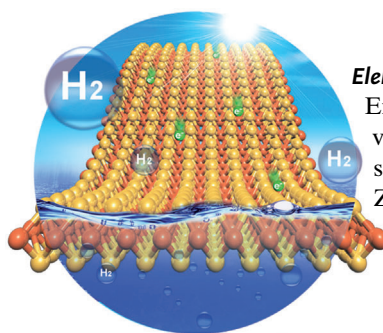
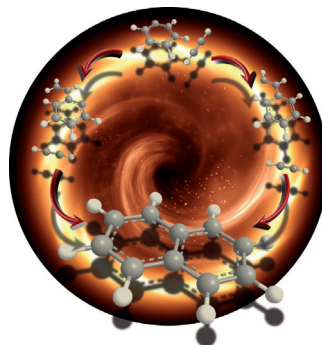


... können ohne weiteres von Zellen aufgenommen werden. In der Zuschrift auf S. 7879 ff. untersuchen C. Fan, Q. Huang et al. ihre endocytotische Internalisierung in Säugerzellen und ihren anschließenden Transport auf Einzelpartikelebene. Die Ergebnisse sind ein weiterer Schritt in der Entwicklung neuer, auf Nucleinsäuren basierender Wirkstofftransportsysteme.

Gasphasenchemie

In der Zuschrift auf S. 7874 ff. zeigen R. I. Kaiser, M. Ahmed et al. mittels Photoionisationsmassenspektrometrie, dass bei der Reaktion eines Phenylradikals mit zwei Ethinmolekülen in der Gasphase Naphthalin entsteht.



Elektrokatalyse

Eine neue Hochtemperaturmethode zur Synthese von sehr dünnen WS₂-Nanoflocken in der Flüssigphase beschreiben Z. Liu, Y. G. Li et al. in der Zuschrift auf S. 7994 ff.

Lithiumionenbatterien

In der Zuschrift auf S. 7998 ff. stellen Y. Wang, H. Peng et al. eine drahtförmige Lithiumionenbatterie vor, die zwei Kompositgarne aus ausgerichteten mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren und Lithiumoxiden als Anode bzw. Kathode enthält.



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.



„... Künftige Generationen von Chemikern werden zunehmend dazu beitragen, komplexe biologische Probleme zu lösen. In vielen Bereichen der Lebenswissenschaften ist die Chemie bereits heute essenziell. Je mehr Chemiker willens sind, sich in biologische Fragestellungen zu vertiefen, desto näher rücken wir einer wirklichen Interdisziplinarität. Ein Institut für die biologische Grundlagenforschung wie das EMBL ist ein phantastischer Ort für solche Projekte und für Chemiker ...“

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Carsten Schultz.

Editorial

C. Schultz* _____ 7812 – 7813

Das Europäische Laboratorium für Molekularbiologie (EMBL) – sein Geburtstag und seine Chemie

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

Service

7832 – 7835



„Mein Lieblingsort auf der Welt ist unter Wasser. Was mich garantiert zum Lachen bringt, ist ein guter Wortwitz ...“

Dies und mehr von und über Alexander Heckel finden Sie auf Seite 7836.

Autoren-Profil

Alexander Heckel _____ 7836

Nachrichten



J.-F. Carpentier



G. Dantelle



R. Nicolaÿ



Y. Pellegrin



F. Pointillart

Silber- und Bronzemedailles 2014
des CNRS _____ **7837**

Albrecht-Kossel-Preis: R. Lill _____ **7837**

Innovationspreis in medizinisch/
pharmazeutischer Chemie:
P. R. Wich _____ **7838**

In die Königliche Holländische
Wissenschaftsgesellschaft gewählt:
F. M. Bickelhaupt _____ **7838**



D. Touboul



R. Lill



P. R. Wich



F. M. Bickelhaupt

Bücher

Liquid Phase Oxidation via
Heterogeneous Catalysis

Mario G. Clerici, Oxana A. Kholdeeva

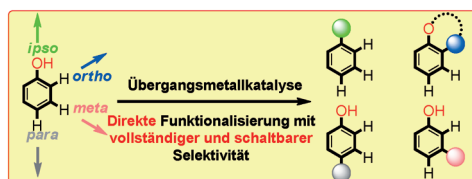
rezensiert von F. Cavani _____ **7839**

Highlights

Schaltbare Selektivität

D.-G. Yu, F. de Azambuja,
F. Glorius* _____ **7842 – 7845**

Direkte Funktionalisierung mit
vollständiger und schaltbarer
Positionskontrolle: freies Phenol als
Vorbild



Aktuelle Durchbrüche in der regioselektiven und direkten Funktionalisierung von freien Phenolen durch Übergangsmetallkatalysierte C-O- oder C-H-Bindungsakti-

vierung werden geschildert, als Vorbild für die vollständige und schaltbare Positionskontrolle in den Transformationen wichtiger Strukturkerne.

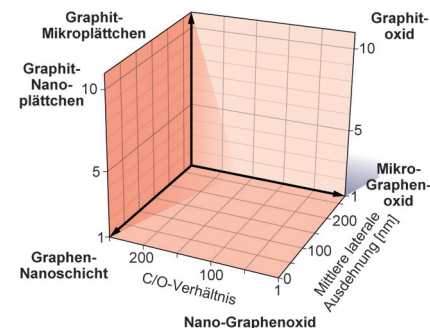
Essays

Graphenklassifizierung

P. Wick,* A. E. Louw-Gaume, M. Kucki,
H. F. Krug, K. Kostarelos, B. Fadeel,
K. A. Dawson, A. Salvati, E. Vázquez,
L. Ballerini, M. Tretiach, F. Benfenati,
E. Flahaut, L. Gauthier, M. Prato,
A. Bianco _____ **7846 – 7850**

Rahmenbedingungen für die
Klassifizierung graphenbasierter
Materialien

Ein Graph für Graphene: Die Erwartungen bezüglich der Anwendungsmöglichkeiten von Graphen sind enorm. Ein klares System zur Bezeichnung von Graphenderivaten fördert eine präzise Fachsprache für die Familie der graphenbasierten Materialien. Im Rahmen des GRAPHEN-Flagship-Projekts der EU wurden drei physikalisch-chemische Eigenschaften von Graphen definiert, um die Klassifizierung von solchen Materialien zu erleichtern (siehe Klassifizierungsraster).

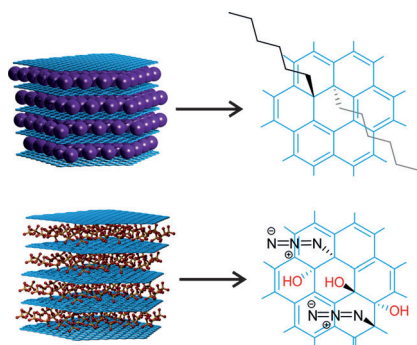


Aufsätze

Graphen

S. Eigler,* A. Hirsch* — 7852–7872

Chemie an Graphen und Graphenoxid – eine Herausforderung für Synthesechemiker



Die kontrollierte Synthese neuer Graphen- und Graphenoxidderivate sowie die Bestimmung der atomaren Struktur sind Schlüsselaufgaben für Synthesechemiker. Struktur-Eigenschafts-Beziehungen müssen erarbeitet werden, um das Potenzial von Graphenderivaten für zukünftige Anwendungen auszuschöpfen. Dieser Aufsatz beleuchtet Konzepte zur Chemie von Graphen und Graphenoxid und soll Chemiker ermutigen, dieses Forschungsfeld voranzutreiben.

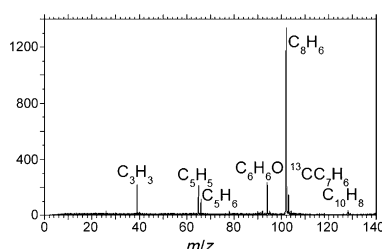
Zuschriften

Gasphasenchemie

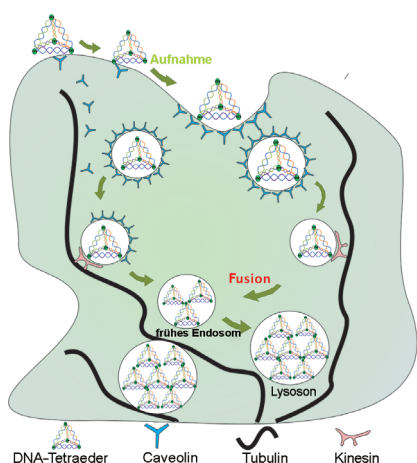
D. S. N. Parker, R. I. Kaiser,* T. P. Troy, M. Ahmed* — 7874–7878

Hydrogen Abstraction/Acetylene Addition Revealed

Bildung von Naphthalin: Die Bildung des prototypischen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs Naphthalin in der Gasphase durch Reaktion eines Phenylradikals mit zwei Ethinmolekülen wird mittels Photoionisationsmassenspektrometrie gezeigt (siehe Bild). Der erste direkte experimentelle Beweis für den Mechanismus der Wasserstoffabstraktion und Ethinaddition, über den bisher nur theoretisch spekuliert wurde, wird geliefert.



Frontispiz



Geänderte Verkehrsführung: Die endocytotische Internalisierung von tetraedrischen DNA-Nanostrukturen (TDNs) in Zellen durch einen Caveolin-abhängigen Prozess wurde auf Einzelpartikel-ebene untersucht. Der anschließende Mikrotubuli-abhängige Transport der TDNs zu den Lysosomen (siehe Bild) konnte durch Funktionalisierung der TDNs zum Kern umgeleitet werden.

DNA-Nanostrukturen

L. Liang, J. Li, Q. Li, Q. Huang,* J. Shi, H. Yan, C. Fan* — 7879–7884

Single-Particle Tracking and Modulation of Cell Entry Pathways of a Tetrahedral DNA Nanostructure in Live Cells

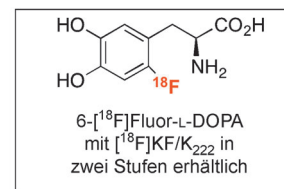
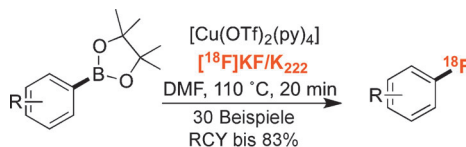
Titelbild





Radiochemie

M. Tredwell, S. M. Preshlock, N. J. Taylor,
S. Gruber, M. Huiban, J. Passchier,
J. Mercier, C. Génicot,
V. Gouverneur* ————— 7885 – 7889



A General Copper-Mediated Nucleophilic ^{18}F Fluorination of Arenes

^{18}F -Markierung für PET: Die nucleophile ^{18}F -Fluorierung von Arenboronsäurepinakolyestern ist im Schema gezeigt (OTf = Trifluormethansulfonat). Dieses Verfahren liefert klinisch nutzbare Mengen an 6- ^{18}F Fluor-L-DOPA in zwei Stufen

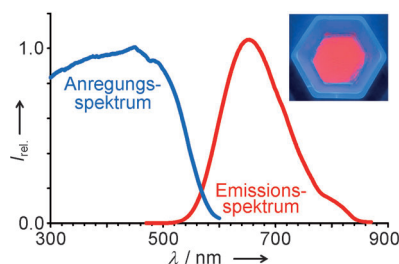
(Fluorieren und anschließendes Entschützen) ausgehend von einem leicht verfügbaren Boronsäureester (RCY: zerfallskorrigierte radiochemische Ausbeute).



Innenteilbild

Rot phosphoreszierende Materialien

Y. Sato,* H. Kato, M. Kobayashi,
T. Masaki, D. H. Yoon,
M. Kakihana* ————— 7890 – 7893



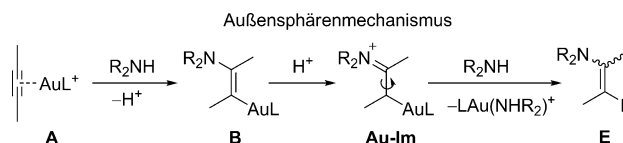
Dicalciumsilicate $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$ leuchten bei Anregung mit blauem Licht im roten Bereich. Das Bild zeigt die tiefröte Phosphoreszenz von $\text{Ca}_{1.20}\text{Eu}_{0.80}\text{SiO}_4$ nach Anregung bei 450 nm mit blauen LEDs. Die Quantenausbeuten betrugen 44 % (extern) und 50 % (intern).



Tailoring of Deep-Red Luminescence in $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$

Goldkatalyse

A. Zhdanko,* M. E. Maier* — 7894 – 7898



Mechanistic Study of Gold(I)-Catalyzed Hydroamination of Alkynes: Outer or Inner Sphere Mechanism?

Welcher Weg ist der richtige? Mechanistische Studien der Hydroaminierung belegen die Bildung konformativ flexibler Goldiminiumsalze (**Au-Im**), die durch Protonierung der Vinyl-Gold-Verbindung **B** entstehen. Der Stereospezifitätsverlust

der Protodeaurierung ist auf die Rotation um die C-Au-Bindung zurückzuführen, die frühere stereochemische Ergebnisse erklärt. Somit wurde nachgewiesen, dass die Reaktion über den Außensphärenmechanismus verläuft.

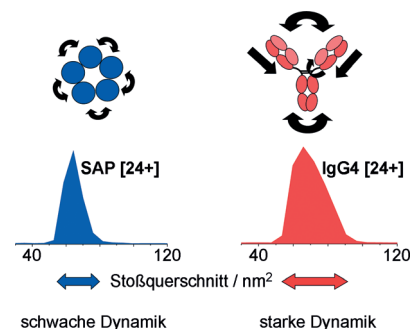
Konformationsanalyse

K. J. Pacholarz, M. Porrini, R. A. Garlish,
R. J. Burnley, R. J. Taylor, A. J. Henry,
P. E. Barran* ————— 7899 – 7903

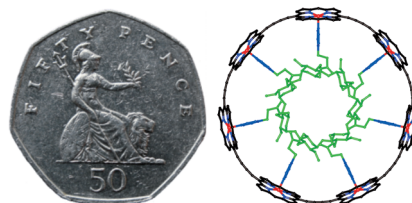


Dynamics of Intact Immunoglobulin G Explored by Drift-Tube Ion-Mobility Mass Spectrometry and Molecular Modeling

Antikörper in Bewegung: Stoßquerschnitte der Immunglobuline G1 und G4 wurden mit Ionenbeweglichkeits-Massenspektrometrie bestimmt. Intakte Antikörper und als Scharnier wirkende Fc-Fragmente sind viel flexibler als Proteine vergleichbarer Größe. Den Grund dafür zeigen MD-Simulationen über dynamische Beziehungen zwischen verknüpften gefalteten Domänen. In Abwesenheit eines Lösungsmittels ist die IgG1-Unterkategorie weniger dynamisch als die IgG4-Unterkategorie.



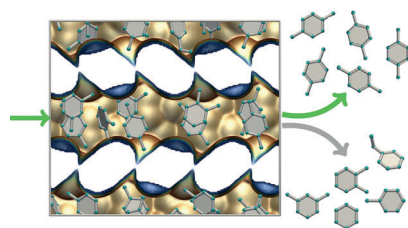
Flexibel und doch zielbewusst: Cyclodextrine wurden mit Pyridin-,Beinchen“ versehen, um chirale Template für die Synthese von Nanoringen aus sechs oder sieben Zinkporphyrin-Makrocyclen zu erhalten. Die Flexibilität der Cyclodextrinderivate mindert nicht ihre Effizienz als Template, und sie reduziert die Kooperativität ihrer Wechselwirkungen mit den Nanoringen auch nur in geringem Maß.



Templatsynthesen

P. Liu, P. Neuhaus, D. V. Kondratuk, T. S. Balaban, H. L. Anderson* _____ **7904 – 7907**

Cyclodextrin-Templated Porphyrin Nanorings

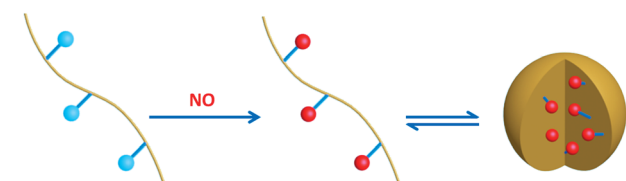


Säuberlich sortiert: Das Konzept des proportionalen Stapelns, das an das Stapeln von Büchern in einem Regal erinnert, wurde genutzt, um hoch selektive Strukturen für die *para*-Xylol-Abtrennung zu entwickeln. Das MOF MAF-X8 besitzt diese Eigenschaft und trennt besser als derzeit verwendete Materialien wie BaX-Zeolith.

Metall-organische Gerüstverbindungen

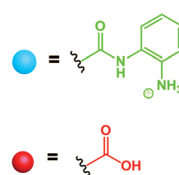
A. Torres-Knoop, R. Krishna, D. Dubbeldam* _____ **7908 – 7912**

Separating Xylene Isomers by Commensurate Stacking of *p*-Xylene within Channels of MAF-X8



NO-Problem: Die Polymerisation von NO-responsiven Monomeren mit *o*-Phenyldiamin-Funktion ergab NO-responsive makromolekulare Ketten, die sich wie biomimetische Polymere verhalten. Bei NO-Behandlung bilden die thermores-

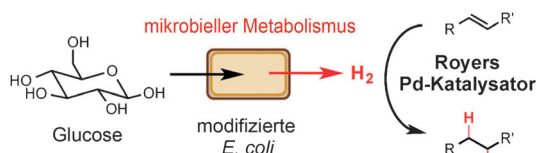
pensiven Copolymere Mizellare Strukturen (siehe Beispiel). Diese NO-vermittelte Selbstorganisation, durch die eine Fluoreszenz aktiviert wird, diente auch zur Visualisierung von endogenem NO.



NO-responsive Polymere

J. Hu, M. R. Whittaker, H. Duong, Y. Li, C. Boyer,* T. P. Davis* _____ **7913 – 7918**

Biomimetic Polymers Responsive to a Biological Signaling Molecule: Nitric Oxide Triggered Reversible Self-assembly of Single Macromolecular Chains into Nanoparticles



Praktisch reduziert: In situ durch einen Mikroorganismus und einen biokompatiblen Palladiumkatalysator erzeugter Wasserstoff reduziert Alkene im syntheses-technisch relevanten Maßstab. Diese

Methodenkombination zur Produktion niedermolekularer Verbindungen stellt eine neue Strategie für die chemische Synthese dar.

Biotransformationen

G. Sirasani, L. Tong, E. P. Balskus* _____ **7919 – 7922**

A Biocompatible Alkene Hydrogenation Merges Organic Synthesis with Microbial Metabolism

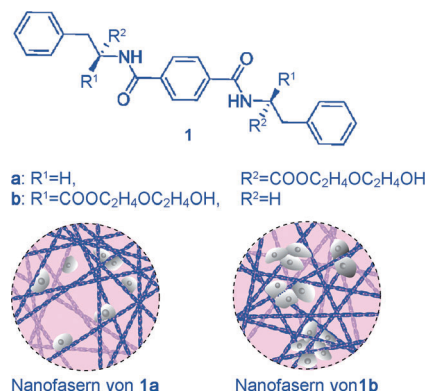
Chirale Hydrogele

G. F. Liu, D. Zhang,
C. L. Feng* 7923 – 7927



Control of Three-Dimensional Cell Adhesion by the Chirality of Nanofibers in Hydrogels

Das Verhalten von Zellen in einer 3D-Umgebung wurde durch die Chiralität von Nanofasern stark beeinflusst. Nur eines der Enantiomere eines 1,4-Benzoldicarboxamidphenylalanin-Derivats **1** bildete Nanofasern, die hohe Zelladhäsions- und Zellproliferationsdichten bewirkten (unten rechts). Modelle der extrazellulären Matrix, die mithilfe dieser Strategie entworfen werden, könnten eine gewünschte Zelldichte für die Gewebezüchtung bereitstellen.

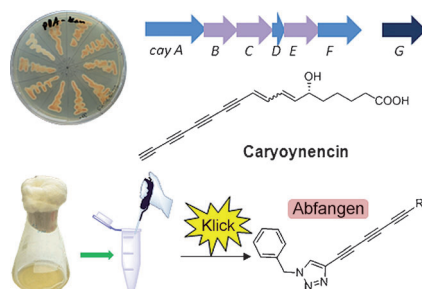


Biosynthese

C. Ross, K. Scherlach, F. Kloss,
C. Hertweck* 7928 – 7932



The Molecular Basis of Conjugated Polyne Biosynthesis in Phytopathogenic Bacteria



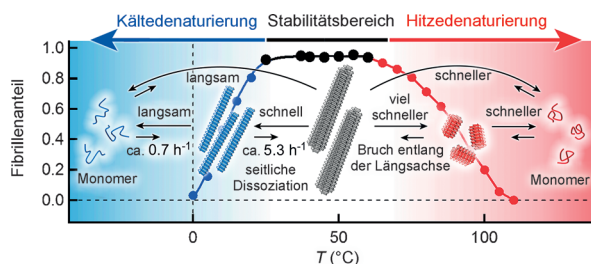
Höchst ungesättigt. Die ersten Gene für einen bakteriellen Polyin-Biosyntheseweg wurden im Pflanzenpathogen *Burkholderia caryophylli* entdeckt. Die Caryophyllin-Biosynthese erfordert spezifische Desaturasen/Acetylasen und eine Cytochrom-P450-Monooxygenase. Höchst instabile Polyine wurden direkt im Kulturextrakt über eine In-situ-Klick-Reaktion stabilisiert und isoliert. Homologe Polyin-Gencluster wurden in diversen bakteriellen Genomen entdeckt.

Amyloidfibrillen

T. Ikenoue, Y.-H. Lee, J. Kardos, M. Saiki,
H. Yagi, Y. Kawata, Y. Goto* 7933 – 7938



Cold Denaturation of α -Synuclein Amyloid Fibrils



Kälte setzt stabilen α -Synuclein-Fibrillen zu, sodass sie dissoziieren, wobei sich Monomere direkt von den Fibrillenenden ablösen. Diese Kälte denaturierung ist auf die amyloidspezifische Ladungsabstoßung wegen des Einschlusses geladener

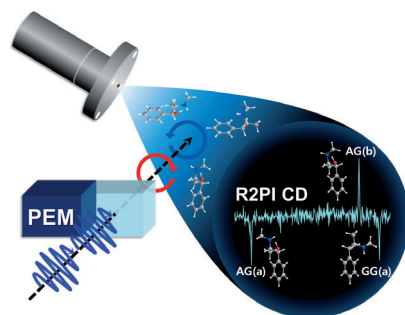
Reste im Fibrillinneren zurückzuführen. Bei erhöhten Temperaturen kommt es ebenfalls zur Monomerdissoziation von den Fibrillenenden, zusätzlich verstärkt durch Bruchbildung in den Fibrillen.

Laserspektroskopie

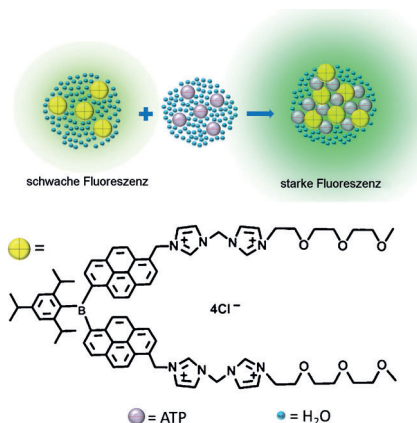
A. Hong, C. M. Choi, H. J. Eun, C. Jeong,
J. Heo,* N. J. Kim* 7939 – 7942



Conformation-Specific Circular Dichroism Spectroscopy of Cold, Isolated Chiral Molecules



Pulsmessung für Moleküle: Konformationsspezifische Circular Dichroismusspektren von „kalten“ chiralen Molekülen in einem Ultraschallstrahl wurden mithilfe von circular polarisierten Laserpulsen erhalten, die durch synchronisiertes Abfeuern von Nanosekunden-Laserpulsen mit der Schwingung des photoelastischen Modulators (PEM) erzeugt wurden. Das Ergebnis waren die ersten CD-Spektren von Ephedrin mit resonanter Zweiphotonenionisation (R2PI).

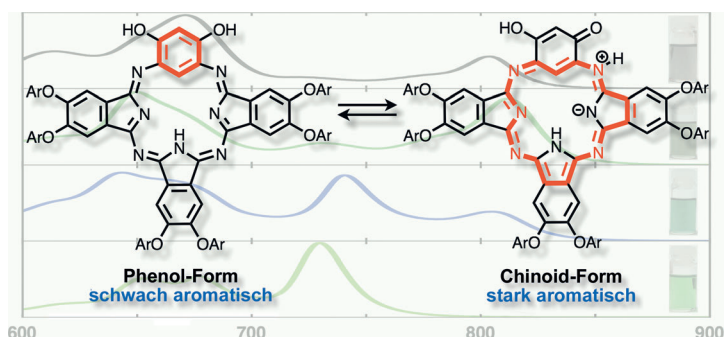


ATP lässt sich sehen: Die Fluoreszenz der gezeigten Triarylborverbindung (DPTB-IMI-EG) nimmt in Abhängigkeit von ATP zu. Der Analyt ATP induziert eine begrenzte Aggregation, verleiht dem Indikator eine gewisse Photobeständigkeit und erhöht dessen Toleranz gegen vorhandene Elektrolyte. Daher konnte DPTB-IMI-EG eingesetzt werden, um ATP-Konzentrationen in vitro und in vivo nachzuverfolgen. ATP = Adenosin-5'-triphosphat.

Fluoreszenzsonden

X. Y. Li, X. D. Guo, L. X. Cao, Z. Q. Xun, S. Q. Wang, S. Y. Li,* Y. Li,*
G. Q. Yang* 7943 – 7947

Water-Soluble Triarylboron Compound for ATP Imaging In Vivo Using Analyte-Induced Finite Aggregation



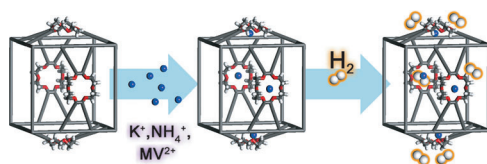
Kontrollierte Tautomerie: Für das Titelsystem existieren zwei 18- π -Elektronen-Tautomere: eine schwach aromatische Phenol- und eine stark aromatische Chinoid-Form. Ihr Gleichgewicht kann über

chemische Modifizierung und über Lösungsmittelleffekte beeinflusst werden. Dadurch lassen sich Aromatizität und Nah-IR-Absorption einstellen.

Phthalocyanin-Analoga

N. Toriumi, A. Muranaka,* K. Hirano, K. Yoshida, D. Hashizume, M. Uchiyama* 7948 – 7952

18 π -Electron Tautomeric Benzophthalocyanine: A Functional Near-Infrared Dye with Tunable Aromaticity



Kronenether inklusive: Das Metall-organische Gerüst SNU-200 verfügt über 18-Krone-6-Einheiten als Kationenbindestellen. Dadurch kann SNU-200 K^+ , NH_4^+ und das Methylviologen-Dikation (MV^{2+}) samt

zugehöriger Anionen aufnehmen. Die Gassorptionseigenschaften hängen vom gebundenen Kation ab; SNU-200 mit K^+ / SCN^- zeigte die höchste isosterische H_2 -Adsorptionswärme (9.92 kJ mol^{-1}).

Metall-organische Gerüste

D.-W. Lim, S. A. Chyun, M. P. Suh* 7953 – 7956

Hydrogen Storage in a Potassium-Ion-Bound Metal–Organic Framework Incorporating Crown Ether Struts as Specific Cation Binding Sites

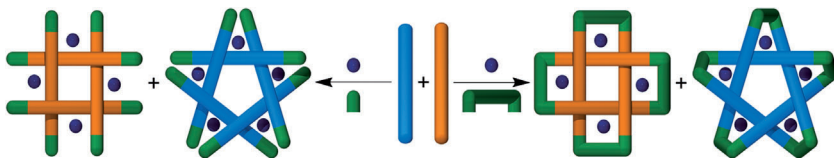


Supramolekulare Chemie

J.-F. Ayme, J. E. Beves, C. J. Campbell,
D. A. Leigh* 7957 – 7961



The Self-Sorting Behavior of Circular
Helicates and Molecular Knots and Links



Von allem etwas: Tris(zweizählige)
Ligandenstränge, deren Länge sich nur
um zwei Atome unterscheidet, sortieren
sich selbstständig: Mit einem Monoamin
bilden sie zirkuläre Helicate verschiedener

Größen, mit einem Diamin sogar ver-
schiedene Molekültopologien – einen
molekularen Salomonsknoten und einen
fünffach verschlungenen Knoten.

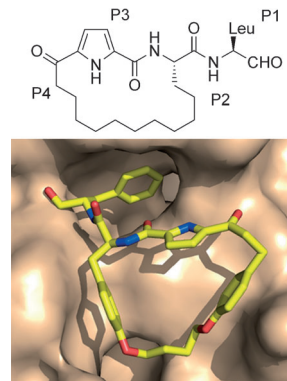
β -Strang-Template

K. C. H. Chua, M. Pietsch, X. Zhang,
S. Hautmann, H. Y. Chan, J. B. Bruning,
M. Gütschow, A. D. Abell* 7962 – 7965



Macrocyclic Protease Inhibitors with
Reduced Peptide Character

Der Einbau von Pyrrol in ein Peptid-
rückgrat liefert einfache Makrocyclen mit
 β -Strang-Geometrie. Wird ein Aminoalde-
hyd in P1-Position an dieses Templat
angeknüpft, so erhält man wirksame Pro-
teasehemmer (siehe Strukturformel; K_i =
440 und 920 μ M gegen die Cysteineca-
thepsine L bzw. S). Eine Kristallstruktur
eines Derivats im Komplex mit Chymo-
trypsin (unten) bestätigt das Design.



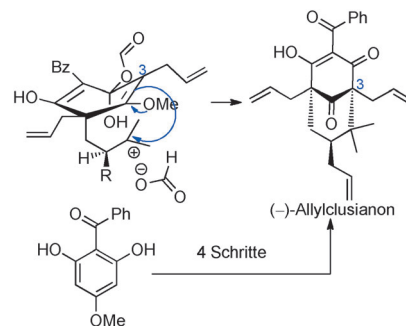
Naturstoffsynthese

J. H. Boyce, J. A. Porco, Jr.* 7966 – 7971



Asymmetric, Stereodivergent Synthesis of
(–)-Clusianone Utilizing a Biomimetic
Cationic Cyclization

Der Naturstoff (–)-Clusianon wurde
durch eine stereodivergente asymmetri-
sche Totalsynthese in sechs Stufen aus-
gehend von kommerziell erhältlichem
Material hergestellt. Höhepunkt der Syn-
these ist eine Ameisensäure-vermittelte
kationische Cyclisierung, die eine Bindung
zwischen zwei sterisch überladenen
quartären Kohlenstoffzentren erzeugt.



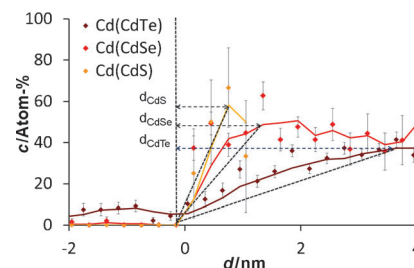
Heterokontaktvermittelte Katalyse

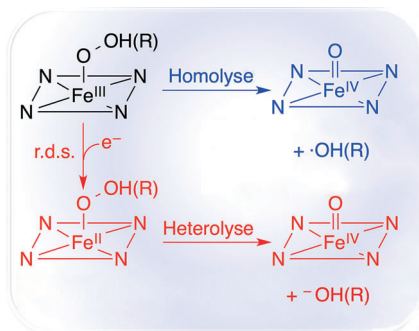
C. Eley, T. Li, F. Liao, S. M. Fairclough,
J. M. Smith, G. Smith,
S. C. E. Tsang* 7972 – 7976



Nanojunction-Mediated Photocatalytic
Enhancement in Heterostructured CdS/
ZnO, CdSe/ZnO, and CdTe/ZnO
Nanocrystals

Eine Serie von hoch aktiven Halbleiter-
photokatalysatoren wurde durch Kristalli-
sation von Wurtzit-Tetraedern auf CdS-,
CdSe- und CdTe-Quantenpunkten herge-
stellt. Die heterostrukturierten CdX/ZnO-
Nanokristalle weisen ausgedehnte Typ-II-
Nanokontakte auf und bewirken die
schnelle photokatalytische Zersetzung
von organischen Molekülen in wässrigen
Medien.



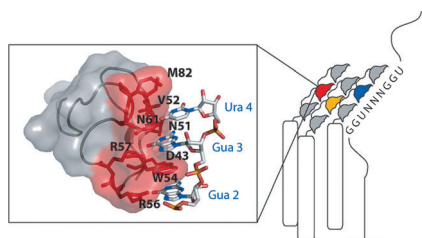


Ganz ohne Häm: Die Einelektronreduktion einkerniger Nicht-Häm-Fe^{III}-OOH- und -Fe^{III}-OOR-Komplexe mit Ferrocen-derivaten führt letztlich zu Fe^{IV}O-Komplexen. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (r.d.s.) wird die Fe^{III}- zur Fe^{II}-Spezies reduziert, dann liefert die O-O-Heterolyse die Fe^{IV}O-Komplexe. Fe^{IV}O-Zwischenstufen aus Reaktionen von Nicht-Häm-Eisenenzymen und Fenton-Reaktionen konnten erstmals auf diesem Weg erhalten werden.

Enzymmodelle

S. Bang, S. Park, Y.-M. Lee, S. Hong, K.-B. Cho, W. Nam* **7977 – 7981**

Demonstration of the Heterolytic O–O Bond Cleavage of Putative Nonheme Iron(II)–OOH(R) Complexes for Fenton and Enzymatic Reactions

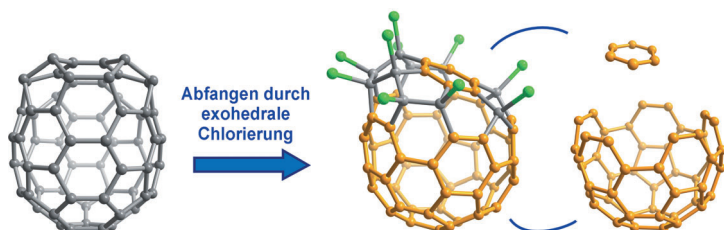


Variationen eines Themas: Eine kombinatorische Bibliothek von RanBP2-artigen Zinkfinger(ZF)-Domänen wurde modifiziert, um Varianten mit bestimmten RNA-Bindevorlieben zu selektieren. Eine Variante bevorzugte GCC gegenüber GGU und AAA, wenn auch nur im Rahmen eines Drei-ZF-Polypeptids. Die Spezifität von RNA-Bindemodulen auf ZF-Basis konnte demnach erfolgreich verändert werden.

Protein-Design

M. Vandevenne, M. R. O'Connell, S. Helder, N. E. Shepherd, J. M. Matthews, A. H. Kwan, D. J. Segal, J. P. Mackay* **7982 – 7986**

Engineering Specificity Changes on a RanBP2 Zinc Finger that Binds Single-Stranded RNA



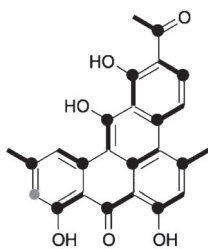
Endlich fündig geworden: Das bislang unauffindbare #4348C₆₆-Fulleren wurde zum #4348C₆₆Cl₁₀ exohedral stabilisiert, das mittels Einkristall-Röntgenbeugung identifiziert wurde (siehe Bild). Die Isolierung dieses Chlorfullerens stützt die Existenz von #4348C₆₆ im Kohlenstoff-Lichtbogen.

ziert wurde (siehe Bild). Die Isolierung dieses Chlorfullerens stützt die Existenz von #4348C₆₆ im Kohlenstoff-Lichtbogen.

Fullerene

C. L. Gao, X. Li, Y. Z. Tan, X. Z. Wu, Q. Y. Zhang, S. Y. Xie,* R. B. Huang **7987 – 7989**

Synthesis of Long-Sought C₆₆ with Exohedral Stabilization



Luft anhalten: Genombasiertes metabolisches Profiling von *Clostridium beijerinckii* führte zu Clostrubin, dem ersten Polyketid, das aus einem strikt anaeroben Organismus isoliert werden konnte. Das ungewöhnliche Polyphenol wirkt hoch aktiv gegen ein Spektrum bakterieller Pathogene. Isotopenmarkierungsexperimenten zufolge entsteht das neuartige Ringsystem durch eine Kettenfaltung, die in den Biosynthesepfaden aerober Mikroorganismen nicht auftritt.

Naturstoffe

S. Pidot, K. Ishida, M. Cyrulies, C. Hertweck* **7990 – 7993**

Discovery of Clostrubin, an Exceptional Polyphenolic Polyketide Antibiotic from a Strictly Anaerobic Bacterium





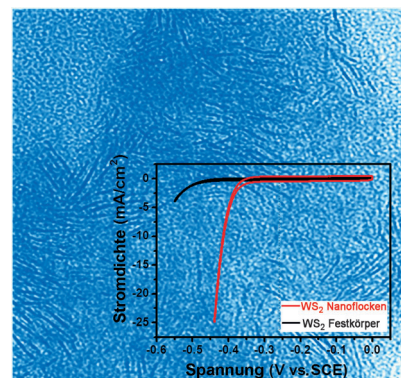
Elektrokatalyse

L. Cheng, W. J. Huang, Q. F. Gong,
C. H. Liu, Z. Liu,* Y. G. Li,*
H. J. Dai ————— 7994 – 7997



Ultrathin WS₂ Nanoflakes as a High-
Performance Electrocatalyst for the
Hydrogen Evolution Reaction

Sehr dünne WS₂-Nanoflocken wurden
nach einer neuen Hochtemperatur-
methode in der Flüssigphase syntheti-
siert. Diese Nanoflocken sind effiziente
Katalysatoren der Wasserstoffentwicklung
und stellen eine mögliche Alternative zu
teuren Platin-basierten Katalysatoren dar.



Innen-Rücktitelbild

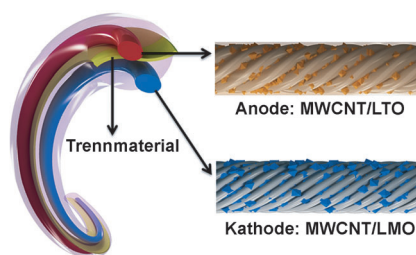


Lithiumionen-Batterien

J. Ren, Y. Zhang, W. Bai, X. Chen, Z. Zhang,
X. Fang, W. Weng, Y. Wang,*
H. Peng* ————— 7998 – 8003



Elastic and Wearable Wire-Shaped
Lithium-Ion Battery with High
Electrochemical Performance



So dehnbar! Eine neue und sichere
drahtförmige Lithiumionen-Batterie ent-
hält zwei Kompositgarne aus ausgerich-
teten mehrwandigen Kohlenstoff-
nanoröhren (MWCNT) und Lithiumtitan-
oxid (LTO) oder Lithiummanganoxid
(LMO) als Anode bzw. Kathode. Diese
drahtförmigen Batterien wurden zu leicht-
ten, flexiblen und dehnbaren Batterie-
geflechten verwoben.



Rücktitelbild

DOI: 10.1002/ange.201406269

Rückblick: Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zum 90. Geburtstag von Heinrich
Debus erschien eine Würdigung dieses
lange in Großbritannien tätigen Chemi-
kers, der unter anderem als Erster die
Glyoxylsäure und Glyoxal durch Oxi-
dation von Ethanol mit Salpetersäure
hergestellt, Kohlenstoffverbindungen
mithilfe von feinverteiltem Platin hy-
driert und das Vorliegen der Penta-
thionsäure in der Wackenroderschen
Flüssigkeit bewiesen hat.

Im Bericht über neue Arzneimittel 1913
kann man unter anderem lesen: „Wäh-
rend im vergangenen Jahr die Mittel ‘zur
Erzielung üppiger Formen’ an Zahl
etwas zurücktreten, begegnen wir einer

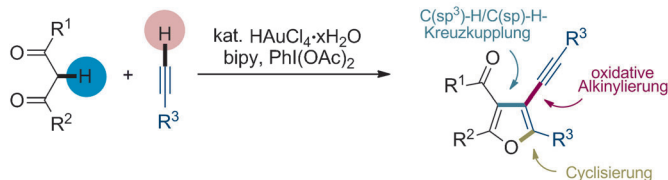
großen Reihe von Entfettungsmitteln.“
Sprich: Schlanksein wurde allmählich
modern.

[Lesen Sie mehr in Heft 54/1914](#)

Das Kennzeichen unseres Zeitalters ist
die systematische Erforschung und,
daran anschließend, die rationelle Ge-
staltung aller Prozesse und Vorgänge,
schreibt W. Kochmann am Anfang seines
Beitrags, in dem er die Bedeutung des
Taylor-Systems zur Rationalisierung in
der Arbeitswelt für die chemische Indus-
trie analysiert. Bemerkenswert ist seine

Aussage: „Wer Gelegenheit hatte, die
Zähigkeit, die Geschlossenheit und
schweigende Erbitterung, sowie die
vielfältige Erfindung von Hindernissen
und Störungen kennen zu lernen, mit der
die Arbeiter mißliebigen Anordnungen
der Leitung entgegenzuarbeiten verste-
hen, der weiß ohne weiteres, daß die
Herbeiführung des guten Willens der
Arbeiter und die Herstellung eines
freundlichen Verhältnisses zur Betriebs-
leitung einen der entscheidendsten
Punkte des neuen Systems bilden
müssen“. Wie wahr – auch heute noch!

[Lesen Sie mehr in Heft 56/1914](#)



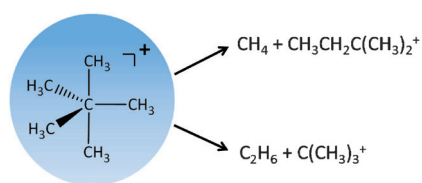
Rein und einfach: Die erste Gold-katalysierte Reaktionssequenz aus $C(sp^3)$ -H/ $C(sp)$ -H-Kreuzkupplung, Cyclisierung und oxidativer Alkinylierung von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit terminalen Alkinen wurde entwickelt. Der Schlüssel für die

Umsetzung sind die spezifischen Redox-eigenschaften und carbophile π -Acidität des Goldkatalysators. Mehrfach substituierte 3-Alkynylfurane wurden regiospezifisch aus einfachen Ausgangsverbindungen synthetisiert.

Homogene Katalyse

Y. Ma, S. Zhang, S. Yang, F. Song,*
J. You* — 8004 – 8008

Gold-Catalyzed $C(sp^3)$ -H/ $C(sp)$ -H Coupling/Cyclization/Oxidative Alkynylation Sequence: A Powerful Strategy for the Synthesis of 3-Alkynyl Polysubstituted Furans



$C(CH_3)_5^+$ ist eine Spezies mit fünffach koordiniertem Kohlenstoffatom und separaten (einzähligen) Kohlenstoffliganden, für die nicht-Lewis-konforme Elektronenmangelbindungen zwischen dem hyperkoordinierten Kohlenstoffatom und den Methylgruppen postuliert werden. $C(CH_3)_5^+$ ist zwar unter Standard-Laborbedingungen kinetisch unbeständig, die Dissoziationsbarrieren schließen aber eine kurzfristige Existenz nahe 0 K nicht aus.

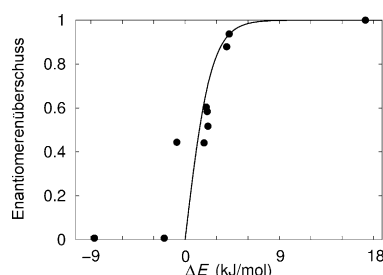
Bindungstheorie

W. C. McKee, J. Agarwal,
H. F. Schaefer, III,
P. von R. Schleyer* — 8009 – 8012

Covalent Hypercoordination: Can Carbon Bind Five Methyl Ligands?



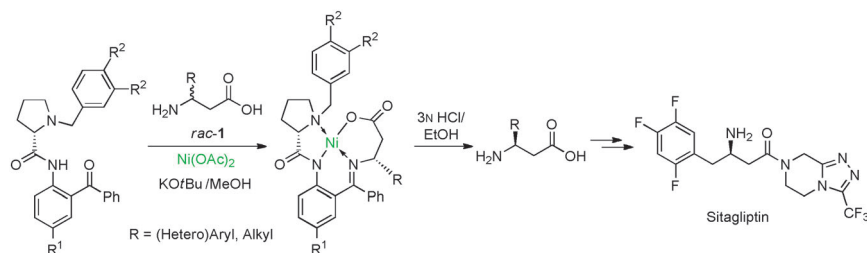
Ein einfaches thermodynamisches Modell und Rechnungen mit dispersionskorrigierten Dichtefunktionalen können Löslichkeitsunterschiede zwischen enantiomerenreinen und racemischen Festphasen vorhersagen. Der Ansatz kommt in der Regel auf Enantiomerenüberschüsse in Lösung, die sich im Bereich von 10% um die Ergebnisse experimenteller Messungen bewegen (siehe Bild).



Löslichkeitsprognose

A. Otero-de-la-Roza, B. H. Cao, I. K. Price,
J. E. Hein, E. R. Johnson* — 8013 – 8016

Predicting the Relative Solubilities of Racemic and Enantiopure Crystals by Density-Functional Theory



Nickel sortiert Aminosäuren: Eine chemische Methode für die Racematspaltung ungeschützter β -Aminosäuren *rac-1* durch Bildung und Spaltung von Nickel(II)-Komplexen ergibt β -substituierte β -Aminosäuren in guten Ausbeuten und mit

ausgezeichneten Enantioselektivitäten. Die chiralen Liganden können quantitativ zurückgewonnen werden, und das Verfahren wurde in der Synthese des Diabetesmedikaments Sitagliptin eingesetzt.

Enantioselektivität

S. B. Zhou, J. Wang, X. Chen, J. L. Aceña,
V. A. Soloshonok,* H. Liu* — 8017 – 8020

Chemical Kinetic Resolution of Unprotected β -Substituted β -Amino Acids Using Recyclable Chiral Ligands



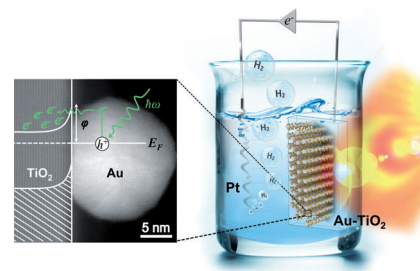
Plamonsche Photoelektrochemie

J. S. DuChene, B. C. Sweeny,
A. C. Johnston-Peck, D. Su, E. A. Stach,
W. D. Wei* 8021–8025



Prolonged Hot Electron Dynamics in
Plasmonic-Metal/Semiconductor
Heterostructures with Implications for
Solar Photocatalysis

Heiße Ernte: Der plasmonengetriebene Elektronentransfer (PMET) in plasmonischen Photoanoden (Au/TiO₂) bietet die einzigartige Möglichkeit, Elektronen im angeregten Zustand zu erzeugen, deren Lebensdauer den typischen Zeitskalen von solar-photochemischen Prozessen entspricht. Diese langlebigen Elektronen werden zur Wasserstoffentwicklung aus Wasser mithilfe von sichtbarem Licht verwendet (siehe Bild).

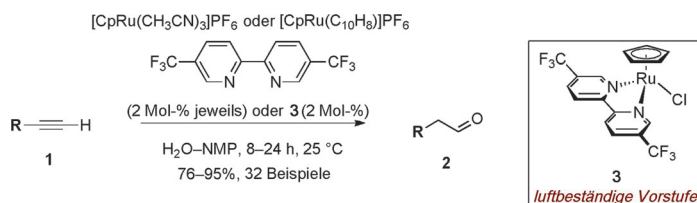


Homogene Katalyse

L. Li, M. Zeng,
S. B. Herzon* 8026–8029



Broad-Spectrum Catalysts for the Ambient
Temperature Anti-Markovnikov Hydration
of Alkynes



Hydratisierung von Alkinen: Die von 5,5'-Bis(trifluormethyl)-2,2'-bipyridin abgeleiteten Halbsandwich-Rutheniumkomplexe zeigen eine hohe Aktivität bei der Anti-

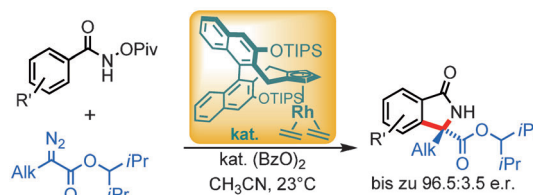
Markownikoff-Hydratisierung terminaler Alkine (siehe Bild). Eine Reihe von Alkinen wurde mit nur 2 Mol-% Metallbeladung in 8–24 h zu Aldehyden hydratisiert.

C-H-Aktivierung

B. Ye, N. Cramer* 8030–8033



Asymmetric Synthesis of Isoindolones by
Chiral Cyclopentadienyl-Rhodium(III)-
Catalyzed C–H Functionalizations



Heterocyclensynthese: Chirale Isoindolone werden durch die Rhodium(III)-katalysierte enantioselektive Reaktion von Arylhydroxamaten mit alkylsubstituierten

Diazoestern bei milden Bedingungen erhalten. Chirale Cyclopentadienyl-liganden mit einem Biarylgerüst liefern sehr gute Enantioselektivitäten.

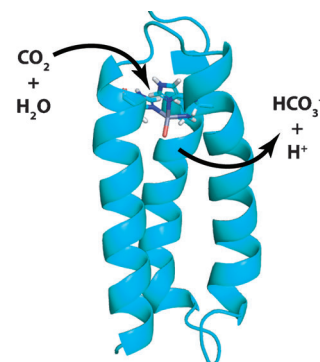
Metalloenzym-Design

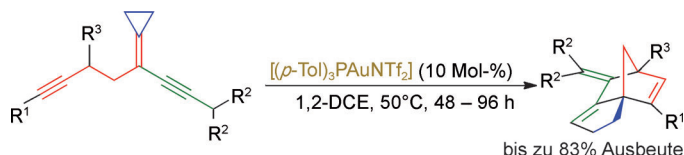
V. M. Cangelosi, A. Deb,
J. E. Penner-Hahn,
V. L. Pecoraro* 8034–8037



A De Novo Designed Metalloenzyme for
the Hydration of CO₂

Um Größenordnungen besser: Ein synthetisches Metalloenzym katalysiert die Hydratisierung von Kohlendioxid 1400-mal effizienter als Carboanhydrase II, das selbst eines der effizientesten Enzyme überhaupt ist. Das entwickelte Zinkenzym übertrifft auch niedermolekulare Carboanhydrasemodelle. Bild: Zn violett, N dunkelblau, O rot, C cyan.





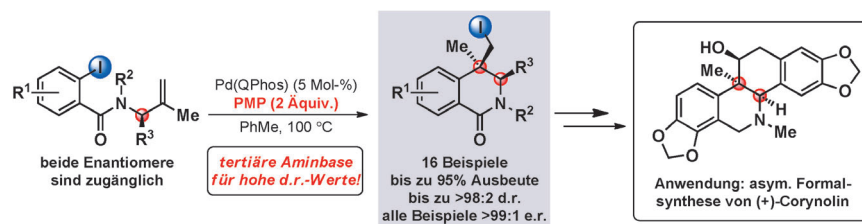
Gold trifft Alkylidencyclopropan: Kationische Goldkatalysatoren vermitteln die stark exotherme (ca. 60 kcal mol⁻¹) Cycloisomerisierung von 1,6-Diinen, die eine Alkylidencyclopropan-Einheit tragen. Diese diastereoselektive Methode erzeugt

1,2-Trimethylnorbornane, die ein wichtiger Baustein für abiotische Zielmoleküle und Sesquiterpen-Naturstoffe sind. DCE = 1,2-Dichlorethan, Tf = Trifluormethansulfonyl, Tol = Toluyl.

Goldkatalyse

H. Zheng, L. L. Adduci, R. J. Felix, M. R. Gagné* 8038 – 8041

Gold-Catalyzed Diastereoselective Cycloisomerization of Alkylidene-Cyclopropane-Bearing 1,6-Diynes



Carboiodierung

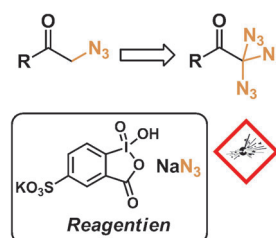
D. A. Petrone, H. Yoon, H. Weinstabl, M. Lautens* 8042 – 8046

Additive Effects in the Palladium-Catalyzed Carboiodination of Chiral N-Allyl Carboxamides

Chirale Dihydroisochinoline werden durch eine effiziente diastereoselektive Pd⁰-katalysierte Carboiodierung hergestellt. Die Zugabe der sterisch anspruchsvollen tertiären Aminbase 1,2,2,6,6-Pentame-

thylpiperidin (PMP) führt zu einem deutlichen Anstieg der Diastereoselektivität. Die Methode wurde auf die asymmetrische Formalsynthese von (+)-Corynolin angewendet.

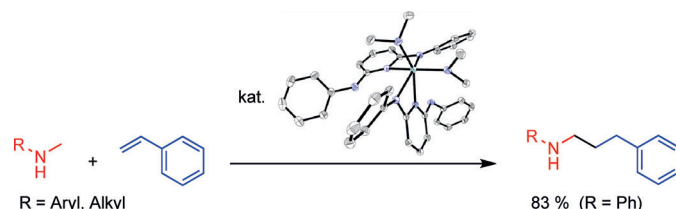
Explosives Trio: Geminale Triazide sind einfach und in großer Breite herstellbar, wenn man Oxocarbonsäuren, Iodmethylketone oder terminale Olefine als Ausgangsmaterialien für oxidative Azidierungen mit Natriumazid und einem milden 2-Iodoxybenzoesäurederivat nutzt. Zusätzlich zu dieser bislang nicht in Erscheinung getretenen Klasse von Aziden können auch α -Azidoester über die beschriebenen Verfahren aufgebaut werden.



Organische Azide

P. Klahn, H. Erhardt, A. Kotthaus, S. F. Kirsch* 8047 – 8051

Über die Synthese von α -Azidoestern und geminalen Triaziden



Ein neuer Titan-Katalysator mit 2,6-Bis(phenylamino)pyridinato-Liganden ermöglicht erstmals hoch regioselektive Hydroaminoalkylierungen von Styrolen unter Bildung der linearen Produkte. Hierdurch eröffnet sich ein neuer und

flexibler einstufiger Zugang zur pharmakologisch wichtigen Stoffklasse der 3-Arylpropylamine. In analoger Weise lassen sich auch (E)-1-Phenyl-1,3-butadiene zu den entsprechenden linearen Produkten umsetzen.

C-H-Aktivierung

J. Dörfler, T. Preuß, A. Schischko, M. Schmidtman, S. Doye* 8052 – 8056

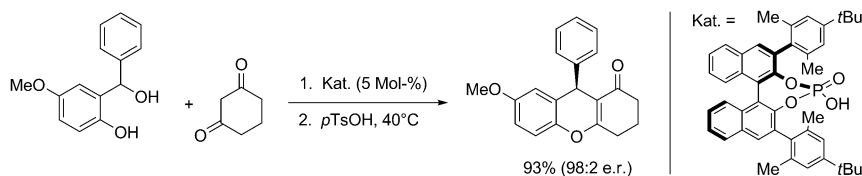
Ein 2,6-Bis(phenylamino)pyridinato-Titan-Katalysator für die hoch regioselektive Hydroaminoalkylierung von Styrolen und 1,3-Butadienen

Asymmetrische Katalyse

O. El-Sepelgy, S. Haseloff, S. K. Alamsetti,
C. Schneider* 8057–8061



Brønsted-Säure-katalysierte konjugierte Addition von β -Dicarbonylverbindungen an in situ erzeugte *ortho*-Chinomethide – enantioselektive Synthese von 4-Aryl-4*H*-chromenen



Chirale Phosphorsäuren erzeugen in situ H-Brücken-gebundene *ortho*-Chinomethide, die von β -Diketonen und β -Ketoestern enantioselektiv angegriffen und in einem nachfolgenden Schritt zu wichtigen

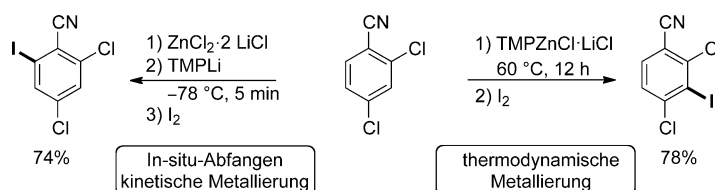
4-Aryl-4*H*-chromenen und verwandten Heterocyclen cyclisiert werden können. Damit wird der Anwendungsbereich der enantioselektiven Phosphorsäure-Katalyse um einen wichtigen Prozess erweitert.

Regioselektive Metallierung

A. Frischmuth, M. Fernández, N. M. Barl,
F. Achraimer, H. Zipse, G. Berionni,
H. Mayr, K. Karaghiosoff,
P. Knochel* 8062–8066



In-situ-Abfangmethode zur Metallierung funktionalisierter Arene und Heteroarene mit TMPLi in Gegenwart von ZnCl_2 und anderen Metallsalzen



Schnell, schneller, am schnellsten: Aromatische oder heterocyclische Substrate gehen bei Behandlung mit TMPLi eine kinetische Lithierung ein und können anschließend mit Metallsalzen wie MgCl_2 , ZnCl_2 oder CuCN zu den funktionalisier-

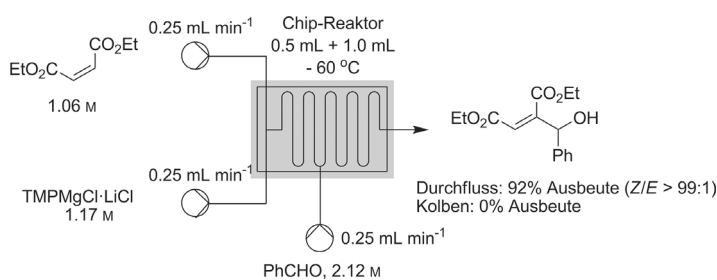
ten Organometallreagentien transmetalliert werden. So gelingen die schnelle Metallierung von Pyridinen mit Nitro-, Ester- oder Cyangruppen und die Herstellung kinetischer Regioisomere funktionalisierter Arene und Heterocyclen.

Durchflussmetallierung

T. P. Petersen, M. R. Becker,
P. Knochel* 8067–8071

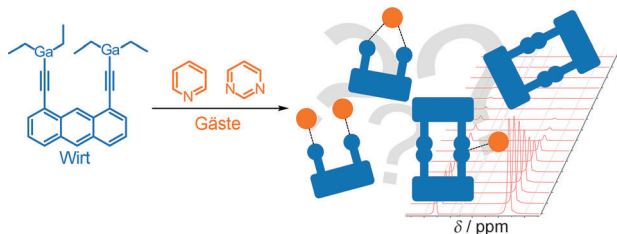


Magnesierung funktionalisierter Heterocyclen und Acrylate unter Verwendung von $\text{TMPMgCl} \cdot \text{LiCl}$ in kontinuierlichem Fluss



Durchflussbedingungen ermöglichen eine praktikable Metallierung funktionalisierter Heterocyclen und verschiedener Acrylate unter Verwendung der Base $\text{TMPMgCl} \cdot \text{LiCl}$ (TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl). Gewöhnlich können unter Durchflussbedingungen günstigere Temperaturen und

sehr kurze Reaktionszeiten erreicht werden. Empfindliche Acrylderivate können unter Flussbedingungen magnesiert werden. Darüber hinaus sind Flussreaktionen ohne weitere Optimierung skalierbar.



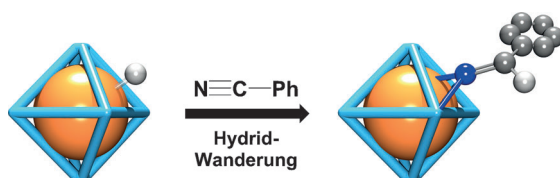
Die dynamische Wirt-Gast-Komplex-Bildung wurde unter Verwendung einer neuartigen Kombination aus NMR-Titration und Diffusions-NMR-Spektroskopie untersucht. Der Wirt war hierbei das zweizählige 1,8-Bis[(diethylgallanyl)ethi-

nylanthracen, und als Gast-Komponenten wurden Pyridin und Pyrimidin verwendet. Die genaue Auswertung der Diffusions-NMR-spektroskopischen Experimente erforderte die gezielte Synthese maßgeschneiderter Referenzverbindungen.

Wirt-Gast-Chemie

J.-H. Lamm, P. Niermeier, A. Mix, J. Chmiel, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel* — 8072 – 8076

Aufklärung des Bildungsmechanismus von Wirt-Gast-Komplexen und Identifizierung von Intermediaten mithilfe von NMR-Titration und Diffusions-NMR-Spektroskopie



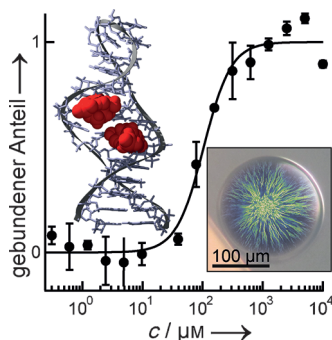
Bei der Reaktion von $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ und $[(\text{PPh}_3\text{CuH})_6]$ wird selektiv der intermetalloide Cluster $[(\text{Cp}^*\text{AlCu})_6\text{H}_4]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) gebildet. Die hohe Affinität von Cp^*Al zu Cu ermöglicht die Substitution der Phosphinliganden der Kupferhydrid-

vorstufe und die Stabilisierung des Cu_6 -Kerns durch Einbettung in einen Al_6 -Käfig. Der Hydridcluster M_{12}H_4 reagiert mit Benzonitril in einer stöchiometrischen Hydrometallierung zu $[(\text{Cp}^*\text{AlCu})_6\text{H}_3(\text{N}=\text{CHPh})]$.

Aluminium/Kupfer-Cluster

C. Ganesamoorthy, J. Weßing, C. Kroll, R. W. Seidel, C. Gemel, R. A. Fischer* — 8077 – 8081

Der intermetalloide Cluster $[(\text{Cp}^*\text{AlCu})_6\text{H}_4]$, Stabilisierung eines Cu_6 -Kerns in einer oktaedrischen Al_6 -Hülle: molekulare Modellverbindungen für Hume-Rothery-Nanophasen



Tropfen für Tropfen Quantität: In 10-nL-Tropfen wurden Affinität, Kooperativität und Pufferabhängigkeit des AMP-Aptamers über Thermophorese quantifiziert. Es wurde 50-mal weniger Probe als bei etablierten Kapillarmessungen verbraucht. In den lokal geheizten nL-Proben wurden Temperatur, Marangoni-Fluss und Konzentration mit Fluoreszenzmikroskopie und numerischer Simulation analysiert. Die Methode ist hochdurchsatzfähig und automatisierbar.

Biomolekulare Interaktionsanalytik

S. A. I. Seidel, N. A. Markwardt, S. A. Lanzmich, D. Braun* — 8082 – 8086

Thermophorese in Nanoliter-Tropfen zur Quantifizierung von Aptamer-Bindungen

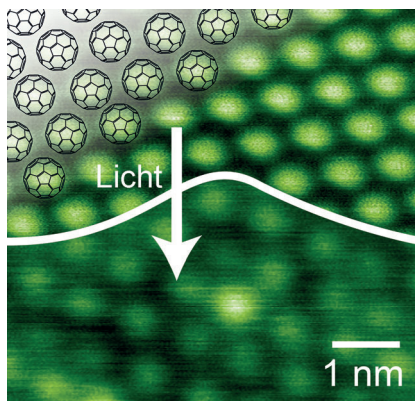


Gerichtete kovalente Netzwerke

R. Lindner, P. Rahe, M. Kittelmann,
A. Gourdon, R. Bechstein,
A. Kühnle* ————— **8087 – 8090**



Templatgesteuerte Photoreaktion von C_{60}
auf Calcit



Reaktionen auf Nichtleitern: C_{60} -Fullerene wurden auf dem Nichtleiter Calcit photochemisch zur Reaktion gebracht. Die Inselstrukturen wurden vor und nach der Bestrahlung mithilfe von Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie (NC-AFM) untersucht. Es bildeten sich Domänen kovalent verknüpfter Moleküle entlang spezifischer Substratrichtungen. Die hierbei beobachtete gerichtete Reaktion wird durch ein einfaches Modell auf Basis der Gitterfehl-anpassung erklärt.



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



Diesen Artikel begleitet eines der Titel-
bilder dieses Hefts (Front- und Rück-
seite, 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.

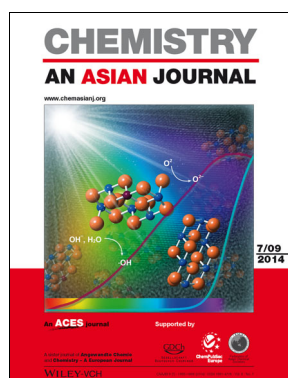


Hot Paper – von der Redaktion auf der
Basis von Gutachten als von großer
Bedeutung für ein besonders intensiv
bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.



Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access).

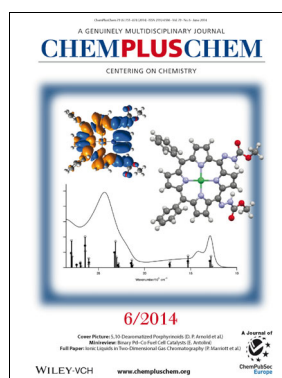
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org