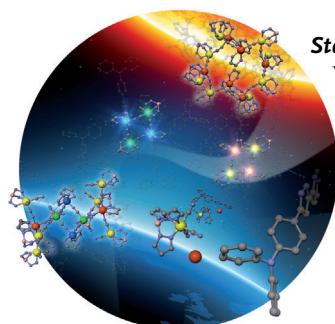
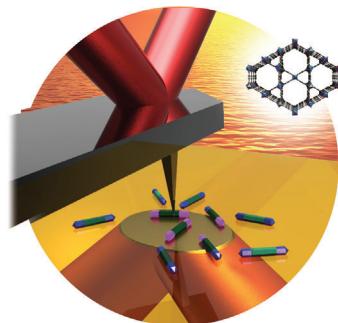


... von Bis(triphenylamin)benzidin-Bipolaronen werden von X. Wang et al. in ihrer Zuschrift auf S. 2901 ff. mithilfe von Substituenteneffekten eingestellt. Wurden Donorsubstituenten an den *para*-Positionen eingeführt, so ergab sich außer einem geschlossenschaligen Singulett auch ein neues stabiles diradikaloides Motiv mit angeregtem Triplettzustand im Festkörper.

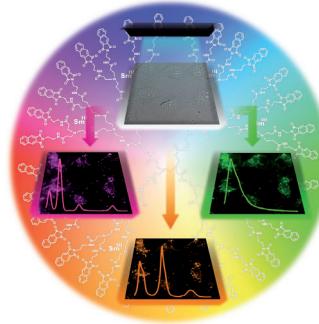
Chemische Materialbildung

Wie von A. Centrone et al. in ihrer Zuschrift auf S. 2896 ff. gezeigt, kartiert eine AFM-Spitze die lokale chemische Zusammensetzung Metall-organischer Gerüste, indem deren thermische Expansion infolge von IR-Bestrahlung gemessen wird.



Steuerbare Selbstorganisation

Verschiedene cyanidverbrückte Cluster können aus identischen Reaktionsgemischen entstehen. H. Oshio und Mitarbeiter schildern in ihrer Zuschrift auf S. 2985 ff., wie ein elektronentransfergekoppelter Spinübergang die Produktbildung steuert.



Imaging

Ein Sm^{III}-funktionalisiertes Dendrimer erwies sich als nicht cytotoxisch. S. V. Eliseeva, S. Petoud et al. demonstrieren in ihrer Zuschrift auf S. 2971 ff., dass das Dendrimer bei einem Lebendzell-Imaging-Experiment als Biosonde im sichtbaren und im Nah-IR-Bereich wirkt.

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.



„... Öffentlich finanzierte Forschung würde besser von Experten geleitet, die danach ausgewählt werden, dass sie bewiesen haben, zwischen innovativer und chronisch unproduktiver angewandter Forschung unterscheiden zu können. Ihnen sollte anschließend Vollmacht erteilt werden, und sie sollten für den Erfolg der von ihnen betreuten Projekte persönliche Verantwortung übernehmen ...“

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Adam Heller.

Editorial

A. Heller* 2822–2823

Nicht alle Forschung ist gleich

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

2840–2843



„Meine größte Leistung bisher war auf einer abgelegenen Landstraße in Dänemark mit dem Buch *Jetzt helfe ich mir selbst* und einer Werkzeugkiste bewaffnet den Motor bei einem VW-Käfer zu wechseln.

Mein schlimmster Albtraum ist in Bayreuth im Festspielhaus zu sitzen und eine Wagner-Oper erleiden zu müssen ...“

Dies und mehr von und über Gernot Frenking finden Sie auf Seite 2844.

Autoren-Profile

Gernot Frenking 2844–2845

Nachrichten



A. H. Hoveyda



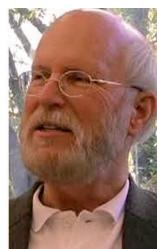
T. D. Tilley



S. H. Gellman



S. L. Schreiber



H. F. Schaefer III



D. P. Curran



S. E. Denmark



R. G. Bergman



S. J. Lippard

Empfänger der National Awards
2014 der American
Chemical Society — 2846–2847

Bücher

Organische Chemie

Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart
Warren

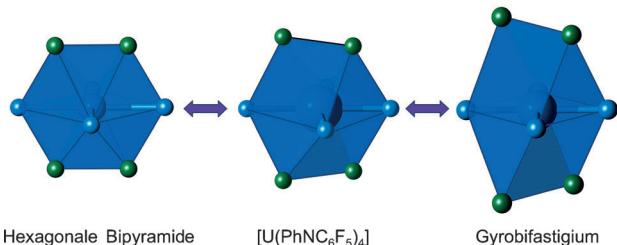
rezensiert von J. Streuff — 2848

Highlights

Fluorkohlenwasserstoff-Komplexe

S. Alvarez,* B. Menjón* — 2852–2853

Modulation der Koordinationsphäre von
f-Element-Komplexen durch
Fluorkohlenwasserstoffe

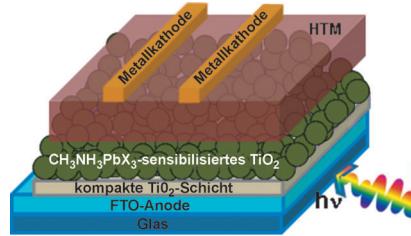


Schwach und dennoch einflussreich: Fluorkohlenwasserstoffe haben unter allen Halogenkohlenwasserstoffen die geringste Neigung zur Bildung von Koordinationsverbindungen, können aber sekundäre koordinative Wechselwirkungen mit f-Ele-

menten eingehen. Diese Wechselwirkungen beeinflussen die stereochemische Struktur der Komplexe und lieferten bisher unbekannte Koordinationspolyeder (siehe Bild).

Kurzaufsätze

Wundermaterial: Die Verwendung von Perowskiten als Lichtabsorber hat das Gebiet der Photovoltaik revolutioniert. Wirkungsgrade von 15 % wurden bereits erreicht, und sogar ohne zusätzliche Lochtransportschichten können bis zu 8 % gemessen werden. Ihre einzigartige Kombination aus hohem Extinktionskoeffizienten und ambipolarem Verhalten verleiht Perowskiten einen klaren Vorteil gegenüber Quantenpunkt-sensibilisierten Solarzellen.

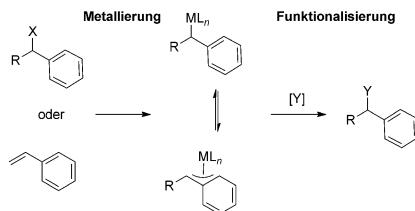


Perowskit-Solarzellen

S. Kazim, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. Ahmad* **2854–2867**

Perowskit als Lichtabsorptionsmaterial: ein Durchbruch in der Photovoltaik

Aufsätze



Übergangsmetallgebundene Benzylgruppen weisen eine Reihe von Bindungsmustern auf, darunter auch Haptizitäten höherer Ordnung mit desaromatisierten Arenen. Diese Entdeckungen führten dazu, η^3 -Benzylverbindungen als katalytische

Zwischenstufen zu postulieren. Der Aufsatz beschreibt die Synthese solcher Komplexe sowie katalytische Reaktionen aus den vergangenen 50 Jahren, die wahrscheinlich über desaromatisierte Zwischenstufen verlaufen.

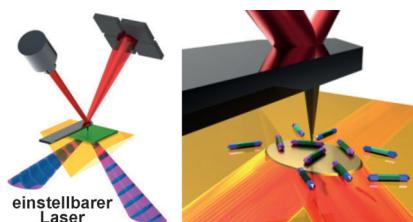
Desaromatisierung durch Koordination

B. M. Trost,*
L. C. Czabaniuk **2868–2895**

Struktur und Reaktivität später Übergangsmetall- η^3 -Benzylkomplexe

Zuschriften

Präzise Einblicke: Metall-organische Gerüste mit homo- oder heterogener Verteilung der Linker wurden synthetisiert und mithilfe der photothermalen induzierten Resonanz (PTIR) charakterisiert, einer neuen Technik, die die laterale Auflösung von AFM mit der chemischen Spezifität der IR-Spektroskopie vereint. Eine AFM-Spitze kartiert die lokale chemische Zusammensetzung, indem die thermische Expansion der Probe infolge von IR-Bestrahlung verfolgt wird (siehe Bild).



Chemische Materialbildung

A. M. Katzenmeyer, J. Canivet, G. Holland, D. Farrusseng, A. Centrone* **2896–2900**

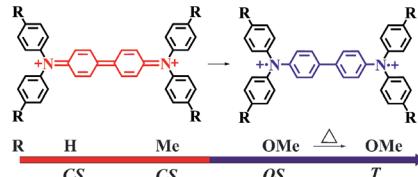
Assessing Chemical Heterogeneity at the Nanoscale in Mixed-Ligand Metal-Organic Frameworks with the PTIR Technique

Frontispiz



Elektronische Strukturen

Y. Su, X. Wang, X. Zheng, Z. Zhang,
Y. Song, Y. Sui, Y. Li,
X. Wang* **2901–2905**



Tuning Ground States of Bis(triarylamine) Dications: From a Closed-Shell Singlet to a Diradicaloid with an Excited Triplet State



Titelbild

Anregend: Nach experimentellen und theoretischen Untersuchungen sind die elektronischen Strukturen dreier Bis(triarylaminium)-Dikationen im Grundzustand ($R = H, Me, OMe$) von Substituenteneffekten abhängig. Eines der neuen, stabilen Diradikal-Strukturmotive lässt sich thermisch in den Triplettzustand anregen. CS = geschlossenschaliges Singulett, OS = offenschaliges Singulett, T = angeregtes Triplett.

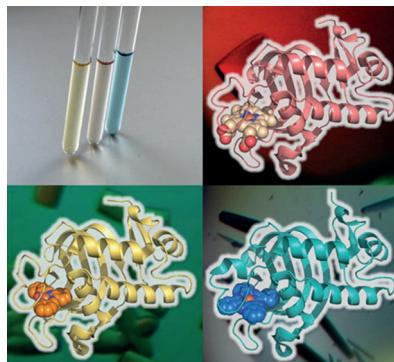
Häm-Proteine

C. Shirataki, O. Shoji,* M. Terada,
S. Ozaki, H. Sugimoto, Y. Shiro,
Y. Watanabe* **2906–2910**



Inhibition of Heme Uptake in *Pseudomonas aeruginosa* by its Hemophore ($HasA_p$) Bound to Synthetic Metal Complexes

Konkurrenz für Häm-Komplexe: Der Hämophor $HasA_p$ aus *Pseudomonas aeruginosa* bindet viele synthetische Metallkomplexe, so auch Fe-Salophen (gelb), Fe-Phthalocyanin (Fe-Pc; türkis) und Fe-Mesoporphyrin IX (rosa). Die Kristallstrukturen von $HasA_p$ in Kombination mit diesen Metallkomplexen zeigen kleine Strukturänderungen im Vergleich zu Häm-beladenem $HasA_p$. Fe-Pc- $HasA_p$ inhibiert die $HasA_p$ -vermittelte Häm-Aufnahme durch *P. aeruginosa*.



Innentitelbild

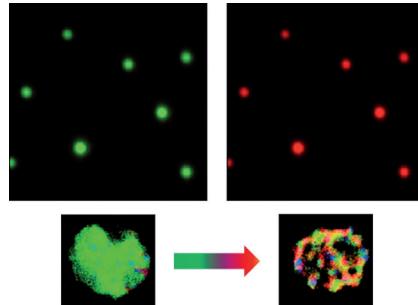
Nanoskalige Phänomene

J. G. Smith, Q. Yang,
P. K. Jain* **2911–2916**



Identification of a Critical Intermediate in Galvanic Exchange Reactions by Single-Nanoparticle-Resolved Kinetics

Mut zur Lücke: Untersuchungen des galvanischen Austauschs in Einzelpartikelauflösung (siehe Bild) offenbarten ein bisher unbekanntes kritisches Phänomen. Die Bildung eines kritischen Hohlraums von ungefähr 20 Atomfehlstellen in Ag-Nanopartikeln war Triebkraft für einen schnellen spontanen galvanischen Austausch, der einen Au/Ag-Nanokäfig lieferte.

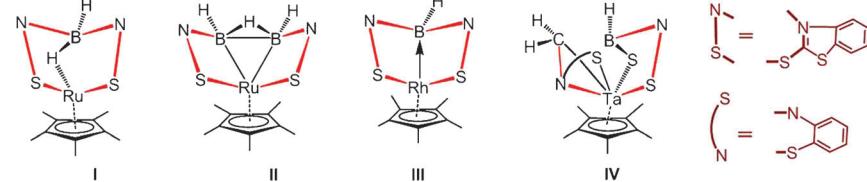


Metall-Bor-Komplexe

R. S. Anju, D. K. Roy, B. Mondal,
K. Yuvaraj, C. Arivazhagan, K. Saha,
B. Varghese, S. Ghosh* **2917–2921**

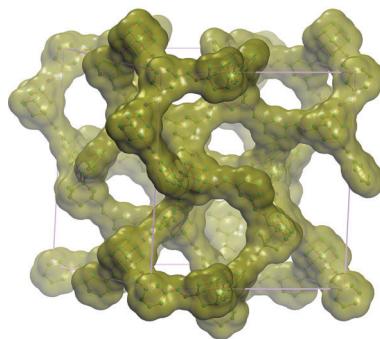


Reactivity of Diruthenium and Dirhodium Analogues of Pentaborane(9): Agostic versus Boratrane Complexes



Bor-Übergangsmetall-Komplexe mit neuartigen Bindungsmodi wurden aus Diruthenium- und Dirhodium-Analoga von Pentaboran(9) ohne die Verwendung vorgebildeter Bor-Liganden synthetisiert. Zu

den beobachteten Bindungsmodi gehörten eine agostische Wechselwirkung, eine Metalladiboranstruktur und ein Boratran (I–III). Ein Thioboran mit einem Tantalzentrum (IV) wird ebenfalls beschrieben.



Ein raffiniertes Netz: Zwei mikroporöse, basisch funktionalisierte COFs (BF-COFs; siehe Struktur eines der Gerüste) wurden durch Kondensation eines tetraedrischen Alkylamins mit zwei planaren dreieckigen Bausteinen synthetisiert und als Katalysatoren der Knoevenagel-Reaktion untersucht. Beide BF-COFs zeigten exzellente katalytische Aktivitäten mit hohen Umsätzen, exzellenter Größenselektivität und guter Rezyklierbarkeit.

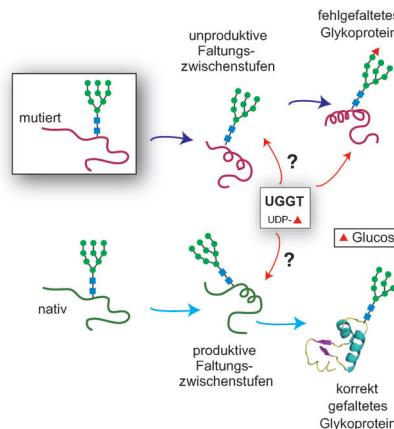
Kovalente organische Gerüste

Q. Fang, S. Gu, J. Zheng, Z. Zhuang, S. Qiu, Y. S. Yan* ————— 2922–2926

3D Microporous Base-Functionalized Covalent Organic Frameworks for Size-Selective Catalysis



Faltungsvielfalt: Ein flexibles Modell gibt die In-vitro-Faltung eines Glykoproteins in Gegenwart von UDP-Glucose:Glykoprotein-Glucosyltransferase (UGGT) in einer Mischung mit korrekt gefalteten und fehlgefalteten Glykoproteinen sowie Faltungszwischenstufen wieder. UGGT kann alle Zwischenstufen reglucosylieren; das Enzym untersucht demnach nicht nur die Endprodukte, sondern auch die Zwischenstufen.



Molekulare Erkennung

S. Dedola, M. Izumi, Y. Makimura, A. Seko, A. Kanamori, M. Sakono, Y. Ito, Y. Kajihara* ————— 2927–2931

Folding of Synthetic Homogeneous Glycoproteins in the Presence of a Glycoprotein Folding Sensor Enzyme



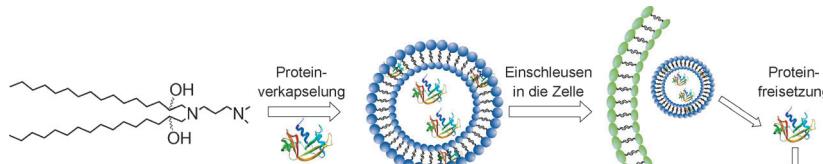
Ultraleicht: Eine Methode zur Synthese von dreidimensionalen Eisenoxid(3DMI)-Strukturen mit hierarchisch porösem Gerüst, großer Oberfläche (ca. $117 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und niedriger Dichte (ca. 6 mg cm^{-3}) wurde entwickelt. Diese 3DMI-Materialien zeigen hohen Superparamagnetismus und einstellbare Hydrophilie und Hydrophobie und können zu beliebigen Formen zurechtgeschnitten werden.



Mesoporöse Materialien

B. Kong, J. Tang, Z. Wu, J. Wei, H. Wu, Y. Wang, G. Zheng,*
D. Zhao* ————— 2932–2936

Ultralight Mesoporous Magnetic Frameworks by Interfacial Assembly of Prussian Blue Nanocubes



Ein Proteintransportsystem, das eine Bibliothek lipidartiger Nanopartikel und eine reversible chemische Proteinmodifikation kombiniert, wird vorgestellt. Die Nanopartikel schleusen Proteine wie die zytotoxischen Vertreter Ribonuclea-

se A (RNase A) und Saporin in Krebszellen ein. Eine repräsentative Lipidoidprotein-Nanopartikel-Formulierung hemmt die Proliferation von Tumorzellen *in vitro* und unterdrückt das Tumorgewachstum.

Proteintransport

M. Wang, K. Alberti, S. Sun, C. L. Arellano, Q. B. Xu* ————— 2937–2942

Combinatorially Designed Lipid-like Nanoparticles for Intracellular Delivery of Cytotoxic Protein for Cancer Therapy

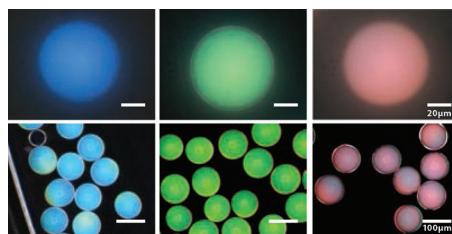


Pigmente

J.-G. Park, S.-H. Kim, S. Magkiriadou,
T. M. Choi, Y.-S. Kim,
V. N. Manoharan* **2943–2947**



Full-Spectrum Photonic Pigments with Non-iridescent Structural Colors through Colloidal Assembly



Farbe ohne Farbmittel: Ein neues Kolloidverfahren zur Herstellung „phototonischer Pigmente“ nutzt Mikrokapseln mit nicht-irideszierenden Strukturfarben. In Abhängig-

keit vom Betrachtungswinkel zeigen die Pigmente Farben aus dem gesamten Spektrum.



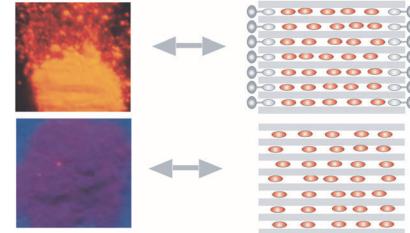
Supramolekulare Chemie

P. Li, Y. Wang, H. Li,*
G. Calzaferri* **2948–2953**



Luminescence Enhancement after Adding Stoppers to Europium(III) Nanozeolite L

Kein Entkommen: Eine erstaunliche Intensitätsverstärkung der Lumineszenz von Eu^{3+} - β -Diketonat-Komplexen im Inneren der Kanäle eines nanometergroßen Zeolith L wurde beobachtet, wenn dieser mit molekularen Imidazolium-„Stopfen“ modifiziert wurde.



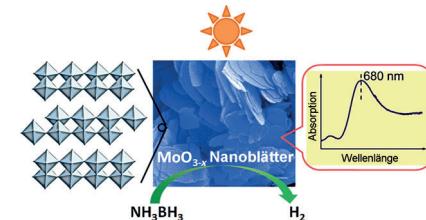
Plasmonische Nanokatalysatoren

H. Cheng, T. Kamegawa, K. Mori,
H. Yamashita* **2954–2958**



Surfactant-Free Nonaqueous Synthesis of Plasmonic Molybdenum Oxide Nanosheets with Enhanced Catalytic Activity for Hydrogen Generation from Ammonia Borane under Visible Light

Sonniges Gemüt: Definierte Molybdän-oxid-Nanoblätter (MoO_{3-x}) wurden in einem einfachen tensidfreien Verfahren hergestellt und im Zusammenspiel mit stark lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanzen als hoch effiziente Katalysatoren verwendet, die in der Wasserstoffherzeugung aus Ammoniakboran unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht eine deutlich gesteigerte Aktivität aufweisen.

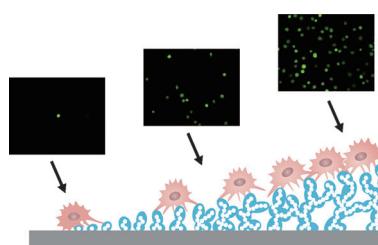


Oberflächentopographie

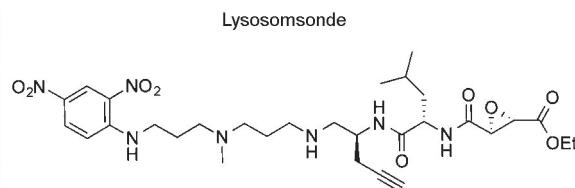
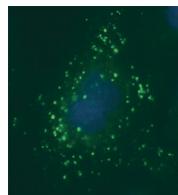
G. Yang, Y. Cao, J. Fan, H. Liu, F. Zhang,
P. Zhang, C. Huang, L. Jiang,
S. T. Wang* **2959–2962**



Rapid Generation of Cell Gradients by Utilizing Solely Nanotopographic Interactions on a Bio-Inert Glass Surface



Haftbar gemacht: Durch bloßes Aufbringen von nanodendritischem Siliciumdioxid in Form von nanotopographischen Gradienten können schnell und ohne chemische Modifizierung Zellgradienten auf einer Glasoberfläche erzeugt werden. Die Zellgradienten resultieren aus topographischen Wechselwirkungen zwischen den nanodendritischen Strukturen und nanometergroßen Filopodien der Zellen.



Auf Organelle ziellende Chemoproteomik in lebenden Zellen gelingt durch Maßschneidern der physikochemischen Eigenschaften einer aktivitätsbasierten Sonde. Ein schwach basisches Amin wurde genutzt, um diese Sonde zum Lysosom zu führen. Die Analyse der

in vivo markierten Zellen mit LC-MS/MS ergab eine gute Spezifität der Sonde für Lysosomcystein-Proteasen. Anschließend wurde mit der Sonde die Aktivität dieser Proteasen während der Autophagie gemessen.

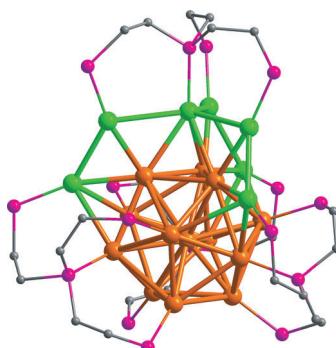
Proteomik

S. D. Wiedner, L. N. Anderson,
N. C. Sadler, W. B. Chrisler, V. K. Kodali,
R. D. Smith, A. T. Wright* — **2963 – 2966**

Organelle-Specific Activity-Based Protein Profiling in Living Cells



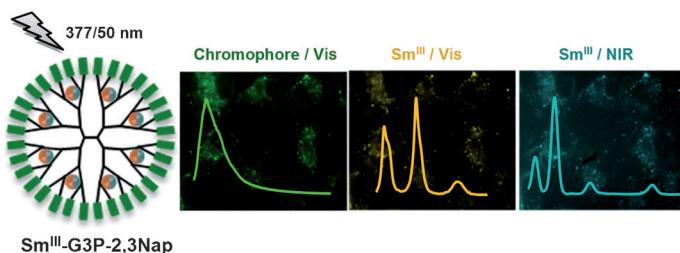
Gold hat den Dreh raus: Ein chiraler Au_{20} -Nanocluster wurde durch Reduktion eines Gold(I)-Tetraphosphan-Komplexes hergestellt. Der C_3 -symmetrische Au_{20} -Kern kann als Kombination eines ikosaedrischen Au_{13}^+ (orange) und eines helikalen Y-förmigen Au_7 -Motivs (grün) betrachtet werden. Somit konnte erstmals ein Goldnanocluster mit intrinsisch chiralem anorganischem Kern strukturell charakterisiert werden.



Goldnanocluster

X.-K. Wan, S.-F. Yuan, Z.-W. Lin,
Q.-M. Wang* — **2967 – 2970**

A Chiral Gold Nanocluster Au_{20} Protected by Tetradentate Phosphine Ligands



Gut kombiniert: Der generelle Nachweis ist gelungen, dass sich ein Polyamidoamin-Dendrimer der 3. Generation mit 32 2,3-Naphthalimid-Einheiten und acht

Sm^{3+} -Ionen als Biosonde für eine kombinierte Vis/Nahinfrarot-Bildgebung einsetzen lässt.

Vis/NIR-Bildgebung

A. Foucault-Collet, C. M. Shade,
I. Nazarenko, S. Petoud,*
S. V. Eliseeva* — **2971 – 2974**

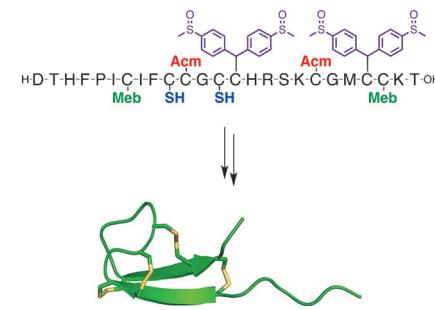
Polynuclear Sm^{3+} Polyamidoamine-Based Dendrimer: A Single Probe for Combined Visible and Near-Infrared Live-Cell Imaging



Rücktitelbild



Safety first: Natives Hepcidin, das vier Disulfidbrücken enthält, und ein früher vorgeschlagenes disulfidverbrücktes Isomer wurden mithilfe der „Safety-catch“-Thiolschutzgruppe 4,4'-Dimethylsulfinylbenzhydryl (Msbh) vollständig regiokontrolliert synthetisiert. Die dermaßen bestätigte Konnektivität bildete die Grundlage für eine hochauflöste NMR-Strukturbestimmung von natürlichem Hepcidin.



Kontrollierte Peptidfaltung

Z. Dekan, M. Mobli, M. W. Pennington,
E. Fung, E. Nemeth,
P. F. Alewood* — **2975 – 2978**

Total Synthesis of Human Hepcidin through Regioselective Disulfide-Bond Formation by using the Safety-Catch Cysteine Protecting Group 4,4'-Dimethylsulfinylbenzhydryl



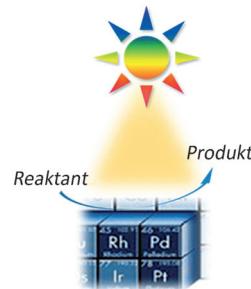
Nanopartikel-Photokatalysatoren

S. Sarina, H.-Y. Zhu,* Q. Xiao, E. Jaatinen, J. Jia, Y. Huang, Z. F. Zheng, H. Wu _____ 2979–2984



Viable Photocatalysts under Solar-Spectrum Irradiation: Nonplasmonic Metal Nanoparticles

Ein wirksamer Energieschub: Elektronen in nichtplasmonischen Übergangsmetall-Nanopartikeln absorbieren Lichtenergie durch Interband-Absorption (siehe Bild) und vermitteln eine Bandbreite von wohlbekannten organischen Reaktionen mit hoher Effizienz bei Umgebungstemperatur.

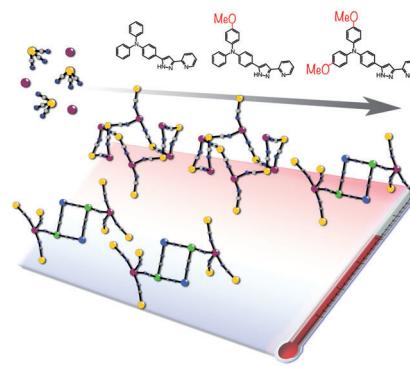


Selbstorganisation

G. N. Newton, K. Mitsumoto, R.-J. Wei, F. Iijima, T. Shiga, H. Nishikawa, H. Oshio* _____ 2985–2988



Lability-Controlled Syntheses of Heterometallic Clusters



Einflussreiche Spender: Ein sperriger zweizähniger Ligand stabilisiert einen $[Fe_8Co_6]$ -Cluster. Substitution mit einer oder zwei Methylgruppen verändert den elektronischen Zustand des Liganden und führt zu einer homologen $[Fe_8Co_6]$ -Spezies bzw. zu einem $[Fe_8Co_4]$ -Komplex. Aus einer Reaktion bei tiefer Temperatur konnte der $[Fe_8Co_4]$ -Cluster mit allen drei Liganden isoliert werden. Ein elektronen-Transfergekoppelter Spinübergang in Lösung steuert die Selbstorganisation.

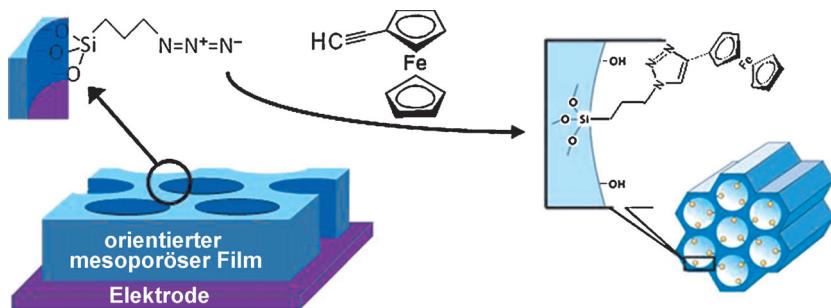
Innen-Rücktitelbild

Funktionalisierte mesoporöse Filme

N. Vilà, J. Ghanbaja, E. Aubert, A. Walcarius* _____ 2989–2994



Electrochemically Assisted Generation of Highly Ordered Azide-Functionalized Mesoporous Silica for Oriented Hybrid Films



Klickchemie und elektrochemisch unterstützte Selbstorganisation gemeinsam machen hoch geordnete und senkrecht ausgerichtete mesoporöse Silicium-oxidfilme zugänglich. Diese können mit

einer Vielzahl organischer funktioneller Gruppen derivatisiert werden, die auch nach der Immobilisierung in der orientierten Matrix aktiv und nutzbar bleiben.

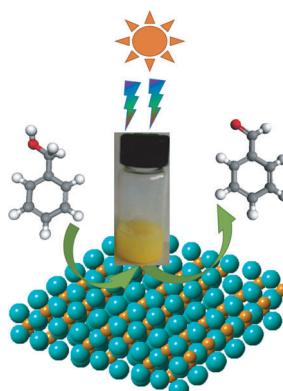


Photokatalyse

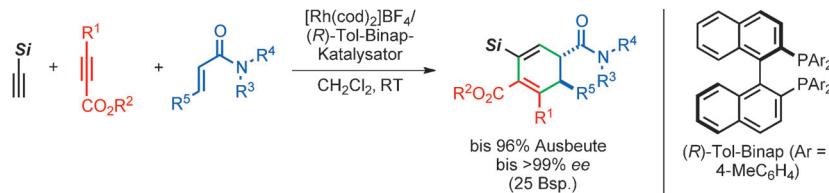
S. Liang, L. Wen, S. Lin, J. Bi, P. Feng,* X. Fu, L. Wu* _____ 2995–2999



Monolayer HNb_3O_8 for Selective Photocatalytic Oxidation of Benzylic Alcohols with Visible Light Response



Eine Schicht reicht nicht: Oberflächenkomplexe zwischen HNb_3O_8 -Monoschichten und Reaktanten tragen dazu bei, bandlückenbedingte Einschränkungen der Photokatalyse mit sichtbarem Licht zu beseitigen. Der vorgestellte Katalysator ist außerordentlich leistungsfähig in der selektiven Alkoholoxidation und bestätigt ein Konzept zur gezielten Herstellung von Photokatalysatoren, die sichtbares Licht nutzen.



Kreuzweise können Silylacetylene, Di-*tert*-butylacetylenedicarboxylate und Acrylamide mithilfe eines kationischen Rh¹/(*R*)-Tol-Binap-Katalysators hoch chemo-, regio- und enantioselektiv cyclotrimerisiert werden. Statt Di-*tert*-butyl-

acetylenedicarboxylat können für diesen Prozess auch unsymmetrische Alkinoate verwendet werden, jedoch mit verringriger Chemoselективität. cod = Cyclo-1,5-octadien.

Asymmetrische Katalyse

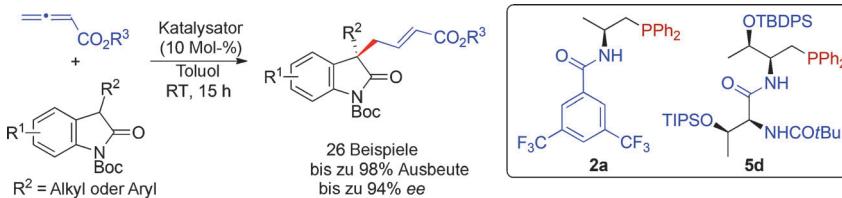
J. Hara, M. Ishida, M. Kobayashi, K. Noguchi, K. Tanaka* — 3000–3003

Highly Chemo-, Regio-, and Enantioselective Rhodium-Catalyzed Cross-Cyclotrimerization of Two Different Alkynes with Alkenes



Mit Licht und Ruthenium gegen Krebs: Der gegen Substitution inerte Komplex [Ru(dppz)₂(CppH)]²⁺ wird als 3-(4,5-Dimethoxy-2-nitrophenyl)-2-butylester sowohl gegen Krebs- (HeLa und U2OS)

als auch gegen benigne Zellen (MRC-5) inaktiv. Seine cytotoxische Wirkung lässt sich durch Bestrahlung auslösen. CppH = 2-(2-Pyridyl)pyrimidin-4-carbonsäure; dppz = Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin.



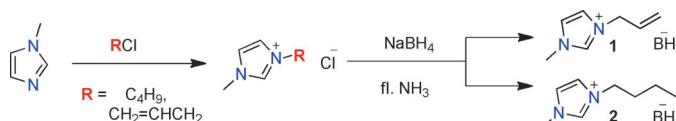
Oxindole und Allenoate: Eine Phosphinkatalysierte γ -Addition von Allenoaten an Oxindole ermöglichte die Synthese von Oxindol-Derivaten, die an der 3-Position ein quartäres Kohlenstoffstereozentrum

tragen, in hohen Ausbeuten und mit exzellenter Enantioselektivität. Das Synthesepotenzial der Additionsprodukte wurde mit der formalen Totalsynthese zweier Naturstoffe verdeutlicht.

Propharmaka

T. Joshi,* V. Pierroz, C. Mari, L. Gemperle, S. Ferrari, G. Gasser* — 3004–3007

A Bis(dipyridophenazine)(2-(2-pyridyl)pyrimidine-4-carboxylic acid)ruthenium(II) Complex with Anticancer Action upon Photodeprotection



Verzögerungsfrei: Borhydride haben ein enormes Potenzial als Zündbeschleuniger für hypergole Flüssigtreibstoffe. Die Borhydrid-basierten ionischen Flüssigkeiten (ILs) **1** und **2** wurden in Gemischen mit

Boran-Additiven untersucht. IL **1** zeigte die kürzeste Zündverzögerungszeit aller bekannten hypergolen ILs, und der Triethylamin-Boran-Komplex ist das bisher effizienteste hypergole Additiv.

Phosphin-Katalyse

T. Wang, W. Yao, F. Zhong, G. H. Pang, Y. Lu* — 3008–3012

Phosphine-Catalyzed Enantioselective γ -Addition of 3-Substituted Oxindoles to 2,3-Butadienoates and 2-Butynoates: Use of Prochiral Nucleophiles

Hypergole ionische Flüssigkeiten

S. Li, H. Gao,*
J. M. Shreeve* — 3013–3016

Borohydride Ionic Liquids and Borane/Ionic-Liquid Solutions as Hypergolic Fuels with Superior Low Ignition-Delay Times

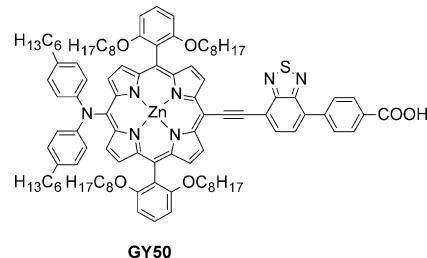
Porphyrinsensibilisatoren

A. Yella, C.-L. Mai, S. M. Zakeeruddin,
S.-N. Chang, C.-H. Hsieh, C.-Y. Yeh,*
M. Grätzel* **3017–3021**



Molecular Engineering of Push–Pull Porphyrin Dyes for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: The Role of Benzene Spacers

Lückenfüller: Porphyrine sind aufgrund ihrer großen Absorptionskoeffizienten der Soret- und Q-Banden im sichtbaren Bereich vielversprechende Sensibilisatoren für Solarzellen. Der Einbau einer π -konjugierten 2,1,3-Benzothiadiazol-Einheit zwischen die Ankergruppe und den Chromophor eines Donor-Akzeptor-Zinkporphyrins (siehe Struktur) führte zu einer Verbreiterung des Absorptionsspektrums, wodurch die nicht-absorbierende Zone zwischen Soret- und Q-Bande gefüllt wurde.

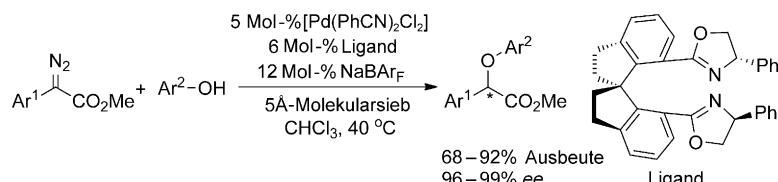


Asymmetrische Katalyse

X.-L. Xie, S.-F. Zhu,* J.-X. Guo, Y. Cai,
Q.-L. Zhou* **3022–3025**



Enantioselective Palladium-Catalyzed Insertion of α -Aryl- α -diazoacetates into the O–H Bonds of Phenols



So mild, so effizient: Eine palladium-katalysierte asymmetrische O–H-Insertion von α -Aryl- α -diazoacetaten in Phenole wird beschrieben. Diese Reaktion verläuft nicht nur in hoher Ausbeute und mit ausgezeichneter Enantioselektivität, son-

dern akzeptiert auch eine Vielzahl an Substraten unter milden Bedingungen und ermöglicht so eine effiziente Synthese präparativ nützlicher optisch aktiver α -Aryl- α -aryloxyacetate.

DOI: 10.1002/ange.201401094

Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

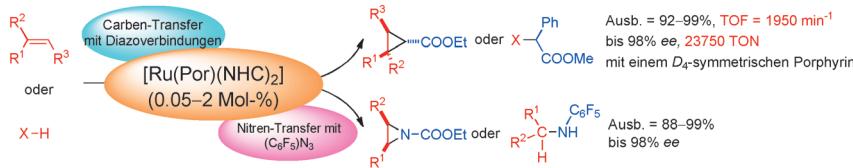
Die Tuberkulose hat auch heute noch nichts von ihrem Schrecken verloren, mit jährlich vielen Millionen Neuerkrankungen und Todesopfern, vor allem in Gebieten mit schlechter medizinischer Versorgung. In einem Aufsatz widmet sich E. Lederer den „erstaunlichen Fähigkeiten des Tuberkelbazillus zur Synthese von Lipoiden“. 1964 kannte man bereits vielfältige Fettsäuren, Glycolipoide, Peptidolipoide und Peptidoglycolipoide, die von diesem Erreger produziert werden, und Lederer stellt ihre Biogenese, Strukturen und biologischen Wirkungen vor. Darüber hinaus diskutiert er auch die Möglichkeit einer immunisierenden Wirkung entsprechenden

der Lipoidfraktionen. Bis heute ist allerdings keine hochwirksame Immunisierungsmethode bekannt; eine Tuberkulose-Impfung mit einem abgeschwächten Mykobakterien-Impfstamm wurde 1998 wegen mangelnder Wirksamkeit aufgegeben. Dementsprechend bleiben Antibiotika das Mittel der Wahl zur Bekämpfung dieser Infektionskrankheit.

M. Schlosser – ein Nachruf erschien in Heft 48 im vergangenen Jahr – führt seine Aufsatzerie über Natrium- und Kalium-organische Verbindungen (wie Phenylnatrium oder Benzylkalium) fort und konzentriert sich diesmal auf deren

Synthese und Anwendung. In einer Zeitschrift postuliert M. Nefedow das Auftreten von Dimethylsilylen bei der Umsetzung von Me_2SiCl_2 mit Li und Ethen in THF. Dies ist einer der ersten Hinweise für das Auftreten eines solchen Si-Analogons der Carbene. Silylene haben anders als Carbene stets einen Singulett-Grundzustand und sind äußerst instabil; heutzutage kennt man allerdings auch stabile Silylene, die z. B. durch sperrige Substituenten oder benachbarte α -N-Donoren stabilisiert werden (N-heterocyclische Silylene).

Lesen Sie mehr in Heft 6/1964



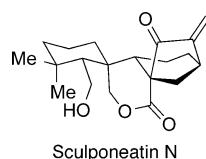
Tausendsassa: Ruthenium(II)-Porphyrin-Komplexe mit N-heterocyclischen Carbenliganden zeigen präzedenzlos hohe katalytische Aktivitäten in der Cyclopropanierung von Alkenen (siehe Schema), der Carben-C-H-, -S-H-, -N-H-

und -O-H-Insertion, der Alken-Aziridinierung und der Nitren-C-H-Insertion. Hoch enantioselektive Carben- und Nitren-C-H-Insertionen und Additionen an C=C-Bindungen waren ebenfalls möglich.

Koordinationschemie

K.-H. Chan, X. Guan, V. K.-Y. Lo,*
C.-M. Che* 3026–3031

Elevated Catalytic Activity of Ruthenium(II)-Porphyrin-Catalyzed Carbene/Nitrene Transfer and Insertion Reactions with N-Heterocyclic Carbene Ligands

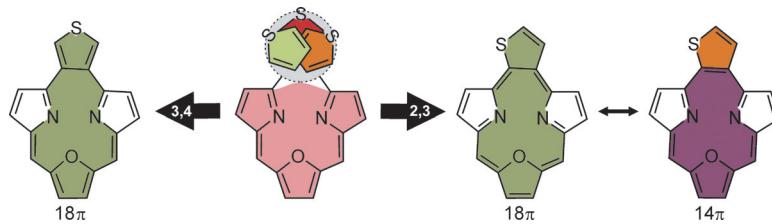


Schlüsselschritte der Totalsynthese von Sculponeatin N, einem bioaktiven polycyclischen Diterpen aus *Isodon sculponeatus*, umfassen diastereoselektive Nazarov- und Ringschlussmetathesereaktionen sowie die hocheffiziente Bildung des Bicyclo[3.2.1]octanringsystems durch eine reduktive radikalische Cyclisierung.

Naturstoffsynthese

B. J. Moritz, D. J. Mack, L. Tong,
R. J. Thomson* 3032–3035

Total Synthesis of the *Isodon* Diterpene Sculponeatin N



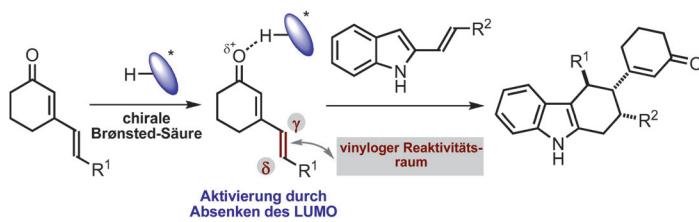
π – aber wie? In Einklang mit dem Vorliegen delokalizierter 14 π - oder 18 π -Systeme sind maßgeschneiderte thiophenkondensierte Oxatriphyrine(2.1.1) aromatisch. Die Aromatizität hängt stark von der Orientierung des Thiophens ab,

und durch Reduktion mit einem Zinkamalgam erhält man antiaromatische (16 π -Elektronen) oder nichtaromatische Produkte, die in Form ihrer Bor(III)-Komplexe stabilisiert werden konnten.

Triphyrine(n.1.1)

M. Pawlicki,* K. Hurej, L. Szterenberg,
L. Latos-Grażyński* 3036–3040

Synthesis and Switching the Aromatic Character of Oxatriphyrins(2.1.1)



Weiter und weiter: Eine vinylogre Diels-Alder-Reaktion, die von einer kommerziell erhältlichen chiralen Phosphorsäure katalysiert wird, wurde entwickelt. Eine Reihe strukturell verschiedener komplexer Tetrahydrocarbazole wurde in guten Aus-

beuten und mit sehr guten Stereoselektivitäten erhalten. Es konnte somit gezeigt werden, dass die Diels-Alder-Reaktion auch den vinylogen Reaktivitätsraum mit einschließt.

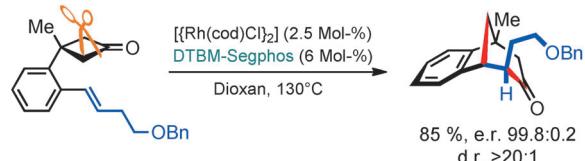
Synthesemethoden

X. Tian, N. Hofmann,
P. Melchiorre* 3041–3044

Asymmetric Vinylogous Diels–Alder Reactions Catalyzed by a Chiral Phosphoric Acid

C-C-Aktivierung

L. Souillart, E. Parker,
N. Cramer* 3045–3049



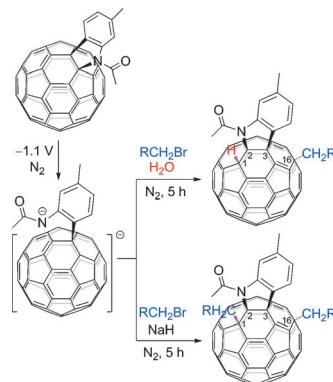
Schnipp Schnapp: Die enantioselektive direkte C-C-Aktivierung von Cyclobutanonen mit einem chiralen Rhodium(I)-Katalysator liefert vielfältige komplexe bicyclische Ketone in hohen Ausbeuten, indem eine Rhodacyclopentanon-Zwischenstufe mit einer angeknüpften Olefingruppe reagiert. Obwohl auf 130°C erhitzt wird, ergibt der Prozess üblicherweise Enantiomerenverhältnisse e.r. > 99.5:0.5.

Fullerenchemie

Y. Xiao, S.-E Zhu, D.-J. Liu, M. Suzuki,
X. Lu,* G.-W. Wang* 3050–3054

Regioselective Electrosynthesis of Rare 1,2,3,16-Functionalized [60]Fullerene Derivatives

Durch elektrochemische Reduktion eines Fulleroindolins erhaltene dianionische Fullerenespezies reagieren hoch regioselektiv mit Benzylbromid oder Ethylbromacetat zu 1,2,3,16-Addukten von C_{60} (siehe Schema). Dabei können eine oder zwei Alkylgruppen auf der Fullerenoberfläche platziert werden, je nachdem ob Natriumhydrid zugesetzt wird oder nicht. Die Regioselektivität beruht auf der Ladungsverteilung und auf sterischen Faktoren.

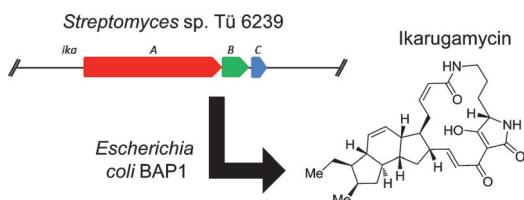


Naturstoffbiosynthese

J. Antosch, F. Schaefers,
T. A. M. Gulder* 3055–3058

Heterologe Rekonstitution der Ikarugamycin-Biosynthese in *E. coli*

Kleiner Cluster, großes Molekùl: Polycyclische Tetramat-Makrolactame (PTM) bilden eine Familie strukturell diverser, biologisch aktiver Naturstoffe. Durch heterologe Expression des neu identifizierten Ikarugamycin-Biosynthesegenclusters

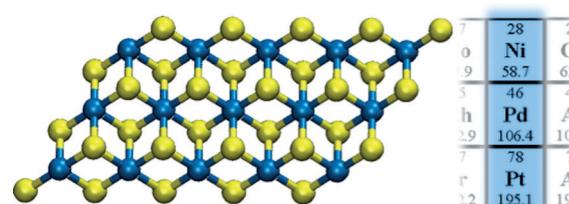


in *E. coli* wurden wertvolle Einblicke in die kompakte PTM-Biosynthese gewonnen. Die heterologe Produktion von PTMs mit der gezeigten Methode wird zukünftig viele kryptische PTM-Gencluster chemisch zugänglich machen können.

Edle 2D-Materialien

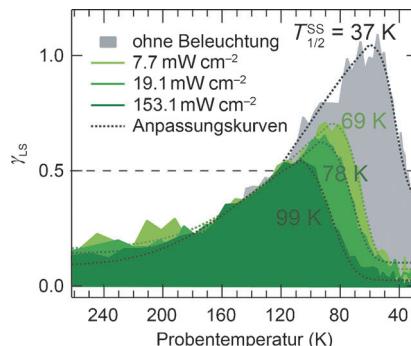
P. Miró,* M. Ghorbani-Asl,
T. Heine* 3059–3062

Mehr als MoS_2 : zweidimensionale Edelmetall-dichalkogenide



Die Struktur und elektronische Struktur von schichtförmigen Edelmetall-dichalkogeniden MX_2 mit Edelmetallatomen M (Pt und Pd) und Chalkogenatomen X (S, Se und Te) wurden mithilfe der Dichtefunktionaltheorie und periodischen Randbe-

dingungen untersucht. Die MS_2 -Monolagen sind Halbleiter mit indirekter Bandlücke, während analoge MSe_2 - und MTe_2 -Systeme eine signifikant geringere Bandlücke aufweisen und sogar metallisch bzw. halbmetallisch sein können.



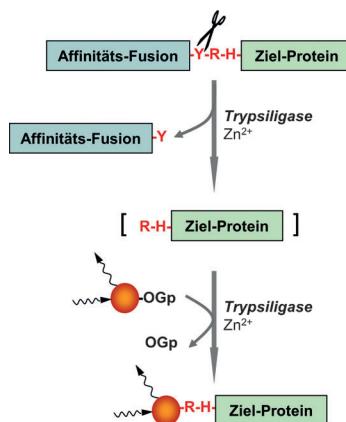
Spinschaltung in ultradünnen Filmen
eines auf Au(111) deponierten Fe^{II}-Spin-crossover-Komplexes wird durch Bestrahlung mit sichtbarem und Vakuum-UV-Licht erzielt. Die elektronische Struktur des Komplexes wird mit UV-Photoelektronenspektroskopie ermittelt, was es auch ermöglicht, den Spinübergang zwischen der High-Spin(HS)- und der Low-Spin(LS)-Form zu verfolgen.

Spincrossoverfilme

E. Ludwig, H. Naggert, M. Kalläne,
S. Rohlf, E. Kröger, A. Bannwarth, A. Quer,
K. Rossnagel, L. Kipp,*
F. Tuczek* **3063–3067**



Fe^{II}-Spin-crossover-Komplexe in ultradünnen Filmen: elektronische Struktur und Spinschaltung durch sichtbares und Vakuum-UV-Licht



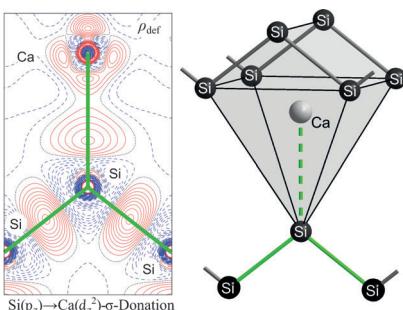
TrypsiliGase katalysiert die selektive Modifizierung von Proteinen basierend auf dem Substratmimetikum 4-Guanidino-phenylester. Die Modifizierung verläuft unter nativen (wässrigen) Bedingungen mit quantitativen Produktausbeuten. Die Variante, bei der durch die Fehlordnung der Zymogen-ähnlichen Aktivierungsdomäne die Hydrolysereaktion effektiv unterdrückt wird, wird in Gegenwart von ausgewählten Substraten in eine aktive Konformation überführt.

Kovalente Proteinmodifizierung

S. Liebscher, M. Schöpfel, T. Aumüller,
A. Sharkhuukhen, A. Pech, E. Höss,
C. Parthier, G. Jahreis, M. T. Stubbs,*
F. Bordusa* **3068–3072**



N-terminale Proteinmodifizierung mittels Substrat-aktivierter Katalyse



Over'Zintl'ified? Die Natur der chemischen Bindung in CaSi, einem Paradebeispiel einer Zintl-Phase, wurde analysiert. Die Anwesenheit von kovalenten Si-Si-Wechselwirkungen unterstützt dieses fundamentale Bindungskonzept. Erstmals werden jedoch experimentelle Beweise vorgelegt, die zeigen, dass die Kation-Polyanion-Wechselwirkung nicht als rein ionisch angesehen werden kann, was eine mögliche Ursache für das unerwartete metallische Verhalten darstellt.

Hauptgruppenverbindungen

I. M. Kurylyshyn, T. F. Fässler,* A. Fischer,
C. Hauf, G. Eickerling, M. Presnitz,
W. Scherer* **3073–3077**



Das Zintl-Klemm-Konzept auf dem Prüfstand: eine theoretische und experimentelle Ladungsdichtestudie an der Zintl-Phase CaSi

Die Konstruktion faszinierender Molekülarchitekturen in der supramolekularen Chemie wurde durch ein breiteres Verständnis der molekularen Selbstorganisation erleichtert, wobei die Methoden der Polymerwissenschaft eine große Rolle beim Erreichen dieser Fortschritte spiel-

ten. Dies hatte aber auch eine sich schnell erweiternde Terminologie zur Folge, wobei alte Begriffe neue Bedeutung erhalten und neue Begriffe je nach Bedarf entstehen. Diese Zusammenstellung soll hier für mehr Klarheit sorgen.

IUPAC-Empfehlungen

Nomenklaturempfehlungen

C. Schmuck* **3078–3091**

Glossar von Begriffen zur Assoziationsbildung und Selbstorganisation in den Polymerwissenschaften (IUPAC-Empfehlung 2013)



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



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

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

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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



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

Angewandte Berichtigung

Probing the Intracellular Glutathione Redox Potential by In-Cell NMR Spectroscopy

S. Y. Rieu,* A. A. Urbas, D. W. Bearden, J. P. Marino, K. A. Lippa, V. Reipa* **457–460**

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

DOI: 10.1002/ange.201308004

Abbildung 3 b dieser Zuschrift trägt falsche Zahlenwerte an der y-Achse. Die korrekte Fassung ist hier gezeigt. Die Autoren entschuldigen sich für dieses Versehen.

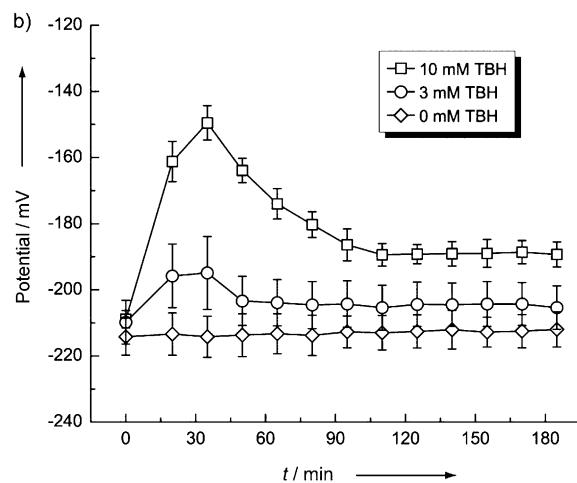


Abbildung 3. Monitoring of the intracellular glutathione redox potential. ... b) Cellular concentrations of GSH* and GSSG* were calculated based on the calibration derived from cell samples examined by NMR spectroscopy and measured externally by the DTNB-GSSG reductase recycling assay (DTNB: 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoic acid); see the Supporting Information, Figure S3). The intracellular glutathione redox potential was calculated by using the Nernst equation with a standard redox potential ($E^\circ_{\text{GSSG}/2\text{GSH}}$) of -240 mV at pH 7.0 and an average cell volume of 11.74 fL. Data represent the mean \pm the standard deviation from three independent experiments.