) von Al_2O_3 -Schichten wurde zur Stabilisierung von Metallkatalysatoren gegen Sintern und Auswaschen unter Flüssigphasenbedingungen verwendet. Der Mechanismus dieser Stabilisierung wurde durch Messungen der Reaktionskinetik, Charakterisierung des Materials und theoretische Studien aufgeklärt.



Rücktitelbild

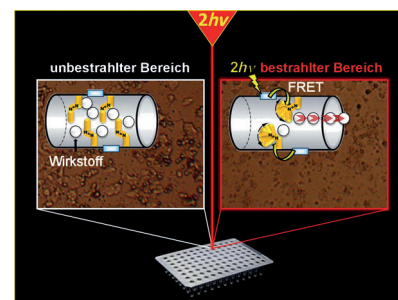
Wirkstoff-Transport

J. Croissant, M. Maynadier, A. Gallud, H. Peindy N'Dongo, J. L. Nyalosaso, G. Derrien, C. Charnay, J.-O. Durand,* L. Raehm, F. Serein-Spirau, N. Cheminet, T. Jarrosson, O. Mongin, M. Blanchard-Desce, M. Gary-Bobo,* M. Garcia, J. Lu, F. Tamanoi, D. Tarn, T. M. Guardado-Alvarez, J. I. Zink* ————— **14058 – 14062**



Two-Photon-Triggered Drug Delivery in Cancer Cells Using Nanoimpellers

Transport per Flügelrad: Der durch einen Zweiphotonenprozess ausgelöste Camptothecin-Transport in MCF-7-Krebszellen mithilfe von Nanoimpellern (siehe Bild) wurde untersucht. Ein Fluorophor mit einem großen Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt wurde zunächst in die Nanoimpeller eingebaut. Zwischen dem Fluorophor und der Azobenzol-Einheit fand ein resonanter Fluoreszenzenergietransfer (FRET) statt.



Elektrokatalyse

L. Wang, A. Ambrosi, M. Pumera* ————— **14063 – 14066**



„Metal-Free“ Catalytic Oxygen Reduction Reaction on Heteroatom-Doped Graphene is Caused by Trace Metal Impurities

Kohlenstoffmaterialien: Heteroatom-dotierte Graphenoberflächen werden als Elektrokatalysatoren für die Reduktion von Sauerstoff verwendet. Die angebliche „metallfreie“ Elektrokatalyse der Sauerstoffreduktion wird durch metallische Verunreinigungen verursacht, die sich in den Graphenmaterialien befinden (siehe Bild).



Titelbild



Hintergrundinformationen sind unter www.angewandte.de erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).



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



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

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.