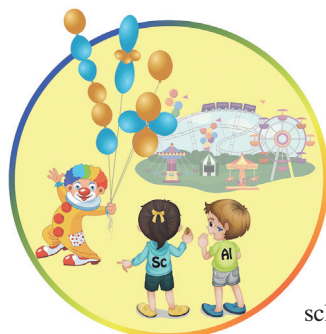
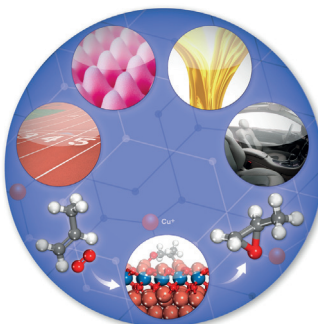


... für CRISPR-Cas9, das auf Garn-ähnlichen DNA-Nanopartikeln, sogenannten DNA-Nanoknäueln basiert, wird von Z. Gu, C. L. Beisel et al. in der Zuschrift auf S. 12197 ff. beschrieben. DNA-Nanoknäuel (UFOs), die teilweise komplementär zur Single-guide-RNA (sgRNA) sind, wurden mit Cas9/sgRNA-Komplexen (Raketen) beladen und transportierten diese zum Genom-Editing in menschliche Zellen.

Propylen-Epoxidierung

Aktive Cu^+ -Zentren auf einer Cu_2O -Oberfläche werden durch TiO_x stabilisiert. Wie J. G. Chen et al. in der Zuschrift auf S. 12114 ff. zeigen, bildet das resultierende Mischoxid mit Propylen einen intermediären Oxametallacyclus und erhöht so die Selektivität der Propylen-Epoxidierung.



Hauptgruppenchemie

In der Zuschrift auf S. 12202 ff. berichten F. M. Bickelhaupt, M. G. Goesten et al., dass sechsfach koordinierte Cluster aus Gruppe-13-Elementen am besten mit 7-Zentren-12-Elektronen-Bindungen beschrieben werden.

So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: chem-reprints@wiley-vch.de

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

Telefon: (+49) 62 01-606-327

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: rights-and-licences@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

Online Open:

Margitta Schmitt

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536
(innerhalb Deutschlands)
+44(0) 1865476721
(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-550

Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinentaleuropa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter www.gdch.de oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im
App Store

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

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



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

12066 – 12069

Autoren-Profil



„Wenn ich ein Jahr bezahlten Urlaub hätte, würde ich eine selbstgenügsame Lebensweise testen.
Mein Lieblingsgetränk ist grüner Tee ...“
Dies und mehr von und über Donglin Jiang finden Sie auf Seite 12070.

Donglin Jiang _____ 12070

Nachrichten



M. Neurock



C. Leumann



H. Braunschweig



P. R. Schreiner



K. Tatsumi

Robert-Burwell-Vorlesung über Katalyse:
M. Neurock _____ 12071

Neuer Rektor der Universität Bern:
C. Leumann _____ 12071

In die Nordrhein-Westfälische Akademie
der Wissenschaften und der Künste
gewählt: H. Braunschweig,
P. R. Schreiner und K. Tatsumi — 12071

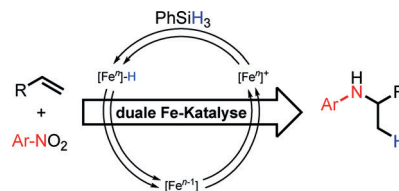
Highlights

Eisenkatalyse

M. Villa,
A. Jacobi von Wangelin* – 12074 – 12076

Hydroaminierung von Alkenen: eine radikalische, überarbeitete und erweiterte Variante

Unkonventionelle Lösung: Die Bandbreite der Alken-Hydroaminierung wurde durch die kürzliche Entwicklung radikalischer Varianten, bei denen im ersten Schritt ein Wasserstoffatomtransfer zum Alken stattfindet, deutlich erweitert. Besonders hervorzuheben ist eine Eisen-katalysierte Reaktion, die stabile Nitroarene als elektrophile N-Komponenten einsetzt und die duale katalytische Aktivierung beider Ausgangsverbindungen umfasst.



Essays

Chemie-Nobelpreis 1915

D. Trauner* – 12078 – 12085

Richard Willstätter und der
Chemienobelpreis des Jahres 1915

Von großer Relevanz sind auch heute noch die Arbeiten von Richard Willstätter, und hundert Jahre nach seinem Nobelpreis werden in diesem Essay seine Leistungen und seine faszinierende Rolle in der Chemie des 20. Jahrhunderts gewürdigt. Viele der Entdeckungen Willstätters, wie die Anthocyanidine, das Cyclooctatetraen, die *ortho*-Chinonderivate oder die Struktur des Cocains, werden für immer mit seinem Namen verbunden bleiben.

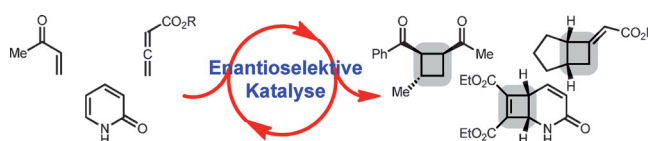


Kurzaufsätze

Kleinringssysteme

Y. Xu, M. L. Conner,
M. K. Brown* – 12086 – 12097

Synthese von Cyclobutanen und
Cyclobutenen: katalytische
enantioselektive [2+2]-Cycloadditionen



Gesteuertes Quadrat: Cyclobutane und Cyclobutene sind wichtige Struktur motive in zahlreichen biologisch bedeutenden Verbindungen und nützliche Zwischenstufen in der chemischen Synthese. Demzufolge entwickelten sich katalyti-

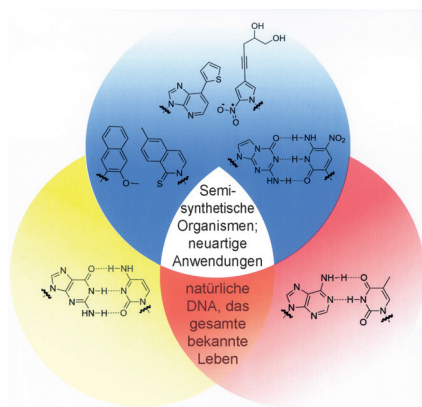
sche enantioselektive [2+2]-Cycloadditionen als interessante Methode zur Herstellung von Cyclobutanen und Cyclobutenen. Der Kurzaufsatz beschreibt die Fortschritte bei katalytischen enantioselektiven [2+2]-Cycloadditionen.

Aufsätze

Erweitertes genetisches Alphabet

D. A. Malyshev,
F. E. Romesberg* — 12098–12113

Das erweiterte genetische Alphabet



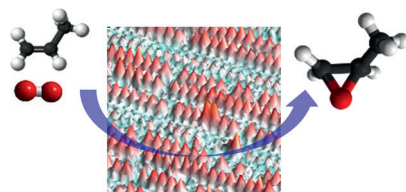
Dreisatz: Nur vier Nucleotide sowie die beiden von ihnen gebildeten Basenpaare (d)G-(d)C und d(A)-dT/U ergeben den Bauplan für die natürlichen Nucleinsäuren und die gesamte in ihnen codierte Erbinformation. Im letzten Jahrzehnt haben nun drei Klassen nichtnatürlicher Basenpaare einen hohen Entwicklungsstand erreicht. Dieser Aufsatz beschreibt den Weg dorthin und die bereits möglichen, vielleicht revolutionären Anwendungen nichtnatürlicher Basenpaare.

Zuschriften

Epoxidierungskatalyse

X. Yang, S. Kattel, K. Xiong,
K. Mudiyanse, S. Rykov,
S. D. Senanayake, J. A. Rodriguez, P. Liu,
D. J. Stacchiola,
J. G. Chen* — 12114–12119

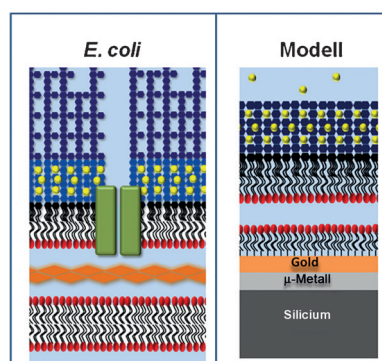
Direct Epoxidation of Propylene over
Stabilized Cu^+ Surface Sites on Titanium-
Modified Cu_2O



Die richtige Mischung: Aktive Cu^+ -Zentren auf einer Cu_2O -Oberfläche können mit TiO_x durch Bildung des gemischten Oxids TiCuO_x stabilisiert werden. Die Basizität der Oberflächen-gebundenen O-Atome sinkt damit, was Verbrennungsprozesse inhibiert und die Bildung eines intermediären Oxametallacyclus mit Propylen fördert, der zu einer höheren Selektivität für die Propylen-Epoxidierung führt.

Frontispiz

Die Struktur und Dynamik der äußeren Membranen von Gram-negativen Bakterien zu verstehen, ist für die Entwicklung neuer Antibiotika von entscheidender Bedeutung. Ein stabiles, asymmetrisches Modell der äußeren Membran, das mit unterschiedlichen biophysikalischen Methoden analysiert werden kann und das In-vivo-Verhalten von natürlichen äußeren Membranen getreu nachahmt, wurde entwickelt.



Antibiotika

L. A. Clifton, S. A. Holt, A. V. Hughes,
E. L. Daulton, W. Arunmanee, F. Heinrich,
S. Khalid, D. Jefferies, T. R. Charlton,
J. R. P. Webster, C. J. Kinane,
J. H. Lakey* — 12120–12123

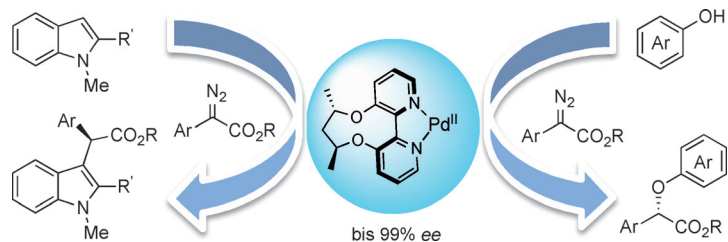
An Accurate In Vitro Model of the *E. coli*
Envelope

Ligandenentwicklung

X. Gao, B. Wu, W.-X. Huang, M.-W. Chen,
Y.-G. Zhou* 12124–12128



Enantioselective Palladium-Catalyzed
C–H Functionalization of Indoles Using
an Axially Chiral 2,2'-Bipyridine Ligand



Auf Achse: Die Titelreaktion unter Einsatz
von Diazoverbindungen gelingt mit einem
axial chiralen 2,2'-Bipyridin-Liganden.

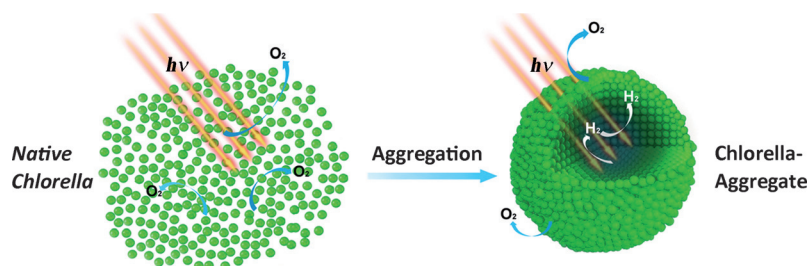
Auch die Insertion in die O–H-Bindung
von Phenolen vermittelt das katalytische
System mit bis zu 99% ee.

Wasserstoffherzeugung

W. Xiong, X. Zhao, G. Zhu, C. Shao, Y. Li,
W. Ma,* X. Xu,* R. Tang* 12129–12133



Silicification-Induced Cell Aggregation for
the Sustainable Production of H₂ under
Aerobic Conditions



Grünalgenaggregate, die durch Biomineralisation entstehen, sind ein neuartiges Hybridmaterial auf Zellbasis für die nachhaltige Wasserstoffherzeugung, sogar unter natürlichen aeroben Bedingungen.

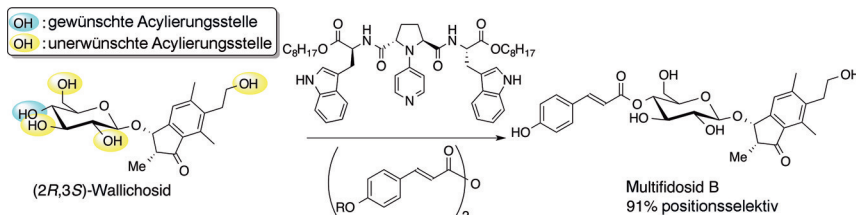
Die photobiologische Bildung von Wasserstoff beruht auf einer räumlich-funktionellen Differenzierung der Zellen im Aggregat.

Unkonventionelle Retrosynthese

Y. Ueda, T. Furuta,
T. Kawabata* 12134–12138



Final-Stage Site-Selective Acylation for the
Total Syntheses of Multifidosides A–C



Zielgenau: Eine neue Retrosynthese für natürliche und nichtnatürliche 4-O-acylierte Glykoside wird vorgestellt. Die Titelreaktion gelingt mit ungeschützten Glykosidvorstufen, darunter auch Sub-

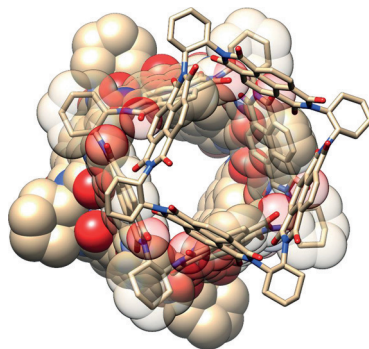
strate mit mehreren Hydroxygruppen. Die Acylierungsstrategie bewährte sich in Totalsynthesen der Multifidoside A, B und C.

Organische Halbleiter

Y. Wu, S. K. M. Nalluri, R. M. Young,
M. D. Krzyaniak, E. A. Margulies,
J. F. Stoddart,*
M. R. Wasielewski* 12139–12145

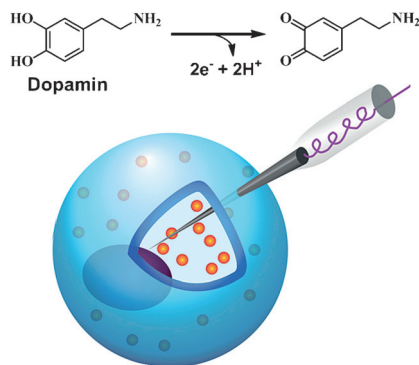


Charge and Spin Transport in an Organic
Molecular Square



Elektron im Quadrat: Ein formstabiler chiraler Makrocyclus mit vier äquivalenten, nahezu senkrecht zueinander stehenden Naphthalendiimid (NDI)-Einheiten (siehe Bild) kann schrittweise aufgebaut werden. EPR- und ENDOR-Spektroskopie zeigen, dass das im einfach reduzierten Zustand vorliegende ungepaarte Elektron über alle vier NDI-Einheiten verteilt ist, obwohl die einzelnen π -Systeme nur wenig überlappen.

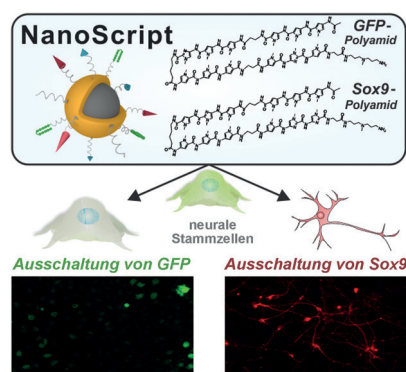
Konische Mikroelektroden mit einer Nanospitze wurden für die Quantifizierung des Vesikelinhalts einzelner Zellen verwendet. Mithilfe dieser intrazellulären elektrochemischen Vesikelzytometrie kann gezeigt werden, dass sich die Menge an Catecholaminen im Vesikel (z. B. Dopamin) durch pharmakologische Manipulation ändern lässt, und dass während der Exozytose nur eine teilweise Neurotransmitterfreisetzung stattfindet.



Elektrochemische Zytometrie

X. Li, S. Majdi, J. Dunevall, H. Fathali, A. G. Ewing* — 12146 – 12150

Quantitative Measurement of Transmitters in Individual Vesicles in the Cytoplasm of Single Cells with Nanotip Electrodes



Das Nanopartikel „NanoScript“ ist die Schlüsselkomponente eines nichtviralen Systems zur Ausschaltung der transkriptionellen Genexpression in Stammzellen. NanoScript kann mit spezifischen niedermolekularen Substanzen funktionalisiert werden, um GFP in GFP-markierten neuronalen Stammzellen (NSCs) effektiv auszuschalten und die Sox9-Expression in NSCs zu unterdrücken.

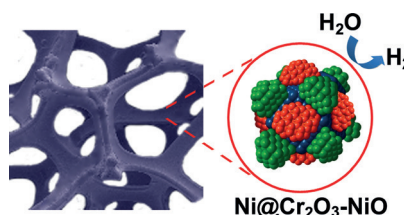
Neuronendifferenzierung

S. Patel, S.-T. D. Chueng, P. T. Yin, K. Dardir, Z. Song, N. Pasquale, K. Kwan, H. Sugiyama, K.-B. Lee* — 12151 – 12156

Induction of Stem-Cell-Derived Functional Neurons by NanoScript-Based Gene Repression



Ein dreiphasiger Elektrokatalysator aus einem Nickelkern mit einer Cr_2O_3 -vermischten NiO-Schicht (CrNN) auf Metallschaumsubstrat zeigt hervorragende Aktivität und Stabilität in der Wasserstoffentwicklung in basischer Lösung. Der CrNN-Katalysator ermöglichte eine kontinuierliche Wasserelektrolyse über mehr als 500 Stunden bei einer Spannung von unter 1.5 V.



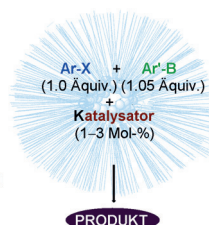
Elektrokatalyse

M. Gong, W. Zhou, M. J. Kenney, R. Kapusta, S. Cowley, Y. Wu, B. Lu, M. Lin, D. Wang, J. Yang, B. Hwang, H. Dai* — 12157 – 12161

Blending Cr_2O_3 into a NiO–Ni Electrode for Sustained Water Splitting



- ausschließlich Wasser
- kein Kupplungspartner im Überschuss
- milde Bedingungen: RT bis 45 °C
- jede Kombination von Aryl- und Heteroarylgruppen



- keine wasserfreien organischen Lösungsmittel
- wiederverwendbares Reaktionsmedium
- wenig Katalysator
- kein Überschuss an Ligand
- großes Substratspektrum

Unter Wasser: Eine Kombination von Mizellkatalyse und in situ gebildeten Nickelnanopartikeln ermöglicht Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen in Wasser

unter milden Bedingungen. Die Substratbreite ist groß, und das Reaktionsmedium kann wiederverwendet werden.

Grüne Chemie

S. Handa, E. D. Slack, B. H. Lipshutz* — 12162 – 12166

Nanonickel-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Couplings in Water



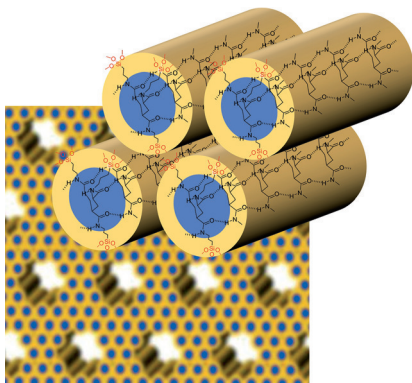


Mesoporöse Materialien

N. Mizoshita,*
S. Inagaki* 12167 – 12171



Periodic Mesoporous Organosilica with
Molecular-Scale Ordering Self-Assembled
by Hydrogen Bonds



Wirt-Gast-Systeme: Die Selbstorganisa-
tion von Organosilanvorstufen durch
Wasserstoffbrücken ist der Schlüssel zur
Herstellung einer neuen Klasse kristall-
artiger mesoporöser Organosilica (siehe
Bild). Das mesoporöse Material kann
silanfreie wasserstoffbrückenbildende
Gastmoleküle in den Porenwänden auf-
nehmen, was zur nichtkovalenten Modifi-
kation von Organosilica-Hybriden führt.

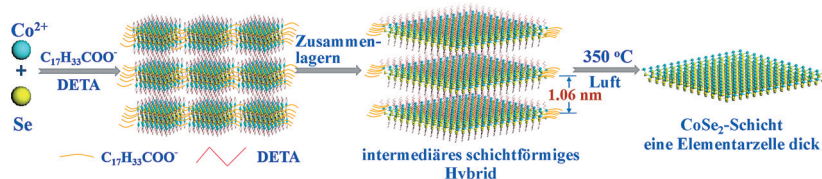


Wasserspaltung

L. Liang, H. Cheng, F. Lei, J. Han, S. Gao,
C. Wang, Y. Sun,* S. Qamar, S. Wei,*
Y. Xie* 12172 – 12176



Metallic Single-Unit-Cell Orthorhombic
Cobalt Diselenide Atomic Layers: Robust
Water-Electrolysis Catalysts



Schichtförmiges orthorhombisches CoSe₂
wurde durch thermische Behandlung
eines CoSe₂-DETA-Hybrids erhalten. An
der Oberfläche der eine Elementarzelle
dicken Schichten sind 66.7% der Co²⁺-

Ionen exponiert und niederkoodiniert.
Daraus folgen eine geringe Tafel-Steigung
und eine höhere Umsatzfrequenz bei der
Wasserspaltung.

Innentitelbild

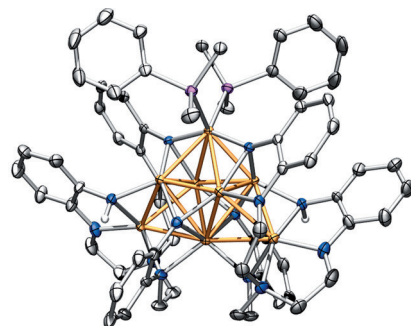
Eisencluster

R. H. Sánchez, A. M. Willis, S.-L. Zheng,
T. A. Betley* 12177 – 12181



Synthesis of Well-Defined Bicapped
Octahedral Iron Clusters
[(^{tren}L)₂Fe₈(PMe₂Ph)₂]ⁿ (n = 0, -1)

Kernige Sache: Octaeisencluster mit
doppelt überdachtem Oktaeder als Kern –
eine für Cluster der ersten Übergangs-
metallperiode einmalige Geometrie –
wurden mithilfe eines Heptaamin-Ligan-
den synthetisiert und isoliert (siehe Bild;
Fe orange, N blau, P magenta, C grau).
Der Ansatz, der zu diesen Clustern führte,
könnte auf andere Übergangsmetalle
ausgedehnt oder zur Synthese größerer
Cluster genutzt werden.

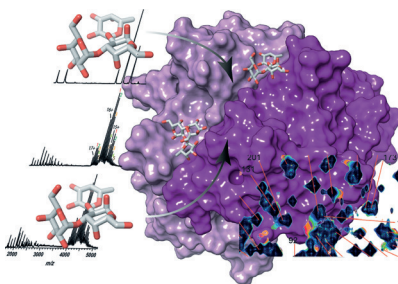


Strukturvirologie

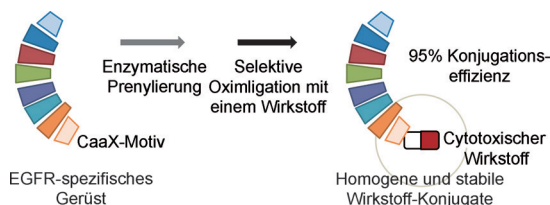
A. Mallagaray, J. Lockhauserbäumer,
G. Hansman, C. Uetrecht,
T. Peters* 12182 – 12187



Attachment of Norovirus to Histo Blood
Group Antigens: A Cooperative Multistep
Process



Nicht trivial: Die Anlagerung von Norovi-
ren an Histo-Blutgruppenantigene ist ein
komplexer und kooperativer Prozess und
nicht, wie bislang angenommen, ein
Ereignis an nur einer Bindestelle. NMR-
Spektroskopie und native Massenspek-
trometrie bestätigen unabhängig die
Natur dieser Virus-Kohlenhydrat-Wech-
selwirkung.



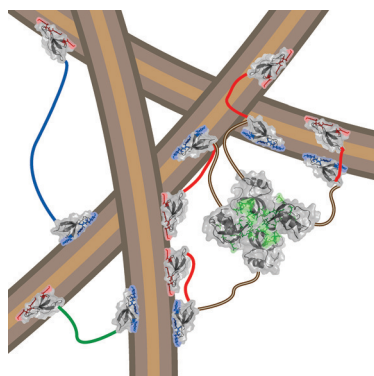
Eine chemoenzymatische Konjugation, die auf enzymatischer Prenylierung und Oximilgation basiert, wird zur effizienten positionsspezifischen Synthese von stabilen und homogenen Protein-Wirkstoff-Konjugaten verwendet. Durch die Konjugation

von Wirkstoffen an unterschiedlichste Proteinbinder sollte der Synthesansatz die Entwicklung von zielgerichteten Therapien mit hoher Wirksamkeit und geringen Nebenwirkungen ermöglichen.

Wirkstoff-Transport

J.-j. Lee, H.-j. Choi, M. Yun, Y. Kang, J.-E. Jung, Y. Ryu, T. Y. Kim, Y.-j. Cha, H.-S. Cho,* J.-J. Min,* C.-W. Chung,* H.-S. Kim* **12188–12192**

Enzymatic Prenylation and Oxime Ligation for the Synthesis of Stable and Homogeneous Protein–Drug Conjugates for Targeted Therapy

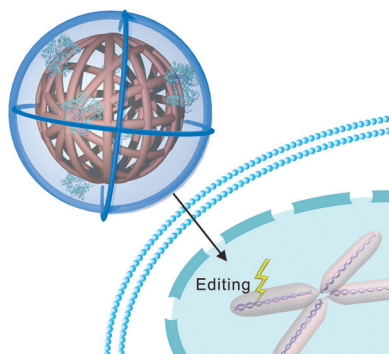


Faserverbund: Veränderte Proteine wurden mit Cellulose-Nanofasern (NFC; grau/braun) kombiniert, um zu zeigen, wie eine multimodulare Architektur zu abgestimmten mechanischen Eigenschaften führt. Zwei Cellulose-bindende Module (rot und blau) wurden durch 12-, 24- oder 48-mer-Brücken (rote, grüne bzw. blaue Linien) verbunden und optional über eine Multimerisierungsdomäne (grün) verknüpft. Die Brücken beeinflussen die Protein-NFC-Wechselwirkungen in feuchten Kolloiden und trockenen Filmen.

Molekulare Biomimetik

J.-M. Malho, S. Arola, P. Laaksonen, G. R. Szilvay, O. Ikkala, M. B. Linder* **12193–12196**

Modular Architecture of Protein Binding Units for Designing Properties of Cellulose Nanomaterials



Verknäult: Ein biologisch inspiriertes Transportsystem für CRISPR-Cas9 basiert auf Garn-ähnlichen DNA-Nanopartikeln, die durch Rolling-Circle-Amplifikation erhalten wurden. Diese DNA-Nanoknäuel wurden mit Cas9-Protein/Single-guide-RNA-Komplexen beladen und transportierten diese in menschliche Zellen, was die gezielte Inaktivierung von Genen ermöglicht.

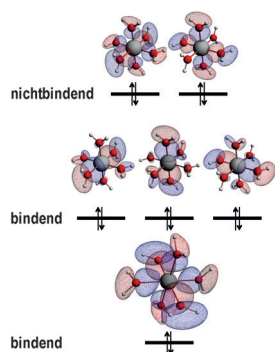
Wirkstoff-Transport

W. Sun, W. Ji, J. M. Hall, Q. Hu, C. Wang, C. L. Beisel,* Z. Gu* **12197–12201**

Self-Assembled DNA Nanoclews for the Efficient Delivery of CRISPR–Cas9 for Genome Editing

Titelbild

7 Zentren 12 Elektronen



Molekülorbitaltheorie und relativistische Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie beschreiben sechsfach koordinierte Cluster aus Gruppe-13-Elementen mit elektronenreichen 7-Zentren-12-Elektronen-Bindungen ohne Beteiligung von d-Orbitalen. Stark polare Bindungen und eine Affinität zu kleinen Anionen werden somit vorhergesagt, Eigenschaften, die tatsächlich auf Materialien und Moleküle, die auf solchen Clustern basieren, zutreffen.

Hauptgruppenchemie

M. G. Goesten,* C. Fonseca Guerra, F. Kapteijn, J. Gascon, F. M. Bickelhaupt* **12202–12206**

Six-Coordinate Group 13 Complexes: The Role of d Orbitals and Electron-Rich Multi-Center Bonding

Innen-Rücktitelbild



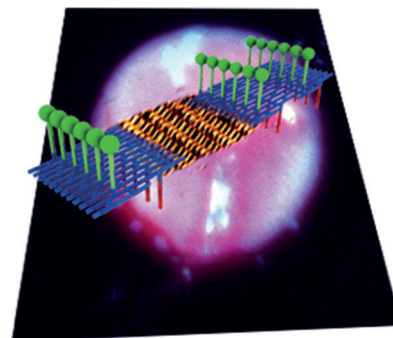
Biosensoren

R. Meyer, B. Saccà,
C. M. Niemeyer* 12207 – 12211



Site-Directed, On-Surface Assembly of
DNA Nanostructures

Mikro trifft Nano: Die orthogonale topographische Modifizierung planarer DNA-Nanostrukturen kann mit ortsgerichteter Assemblierung auf einer Oberfläche kombiniert werden, um Top-down-Mikrostrukturierung und Bottom-up-Nanotechnologie zu vereinen.

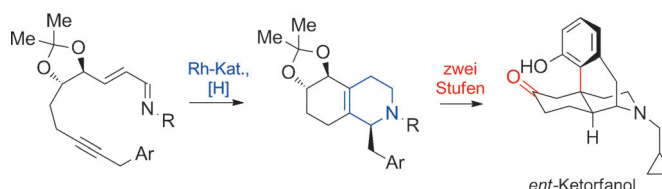


Alkaloid-Synthesen

E. M. Phillips, T. Mesganaw, A. Patel,
S. Duttwyler, B. Q. Mercado, K. N. Houk,*
J. A. Ellman* 12212 – 12216



Synthesis of *ent*-Ketorfanol via a C–H
Alkenylation/Torquoselective 6π
Electrocyclization Cascade



Die asymmetrische Synthese von *ent*-Ketorfanol ausgehend von käuflichen Vorstufen beruht auf einer Kaskade aus Rh^I-katalysierter intramolekularer C–H-Alkenylierung und torquoselektiver 6π -Elektrocyclisierung zum Aufbau einer bicyclischen 1,2-Dihydropyridin-Zwi-

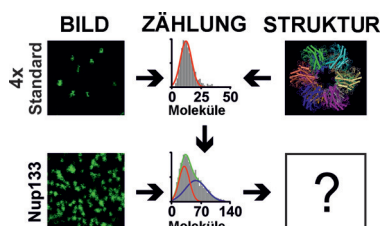
schenstufe. Die Ketofunktion und der letzte Ring werden in einem Schritt durch die redoxneutrale säurekatalysierte Umlagerung eines vicinalen Diols mit anschließender intramolekularer Friedel-Crafts-Alkylierung eingeführt.

Proteinzählung

K. Finan,* A. Raulf,
M. Heilemann* 12217 – 12220



A Set of Homo-Oligomeric Standards
Allows Accurate Protein Counting



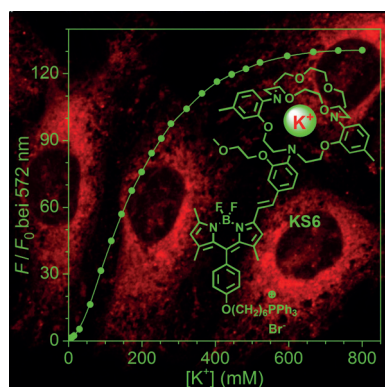
Zählbares Ergebnis: Die quantitative Fluoreszenzmikroskopie benötigt Standards zur Kalibrierung, etwa einen Satz von vier Proteinstandards, der die Quantifizierung unbekannter Proteinkomplexe ermöglicht. Die vielseitige Methode kann mit verschiedenen Mikroskopietechniken kombiniert werden. In Verbindung mit konfokaler Mikroskopie und hochauflösender Bildgebung wurde die Zahl der Nup133-haltigen Untereinheiten im Kernporenkomplex ermittelt.

Fluoreszenzsonden

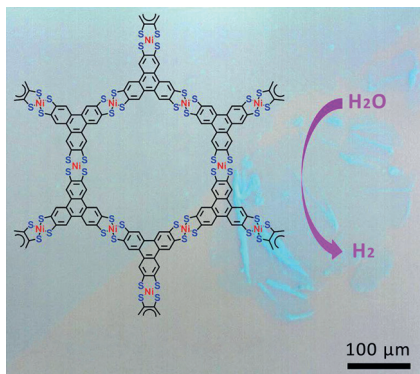
X. Kong, F. Su, L. Zhang, J. Yaron, F. Lee,
Z. Shi, Y. Tian,*
D. R. Meldrum* 12221 – 12225



A Highly Selective Mitochondria-Targeting
Fluorescent K⁺ Sensor



Kalium leuchtet: Der intrazelluläre mitochondrienspezifische K⁺-Sensor **KS6** zeigt einen Ansprechbereich von 30–500 mM K⁺, hohe Fluoreszenzverstärkung ($F_{\max}/F_0 \approx 130$) und Helligkeit ($\phi_f = 14.4\%$ bei 150 mM K⁺) sowie Toleranz bezüglich des pH-Wertes (5.5–9.0) und anderer Metallionen unter physiologischen Bedingungen. **KS6** ist der erste Sensor, der den K⁺-Ioneneinstrom in die Mitochondrien lebender Zellen sichtbar macht.

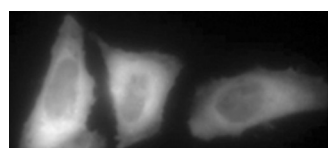


Nach der Langmuir-Blodgett-Methode wurden Schichten eines zweidimensionalen supramolekularen Polymers (2DSP) aus Nickelbis(dithiolene)-Komplexen (siehe Bild) an der Luft-Wasser-Grenzfläche erzeugt. Die freitragenden einlagigen Schichten sind 0.7–0.9 nm dick, können einige Quadratmillimeter groß sein und sind hoch aktive Elektrokatalysatoren der Wasserstoffentwicklung aus Wasser.

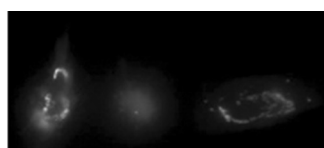
Nanostrukturen

R. Dong, M. Pfeffermann, H. Liang, Z. Zheng, X. Zhu, J. Zhang, X. Feng* 12226–12231

Large-Area, Free-Standing, Two-Dimensional Supramolecular Polymer Single-Layer Sheet for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution



10-ms-Puls
18 min



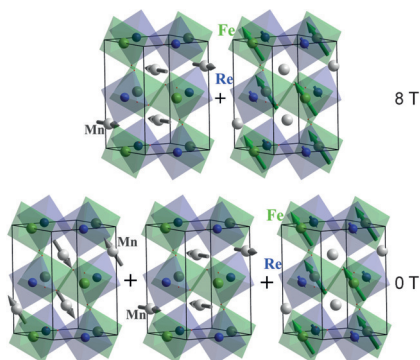
Optogenetische Apoptose: Eine optogenetische Strategie transformiert proapoptotische Bax-Mutanten mit aberrantem Verhalten in lichtresponsive,

genetisch kodierte Konstrukte, die auf Bestrahlung hin gezielt den Zelltod auslösen können.

Apoptose

R. M. Hughes,* D. J. Freeman, K. N. Lamb, R. M. Pollet, W. J. Smith, D. S. Lawrence* 12232–12236

Optogenetic Apoptosis: Light-Triggered Cell Death

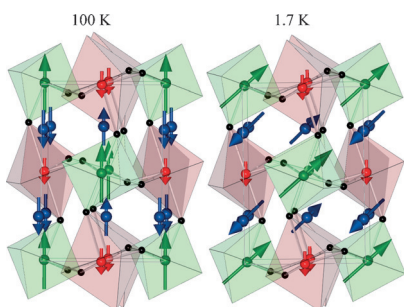


Eine ferrimagnetische Ordnung bis 520 K und ein Riesenmagnetwiderstand bis zu 220 % bei 5 K und 8 T zeichnen den ersten Übergangsmetall-Doppelperowskit, $\text{Mn}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}\text{Re}^{5+}\text{O}_6$, aus. Diese Eigenschaften sind auf das ferrimagnetisch gekoppelte Fe- und Re-Untergitter zurückzuführen und werden von einer Zwei-zu-eins-Umwandlung der magnetischen Struktur des Mn-Untergitters beeinflusst, wenn ein magnetisches Feld angelegt wird.

Perovskite

M. R. Li, M. Retuerto, Z. Deng, P. W. Stephens, M. Croft, Q. Huang, H. Wu, X. Deng, G. Kotliar, J. Sánchez-Benítez, J. Hadernann, D. Walker, M. Greenblatt* 12237–12241

Giant Magnetoresistance in the Half-Metallic Double-Perovskite Ferrimagnet $\text{Mn}_2\text{FeReO}_6$



Der Doppelperowskit $\text{Mn}_2\text{FeReO}_6$, der unter hohem Druck synthetisiert wurde, ist an allen Positionen mit magnetischen Übergangsmetallkationen besetzt. High-Spin- Mn^{2+} -Ionen halten den Rekord bei der Magnetisierung für Doppelperowskit-Ferrimagnete, und deren Magnetwiderstand wechselt bei 75 K von negativen zu stark positiven Werten bei tiefen Temperaturen.

Perowskit-Phasen

A. M. Arévalo-López, G. M. McNally, J. P. Attfield* 12242–12245

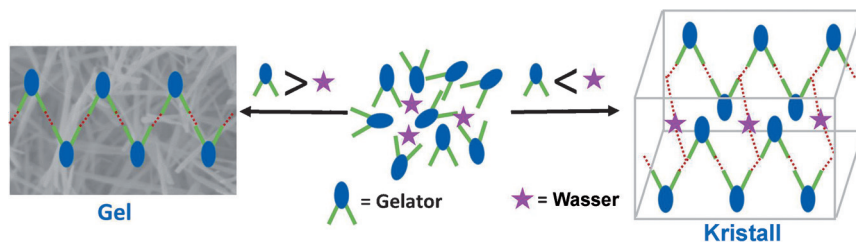
Large Magnetization and Frustration Switching of Magnetoresistance in the Double-Perovskite Ferrimagnet $\text{Mn}_2\text{FeReO}_6$

Gelbildung/Kristallisation

A. Vidyasagar,
K. M. Sureshan* 12246–12250



Stoichiometric Sensing to Opt between Gelation and Crystallization



Molekulares Quorum Sensing hilft Organogelatoren mit einem Cyclohexandiol-Motiv bei der Entscheidung zwischen zwei Selbstorganisationsmodi: Liegt die Konzentration des Gelators unter derje-

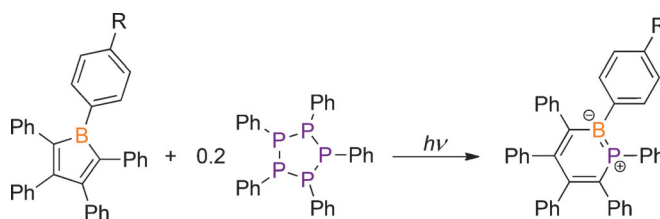
nigen von Wasserspuren im System, kommt es zur Kristallisation; ist die Konzentration aber höher, so wird das Lösungsmittel unter Bildung eines stabilen Organogels gebunden.

Ringerweiterung

J. H. Barnard, P. A. Brown, K. L. Shuford,
C. D. Martin* 12251–12254



1,2-Phosphaborine: Hybrid Inorganic/Organic P–B Analogues of Benzene



Benzol mit P und B: 1,2-Phosphaborine mit einem planaren zentralen Ring wurden durch Ringerweiterung von Borolen mit dem cyclischen Phosphan [PPh]₅

unter UV-Bestrahlung synthetisiert. Eine theoretische Bindungsanalyse deutet an, dass der Heterocyclus einen deutlichen aromatischen Charakter hat.

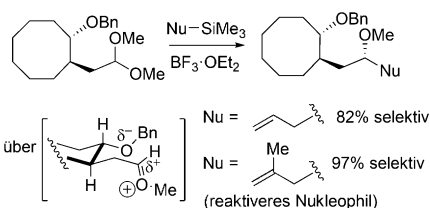
Nukleophile Substitution

A. Garcia, J. R. Sanzone,
K. A. Woerpel* 12255–12258



Participation of Alkoxy Groups in Reactions of Acetals: Violation of the Reactivity/Selectivity Principle in a Curtin–Hammett Kinetic Scenario

Nukleophile Substitutionsreaktionen von Acetalen mit Benzyloxygruppen im Abstand von vier Kohlenstoffatomen verlaufen hoch diastereoselektiv. In einigen Fällen führt eine erhöhte Reaktivität des Nukleophils zu höherer Selektivität, was das Reaktivitäts/Selektivitäts-Prinzip verletzt. Dieser Anstieg der Selektivität legt nahe, dass mehrere Konformationsisomere reaktiver Zwischenstufen vorliegen, die zu den entsprechenden Produkten führen.

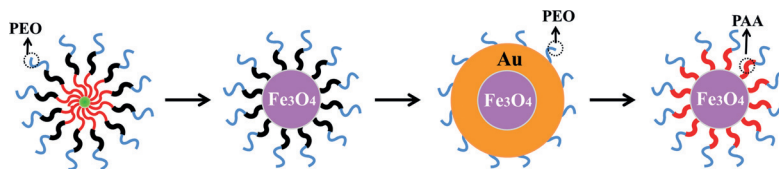


Kern-Schale-Nanopartikel

D. Yang, X. Pang, Y. He, Y. Wang, G. Chen,
W. Wang, Z. Lin* 12259–12264

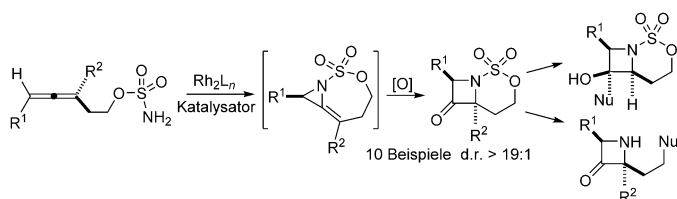


Precisely Size-Tunable Magnetic/Plasmonic Core/Shell Nanoparticles with Controlled Optical Properties



Sternförmige amphiphile Triblockcopolymere wurden durch zwei aufeinanderfolgende radikalische Atomtransferpolymerisationen und eine Klick-Reaktion synthetisiert. Diese Triblockcopolymere wurden als Nanoreaktoren eingesetzt, um

gleichmäßige magnetische/plasmonische Kern-Schale-Nanopartikel mit genau einstellbaren Kerndurchmessern und Schallendicken herzustellen (PAA = Polyacrylsäure, PEO = Polyethylenoxid).



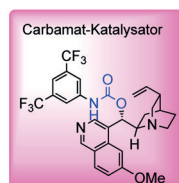
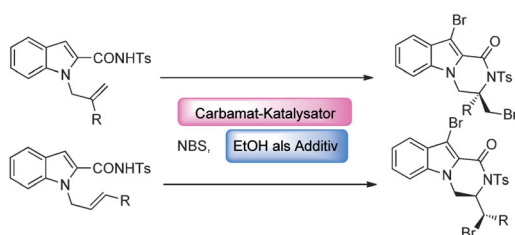
Eine regiokontrollierte Allen-Azidierung gefolgt von diastereoselektiver Epoxidierung und Umlagerung ermöglicht leichten Zugang zu dicht funktionalisierten Azeti-

dingerüsten. Die axiale Chiralität des Allens kann auf das Produkt übertragen werden, wodurch enantiomerenangereicherte Heterocyclen erhalten werden.

Synthesemethoden

E. G. Burke,
J. M. Schomaker* 12265 – 12269

Oxidative Allene Amination for the Synthesis of Azetidin-3-ones



Asymmetrische Katalyse

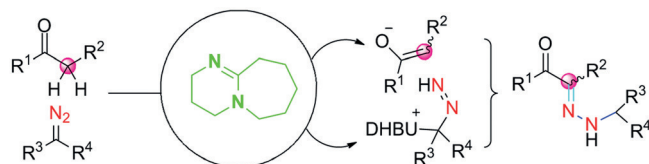
Y. A. Cheng, W. Z. Yu,
Y.-Y. Yeung* 12270 – 12274

Carbamate-Catalyzed Enantioselective Bromolactamization



Reaktion „mit Schuss“: Die effiziente und enantioselektive Bromlactamisierung von olefinischen Amiden gelingt in Gegenwart eines Carbamat-Katalysators mit Ethanol als Additiv. Die Hauptprodukte der

Umsetzungen sind diverse enantiomerenangereicherte Bromlactame mit bis zu zwei Chiralitätszentren, die durch N-Cyclisierung der Amidsubstrate entstehen. Ts = 4-Toluolsulfonyl.



metallfrei Umgebungsbedingungen schnelle Reaktion große Substratbreite

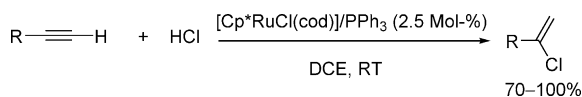
Aktivierungsschub: 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-en (DBU) katalysiert C-N-Kupplungen zwischen aktiven Methylen- und α -Diazokarbonylen als terminale N-Elektrophile unter Umgebungsbedingungen, wobei es beide Reaktionspartner aktiviert.

carbonylen als terminale N-Elektrophile unter Umgebungsbedingungen, wobei es beide Reaktionspartner aktiviert.

Diazoverbindungen

L. Li, J.-J. Chen, Y.-J. Li, X.-B. Bu, Q. Liu,*
Y.-L. Zhao* 12275 – 12279

Activation of α -Diazocarbonyls by Organic Catalysts: Diazo Group Acting as a Strong N-Terminal Electrophile



Neuzugang: Eine effiziente und direkte Route zu Vinylchloriden besteht in der selektiven rutheniumkatalysierten Hydrochlorierung von Alkinen. Die syn-

Addition von HCl verläuft unter milden Bedingungen in ausgezeichneten Ausbeuten. cod = 1,5-Cyclooctadien, Cp* = C₅Me₅, DCE = 1,2-Dichlorethan.

Halogenierung

S. Dérien,* H. Klein,
C. Bruneau 12280 – 12283

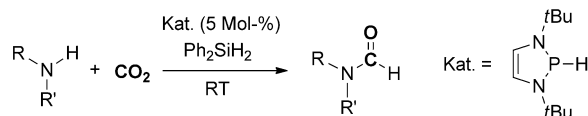
Selective Ruthenium-Catalyzed Hydrochlorination of Alkynes: One-Step Synthesis of Vinylchlorides





CO₂-Aktivierung

C.-C. Chong, R. Kinjo* — 12284 – 12288



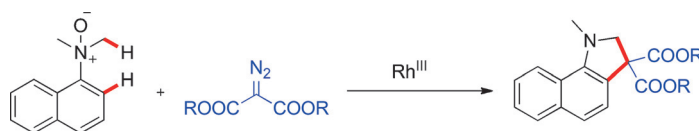
Hydrophosphination of CO₂ and Subsequent Formate Transfer in the 1,3,2-Diazaphospholene-Catalyzed N-Formylation of Amines

Formylierungsverfahren: Die Hydrophosphinierung von CO₂ mit 2-*H*-1,3,2-Diazaphospholen ergibt ein Phosphorformiat, das seine Formylfunktion unter Bildung von Ph₂Si(OCHO)₂ auf Ph₂SiH₂ überträgt.

Diese Reaktionsschritte wurden zu einer metallfreien katalytischen N-Formylierung verschiedener Aminderivate mit CO₂ im Eintopfverfahren bei Raumtemperatur kombiniert.

C-H-Aktivierung

B. Zhou,* Z. Chen, Y. Yang,* W. Ai, H. Tang, Y. Wu, W. Zhu,* Y. Li — 12289 – 12294



Ohne Zusatz von Oxidationsmitteln führt die Titelreaktion unter milden Bedingungen zu 1*H*-Benzo[g]indolinen. Als weitere Produkte dieser ersten dualen Funktionalisierung nichtaktivierter primärer C(sp³)-H- und C(sp²)-H-Bindungen mit

Diazocarbonylverbindungen entstehen nur Distickstoff und Wasser. Ferner wird ein Weg zu verschiedenen Amino-mandelsäurederivaten über O-Atom-Transfer beschrieben.



Redox-Neutral Rhodium-Catalyzed C-H Functionalization of Arylamine *N*-Oxides with Diazo Compounds: Primary C(sp³)-H/C(sp²)-H Activation and Oxygen-Atom Transfer

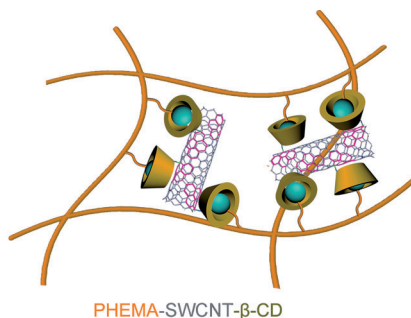


Polymerchemie

K. Guo, D. Zhang, X. Zhang, J. Zhang, L. Ding, B. Li,* S. Zhang* — 12295 – 12301



Conductive Elastomers with Autonomic Self-Healing Properties



Kandidaten für intelligente Robotik: Selbstheilende, leitfähige Komposite wurden hergestellt, indem einwandige Kohlenstoffnanoröhren mit einem Polymernetzwerk durch Wirt-Gast-Wechselwirkungen (siehe Bild; β-CD = β-Cyclodextrin) verbunden wurden. Das Poly-(2-hydroxyethylmethacrylat)-SWCNT-Komposit vereint elektrische Leitfähigkeit, Nahrungsempfindlichkeit, Feuchtigkeitsempfindlichkeit und autonome Selbstheilungseigenschaften.

DOI: 10.1002/ange.201584114

Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

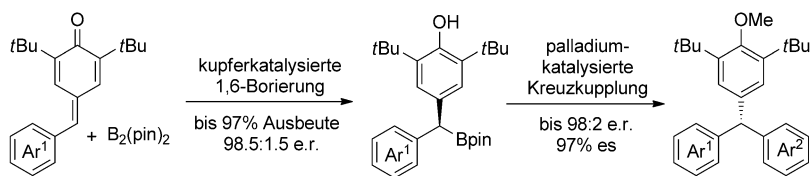
Auch heute noch gehören die Strukturbestimmung in der Gasphase durch Elektronenbeugung und die paramagnetische Elektronenresonanz in der organischen Chemie zum gängigen Analytikrepertoire. Beiden sind in diesem Heft Aufsätze gewidmet. Von einem der Autoren des ersten Aufsatzes, Arne Haaland, erschien 1989 ein weiterer,

sehr einflussreicher Aufsatz mit dem Titel „Kovalente und dative Bindungen zu Hauptgruppenmetallen, eine nützliche Unterscheidung“.

Zwei Zuschriften verdienen eine besondere Erwähnung: die von Fritz Eckstein aus Göttingen über 2,2,2-Trichlorethanol als Schutzgruppe bei der Nucleotidsyn-

these und die von Hans F. Ebel und R. Schneider aus Heidelberg über die Isolierung von Benzylmagnesiumchlorid. Hans Ebel war nach seiner Hochschulzeit viele Jahre Leiter des Buchlektorats im Verlag Chemie (später VCH Verlagsgesellschaft, heute Wiley-VCH).

Lesen Sie mehr in Heft 20/1965.



Zweites Standbein: Eine kupferkatalysierte konjugierte 1,6-Addition von Bis(pinacolato)dibor, $\text{B}_2(\text{pin})_2$, an *para*-Chinonmethide liefert ausgezeichnete Ausbeuten und gute bis sehr gute Enan-

tioselektivitäten. Auf diesem Weg sind optisch aktive *gem*-Diarylmethinboronsäureester zugänglich, die hoch enantio-spezifisch in Triarylmethane umgewandelt werden können.

Asymmetrische Katalyse

Y. Z. Lou, P. Cao, T. Jia, Y. Zhang, M. Wang, J. Liao* 12302 – 12306

Copper-Catalyzed Enantioselective 1,6-Boration of *para*-Quinone Methides and Efficient Transformation of *gem*-Diarylmethine Boronates to Triarylmethanes



- ✓ billiger Katalysator: ZnCl_2
- ✓ über 50 Beispiele
- ✓ hoch substituierte Alkene
- ✓ verträglich mit funktionellen Gruppen

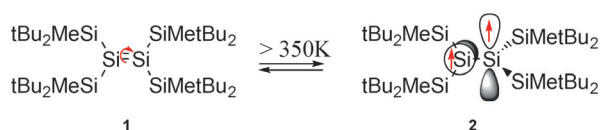


Zwei Dreiringe: Die Titelreaktion bietet einen bequemen und generellen Zugang zu Vinylcyclopropanderivaten. Mechanistische Studien sprechen für das Auftreten eines Zinkvinylcarben-Intermediats, das eine konzertierte Cyclopropanierung eingeht. Die Studie ist ein Schritt hin zur Identifizierung geeigneter Vorstufen für die katalytische Erzeugung von Zinkcarbenoiden.

Kleinringverbindungen

M. J. González, J. González, L. A. López,* R. Vicente* 12307 – 12311

Zinc-Catalyzed Alkene Cyclopropanation through Zinc Vinyl Carbenoids Generated from Cyclopropenes



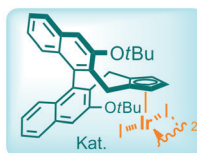
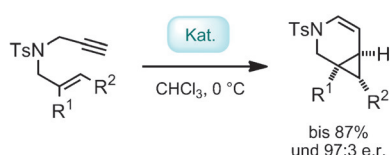
Ein Triplett-Diradikal, das bei einer thermisch induzierten Rotation um eine Hauptgruppen- π -Bindung gebildet wird – die Si-Si-Doppelbindung in **1** –, wurde

direkt mittels EPR-Spektroskopie beobachtet. Experiment und Theorie verweisen auf ein thermisches Gleichgewicht zwischen **1** und dem Triplett-Diradikal **2**.

Organodisilene

A. Kostenko, B. Tumanskii, M. Karni, S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi,* Y. Apeloig* 12312 – 12316

Observation of a Thermally Accessible Triplet State Resulting from Rotation around a Main-Group π Bond



Wählerisch: Eine Reihe chiraler $\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}$ -Komplexe mit atropchiralen Cyclopentadienylliganden Cp^* wird vorgestellt. Die Komplexe, und insbesondere

das abgebildete *tert*-Butoxy-substituierte Derivat, vermitteln die hoch enantio-selektive Cycloisomerisierung von Eninen zu kondensierten Cyclopropanen.

Asymmetrische Katalyse

M. Dieckmann, Y.-S. Jang, N. Cramer* 12317 – 12320

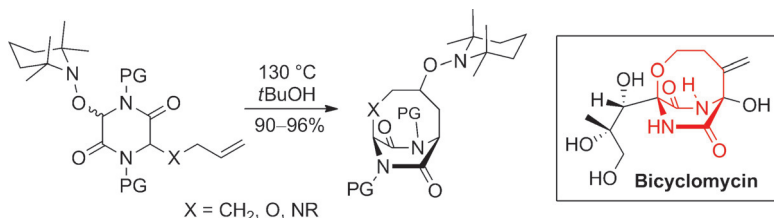
Chiral Cyclopentadienyl Iridium(III) Complexes Promote Enantioselective Cycloisomerizations Giving Fused Cyclopropanes

Radikalcyclisierungen

T. Amatov, R. Pohl, I. Císařová,
U. Jahn* 12321 – 12325



Synthese überbrückter Diketopiperazine mit Hilfe des persistenten Radikaleffekts und eine formale Synthese von Bicyclomycin



Persistente Cyclisierung! Ein allgemein anwendbarer radikalischer Zugang zu vielfältigen überbrückten Diketopiperazinen wurde auf der Basis des persistenten Radikaleffekts entwickelt. Die Methode

öffnet einen schnellen Zugang zu dreidimensionalen heterocyclischen Architekturen und wurde in einer formalen Synthese des Antibiotikums Bicyclomycin angewendet.

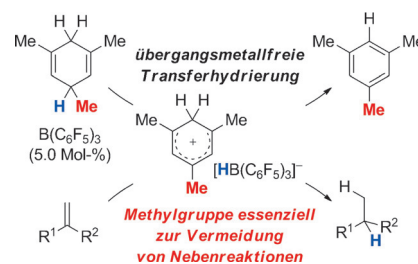
Transferhydrierungen

I. Chatterjee, Z.-W. Qu, S. Grimme,*
M. Oestreich* 12326 – 12330



$B(C_6F_5)_3$ -katalysierter Diwasserstofftransfer von einem ungesättigten Kohlenwasserstoff auf einen anderen

Bäumchen wechsel dich! Wheland-Komplexe, die durch $B(C_6F_5)_3$ -vermittelte Hydridabstraktion aus Cyclohexa-1,4-dienen erhalten werden, beteiligen sich an der Transferhydrierung von Alkenen. Probleme infolge von Carbeniumion-Zwischenstufen, wie kationische Hetero- und Homodimerisierungen, werden durch sterische Abschirmung der hydridischen C3-Position des H_2 -Surrogats umgangen (siehe Schema). Der Mechanismus wurde durch quantenchemische Rechnungen nachvollzogen.

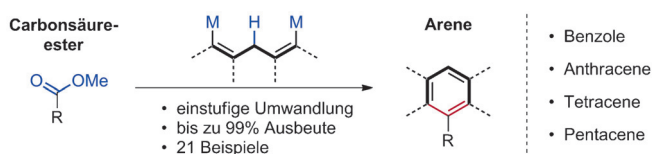


Organomagnesium-Reagentien

A. Link, C. Fischer,
C. Sparr* 12331 – 12334



Direkte Umwandlung von Estern in Arene mit 1,5-difunktionellen Organomagnesium-Reagentien



Fast wie ausgewechselt: Eine direkte Umwandlung von Carbonsäureestern in Benzole, Anthracene, Tetracene und Pentacene wird beschrieben. Die Einwirkung 1,5-difunktioneller Organomagnesi-

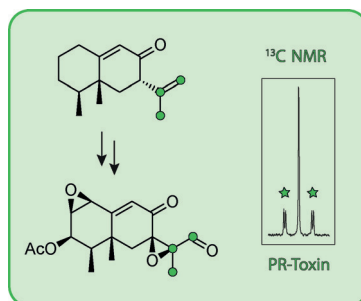
um-Reagentien gliedert das Ester-Kohlenstoffatom in den gebildeten aromatischen Ring ein. Die Methode ermöglicht die Umwandlung verschiedenster Ester in Arene mit bis zu 99% Ausbeute.

Terpenbiosynthese

R. Riclea, J. S. Dickschat* 12335 – 12338

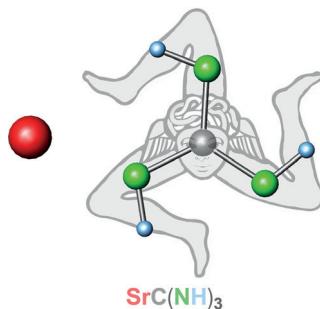


Identifizierung von Intermediaten der PR-Toxin-Biosynthese durch *Penicillium roqueforti*



Das Sesquiterpenoid 7-*epi*-Neopetason wurde synthetisiert und erwies sich als identisch zu einem zuvor vorläufig identifizierten Duftstoff des Pilzes *Penicillium roqueforti*. Fütterung von $(11,12,13-^{13}C_3)$ -7-*epi*-Neopetason zeigte, dass die Verbindung ein biosynthetisches Intermediat zum PR-Toxin ist, während Fütterung von ^{13}C -markierten Isotopomeren von Mevalonolacton weitere Einblicke in eine Sequenz aus Doppelbondisomerisierung und Oxidation entlang des Biosyntheseweges lieferte.

Das Strontiumguanidinat $\text{SrC}(\text{NH})_3$ wurde synthetisiert und seine Eigenschaften mittels Röntgen- und Neutronenpulverdiffraktion sowie IR-Spektroskopie untersucht. Im Zusammenspiel mit quantentheoretischen Rechnungen werden erste Erkenntnisse zur Struktur der anionischen Guanidineinheit sowohl qualitativ als auch quantitativ diskutiert.



Strontiumguanidinat

R. Missong, J. George, A. Houben,
M. Hoelzel,
R. Dronskowski* 12339–12343

Synthese, Struktur und Eigenschaften von $\text{SrC}(\text{NH})_3$, einem stickstoffbasierten Carbonatanalogon mit Trinacriamotiv



Hintergrundinformationen sind unter www.angewandte.de erhältlich (siehe Beitrag).



Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Die als Very Important Paper (VIP) gekennzeichneten Beiträge müssen von zwei Gutachtern unisono als „sehr wichtig“ eingestuft worden sein.

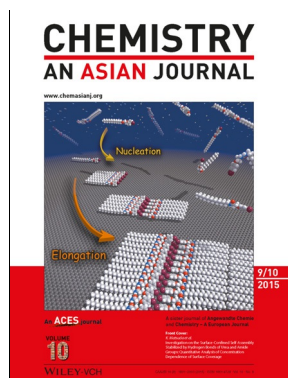


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

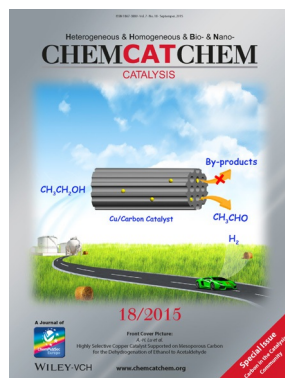


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

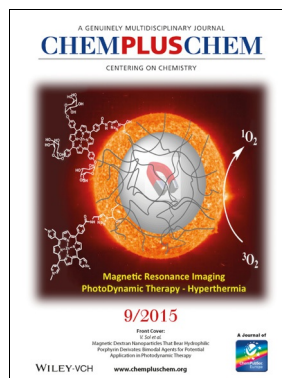
Weitere Informationen zu:



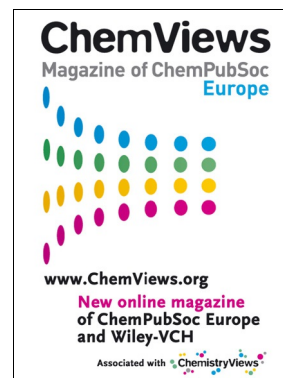
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org