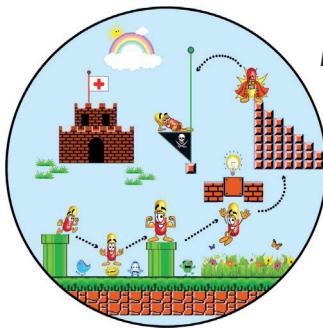


... wurden mit einem anionischen Nickelkatalysator durchtrennt, um die Alkylketten der Alkylfluoride in die gewünschten Kupplungsprodukte einzubauen. In der Zuschrift auf S. 5640 ff. beschreiben N. Kambe, T. Iwasaki et al. eine nickelkatalysierte regio- und stereoselektive Mehrkomponentenreaktion von Alkylfluoriden, Aryl-Grignard-Reagentien und zwei Molekülen 1,3-Butadien, die durch die besondere Reaktivität anionischer Bis(allyl)nickel-Komplexe gegenüber C-F-Bindungen ermöglicht wird.

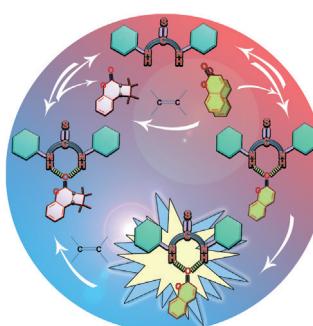
Photochemie

In der Zuschrift auf S. 5536 ff. erläutern J. Sivaguru, M. P. Sibi et al., wie Thioharnstoff-Katalysatoren die Effizienz der intermolekularen [2+2]-Photocycloaddition von Cumarin und Tetramethylethylen verbessern.



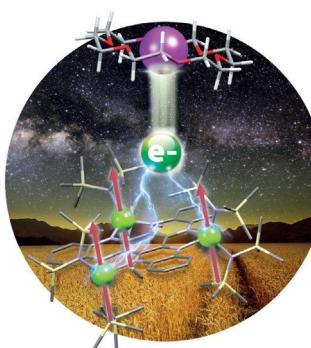
Photodynamische Therapie

In der Zuschrift auf S. 5611 ff. beschreiben W. Tan et al. den Abbau von intrazellulärem Glutathion und die Bildung von Singulett-Sauerstoff durch ein Photosensibilisator-MnO₂-Nanosystem, was die Effizienz bei der Zerstörung von Krebszellen erhöht.



Molekulare Magnete

Das [HAN]^{•-}-Radikal anion wurde synthetisiert und in intakter Form an Co^{II} koordiniert, wie R. A. Layfield et al. in der Zuschrift auf S. 5567 ff. erläutern. Das entstehende Komplexanion $[(\text{HAN})(\text{Co}(\text{N})_2)_3]^-$ ist ein seltener radikalverbrückter trimetallischer Komplex.



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 Kontinental-europa. 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.



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



Stöbern und lesen Sie in der *Angewandten* mit neuer Leichtigkeit auf Ihrem Smartphone oder Tablet

- 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.



„... Die meisten Übergangsmetall- und Organokatalysatoren erfüllen die Bedingungen nicht, die an moderne Industrieprozesse gestellt werden. Ihr Hauptnachteil ist ihre geringe Effizienz. Die Notwendigkeit, hoch effiziente Katalysatoren und passende katalytische Reaktionen zu entwickeln, ist eine nie endende Herausforderung für die Synthesechemiker ...“

Lesen Sie mehr im Editorial von Qi-Lin Zhou.

Editorial

Q.-L. Zhou* 5438–5439

Übergangsmetall- und Organokatalyse:
Wo sind Fortschritte zu erwarten?

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der *Angewandten*

5454–5457



„Mit acht wollte ich Chirurg werden.
Chemie macht Spaß, weil es immer etwas Neues und
Überraschungen gibt ...“

Dies und mehr von und über Wolfgang Kroutil finden
Sie auf Seite 5458.

Autoren-Profile

Wolfgang Kroutil 5458



N. Metzler-Nolte



E. A. Lemke



R. Schlögl



J. M. Thomas

Nachrichten

Julius von Haast Fellowship Award:
N. Metzler-Nolte 5459

Preis der Chica und
Heinz Schaller-Stiftung:
E. A. Lemke 5459

Innovationspreis NRW:
R. Schlögl 5459

Goldmedaille der Università degli
Studi di Firenze: J. M. Thomas 5459

Bücher

Einführung in die Heterogene Katalyse

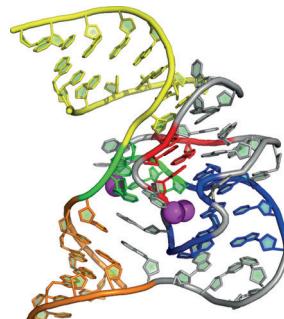
Wladimir Reschetilowski

rezensiert von A. Trunschke* 5460

Highlights**DNAzyme**J. Wimmer-Bartoschek,
H. Schwalbe* 5462–5464

Verstehen, wie DNA-Enzyme arbeiten

Die Kristallstruktur eines DNA-Enzyms wurde erstmals im postkatalytischen Zustand gelöst. Die Ergebnisse bieten Einblick in die Strukturmöglichkeiten der DNA und den Mechanismus der DNA-Katalyse.

**Essays****Wissenschaftsgeschichte**

B. Friedrich* 5466–5481

Wie kam der Baum des Wissens zur Blüte? Der Aufstieg der physikalischen und theoretischen Chemie, mit besonderem Augenmerk auf Berlin und Leipzig



W. Ostwald

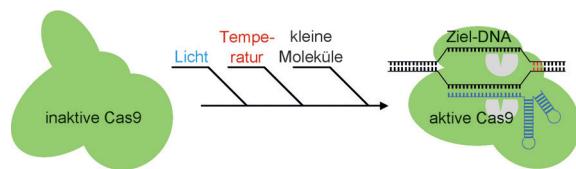
„Die physikalische Chemie ist nicht nur ein Zweig, sondern sie ist die Blüte des Baumes des Wissens“ – damit feierte Ostwald, dass es der physikalischen und der theoretischen Chemie gelungen war, zur gemeinsamen Ausgangsbasis für die Chemie insgesamt zu werden. Wie das an den beiden historisch wichtigsten Standorten in Deutschland – Berlin und Leipzig – sichtbar wurde, wird in diesem Essay geschildert.

Kurzaufsätze**Gen-Editing**

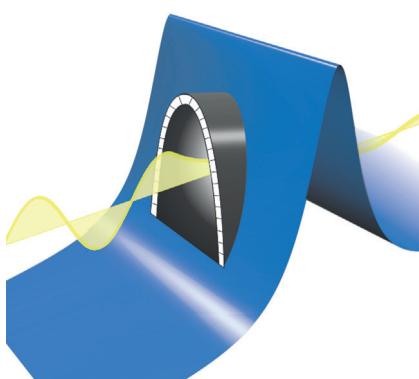
W. Zhou, A. Deiters* 5482–5487

Konditionale Kontrolle der CRISPR/Cas9-Funktion

Werkzeug für die Gentechnik: CRISPR/Cas9 hat sich als eine effiziente und flexible Methode für das Gen-Editing etabliert, mit bahnbrechendem Einfluss auf die moderne Biologie. Die konditionale Kontrolle der CRISPR/Cas9-Funktion er-



weitert nicht nur das Anwendungsspektrum im Gen-Editing und in der Genaktivierung, sondern gibt Forschern ein vielseitiges Werkzeug für die zeitliche und räumliche Kontrolle der Genfunktion an die Hand.



Aufsätze

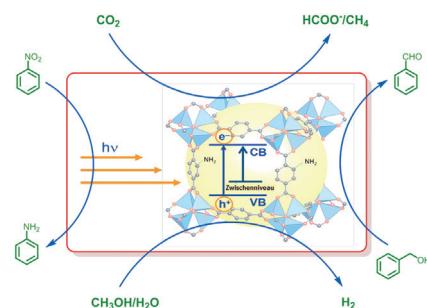
Atomtunneln

J. Meisner, J. Kästner* 5488–5502

Der Tunneleffekt von Atomen in der Chemie

Der quantenmechanische Tunneleffekt von Atomen wird zunehmend als wichtiger Aspekt chemischer Reaktionen wahrgenommen. Während er experimentell nur indirekt zugänglich ist, erlauben theoretische Simulationen eine direkte Beobachtung des Tunneleffekts. Hier wird sein Einfluss auf Reaktionspfade, Verzweigungsverhältnisse, biochemische Prozesse und die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beleuchtet, die manche Reaktionen in der Astrochemie erst ermöglicht.

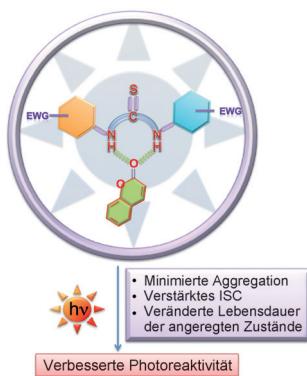
Sonne im Tank – mit MOFs: Metall-organische Gerüste (MOFs) sind aus potenziell lichtabsorbierenden Einheiten aufgebaut – organischen Linkern und Metallkomplexen –, und bieten dadurch die Möglichkeit der Photoanregung und Erzeugung ladungsgesetzter Zustände. Die Vorteile und Besonderheiten von MOFs in der Photokatalyse, insbesondere in der H₂-Entwicklung und der CO₂-Reduktion mit sichtbarem Licht, werden diskutiert.



Photokatalyse mit MOFs

A. Dhakshinamoorthy,* A. M. Asiri, H. Garcia* 5504–5535

Metall-organische Gerüstverbindungen: Photokatalysatoren für Redoxreaktion und die Produktion von Solarbrennstoffen



Thioharnstoff-Katalysatoren verbessern die Effizienz der intermolekularen [2+2]-Photocycloaddition von Cumarin und Tetramethylethylen durch minimierte Aggregation, verstärktes Intersystem Crossing (ISC) und angeregte Zustände mit veränderter Lebensdauer. Eine dritte mechanistische Möglichkeit für die Thioharnstoff-vermittelte Photokatalyse wurde somit aufgezeigt.

Zuschriften

Photochemie

N. Vallavouj, S. Selvakumar, B. C. Pemberton, S. Jockusch, M. P. Sibi,* J. Sivaguru* 5536–5541

Organophotocatalysis: Insights into the Mechanistic Aspects of Thiourea-Mediated Intermolecular [2+2] Photocycloadditions



Frontispiz

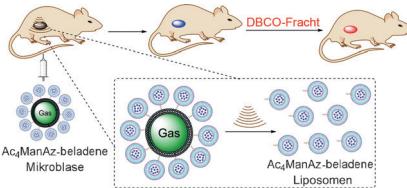


Zellmarkierung

H. Wang, M. Gauthier, J. R. Kelly,
R. J. Miller, M. Xu, W. D. O'Brien, Jr.,*
J. Cheng* **5542–5546**

 Targeted Ultrasound-Assisted Cancer-Selective Chemical Labeling and Subsequent Cancer Imaging using Click Chemistry

Angeklickte Tumorzellen: Hoher Ultraschalldruck induziert die Freisetzung eines Azidozuckers (Ac_4ManAz) aus Mikroblasen, der von den umgebenden Zellen aufgenommen werden kann. Die auf diese Weise Azido-markierten Zellen lassen sich danach durch eine Klick-Reaktion mit Dibenzocyclooctin(DBCO)-haltigen Therapeutika modifizieren. Diese Methode könnte sich leicht auf eine Reihe von Krebsarten und -therapien ausweiten lassen.

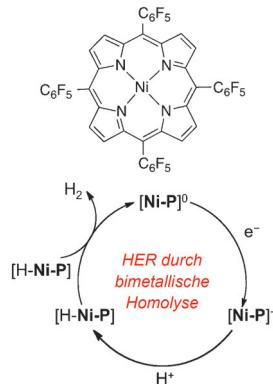


Elektrokatalyse

 Y. Z. Han, H. Y. Fang, H. Z. Jing, H. L. Sun,
H. T. Lei, W. Z. Lai,* R. Cao* **5547–5552**

 Singly versus Doubly Reduced Nickel Porphyrins for Proton Reduction: Experimental and Theoretical Evidence for a Homolytic Hydrogen-Evolution Reaction

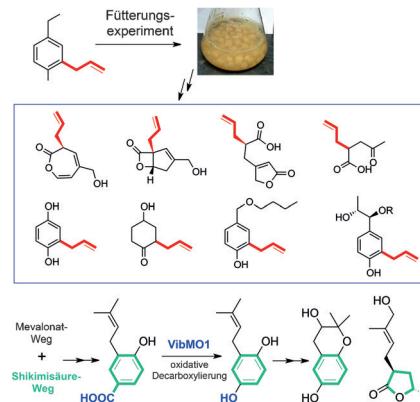
HER verstehen lernen: Doppelt und einfach reduzierte Nickelporphyrine mit vier *meso*- C_6F_5 -Gruppen katalysieren die Wasserstoffentwicklung aus Essigsäure und Trifluoressigsäure über unterschiedliche Mechanismen. Experimentelle und theoretische Ergebnisse verweisen auf eine bimetallische Homolyse des Hydrid-intermediats, das durch oxidative Protierung der einfach reduzierten Spezies gebildet wird.



Biosynthese

Y.-L. Yang, H. Zhou, G. Du, K.-N. Feng,
T. Feng, X.-L. Fu, J.-K. Liu,*
Y. Zeng* **5553–5556**

 A Monooxygenase from *Boreostereum vibrans* Catalyzes Oxidative Decarboxylation in a Divergent Vibralactone Biosynthesis Pathway



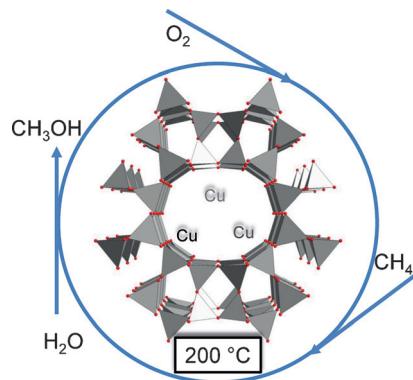
Einer zu allen, alle aus einem: Die Monoxygenase VibMO1 wurde als das Enzym identifiziert, das bei der Biosynthese von Vibralactonen und anderen Meroterpenoiden in dem Basidiomyceten *B. vibrans* Prenyl-4-hydroxybenzoat in Prenylhydrochinon umwandelt. Es wird gezeigt, dass eine einzige Vorstufe über divergierende Wege Produkte mit verschiedenenartigen Gerüsten liefert.

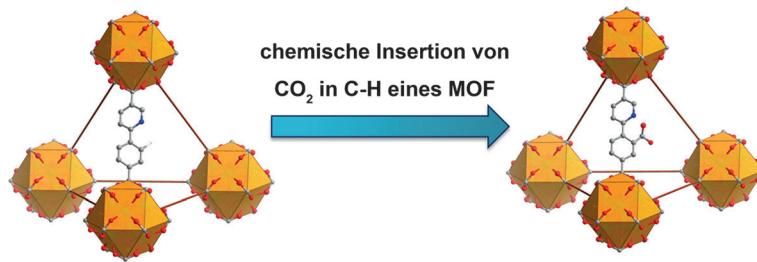
Von Methan zu Methanol

P. Tomkins, A. Mansouri, S. E. Bozbag,
F. Krumeich, M. B. Park, E. M. C. Alayon,
M. Ranocchiari,
J. A. van Bokhoven* **5557–5561**

 Isothermal Cyclic Conversion of Methane into Methanol over Copper-Exchanged Zeolite at Low Temperature

Druck macht aktiv: Die direkte, stufenförmige Oxidation von Methan zu Methanol wurde in einer isothermen Reaktion realisiert. Durch Anwenden höherer Methandrücke wurden ansonsten inaktive Kupfercluster aktiviert. Diese Methode liefert neue Möglichkeiten zum Materialdesign und zur Entwicklung von Prozessen für die direkte Umsetzung von Methan zu Methanol.





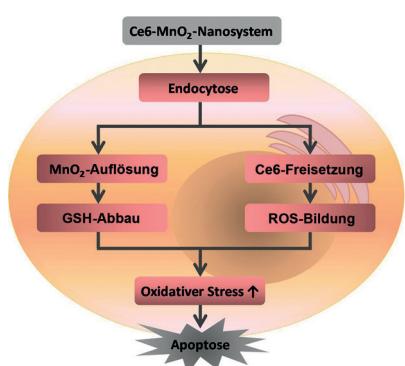
Fix gemacht: CO₂ wird in heterogenen C-H-Aktivierungsreaktionen zur Carboxylierung Metall-organischer Gerüste (MOFs) eingesetzt. Die resultierenden Carboxylatgruppen bilden Brønsted-saure

Zentren, welche die Methanolysen von Epoxiden effizient katalysieren. Die vorgestellten CO₂-Transformationen laufen unter milden Reaktionsbedingungen ab.

Heterogene Katalyse

W.-Y. Gao, H. Wu, K. Leng, Y. Sun, S. Ma* [5562–5566](#)

Inserting CO₂ into Aryl C–H Bonds of Metal–Organic Frameworks: CO₂ Utilization for Direct Heterogeneous C–H Activation



Ein Photosensibilisator–MnO₂–Nanosystem für die hocheffiziente photodynamische Therapie wurde entwickelt. Das Nanosystem kann mit intrazellulärem Glutathion (GSH) reagieren, wobei das GSH-Niveau verringert und der Photosensibilisator vollständig freigesetzt wird, was die therapeutische Effizienz verbessert.

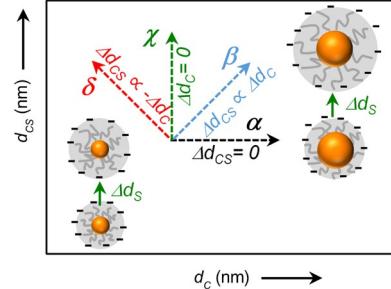
Photodynamische Therapie

H. Fan, G. Yan, Z. Zhao, X. Hu, W. Zhang, H. Liu, X. Fu, T. Fu, X. Zhang,* W. Tan* [5567–5572](#)

A Smart Photosensitizer–Manganese Dioxide Nanosystem for Enhanced Photodynamic Therapy by Reducing Glutathione Levels in Cancer Cells

Innen-Rücktitelbild

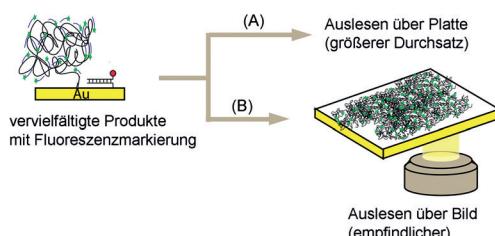
Eine homologe Bibliothek von Polyethylenglycol-überzogenen Goldnanopartikeln mit variierender Dicke von Kern und Schale wurde hergestellt, und physiko-chemische Parameter der Nanopartikel wurden bestimmt. Die Aufnahme ausgewählter Nanopartikel durch Zellen und ihr Einfluss auf deren strukturelle und funktionelle Parameter wurden untersucht.



Nanopartikelaufnahme

P. del Pino,* F. Yang, B. Pelaz, Q. Zhang, K. Kantner, R. Hartmann, N. Martinez de Baroja, M. Gallego, M. Möller, B. B. Manshian, S. J. Soenen, R. Riedel, N. Hampp, W. J. Parak* [5573–5577](#)

Basic Physicochemical Properties of Polyethylene Glycol Coated Gold Nanoparticles that Determine Their Interaction with Cells



Rezeptorvermittelte Kräfte in Zellen werden mithilfe einer mechanisch induzierten katalytischen Vervielfältigung (MCR) ausgelesen, die schon durch

molekulare Kräfte im Pikonewtonbereich ausgelöst wird. A) Dehybridisierung der FISH-Sonde; B) direkte Bildgebung.

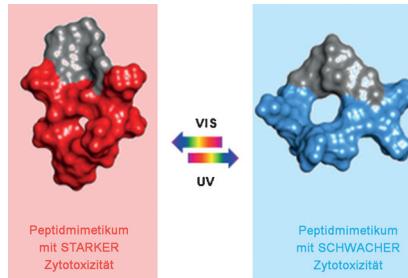
Mechanobiologie

V. P.-Y. Ma, Y. Liu, K. Yehl, K. Galior, Y. Zhang, K. Salaita* [5578–5582](#)

Mechanically Induced Catalytic Amplification Reaction for Readout of Receptor-Mediated Cellular Forces

Photoschaltbare Wirkstoffe

O. Babii, S. Afonin, L. V. Garmanchuk,
V. V. Nikulina, T. V. Nikolaienko,
O. V. Storozhuk, D. V. Shelest,
O. I. Dasyukevich, L. I. Ostapchenko,
V. Iurchenko, S. Zozulya, A. S. Ulrich,*
I. V. Komarov* **5583–5586**



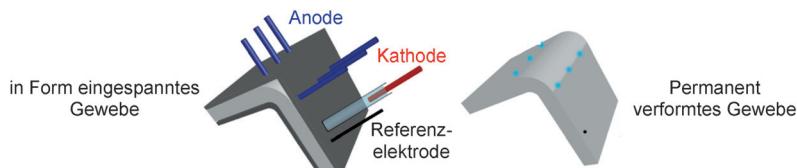
Lichteffekte: Ein Peptidmimetikum mit Diarylethen-Motiv eignet sich für eine sauerstoffunabhängige lichtgesteuerte Krebstherapie, weil das lichtresponsive Molekül nicht als Vermittler, sondern zytotoxisch wirkt. Das Gramicidin-S-Derivat liegt in zwei thermisch stabilen Formen vor: Das Isomer, das auf Bestrahlung mit sichtbarem Licht hin entsteht, ist deutlich stärker toxisch gegen Tumorzellen als das UV-induzierte Isomer.



Direct Photocontrol of Peptidomimetics:
An Alternative to Oxygen-Dependent
Photodynamic Cancer Therapy

**Knorpel-Nachbildung**

B. M. Hunter, J. Kallick, J. Kissel,
M. Herzig, C. Manuel, D. Protzenko,
B. J. F. Wong,* M. G. Hill* **5587–5590**



Messer weg! Bei einer molekulbasierten Alternative zur Knorpelchirurgie werden Elektroden in mechanisch verformtes Gewebe eingeschoben. Eine Elektrolyse an der Grenze zur Wasseroxidation erzeugt lokalisierte Bereiche mit niedri-

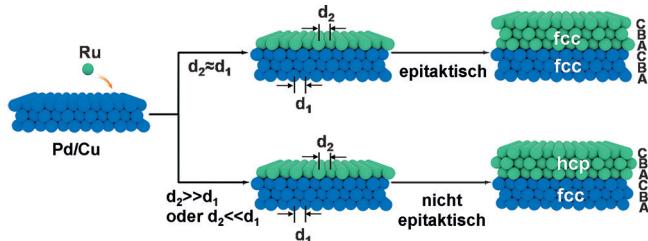
gem pH, die das Gewebe chemisch entspannen. Die anschließende Äquilibrierung auf physiologische pH-Werte ergibt Knorpel, die die Form der Vorlage permanent beibehalten.



Controlled-Potential Electromechanical
Reshaping of Cartilage

**Nanopartikel**

Y. Yao, D. S. He, Y. Lin, X. Feng, X. Wang,
P. Yin, X. Hong, G. Zhou, Y. Wu,*
Y. Li* **5591–5595**



Einflüsse aus dem Untergrund: Die seltene kubisch-flächenzentrierte Packung (fcc) von Ru kann epitaktisch auf der Oberfläche einer Pd-Cu-Legierung abgeschieden werden, was in einer Pd-Cu@Ru-

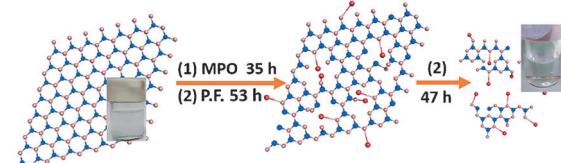
Struktur resultiert. Durch Variation des Gitterabstands im Pd/Cu-Substrat sind sowohl die fcc- als auch die hexagonal dichteste Packung (hcp) von Ru selektiv zugänglich.



Modulating fcc and hcp Ruthenium on the
Surface of Palladium–Copper Alloy
through Tunable Lattice Mismatch

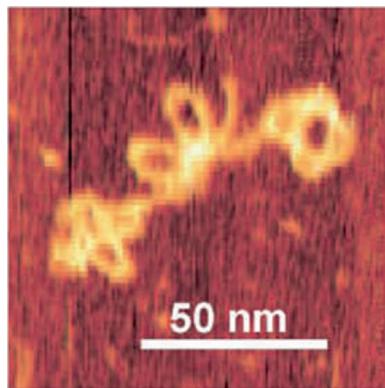
**Hexagonales Bornitrid**

R. Kurapati, C. Backes, C. Ménard-Moyon,
J. N. Coleman, A. Bianco* **5596–5601**



Der biologische Abbau von Nanoplättchen aus hexagonalem Bornitrid (hBN) durch Behandlung mit humaner Myeloperoxidase (MPO) und UV-vermittelte Photo-Fenton(P.F.)-Reaktion wurde untersucht. Die P.F.-Reaktion baut hBN-

Nanoplättchen fast vollständig ab. Die Studie ist für die Entwicklung sicherer hBN-Materialien für biomedizinische Anwendungen und den Einsatz in Polymerverbundstoffen von Interesse.



Glückliche Verkettung: In mechanisch verbundenen „Daisy-chain“-Rotaxanen (DCRs) aus Doppelstrang-DNA (dsDNA) sind Makrocyclen mit einer Achse verbunden, die an ihrem Ende einen Stopper trägt; zur Verknüpfung umschließen die Makrocyclen die Achse einer zweiten Einheit und umgekehrt (siehe Bild). Die mechanisch verknüpften DCRs gestatten eine freiere Bewegung entlang der Achse als die DCR-Vorstufen, in denen die Makrocyclen noch mit der Achse hybridisiert sind.

DNA-Nanotechnologie

J. Weigandt, C.-L. Chung, S.-S. Jester, M. Famulok* **5602 – 5606**

Daisy Chain Rotaxanes Made from Interlocked DNA Nanostructures



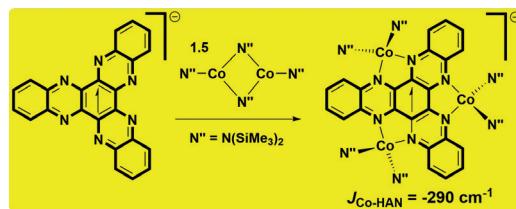
Eine Kombination aus Metallierung, Carbonyladdition und Carbamoyltransfer generiert mehrere neue Stereozentren über α,α -disubstituierte Ketonenolate als Zwischenstufen. Ausgehend von Enol-

carbamaten sind nach dieser Methode verschiedene Aldol- und Mannich-Produkte mit gutem Diastereomerenverhältnis in einem Ein-Topf-Prozess zugänglich.

Quartäre Kohlenstoffzentren

E. Haimov, Z. Nairoukh, A. Shterenberg, T. Berkovitz, T. F. Jamison, I. Marek* **5607 – 5610**

Stereoselective Formation of Fully Substituted Ketone Enolates



Das $[\text{HAN}]^{\cdot+}$ -Radikal anion (siehe Schema, links) wurde als stabiles Kaliumsalz synthetisiert und in intakter Form an Co^{II} -Zentren koordiniert. Das entstehende Komplexanion $[(\text{HAN})\{\text{Co}(\text{N''})_2\}_3]^{\cdot-}$ ist

einer von wenigen bekannten radikalverbrückten Dreikernkomplexen, und es zeigt einen sehr starken antiferromagnetischen Austausch zwischen den Co^{II} -Ionen und dem redoxaktiven Liganden.

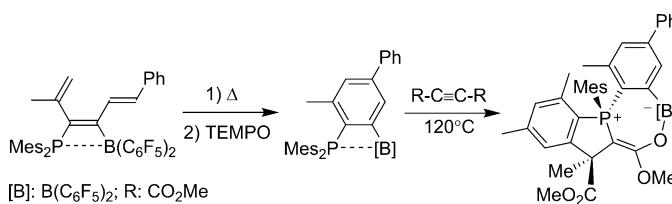
Molekularer Magnetismus

J. O. Moilanen, N. F. Chilton, B. M. Day, T. Pugh, R. A. Layfield* **5611 – 5615**

Strong Exchange Coupling in a Trimetallic Radical-Bridged Cobalt(II)-Hexaazatrifnaphthylene Complex



Rücktitelbild



Phosphor/Bor-substituiertes Hexatrien liefert phenylenverbrückte P/B-frustrierte Lewis-Paare (FLP) durch thermisch induzierten elektrocyclischen Ringschluss und anschließende Oxidation mit dem 2,2,6,6-

Tetramethylpiperidine-*N*-oxyl-Radikal. Die thermisch stabilen FLPs reagieren mit Acetylendicarbonsäuredimethylester durch C-C-Kupplung mit der Mesitylgruppe (siehe Bild).

Frustrierte Lewis-Paare

G.-Q. Chen, G. Kehr, C. G. Daniliuc, C. Mück-Lichtenfeld, G. Erker* **5616 – 5620**

Formation of Thermally Robust Frustrated Lewis Pairs by Electrocyclic Ring Closure Reactions



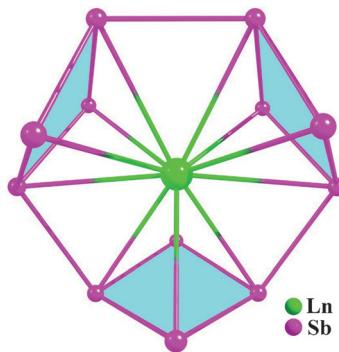
Inhalt

Antiaromatizität

X. Min, I. A. Popov, F. X. Pan, L. J. Li, E. Matito, Z. M. Sun,* L. S. Wang, A. I. Boldyrev* **5621–5625**



All-Metal Antiaromaticity in Sb₄-Type Lanthanocene Anions



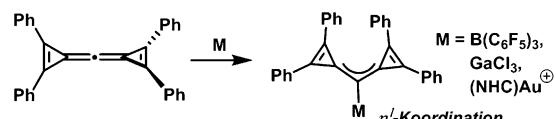
Mehrere einzigartige Lanthanocen-Verbindungen, $[\text{Ln}(\eta^4\text{-Sb}_4)_3]^{3-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$ oder Lu), wurden als die $\text{K}([2.2.2]\text{Cryptand})$ -Salze isoliert und durch Röntgenbeugung am Einkristall untersucht. Das zentrale Lanthanoid-Ion wird von drei rhombischen Sb₄-Einheiten koordiniert. Laut einer Bindungsanalyse sind alle drei *cyclo*-Sb₄-Einheiten in $[\text{Ln}(\eta^4\text{-Sb}_4)_3]^{3-}$ lokal π -antiaromatisch.

Gebogene Allene

C. Pranckevicius, L. Liu, G. Bertrand, D. W. Stephan* **5626–5630**



Synthesis of a Carbodiclopropenylidene: A Carbodicarbene based Solely on Carbon



Carbolading: Das erste Carbodicarben, das durch flankierende Cyclopropenylidene stabilisiert wird, wurde durch Deprotonierung des entsprechenden Triäufencyclopropeniumsalzes herge-

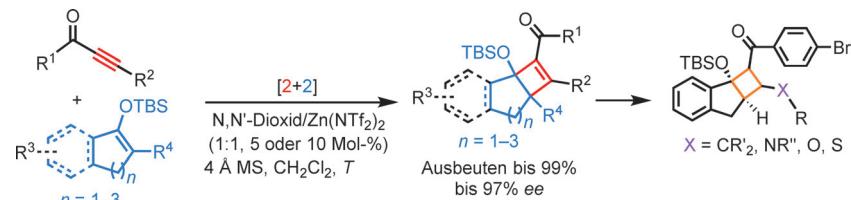
stellt. Hauptgruppen- und Übergangsmetallkomplexe offenbaren die starken σ -Donoreigenschaften sowie die ausschließliche η^1 -Bindungsweise dieses neutralen Kohlenstoffliganden.

Asymmetrische Katalyse

T. F. Kang, S. L. Ge, L. L. Lin, Y. Lu, X. H. Liu,* X. M. Feng* **5631–5634**



A Chiral *N,N'*-Dioxide–Zn^{II} Complex Catalyzes the Enantioselective [2+2] Cycloaddition of Alkynes with Cyclic Enol Silyl Ethers



Kondensierte Cyclobutene: Die Titelreaktion mit einem chiralen *N,N'*-Dioxid/Zn-(NTf₂)₂-Katalysator setzt eine Vielzahl von endständigen Alkinen hoch enantio-

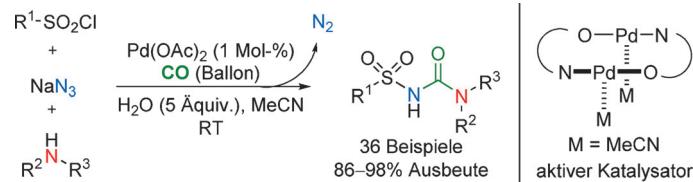
selektiv mit cyclischen Silylenolethern um. Interne Alkine liefern vollständig substituierte Cyclobutene. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

Reaktionsmechanismen

J. Zhao, Z. Li, S. Song, M. Wang, B. Fu, Z. Zhang* **5635–5639**

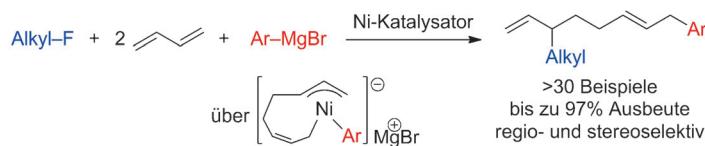


Product-Derived Bimetallic Palladium Complex Catalyzes Direct Carbonylation of Sulfonylazides



Ein Dipalladiumkomplex des Reaktionsprodukts mit zusätzlichem σ -Donor- π -Akzeptor-Ligand CO katalysiert einen hoch effizienten Sulfonylazidtransfer, der bei Raumtemperatur unter 1 bar CO ein

breites Substratspektrum aufweist. Die Bildung des Sulfonylharnstoff-verbrückten Dipalladiumkomplexes ist der entscheidende Schritt im Katalysezyklus.



Ladungsänderung: Ein anionischer Nickel-Komplex katalysiert den Abfang von dimerisiertem 1,3-Butadien durch Alkylfluoride und ermöglicht so dessen regioselektive Dimerisierung und Alkyl-

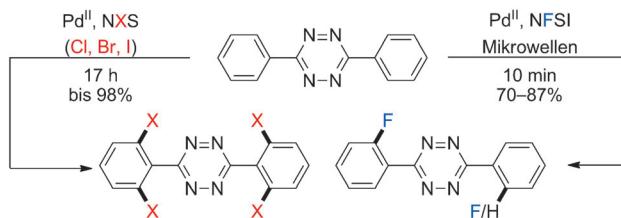
arylierung. Die Mehrkomponentenreaktion besteht aus der schrittweisen Bildung von drei C-C-Bindungen und führt zu 1,6-Octadienen mit Alkyl- und Aryl-Substituenten in der 3- bzw. 8-Position.

Mehrkomponentenreaktionen

T. Iwasaki,* X. Min, A. Fukuoka,
H. Kuniyasu, N. Kambe* — **5640–5644**

Nickel-Catalyzed Dimerization and Alkylarylation of 1,3-Dienes with Alkyl Fluorides and Aryl Grignard Reagents

Titelbild



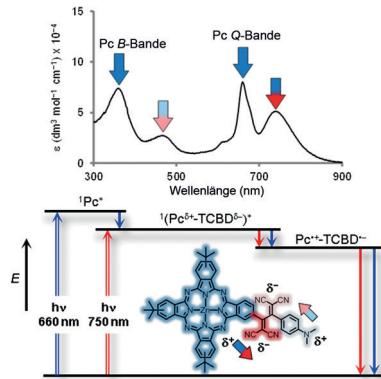
Halogenierte Ringe: s-Tetrazine können unter palladiumkatalysierter *ortho*-C–H-Aktivierung selektiv halogeniert werden. Durch den Einsatz von *N*-Fluorbenzol-

sulfonimid (NFSI) gelingt die schnelle Fluorierung binnen 10 Minuten. Die Methode macht di-, tri- und tetrahalogenierte Aryltetrazine direkt zugänglich.

C–H-Aktivierung

C. Testa, É. Gigot, S. Genc, R. Decréau,
J. Roger,* J.-C. Hierso* — **5645–5649**

Ortho-Functionalized Aryltetrazines by Direct Palladium-Catalyzed C–H Halogenation: Application to Fast Electrophilic Fluorination Reactions

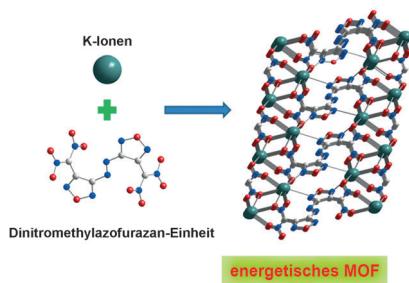


Zwei Pc-TCBD-Anilin-Konjugate (Phthalocyanin-Tetracyanobutadien-Anilin-Konjugate) wurden hergestellt. Der intensive Grundzustandsladungstransfer zwischen Pc und TCBD, die panchromatische Absorption im sichtbaren und nahinfraroten Bereich, kleine HOMO-LUMO-Abstände und das photoinduzierte Elektronentransferverhalten machen diese Systeme zu vielversprechenden Materialien für die molekulare Photovoltaik.

Photophysik

M. Sekita, B. Ballesteros, F. Diederich,
D. M. Guldi,* G. Bottari,*
T. Torres* — **5650–5654**

Intense Ground-State Charge-Transfer Interactions in Low-Bandgap, Panchromatic Phthalocyanine–Tetracyanobuta-1,3-diene Conjugates



Energiebündel: Das stickstofffreie dreidimensionale Metall-organische Gerüst (MOF) Kalium-4,4'-bis(dinitromethyl)-3,3'-azofurazanat wurde synthetisiert und isoliert (siehe Bild; C grau, O rot, N blau). Das energetische Material ist ein vielversprechender Kandidat für eine neue Generation umweltverträglicher Primärsprengstoffe.

Energetische Materialien

Y. Tang, C. He, L. A. Mitchell, D. A. Parrish,
J. M. Shreeve* — **5655–5657**

Potassium 4,4'-Bis(dinitromethyl)-3,3'-azofurazanate: A Highly Energetic 3D Metal–Organic Framework as a Promising Primary Explosive



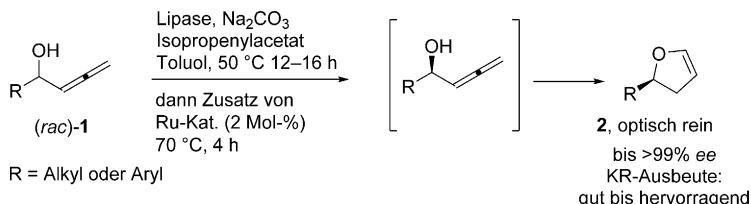
Asymmetrische Katalyse



B. Yang, C. Zhu, Y. Qiu,
J.-E. Bäckvall* **5658 – 5662**



Enzyme- and Ruthenium-Catalyzed Enantioselective Transformation of α -Allenic Alcohols into 2,3-Dihydrofurans

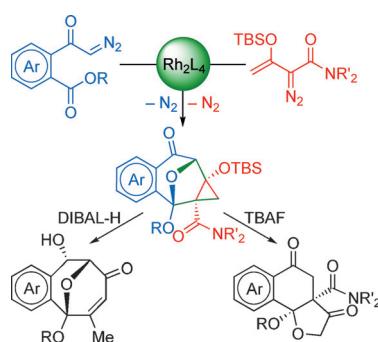


Enzym- und Rutheniumkatalyse: Ein effizienter enantioselektiver Ein-Topf-Prozess unterzieht α -Allenalkohole einer enzymatischen kinetischen Racematspaltung (KR) und anschließend einer Cycloisomerisierung, die vermutlich über eine Rutheniumcarben-Zwischenstufe verläuft. Als Produkte entstehen hoch enantioselektiv 2-substituierte 2,3-Dihydrofurane (siehe Schema).

Anellierungen



Q.-Q. Cheng, J. Yedoyan, H. Arman,
M. P. Doyle* **5663 – 5666**



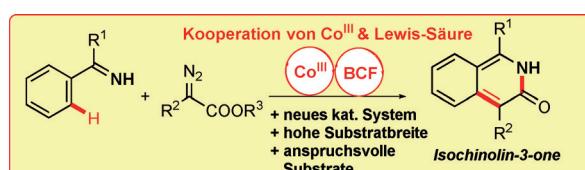
Innentitelbild



C-H-Aktivierung



J. H. Kim, S. Greßies,
F. Glorius* **5667 – 5671**



Co^{III}-operative Katalyse: Die erste einfache Route zur Synthese von Isochinolin-3-onen mittels kooperativer C-H-Aktivierungskatalyse durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ („BCF“ im

Eins, zwei, drei: Eine Dirhodium(II)-katalysierte Anellierung zweier strukturell verschiedener Diazocarbonylverbindungen verläuft hoch chemo-, regio- und diastereoselektiv unter milden Bedingungen. Mit dieser Reaktion gelingt nach einigen weiteren einstufigen Transformationen der effiziente Aufbau dreier Naturstoff-Ringsysteme ausgehend von zwei Diazoverbindungen und einem kommerziellen Katalysator.

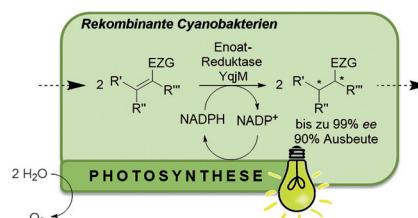
Bild) und $\text{Cp}^*\text{Co}^{\text{III}}$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) wird vorgestellt. Das neue katalytische System ist hochreaktiv, sodass labile NH-Imine als Substrate eingesetzt werden können.



Biotechnologie

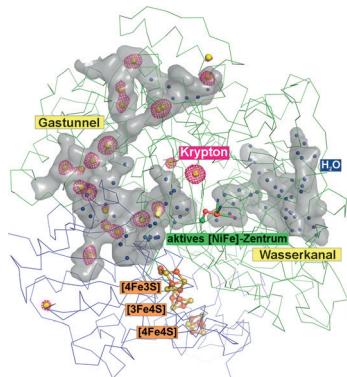


K. König, Á. Gómez Baraibar,
C. Mügge, C. E. Paul, F. Hollmann,
M. M. Nowaczky,
R. Kourist* **5672 – 5675**



Rekombinante Cyanobakterien für die asymmetrische Reduktion von C=C-Bindungen mithilfe biokatalytischer Wasseroxidation

Nützliche Bakterien: Rekombinante Cyanobakterien ermöglichen enantioselektive Redoxreaktionen ohne die Zugabe von Cofaktoren oder zusätzlichen Substraten. Dies erhöht die Atomeffizienz und überwindet ein wichtiges Hindernis auf dem Weg zu einer breiten Anwendung von Oxidoreduktasen in industriellen Prozessen. EZG = elektronenziehende Gruppe.

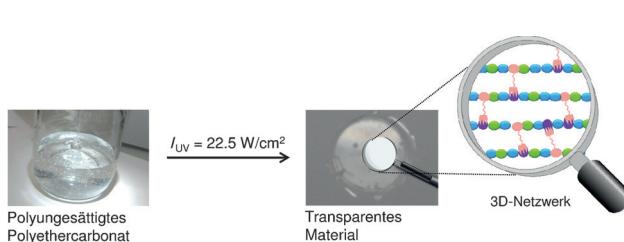


Blick in den Tunnel: In [NiFe]-Hydrogenasen wird das tief im Protein liegende aktive Zentrum von gasförmigen Reaktanten über Tunnel erreicht. Nun gelang die Aufklärung der Proteinstruktur der O_2 -toleranten, membrangebundenen [NiFe]-Hydrogenase von *Ralstonia eutropha* anhand von Krypton-derivatisierten Proteinkristallen. Die Positionen der Kryptonatome im Zusammenhang mit entsprechenden Rechnungen ermöglichen eine umfassende Beschreibung des Gastunnelnetzwerks innerhalb des Enzyms.

[NiFe]-Hydrogenase

J. Kalms, A. Schmidt, S. Frielingsdorf, P. van der Linden, D. von Stetten, O. Lenz, P. Carpentier, P. Scheerer* **5676–5680**

Ein Netzwerk aus hydrophoben Tunneln zum Transport gasförmiger Reaktanten in einer O_2 -toleranten, membrangebundenen [NiFe]-Hydrogenase, aufgedeckt durch Derivatisierung mit Krypton



Gut vernetzt: Transparente Filme wurden durch Vernetzung polyungesättigter Polyethercarbonate erhalten. Diese sind über eine Eintopf-Mehrkomponentenpolymerisation von CO_2 , Epoxid, Maleinsäure-anhydrid und Allylglycidylether leicht zugänglich. Die Gegenwart von Elektronen-

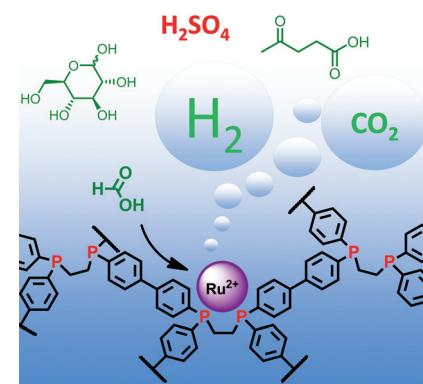
akzeptor- und Elektronendonor-substituierten Doppelbindungen beschleunigt dabei die Vernetzung und ermöglicht die einfache Herstellung von Beschichtungen über UV-initiierte radikalische Vernetzung.

Transparente Materialien

M. A. Subhani, B. Köhler, C. Görtler, W. Leitner, T. E. Müller* **5681–5686**

Transparente Filme aus CO_2 -basierten polyungesättigten Polyethercarbonaten: eine neue Synthesestrategie und schnelle Vernetzung

Hohe Aktivität, Selektivität und Rezyklierbarkeit kennzeichnet Ru-beladene Phosphanpolymere, die vielversprechende Feststoffkatalysatoren zur integrierten Wasserstofferzeugung aus Biomasse-basierter Ameisensäure sind. Sie ermöglichen eine selektive basenfreie Ameisensäurezerersetzung aus Rohgemischen der Bioraffinerie.



Biomasse-Nutzung

P. J. C. Hausoul,* C. Broicher, R. Vegliante, C. Göb, R. Palkovits* **5687–5691**

Molekulare Phosphan-Feststoffkatalysatoren zur Ameisensäurezerersetzung in der Bioraffinerie

Substituierte Hexaarylbenzole

D. Lungerich, D. Reger, H. Hözel,
R. Riedel, M. M. J. C. Martin, F. Hampel,
N. Jux* **5692 – 5696**

 Eine Strategie zur Synthese
ungewöhnlicher Hexaarylbenzole im
Multigramm-Maßstab

Der Massenverkauf an Hexaarylbenzolen (HABs) hat begonnen: Eine rationale und skalierbare Syntheseroute zu ungewöhnlichen und hoch funktionalisierten HABs wurde realisiert, indem 4-Nitroanilin als Reaktant eingesetzt wurde. Es konnten HABs mit 18 neuartigen und insgesamt 26 Substitutionsgeometrien hergestellt werden, die mit Standardmethoden nur schwer oder überhaupt nicht zu erhalten sind.

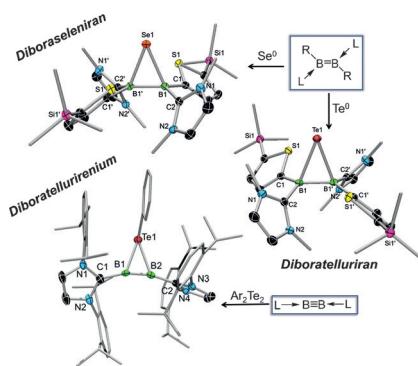


Hauptgruppenchemie

H. Braunschweig,* P. Constantinidis,
T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer,
M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel,
C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas,
J. D. Woollins **5697 – 5700**

 Hochgespannte Heterocyclen, gebildet aus Bor-Bor-Mehrfachbindungen und höheren Homologen der Chalcogene

Schwere Heterocyclen: Die Reaktionen von Diboren mit Se und Te resultieren in der Bildung von Diboraseleniden und Diboratelluriranen, während die Reaktionen von Diborinen mit Diarylditelluriden zu Diboratellurirenium-Kationen und Aryltellurid-Anionen führen. Diese Reaktionen sind einzigartig für Bor-Bor-Mehrfachbindungen, bedingt durch ihr hohes Reduktionspotential und die relativ geringe Elektronegativität von Bor.



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

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

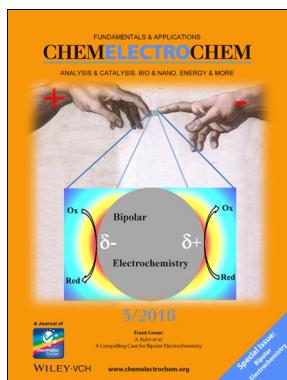
 Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

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

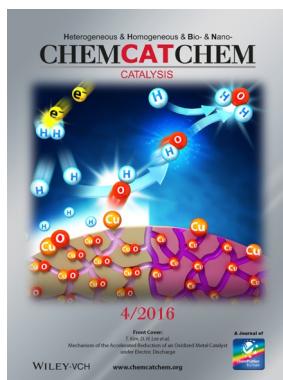
 Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

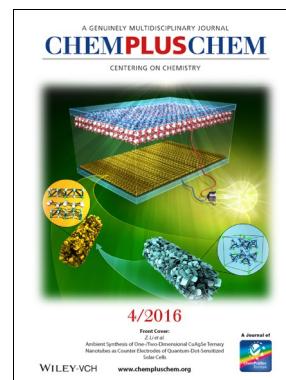
Weitere Informationen zu:



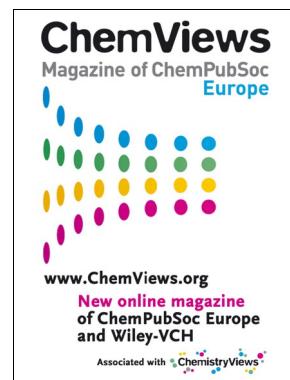
www.chemelectrochem.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org