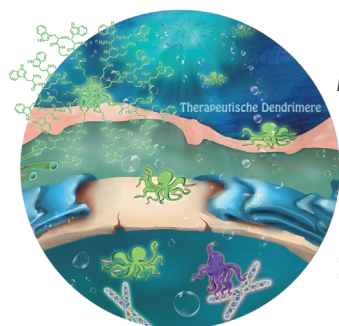
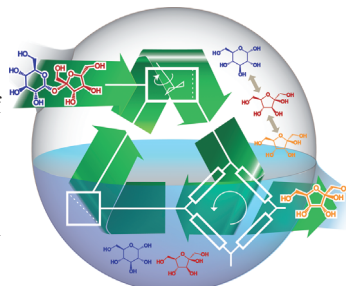


... ist ein zentraler Aspekt, der über die künftige Nutzung dieser Materialien entscheiden wird. X. Feng, Bo Wang und Mitarbeiter beschreiben in ihrer Zuschrift auf S. 4333 ff. eine photoinduzierte postsynthetische Polymerisation (PSP) zur kovalenten Verknüpfung von MOF-Kristallen durch Polymerketten. Der PSP-Ansatz ist eine einfache und milde Methode für die Herstellung flexibler MOF-basierter Membranen.

## Biokatalyse

S. Panke et al. schildern in der Zuschrift auf S. 4256 ff., wie ein thermodynamisch intrinsisches Ausbeuteproblem in Multienzymkaskaden mittels kontinuierlicher Chromatographie gelöst werden kann. Die Methode liefert in hohen Ausbeuten reine D-Psicose aus Sucrose.

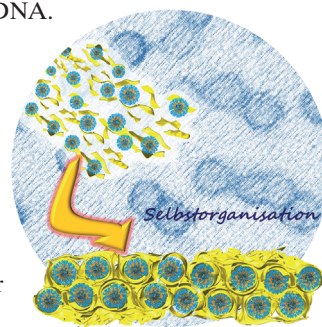


## Peptidwirkstoffe

In ihrer Zuschrift auf S. 4363 ff. beschreiben X. Xu, Z. Gu et al. tryptophanreiche Peptid-Dendrimere als neuartige Tumortheraeutika. Das Hauptaugenmerk gilt den starken supramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Dendrimeren und DNA.

## Mesoporöse Materialien

In ihrer Zuschrift auf S. 4296 ff. zeigen Y. Yamauchi et al., wie die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen negativ geladenen Nano-blättern und positiv geladenen Polymernizellen zur Bildung von Kompositmizellen führen.



## So erreichen Sie uns:

### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://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](mailto:mschulz@wiley-vch.de)

[jspiess@wiley-vch.de](mailto: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](http://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*

4218 – 4221



„Mein Lieblingsautor ist V. S. Naipaul (*A House for Mr. Biswas*).  
Was ich gerne entdeckt hätte, ist der Reißverschluss –  
einfach, und doch schwierig ...“  
Dies und mehr von und über Varinder K. Aggarwal;  
finden Sie auf Seite 4222.

## Autoren-Profil

Varinder K. Aggarwal — 4222 – 4223

## Nachrichten



A. Zaban



R. Neumann



E. Lifshitz



S. Magdassi



D. Gelman

Preise 2014 der israelischen chemischen  
Gesellschaft:

A. Zaban, R. Neumann, E. Lifshitz,  
S. Magdassi, D. Gelman und  
E. Narevicius — 4224

Ars-legendi-Fakultätenpreis:

D. Stalke — 4224

Rutherford-Medaille:

P. A. Schwerdtfeger — 4225

Frontiers of Knowledge Award in Basic  
Science der BBVA Foundation und  
Ulysses-Medaille:

S. L. Buchwald — 4225



E. Narevicius



D. Stalke



P. A. Schwerdtfeger



S. L. Buchwald

## Bücher

Understanding Organometallic Reaction Mechanisms and Catalysis: Computational and Experimental Tools

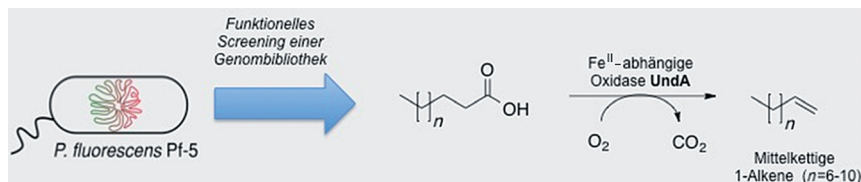
rezensiert von P. H. M. Budzelaar — 4226

## Highlights

### Enzymatische Synthese

R. Kourist\* — 4228 – 4230

Entdeckung einer neuen Enzymklasse:  
Eine Nicht-Häm-Oxidase produziert  
mittellange 1-Alkene



**Aus erneuerbarer Quelle:** Die kürzlich isolierte Nicht-Häm-Oxidase UndA katalysiert die Umsetzung von Laurinsäure zu 1-Undecen. Zur Identifizierung des Enzyms wurden 6000 Fosmide einer Genombibliothek aus *Pseudomonas fluores-*

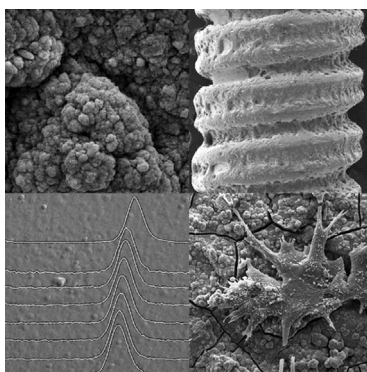
*cens* mittels Gaschromatographie untersucht. Die Entdeckung von UndA stellt einen wichtigen Schritt auf dem Weg zur biotechnologischen Synthese mittellanger 1-Alkene aus erneuerbaren Rohstoffen dar.

## Aufsätze

### Bioaktive Gläser

D. S. Brauer\* — 4232 – 4254

Bioaktive Gläser: Struktur und  
Eigenschaften



**Knochenjob:** Bioaktive Gläser werden erfolgreich für die Knochenregeneration eingesetzt – sie binden an Knochen, bauen sich mit der Zeit ab, setzen Ionen frei und stimulieren die Knochenheilung. Es wird diskutiert, wie die Glasstruktur die Materialeigenschaften beeinflusst, und gezeigt, wie ein strukturbasiertes Design den Weg zu neuen bioaktiven Glasimplantaten für die Knochenregeneration ebnen kann.

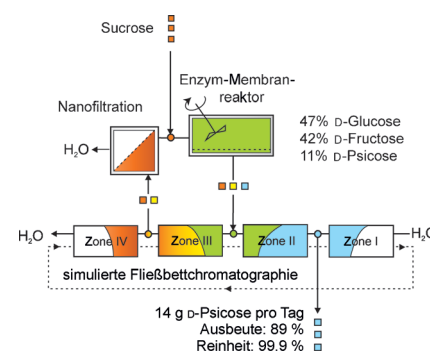
## Zuschriften

### Biokatalyse

N. Wagner, A. Bosshart, J. Failmezger,  
M. Bechtold, S. Panke\* — 4256 – 4260

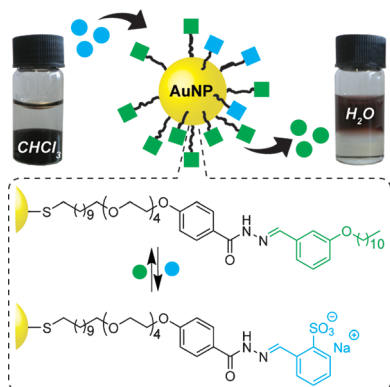
A Separation-Integrated Cascade Reaction to Overcome Thermodynamic Limitations in Rare-Sugar Synthesis

Eine Multienzym-Reaktionskaskade wurde mit kontinuierlicher Chromatographie zu einer simulierten Fließbettchromatographie kombiniert, um ein intrinsisches Ausbeuteproblem zu lösen. Eine dreistufige Reaktionskaskade ergab reine D-Psicose ausgehend von Sucrose in hoher Ausbeute und mit hoher Enzymeffizienz.



### Frontispiz





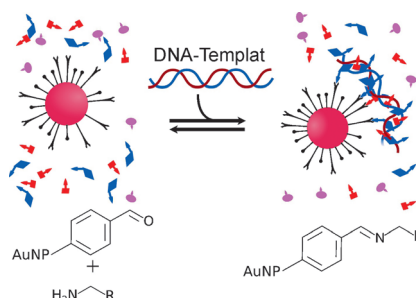
**Ligandenaustausch:** Der dynamisch-kovalente Hydrazonaustausch innerhalb einer homogenen Monolage auf Goldnanopartikeln wird in Echtzeit untersucht. Die Einführung von geeignet funktionalisierten Aldehyd-Austauscheinheiten ermöglicht die reversible Einstellung der Solvophilie der Nanopartikel. Die Methode könnte allgemein zur Nanopartikelmodifizierung angewendet werden.

## Supramolekulare Chemie

F. della Sala, E. R. Kay\* — 4261 – 4265

Reversible Control of Nanoparticle Functionalization and Physicochemical Properties by Dynamic Covalent Exchange

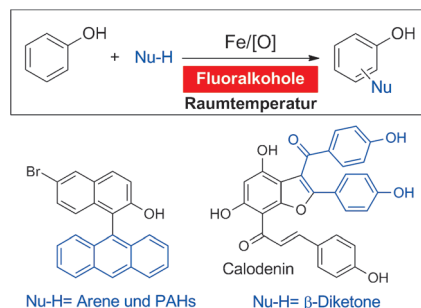
**Keine bedingungslose Bindung:** Dynamische kombinatorische Iminbildung und die Nutzung von DNA-Templaten ermöglichen das Anbringen von Aminen auf Aldehyd-funktionalisierten Nanopartikeln (NPs) – aber nur, wenn die NPs mit dem Templat wechselwirken. Die Methode eröffnet neue Perspektiven für die Synthese multivalenter Biomakromolekülrezeptoren auf Nanopartikelbasis.



## Dynamische kombinatorische Chemie

P. Nowak, V. Saggiomo, F. Salehian, M. Colomb-Delsuc, Y. Han, S. Otto\* — 4266 – 4271

Localized Template-Driven Functionalization of Nanoparticles by Dynamic Combinatorial Chemistry

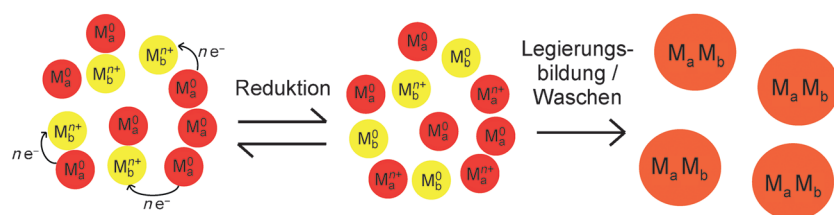


**Mehr als nur ein Lösungsmittel:** Die Verwendung von fluorierten Lösungsmitteln führt zu einer deutlichen Beschleunigung und einer Verbesserung der Chemo-selektivität der eisenkatalysierten oxidativen Kupplung von Phenolen. Diese Methode wurde erstmalig für die Synthese von 2'''-Dehydroxycalodinin B verwendet.

## Oxidative Kreuzkupplung

E. Gaster, Y. Vainer, A. Regev, S. Narute, K. Sudheendran, A. Werbeloff, H. Shalit, D. Pappo\* — 4272 – 4276

Significant Enhancement in the Efficiency and Selectivity of Iron-Catalyzed Oxidative Cross-Coupling of Phenols by Fluoroalcohols



**Nanokristalline Legierungen** können durch spontane Oxidationen und Reduktionen ausgehend von nullwertigen Metallvorstufen und den Salzen eines passenden zweiten Metalls in oxidierter

Form erhalten werden. Die Stöchiometrie der Nanopartikel kann durch das Einstellen der Temperatur während des Legierungsvorgangs gesteuert werden.

## Nanostrukturen

A. Kirkeminde, S. Spurlin, L. Draxler-Sixta, J. Cooper, S. Ren\* — 4277 – 4281

Metal Redox Processes for the Controlled Synthesis of Metal Alloy Nanoparticles

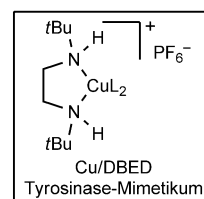
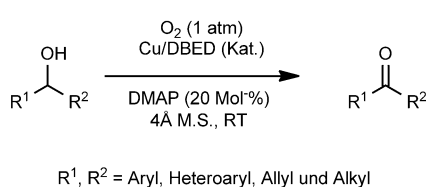


## Biomimetische Katalyse

B. Xu, J.-P. Lumb,\*  
B. A. Arndtsen\* 4282–4285



A TEMPO-Free Copper-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols



**Nicht radikal:** Der Einsatz eines auf Tyrosinase basierenden biomimetischen Katalysators führte bei Raumtemperatur ohne radikalisches Kooxidans zur effizienten Oxidation verschiedener Alkohole

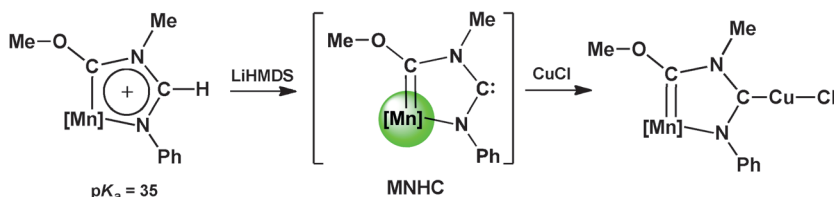
(inklusive sekundärer aliphatischer). Die durch dieses Katalysatorsystem erzielte Selektivität ergänzt die Selektivität zuvor beschriebener Cu-basierte Systeme.

## N-heterocyclische Carbene

J. Ruiz,\* L. García, M. Vivanco, Á. Berros,  
J. F. Van der Maelen 4286–4290



Generating and Trapping Metalla-N-Heterocyclic Carbenes



**Metall hilft Metall:** Ausgehend von Metalla-imidazolium-Salzen wurden hoch nukleophile metalla-N-heterocyclische Carbene (MNHCs) im Singulettzustand

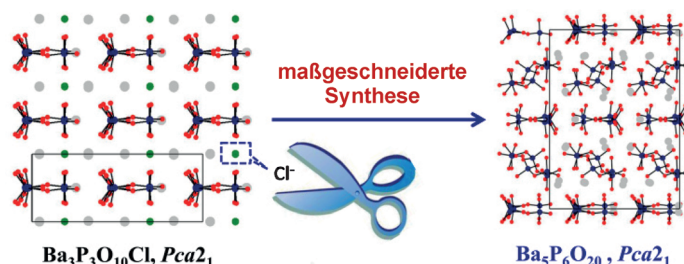
erzeugt. Diese ließen sich durch Zusatz von Metallkomplexfragmenten wie CuCl abfangen. [Mn] = [Mn(bipy)(CO)<sub>2</sub>]; LiHDMS = Lithiumhexamethyldisilazid.

## Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

S. Zhao, P. Gong, S. Luo, L. Bai, Z. Lin,\*  
Y. Tang, Y. Zhou, M. Hong,  
J. Luo\* 4291–4295



Tailored Synthesis of a Nonlinear Optical Phosphate with a Short Absorption Edge



**Die nächste Generation:** Ein nichtlinear-optisches Ba<sub>5</sub>P<sub>6</sub>O<sub>20</sub>-Material für den UV-Bereich verfügt über flexible [P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]<sup>5-</sup>-Bausteine und ist von der Struktur von Ba<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>Cl, einem der ersten entspre-

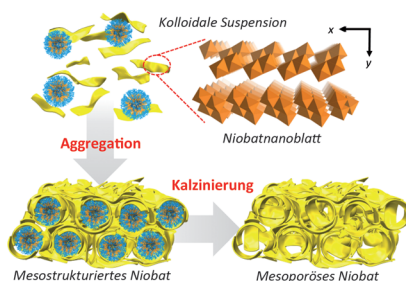
chenden Phosphate, abgeleitet. Von letzterem unterscheidet sich Ba<sub>5</sub>P<sub>6</sub>O<sub>20</sub> jedoch durch seine deutlich kürzere Absorptionskante bei  $\lambda = 167 \text{ nm}$ .

## Mesoporöse Materialien

B. P. Bastakoti, Y. Li, M. Imura,  
N. Miyamoto, T. Nakato, T. Sasaki,  
Y. Yamauchi\* 4296–4299



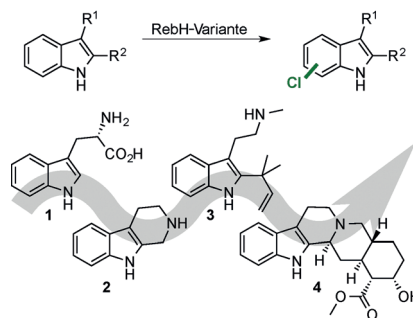
Polymeric Micelle Assembly with Inorganic Nanosheets for Construction of Mesoporous Architectures with Crystallized Walls



**Mesoporöse Architekturen** wurden durch verdampfungsinduzierte Aggregation von polymeren Mizellen und kristallinen Nanoblättern erhalten. Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den negativ geladenen Nanoblättern und den positiv geladenen Polymermizellen ermöglichen die Bildung von Kompositmizellen. Entfernen der Mizellen durch Kalzinierung liefert mesoporöse Oxide mit der ursprünglichen Kristallstruktur.

## Rücktitelbild

**Halogenase-Varianten** für die ortsselektive Halogenierung großer biologisch aktiver Verbindungen (wie **2–4**) wurden durch gerichtete Evolution erhalten. Die Halogenase RebH ist vorrangig auf Substrate mit ähnlicher Größe wie Tryptophan (**1**) beschränkt. Veränderte RebH kann aber auch eine Reihe großer Indole und Carbazole, darunter Tryptolin (**2**), Yohimbin (**4**) und Carvedilol, in präparativ nützlichem Ausmaß umsetzen.



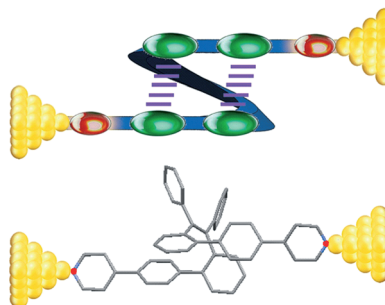
### Biokatalyse

J. T. Payne, C. B. Poor,  
J. C. Lewis\* — 4300–4304

Directed Evolution of RebH for Site-Selective Halogenation of Large Biologically Active Molecules



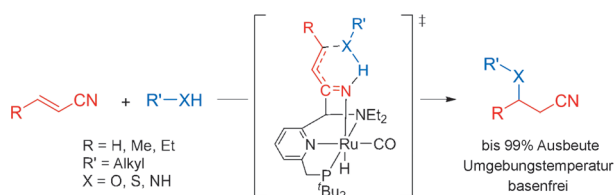
**Einzelmolekül-Knotenpunkte** mit parallelen Leitfähigkeitskanälen durch die Bindungen und durch den Raum wurden auf der Grundlage gefalteter Moleküle erzeugt, die ein Paar  $\pi$ - $\pi$ -gestapelter Biphenyle enthalten. Sie wurden mithilfe von Berechnungen und der Rastertunnelmikroskop-basierten Bruchkontakttechnik untersucht.



### Ladungstransport

L. Chen, Y.-H. Wang, B. He, H. Nie, R. Hu,  
F. Huang, A. Qin, X.-S. Zhou,\* Z. Zhao,\*  
B. Z. Tang\* — 4305–4309

Multichannel Conductance of Folded Single-Molecule Wires Aided by Through-Space Conjugation



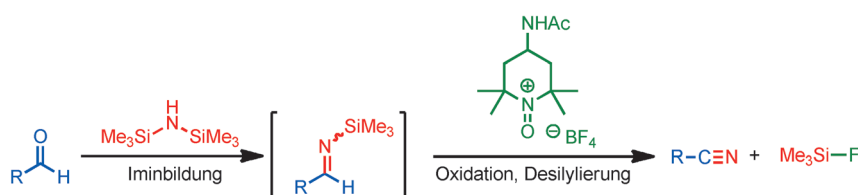
**Teamarbeit:** Eine neuartige Oxa-Michael-Addition an anspruchsvolle  $\beta$ -substituierte ungesättigte Nitrilsubstrate gelingt mit einem desaromatisierten Ruthenium-

PNN-Pinzettenkomplex als Katalysator (siehe Schema). Eine kooperative Metall-Ligand-Aktivierung des Nitrils ist entscheidend für die beobachtete Reaktivität.

### Oxa-Michael-Addition

S. Perdriau, D. S. Zijlstra, H. J. Heeres,  
J. G. de Vries,\* E. Otten\* — 4310–4314

A Metal-Ligand Cooperative Pathway for Intermolecular Oxa-Michael Additions to Unsaturated Nitriles



**Zufallsentdeckung:** Die Titelreaktion unter Verwendung von 4-Acetylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxoammonium-tetrafluorborat und Hexamethyldisilazan (HMDS) liefert hohe Ausbeuten und eignet sich zur Ausführung im

größeren Maßstab. Vermutlich wird zunächst aus HMDS und dem Aldehyd reversibel ein Silylimin gebildet, dann folgen Oxidation und Desilylierung. Das verbrauchte Oxidationsmittel kann leicht wiederverwendet werden.

### Synthesemethoden

C. B. Kelly, K. M. Lambert,  
M. A. Mercadante, J. M. O'vian,  
W. F. Bailey,\*  
N. E. Leadbeater\* — 4315–4319

Access to Nitriles from Aldehydes Mediated by an Oxoammonium Salt



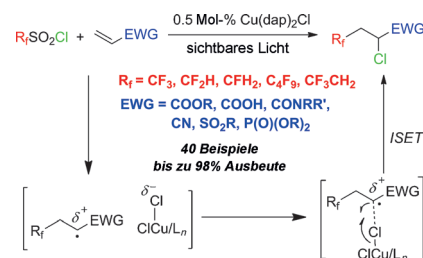
## Photoredoxkatalyse

X.-J. Tang,  
W. R. Dolbier, Jr.\* 4320–4323



Efficient Cu-catalyzed Atom Transfer Radical Addition Reactions of Fluoroalkylsulfonyl Chlorides with Electron-deficient Alkenes Induced by Visible Light

**Fluorierte Radikale** werden unter Kupferkatalyse aus  $R_fSO_2Cl$  erzeugt. Sie werden für Atomtransfer-Radikaladditionsreaktionen mit elektronenarmen Alkenen wie z. B.  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen, Amiden, Estern, Carbonsäuren, Sulfonen und Phosphonaten verwendet. ISET = innerer Eielektronentransfer.

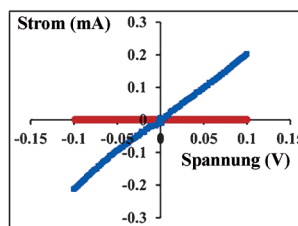
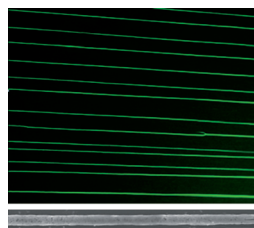


## Nanodrähte

B. Li, C. Zhang, B. Jiang, W. Han,  
Z. Lin\* 4324–4328



Flow-Enabled Self-Assembly of Large-Scale Aligned Nanowires



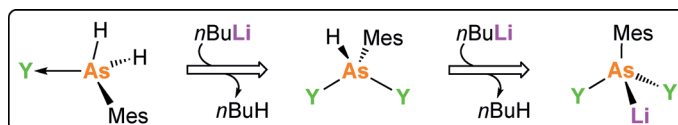
**Metallische Nanodrähte** wurden mithilfe von ausgerichteten DNA-Nanodrähten als Templaten erhalten. Die DNA-Nanodrähte wurden durch ein Transferdruckverfahren auf ein Substrat übertragen. Metallische

Nanodrähte wurden erhalten, indem Metallsalz-beladene DNA-Nanodrähte einem Sauerstoffplasma ausgesetzt wurden.

## Yttrium-Arsen-Komplexe



T. Pugh, A. Kerridge,  
R. A. Layfield\* 4329–4332



Yttrium Complexes of Arsine, Arsenide, and Arsinidene Ligands

**Seltene Ehre für As:** Deprotonierung des Yttrium-Arsen-Komplexes  $[Cp'_2YAs(H)_2Mes]$  ( $Cp' = \eta^5-C_5H_4Me$ , Mes = Mesityl) führt zu dem  $\mu$ -Arsenid-Komplex  $[Cp'_2Y[\mu-As(H)Mes]]_3$ , der wiederum mit  $nBuLi$  unter Bildung von  $[Li-$

$(thf)_4]_2[Cp'_2Y(\mu-AsMes)]_3Li]$  deprotoniert werden kann – das erste Beispiel für einen Arsinidenliganden in der Seltenerdchemie. Struktur und Bindungsmerkmale der Komplexe werden beschrieben.



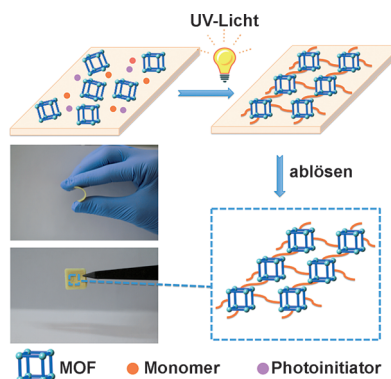
## Metall-organische Gerüste

Y. Zhang, X. Feng,\* H. Li, Y. Chen, J. Zhao,  
S. Wang, L. Wang, B. Wang\* 4333–4337



Photoinduced Postsynthetic Polymerization of a Metal–Organic Framework toward a Flexible Stand-Alone Membrane

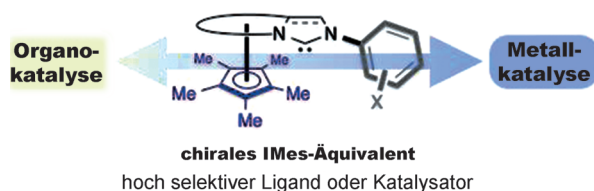
**Verknüpft:** Eine UV-induzierte postsynthetische Polymerisation (PSP) wurde zur kovalenten Verknüpfung von Kristallinen Metall-organischen Gerüsten (MOFs) mit flexiblen Polymerketten verwendet. Die erhaltenen MOF-basierten Membranen haben sehr homogene Strukturen und zeigen gute Trennkapazitäten für die Abtrennung von  $Cr^{VI}$ -Ionen aus Wasser.



**Titelbild**



## Neuartige planarchirale NHCs



**Planarchirale Azoliumsalse**, die einen sterisch anspruchsvollen Eisen-Sandwichkomplex enthalten, wurden synthetisiert. Diese neuartigen N-heterocyclischen Carbene können sowohl als Organokatalysa-

toren als auch als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse eingesetzt werden, was ihre Vielseitigkeit und großen potenziellen Nutzen in der asymmetrischen Katalyse belegt.

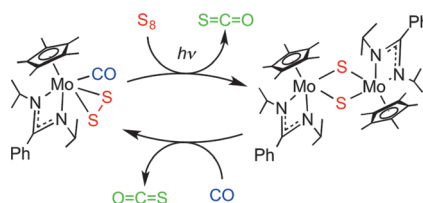
## Asymmetrische Katalyse

C. T. Check, K. P. Jang, C. B. Schwamb, A. S. Wong, M. H. Wang, K. A. Scheidt\* 4338–4342

Ferrocene-Based Planar Chiral Imidazopyridinium Salts for Catalysis



**COS**, kurz für Carbonylsulfid, kann in situ hochrein und in guten Ausbeuten direkt aus CO und S<sub>8</sub> in Lösung erzeugt werden. Entscheidend dafür ist die Photolyse der Katalysatorvorstufe [Cp\*Mo{N(iPr)C(Ph)-N(iPr)}(CO)<sub>2</sub>]. Der katalytische Prozess ist mit protischen Substraten vereinbar und sollte daher leicht auf die Synthese komplizierter organischer Produkte durch COS-Erzeugung „nach Bedarf“ anwendbar sein.



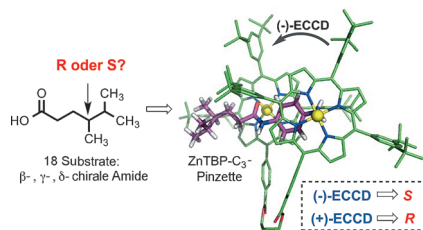
## Schwefelatomtransfer

W. S. Farrell, P. Y. Zavalij, L. R. Sita\* 4343–4347

Metal-Catalyzed „On-Demand“ Production of Carbonyl Sulfide from Carbon Monoxide and Elemental Sulfur



**Durch Binden von Bis(porphyrin)-Pinzetten** an β-, γ- oder δ-chirale Carbonsäureamide entstehen chirale helikale Komplexe, für die anhand eines bisignaten Cotton-Effekts (ECCD) die stereochemische Konfiguration der entfernten Stereozentren bestimmt werden kann. Das Vorzeichen der beobachteten ECCD-Kurve steht in vorhersagbarer Weise mit der Absolutkonfiguration des gebundenen chiralen Substrats in Verbindung.



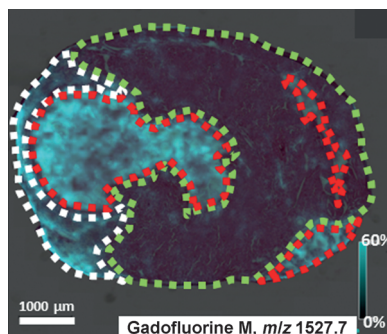
## Wirt-Gast-Systeme

M. Tanasova, M. Anyika, B. Borhan\* 4348–4352

Sensing Remote Chirality: Stereochemical Determination of β-, γ-, and δ-Chiral Carboxylic Acids



**Kontrastmittel:** Durch den nichtlinearen Zusammenhang zwischen der Konzentration eines Kontrastmittels im Gewebe und dem in vivo erhaltenen Signal sind biologische oder pathophysiologische Prozesse mittels Kernspintomographie nur schwer zu quantifizieren. Die bildgebende Massenspektrometrie ermöglicht die In-situ-Quantifizierung von Kontrastmitteln in Geweben mit hoher räumlicher Auflösung.



## Kernspintomographie

M. Aichler, K. Huber, F. Schilling, F. Lohöfer, K. Kosanke, R. Meier, E. J. Rummeny, A. Walch,\* M. Wildgruber 4353–4357

Spatially Resolved Quantification of Gadolinium(III)-Based Magnetic Resonance Agents in Tissue by MALDI Imaging Mass Spectrometry after In Vivo MRI



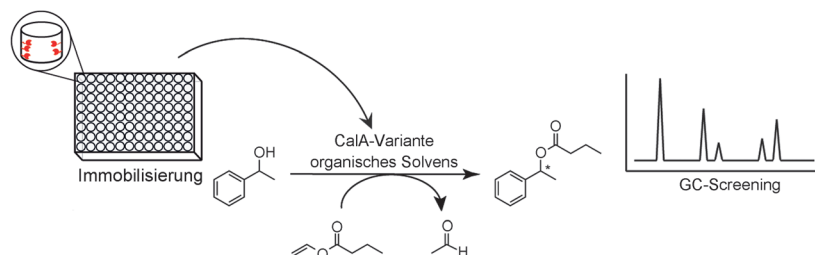
## Biokatalyse



Y. Wikmark, M. Svedendahl Humble,\*  
J.-E. Bäckvall\* 4358–4362



Combinatorial Library Based Engineering of *Candida antarctica* Lipase A for Enantioselective Transacylation of *sec*-Alcohols in Organic Solvent



Eine Methode zum Screening von Lipase-Bibliotheken hinsichtlich der enantioselektiven Umacylierung sekundärer Alkohole in organischen Solventien könnte die Entdeckung neuer Lipase-Varianten für

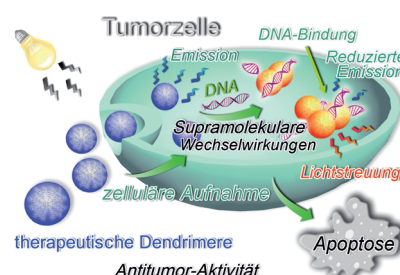
Anwendungen wie dynamische kinetische Racematspaltungen von Alkoholen und Aminen erleichtern. Das Verfahren eignet sich auch für andere His<sub>6</sub>-markierte Enzyme und Reaktionen.

## Peptidwirkstoffe

X. Zhang, Z. Zhang, X. Xu,\* Y. Li, Y. Li,  
Y. Jian, Z. Gu\* 4363–4368

Bioinspired Therapeutic Dendrimers as Efficient Peptide Drugs Based on Supramolecular Interactions for Tumor Inhibition

Tryptophanreiche Peptid-Dendrimere (TRPDs) mit einer genau bestimmten molekularen Struktur wurden als neuartige Wirkstoffe entwickelt. Die starken supramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Dendrimern und DNA wurden untersucht, und experimentelle Studien weisen darauf hin, dass die TRPDs sowohl in vivo als auch in vitro effiziente Tumortheraeutika sind.



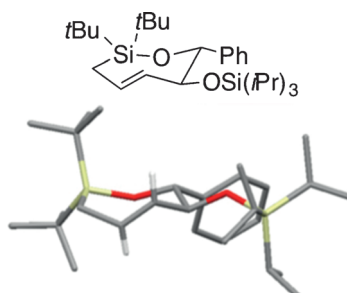
## Innen-Rücktitelbild

## Mittelgroße Ringe

B. Hurlocker, C. Hu,  
K. A. Woerpel\* 4369–4372



Structure and Reactivity of an Isolable Seven-Membered-Ring *trans*-Alkene



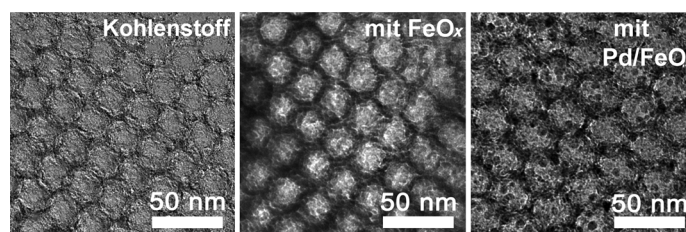
In 72% Ausbeute wurde die Titelverbindung in einer zweistufigen Eintopfreaktion synthetisiert. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass die Doppelbindung um 54° aus der Coplanarität herausgedreht ist und die C-Atome um 31° gegenüber der idealen trigonal-planaren Geometrie pyramidalisiert sind. Hyperkonjugative Wechselwirkungen mit der C-Si-Bindung und die Nähe des O-Atoms zur Doppelbindung sind im Einklang mit der beobachteten Reaktivität.

## Li-O<sub>2</sub>-Batterien

J. Xie, X. Yao, Q. Cheng, I. P. Madden,  
P. Dornath, C.-C. Chang, W. Fan,\*  
D. Wang\* 4373–4377



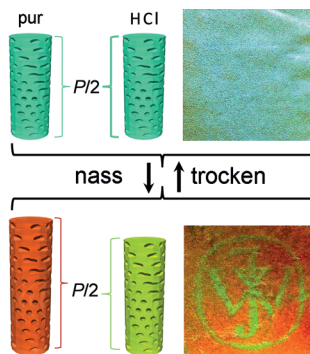
Three Dimensionally Ordered Mesoporous Carbon as a Stable, High-Performance Li-O<sub>2</sub> Battery Cathode



**Rost-Schutz:** Um Probleme durch die Instabilität des Kohlenstoffträgers in Li-O<sub>2</sub>-Batterien zu vermeiden, wurde dessen Oberfläche durch Atomlagenabscheidung (ALD) mit einer FeO<sub>x</sub>-Schicht überzogen, die den dreidimensional geordneten

mesoporösen Kohlenstoffträger und den Elektrolyt trennt. ALD-Belegung dieser FeO<sub>x</sub>-Oberfläche mit Pd-Nanopartikeln verbessert deutlich das Zyklenverhalten der Kathode.

**Latente photonische Muster** wurden mit chemischen Tinten auf Filme aus chiralen nematischen mesoporösen Harzen geschrieben. Die Muster sind im trockenen Film unsichtbar, entwickeln sich jedoch beim Befeuchten. Tintenstrahl-druck der Harzfilme ergab hochaufgelöste photonische Muster, die durch Befeuchten sichtbar gemacht und durch Trocknung ausstrahlt werden.



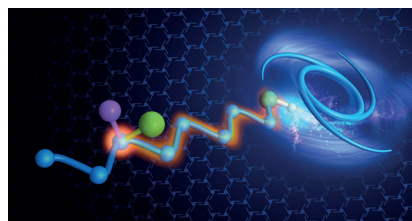
### Photonische Muster

M. K. Khan, A. Bsoul, K. Walus,  
W. Y. Hamad,  
M. J. MacLachlan\* 4378–4382

Photonic Patterns Printed in Chiral  
Nematic Mesoporous Resins



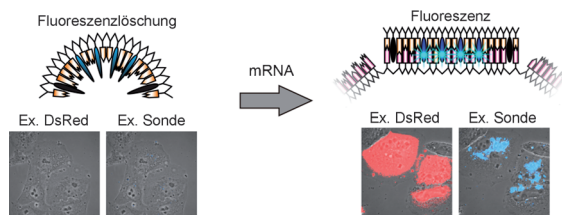
**Botschaft angekommen:** Die Übertragung von stereochemischer Information über eine lange flexible Kette von bis zu fünf Methylengruppen und Wasserstoffbrücken wurde in supramolekularen 2D-Anordnungen an der Flüssig-fest-Grenzfläche beobachtet. Die räumliche Anordnung und spezifische nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen dem chiralen Koadsorber und den achiralen Bausteinen spielen eine wichtige Rolle für die stereochemische Kommunikation.



### Oberflächenchiralität

T. Chen, S.-Y. Li, D. Wang,\* M. Yao,  
L.-J. Wan\* 4383–4388

Remote Chiral Communication in  
Coadsorber-Induced Enantioselective 2D  
Supramolecular Assembly at a Liquid/  
Solid Interface



### RNA-Detektion

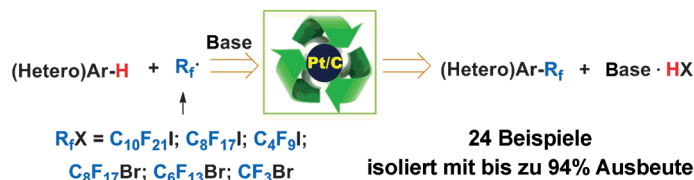
H. Asanuma,\* M. Akahane, R. Niwa,  
H. Kashida, Y. Kamiya 4389–4393

Highly Sensitive and Robust Linear Probe  
for Detection of mRNA in Cells



**Eine lineare Sonde** detektiert mRNA in Zellen mit hoher Empfindlichkeit. Die Sonde wurde mit Basensurrogaten aus D-Threoninol, mit Anthrachinon-Einheiten nahe der 5'- und 3'-Enden und mit Perylen-Einheiten modifiziert. Eine Sonde, die so

entworfen wurde, dass sie auf DsRed anspricht, zeigt nur in solchen Zellen eine deutliche blaue Fluoreszenz, die mit der Plasmidkodierung DsRed transfiziert wurden.



**Platin-Status:** Die effiziente Titelreaktion nutzt die radikalische Reaktivität von Perfluoralkylhalogeniden. Leicht zugängliche Ausgangsmaterialien, eine große

Substratbreite und die Wiederverwendbarkeit des Katalysators empfehlen diesen Ansatz für die ökonomische Synthese perfluoralkylierter Arene.

### Perfluoralkylierungen

L. He, K. Natte, J. Rabeah, C. Taeschler,  
H. Neumann, A. Brückner,  
M. Beller\* 4394–4398

Heterogeneous Platinum-Catalyzed C–H  
Perfluoroalkylation of Arenes and  
Heteroarenes







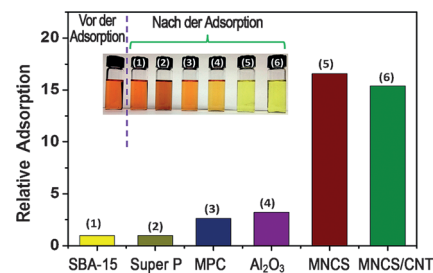
## Elektrochemie

J. X. Song, M. L. Gordin, T. Xu, S. R. Chen, Z. X. Yu, H. Sohn, J. Lu, Y. Ren, Y. H. Duan, D. H. Wang\* — 4399 – 4403



Strong Lithium Polysulfide Chemisorption on Electroactive Sites of Nitrogen-Doped Carbon Composites For High-Performance Lithium–Sulfur Battery Cathodes

Ein Komposit, das aus mit Kohlenstoffnanoröhren vermengten mesoporösen stickstoffdotierten Kohlenstoffkugeln (MNCS/CNT) besteht, kann durch Chemisorption Polysulfide gut binden und wurde als Kathodenmaterial für Lithium-Schwefel-Batterien verwendet. Das gut leitende Kohlenstoffmaterial ermöglicht direkte Redoxreaktionen der adsorbierten Polysulfide und dadurch eine gute Elektrodokinetik.

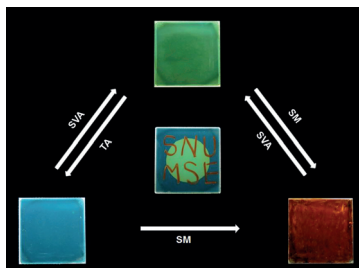


## Supramolekulare Chemie

H.-J. Kim, D. R. Whang, J. Gierschner, C. H. Lee, S. Y. Park\* — 4404 – 4407



High-Contrast Red–Green–Blue Tricolor Fluorescence Switching in Bicomponent Molecular Film



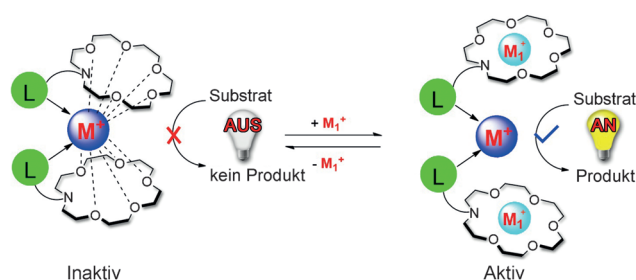
Die reversible Umschaltung zwischen roter, grüner und blauer Lumineszenz mit einem hohen ratiometrischen Farbkontrast ( $\lambda_{em} = 594, 527$  und  $458$  nm für rot, grün und blau) wurde mit verschiedenen externen Auslösern wie Wärme, Lösungsmitteldampf und mechanischer Kraft realisiert. Der Förster-Resonanzenergietransfer kann in einer Zweikomponentenmischung kontrolliert und effizient an- und ausgeschaltet werden.

## Asymmetrische Katalyse

G.-H. Ouyang, Y.-M. He, Y. Li, J.-F. Xiang, Q.-H. Fan\* — 4408 – 4411



Cation-Triggered Switchable Asymmetric Catalysis with Chiral Aza-CrownPhos



**An/Aus-Schalter:** Ein neuartiger Phosphoramiditligand mit Aza-Kronenethergruppe wurde hergestellt. Die katalytische Aktivität seines Rhodiumkomplexes in der asymmetrischen Hydrierung

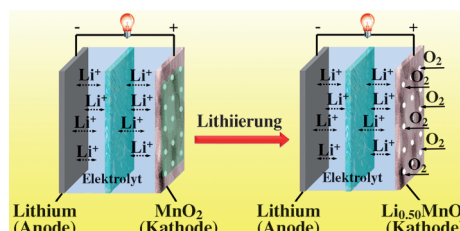
von Dehydroaminoäureestern lässt sich durch Modulierungen auf Basis von Wirt-Gast-Wechselwirkungen reversibel an- und ausschalten.

## Elektrokatalyse

Y. Hu, T. Zhang, F. Cheng,\* Q. Zhao, X. Han, J. Chen\* — 4412 – 4417



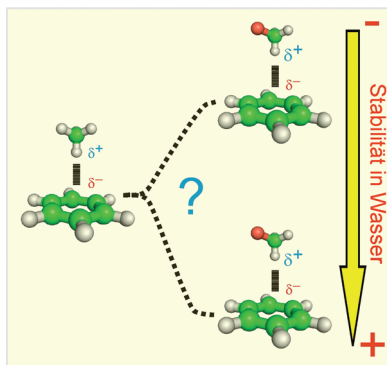
Recycling Application of Li–MnO<sub>2</sub> Batteries as Rechargeable Lithium–Air Batteries



**Verbrauchte Li–MnO<sub>2</sub>-Batterien** können als wiederaufladbare Li–O<sub>2</sub>-Batterien weiter verwendet werden. Wenn die Manganoxidelektrode in situ lithiiert und Luft-sauerstoff ausgesetzt wird (siehe Bild),

zeigt die resultierende Batterie eine sehr gute Leistung, einschließlich einer hohen Kapazität, niedriger Überspannung, hoher Entladungsrate und Stabilität.

**Elektrostatische** und Ladungsübertragungsbeiträge zu CH- $\pi$ -Komplexen können durch Anbindung elektronenziehender Gruppen an das Kohlenstoffatom beeinflusst werden. Obwohl sie in der Gasphase einen deutlichen stabilisierenden Effekt haben, ist ihr Einfluss auf das Verhalten in Wasser schwer vorherzusagen. Dynamische kombinatorische Chemie wird genutzt, um eine definitive und quantitative Antwort auf diese Frage zu geben.



### Polarisierung von CH- $\pi$ -Bindungen

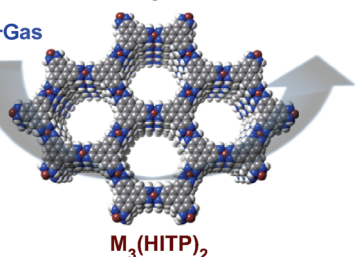
E. Jiménez-Moreno, A. M. Gómez, A. Bastida, F. Corzana, G. Jiménez-Oses, J. Jiménez-Barbero, J. L. Asensio\* — 4418 – 4422

Modulating Weak Interactions for Molecular Recognition: A Dynamic Combinatorial Analysis for Assessing the Contribution of Electrostatics to the Stability of CH- $\pi$  Bonds in Water



M = Cu ✓ Chemiesensitives Signal  
M = Ni ✗ Kein Signal

NH<sub>3</sub>-Gas

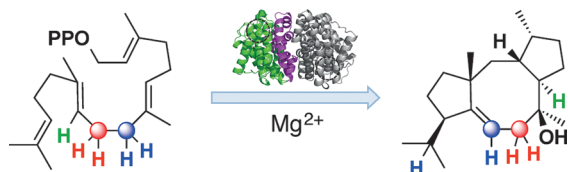


**Ein MOF mit feiner Nase:** Bisherige Versuche zur Verwendung von Metall-organischen Gerüsten (MOFs) als chemische Sensoren wurden durch eine schlechte Signaltransduktion aufgrund fehlender elektrischer Leitung erschwert. Ein neues leitfähiges 2D-MOF kann zur chemiresistiven Detektion von Ammoniak genutzt werden. Die Empfindlichkeit lässt sich durch die Wahl des Metallschwingungsknotens variieren.

### Metall-organische Gerüste

M. G. Campbell, D. Sheberla, S. F. Liu, T. M. Swager, M. Dincă\* — 4423 – 4426

Cu<sub>3</sub>(hexaiminotriphenylene)<sub>2</sub>: An Electrically Conductive 2D Metal-Organic Framework for Chemiresistive Sensing



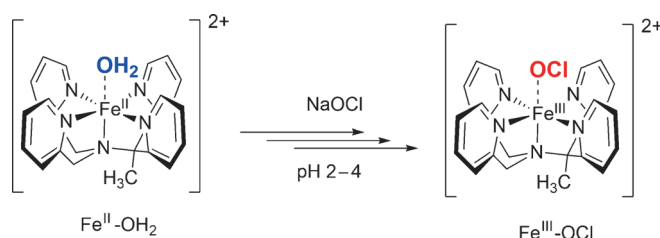
**Biosynthetische Virtuosität:** Cyclooctat-9-en-7-ol-Synthase (CotB2) katalysiert die Bildung einer ungewöhnlichen 5-8-5-anelierten Ringstruktur mit sechs chiralen Zentren ausgehend vom achiralen C<sub>20</sub>-Substrat Geranylgeranyldiphosphat. Durch Kombinieren von In-vivo-Studien

mit In-vitro-Reaktionen wurde ein ungewöhnlicher Cyclisierungsmechanismus gefunden, der eine Umlagerung des Kohlenstoff-Gerüsts und drei langreichweitige Hydridwanderungen umfasst. OPP = Pyrophosphat.

### Biosynthese

A. Meguro, Y. Motoyoshi, K. Teramoto, S. Ueda, Y. Totsuka, Y. Ando, T. Tomita, S.-Y. Kim, T. Kimura, M. Igarashi, R. Sawa, T. Shinada, M. Nishiyama, T. Kuzuyama\* — 4427 – 4430

An Unusual Terpene Cyclization Mechanism Involving a Carbon-Carbon Bond Rearrangement



**Verständnis für Metalloenzyme:** Ein synthetischer Fe<sup>III</sup>-OCl-Komplex wurde bei Raumtemperatur erzeugt und spektroskopisch charakterisiert. Da entsprechende Nicht-Häm-Eisen(III)-Hypohalogenit-Zwi-

schensstufen für biologische Halogenierungen vorgeschlagen wurden, könnte der Komplex Einblicke in die Aktivität von Eisen-Halogenasen geben.

### Bioanorganische Chemie

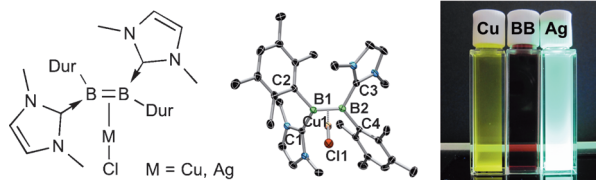
A. Draksharapu, D. Angelone, M. G. Quesne, S. K. Padamati, L. Gómez, R. Hage, M. Costas, W. R. Browne\*, S. P. de Visser\* — 4431 – 4435

Identification and Spectroscopic Characterization of Nonheme Iron(III) Hypochlorite Intermediates



### $\pi$ -Diboren-Komplexe

P. Bissinger, A. Steffen,\* A. Vargas,  
R. D. Dewhurst, A. Damme,  
H. Braunschweig\* — 4436 – 4440



Unerwartetes Lumineszenzverhalten von  
Münzmetall- $\pi$ -Diboren-Komplexen

**Bor erleuchtet!** Beispiellose photophysikalische Phänomene wurden bei Studien an lumineszierenden  $\pi$ -Diboren-Komplexen von Cu und Ag beobachtet. Diese Isobalanaloga der ansonsten nicht emittierenden Olefin-Komplexe von Cu

und Ag zeigen ungewöhnlich hohe Fluoreszenz-Quantenausbeuten in Lösung, was darauf hindeutet, dass trotz der starken Spin-Bahn-Kopplung der Metallatome wenig bis kein Intersystem-Crossing zwischen  $S_1$  und  $T_1$  auftritt.

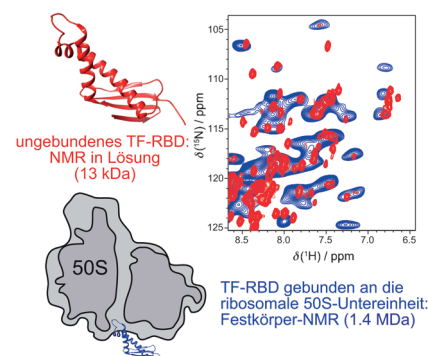
### Protein-NMR-Spektroskopie

E. Barbet-Massin, C.-T. Huang, V. Daebel,  
S.-T. D. Hsu, B. Reif\* — 4441 – 4444



Ortsaufgelöste Festkörper-NMR-Studien am „Trigger-Faktor“ im Komplex mit der großen ribosomalen 50S-Untereinheit

**NMR jenseits von 1 MDa:** Festkörper-NMR-spektroskopische Experimente an der Ribosom-bindenden Domäne von „Trigger-Faktor“ im Komplex mit der ribosomalen 50S-Untereinheit liefern definierte Änderungen der chemischen Verschiebungen für  $\alpha_2$  von TF-RBD. Die Kombination von Protonendetektion und sehr schneller Rotation um den magischen Winkel ermöglicht die Untersuchung geringster Mengen an markiertem Protein.



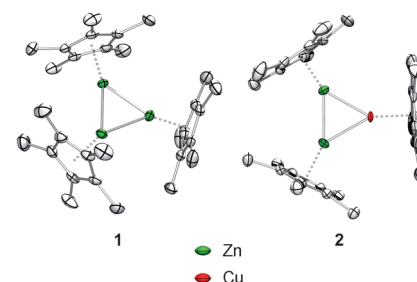
### $\sigma$ -Aromatizität

K. Freitag, C. Gemel, P. Jerabek,  
I. M. Oppel, R. W. Seidel, G. Frenking,\*  
H. Banh, K. Dilchert,  
R. A. Fischer\* — 4445 – 4449



Die  $\sigma$ -aromatischen Cluster  $[\text{Zn}_3]^+$  und  $[\text{Zn}_2\text{Cu}]$  – kleinste molekulare Bausteine für Messing

**Eine große Ähnlichkeit** mit dem Triwasserstoffkation  $[\text{H}_3]^+$  ergaben die quantenchemischen Untersuchungen der nur bei tiefen Temperaturen stabilen Cluster **1** und **2** mit  $\text{Cp}^*$ -Liganden. Beide Verbindungen weisen ein hohes Maß an  $\sigma$ -Aromatizität auf und können als molekulare Bausteine für  $\text{Cu}_n\text{Zn}_m$ -Nanomessingcluster dienen, wie durch LIFDI-Massenspektrometrie gezeigt werden konnte. LIFDI: Liquid injection field desorption ionization.

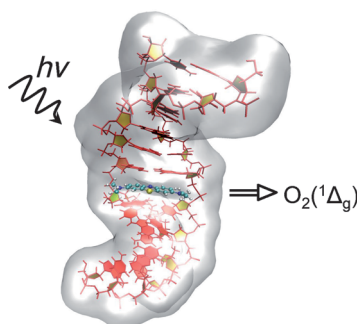


### Photophysik von Methyleneblau

J. J. Nogueira,\* M. Oppel,  
L. González\* — 4450 – 4453

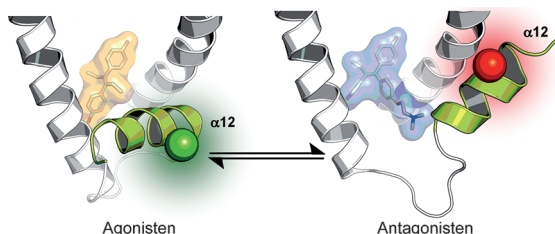


Steigerung der Interkombinations-effizienz in Phenothiazin-farbstoffen durch Einlagerung in DNA



**Einlagerung von Methyleneblau** in die DNA schützt den Farbstoff vor der Bildung von Wasserstoffbrücken mit der Umgebung. Dadurch wird ein durch elektronische Spin-Bahn-Kopplung vermittelter Weg zur Interkombination aktiviert, der in Wasser inaktiv ist. Auf diese Weise erhöht sich die Wirksamkeit der photodynamischen Therapie durch Einlagerung von Methyleneblau in die DNA.





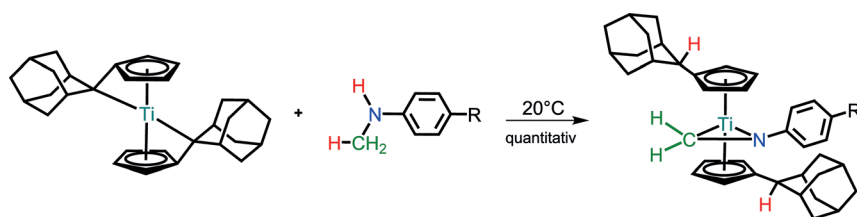
**Agonisten und Antagonisten** des Östrogenrezeptors induzieren verschiedene Konformationsänderungen in der ligandenbindenden Domäne des Rezeptors und regulieren so dessen Aktivität. Ein direkter Bindungsassay (FLIN) zur De-

tektion von Östrogenrezeptor-Liganden wurde entwickelt, der zwischen Agonisten und Antagonisten differenziert und für das Hochdurchsatz-Screening geeignet ist.

### Rezeptorliganden

S. C. Mayer-Wrangowski,  
D. Rauh\* 4454 – 4457

Detektion ligandeninduzierter Konformationsänderungen im Östrogenrezeptor



**Zwei auf einen Streich:** Im Ergebnis einer gleichzeitigen N-H- und C-H- Aktivierung liefert die Umsetzung eines Bis( $\eta^5, \eta^1$ -pentafulventitan)komplexes mit sekundären N-Methylaminen Titanaaziridine. Die Reaktionen laufen bereits unterhalb von

Raumtemperatur ab und liefern die titanacyclischen Dreiringe in quantitativer Ausbeute. Die erste Molekülstruktur eines Methylenanilintitankomplexes wird vorgestellt.

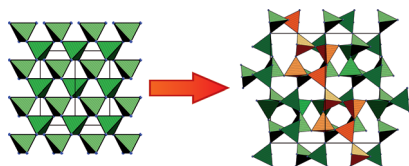
### C-H-Aktivierung

M. Manßen, N. Lauterbach, J. Dörfler,  
M. Schmidtman, W. Saak, S. Doye,\*  
R. Beckhaus\* 4458 – 4462

Effizienter Zugang zu Titanaaziridinen durch C-H-Aktivierung von N-Methylanilinen bei Raumtemperatur



**Innentitelbild**



**PON unter Druck:** Der Coesit-Strukturtyp wurde in einer Hochdruckmodifikation von Phosphoroxidnitrid (PON) gefunden. Dabei handelt es sich um das erste Beispiel für das Auftreten dieser Struktur außerhalb von  $\text{SiO}_2$ . Diese Erkenntnis stellt einen wichtigen Schritt auf dem Weg zur Synthese einer Stishovit-artigen Modifikation dar.

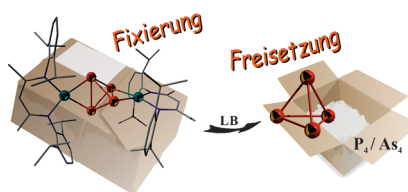
### Phosphornitride

D. Baumann, R. Niklaus,  
W. Schnick\* 4463 – 4466

Ein Hochdruckpolymorph von Phosphoroxidnitrid mit Coesit-Struktur



**Zu zerbrechlich für den Transport? – Dann verpacke es!**  $\text{P}_4$  und  $\text{As}_4$  können in  $[(\text{NacnacCu})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-E}_4)]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) als „Verpackungsmaterial“ stabilisiert werden. Die  $\text{E}_4$ -Tetraeder sind intakt, was rechnerisch sowie experimentell durch Freisetzung mit einer Lewis-Base (LB) bestätigt wurde. Zusätzlich wurde  $[(\text{NacnacCu})(\eta^2\text{-P}_4)]$  isoliert, das eine intakte, side-on koordinierte  $\text{P}_4$ -Einheit enthält. Sein dynamisches Verhalten wurde NMR-spektroskopisch studiert.



### Intakte $\text{P}_4$ - und $\text{As}_4$ -Komplexe

F. Spitzer, M. Sierka, M. Latronico,  
P. Mastorilli, A. V. Virovets,  
M. Scheer\* 4467 – 4472

Fixierung und Freisetzung von intakten  $\text{E}_4$ -Tetraedern ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ )



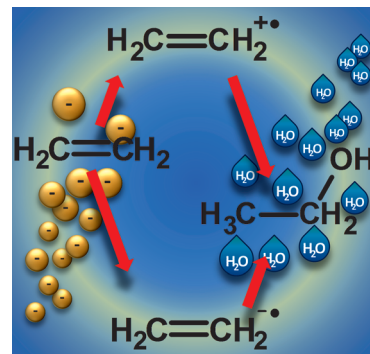
## Ethanol-Synthese mit Elektronen

J. Warneke, Z. Wang, P. Swiderek,  
J. H. Bredehöft\* 4473 – 4476



Elektroneninduzierte Hydratisierung  
eines Alkens: alternative Reaktionswege

**Sanfte Ethanol-Synthese:** Elektroneninduzierte Reaktionen in kondensierten Mischungen aus Ethen und Wasser führen zur Synthese von Ethanol, wie sich anhand von thermischer Desorptionsspektrometrie (TDS) nach Bestrahlung zeigen lässt. Diese Reaktion wird nicht nur durch Elektronenstoß-Ionisation nahe der Ionisationsschwelle ausgelöst, sondern auch durch Elektronenanlagerung an Ethen und eine nachfolgende Säure-Base-Reaktion mit Wasser.



Hintergrundinformationen  
sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de)  
erhältlich (siehe Beitrag).



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



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation  
unter [www.angewandte.de](http://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.

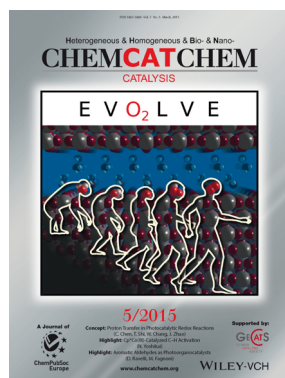


Dieser Artikel ist online  
frei verfügbar  
(Open Access).

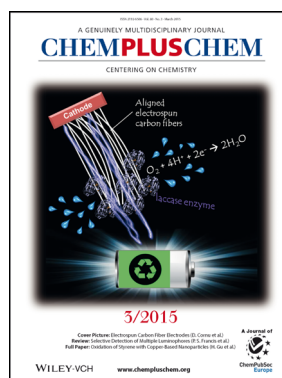
## Weitere Informationen zu:



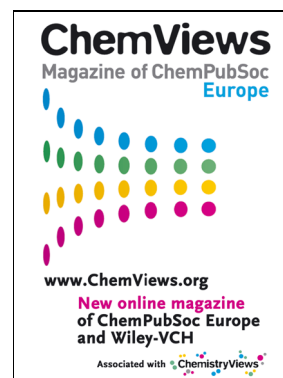
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



[www.chemcatchem.org](http://www.chemcatchem.org)



[www.chempluschem.org](http://www.chempluschem.org)



[www.chemviews.org](http://www.chemviews.org)