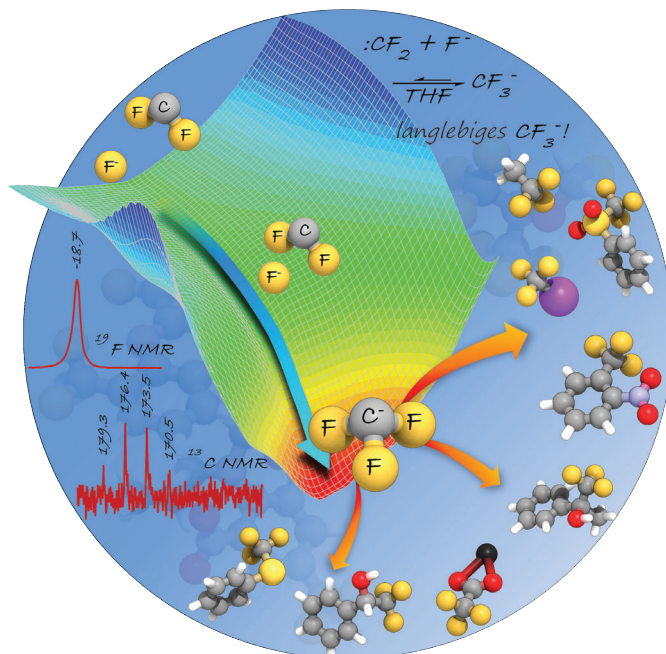


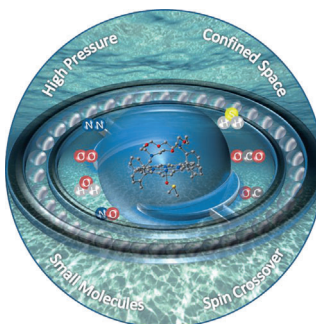
CF_3^- ist eine langlebige Spezies! ...



... Mehr als sechs Jahrzehnte wurde CF_3^- für eine kurzlebige und kinetisch instabile Spezies in kondensierter Phase gehalten. In der Zuschrift auf S. 11759 ff. beschreiben G. K. S. Prakash et al. die ersten konkreten Beweise für die Persistenz des Trifluormethanid-Anions in THF mittels NMR-Spektroskopie. Die Experimente belegen, dass CF_3^- mit $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]^+$ als Gegenion bei niedrigen Temperaturen ziemlich stabil ist.

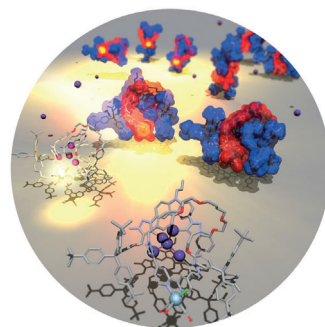
Hochdruckchemie

In der Zuschrift auf S. 11636 ff. berichten I. Ivanić-Burmazović et al. über den Einfluss von eingeschränkten Raumbedingungen auf ein Häm-Eisenzentrum.



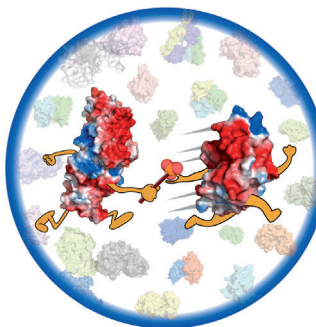
Supramolekulare Chemie

Zur Bildung eines wirksamen Anionensensors kombinieren P. D. Beer et al. in der Zuschrift auf S. 11642 ff. Halogenbrücken und eine optische Sonde in einer verzahnten Wirtstruktur.



NMR-Spektroskopie

In der Zuschrift auf S. 11685 ff. zeigen C. Tang, W.-P. Zhang et al., dass eine Phosphorylierung zwischen zwei Proteinen schon bei einer geringen Bindungsaffinität von 25 mM und einer Lebensdauer ihres Komplexes im μs - bis ms -Bereich stattfinden kann.



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 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.



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

11588–11591

Autoren-Profil



„Meine liebste Tageszeit ist der Morgen, ruhige Momente vor dem Aufwachen aller anderen.
In einer freien Stunde mache ich einen Spaziergang. ...“
Dies und mehr von und über Martin Oestreich finden Sie auf Seite 11592.

Martin Oestreich — 11592–11593

Nachrichten

Preise 2014 der Royal Society of Chemistry — 11594–11595



E. Nakamura



D. R. Spring



M. M. Stevens



M. Fuchter



S. L. Flitsch



G. Davies



T. B. Rauchfuss



E. Bakker



A. I. Cooper

Bücher

Stereoselective Organocatalysis

Ramon Rios Torres

rezensiert von S. Arseniyadis — 11596

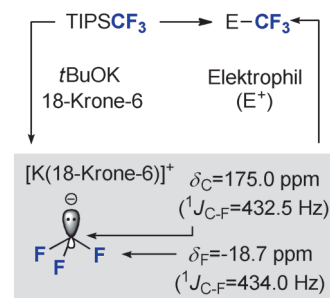
Highlights

Trifluormethylanion

N. Santschi, R. Gilmour* 11598 – 11599

Das (nicht so) kurzlebige
Trifluormethylanion

„Bedingungen, Bedingungen, Bedingungen!“ Prakash et al. beschreiben das „langlebige Trifluormethylanion“ und vervollständigen damit eine jahrzehntealte Geschichte. Das Anion konnte in größeren Mengen hergestellt und durch NMR-Spektroskopie bei variabler Temperatur charakterisiert werden. Diese Entdeckung reiht sich in eine lange Liste von durch die Prakash/Olah-Gruppe isolierten und charakterisierten reaktiven Intermediaten ein.

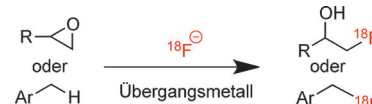


Radiochemie

S. H. Liang,* N. Vasdev* 11600 – 11602

C(sp³)-¹⁸F-Bindungsbildung durch
übergangsmetallvermittelte
[¹⁸F]Fluorierung

Ohne jede Spur? Jüngste Fortschritte bei aliphatischen Radiofluorierungen umfassen die Verwendung von Übergangsmetallen, insbesondere Cobalt-Salen- und Mangan-Salen-Komplexen. Diese neuen Ansätze vermeiden den Einsatz von aktivierten Substraten und bieten neuartige Synthesestrategien für ¹⁸F-markierte Radiotracer.

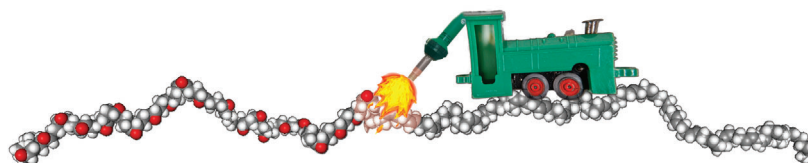


Kurzaufsätze

Katalysator-Substrat-Wechselwirkungen

S. F. M. van Dongen,*
J. A. A. W. Elemans, A. E. Rowan,
R. J. M. Nolte* 11604 – 11612

Prozessive Katalyse



Am Ball bleiben: Bei einer prozessiven Katalyse assoziiert ein Katalysator mit seinem Substrat und führt wiederholte katalytische Reaktionen aus, bevor er dissoziiert. Die Natur nutzt dieses Konzept bei der Synthese und Veränderung von Biopolymeren. Prozessivität ermöglicht

es, katalytische Reaktionen mit Geschwindigkeiten auszuführen, die distributive Systeme nicht erreichen. Dieser Kurzaufsatz beschreibt die prozessive Katalyse und Fortschritte bei ihrer Nachahmung mithilfe von supramolekularer Chemie.

Aufsätze

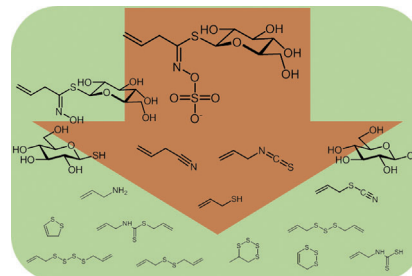
Naturstoffe

F. S. Hanschen,* E. Lamy, M. Schreiner,
S. Rohn 11614 – 11635



Reaktivität und Stabilität von
Glucosinolaten und ihren
Abbauprodukten in Lebensmitteln

Gemüse wie Broccoli enthält eine Vielzahl gegen Krebs vorbeugender Stoffe, darunter Glucosinolaten. Diese schwefelhaltigen Verbindungen sind die Vorstufen zahlreicher enzymatisch oder chemisch gebildeter Abbauprodukte, die sich auf die Qualität der Nahrung in Bezug auf Nährwert, Geschmack und positive Gesundheitseffekte auswirken. Der Aufsatz gibt einen Überblick über die Reaktivität von Glucosinolaten und ihren Abbauprodukten in Lebensmitteln.



Zuschriften

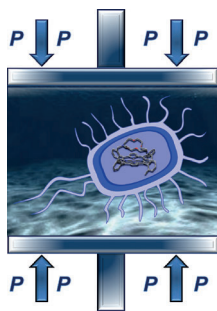
Hämproteine

O. Troppner, R. Lippert, T. E. Shubina, A. Zahl, N. Jux, I. Ivanović-Burmazović* — **11636–11641**

Reverse Spin-Crossover and High-Pressure Kinetics of the Heme Iron Center Relevant for the Operation of Heme Proteins under Deep-Sea Conditions

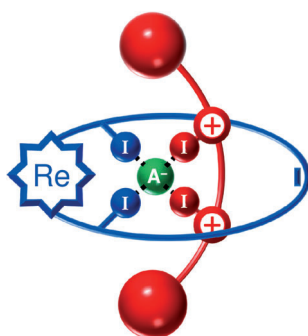


Frontispiz



Hochdruckchemie: Der Einfluss einer räumlich beschränkten Umgebung auf ein Häm-Eisenzentrum wurde untersucht (siehe Bild). Dieser Effekt spielt eine wichtige Rolle für die Adaption von Mikroorganismen an extreme Hochdruckbedingungen und für die Entwicklung von invers operierenden Spinschaltern.

I-Brücken statt H-Brücken: Das erste anionisch templatierte Rotaxan wird beschrieben, das ausschließlich aus Halogenbrücken aufgebaut ist. Es ist ein photoaktiver Rhenium(I)-Bipyridyl-Bis(iodtriazol)-Makrocyclus mit einer Bis(iodtriazolium)-funktionalisierten Carbazol-Achse. Das System erkennt selektiv Cl^- , Br^- und I^- gegenüber Oxoanionen in CH_3CN mit bis zu 50% H_2O .



Halogenbrücken

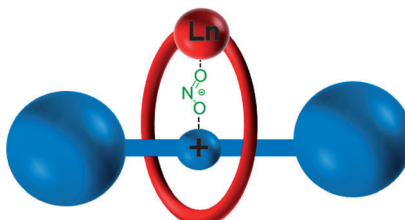
B. R. Mullaney, A. L. Thompson, P. D. Beer* — **11642–11646**

An All-Halogen Bonding Rotaxane for Selective Sensing of Halides in Aqueous Media



Innen-Rücktitelbild

„Europäische“ Union: Nitritionen wurden genutzt, um erstmals ein Lanthanoid-haltiges Rotaxan durch anionenvermittelte Templatsynthese herzustellen. Das Europium-[2]Rotaxan wird in hohen Ausbeuten gebildet und ist ein selektiver Sensor für Fluorid.



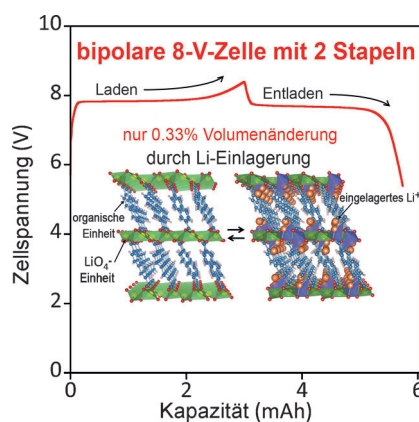
Rotaxane

M. J. Langton, O. A. Blackburn, T. Lang, S. Faulkner,* P. D. Beer* — **11647–11650**

Nitrite-Templated Synthesis of Lanthanide-Containing [2]Rotaxanes for Anion Sensing



Säulenhalle: Dilithium-2,6-naphthalindicarboxylat ($\text{Naph}(\text{COOLi})_2$), eine Verbindung mit organisch-anorganischer Schichtstruktur, lagert bei einem Potential von 0.8 V Lithium ein. Das schichtförmige Gerüst bleibt dabei erhalten und ändert sein Volumen um gerade einmal 0.33%. Eine bipolare $\text{Naph}(\text{COOLi})_2/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -8-V-Zelle mit Al-Stromsammeler wurde durch Reihenschaltung zweier Zellen konstruiert.



Lithiumionenbatterien

N. Ogihara,* T. Yasuda, Y. Kishida, T. Ohsuna, K. Miyamoto, N. Ohba — **11651–11656**

Organic Dicarboxylate Negative Electrode Materials with Remarkably Small Strain for High-Voltage Bipolar Batteries

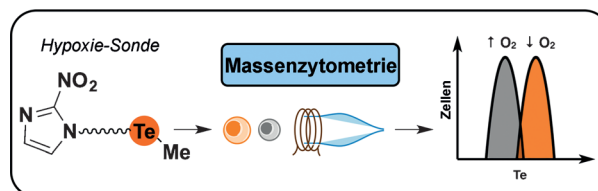


Massenzytometrie

L. J. Edgar, R. N. Vellanki, A. Halupa,
D. Hedley, B. G. Wouters,
M. Nitz* 11657–11661



Identification of Hypoxic Cells Using an
Organotellurium Tag Compatible with
Mass Cytometry



Der Tellur-Verräter: Die Identifizierung eines kompakten Tellurethergerüsts ermöglichte die Entwicklung neuer massenzytometrie kompatibler Reagentien, die nicht auf sperrigen metallchelatisierenden Polymeren beruhen. Anhand des

Beispiels der Zellhypoxie konnte gezeigt werden, dass die Tellursonde der ersten Generation präparativ zugänglich und in biologischen Assays stabil ist sowie nur eine geringe Toxizität zeigt.

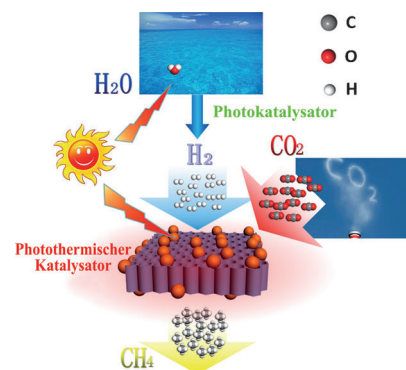
Solare Brennstoffe

X. Meng, T. Wang, L. Liu, S. Ouyang,*
P. Li, H. Hu, T. Kako, H. Iwai, A. Tanaka,
J. Ye* 11662–11666



Photothermal Conversion of CO₂ into CH₄
with H₂ over Group VIII Nanocatalysts:
An Alternative Approach for Solar Fuel
Production

Mit Licht erhitzt: Die photothermische Umwandlung von CO₂ zu CH₄ mit Nanokatalysatoren der Gruppe VIII bietet eine Methode zur Herstellung von solaren Brennstoffen mit hoch effizienter Nutzung von Sonnenlicht. Für die Wasserbasierte Umwandlung von CO₂ kann die lichtinduzierte H₂-Produktion mittels Wasserspaltung mit der photothermischen Umwandlung von CO₂ mit H₂ kombiniert werden.



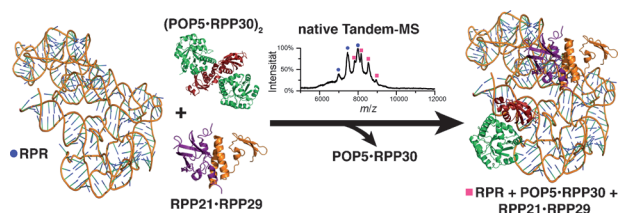
Innentitelbild

RNA-Protein-Komplexe

X. Ma, L. B. Lai, S. M. Lai, A. Tanimoto,
M. P. Foster, V. H. Wysocki,*
V. Gopalan* 11667–11671

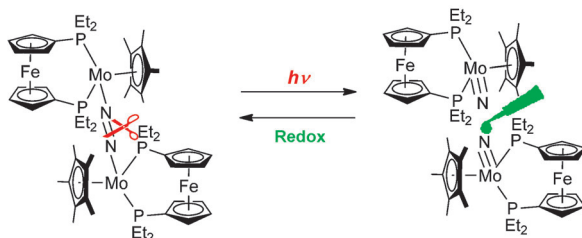


Uncovering the Stoichiometry of
Pyrococcus furiosus RNase P, a Multi-
Subunit Catalytic Ribonucleoprotein
Complex, by Surface-Induced
Dissociation and Ion Mobility Mass
Spectrometry



Die Stöchiometrie der RNase P aus Archaea, eines RNA-Protein-Komplexes mit mehreren Proteinuntereinheiten, wurde durch oberflächeninduzierte Dissoziation gekoppelt mit Ionenmobilitäts-massenspektrometrie bestimmt. Native

MS-Messungen der Proteine ergaben RPP21-RPP29- und (POP5-RPP30)₂-Komplexe, zeigten aber eine 1:1-Zusammensetzung für alle Untereinheiten an, wenn entweder einer oder beide Proteinkomplexe die kognate RNA binden.



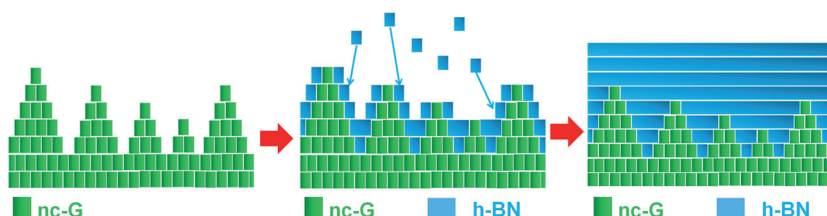
On-off-Beziehung: Die N≡N-Bindung zwischen zwei Molybdänkomplexfragmenten wird durch sichtbares Licht gespalten, wodurch zwei Molybdän-Nitrid-Komplexe entstehen (siehe Schema). Durch Oxidation lässt sich diese

verbrückende N₂-Einheit wieder zurückbilden. Spaltung und Bildung von N₂ werden also durch zwei verschiedene äußere Reize unter Verwendung eines einzelnen Systems unter Umgebungsbedingungen induziert.

N₂-Spaltung und -Bildung

T. Miyazaki, H. Tanaka, Y. Tanabe, M. Yuki, K. Nakajima, K. Yoshizawa,*
Y. Nishibayashi* — 11672–11676

Cleavage and Formation of Molecular Dinitrogen in a Single System Assisted by Molybdenum Complexes Bearing Ferrocenyldiphosphine



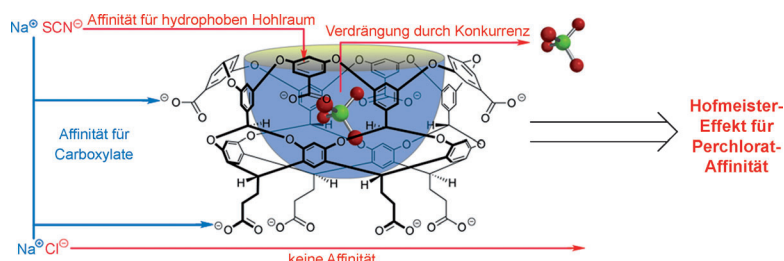
Dünne Schichten aus hexagonalem Borinitrid (h-BN) mit atomar flacher Oberfläche wurden unter Verwendung von nanokristallinem Graphen (nc-G) erhalten. Zudem wurde ein dünner dielektrischer h-BN-Film mithilfe von nc-G auf

einem Saphirsubstrat abgeschieden, was strukturelle Verformungen während der chemischen Dampfabcheidung vermeidet. Die sp³-hybridisierten Kanten von nc-G sind in diesen Prozessen von großer Bedeutung.

2D-Nanomaterialien

K. H. Lee, H.-J. Shin, B. Kumar, H. S. Kim, J. Lee, R. Bhatia, S.-H. Kim, I.-Y. Lee, H. S. Lee, G.-H. Kim, J.-B. Yoo, J.-Y. Choi,*
S.-W. Kim* — 11677–11681

Nanocrystalline-Graphene-Tailored Hexagonal Boron Nitride Thin Films



Die Assoziationsstärke zwischen der hydrophoben konkaven Bindestelle eines Cavitanden mit tiefem Hohlraum und dem ClO₄⁻-Ion wird von außerdem vorhandenen Salzen gemäß der Hofmeister-Reihe gesteuert. Die konkurrierende Bin-

dung der Anionen dieser Salze an die hydrophobe Tasche und ihrer Gegenionen an die äußeren Carboxylatgruppen erklärt die beobachteten Änderungen der ClO₄⁻-Affinität.

Anionenkomplexierung

R. S. Carnegie, C. L. D. Gibb,
B. C. Gibb* — 11682–11684

Anion Complexation and The Hofmeister Effect



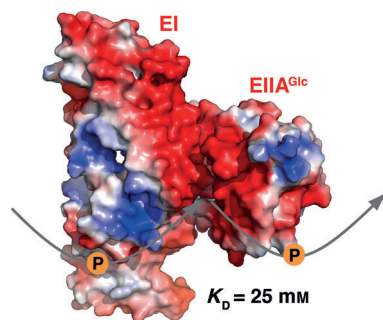


NMR-Spektroskopie

Q. Xing, P. Huang, J. Yang, J.-Q. Sun, Z. Gong, X. Dong, D.-C. Guo, S.-M. Chen, Y.-H. Yang, Y. Wang, M.-H. Yang, M. Yi, Y.-M. Ding, M.-L. Liu, W.-P. Zhang,* C. Tang* 11685–11689



Visualizing an Ultra-Weak Protein-Protein Interaction in Phosphorylation Signaling



Signaltransduktion durch Phosphorylierung findet zwischen zwei bakteriellen Enzymen EI und EIIA^{Glc} statt, deren Bindungsaffinität nur 25 mM beträgt (siehe Bild). Die Struktur des kurzlebigen Komplexes wurde auf atomarer Ebene mithilfe einer neuen paramagnetischen NMR-Technik aufgeklärt. Dabei zeigte sich, dass elektronische Abstoßung zum großen Teil für die geringe Affinität zwischen den beiden Proteinen verantwortlich ist.



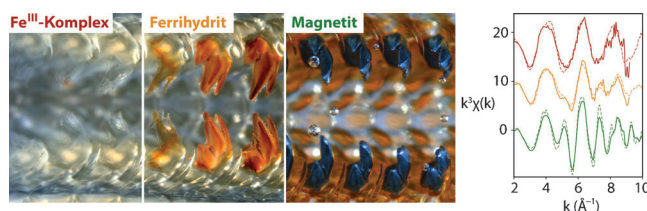
Rücktitelbild

Biomineralisation

L. M. Gordon, J. K. Román, R. M. Everly, M. J. Cohen, J. J. Wilker, D. Joester* 11690–11693



Selective Formation of Metastable Ferrihydrite in the Chiton Tooth



Die ultraharte und selbstschärfende Spitze des Käferschneckenzahns bildet sich durch Ablagerung metastabiler Ferrihydrite in einem organischen Gerüst. Analysen belegten nun Eisenkomplexe mit

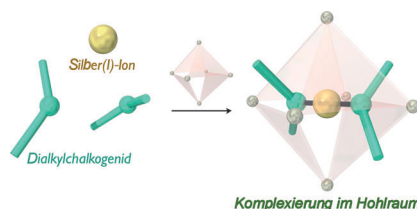
sauren organischen Matrixmolekülen in „nichtmineralisierten“ Zähnen. Sie vereinfachen die selektive Bildung von Ferrihydrit unter physiologischen Bedingungen, wie In-vitro-Experimente ergaben.

Wirt-Gast-Systeme

Y. Kohyama, T. Murase, M. Fujita* 11694–11697



Control of Silver(I)-Dialkyl Chalcogenide Coordination by a Synthetic Cavity



Komplexiert in einem Komplex: Die Komplexbildung eines Silber(I)-Ions mit Dialkylchalcogeniden wurde im Hohlraum eines selbstorganisierten Käfigs ausgeführt. Diese Methode moduliert die Zahl und Geometrie der an Silber(I) koordinierten Chalcogenide und erzeugt einen Zustand mit einem Metallzentrum und einem organischen Molekül in enger Nachbarschaft.

Nanostrukturen

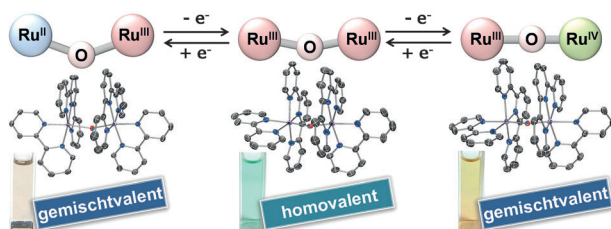
Y. Shang, Y. Shao, D. F. Zhang,* L. Guo* 11698–11702



Recrystallization-Induced Self-Assembly for the Growth of Cu₂O Superstructures

Rekristallisationsinduzierte Selbstorganisation (RISA) ist die Basis einer Strategie für das Wachstum von 3D-Cu₂O-Überstrukturen, die mesoporöse Cu₂O-Kügelchen mit ca. 300 nm Durchmesser als Bausteine verwendet. Dabei ist die Balance zwischen Hydrolyse- und Rekristallisationsgeschwindigkeiten der CuCl-Vorläufer entscheidend. Zudem können Überstrukturen mit Würfel- oder Tetraederform gebildet werden.





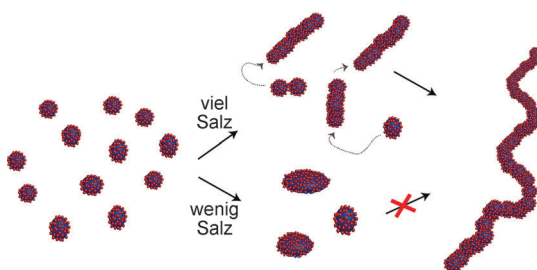
Ruthenium-O-Ruthenium: Zweikernige oxoverbrückte Ru-Komplexe mit gleichem Molekülgerüst wurden in drei verschiedenen Redoxzuständen ($\text{Ru}^{\text{II,III}}_2$, $\text{Ru}^{\text{III,III}}_2$ und $\text{Ru}^{\text{III,IV}}_2$) hergestellt. Kristallographische

und spektroskopische Untersuchungen an zwei gemischtvalenten Komplexen ergaben, dass alle ungepaarten Elektronen vollständig über den oxoverbrückten Kern delokalisiert sind.

Gemischtvalente Verbindungen

M. Yoshida, M. Kondo, T. Nakamura, K. Sakai, S. Masaoka* — 11703–11707

Three Distinct Redox States of an Oxo-Bridged Dinuclear Ruthenium Complex



Kräftig gesalzene Tenside: Die Bildung „wurmformiger“ Micellen durch Zusammenschluss globulärer Micellen und kurzer Zylinder aus Natriumdodecylsulfat bei plötzlicher Erhöhung der Salzkonzen-

tration wurde mit einer Kombination aus zeitauflösender Kleinwinkel-Röntgenstreuung und schnellen „Stopped-flow“-Experimenten untersucht.

Tensidmicellen

G. V. Jensen, R. Lund,* J. Gummel, T. Narayanan, J. S. Pedersen* — 11708–11712

Monitoring the Transition from Spherical to Polymer-like Surfactant Micelles Using Small-Angle X-Ray Scattering



Im Licht sieht vieles anders aus: Eine photochrome Zink(II)-Verbindung mit asymmetrischem Viologenliganden zeigt ein kontraststarkes elektronentransferba-

siertes photochemisches Schalten der nichtlinear-optischen Eigenschaften zweiter Ordnung in der Volumenphase.

NLO-Photoschalter

P.-X. Li, M.-S. Wang,* M.-J. Zhang, C.-S. Lin, L.-Z. Cai, S.-P. Guo, G.-C. Guo* — 11713–11715

Electron-Transfer Photochromism To Switch Bulk Second-Order Nonlinear Optical Properties with High Contrast



Prodrug-Entwicklung

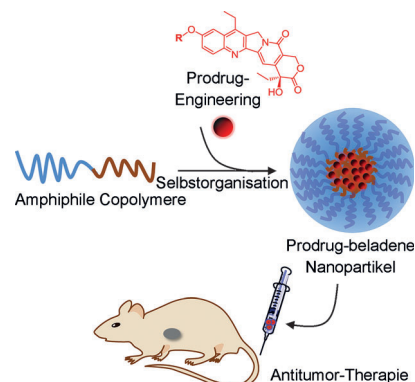


H. Wang, H. Xie, J. Wu, X. Wei, L. Zhou, X. Xu,* S. Zheng* — 11716–11721



Structure-Based Rational Design of Prodrugs To Enable Their Combination with Polymeric Nanoparticle Delivery Platforms for Enhanced Antitumor Efficacy

Die **Lipophilie** eines chemotherapeutischen Wirkstoffs konnte durch die Einführung einer Reihe hydrophober Einheiten erhöht werden, wodurch die Selbstorganisation der erhaltenen Prodrugs mit Blockcopolymeren zu amphiphilen polymeren Nanopartikeln möglich wurde. Diese zeigen im Vergleich zu einem klinisch zugelassenen Prodrug sehr gute Antitumoraktivität in einem kolorektalen Xenotransplantatmodell.



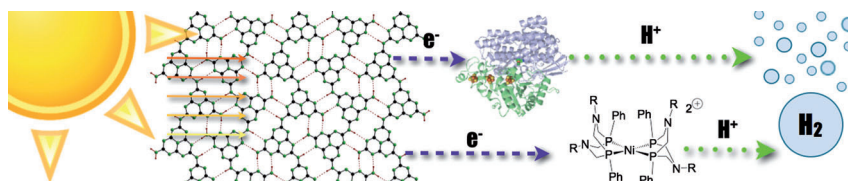
Photokatalyse



C. A. Caputo, M. A. Gross, V. W. Lau, C. Cavazza, B. V. Lotsch, E. Reisner* — 11722–11726



Photocatalytic Hydrogen Production using Polymeric Carbon Nitride with a Hydrogenase and a Bioinspired Synthetic Ni Catalyst



Lichteinfang: Eine edelmetallfreie photokatalytische Wasserstoffzeugung nutzt Kohlenstoffnitrid als lichtabsorbierendes Material in Kombination mit einer Hydrogenase oder einem wasserlösli-

chen, synthetischen, bioinspirierten Ni-Katalysator. Die Stabilität des Kohlenstoffnitrids führt zu sehr produktiven Photokatalysesystemen, die mehr als 48 h lang Wasserstoff produzieren können.



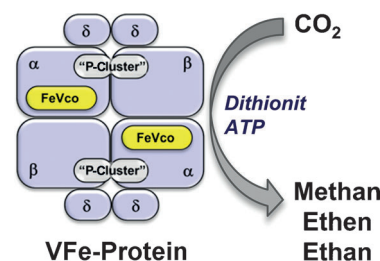
Kohlendioxid

J. G. Rebelein, Y. Hu,* M. W. Ribbe* — 11727–11730



Differential Reduction of CO₂ by Molybdenum and Vanadium Nitrogenases

Vanadium-Nitrogenase reduziert CO₂ zu CO, CD₄, C₂D₄ und C₂D₆. Ihre Fähigkeit, CO₂ zu C₂-Kohlenwasserstoffen zu reduzieren, fügt eine weitere wichtige Reaktion dem Reaktivitätsspektrum der Vanadium-Nitrogenase hinzu, und zwar eine Reaktion, die eine C-C-Kupplung ausgehend von CO₂ beinhaltet.

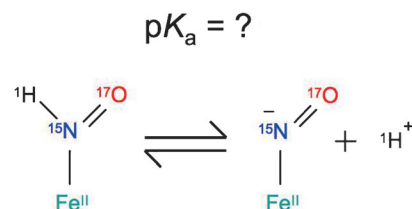


Isotopenmarkierung

Y. Gao, A. Toubaei, X. Kong, G. Wu* — 11731–11735

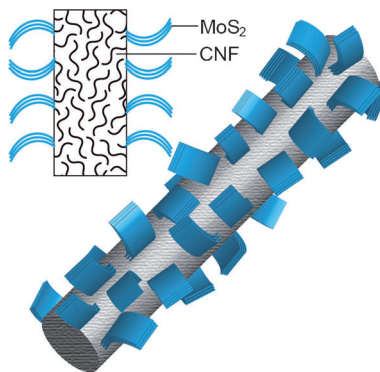


Acidity and Hydrogen Exchange Dynamics of Iron(II)-Bound Nitroxyl in Aqueous Solution



Eine **sehr schwache Säure** ist Fe^{II}-gebundenes HNO in wässriger Lösung ($pK_a > 11$). Dennoch geht HNO einen schnellen Wasserstoffaustausch mit Wasser ein; dieser Prozess wird sowohl durch Säure als auch durch Base katalysiert.

Kohlenstoffnanofasern (CNFs) mit MoS_2 -Beschichtung wurden durch einen hydrothermalen Prozess mit aus Biomasse gewonnenen kohlenstoffhaltigen Nanofasern als Trägermaterial synthetisiert. Bei Reaktionen mit Lithium laufen in den Nanofasern neue elektrochemische Prozesse ab, die durch einen synergistischen Lithiumspeichereffekt ausgelöst werden, was Leistungsfähigkeit und Beständigkeit der Lithiumionenbatterie verbessert.

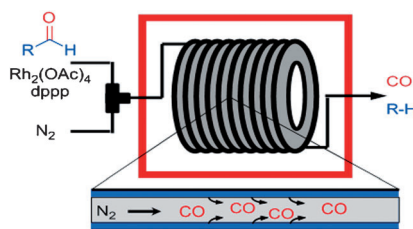


Kohlenstoffnanofasern

F. Zhou, S. Xin, H. W. Liang, L. T. Song, S. H. Yu* 11736–11740

Carbon Nanofibers Decorated with Molybdenum Disulfide Nanosheets: Synergistic Lithium Storage and Enhanced Electrochemical Performance

Raus damit: Ein zweiphasiges Gas/flüssig-Protokoll in einem kontinuierlichen Strömungsreaktor ermöglichte die effiziente Decarbonylierung von Aldehyden mit einem Rhodiumkatalysator. Damit die Umwandlung gelingt, wird ein geringförmiges Strömungsregime in einem kapillaren Reaktor erzeugt und Stickstoff als inertes Trägergas zum Entfernen von CO aus dem Gleichgewicht verwendet (dppp = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)propan).

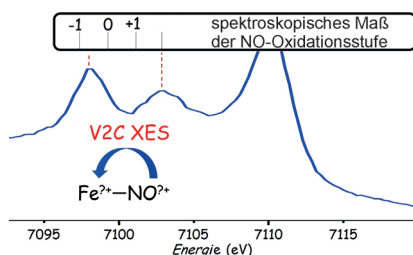


Strömungsreaktoren

B. Gutmann, P. Elsner, T. Glasnov, D. M. Roberge*, C. O. Kappe* 11741–11745

Shifting Chemical Equilibria in Flow—Efficient Decarbonylation Driven by Annular Flow Regimes

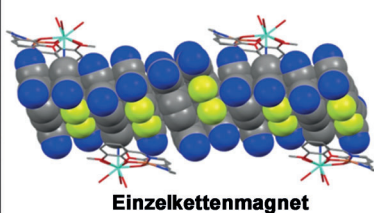
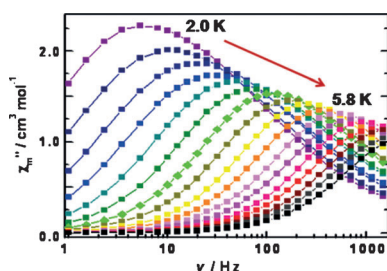
Valenz-zu-Kern-Röntgenemissionsspektroskopie (V2C-XES) misst Energiedifferenz $\Delta E_{\alpha_{25}^*-\alpha_{2p}}$ von eisengebundenem NO. Die Methode dient als spektroskopisches Maß für die quantitative Bestimmung der Oxidationsstufe von NO in Fe-NO-Komplexen.



Bioanorganische Chemie

T.-T. Lu,* T.-C. Weng,* W.-F. Liaw* 11746–11750

X-Ray Emission Spectroscopy: A Spectroscopic Measure for the Determination of NO Oxidation States in Fe-NO Complexes



Einzelkettenmagnete

Z.-X. Wang, X. Zhang, Y.-Z. Zhang, M.-X. Li, H. Zhao, M. Andruh, K. R. Dunbar* 11751–11754

Single-Chain Magnetic Behavior in a Hetero-Tri-Spin Complex Mediated by Supramolecular Interactions with TCNQF^{•-} Radicals

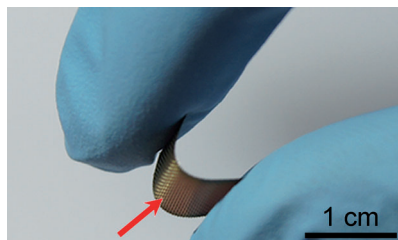
Gestapelte Radikale: Ein neuer Ansatz für den gezielten Entwurf von magnetisch bistabilen molekularen 1D-Materialien wurde entwickelt. Die supramolekularen π -Stapelwechselwirkungen zwischen den

2p-Spins von TCNQF-Radikalen unterstützen die Korrelation der zweikernigen anisotropen 3d-4f-Einheiten und helfen, die effektive Energiebarriere für den Spinumkehr zu erhöhen.

VIP **Tragbare Solarzellen**

Z. Zhang, X. Li, G. Guan, S. Pan, Z. Zhu,
D. Ren, H. Peng* — 11755–11758

A Lightweight Polymer Solar Cell Textile that Functions when Illuminated from Either Side



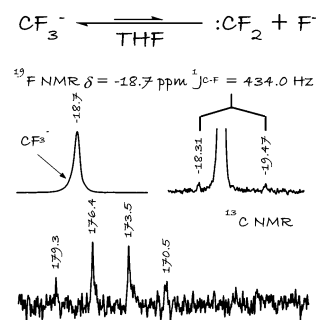
Ein **polymeres Solarzellengewebe** wurde durch den Einbau einer Elektrode aus Metallgewebe zwischen zwei sehr dünnen, transparenten und leitenden Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren hergestellt. Aufgrund seiner besonderen Struktur ist der Wirkungsgrad des Solarzellengewebes unabhängig von der Seite der Einstrahlung. Zudem blieben die Wirkungsgrade auch nach 200-maligem Biegen konstant.

VIP **Reaktive Zwischenstufen**

G. K. S. Prakash,* F. Wang, Z. Zhang,
R. Haiges, M. Rahm, K. O. Christe,
T. Mathew, G. A. Olah — 11759–11762

Long-Lived Trifluoromethanide Anion: A Key Intermediate in Nucleophilic Trifluoromethylations

Stabiler als gedacht: Seit über 60 Jahren wird das Trifluormethid-Anion (Trifluormethanid-Anion) in kondensierter Phase als eine außerordentlich kurzlebige Spezies angesehen, die rasch in Difluorcarben und Fluorid zerfällt. Nun ist es erstmals gelungen, dieses Anion in Lösung zu präparieren, zu beobachten und zu charakterisieren. Unterhalb Raumtemperatur verfügt das Trifluormethid-Anion über eine beachtliche Lebensdauer.

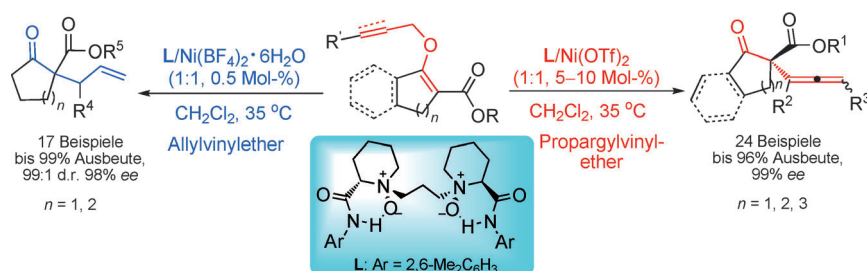


Titelbild

Asymmetrische Katalyse

Y. B. Liu, H. P. Hu, H. F. Zheng, Y. Xia,
X. H. Liu, L. L. Lin,
X. M. Feng* — 11763–11766

Nickel(II)-Catalyzed Asymmetric Propargyl and Allyl Claisen Rearrangements to Allenyl- and Allyl-Substituted β -Ketoesters



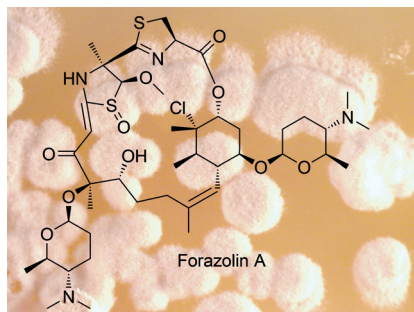
Hoch effiziente katalytische asymmetrische Claisen-Umlagerungen von O-Propargyl- und O-Allyl- β -ketoestern liefern unter milden Reaktionsbedingungen in Gegenwart eines chiralen N,N' -Dioxid-Nickel(II)-Komplexes ein breites Spek-

trum von β -Ketoestern mit allenylierten oder allylierten, ausschließlich kohlenstoffsubstituierten quartären Zentren in guten Ausbeuten sowie Diastereo- und Enantioselektivitäten. Tf = Trifluormethansulfonyl.

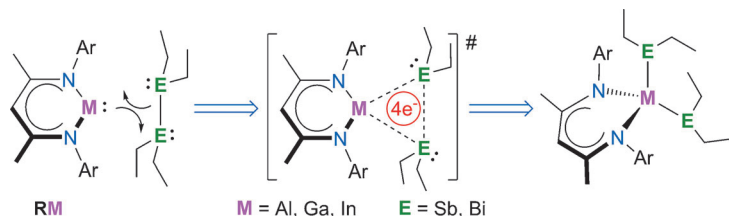
Naturstoffe

T. P. Wyche, J. S. Piotrowski, Y. Hou,
D. Braun, R. Deshpande, S. McIlwain,
I. M. Ong, C. L. Myers, I. A. Guzei,
W. M. Westler, D. R. Andes,
T. S. Bugni* — 11767–11770

Forazoline A: Marine-Derived Polyketide with Antifungal In Vivo Efficacy



Struktur hineinbringen: Der antimykotische Naturstoff Forazolin A wurde aus *Actinomadura* sp. isoliert, und seine Struktur wurde mithilfe einer Kombination von NMR-Spektroskopie, Molekülmodellierung und synthetischen Modifizierungen aufgeklärt. Die In-vivo-Wirkksamkeit von Forazolin A wurde anhand eines *Candida-albicans*-Mausmodells bestätigt. Ein chemischer Genomikansatz deutet an, dass Forazolin A einen neuartigen Wirkmechanismus nutzt.



Nachlassende Reaktivität: Reaktionen des monovalenten RAl mit E_2Et_4 ($E = \text{Sb, Bi}$; $Ar = 2,6\text{-}iPr_2C_6H_3$) verlaufen unter E-E-Bindungsspaltung und Bildung von RAl(EEt_2)₂, wohingegen sich für RGa ein

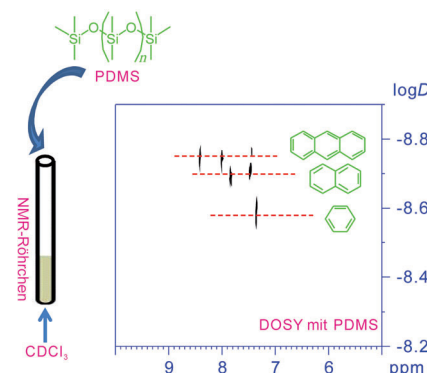
reversibles chemisches Gleichgewicht mit E_2Et_4 und $RGa(EEt_2)_2$ einstellt. RIn reagiert nicht mit Sb_2Et_4 , tritt aber bei tiefen Temperaturen in ein reversibles Gleichgewicht mit Bi_2Et_4 .

Intermetallverbindungen

C. Ganesamoorthy, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz* 11771–11775

Temperature-Dependent Electron Shuffle in Molecular Group 13/15 Intermetallic Complexes

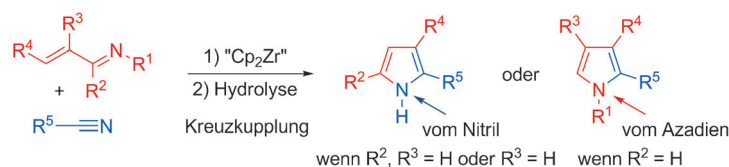
Praktische Trennung: In Gegenwart von Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) konnten Gemische von Spezies ähnlicher Molekülmassen, Größen oder Formen mittels flüssigphasenchromatographischer NMR-Spektroskopie getrennt werden (siehe Bild). PDMS hat somit das Potenzial, zu einer universellen virtuellen stationären Phase entwickelt zu werden.



Analytische Methoden

S. Huang,* J. Gao, R. Wu, S. Li, Z. Bai* 11776–11779

Polydimethylsiloxane: A General Matrix for High-Performance Chromatographic NMR Spectroscopy



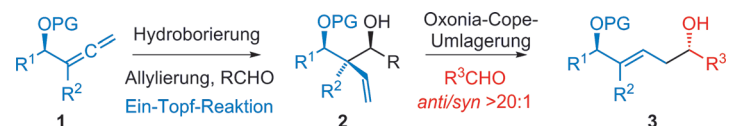
Kontrolle ausüben: N-H-Pyrrole und N-substituierte Pyrrole können durch direkte Insertion von Nitrilen in Zirconocen-1-aza-1,3-dien-Komplexe und deren anschließende saure wässrige Aufarbeitung hergestellt werden.

Welches Produkt gebildet wird, ist abhängig von der relativen Stabilität und Reaktivität der entsprechenden Enamin-Imin-Tautomere, die in der Hydrolyse gebildet werden.

Pyrrolsynthese

S.-S. Yu, M.-J. Xiong, X. Xie, Y.-H. Liu* 11780–11783

Insertion of Nitriles into Zirconocene-1-aza-1,3-diene Complexes: Chemoselective Synthesis of N-H and N-Substituted Pyrroles



Nichtbenachbarte Polyole sind ein häufiges Motiv in biologisch bedeutsamen Polyketid-Antibiotika. Durch Hydroborierung von Allenalkoholen **1** mit anschließender Allylboration eines Aldehyds erhältliche *syn,syn*-2-Vinyl-1,3-diole **2**

bilden über eine $SiCl_4$ -vermittelte stereoselektive Oxonia-Cope-Umlagerung eine Reihe von Anti-1,5-pentendiolen **3**, ausgehend von denen Polyhydroxy-Motive stereochemisch definiert aufgebaut werden können.

Synthesemethoden

L. Yang, G. He, R. Yin, L. Zhu, X. Wang, R. Hong* 11784–11788

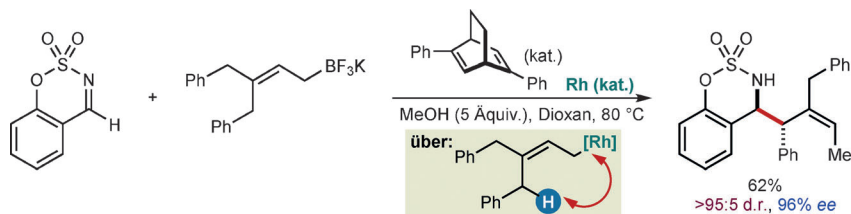
Synthesis of Polyketide Stereoarrays Enabled by a Traceless Oxonia-Cope Rearrangement

Allylrhodium-Isomerisierung

H. B. Hepburn,
H. W. Lam* 11789–11794



The Isomerization of Allylrhodium Intermediates in the Rhodium-Catalyzed Nucleophilic Allylation of Cyclic Imines



Der Rhodium-Tanz: Allylrhodium-verbindungen, die aus Allyltrifluorboraten erzeugt werden, können über eine 1,4-Rhodium(I)-Migration zu komplexeren Isomeren umgewandelt werden. Diese reagieren dann mit cyclischen Iminen zu

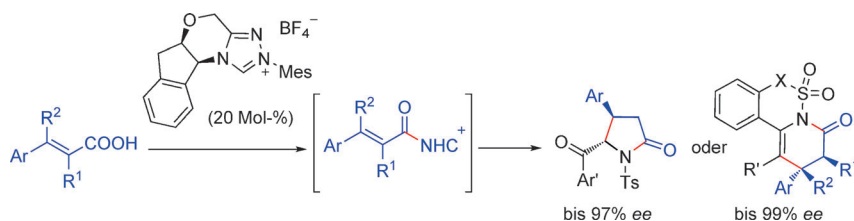
Produkten mit bis zu drei neuen stereochemischen Elementen. Unter Verwendung chiraler Dien-Rhodium-Komplexe werden hohe Enantioselektivitäten erreicht.

Organokatalyse

X.-Y. Chen, Z.-H. Gao, C.-Y. Song,
C.-L. Zhang, Z.-X. Wang,*
S. Ye* 11795–11799



N-Heterocyclic Carbene Catalyzed Cyclocondensation of α,β -Unsaturated Carboxylic Acids: Enantioselective Synthesis of Pyrrolidinone and Dihydropyridinone Derivatives



Gemischte Substratpalette: N-heterocyclische Carbene (NHCs) bilden mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren über in situ erzeugte gemischte Anhydride α,β -ungesättigte Acylazoliumionen, die mit sulfonylierten α -Aminoketonen und Alkyl-

(aryl)iminen hoch enantioselektive [3+2]- bzw. [3+3]-Cyclocondensationen eingehen. Die entsprechenden Pyrrolidinone und Dihydropyridinone wurden in guten Ausbeuten isoliert.

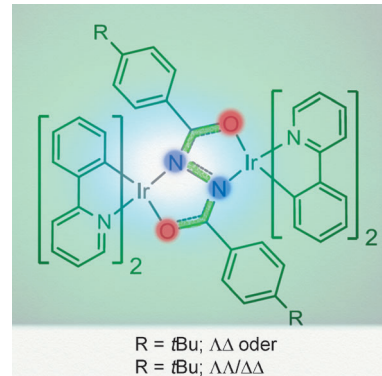
Lumineszenz

Y. Zheng, A. S. Batsanov, M. A. Fox,
H. A. Al-Attar, K. Abdullah, V. Jankus,
M. R. Bryce,*
A. P. Monkman 11800–11803



Bimetallic Cyclometalated Iridium(III) Diastereomers with Non-Innocent Bridging Ligands for High-Efficiency Phosphorescent OLEDs

Zwei phosphoreszierende zweikernige Iridium(III)-Diastereomere können leicht separiert werden. Der verbrückende Diarylhydrazid-Ligand spielt für Elektrochemie und Photophysik der Komplexe eine wichtige Rolle. OLEDs, die diese Komplexe als grün emittierende Dotanden einsetzen, zeigen Elektrolumineszenzausbeuten (37 cd A^{-1} , 11 % EQE), die für zweikernige Metallkomplexe erstaunlich hoch sind.



Kreuzkupplungen

S. Thapa, S. K. Gurung, D. A. Dickie,
R. Giri* 11804–11808

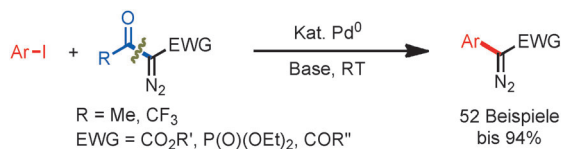


Copper-Catalyzed Coupling of Triaryl- and Trialkylindium Reagents with Aryl Iodides and Bromides through Consecutive Transmetalations



Alle drei nucleophilen Substituenten von Triorganoindiumreagentien können in Gegenwart von NaOMe auf Kupfer(I)-Katalysatoren transmetalliert werden, was die Kupplung mit Aryliodiden und -bromiden durch Bildung von C-C-Bindungen ermöglicht. Die Umsetzung toleriert eine Vielzahl funktioneller Gruppen und gelingt auch mit sterisch anspruchsvollen Substraten und Trialkylindiumreagentien.

miden durch Bildung von C-C-Bindungen ermöglicht. Die Umsetzung toleriert eine Vielzahl funktioneller Gruppen und gelingt auch mit sterisch anspruchsvollen Substraten und Trialkylindiumreagentien.



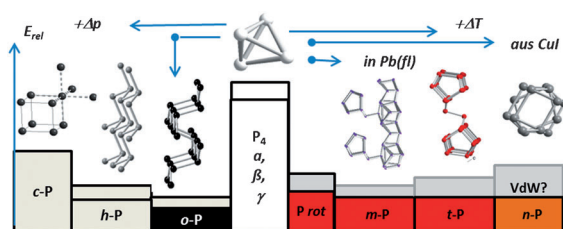
Eine Alternative für die Synthese von Aryldiazoacetaten und verwandten Diazoverbindungen beruht auf der Palladium(0)-katalysierten desacylierenden Kreuzkupplung von Aryliodiden und Acyl-

diazocarbonylverbindungen. Diese hoch effiziente Reaktion läuft bei Raumtemperatur unter milden Bedingungen ab und verfügt über ein großes Substratspektrum.

Synthesemethoden

F. Ye, C. Wang, Y. Zhang,
J. Wang* — 11809 – 11812

Synthesis of Aryldiazoacetates through Palladium(0)-Catalyzed Deacylative Cross-Coupling of Aryl Iodides with Acyldiazoacetates



Phosphor bekennet Form und Farbe: DFT-Methoden mit Grimme-Korrektur können zur Strukturvorhersage von Phosphoralloptropen mit schwachen Wechselwirkungen herangezogen werden. Die Stabilitäten der energetisch eng benachbarten Allo-

trope werden erstmals unter Berücksichtigung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen richtig vorhergesagt. Damit gelingt auch ein Einblick in bislang unbekannte Festkörperstrukturen der P-Nanostäbe.

P-Allotrope

F. Bachhuber, J. von Appen,
R. Dronskowski, P. Schmidt, T. Nilges,
A. Pfizner, R. Wehrich* — 11813 – 11817

Die erweiterte Stabilitätsreihe der Phosphoralloptrope

DOI: 10.1002/ange.201484314

Rückblick: Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Viele Beiträge in der *Angewandten Chemie* aus der zweiten Jahreshälfte von 1914 sind bereits vom Ersten Weltkrieg geprägt, so auch in Heft 60. Es findet sich ein Aufruf des Vereins deutscher Chemiker zur Kriegsbeihilfe, ein Protokoll der Sitzung des Deutschen Handelstages mit vor Patriotismus brennenden Reden und ein durchaus informativer Beitrag über die – kriegswichtig! – Verwendung von Ethanol („Spiritus“) als Automobilkraftstoff. Vor- und Nachteile des Ethanolkraftstoffs werden gegenübergestellt, und im Grunde hat das

Gesagte auch noch in der heutigen Biospritdebatte seine Gültigkeit. So wird erklärt, dass der geringere Wärmeinhalt des Ethanols im Vergleich zu Benzin einen höheren Kraftstoffverbrauch bedingt. Als Lösung werden Benzin/Ethanol-Gemische vorgeschlagen. Dass die globalen Erdölvorkommen zur Neige gehen werden, spielte in der damaligen Diskussion noch keine Rolle, ebenso wenig wie Umweltaspekte, dafür waren Befürchtungen über Treibstoffengpässe im rohstoffarmen Deutschland sehr präsent.

Die Forschung über nichtfossile Kraftstoffe lebt seit einigen Jahren wieder auf, wovon zahlreiche Beiträge auch in der *Angewandten Chemie* zeugen. So wurde kürzlich die Veredelung von Ethanol zu Butanol, das eine höhere Energiedichte hat, als ein Lösungsansatz für den geringen Wärmeinhalt des Ethanols diskutiert (2013, 125, 9175).

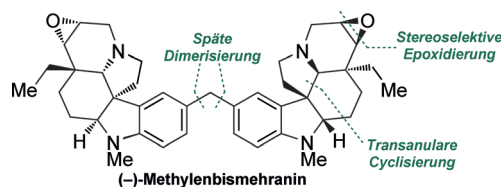
Lesen Sie mehr in Heft 60/1914.

Alkaloidsynthese

M. Mewald, J. W. Medley,
M. Movassaghi* — 11818–11823



Enantioselektive Totalsynthese von
(–)-Mehranin, (–)-Methylenbismehranin
und verwandten *Aspidosperma*-Alkaloiden



Cyclisieren, Oxidieren, Dimerisieren! Eine hochstereoselektive transannulare Cyclisierung, eingeleitet durch eine elektrophile Aktivierung eines neungliedrigen Lactams, ist der Schlüsselschritt für einen effizienten Zugang zum Grundgerüst der

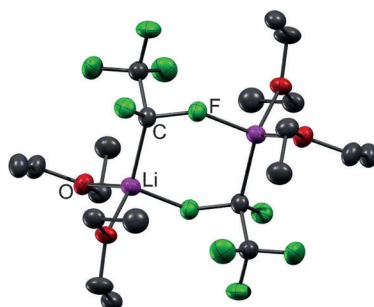
Aspidosperma-Alkaloide. Eine anschließende stereoselektive Epoxidierung ermöglicht die Synthese von (–)-Mehranin, das unter Verwendung eines Formaldehydäquivalents zu (–)-Methylenbismehranin dimerisiert werden kann.

Lithiumcarbenoide

B. Waerder, S. Steinhauer, B. Neumann,
H.-G. Stammler, A. Mix, Y. V. Vishnevskiy,
B. Hoge, N. W. Mitzel* — 11824–11828



Festkörperstruktur eines Li/F-Carbenoids:
Pentafluorethyllithium



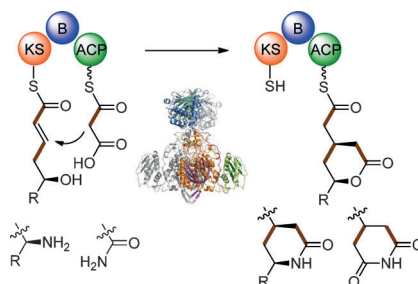
Trotz seiner explosiven Natur konnten Kristalle des Li/F-Alkylcarbenoids Pentafluorethyllithium, LiC_2F_5 , isoliert und die erste Molekülstruktur seines Etheraddukts im Festkörper aufgeklärt werden. Diese Struktur trägt zu einem besseren Verständnis der viel diskutierten Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen der Carbenoidchemie bei.

Polyketidbiosynthese

D. Heine, T. Bretschneider, S. Sundaram,
C. Hertweck* — 11829–11833



Enzymatische Polyketid-Kettenverzweigung zur Bildung substituierter Lacton-, Lactam- und Glutarimidheterocyclen



Ein neuer Zweig: Die Nutzung des rekonstituierten β -Kettenverzweigungsmoduls der Rhizoxin-Polyketidsynthese in einer In-vitro-Biotransformation synthetischer Polyketidmimetika führte zur stereoselektiven Bildung substituierter Lactone, Lactame und Glutarimide (siehe Schema). Diese Befunde geben einen Einblick in die Biosynthese von Glutarimidhaltigen Polyketiden und demonstrieren die Eignung des Moduls für das Engineering enzymatischer Reaktionswege.

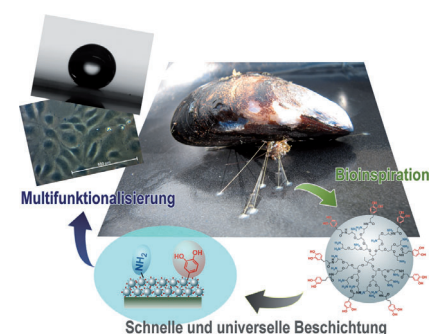
Bioinspirierte Materialien

Q. Wei, K. Achazi, H. Liebe, A. Schulz,
P.-L. M. Noeske, I. Grunwald,
R. Haag* — 11834–11840

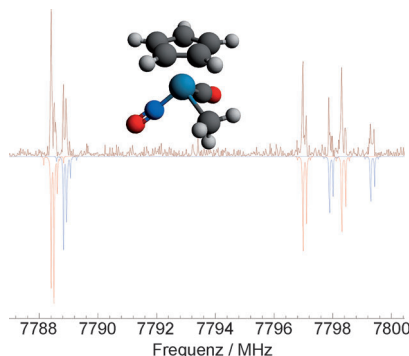


Muschel-inspirierte dendritische Polymere als universelle multifunktionale Beschichtungen

Schnelle und universelle Muschel-inspirierte dendritische Polyglycerolbeschichtungen wurden entwickelt, die Muschelproteine hinsichtlich ihrer funktionellen Gruppen, ihres Molelgewichts und ihrer molekularen Struktur nachahmen. Multiple Modifikationen können mithilfe einer Prä- und Postfunktionalisierung oder der Kontrolle der Oberflächenrauheit vorgenommen werden.



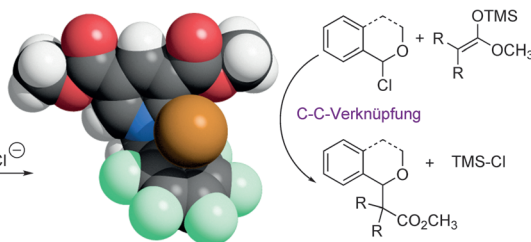
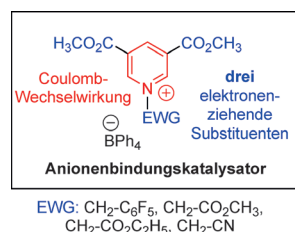
Der kleine Unterschied: Hochaufgelöste Rotationsspektren des chiralen Schwermetallkomplexes $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ weisen eine reiche Hyperfeinstruktur durch Kernquadrupolkopplungen der Rhenium- und Stickstoffkerne auf. Eine genaue Kenntnis derartiger Spektren ist für zukünftige Untersuchungen an chiralen Molekülen essenziell.



Paritätsverletzung

C. Medcraft, R. Wolf,
M. Schnell* _____ 11841–11845

Hochaufgelöste spektroskopische Untersuchungen des chiralen Metallkomplexes $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ – ein möglicher Kandidat für die Untersuchung der Paritätsverletzung



Organokatalyse

A. Berkessel,* S. Das, D. Pekel,
J.-M. Neudörfl _____ 11846–11850

Anionenbindungskatalyse durch elektronenarme Pyridiniumionen



Ein erfolgreiches Trio: Pyridiniumionen mit drei elektronenziehenden Substituenten katalysieren die Alkylierung von α -Halogenethern mit Silylketenacetalen

mittels Coulomb-Anionenbindung. Diese C-C-Verknüpfung läuft effizient und bei niedrigen Temperaturen sowie mit geringen Katalysatormengen ab.



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.



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

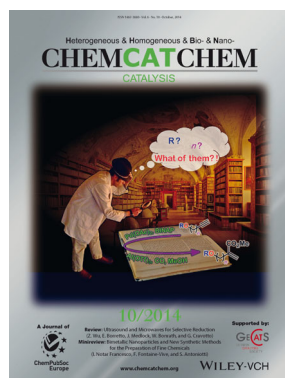


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

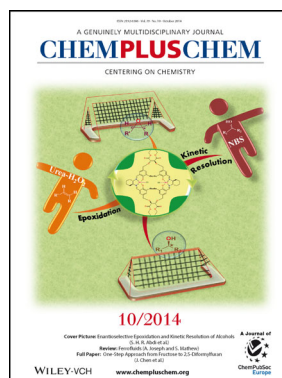
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org