

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 Schwesternzeitschriften der *Angewandten*

11588 – 11591

Autoren-Profile



„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



E. Nakamura

D. R. Spring

M. M. Stevens

M. Fuchter

S. L. Flitsch

Preise 2014 der Royal Society of Chemistry — 11594 – 11595



G. Davies

T. B. Rauchfuss

E. Bakker

A. I. Cooper

Bücher

Stereoselective Organocatalysis

Ramon Rios Torres

rezensiert von S. Arseniyadis — 11596

Highlights

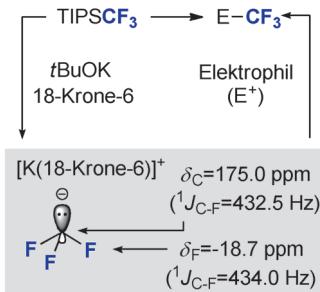
Trifluormethylanion

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.

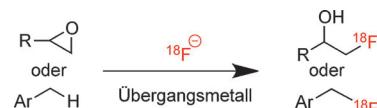


Radiochemie

S. H. Liang,* N. Vasdev* 11600–11602

$C(sp^3)$ - ^{18}F -Bindungsbildung durch
Übergangsmetallvermittelte
 $[^{18}F]$ 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 aktivierte Substraten und bieten neuartige Synthesestrategien für ^{18}F -markierte Radiotracer.



Kurzaufsätze

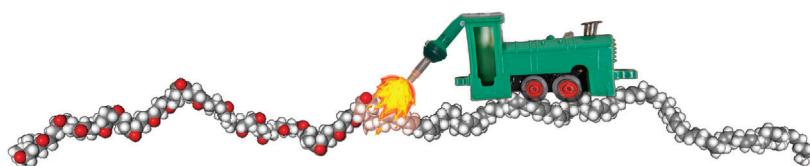
Katalysator-Substrat-Wechselwirkungen

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 supramolekularen Chemie.



Aufsätze

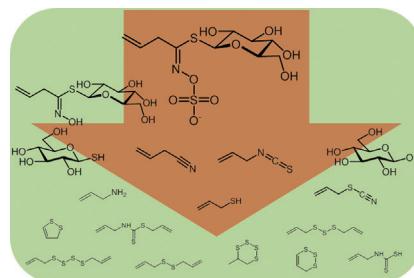
Naturstoffe

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

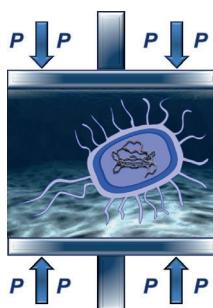


Reaktivität und Stabilität von
Glucosinolaten und ihren
Abbauprodukten in Lebensmitteln

Gemüse wie Broccoli enthält eine Vielzahl gegen Krebs vorbeugender Stoffe, darunter Glucosinolate. 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



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.

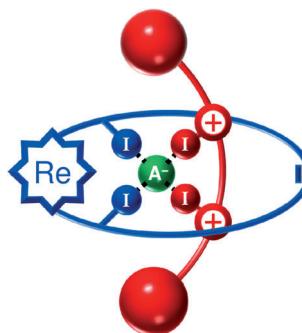
Hämproteine

O. Troeppner, 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

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 .

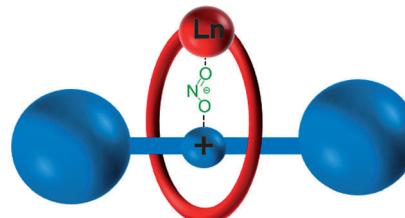


Halogenbrücken

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



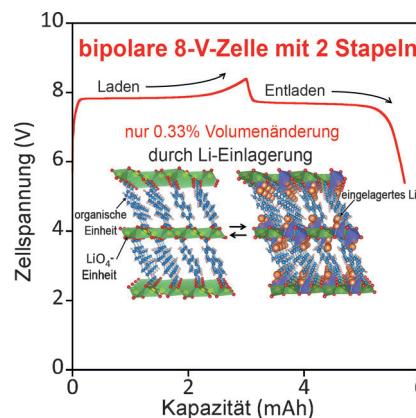
Rotaxane

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

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

Säulenhalle: Dilithium-2,6-naphthalin-dicarboxylat ($\text{Naph}(\text{COOLi})_2$), 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-Stromsammel wurde durch Reihenschaltung zweier Zellen konstruiert.



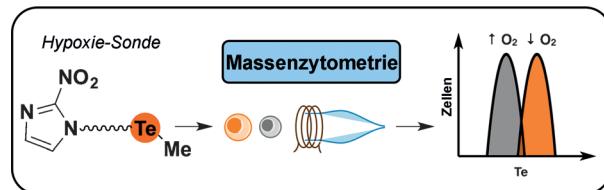
Lithiumionenbatterien

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 Tellurethergerüstes ermöglichte die Entwicklung neuer massenzytometriekompatibler Reagenzien, die nicht auf sperrigen metallchelatisierenden Polymeren beruhen. Anhand des

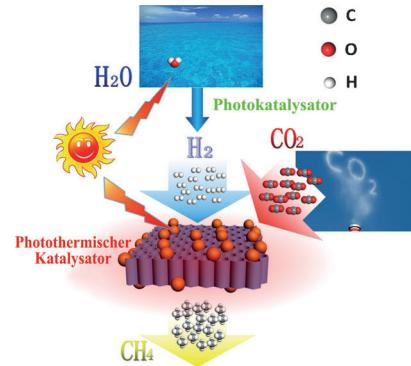
Beispiels der Zellhypoxie konnte gezeigt werden, dass die Tellursonde der ersten Generation präparativ zugänglich und in biologischen Assays stabil ist sowie nur eine geringe Toxizität zeigt.

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.

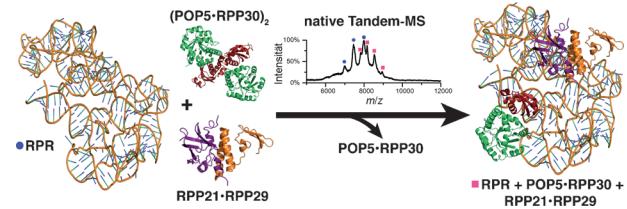


Innentitelbild

RNA-Protein-Komplexe

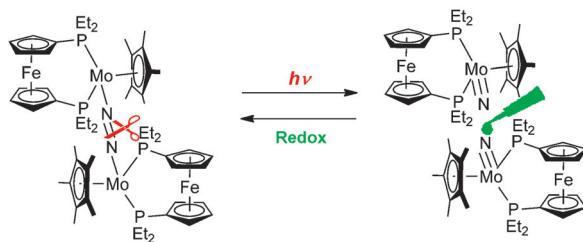
X. Ma, L. B. Lai, S. M. Lai, A. Tanimoto,
M. P. Foster, V. H. Wysocki,*
V. Gopalan* **11667–11671**

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 Ionenmobilitätsmassenspektrometrie 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.



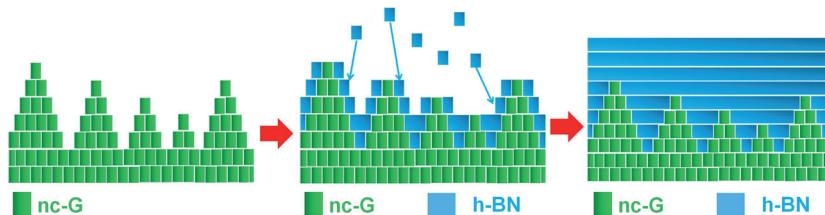
On-off-Beziehung: Die N≡N-Bindung zwischen zwei Molybdänkomplexfragmenten wird durch sichtbares Licht gespalten, wodurch zwei Molybdän-Nitrid-Komplexe entstehen (siehe Schema). Durch Oxidation lässt sich diese

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 Boronitrid (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

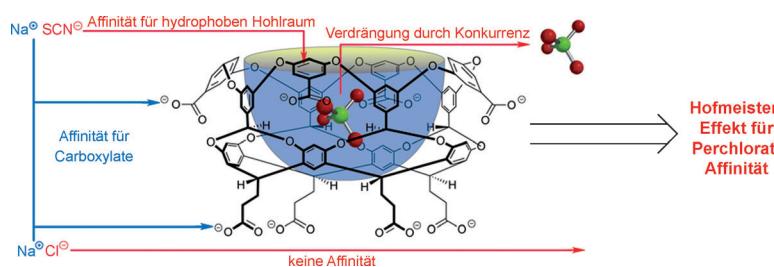
einem Saphirsubstrat abgeschieden, was strukturelle Verformungen während der chemischen Dampfabscheidung vermeidet. Die sp³-hybridisierten Kanten von nc-G sind in diesen Prozessen von großer Bedeutung.

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 Hohlräum 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**

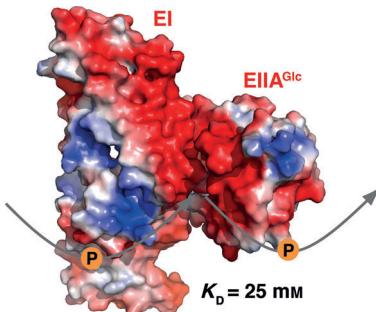
Anion Complexation and The Hofmeister Effect





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**



Signaltransduktion durch Phosphorylierung findet zwischen zwei bakteriellen Enzymen EI und EIAGlc statt, deren Bindungsaaffinität 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.



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

Rücktitelbild

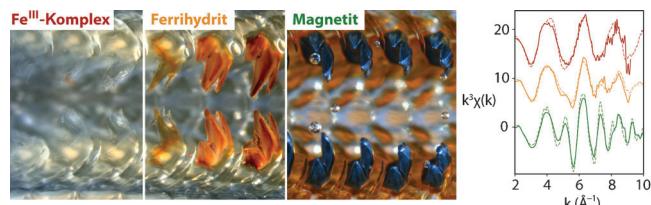


Biomineralisation

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 belegen nun Eisenkomplexe mit

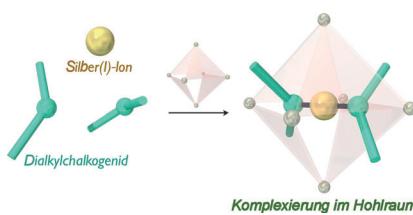
sauren organischen Matrixmolekülen in „nichtmineralisierten“ Zähnen. Sie vereinfachen die selektive Bildung von Ferrihydrit unter physiologischen Bedingungen, wie In-vitro-Experimente ergaben.

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 Komplexiierung 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

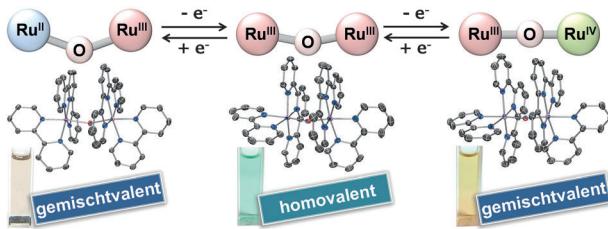
Y. Shang, Y. Shao, D. F. Zhang,* L. Guo* **11698 – 11702**



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.





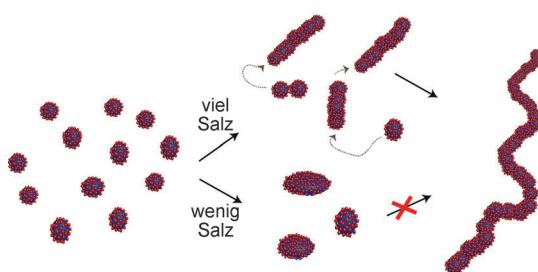
Ruthenium-O-Ruthenium: Zweikernige oxoverbrückte Ru-Komplexe mit gleichem Molekülgerüst wurden in drei verschiedenen Redoxzuständen ($\text{Ru}^{\text{II,III}}_2$, $\text{Ru}^{\text{III,III}}_2$ und $\text{Ru}^{\text{III,IV}}_2$) hergestellt. Kristallographische

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

Gemischvalente Verbindungen

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

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



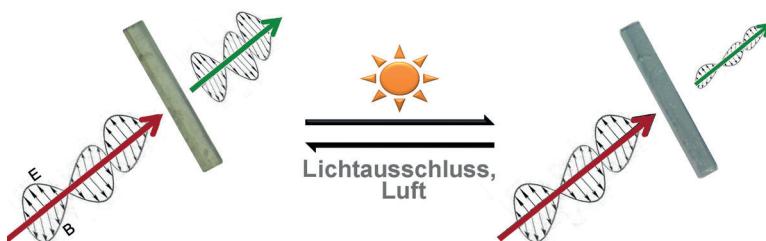
Kräftig gesalzene Tenside: Die Bildung „wurmförmiger“ Micellen durch Zusammenschluss globulärer Micellen und kurzer Zylinder aus Natriumdodecylsulfat bei plötzlicher Erhöhung der Salzkonzentration

ration wurde mit einer Kombination aus zeitauf lösender 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-

riertes 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

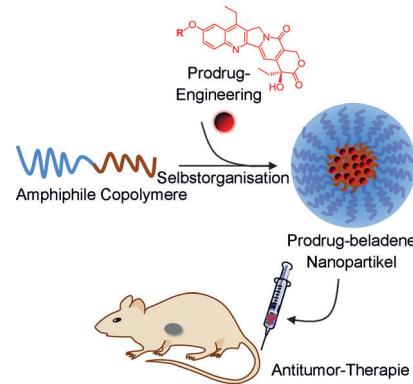


H. Wang, H. Xie, J. Wu, X. Wei, L. Zhou, X. Xu,* S. Zheng* **11716–11721**



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.



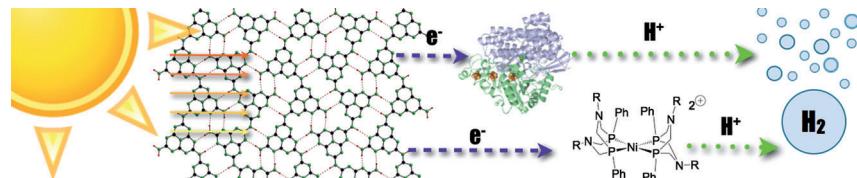
Photokatalyse



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 Wasserstofferzeugung 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.



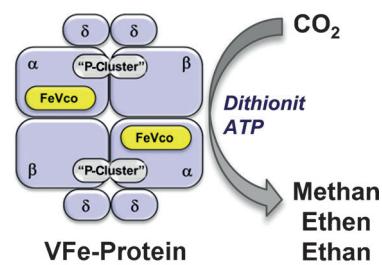
Kohlendioxid

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.



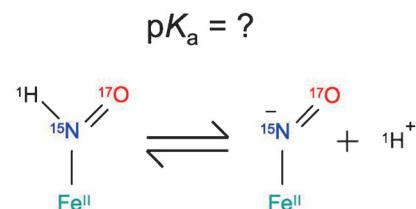
Isotopenmarkierung



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

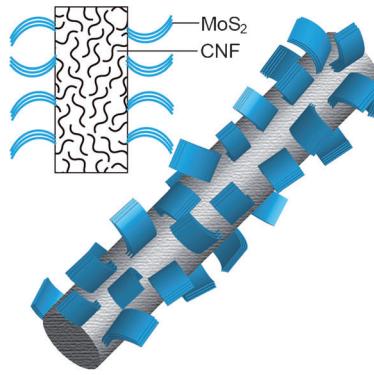


Acidity and Hydrogen Exchange Dynamics of Iron(II)-Bound Nitroxyl in Aqueous Solution



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 MoS₂-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.



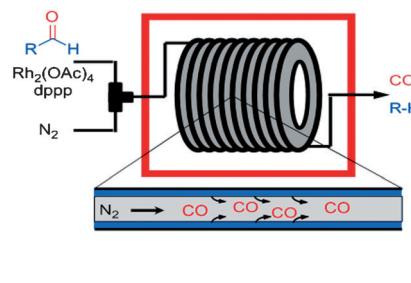
Kohlenstoffnanofasern

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).



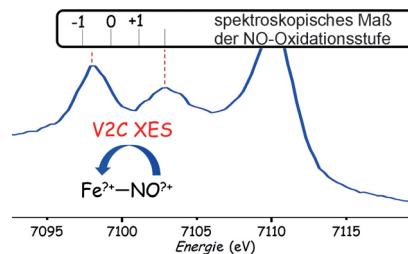
Strömungsreaktoren

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



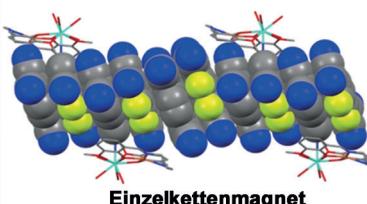
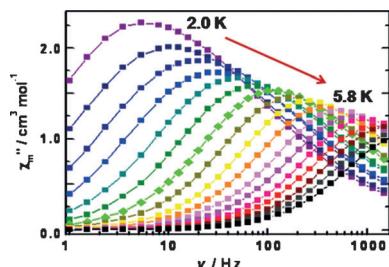
Valenz-zu-Kern-Röntgenemissionsspektroskopie (V2C-XES) misst Energiedifferenz $\Delta E_{\alpha 2s^* - \alpha 2p}$ von eisengebundenem NO. Die Methode dient als spektroskopisches Maß für die quantitative Bestimmung der Oxidationsstufe von NO in Fe–NO-Komplexen.



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.

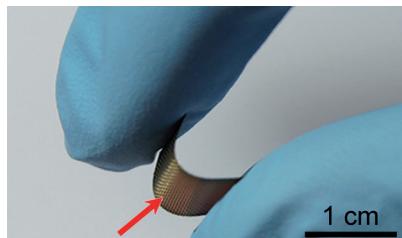


Tragbare Solarzellen

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



Reaktive Zwischenstufen

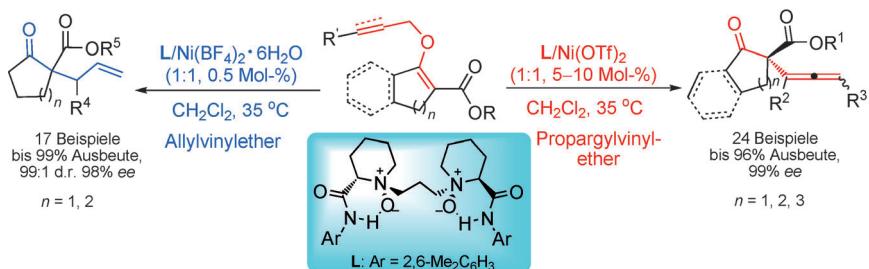
G. K. S. Prakash,* F. Wang, Z. Zhang, R. Haiges, M. Rahm, K. O. Christe, T. Mathew, G. A. Olah — 11759–11762



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



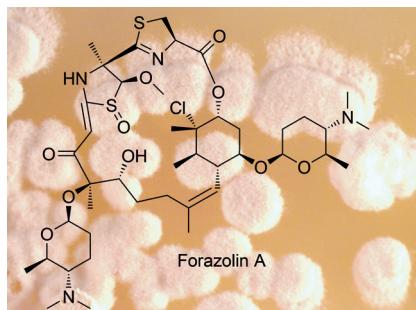
Asymmetrische Katalyse

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



Naturstoffe

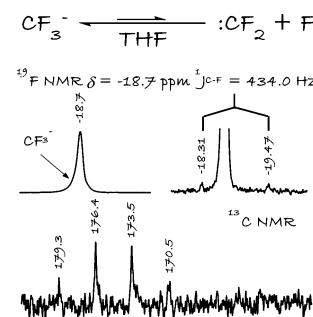
T. P. Wyche, J. S. Piotrowski, Y. Hou, D. Braun, R. Deshpande, S. McIlwain, I. M. Ong, C. L. Myers, I. A. Guzei, W. M. Westler, D. R. Andes, T. S. Bugni* — 11767–11770



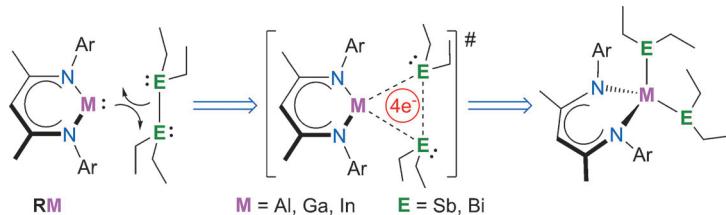
Forazolin A: Marine-Derived Polyketide with Antifungal In Vivo Efficacy



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.



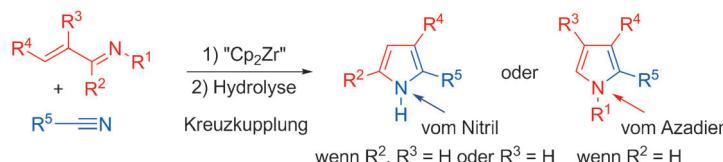
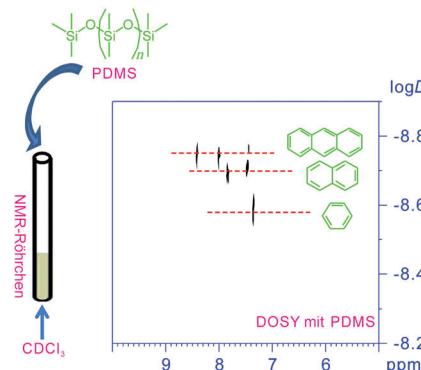
Struktur hineinbringen: Der antimykotische Naturstoff Forazolin A wurde aus *Actinomadura* sp. isoliert, und seine Struktur wurde mithilfe einer Kombination von NMR-Spektroskopie, Moleküllmodellierung und synthetischen Modifizierungen aufgeklärt. Die In-vivo-Wirksamkeit von Forazolin A wurde anhand eines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



Nachlassende Reaktivität: Reaktionen des monovalenten RAI mit E_2Et_4 ($\text{E} = \text{Sb, Bi}$; $\text{Ar} = 2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) verlaufen unter E-E-Bindungsspaltung und Bildung von $\text{RAI-(EEt}_2)_2$, wohingegen sich für RGa ein

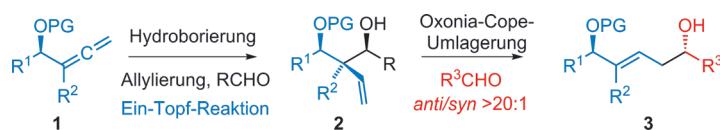
reversibles chemisches Gleichgewicht mit E_2Et_4 und $\text{RGa(EEt}_2)_2$ einstellt. RIn reagiert nicht mit Sb_2Et_4 , tritt aber bei tiefen Temperaturen in ein reversibles Gleichgewicht mit Bi_2Et_4 .

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.



Kontrolle ausüben: N-H-Pyrrole und N-substituierte Pyrrole können durch direkte Insertion von Nitrilen in Zirconocene-1-aza-1,3-dien-Komplexe und deren anschließende saure wässrige Aufarbei-

tung 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.



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

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

Intermetallverbindungen

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

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



Analytische Methoden

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

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



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



Synthesemethoden

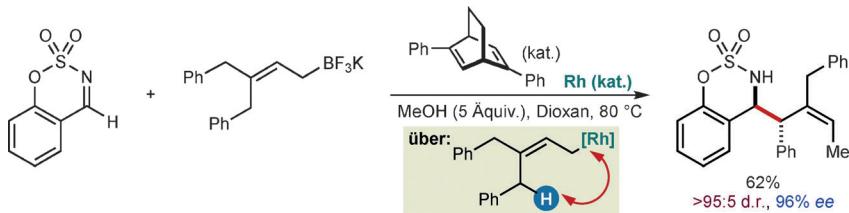
L. Yang, G. He, R. Yin, L. Zhu, X. Wang, R. Hong* **11784–11788**

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



Allylrhodium-Isomerisierung

H. B. Hepburn,
H. W. Lam* **11789–11794**



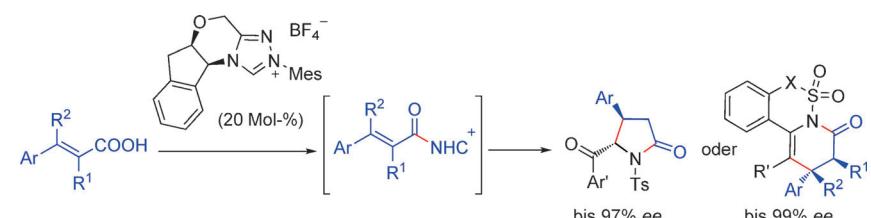
The Isomerization of Allylrhodium Intermediates in the Rhodium-Catalyzed Nucleophilic Allylation of Cyclic Imines

Der Rhodium-Tanz: Allylrhodium-verbindungen, die aus Allyl trifluorboraten 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 -unge- sättigte Acylazoliumionen, die mit sulfo- nierten α -Aminoketonen und Alkyl-

(aryl)iminen hoch enantioselektive [3+2]- bzw. [3+3]-Cyclo kondensationen einge- hen. 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**

Zwei phosphoreszierende zweikernige Iridium(III)-Diastereomere können leicht separiert werden. Der verbrückende Di- arylhydrazid-Ligand spielt für Elektro- chemie und Photophysik der Komplexe eine wichtige Rolle. OLEDs, die diese Komplexe als grün emittierende Dotan- den einsetzen, zeigen Elektrolumines- zenzausbeuten (37 cd A⁻¹, 11% EQE), die für zweikernige Metallkomplexe erstaun- lich hoch sind.



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

Kreuzkupplungen

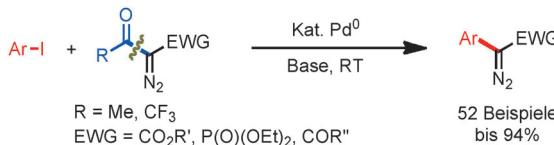
S. Thapa, S. K. Gurung, D. A. Dickie,
R. Giri* **11804–11808**



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

Alle drei nucleophilen Substituenten von Triorganoidiumreagentien können in Gegenwart von $NaOMe$ auf Kupfer(I)-Katalysatoren transmetalliert werden, was die Kupplung mit Aryliodiden und -bro-

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 Diazo-verbindingen beruht auf der Palladium(0)-katalysierten desacylierenden Kreuzkupplung von Aryliodiden und Acyl-

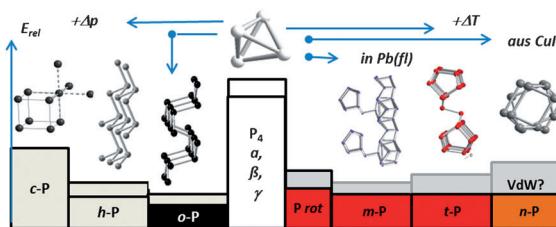
diazocarbonylverbindungen. Diese hoch effiziente Reaktion läuft bei Raumtemperatur unter milden Bedingungen ab und verfügt über ein großes Substratspektrum.

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 Acyl diazoacetates



Phosphor bekennt Form und Farbe: DFT-Methoden mit Grimme-Korrektur können zur Strukturvorhersage von Phosphorallotropen 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. Pfitzner, R. Weihrich* — 11813–11817

Die erweiterte Stabilitätsreihe der Phosphorallotrope

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 Rednern 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).

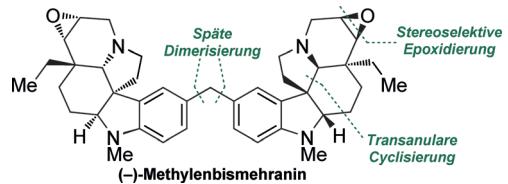
Lesen Sie mehr in Heft 60/1914.

Alkaloidsynthese

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



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



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

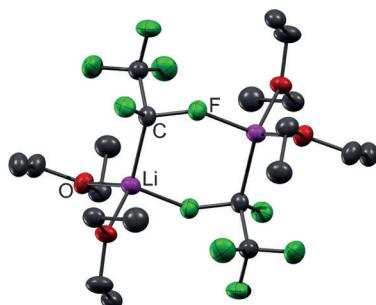
Aspidosperma-Alkaloide. Eine anschließende stereoselektive Epoxidierung ermöglicht die Synthese von (-)-Mehranin, das unter Verwendung eines Formaldehydäquivalents zu (-)-Methylenbismehranin dimerisiert werden kann.

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



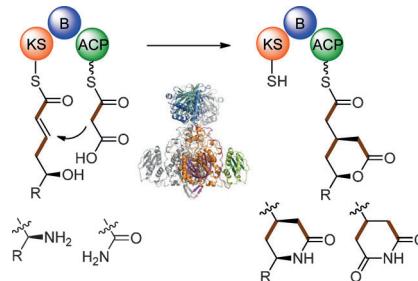
Trotz seiner explosiven Natur konnten Kristalle des Li/F-Alkylcarbenoids Pentafluorethyllithium, LiC_2F_5 , isoliert und die erste Molekülstruktur seines Etheraddukts im Festkörper aufgeklärt werden. Diese Struktur trägt zu einem besseren Verständnis der vieldiskutierten Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen 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-Polyketidsynthase 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 Glutarimid-haltigen Polyketiden und demonstrieren die Eignung des Moduls für das Engineering enzymatischer Reaktionswege.

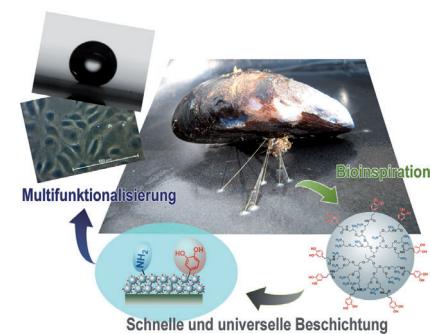
Bioinspirierte Materialien

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

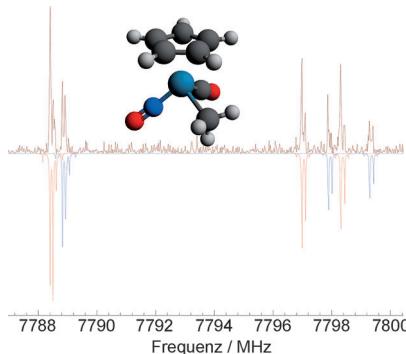


Muschel-inspirierte dendritische Polymere als universelle multifunktionale Beschichtungen

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



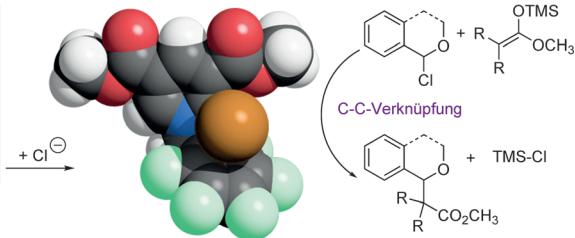
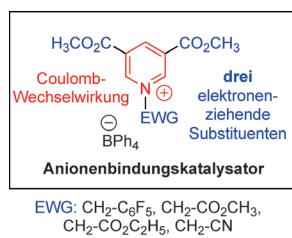
Der kleine Unterschied: Hochauflöste Rotationsspektren des chiralen Schwermetallkomplexes $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ weisen eine reiche Hyperfeinstruktur durch Kernquadrupolkopplungen der Rhenium- und Stickstoffkerne auf. Eine genaue Kenntnis derartiger Spektren ist für zukünftige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



Paritätsverletzung

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

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



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.

Organokatalyse

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

Anionenbindungskatalyse durch elektronenarme Pyridiniumionen



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).

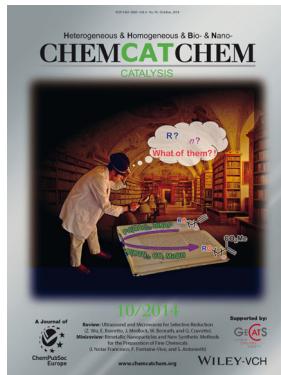


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

Weitere Informationen zu:



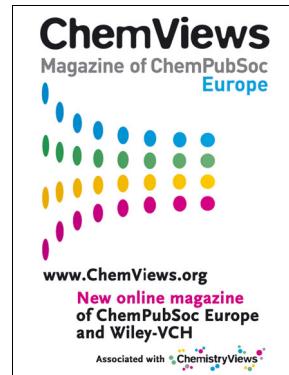
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org