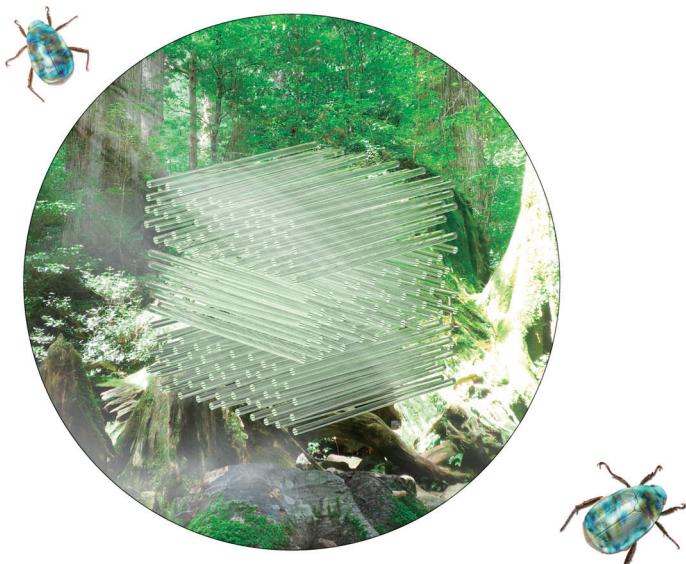


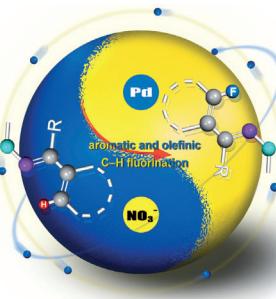
Aerogele ...



... mit 3D-geordneten Nanofasergerüsten aus flüssigkristalliner Nanocellulose werden von T. Saito et al. in der Zuschrift auf S. 10562 ff. beschrieben. Die Nanocellulose besteht aus mechanisch stabilen, carboxylierten Cellulose-Nanofasern in nematischer Anordnung, die aus Holzbiomasse durch ein wasserbasiertes Verfahren erhalten wurden. Die Aerogele zeichnen sich durch gute Isolationseigenschaften, optische Transparenz und mechanische Belastbarkeit aus.

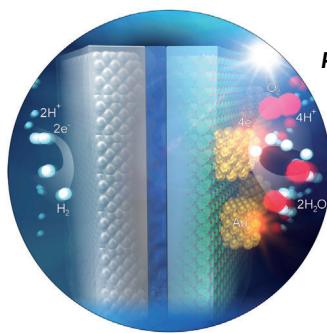
Fluorierung

In ihrer Zuschrift auf S. 10498 ff. schildern D.-Q. Xu, Z.-Y. Xu und Mitarbeiter die Fluorierung von aromatischen und olefinischen C(sp²)-H-Bindungen in Gegenwart katalytischer Mengen von günstigem und ungiftigem Nitrat.



Photochemie

In der Zuschrift auf S. 10518 ff. stellen H. Misawa et al. eine Methode zur plasmoneninduzierten Wasserspaltung durch Einstrahlung von sichtbarem Licht vor, bei der beide Seiten desselben Strontiumtitanat-Trägers verwendet werden.



Platinbasierte Katalysatoren

V. Matolín, J. Libuda, K. M. Neyman et al. zeigen in der Zuschrift auf S. 10693 ff., dass Pt-CeO₂-Materialien mit der höchstmöglichen Edelmetalldispersion als Katalysatoren synthetisiert werden können.



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
jpiess@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

Get the **Angewandte App**

International Edition



Available on the
App Store

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

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



Editorial



„... Das letzliche Ziel unserer wissenschaftlichen Arbeiten und Schulungsaktivitäten ist es nicht nur, die C-H-Funktionalisierung zu einem Hauptthema der Chemikergemeinde zu machen, sondern auch, Chemiker auszubilden, die die Vorteile eines Netzwerks von zusammenarbeitenden Forschern nutzen können ...“

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von
Huw M. L. Davies und Daniel Morton.

H. M. L. Davies,*
D. Morton* **10422 – 10424**

Neuartige Syntheseplanung dank C-H-Funktionalisierung – im Team effizienter

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der *Angewandten*

10442 – 10445

Autoren-Profile



„Mein Lieblingsgericht ist alles mit Curry.
Mein Lieblingsort auf der Welt ist San Diego, knapp gefolgt von Xiamen ...“
Dies und mehr von und über Eric Meggers finden Sie auf Seite 10446.

Eric Meggers **10446**

Nachrichten

D. J. Procter



M. C. Willis



E. K. Brechin



D. W. Bruce



H. Braunschweig



A. D. Smith

Preise 2014 der Royal Society
of Chemistry

10447



I. Paterson



T. J. Donohoe



F. Wudl



P. A. Gale



B. Binks

Bücher

The Last Alchemist in Paris

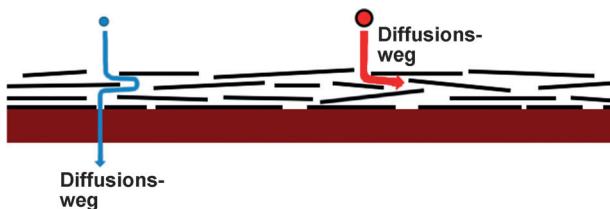
Lars Öhrström

rezensiert von G. Linti

10449

Highlights**Membranen**Z. P. Smith,
B. D. Freeman* **10452 – 10454**

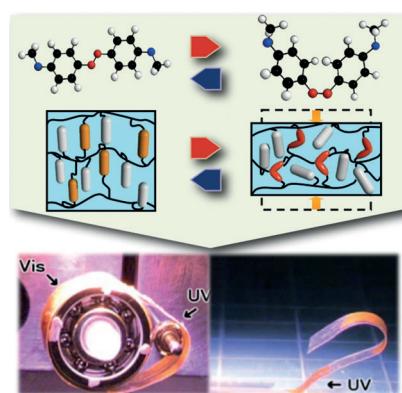
Graphenoxid: eine neue Plattform für hochleistungsfähige Gas- und Flüssigtrennmembranen



Größenabhängig: Graphenoxid kann in Form dünner Schichten mit Defekten und Zwischenschichtstrukturen mit Abmessungen abgeschieden werden, die zur gröszenbasierten Trennung von Molekülen

geeignet sind und einen schnellen Transport durch diese Strukturen ermöglichen. Das Bild veranschaulicht den Weg zweier unterschiedlich großer Moleküle durch Graphenoxidschichten.

Die makroskopische Verformung von photomobilen Materialien bei Bestrahlung mit Licht resultiert aus kooperativen Effekten der vernetzten flüssigkristallinen Polymere. Dieser Aufsatz fasst neuere Fortschritte beim Moleküldesign, den Herstellungsverfahren und der Bildung von Verbundstrukturen sowie potenzielle Anwendungen auf Gebieten wie der Soft-robotik und Mikrofluidik zusammen.

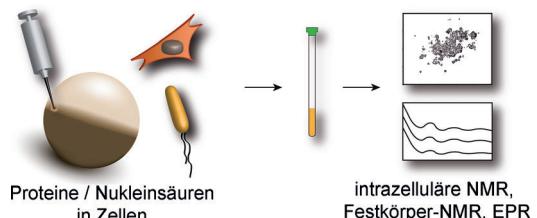
**Kurzaufsätze****Photomechanik**T. Ube, T. Ikeda* **10456 – 10465**

Photomobile Polymermaterialien mit vernetzten flüssigkristallinen Strukturen – Moleküldesign, Herstellung und Funktionen

Aufsätze**Bioanalytische Methoden**

R. Hänsel, L. M. Luh, I. Corbeski,
L. Trantirek, V. Dötsch* — **10466–10480**

Intrazelluläre NMR- und EPR-Spektroskopie von biologischen Makromolekülen



Proteine / Nukleinsäuren
in Zellen

intrazelluläre NMR,
Festkörper-NMR, EPR

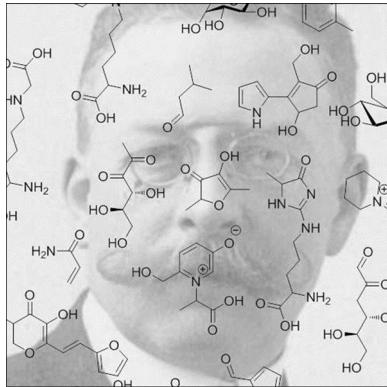
Magnete mit anziehender Wirkung auf die Zellbiologie: Während die NMR-Spektroskopie seit langem bereits für die Erforschung von Zellen und Geweben eingesetzt wurde, gelingt mit der Entwicklung von intrazellulären NMR- und EPR-Techniken nun auch die direkte Untersuchung

der Konformationen, Dynamiken, Wechselwirkungen und posttranslationalen Modifikationen biologischer Makromoleküle in lebenden Zellen. Dieser Aufsatz stellt die wichtigsten Techniken und Anwendungen auf verschiedene zelluläre Systeme und Makromoleküle vor.

Glykierungsreaktionen

M. Hellwig, T. Henle* — **10482–10496**

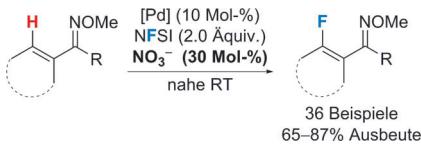
Backen, Altern, Diabetes: eine kurze Geschichte der Maillard-Reaktion



Glykszustände: Die 1912 von Louis-Camille Maillard beschriebene Reaktion von reduzierenden Kohlenhydraten mit Aminokomponenten ist verantwortlich für Geruch, Geschmack und Aussehen thermisch verarbeiteter Lebensmittel. Entsprechende Reaktionen treten auch im Organismus auf und haben eine Bedeutung bei Diabetes und Alterungsprozessen. In diesem Aufsatz soll ein historischer Überblick zu den wichtigsten Erkenntnissen gegeben werden.

Zuschriften**Fluorierung**

S.-J. Lou, D.-Q. Xu,*
Z.-Y. Xu* — **10498–10503**



- milde Reaktionsbedingungen (nahe RT)
- günstige und ungiftige Nitrate als Additiv
- Fluorierung von aromatischen und olefinischen C(sp2)-H-Bindungen

Mild and Versatile Nitrate-Promoted C–H Bond Fluorination

Nitrat macht's möglich: Eine neue und einfache Methode zur Fluorierung von C–H-Bindungen ermöglicht bemerkenswert milde Reaktionsbedingungen (meist nahe Raumtemperatur). Sowohl aromati-

sche als auch olefinische C(sp2)-H-Bindungen wurden in Gegenwart katalytischer Mengen von günstigem und ungiftigem Nitrat selektiv fluoriert.

Frontispiz**Platinfreie Brennstoffzelle**

A. Serov, M. Padilla, A. J. Roy,
P. Atanassov,* T. Sakamoto, K. Asazawa,
H. Tanaka — **10504–10507**

Anode Catalysts for Direct Hydrazine Fuel Cells: From Laboratory Test to an Electric Vehicle



Tuningspezialisten: Hoch aktive Elektrokatalysatoren für Hydrazinhydrat-Brennstoffzellen wurden entwickelt, synthetisiert und in einen Fahrzeugprototyp integriert. Die Materialien zeigen die höchste je gemessene Aktivität mit einer Spitzenstromdichte von $16\,000\text{ A g}^{-1}$ und einer Leistungsdichte von 450 mW cm^{-2} beim Betrieb mit Luft.

Unlock the potential of your chemistry



New Molecule Profiling

Partner with AstraZeneca to advance the discovery of novel therapeutics and improve patients' lives

We are offering:

- Free cheminformatic evaluation and characterisation
- Screening in a broad range of assays spanning therapeutic areas of current interest
- Structural confidentiality and intellectual property rights retained by the partner

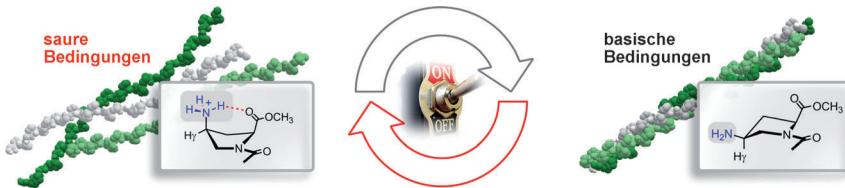
Find out more about AstraZeneca's New Molecule Profiling at
openinnovation.astrazeneca.com/what-we-offer/new-molecule-profiling/

Find out more about AstraZeneca's Open Innovation programme at openinnovation.astrazeneca.com

Kollagen

C. Siebler, R. S. Erdmann,
H. Wennemers* — **10508 – 10512**

- Switchable Proline Derivatives: Tuning the Conformational Stability of the Collagen Triple Helix by pH Changes



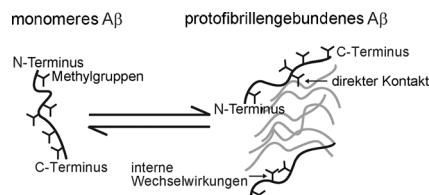
Kleines Proton, großer Einfluss: (4S)-Aminoprolin ist ein pH-sensitiver Schalter, mit dem die Konformation von Peptiden und Proteinen reversibel beeinflusst werden kann. Die pH-abhängige Konfor-

mationsänderung des Ringpuckers und die Bildung bzw. Auflösung einer transannularen H-Brücke wurden zur reversiblen Steuerung der Stabilität der Kollagen-Tripelhelix eingesetzt.

Proteinwechselwirkungen

N. L. Fawzi,* D. S. Libich, J. Ying,
V. Tugarinov,
G. M. Clore* — **10513 – 10517**

- Characterizing Methyl-Bearing Side Chain Contacts and Dynamics Mediating Amyloid β Protomeric Interactions Using $^{13}\text{C}_{\text{methyl}}$ -DEST and Lifetime Line Broadening

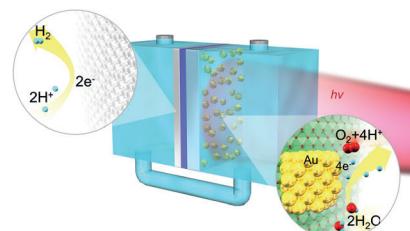


Aggregaten auf der Spur: Amyloid- β -Aggregate spielen bei der Entstehung der Alzheimer-Krankheit eine Schlüsselrolle. Die kurzebigen Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen von monomeren Amyloid β , die auf der Oberfläche sehr großer (2–80 MDa) Protofibrillenaggregate auftreten, können durch $^{13}\text{C}_{\text{methyl}}$ -NMR-Spektroskopie über die Lebensdauer-Linienvielfachheit und mittels „Dark-State“-Austauschsättigungstransfer (DEST) untersucht werden.

Wasserspaltung

Y. Zhong, K. Ueno, Y. Mori, X. Shi,
T. Oshikiri, K. Murakoshi, H. Inoue,
H. Misawa* — **10518 – 10522**

- Plasmon-Assisted Water Splitting Using Two Sides of the Same SrTiO_3 Single-Crystal Substrate: Conversion of Visible Light to Chemical Energy



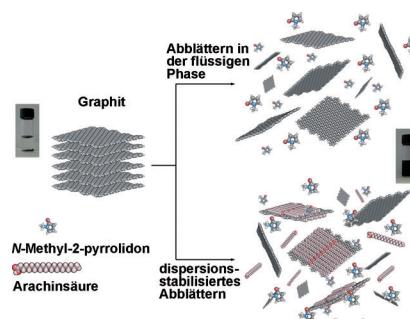
Photochemie: Eine Methode zur plasmoneninduzierten Wasserspaltung durch sichtbares Licht wird vorgestellt, die an beiden Seiten desselben SrTiO_3 -Trägers stattfindet (siehe Bild). Das Spektrum für die H_2 -Entwicklung ist fast deckungs-gleich mit dem Plasmonenresonanzspek-trum und zeigt, dass die plasmonen-induzierte Ladungstrennung an der Au/SrTiO_3 -Grenzfläche die Wasser-oxida-tion und die Protonenreduktion fördert.

Innen-Rücktitelbild

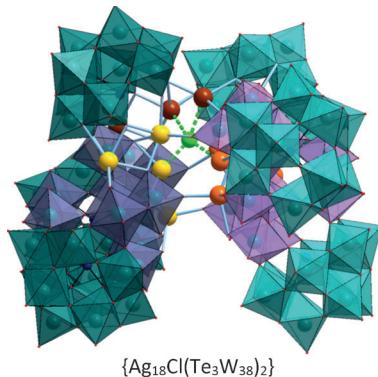
Supramolekulare Chemie

A. Ciesielski, S. Haar, M. El Gemayel,
H. Yang, J. Clough, G. Melinte, M. Gobbi,
E. Orgiu, M. V. Nardi, G. Ligorio,
V. Palermo, N. Koch, O. Ersen,
C. Casiraghi, P. Samori* — **10523 – 10529**

- Harnessing the Liquid-Phase Exfoliation of Graphene Using Aliphatic Compounds: A Supramolecular Approach



Graphendispersionen: Eine einfache Methode wird vorgestellt, mit der homogene Dispersionen unfunktionalisierter und nicht-oxidiertener Graphennanoblätter in 1-Methyl-2-pyrrolidon hergestellt werden können (siehe Bild). Einfache molekulare Bausteine werden als disper-sionsstabilisierende Verbindungen wäh-rend des Abblätterungsprozesses in der flüssigen Phase verwendet und führen zu einer Zunahme der Konzentration der Graphendispersionen.

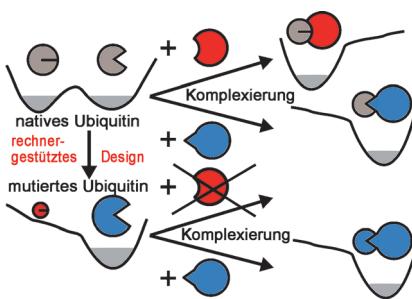


Cluster-in-Cluster: Polyoxyometallatcluster $[H_{(10+m)}Ag_{18}Cl(Te_3W_{38}O_{134})_2]_n$ mit $n=1$ und $m=0$, $n=2$ und $m=3$ sowie $n=\infty$ und $m=5$ wurden nach jeweils 4, 10 und 14 Tagen aus der gleichen Reaktionsmischung isoliert. Der vorgeschlagene Mechanismus für die Bildung dieser Cluster wurde durch ESI-MS-Analyse bestätigt, und Kontrollexperimente bewiesen die entscheidende Rolle, die TeO_3^{2-} , Cl^- und Ag^+ in der Selbstorganisation dieser Verbindungen spielen.

Polyoxometallate

C. Zhan, J. M. Cameron, J. Gao,
J. W. Purcell, D.-L. Long,*
L. Cronin* **10530 – 10534**

Time-Resolved Assembly of Cluster-in-Cluster $\{Ag_{12}\}$ -in- $\{W_{76}\}$ Polyoxyometallates under Supramolecular Control



Da die Proteindynamik untrennbar mit der Proteinfunktion verbunden ist, lässt sich letztere durch Manipulation der ersten verändern. Die Spezifität der Protein-Protein-Bindung kann allein durch eine gezielte Änderung in der konformativen Präferenz variiert werden, während die Bindungsschnittstelle unberührt bleibt. Dieser Mechanismus, der in der Natur für die Kontrolle der Bindungsspezifität genutzt wird, liefert eine neuartige Route zum Design von Proteinfunktion.

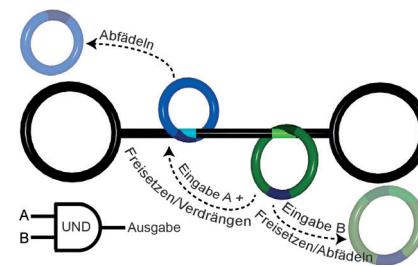
Proteindesign

S. Michielssens, J. H. Peters, D. Ban,
S. Pratihar, D. Seeliger, M. Sharma,
K. Giller, T. M. Sabo, S. Becker, D. Lee,
C. Griesinger,
B. L. de Groot* **10535 – 10539**

A Designed Conformational Shift To Control Protein Binding Specificity



Bewegung auf der DNA: Eine durch Licht und Oligodesoxynukleotide induzierte Abfolge von Verdrängen und Abfädeln eines Makrocyclus führt zu einem UND-Logikgatter auf einem Doppelstrang-DNA-[3]Rotaxan. Solche Strukturen könnten im Nanoengineering, DNA-basierten Rechnen und sogar in der Nanomedizin Anwendung finden.



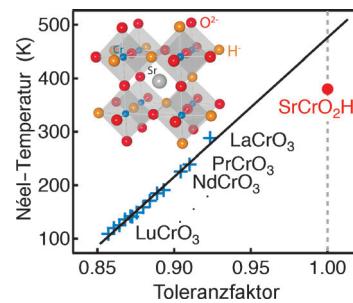
DNA-Rotaxan-Shuttles

F. Lohmann, J. Weigandt, J. Valero,
M. Famulok* **10540 – 10544**

Logic Gating by Macrocycle Displacement Using a Double-Stranded DNA [3]Rotaxane Shuttle



Hoher Druck und hohe Temperaturen führen zu dem ersten Chromoxyhydrid. $SrCr_2O_2H$ liegt in Perowskitstruktur vor und weist die höchste antiferromagnetische Ordnungstemperatur (T_N) aller Chromoxide auf, was angesichts der nichtbindenden Cr-H-Cr-Wechselwirkung überrascht. Die hohe T_N ergibt sich aus der verminderten Oktaederverkippung, welche die antiferromagnetische Cr-O-Cr-Kopplung verstärkt und die Konkurrenz zwischen Wechselwirkungen mit nächsten und übernächsten Nachbarn abschwächt.



Chromoxyhydrid

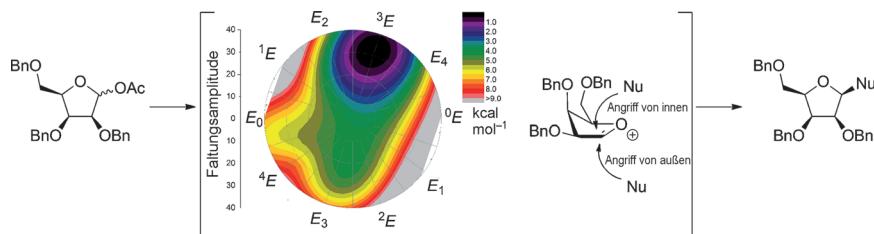
C. Tassel, Y. Goto, Y. Kuno, J. Hester,
M. Green, Y. Kobayashi,
H. Kageyama* **10545 – 10548**

Direct Synthesis of Chromium Perovskite Oxyhydride with a High Magnetic-Transition Temperature



Kohlenhydrate

E. R. van Rijssel, P. van Delft, G. Lodder,
H. S. Overkleef, G. A. van der Marel,
D. V. Filippov,*
J. D. C. Codée* — **10549–10553**



█ Furanosyl Oxocarbenium Ion Stability and Stereoselectivity

Energielandschaften des vollständigen Konformationsraums wurden für Oxocarbeniumionen der vier Pentofuranoside Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose kartiert. Die Freie-Energie-Oberflächen (FESs) vermitteln ein detailliertes Bild von

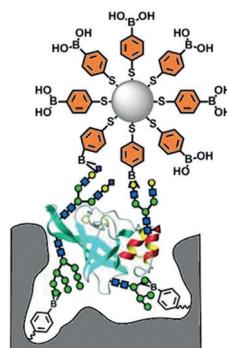
der Stabilität der Oxocarbeniumion-Konformere und vom Einfluss der Ringsubstituenten. Die FES-Karten erklären den stereochemischen Verlauf bei Kondensationen von Furanosylacetat-Donoren.

Glykoprotein-Assay

J. Ye, Y. Chen, Z. Liu* — **10554–10557**

█ A Boronate Affinity Sandwich Assay: An Appealing Alternative to Immunoassays for the Determination of Glycoproteins

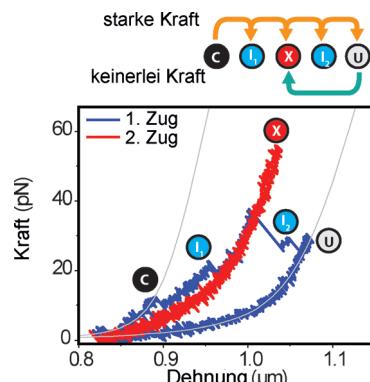
Spuren von Glykoproteinen können spezifisch und empfindlich in komplexen Proben nachgewiesen werden. Ein gewünschtes Glykoprotein wird durch eine Anordnung molekular geprägter und boronatfunktionalisierter Polymere spezifisch eingefangen und anschließend mit boronatfunktionalisierten Silber-nanopartikeln markiert. Dann wird die oberflächenverstärkte Raman-Streuung des resultierenden Komplexes (siehe Bild) gemessen.



Proteininfaltung

A. Mashaghi, S. Mashaghi,
S. J. Tans* — **10558–10561**

█ Misfolding of Luciferase at the Single-Molecule Level



Falsch gefaltet: Unter Anwendung einer Zugkraft entfaltet sich ein einzelnes Luciferase-Moleköl in einem vielstufigen Prozess, wobei auf dem Weg zum vollständig entfalteten Zustand (U) mehrere intermediaire Konformationen durchlaufen werden (I). Wird der Zug gelockert, so kann das Moleköl einen fehlgefalteten Zustand (X) mit langer Lebensdauer und hoher mechanischer Stabilität einnehmen, was die Bildung des komplett gefalteten Zustands (C) zurückdrängt.

Geordnete Aerogele

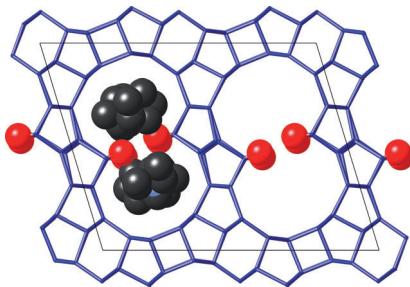
Y. Kobayashi, T. Saito,*
A. Isogai — **10562–10565**

█ Aerogels with 3D Ordered Nanofiber Skeletons of Liquid-Crystalline Nanocellulose Derivatives as Tough and Transparent Insulators

Ein strukturell neuartiges Aerogel wurde ausgehend von einer nematischen flüssigkristallinen Dispersion aus mechanisch stabilen, carboxylierten Cellulose-Nanofasern durch säureinduzierten Sol-Gel-Übergang und überkritisches Trocknen hergestellt. Das Aerogel zeichnet sich durch gute Isolierungseigenschaften, optische Transparenz und mechanische Belastbarkeit aus.



Titelbild

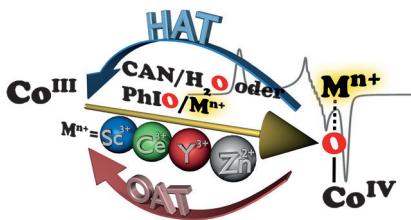


Molekulare Siebe: Durch die Kombination verschiedener Methoden der Strukturanalyse wurde die Kristallstruktur des ersten Zeolithen mit hohem Silikatgehalt bestimmt, der Kanäle aus 18er Ringen enthält (SSZ-61; siehe Bild). Das Material ist thermisch stabil, und die ungewöhnliche Hantelform der Poren mit in die Kanäle weisenden O-Atomen ermöglicht es, dort katalytisch aktive Zentren einzuführen.

Zeolithstrukturen

S. Smeets, D. Xie,* C. Baerlocher,
L. B. McCusker,* W. Wan, X. Zou,
S. I. Zones _____ **10566–10570**

High-Silica Zeolite SSZ-61 with Dumbbell-Shaped Extra-Large-Pore Channels



Welche Rolle spielt das Metall?

Cobalt(IV)-Oxidokomplexe, die redox-inaktive Metallionen (Sc^{3+} , Ce^{3+} , Y^{3+} , Zn^{2+}) koordinieren, wurden für Oxygenierungsreaktionen untersucht. Rechnungen ergeben, dass die Koordination der Metallionen an den Cobalt-Oxido-Kern die Elektrophilie des Sauerstoffs erhöht. Dies bestätigt die wichtige Rolle von redox-inaktiven Metallionen bei der Bildung hochvalenter Metall-Oxido-Kerne als ein notwendiger Schritt für die chemische und biologische O_2 -Entwicklung. CAN = Cerammoniumnitrat.

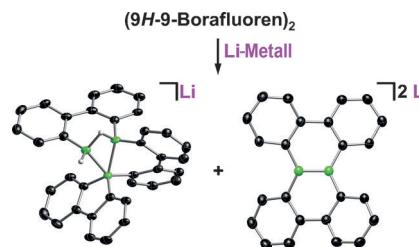
Cobalt-Oxo-Komplexe

S. Hong, F. F. Pfaff, E. Kwon, Y. Wang,
M.-S. Seo, E. Bill, K. Ray,*
W. Nam* _____ **10571–10575**

Spectroscopic Capture and Reactivity of a Low-Spin Cobalt(IV)-Oxo Complex Stabilized by Binding Redox-Inactive Metal Ions



Was für einen Unterschied ein Elektron doch machen kann: Einschneidende Umlagerungen des 9H-9-Borafuoren-Gerüsts sind die Folge, wenn dem System durch Zusatz von Lithiummetall Elektronen zugeführt werden. Zwei Hauptprodukte dieser Reduktion sind ein $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ -Clusteranalogon und ein Graphenausschnitt mit zentraler B=B-Bindung (siehe Bild; C schwarz, H weiß, B grün).



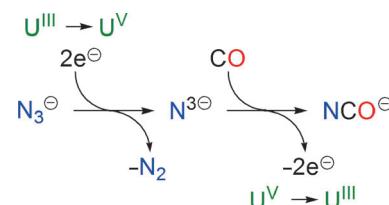
Bor-Kohlenstoff-Cluster

A. Hübner, M. Bolte, H.-W. Lerner,
M. Wagner* _____ **10576–10579**

Extensive Structural Rearrangements upon Reduction of 9H-9-Borafuorene



Vom Azid zum Cyanat: Eine reduktive f-Block-Carbonylierung endständiger Uran(V)- und Uran(VI)-Nitride führt zu Cyanaten, die am Uran verbleiben oder abgespalten werden können. Diese Methode ermöglicht die Denitrifizierung sowie die Schließung eines verblüffend einfachen Syntheszyklus für die Umwandlung von Aziden über Nitride in Cyanate, welcher sich ein $\text{U}^{\text{III}/\text{V}}$ -Zweielektronenredoxpaar zu Nutze macht.



Metallnitride

P. A. Cleaves, D. M. King, C. E. Kefalidis,
L. Maron,* F. Tuna, E. J. L. McInnes,
J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake,
S. T. Liddle* _____ **10580–10583**

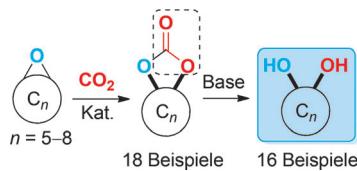
Two-Electron Reductive Carbonylation of Terminal Uranium(V) and Uranium(VI) Nitrides to Cyanate by Carbon Monoxide





Temporäre Schutzgruppen

V. Laserna, G. Fiorani, C. J. Whiteoak,*
E. Martin, E. Escudero-Adán,
A. W. Kleij* **10584–10587**



- günstig und nachhaltig
- CO_2 als Schutzgruppe
- exzellente Toleranz funktioneller Gruppen
- hohe Selektivitäten und Ausbeuten



Carbon Dioxide as a Protecting Group:
Highly Efficient and Selective Catalytic
Access to Cyclic *cis*-Diol Scaffolds

Schützender Kohlenstoff: Aminotriphenolat-Komplexe mit Fe^{III} - oder Al^{III} -Zentren sind effiziente und selektive Katalysatoren für die Umwandlung von funktionalisierten (multi)cyclischen Oxiranen in die entsprechenden *cis*-konfigurierten Car-

bonate. Deren basische Hydrolyse führt zu einer Reihe von nützlichen cyclischen *cis*-Diolen in guten Ausbeuten. In dieser Reaktion agiert CO_2 sowohl als temporäre Schutzgruppe wie auch als Sauerstoff-donor.

1,2,3-Triazole

D. B. Ramachary,* A. B. Shashank,
S. Karthik **10588–10592**



Metallfreier Klick: Eine Vielzahl kommerziell erhältlicher Aldehyde wurde in der metallfreien Organo-Klickreaktion mit Arylaziden zu 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen umgesetzt. Die Methode bietet

eine Alternative zu den bekannten metallkatalysierten Azid-Alkin-Cycloadditionen wie CuAAC, RuAAC und IrAAC. DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en; DMSO = Dimethylsulfoxid.



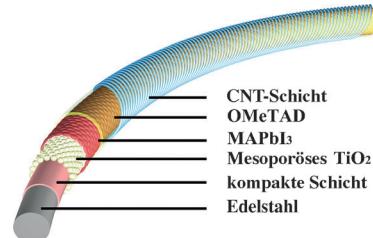
Solarzellen

L. Qiu, J. Deng, X. Lu, Z. Yang,
H. Peng* **10593–10596**

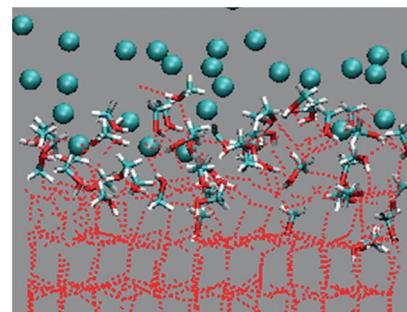


Integrating Perovskite Solar Cells into
a Flexible Fiber

Tragbare Perowskit-Solarzellen mit einer Faserstruktur wurden durch kontinuierliches Wickeln einer ausgerichteten Schicht von Kohlenstoffnanoröhren (CNT) auf einen Edelstahldraht erhalten; dazwischen wurden photoaktive Materialien durch einen Lösungsprozess eingebracht. Die Solarzelle zeichnet sich durch eine exzellente Energieumwandlungseffizienz von 3.3 % aus und kann zu elektronischen Textilien verwoben werden.



Innentitelbild



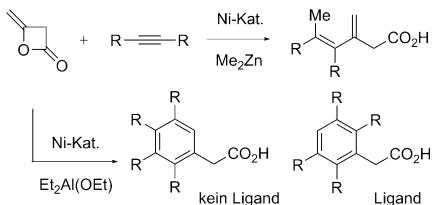
Hydrate

G. McLaurin, K. Shin, S. Alavi,
J. A. Ripmeester* **10597–10601**



Antifreezes Act as Catalysts for Methane
Hydrate Formation from Ice

Katalytische Bildung von Methanhydrat: Wenn pulverisierte gefrorene Wasser-Methanol- oder Wasser-Ammoniak-Lösungen bei 30–125 bar und 253 K mit Methangas in Kontakt gebracht werden (siehe Bild), bildet sich das Hydrat viel schneller als in pulverisiertem Eis ohne Frostschutzmittel. Mit Pulverröntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie kann beobachtet werden, dass das Eis nahezu vollständig das Hydrat bildet.

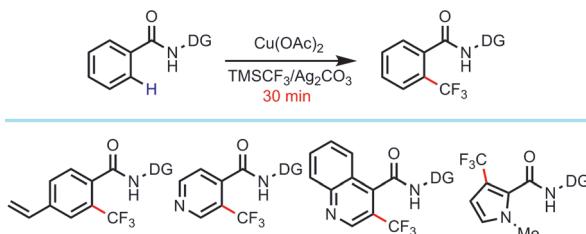


Auf dreierlei Weise: Ein Nickelkatalysator vermittelt die Mehrkomponentenkuppelung von Diketen, einem Alkin und Me_2Zn zu 3-Methylen-4-hexensäuren in exzellenten Ausbeuten. Mit $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OEt})$ bewirkt der gleiche Nickelkatalysator eine Cycloaddition unter Beteiligung einer Dimerisierung eines Alkins zu Phenylessigsäuren, und mit PPh_3 findet eine formale [2+2+1+1]-Cycloaddition zu regiosomeren Phenylessigsäuren statt.

Synthesemethoden

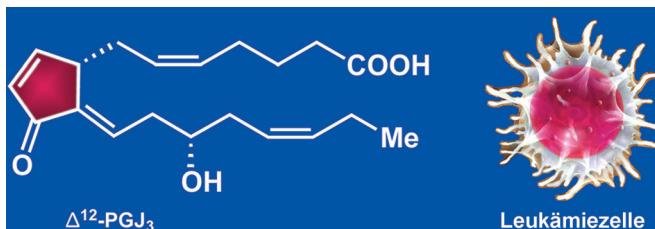
T. Mori, Y. Akioka, H. Kawahara,
R. Ninokata, G. Onodera,
M. Kimura* **10602–10606**

Efficient and Selective Formation of Unsaturated Carboxylic and Phenylacetic Acids from Diketene



CF₃-Einbau: Die direkte *ortho*-Trifluormethylierung von Arenen und Heteroarenen mit TMSCF_3 gelang mithilfe einer Kupfer(II)-vermittelten C-H-Aktivierung. Mechanistische Studien bestätigen, dass

die C-H-Aktivierung anstelle einer einfachen elektrophilen aromatischen Substitution als Schlüsselschritt anzusehen ist. DG = dirigierende Gruppe, TMS = Trimethylsilyl.



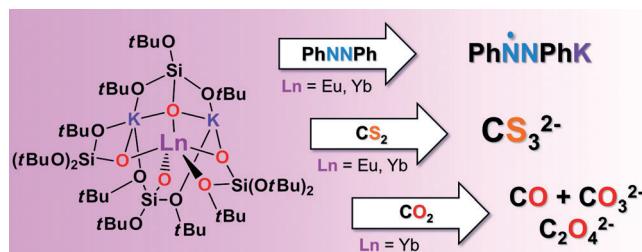
Leukämie-Ablator: Der natürlich vorkommende, hochwirksame und selektive Leukämie-Wirkstoff Δ^{12} -Prostaglandin J_3 ($\Delta^{12}\text{-PGJ}_3$) wurde mittels einer katalytischen, asymmetrischen und konvergenten Strategie aufgebaut. Die Totalsynthese dieses

wertvollen, aber seltenen Substanzen ermöglicht nun biologische Untersuchungen sowie Design, Synthese und biologische Bewertung entsprechender Analoga.

C-H-Aktivierung

M. Shang, S.-Z. Sun, H.-L. Wang,
B. N. Laforteza, H.-X. Dai,*
J.-Q. Yu* **10607–10610**

Exceedingly Fast Copper(II)-Promoted *ortho* C–H Trifluoromethylation of Arenes using TMSCF_3



Homoleptische Siloxidkomplexe von Eu^{II} und Yb^{II} mit sterisch anspruchsvoller und elektronenreicher Koordinationsumgebung wurden hergestellt. Sie sind in der

Lage, Azobenzol, CS_2 und CO_2 unter bereitwilliger Freisetzung der Produkte zu reduzieren.

Totalsynthese

K. C. Nicolaou,* P. Heretsch,
A. ElMarrouni, C. R. H. Hale,
K. K. Pulukuri, A. K. Kudva, V. Narayan,
K. S. Prabhu **10611–10615**

Total Synthesis of Δ^{12} -Prostaglandin J_3 , a Highly Potent and Selective Antileukemic Agent

Aktivierung kleiner Moleküle

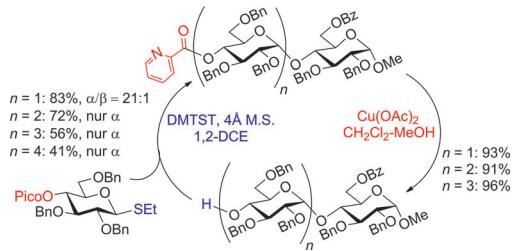
J. Andrez, J. Pécaut, P.-A. Bayle,
M. Mazzanti* **10616–10620**

Tuning Lanthanide Reactivity Towards Small Molecules with Electron-Rich Siloxide Ligands

Glykosylierungen

J. P. Yasomanee,
A. V. Demchenko* — 10621 – 10624

Hydrogen Bond Mediated Aglycone Delivery: Synthesis of Linear and Branched α -Glucans



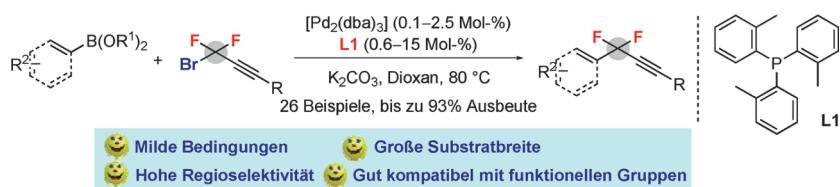
O-Picoloyl-Gruppen an entfernten Positionen können in Glykosylierungsreaktionen für einen seitenselektiven wasserstoffbrückenvermittelten Angriff des Gly-

kosylakzessors sorgen. Eine neue praktische Methode zur stereoselektiven Synthese von Oligosacchariden mit mehreren 1,2-cis-Glucose-Resten wird vorgestellt.

Difluoralkylierung

Y.-B. Yu, G.-Z. He,
X. Zhang* — 10625 – 10629

Synthesis of α,α -Difluoromethylene Alkynes by Palladium-Catalyzed *gem*-Difluoropropargylation of Aryl and Alkenyl Boron Reagents



Milde Bedingungen Große Substratbreite
Hohe Regioselektivität Gut kompatibel mit funktionellen Gruppen

gem-Difluoropropargylierung: Eine Palladium-katalysierte *gem*-Difluoropropargylierung von Aryl- und Alkenylboronsäuren und -estern mit *gem*-Difluoropropargylbromiden wurde entwickelt (siehe Schema;

dba = Dibenzylidenacetone). Diese Kreuzkupplung eignet sich für den Aufbau von komplexen fluorierten Molekülen, insbesondere für die Wirkstoffsynthese.

DOI: 10.1002/ange.201483914

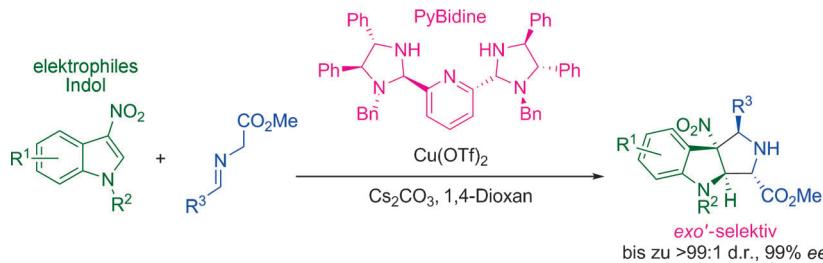
Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Heutzutage sind Organofluorverbindungen besonders in der medizinischen und Agrochemie von großer Bedeutung, und die Art und Weise, wie Fluor-Substituenten die Eigenschaften eines Moleküls verändern, ist ausführlich untersucht worden. Bereits in einem Aufsatz in Heft 19/1964 beschäftigen sich Forscher der Bayer AG mit Fluordichlor-methylthio-Verbindungen und deren Verwendung im Pflanzenschutz. Auf der Suche nach Ersatzstoffen für die damals als Fungizide eingesetzten Kupfer- und

Schwefelverbindungen war man bereits auf die zugrundeliegenden Trichlormethylthio-Verbindungen gestoßen. In ihrem Artikel erläutern die Autoren nun die Synthese einer Reihe von Verbindungen mit der Fluordichlormethansulfenyl-Gruppe und zeigen, dass der Austausch eines Chlorids durch ein Fluorid allgemein zu verbesserter fungizider Wirkung führt, während die höheren Fluor-Analoga wiederum weniger aktiv waren.

Eines der monofluorierten Derivate, das als Euparen vertrieben wurde, war beispielsweise bis 2010 als Pflanzenschutzmittel in Deutschland zugelassen. Es wurde vom Markt genommen, als bekannt wurde, dass dessen Abbauprodukt *N,N*-Dimethylsulfamid bei der Ozonierung zur Trinkwasseraufbereitung Nitrosamine freisetzen kann.

Lesen Sie mehr in Heft 19/1964



Angreifbar: Ein elektrophiles Indol unterliegt einem nukleophilen Angriff an C2 und einer elektrophilen Funktionalisierung an C3. Der PyBidine/Cu-Katalysator (siehe Schema) vermittelt die enantio-

und exo'-selektive [3+2]-Cycloaddition mit Iminoestern und 3-Nitroindolen. Die Reaktion bietet Zugang zu komplexen chiralen Pyrroloindolininen.

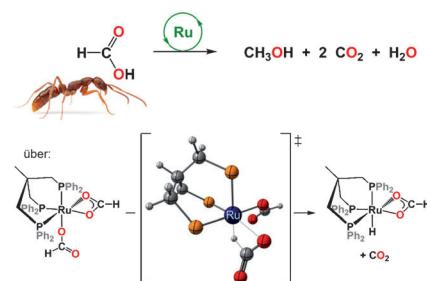
Asymmetrische Katalyse

A. Awata, T. Arai* ————— 10630 – 10633

PyBidine/Copper Catalyst: Asymmetric exo'-Selective [3+2] Cycloaddition using Imino and Electrophilic Indole



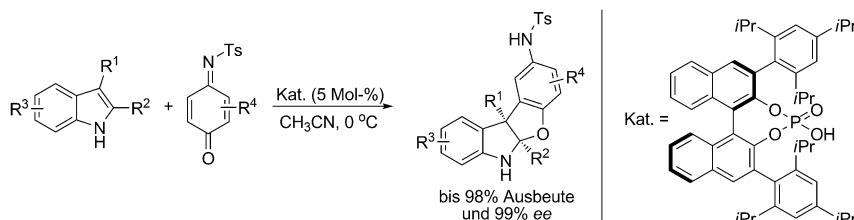
Auf der Suche nach der Selektivität: Die Disproportionierung von Ameisensäure durch molekulare Rutheniumkatalysatoren ergibt Methanol in >50% Ausbeute. Experimentelle Untersuchungen zum Mechanismus und DFT-Studien zeigen verschiedene Reaktionspfade auf, die über transiente Rutheniumhydridspezies verlaufen.



Methanolbildung

S. Savourej, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat* ————— 10634 – 10638

Efficient Disproportionation of Formic Acid to Methanol Using Molecular Ruthenium Catalysts

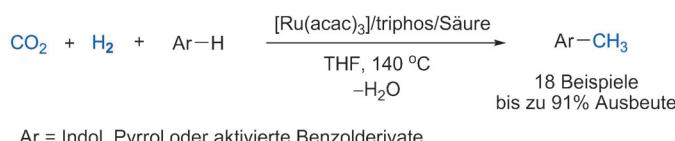


Benzofuroindoline in großer Vielfalt entstehen als Produkte der Titelreaktion in mittleren bis hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten. Ts = 4-Toluolsulfonyl.

Asymmetrische Katalyse

L. Liao, C. Shu, M. Zhang, Y. Liao, X. Hu, Y. Zhang, Z. Wu, W. Yuan, X. Zhang* ————— 10639 – 10643

Highly Enantioselective [3+2] Coupling of Indoles with Quinone Monoimines Promoted by a Chiral Phosphoric Acid



Heterocyclen

Y. Li, T. Yan, K. Junge, M. Beller* ————— 10644 – 10648

Catalytic Methylation of C–H Bonds Using CO₂ and H₂



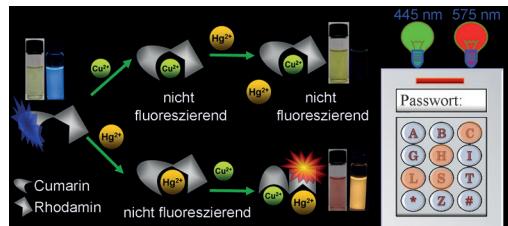
Ersatz für Formaldehyd: Kohlendioxid erweist sich in Gegenwart von H₂ als ein effizientes Methylierungsreagens für Kohlenstoff-Nukleophile wie 2-substituierte Indole, Pyrrole und elektronenreiche

Arene. Experimentelle Daten sprechen für einen formalen Abfang von Formaldehyd. acac = Acetylacetat, triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphanyl methyl)ethan.

Molekulare Funktionseinheiten

X.-J. Jiang, D. K. P. Ng* — **10649 – 10652**

- Sequential Logic Operations with a Molecular Keypad Lock with Four Inputs and Dual Fluorescence Outputs



Ein Cumarin-Rhodamin-Konjugat kann als ratiometrisch und hoch selektiv fluoreszierende Sonde für Hg^{2+} -Ionen verwendet werden. Seine metallresponsiven spektra-

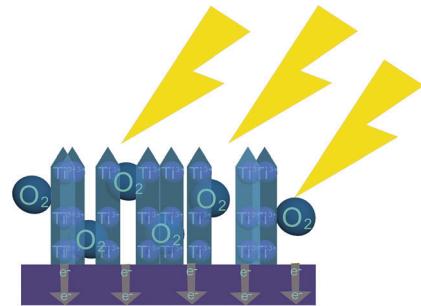
len Eigenschaften wurden ausgenutzt, um ein fortgeschrittenes molekulares Tastaturschloss mit hohem Sicherheitsniveau zu entwerfen.

Photoanoden

C. Mao, F. Zuo, Y. Hou, X. Bu,*
P. Feng* — **10653 – 10657**

- In Situ Preparation of a Ti^{3+} Self-Doped TiO_2 Film with Enhanced Activity as Photoanode by N_2H_4 Reduction

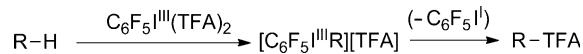
TiO₂ mit Ti-Dotierung: Eine neue Methode ermöglicht die Herstellung hoch stabiler Ti^{3+} -modifizierter TiO_2 -Photoanoden für die H_2O -Oxidation. Mit Ti-Folie als Substrat und einer $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Quelle wurden blaue $\text{Ti}^{3+}/\text{TiO}_2$ -Kristalle über eine einstufige Hydrothermalreaktion gezüchtet. Die Ti^{3+} -Konzentration wurde durch Reduktion mit N_2H_4 erhöht und so die Aktivität verstärkt.



Hypervalente Verbindungen

M. M. Konnick,* B. G. Hashiguchi,
D. Devarajan, N. C. Boaz, T. B. Gunnoe,
J. T. Groves, N. Gunsalus, D. H. Ess,*
R. A. Periana* — **10658 – 10662**

- Selective CH Functionalization of Methane, Ethane, and Propane by a Perfluoroarene Iodine(III) Complex



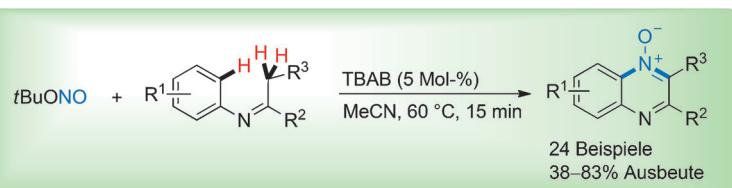
Trifluoracetat(TFA)-Ester entstehen als Produkte der direkten partiellen Oxidation von Methan, Ethan und Propan durch einen hypervalenten Iod(III)-Komplex in dem nicht supersauren Lösungsmittel HTFA. Die Reaktionen sind hoch selektiv,

und für Ethan sind EtTFA-Konzentrationen über 0.5 M erreichbar. Kinetische Analysen und Dichtefunktionalrechnungen sprechen für eine nichtradikalische elektrophile C-H-Aktivierung und eine Iodalkylierung.

C-N-Kupplung

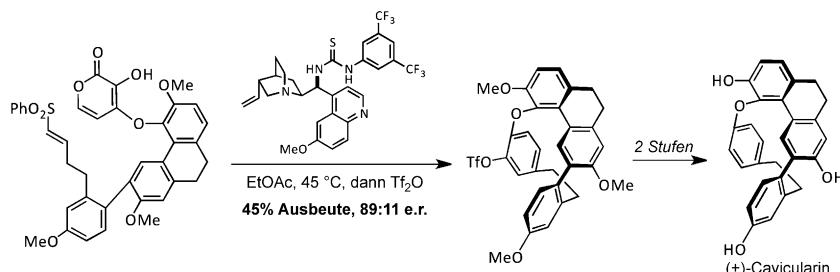
F. Chen, X. Huang, X. Li, T. Shen, M. Zou,
N. Jiao* — **10663 – 10667**

- Dehydrogenative N-Incorporation: A Direct Approach to Quinoxaline N-Oxides under Mild Conditions



Der dehydrierende Einbau eines Stickstoffatoms zur Synthese von Chinoxalin-N-oxiden durch die Funktionalisierung einer $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H-Bindung und zweier $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H-Bindungen in Iminen gelingt

unter übergangsmetallfreien Bedingungen. Einfaches und leicht zugängliches *tert*-Butylnitrit (TBN) wurde als NO-Quelle verwendet. TBAB = Tetrabutylammoniumbromid.



Die Totalsynthese von (+)-Cavicularin beinhaltet die enantio- und regioselektive Diels-Alder-Reaktion eines Pyrons mit einem Vinylsulfon. Das Substrat für diese

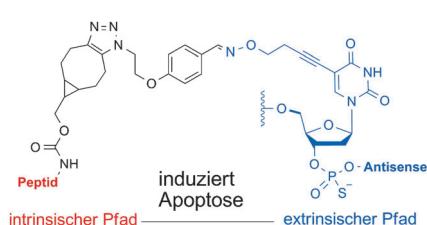
Reaktion wird durch eine regioselektive Dreikomponenten-Suzuki-Kupplung eines nicht symmetrischen Dibromarens im Eintopfverfahren erhalten.

Asymmetrische Synthesen

P. Zhao, C. M. Beaudry* — 10668–10671



Enantioselective and Regioselective Pyrone Diels–Alder Reactions of Vinyl Sulfones: Total Synthesis of (+)-Cavicularin



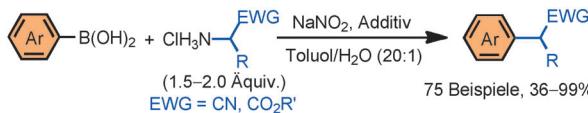
Eine Klappe für zwei Fliegen geht aus der Kombination von Oximligation und spannungsinduzierter [2+3]-Cycloaddition hervor. Die Methode wurde eingesetzt, um Phosphorothioat-Antisense-Oligonukleotide (PSAOs) mit peptidbasierten Wirkstoffen zu verknüpfen. Die Aktivität einer auf mRNA aus c-Flip zielenden PSAO-Sequenz kann durch Konjugation mit einem Peptidmimetikum verstärkt werden, das das antiapoptotische Protein XIAP inhibiert.

Biokonjugation

F. Abendroth, O. Seitz* — 10672–10677



Double-Clicking Peptides onto Phosphorothioate Oligonucleotides: Combining Two Proapoptotic Agents in One Molecule



Ohne Übergangsmetalle oder starke Basen werden α -Arylester und -nitrile über eine desaminierende Kupplung synthetisiert. Das Verfahren nutzt leicht verfügbare Ausgangsmaterialien und ein breites Spektrum an Substraten.

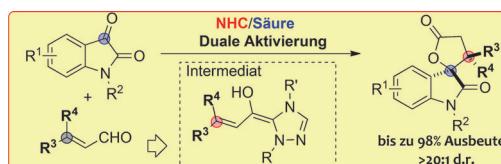
siert. Das Verfahren nutzt leicht verfügbare Ausgangsmaterialien und ein breites Spektrum an Substraten.

Synthesemethoden

G. Wu, Y. Deng, C. Wu, Y. Zhang,
J. Wang* — 10678–10682



Synthesis of α -Aryl Esters and Nitriles: Deaminative Coupling of α -Aminoesters and α -Aminoacetonitriles with Arylboronic Acids



Hallo Nachbar! Eine bisher unbekannte, konjugierte Umpolung von β,β -disubstituierten Enalen durch NHC-Katalyse wurde entdeckt (NHC = N-heterocyclisches Carben); diese ermöglicht den

Aufbau benachbarter quartärer Zentren. Durch duale Katalyse gelingt die Synthese von hochsubstituierten, spirocyclischen Oxindolen.

NHC-Organokatalyse

J.-L. Li, B. Sahoo, C.-G. Daniliuc,
F. Glorius* — 10683–10687



Konjugierte Umpolung von β,β -disubstituierten Enalen durch duale Katalyse mit N-heterocyclischen Carbenen und Brønsted-Säuren: einfacher Aufbau benachbarter, quartärer Stereozentren

Zickzackstreifen

R. Berger, A. Giannopoulos, P. Ravat,
M. Wagner, D. Beljonne,* X. Feng,*
K. Müllen* **10688 – 10692**



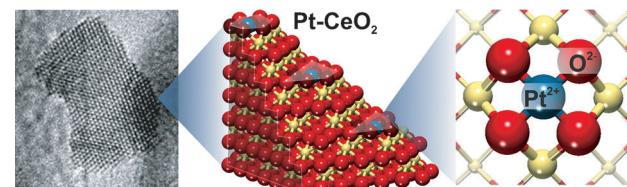
Synthese Stickstoff-dotierter
Zickzakkanten: Dibenzo-9a-azaphenalen
als molekularer Baustein

Ein unbeschriebenes Blatt: Auf der
Grundlage von Dibenzo-9a-azaphenalen
als bislang unbeschriebenem Struktur-
motiv wurde eine Bottom-up-Methode zur
Herstellung stabiler und monodisperser
Graphensegmente mit einer Stickstoff-

dotierten Zickzakrandstruktur entwi-
ckelt. Hiervon ausgehend ist das Ziel die
Synthese ausgedehnter, Stickstoff-dotier-
ter Zickzacknanographene und -nanogra-
phenstreifen.

Heterogene Katalyse

A. Bruix, Y. Lykhach, I. Matolínová,
A. Neitzel, T. Skála, N. Tsud, M. Vorokhta,
V. Stetsovych, K. Ševčíková, J. Mysliveček,
R. Fiala, M. Václavů, K. C. Prince,
S. Bruyère, V. Potin, F. Illas, V. Matolín,*
J. Libuda,*
K. M. Neyman* **10693 – 10698**



Die Taschen voller Platin: Pt-CeO₂-Kataly-
satoren mit höchstmöglicher Edelmetall-
verteilung können auf nanostrukturiertem
CeO₂ durch die Stabilisierung von Pt²⁺ in
{100}-„Nanotaschen“ hergestellt werden

(siehe Bild). Diese neuen, dispergierten
Materialien können dazu beitragen, den
Bedarf an Edelmetallen für Katalysator-
materialien erheblich zu reduzieren.



Auf dem Weg zu größtmöglicher Effizienz
bei der katalytischen Nutzung von
Edelmetallen: atomar dispergiertes
Oberflächen-Platin

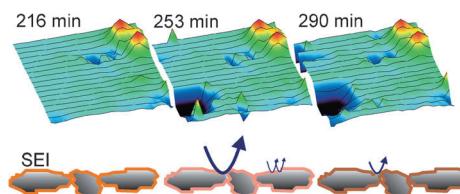
Rücktitelbild

Lithium-Ionen-Batterien

H. Bültner, F. Peters, J. Schwenzel,
G. Wittstock* **10699 – 10704**

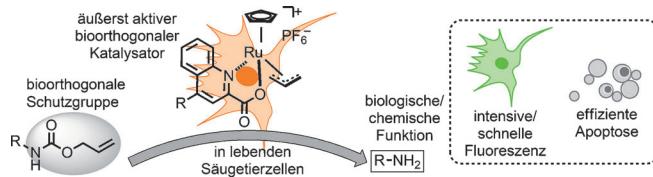


Dektion lokaler und zeitlicher
Veränderungen der Elektrodengrenz-
schicht in Lithium-Ionen-Batterien mit
dem elektrochemischen Rastermikroskop



Die feste Grenzschicht zwischen Elektro-
den und Elektrolyt (SEI) in Lithium-Ionen-
Batterien verhindert die chemische Reak-
tion zwischen dem lithiierten Graphit und
dem Elektrolyten und zeigt in Untersu-
chungen mit dem elektrochemischen

Rastermikroskop lokale Fluktuationen der
passivierenden Eigenschaften. Die direkte
Dektion der raumzeitlichen Dynamik
dieser kritischen SEI-Eigenschaft bietet
viel Potential für die Optimierung der SEI.



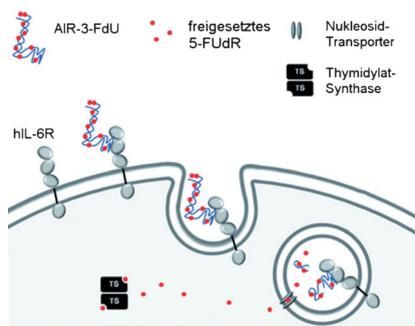
Metallorganische Rutheniumkomplexe
wurden für die bioorthogonale Katalyse unter biologisch relevanten Bedingungen sowie in lebenden Säugerzellen entwickelt. Die Katalysatoren aktivieren Allylcarbamat-geschützte Amine mit bisher

unerreicht hoher katalytischer Aktivität. Eine Fluoreszenzsonde und ein geschütztes Zytostatikum konnten auf effiziente Weise im zellulären Zytoplasma aktiviert werden.

Bioorthogonale Katalyse

T. Völker, F. Dempwolff, P. L. Graumann,
E. Meggers* ————— 10705 – 10710

Fortschritt in Richtung bioorthogonaler Katalyse mit Organometallverbindungen



Trojanisches Chemotherapeutikum: Ein Aptamer, das mehrere Einheiten des Nukleosidanalogons 5-Fluor-2'-desoxyuridin beinhaltet, kann einen direkten zytostatischen Effekt auf bestimmte Zellen ausüben. Es kann in einem einzigen enzymatischen Schritt synthetisiert werden und bindet an einen Zelloberflächenrezeptor, der in das Lysosom transportiert wird. Dort wird das Aptamer durch intrazelluläre Nukleasen abgebaut, wodurch der aktive Wirkstoff gezielt freigesetzt wird.

Wirkstofftransport

S. Kruspe, U. Hahn* ————— 10711 – 10715

Ein intrinsisch 5-Fluor-2'-desoxyuridin beinhaltendes Aptamer für die gezielte Chemotherapie



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.

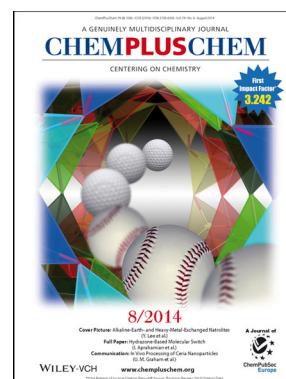
Weitere Informationen zu:



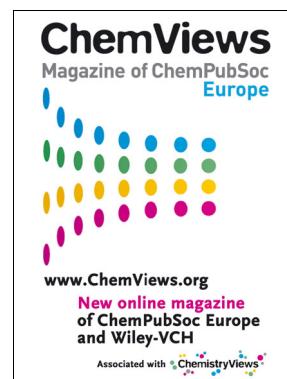
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org