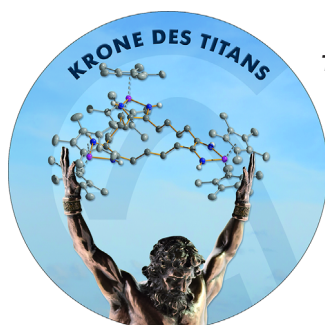


... haben großes Potential als aktivierbare Photosensibilisatoren in der photodynamischen Therapie. In ihrer Zuschrift auf Seite 5430 ff. beschreiben J. Yoon, E. U. Akkaya et al. einen solchen Photosensibilisator, der durch eine Reaktion mit Glutathion (GSH) aktiviert wird. Vergleichende Zellkulturstudien belegen, dass der Photosensibilisator bevorzugt in Krebszellen eingeschaltet wird, da dort der GSH-Spiegel höher ist als in gesunden Zellen.

## Legierungen

In ihrer Zuschrift auf S. 5402 ff. präsentieren M. Saeys, A. N. Alexandrova et al. ein Bindungsmodell zur Erklärung der besonderen Stabilität und Rekonstruktion von Cobalt- und Nickelcarbiden mit quadratisch-planar umgebenen C-Atomen auf Oberflächen.

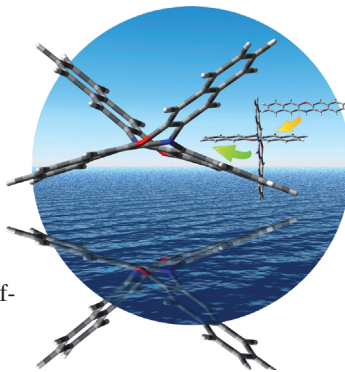


## Titanacyklen

U. Rosenthal et al. beschreiben in der Zuschrift auf S. 5614 ff. die Bildung von Makrocyclen aus Dinitrilen und Titanocenen. Die Produkte sind in manchen Fällen nicht stabil und sehr schwer zu charakterisieren.

## Helicene

In der Zuschrift auf S. 5494 ff. beschreiben D. Sakamaki, S. Seki et al., wie oxidative C-N-Tandemkupplungen zur Synthese von doppelten N-Hetero[5]helicenen führen, die aus zwei Stickstoffsubstituierten Heteropentacenen bestehen.



## 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*

5372 – 5375

## Autoren-Profil



„Wenn ich für einen Tag jemand anders sein könnte, wäre ich ein Astronaut.“

Mein Lieblingsbuch ist ‚1984‘ von George Orwell ...“

Dies und mehr von und über Otto Dopfer finden Sie auf Seite 5376.

Otto Dopfer — 5376

## Bücher

Otto Linné Erdmann an Justus von Liebig — Lothar Beyer  
– kommentierte Briefe von 1853 bis 1867

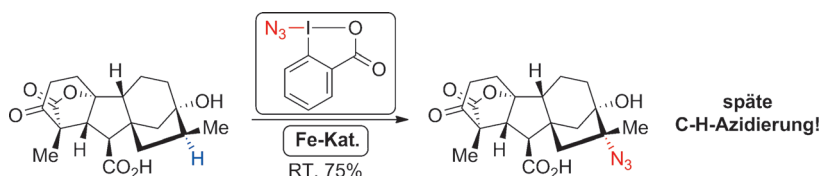
rezensiert von K. Möckel\* — 5377 – 5378

## Highlights

### Azidierungen

M. V. Vita, J. Waser\* — 5380 – 5382

Cyclische hypervalente Iodreagentien und Eisenkatalyse: ein starkes Team für späte C-H-Azidierungen



**1 + 1 = 3:** Die Kombination von cyclischen hypervalenten Iodreagentien mit Eisenkatalysatoren lieferte eine Methode für die effiziente und selektive Azidierung von C-H-Bindungen. Die späte Einführung von

Azidgruppen in komplexe Moleküle ermöglicht die einfache Synthese von Analoga und sollte die Entdeckung neuer chemischer Wirkstoffe beschleunigen.

## Aufsätze

### Papierbasierte Mikrofluidik

M. Eng. K. Yamada, T. G. Henares,  
K. Suzuki, D. Citterio\* — 5384 – 5401

Papierbasierte tintenstrahlgedruckte  
Mikrofluidiksysteme für die Analytik



**Just inkjet it:** Tintenstrahl Druck spielt eine wichtige Rolle als Prozesstechnologie auf dem Gebiet der Mikrofluidiksysteme aus Papier. Dieser Aufsatz diskutiert die Grundlagen, Stärken und Schwächen im Hinblick auf das Tintenstrahl Drucken essenzieller funktioneller Materialien für analytische Systeme aus Papier. Die Diskussion umfasst grundlegende Aspekte und Anwendungsbeispiele.

## Zuschriften



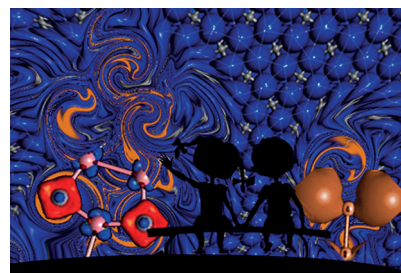
### Legierungen

A. Nandula, Q. T. Trinh, M. Saeys,\*  
A. N. Alexandrova\* — 5402 – 5406



Origin of Extraordinary Stability of Square-Planar Carbon Atoms in Surface Carbides of Cobalt and Nickel

**Zählbarer Erfolg:** Die ungewöhnliche Beständigkeit und Rekonstruktion von Cobalt- und Nickelcarbiden mit quadratisch-planar umgebenen Kohlenstoffatomen auf Oberflächen wird anhand eines Bindungsmodells auf der Grundlage von lokaler Aromatizität und Elektronenzahl erklärt. Einige neue aromatische und stabile zweidimensionale Legierungen werden vorhergesagt.



### Frontispiz

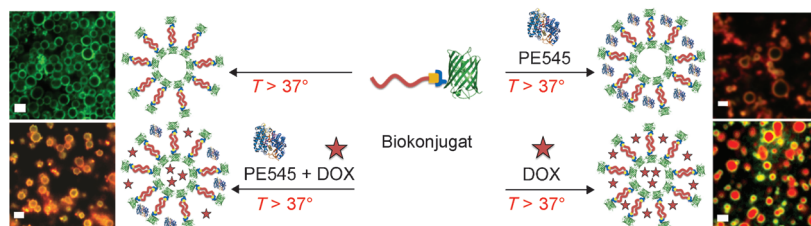


### Polymersome

C. K. Wong, A. J. Laos, A. H. Soeriyadi,  
J. Wiedenmann, P. M. G. Curmi,  
J. J. Gooding, C. P. Marquis,  
M. H. Stenzel,  
P. Thordarson\* — 5407 – 5412



Polymersomes Prepared from Thermoresponsive Fluorescent Protein–Polymer Bioconjugates: Capture of and Report on Drug and Protein Payloads



**Temperaturbedingte Selbstorganisation:** Ein temperatursensitives, grün fluoreszierendes Protein (amFP497)-Polymer-Bioconjugat bildet oberhalb von 37°C Polymersome, die eine Mischung aus rosa

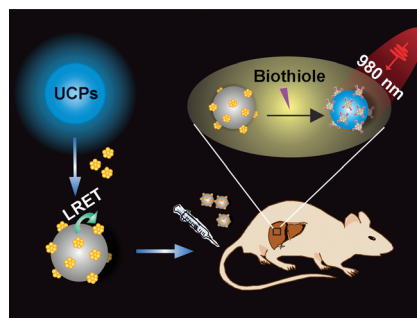
fluoreszierendem Protein (PE545) und einem roten Wirkstoffmolekül (DOX) ein-kapseln. Der Ort der eingekapselten Ladung kann mit Fluoreszenzlebens-dauermikroskopie bestimmt werden.

### Biologische Sonden

Y. Xiao, L. Zeng, T. Xia, Z. Wu,  
Z. Liu\* — 5413 – 5417



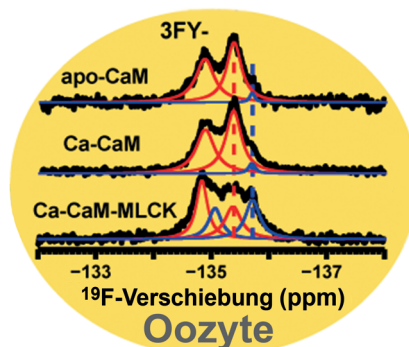
Construction of an Upconversion Nanoprobe with Few-Atom Silver Nanoclusters as the Energy Acceptor



**Nur wenige Atome genügen:** Eine LRET-Sonde (resonanter Lumineszenzenergie-transfer) für Biothiole wurde durch Anla-gerung von Dithiol-stabilisierten Silber-Nanoclustern an aufwärtskonvertierende phosphoreszierende Partikel (UCPs) erzeugt. Die Sonde kann zur Messung von intrazellulären Biothiolkonzentrationen genutzt werden und ist außerdem für die Gewebefeldgebung in vivo geeignet (siehe Bild).



**Blick in die Zelle:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie wurde genutzt, um den Übergang zwischen der freien und  $\text{Ca}^{2+}$ -gebundenen Form von  $^{19}\text{F}$ -markiertem Calmodulin (CaM) in intakten *Xenopus*-Oozyten nachzuverfolgen. Unter physiologischen Bedingungen liegt CaM hauptsächlich in der Apo-Form vor, Ca-CaM tritt nur bei hohen  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen auf. Die Affinität von  $\text{Ca}^{2+}$  für CaM wird durch zelluläres MLCK erhöht.

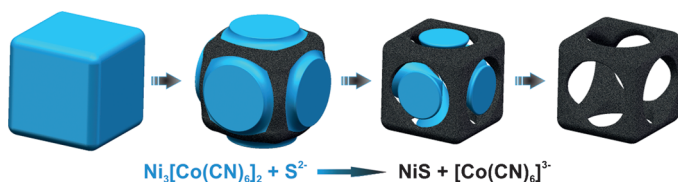


### Intrazelluläre NMR-Spektroskopie



Y. Ye, X. Liu, G. Xu, M. Liu,  
C. Li\* 5418–5420

Direct Observation of  $\text{Ca}^{2+}$ -Induced Calmodulin Conformational Transitions in Intact *Xenopus laevis* Oocytes by  $^{19}\text{F}$  NMR Spectroscopy



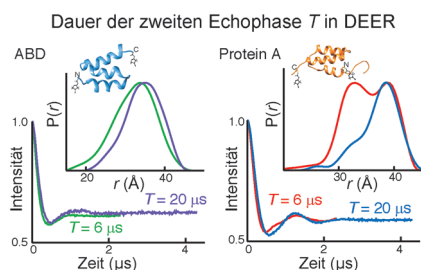
**Im Rahmen des Möglichen:** Nickelsulfid-Nanorahmen wurden durch die Umsetzung von Nanowürfeln aus Ni-Co-Preußischblauanaloga mit  $\text{S}^{2-}$ -Ionen synthetisiert (siehe Schema). Die NiS-Nanorah-

men zeichnen sich durch eine offene Struktur und hohe Porosität aus und zeigen gesteigerte elektrochemische Eigenschaften als Superkondensatoren und in der Wasserstoffentwicklung.

### Nanostrukturen

X.-Y. Yu, L. Yu, H. B. Wu,  
X. W. Lou\* 5421–5425

Formation of Nickel Sulfide Nanoframes from Metal–Organic Frameworks with Enhanced Pseudocapacitive and Electrocatalytic Properties

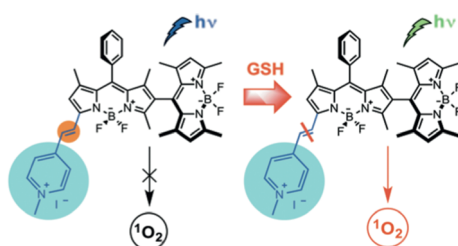


**Am Puls der Zeit:** Gepulste Elektron-Elektron-Doppelresonanz (DEER) ist eine leistungsfähige Methode in der Strukturbiologie, um Abstandsverteilungen  $P(r)$  zwischen Spinmarkierungen zu ermitteln. Allerdings kann die Länge der zweiten Echophase aufgrund lokaler Umgebungseffekte auf die Spinmarkierung einen erheblichen Einfluss auf diese Verteilungen haben (siehe Auftragungen). Es wird gezeigt, wie diese Einflüsse minimiert werden können.

### Aufklärung von Proteinstrukturen

J. L. Baber,\* J. M. Louis,  
G. M. Clore\* 5426–5429

Dependence of Distance Distributions Derived from Double Electron–Electron Resonance Pulsed EPR Spectroscopy on Pulse-Sequence Time



**Selektiver Schalter:** Ein dimerer Bodipy-Farbstoff mit reduzierter Symmetrie ist als Photosensibilisator ineffektiv, solange er nicht durch die Reaktion mit intrazellulärem Glutathion (GSH) aktiviert wurde. Durch Markierung mit rot fluoreszierenden

dem Annexin V wird gezeigt, dass der Photosensibilisator bevorzugt in Krebszellen eingeschaltet wird, da dort der GSH-Spiegel höher ist als in gesunden Zellen.

### Photodynamische Therapie



S. Kolemen, M. Işık, G. M. Kim, D. Kim,  
H. Geng, M. Buyuktemiz, T. Karatas,  
X.-F. Zhang, Y. Dede, J. Yoon,\*  
E. U. Akkaya\* 5430–5434

Intracellular Modulation of Excited-State Dynamics in a Chromophore Dyad: Differential Enhancement of Photocytotoxicity Targeting Cancer Cells



**Titelbild**







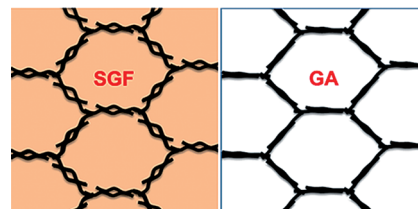
## Lithiumionenbatterien

Y. X. Xu, Z. Y. Lin, X. Zhong, B. Papandrea,  
Y. Huang, X. F. Duan\* — 5435 – 5440



Solvated Graphene Frameworks as High-  
Performance Anodes for Lithium-Ion  
Batteries

**Solvatisierte Graphengerüste (SGFs)**, die durch einen einfachen Lösungsmittelaustausch hergestellt wurden, können als bindemittelfreie Anoden in Lithiumionenbatterien eingesetzt werden und haben signifikant bessere Eigenschaften als nichtsolvatisierte Graphene. Das neue Anodenmaterial zeichnet sich durch hohe reversible Kapazität, hervorragende Entladungsraten und sehr gute Zyklenstabilität aus. GA = Graphen-Aerogel.



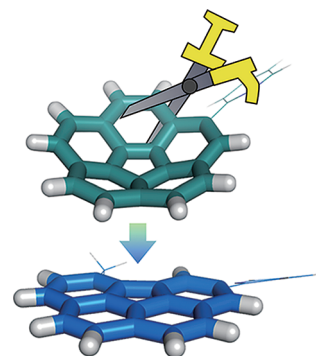
## Corannulene

S. Tashiro, M. Yamada,  
M. Shionoya\* — 5441 – 5444



Iridium-Catalyzed Reductive Carbon-  
Carbon Bond Cleavage Reaction on a  
Curved Pyridylcorannulene Skeleton

**Eine Iridium-Schere:** In Gegenwart einer katalytischen Menge  $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  in Ethylenglycol bei  $250^\circ\text{C}$  führt die positionsselektive C-C-Bindungsaktivierung von 2-Pyridylcorannulenen zu einem spannungsfreien flachen Benzo[ghi]fluoranthen. Ermöglicht wird diese Reaktion durch die Koordination des 2-Pyridyl-Substituenten an das Iridiumzentrum und den Spannungsabbau des gebogenen Corannulengerüsts.



## Molekulare Zahnräder

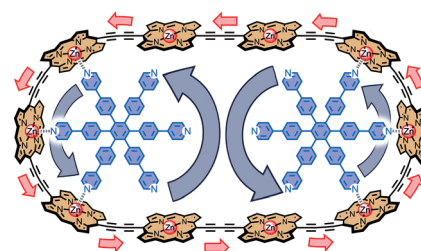


S. Liu, D. V. Kondratuk,  
S. A. L. Rousseaux, G. Gil-Ramírez,  
M. C. O'Sullivan, J. Cremers,  
T. D. W. Claridge,  
H. L. Anderson\* — 5445 – 5449



Caterpillar Track Complexes in Template-  
Directed Synthesis and Correlated  
Molecular Motion

**Molekulares Raupenfahrzeug:** Zwei Zahnrad-artige Template dirigieren gemeinsam die Synthese eines Nanorings. Ihre Drehbewegung ist in dem gebildeten 2:1-„Gleiskettenkomplex“ synchronisiert.



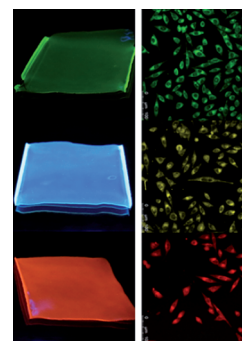
## Kohlenstoffpunkte

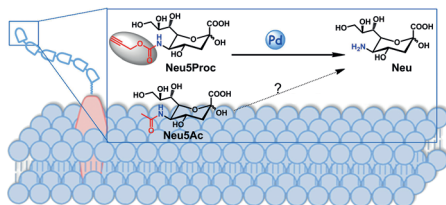
K. Jiang, S. Sun, L. Zhang, Y. Lu, A. Wu,  
C. Cai, H. Lin\* — 5450 – 5453



Red, Green, and Blue Luminescence by  
Carbon Dots: Full-Color Emission Tuning  
and Multicolor Cellular Imaging

**Auf den Punkt gebracht:** Ein einfacher Weg führt zu photolumineszierenden Kohlenstoffpunkten (CDs), die bei einer einzelnen Wellenlänge angeregt werden können und in den drei Primärfarben Rot, Grün und Blau leuchten. Einsatzmöglichkeiten der CDs liegen in der Herstellung flexibler, das gesamte Farbspektrum emittierender Filme und in der zellulären Mehrfarbenbildgebung.





**Zelloberflächenmodellierung:** Pd-vermittelte Depropargylierung (siehe Schema) wurde mit metabolischer Glykanmarkierung gekoppelt, um die enzymatische N-Desacetylierung von Neu5Ac, einen postulierten Mechanismus für das natürliche

Vorkommen von Neuraminsäure (Neu) an Zelloberflächenglykanen, nachzuahmen. Die Strategie wurde genutzt, um die Zelloberflächenladung zu manipulieren und die negativ geladene Carboxygruppe der Sialinsäuren zu neutralisieren.

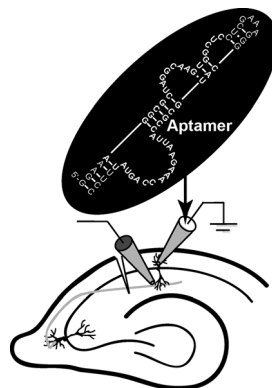
## Zelloberflächenglykane

J. Wang, B. Cheng, J. Li, Z.-Y. Zhang, W.-Y. Hong, X. Chen,\*  
P. R. Chen\* 5454 – 5458

Chemical Remodeling of Cell-Surface Sialic Acids through a Palladium-Triggered Bioorthogonal Elimination Reaction



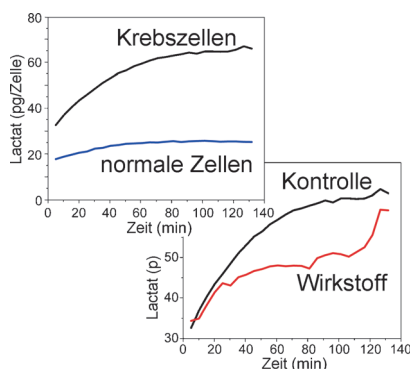
**Funktionale Aptamere** können mittels Patch-Clamp-Pipette in Zellen eingebracht werden. Die Verabreichung eines spezifischen Aptamers auf diese Weise führt zu einer effizienten Inhibierung der mitogen-aktivierten kinaseabhängigen neuronalen Plastizität. Die Methode führt synthetische Aptamere als leicht verfügbare Hilfsmittel zur Untersuchung einzelner Komponenten in intrazellulären Signalnetzwerken ein.



## Neurowissenschaften

S. Lennarz, T. C. Alich, T. Kelly, M. Blind, H. Beck, G. Mayer\* 5459 – 5463

Selective Aptamer-Based Control of Intraneuronal Signaling

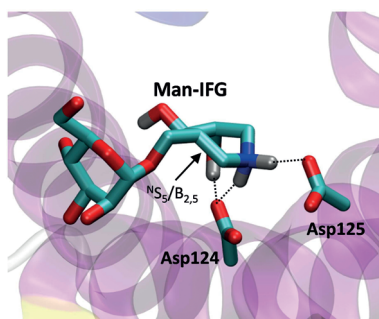


**Beobachtung des Metabolismus:** Für die NMR-Metabolomik in Zellen wurden lebende Zellen geerntet und in ein NMR-Röhrchen zentrifugiert. Unter Verwendung von  $^{13}\text{C}_6$ -Glukose und NMR-Spektroskopie konnten in Echtzeit metabolische Flusssdifferenzen zwischen Krebs- und normalen Zellen beobachtet werden. Die Methode kann auch zum direkten Nachweis von Metabolismusänderungen genutzt werden, die durch ein Krebsmedikament hervorgerufen werden.

## NMR-Spektroskopie

H. Wen, Y. J. An, W. J. Xu, K. W. Kang, S. Park\* 5464 – 5467

Real-Time Monitoring of Cancer Cell Metabolism and Effects of an Anticancer Agent using 2D In-Cell NMR Spectroscopy



**Endo- $\alpha$ -Mannanasen** der GH76-Familie sind am Auf- und Abbau des Pilzzellwand-Mannoproteins beteiligt. Eine kombinierte Synthese-, Struktur- und theoretische Studie identifiziert die ersten Inhibitoren dieser Enzymfamilie und quantifiziert, wie das Enzym einen Azazuckerinhibitor zu einer Bootkonformation deformiert, die den Übergangszustand nachahmt.

## Konformationsanalyse

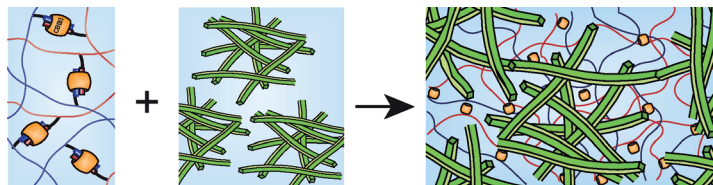
A. J. Thompson, G. Speciale, J. Iglesias-Fernández, Z. Hakki, T. Belz, A. Cartmell, R. J. Spears, E. Chandler, M. J. Temple, J. Stepper, H. J. Gilbert, C. Rovira,\* S. J. Williams,\*  
G. J. Davies\* 5468 – 5472

Evidence for a Boat Conformation at the Transition State of GH76  $\alpha$ -1,6-Mannanases—Key Enzymes in Bacterial and Fungal Mannoprotein Metabolism



## Hydrogele

E.-R. Janeček, J. R. McKee, C. S. Y. Tan,  
A. Nykänen, M. Kettunen, J. Laine,  
O. Ikkala,\*  
O. A. Scherman\* ————— 5473 – 5478



Hybrid Supramolecular and Colloidal  
Hydrogels that Bridge Multiple Length  
Scales

**Die Kombination** eines kolloidalen  
Hydrogels aus nanofibrillärer Zellulose  
mit einem supramolekularen Hydroxy-  
ethylzellulose-Hydrogel führt zu einem  
Verbundhydrogel. Die beiden Netzwerke  
wechselwirken durch Adsorption der

Hydroxyethylzellulose an der Oberfläche  
der fibrillären Zellulose, was in einer  
erhöhten rheologischen Streckdehnung  
und einem gesteigerten Speichermodul  
resultiert.



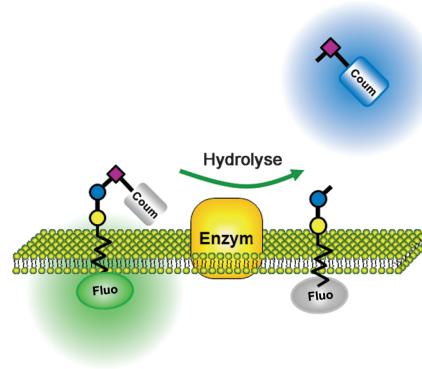
## Fluoreszenzsonden

G. Y. Yang, C. Li, M. Fischer, C. W. Cairo,  
Y. Feng, S. G. Withers\* — 5479 – 5483



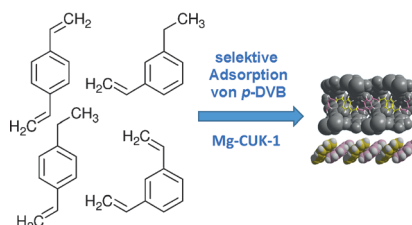
A FRET Probe for Cell-Based Imaging of  
Ganglioside-Processing Enzyme Activity  
and High-Throughput Screening

**Klärender Schnitt:** Eine niedermolekulare  
FRET-Sonde wurde synthetisiert und zur  
Beobachtung von drei Enzymen verwen-  
det, die entscheidend am Gangliosid-  
Abbau beteiligt sind. Das Substrat, das  
BODIPY- (Fluo) und Cumarin-Fluoro-  
phore (Coum) an den beiden Enden  
enthält, ermöglicht die empfindliche fluo-  
roge Analyse von Zelllysaten und lebenden Zellen und sollte helfen, die  
Mechanismen dieser Enzyme aufzuklä-  
ren.



## para-Selektive Flüssigsortion

B. Saccoccia, A. M. Bohnsack,  
N. W. Waggoner, K. H. Cho, J. S. Lee,  
D.-Y. Hong, V. M. Lynch, J.-S. Chang,\*  
S. M. Humphrey\* ————— 5484 – 5488



Separation of *p*-Divinylbenzene by  
Selective Room-Temperature Adsorption  
Inside Mg-CUK-1 Prepared by Aqueous  
Microwave Synthesis

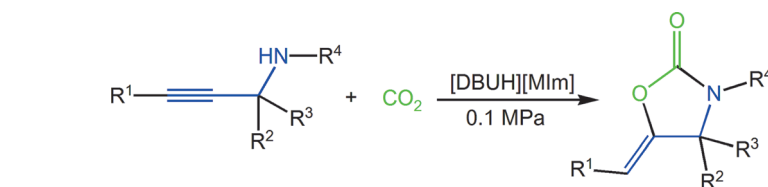
**Vom Komplexen zum Einfachen:** Das  
poröse Material Mg-CUK-1 wurde in  
wässriger Lösung mit einer mikrowellen-  
gestützten Synthesemethode hergestellt.  
Es enthält unendliche eindimensionale  
Poren, in denen *p*-Divinylbenzol (*p*-DVB)  
und andere organische Verbindungen aus  
komplexen Isomerengemischen bei  
Raumtemperatur hoch selektiv adsorbiert  
werden.

## Ionische Flüssigkeiten

J. Hu, J. Ma,\* Q. Zhu, Z. Zhang, C. Wu,  
B. Han\* ————— 5489 – 5493



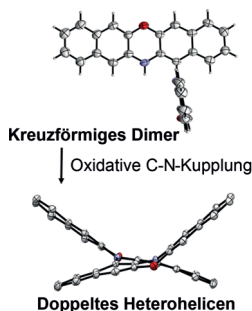
Transformation of Atmospheric CO<sub>2</sub>  
Catalyzed by Protic Ionic Liquids: Efficient  
Synthesis of 2-Oxazolidinones



**CO<sub>2</sub>-Einfang:** Unter milden metallfreien  
Bedingungen katalysieren protische ioni-  
sche Flüssigkeiten (ILs) wie 1,8-Diaza-  
bicyclo[5.4.0]-7-undecenium-2-methyl-  
imidazolid [DBUH][Mlm] die Reaktion

von CO<sub>2</sub> mit Propargylaminen zu 2-Oxa-  
zolidinonen. Sowohl das Kation als auch  
das Anion der IL spielen Schlüsselrollen  
für die Beschleunigung der Reaktion.





**Doppelte N-Hetero[5]helicene**, die aus zwei Stickstoff-substituierten Heteropentacenen bestehen, wurden ausgehend von kommerziell erhältlichen Naphthalinen durch oxidative C-N-Tandemkupplungen über die kreuzförmigen Dimere in nur zwei Schritten erhalten. Diese Verbindungen sind gegen Racemisierung erstaunlich stabil, und es wurde gezeigt, dass die beiden Heteroacen-Einheiten elektronisch stark gekoppelt sind.

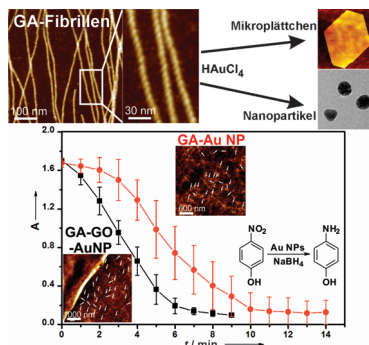
## Helicene

D. Sakamaki,\* D. Kumano, E. Yashima, S. Seki\* 5494 – 5497

A Facile and Versatile Approach to Double N-Heterohelices: Tandem Oxidative C-N Couplings of N-Heteroacenes via Cruciform Dimers

Rücktitelbild

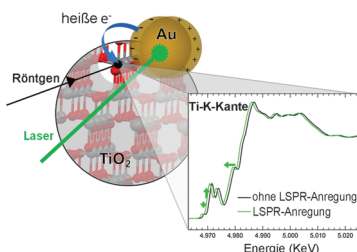
**Hybridnanomaterialien:** Selbstorganisierte Fibrillennetzwerke von Glycyrrhizinsäure (GA) in Wasser werden als Gerüste für die Entwicklung von Hybridnanomaterialien für die Katalyse verwendet. Inkorporation von Graphenoxid (GO) und in situ hergestellten Goldnanopartikeln führt zu einer verbesserten katalytischen Produktivität aufgrund der hohen GO-Affinität des Substrats.



## Hydrogele

A. Saha, J. Adamcik, S. Bolisetty, S. Handschin, R. Mezzenga\* 5498 – 5502

Fibrillar Networks of Glycyrrhizic Acid for Hybrid Nanomaterials with Catalytic Features



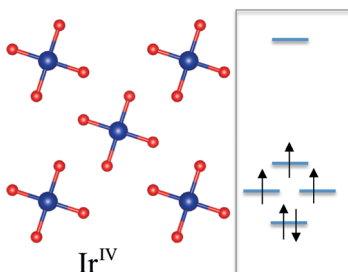
**Heiße Elektronen:** Eine atomistische Beschreibung des elektronischen und strukturellen Verhaltens von  $\text{TiO}_2$  nach Injektion heißer Elektronen wird gegeben. Mithilfe von hochauflösender Röntgenspektroskopie wird gefunden, dass plasmatische Ladungen in Ti-Zuständen auf der Halbleiteroberfläche gefangen werden, was mit transienten niederkoordinierten Ti-Zentren einhergeht, die lange genug existieren, um eine wichtige Rolle in katalytischen Prozessen zu spielen.

## Plasmonen-Photokatalyse

L. Amidani,\* A. Naldoni,\* M. Malvestuto, M. Marelli, P. Glatzel, V. Dal Santo, F. Boscherini 5503 – 5506

Probing Long-Lived Plasmonic-Generated Charges in  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  by High-Resolution X-ray Absorption Spectroscopy

**Abweichung von der Regel:** Für eine quadratisch-planare Koordination in Übergangsmetallkomplexen wird typischerweise eine  $d^8$ - oder  $d^9$ -Elektronenkonfiguration des Metalls angenommen. Eine quadratisch-planare Struktur der  $\text{IrO}_4$ -Gruppe in  $\text{Na}_4\text{IrO}_4$  wird beschrieben, in der das  $\text{Ir}^{\text{IV}}$   $d^5$ -Konfiguration aufweist. Die schwachen Coulomb-Wechselwirkungen der 5d-Zustände des Ir stabilisieren die ungewöhnliche Struktur.



## Koordinationsgeometrie

S. Kanungo, B. Yan, P. Merz, C. Felser, M. Jansen\* 5507 – 5510

$\text{Na}_4\text{IrO}_4$ : Square-Planar Coordination of a Transition Metal in  $d^5$  Configuration due to Weak On-Site Coulomb Interactions

## Gasphasenchemie

D. S. N. Parker, R. I. Kaiser,\*  
B. Bandyopadhyay, O. Kostko, T. P. Troy,  
M. Ahmed\* — 5511–5514



Unexpected Chemistry from the Reaction of Naphthyl and Acetylene at Combustion-Like Temperatures

**Photoionisierungsmassenspektrometrie** wurde zur Untersuchung der Reaktion von 1- und 2-Naphthylradikalen in Acetylen unter verbrennungsähnlichen Bedingungen verwendet. Die Reaktion liefert 1- und 2-Ethynyl-naphthalene ( $C_{12}H_8$ ), Acenaphthylen ( $C_{12}H_8$ ) und Diethylnaphthalene ( $C_{14}H_{10}$ ). Weder Phenanthren noch Anthracen ( $C_{14}H_{10}$ ) wurden gefunden, was darauf hindeutet, dass kein Wasserstoffabstraktions-/Acetylenadditionsmechanismus zur aromatischen Ringbildung führt.

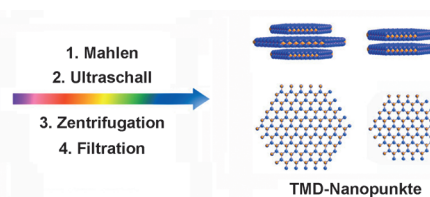
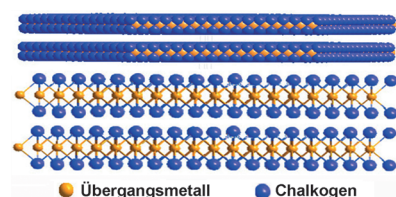


## Nanostrukturen

X. Zhang, Z. C. Lai, Z. D. Liu, C. L. Tan,  
Y. Huang, B. Li, M. T. Zhao, L. H. Xie,  
W. Huang, H. Zhang\* — 5515–5518



A Facile and Universal Top-Down Method for Preparation of Monodisperse Transition-Metal Dichalcogenide Nanodots



**Auf den Punkt gebracht:** Nanopunkte (NDs) aus  $MoS_2$ ,  $WS_2$ ,  $ReS_2$ ,  $TaSe_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WSe_2$  und  $NbSe_2$  wurden ausgehend von kristallinem Material durch eine Kombination von Mahlen und Ultraschall-

behandlung erhalten. Diese NDs wurden mit Polyvinylpyrrolidon gemischt und als aktive Schichten in nichtflüchtigen Datenspeichern eingesetzt. TMD = Übergangsmetall-dichalcogenid.

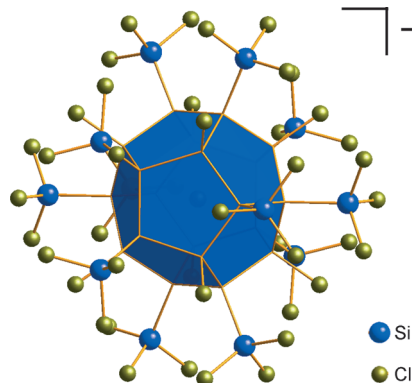


## Silafullerane

J. Tillmann, J. H. Wender, U. Bahr,  
M. Bolte, H.-W. Lerner,  
M. C. Holthausen,\*  
M. Wagner\* — 5519–5523



One-Step Synthesis of a [20]Silafullerane with an Endohedral Chloride Ion



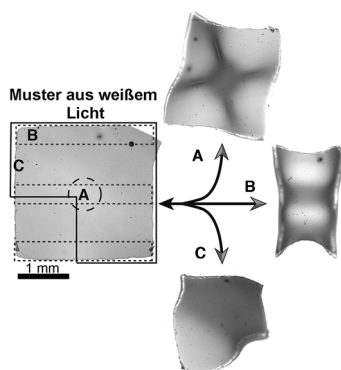
**Einfache Synthese:** Ein stabiles kristallines [20]Silafulleran wurde durch nasschemische Selbstorganisation aus  $Si_2Cl_6$  und Chloridionen in Gegenwart eines Amins in präparativ nützlichen Ausbeuten gebildet. Jedes Siliciumdodekaeder enthält ein endohedrales Chloridion, das dem Cluster eine negative Ladung verleiht. Acht Chlorsubstituenten und zwölf Trichlorsilylgruppen binden in streng regioregulärer Anordnung an die Clusteroberfläche.

## Weiche Materie

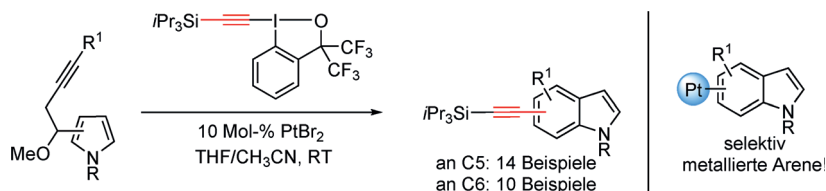
A. W. Hauser, A. A. Evans, J.-H. Na,  
R. C. Hayward\* — 5524–5527



Photothermally Reprogrammable Buckling of Nanocomposite Gel Sheets



**Programmierbare Veränderung:** Muster aus weißem Licht werden verwendet, um photothermische Nanokomposithydrogelblätter dynamisch in zahlreiche 3D-Formen zu rekonfigurieren. Die schnellen und reversiblen Transformationen werden auf Zeitskalen beobachtet, die auf einige Sekunden reduziert werden können. Das Konzept kann in der Soft-Robotik, dem Wirkstofftransport und der Mikrofluidik Anwendungen finden.



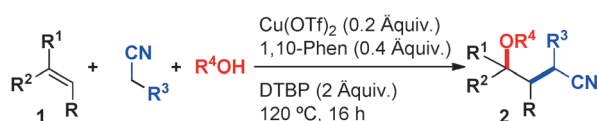
**Pt und Hyper-I:** Indole sind in Naturstoffen, biologisch aktiven Substanzen und organischen Materialien anzutreffen. Die schwierige Synthese von Indolen mit alkyliertem Benzolring und unsubstituiertem Pyrrolring gelingt über die Titel-

reaktion mithilfe eines hypervalenten Ethynylbenziodoxol-Reagens. C5- oder C6-alkylierte Indole werden ausgehend von leicht zugänglichen Pyrrolen selektiv erhalten.

## Heterocyclensynthese

Y. Li, J. Waser\* — 5528 – 5532

Platinum-Catalyzed Domino Reaction with Benziodoxole Reagents for Accessing Benzene-Alkynylated Indoles



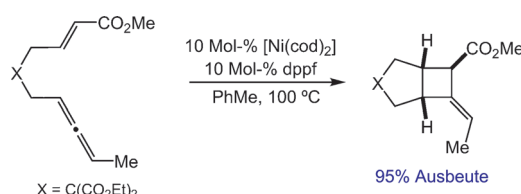
**Die Dreikomponentenkupplung** von Alkenen, Alkoholen und Alkylnitrilen wird durch Kupfertriflat katalysiert und liefert 4-Alkoxyalkylnitrile in guten bis sehr guten Ausbeuten. Die Reaktion bildet eine C-C-

und eine C-O-Bindung unter gleichzeitiger Bildung eines quartären Kohlenstoffzentrums. In einem Radical-Clock-Experiment wurde die Beteiligung eines Radikalzwischenprodukts nachgewiesen.

## Synthesemethoden

C. Chatalova-Sazepin, Q. Wang, G. M. Sammis, J. Zhu\* — 5533 – 5536

Copper-Catalyzed Intermolecular Carboetherification of Unactivated Alkenes by Alkyl Nitriles and Alcohols



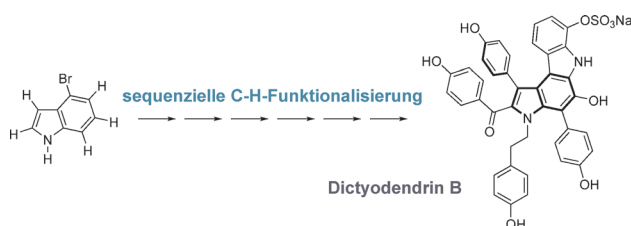
**Einfache Lösung:** Die Titelreaktion gelingt unter milden Bedingungen mit einem breiten Substratspektrum an Enallen und bietet Zugang zu kondensierten Cyclobutanen aus einfach erhältlichen  $\pi$ -

Komponenten. Ein preiswertes Katalysatorsystem aus  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  und dppf genügt, um eine effiziente Reaktion zu erzielen. cod = 1,5-Cyclooctadien, dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen.

## Carbocyclen

N. N. Noucti, E. J. Alexanian\* — 5537 – 5540

Stereoselective Nickel-Catalyzed [2+2] Cycloadditions of Ene-Allenes



**Immer der Reihe nach:** Eine auf sequenziellen C-H-Funktionalisierungen beruhende Strategie wurde zur Synthese des marinen Alkaloids Dictyodendrin B entwickelt. Kommerziell erhältliches 4-Brom-

indol wurde als Ausgangsmaterial eingesetzt, und sechs direkte Funktionalisierungen des Heteroarens ermöglichten die skalierbare Synthese dieses Naturstoffs.

## Naturstoffsynthese

A. K. Pitts, F. O'Hara, R. H. Snell, M. J. Gaunt\* — 5541 – 5545

A Concise and Scalable Strategy for the Total Synthesis of Dictyodendrin B Based on Sequential C–H Functionalization



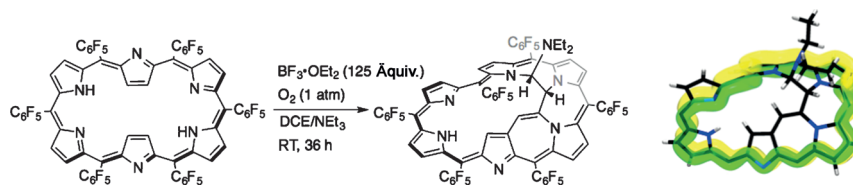


## Porphyrinoide

T. Higashino, T. Soya, W. Kim, D. Kim,\*  
A. Osuka\* 5546–5549



A Möbius Aromatic [28]Hexaphyrin Bearing a Diethylamine Group: A Rigid but Smooth Conjugation Circuit



**Möbius versus Hückel:** Ein  $\text{NEt}_2$ -substituiertes [28]Hexaphyrin wurde aus einem [26]Hexaphyrin hergestellt (siehe Schema) und erweist sich als Möbius-aromatisches metallfreies expandiertes Porphyrin. Es zeigt den größten diatropen

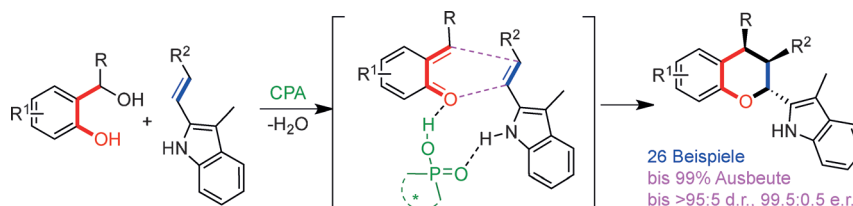
Ringstrom, der bisher in [28]Hexaphyrinen gefunden wurde. Reduktion und Oxidation lieferten ein Hückel-antiaromatisches [28]Hexaphyrin bzw. ein Hückel-aromatisches [26]Hexaphyrin.

## Cycloadditionen

J.-J. Zhao, S.-B. Sun, S.-H. He, Q. Wu,  
F. Shi\* 5550–5554



Catalytic Asymmetric Inverse-Electron-Demand Oxa-Diels–Alder Reaction of In Situ Generated *ortho*-Quinone Methides with 3-Methyl-2-Vinylindoles



**Drei in einer Reihe:** In der Titelreaktion werden *ortho*-Chinonmethide in situ aus *ortho*-Hydroxybenzylalkoholen erzeugt und mit 3-Methyl-2-vinylindolen als Dienophile umgesetzt. Dieser Ansatz

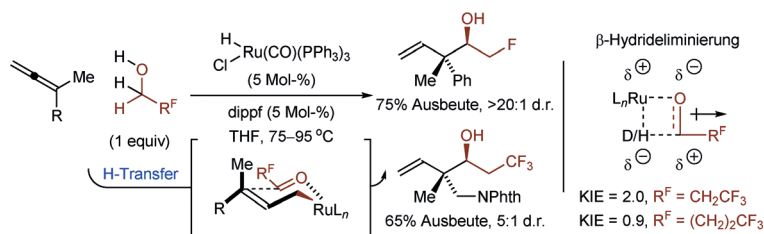
führt in hohen Ausbeuten zu enantiomerenangereicherten Chromangerüsten mit drei benachbarten Stereozentren. CPA = chirales Phosphorsäurederivat.

## Allylverbindungen

B. Sam, T. Luong,  
M. J. Krische\* 5555–5559



Ruthenium-Catalyzed C–C Coupling of Fluorinated Alcohols with Allenes: Dehydrogenation at the Energetic Limit of  $\beta$ -Hydride Elimination



**Lieber Alkohol als Aldehyd:** Ruthenium(II)-Komplexe katalysieren die diastereoselektive C–C-Kupplung von 1,1-disubstituierten Allenen und fluorierten Alkoholen zu Homoallylalkoholen mit

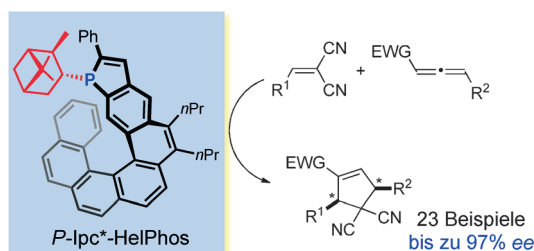
vollständig kohlenstoffsubstituierten quartären Zentren. Während fluorierte Aldehyde instabil und daher nicht kommerziell erhältlich sind, lassen sich die gut zugänglichen Alkohole leicht handhaben.

## Asymmetrische Katalyse

M. Gicquel, Y. Zhang, P. Aillard,  
P. Retailleau, A. Voituriez,\*  
A. Marinetti\* 5560–5563

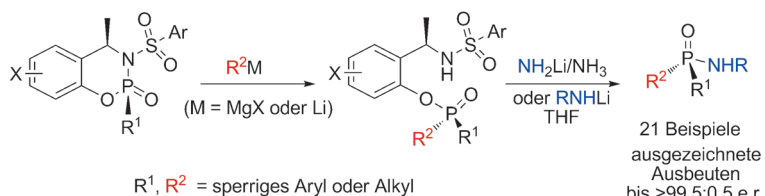


Phosphahelicenes in Asymmetric Organocatalysis: [3+2] Cyclizations of  $\gamma$ -Substituted Allenes and Electron-Poor Olefins



**Katalyse mit Dreh:** Speziell entwickelte Phosphahelicene sind hoch effiziente und enantioselektive Organokatalysatoren für Cyclisierungen. Die neuartigen helical-chiralen Phosphane ergänzen und über-

treffen bekannte nukleophile Katalysatoren auf diesem Gebiet.  $\text{lpc}^* = (1R,2R,3R,5S)$ -2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]heptan-3-yl.



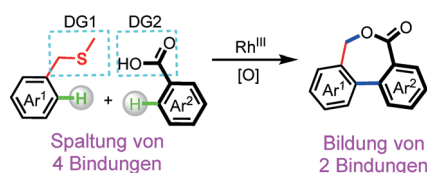
**Organokatalysatoren mit P:** Eine allgemeine, effiziente und hoch enantioselektive Synthesemethode für die Titelverbindungen beruht auf der nukleophilen Sub-

stitution eines chiralen Phosphinats. Mit Hilfe der chiralen Phosphinamide wurden einstellbare P-stereogene Lewis-Base-Organokatalysatoren synthetisiert.

## Synthesemethoden

Z. S. Han,\* L. Zhang, Y. Xu, J. D. Sieber, M. A. Marsini, Z. Li, J. T. Reeves, K. R. Fandrick, N. D. Patel, J.-N. Desrosiers, B. Qu, A. Chen, D. M. Rudzinski, L. P. Samankumara, S. Ma, N. Grinberg, F. Roschangar, N. K. Yee, G. Wang, J. J. Song, C. H. Senanayake — 5564 – 5567

Efficient Asymmetric Synthesis of Structurally Diverse P-Stereogenic Phosphoramidates for Catalyst Design

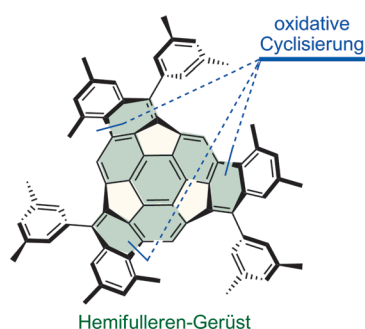


**Doppelkreuz:** In der Rhodium(III)-katalysierten doppelten C-H-Kreuzkupplung zwischen Benzylthioethern und Carbonsäuren erhöhen die beiden dirigierenden Gruppen (DGs) die Selektivität der doppelten C-H-Aktivierung. Eine DG wird in das Produkt eingebaut, die andere wird in situ abgespalten.

## C-H-Aktivierung

X.-S. Zhang, Y.-F. Zhang, Z.-W. Li, F.-X. Luo, Z.-J. Shi\* — 5568 – 5572

Synthesis of Dibenzo[c,e]oxepin-5(7H)-ones from Benzyl Thioethers and Carboxylic Acids: Rhodium-Catalyzed Double C-H Activation Controlled by Different Directing Groups



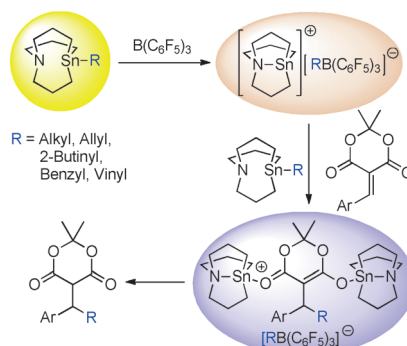
**Da biegt sich die Schüssel:** Eine zweistufige Synthese liefert eine gespannten  $\pi$ -Schale mit dem Hemifulleren-Gerüst von Sumanen in hoher Ausbeute. Als Schlüsselreaktion dient eine regioselektive intramolekulare oxidative Cyclisierung, die vermutlich thermodynamisch kontrolliert abläuft.

## Kondensierte Ringe

T. Amaya,\* T. Ito, T. Hirao\* — 5573 – 5577

Construction of a Hemifullerene Skeleton: A Regioselective Intramolecular Oxidative Cyclization

**Sauer-Power:** Die Struktur von Tricarbastannatranen wurde spektroskopisch untersucht, und der Mechanismus der  $B(C_6F_5)_3$ -vermittelten konjugierten Addition von Alkyltricarbastannatranen an Benzyliden-Derivate der Meldrum-Säure wurde im Detail studiert.



## Alkylierungen

A. Kavooosi, E. Fillion\* — 5578 – 5582

Synthesis and Characterization of Tricarbastannatranes and Their Reactivity in  $B(C_6F_5)_3$ -Promoted Conjugate Additions

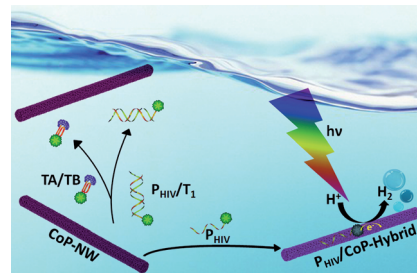
## Nanostrukturen

J. Tian, N. Cheng, Q. Liu, W. Xing,  
X. Sun\* 5583 – 5587



Cobalt Phosphide Nanowires: Efficient Nanostructures for Fluorescence Sensing of Biomolecules and Photocatalytic Evolution of Dihydrogen from Water under Visible Light

**Gelöscht:** Ein schneller Fluoreszenzassay für Nukleinsäuren und Proteine basiert auf der starken Fluoreszenzlöschung von Cobaltphosphid-Nanodrähten (CoP-NWs) und ihrer unterschiedlichen Affinität zu DNA-Einzel- und DNA-Doppelsträngen. Die Anlagerung markierter Oligonukleotidsonden an die Oberfläche eines CoP-Halbleiters führt zur photokatalytischen Wasserstoffentwicklung aus  $\text{H}_2\text{O}$  unter sichtbarem Licht.



## B,N-Heterocyclen

D.-T. Yang, S. K. Møllerup, X. Wang,  
J.-S. Lu, S. Wang\* 5588 – 5592



Reversible 1,1-Hydroborierung: Borylininsertion in eine C-N-Bindung und konkurrierende Eliminierung von entweder  $\text{HBR}_2$  oder R-H



**Borane** ( $\text{HBR}_2$ ) reagieren leicht und in Form einer neuartigen 1,1-Hydroborierung mit Pyrido[1,2-*a*]isoindol (**A**) zu einer Vielzahl an BN-Heterocyclen **B**. Diese können entweder in einer thermischen

Retrohydroborierung reagieren oder eine R-H-Eliminierung unter Bildung des hellfluoreszierenden BN-Phenanthrens **C** eingehen.

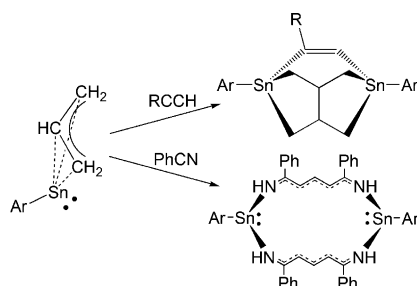
## Innentitelbild

## Allylzinnkomplexe

K. M. Krebs, J. Wiederkehr, J. Schneider,  
H. Schubert, K. Eichele,  
L. Wesemann\* 5593 – 5597



$\eta^3$ -Allylkoordination an Zinn(II) – Reaktivität gegenüber Alkinen und Benzonitril



**3 zu II:** Ein Beispiel für  $\eta^3$ -Koordinat einer Allylgruppe an  $\text{Sn}^{\text{II}}$  wird vorgestellt. Der Allyl- $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Komplex zeigt Allylkupplung durch Reaktion mit Alkinen und bildet einen 16-gliedrigen Makrocyclus durch Reaktion mit Benzonitril (siehe Schema).

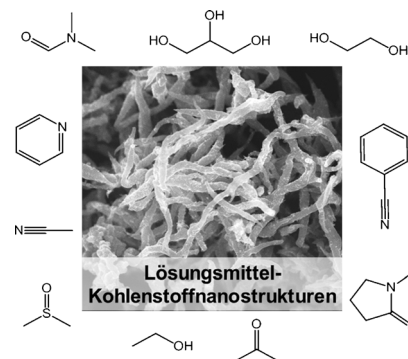
## Nanostruktursynthese

Y. Chang, M. Antonietti,  
T.-P. Fellingner\* 5598 – 5603

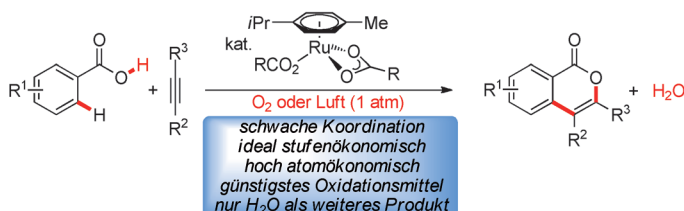


Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen durch ionothermale Karbonisierung von gewöhnlichen Lösungsmitteln und Lösungen

**Laborübliche organische Lösungsmittel** können durch eine Kombination aus Heißinjektionstechnik und Ionothermalchemie mit hohen Ausbeuten in Kohlenstoffnanostrukturen überführt werden. Die Methode lässt sich außerdem für die Herstellung von Kompositmaterialien, z. B. für elektrokatalytische Anwendungen nutzen.







**Luft und Wasser:** Ruthenium(II)-biscarbonyl-Katalysatoren ermöglichten die Anellierung von Alkinen und Alkenen durch oxidative C-H-Funktionalisierung mit molekularem Sauerstoff als einzigem

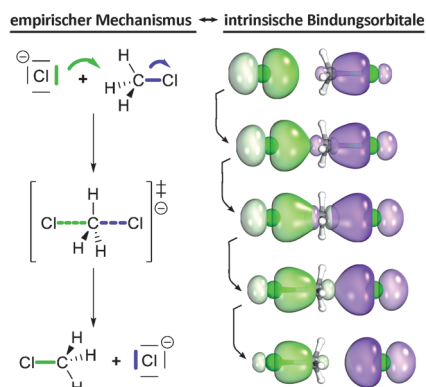
Oxidationsmittel. Die C-H/O-H-Funktionalisierung verlief mit exzellenten Selektivitäten unter milden Reaktionsbedingungen, wobei nur Wasser als zusätzliches Produkt gebildet wurde.

## C-H-Aktivierung

S. Warratz, C. Kornhaas, A. Cajaraville, B. Niepötter, D. Stalke, L. Ackermann\* 5604 – 5608

Ruthenium(II)-katalysierte C-H-Aktivierung/Alkinanellierung durch schwache Koordination mit O<sub>2</sub> als einzigem Oxidationsmittel

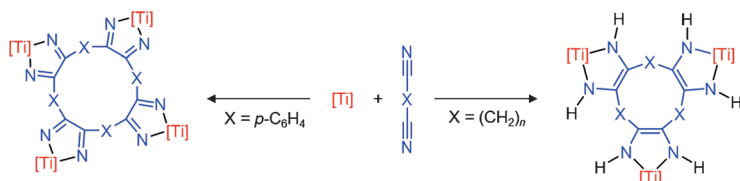
**Pfeile aus Ab-initio-Rechnungen:** Die „gekrümmten Pfeile“ von Reaktionsmechanismen stimmen mit Änderungen von intrinsischen Bindungsbitalen (IBOs) entlang von Reaktionspfaden überein. Mit dieser quantenchemischen Basis lassen sich selbst komplexe Reaktionsmechanismen einfach, direkt und intuitiv ableiten und visualisieren.



## Reaktionsmechanismen

G. Knizia,\* J. E. M. N. Klein 5609 – 5613

Elektronenfluss in Reaktionsmechanismen – enthüllt aus quantenmechanischen Grundprinzipien



**Groß und schön:** Reaktionen von [Cp\*<sub>2</sub>Ti] mit Dicyanverbindungen führen durch Nitril-Nitril-C-C-Kupplungen zu Makromolekülen. Die Brückeneinheit X bestimmt deren Art und Größe, die zwischen drei- und vierkernigen 1-Metalla-

2,5-diazacyclopenta-2,4-dienen (links) und einem dreikernigen 1-Metalla-2,5-diazacyclopent-3-en (rechts) variiert. Die Strukturen der Produkte wurden mit Röntgenkristallographie und DFT-Analyse untersucht.

## Titanacyclen

L. Becker, P. Arndt, A. Spannenberg, H. Jiao, U. Rosenthal\* 5614 – 5617

Bildung drei- und vierkerniger Titanacyclen durch [Cp\*<sub>2</sub>Ti]-vermittelte intermolekulare C-C-Kupplung von Dinitrilen

**Innen-Rücktitelbild**

Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://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](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

**VIP** 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.

Selective Formation of Metastable  
Ferrihydrite in the Chiton Tooth

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

Angew. Chem. 2014, 126

DOI: 10.1002/ange.201406131

Auf S. 11691 dieser Zuschrift muss der letzte Satz in der linken Spalte wie folgt lauten:  
„The intensity increase from stage 1 to stage 4 is consistent with a distorted octahedral  
coordination environment of high-spin  $\text{Fe}^{\text{III}}$  in Fh in stage 2 and the presence of  
tetrahedral  $\text{Fe}^{\text{III}}$  in magnetite in stage 4.“<sup>[14b]</sup>

In den Figures 2 und 3 wurden versehentlich die „Stages“ falsch nummeriert. Die  
Redaktion entschuldigt sich für diesen Fehler. Korrigierte Versionen beider Abbildungen  
sind hier gezeigt.

