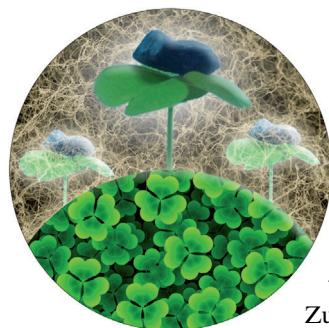
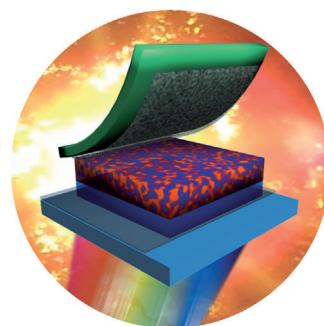




... charakterisiert die *Angewandte Chemie* von Anbeginn an und sicherlich auch im aktuellen 125. Jahrgang. Dieses Jubiläum wird mit einem Symposium am 12. März 2013 in Berlin gefeiert, und das Programm ist Bestandteil dieses Heftes. Die Vielfalt der Themen, die in der *Angewandten Chemie* behandelt werden, deutet die Stichwortwolke (englisch Tag Cloud) auf dem Titelbild an. Die Vielfalt der Herkunft der Manuskripte zeigt die Top-10-Länderverteilung der 2012 akzeptierten Zuschriften, die sich in der Größe der Kugeln auf dem Titelbild spiegelt. Vielfältig sind auch die Rubriken: Aufsätze und Zuschriften, Highlights und Essays, Autorenprofile und News, Nachrufe und gelegentlich Korrespondenzen. Die Geschichte der *Angewandten Chemie* wird in diesem Heft vom Vorsitzenden des Kuratoriums, François Diederich, in einem großen Aufsatz geschildert (S. 2778 ff.), der die Entwicklung der Zeitschrift und der Chemie überhaupt seit 1888 lebendig werden lässt.

Nanoprägetechniken

In ihrer Zuschrift auf Seite 2946 ff. beschreiben A. J. Heeger et al. Elektronentransportschichten aus Graphenoxid, mit denen ein verbesserter Wirkungsgrad in Solarzellen erzielt werden kann.



Kohlenstoff-Nanomaterialien

Leichte, flexible und feuerbeständige Kohlenstoff-Nanofaser-Aerogele, die im Großmaßstab ausgehend von bakterieller Cellulose hergestellt werden können, beschreiben S. H. Yu et al. in ihrer Zuschrift auf S. 2997 ff.

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, Carmen Leitner

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

jpiess@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



Erhältlich im
App Store

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

- 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.



In dieser Ausgabe finden Sie bei vielen Beiträgen ein besonderes Symbol:



Unter den Autoren der so markierten Beiträge befinden sich Redner des Festsymposiums anlässlich des 125jährigen Bestehens der *Angewandten Chemie*.



„... So ist die Angewandte Chemie vermutlich die einzige naturwissenschaftliche Zeitschrift mit internationaler Bedeutung, die nicht nur aus Deutschland kommt, sondern die auch unter einem deutschen Namen erscheint, der sich international als Marke etabliert hat ...“

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Wolfram Koch.

Editorial

W. Koch* 2676

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker feiert den 125. Jahrgang der *Angewandten Chemie*



„... Was allerdings noch weitgehend fehlt in der bottom-up-orientierten Synthesebiologie, ist die echte (bio)chemische Synthese ...“

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Petra Schwille.

P. Schwille* 2678 – 2679

Mehr Chemie bitte: Synthesebiologie als neuer Impuls für die Interdisziplinarität

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der *Angewandten*
Kuratorium und Internationaler Beirat der *Angewandten Chemie*

2702 – 2704

2706 – 2707

Vermischtes



„Sollte ich im Lotto gewinnen, würde ich einen Steinway für mich und ein Haus für meinen Steinway kaufen.
Mein Lieblingsort auf der Welt ist Paris ...“

Dies und mehr von und über Paul Knochel finden Sie auf Seite 2708.

Autoren-Profile

Paul Knochel 2708 – 2709

Nachrichten



B. List



M. Christmann



E. E. Wille



R. Schlögl



F. Glorius



M. Beller



N. Maulide

Horst-Pracejus-Preis: B. List — 2710

Carl-Duisberg-Gedächtnispreis:
M. Christmann — 2710

Carl-Duisberg-Plakette:
E. E. Wille — 2710

Honorarprofessur: R. Schlögl — 2710

Gottfried Wilhelm Leibniz-Preis:
F. Glorius — 2710

Karl-Ziegler-Gastprofessur:
M. Beller — 2710

Bayer Early Excellence in Science Award:
N. Maulide — 2710

Bücher

Catalysis

Matthias Beller, Albert Renken, Rutger A. van Santen

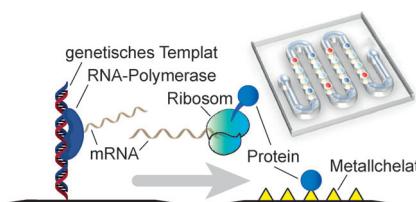
rezensiert von F. E. Kühn — 2712

Highlights

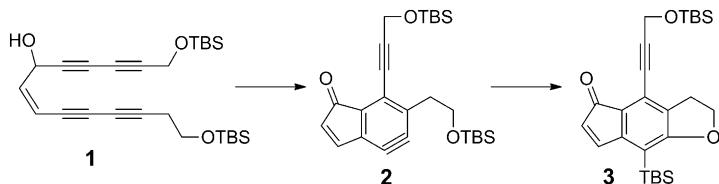
On-Chip-Biosynthese

C. Timm, C. M. Niemeyer* — 2714–2716

On-Chip-Proteinbiosynthese



Die zellfreie Proteinexpression auf Oberflächen kann in Mikrofluidikelemente und Biosensoren implementiert werden, so wie im Bild, das die aufeinanderfolgende mikrofluidische Generierung und Immobilisierung von Proteinen auf verschiedenen Spots in einem Mikrofluidikreaktor zeigt. Dieser Ansatz bietet neue Möglichkeiten für kostengünstige und schnelle biomedizinische Untersuchungen.



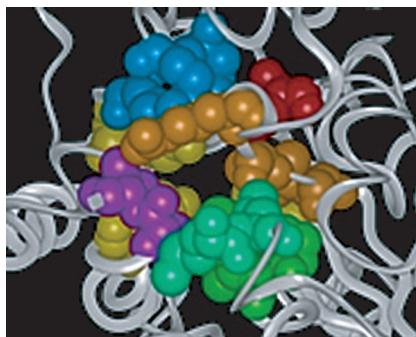
Einen Trainingsplatz, um mehr und Grundsätzliches über die chemische Aktivierung reaktiver Zwischenstufen zu lernen, sehen die Verfasser dieses Highlights in der unerwarteten Entdeckung,

Reaktive Zwischenstufen

R. W. Hoffmann,* K. Suzuki 2717–2718

„Heißes, energiereiches“ Dehydrobenzol

dass Arine durch intramolekulare [4+2]-Cycloaddition zwischen einem Diin und einem (elektronisch aktivierten) Alkin erhalten werden können (siehe Schema).



Essays

Protein-Wissenschaft

M. T. Reetz* 2720–2729

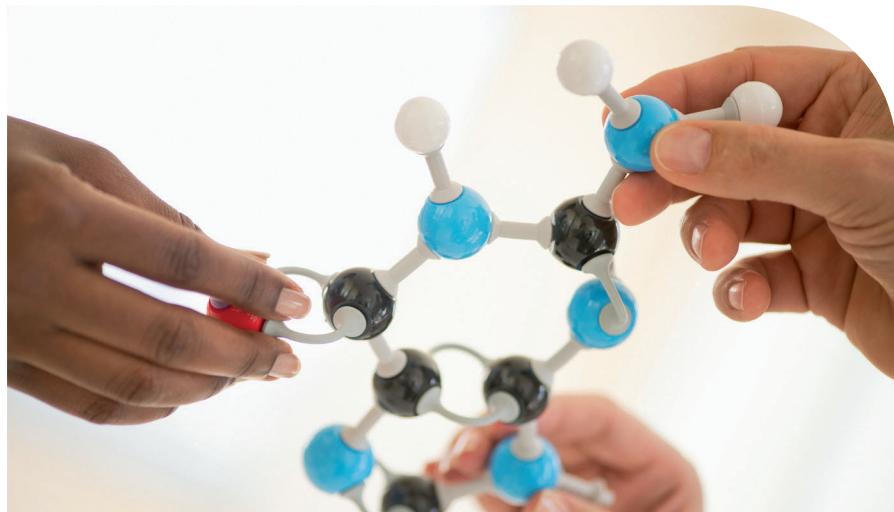
Die Bedeutung von additiven und nicht-additiven Mutationseffekten beim Protein-Engineering

Unser "Open Compound"-Programm

Entdecken Sie therapeutische Einsatzmöglichkeiten Ihrer Verbindungen!

Wir von Merck Serono sind kontinuierlich auf der Suche nach therapeutischen Innovationen der nächsten Generation und möchten Sie zur Teilnahme an unserem "Open Compound"-Programm einladen. Als möglicher neuer Partner reichen Sie uns Ihre Verbindungen ein, die wir in unsere Hochdurchsatz-Substanzbibliothek aufnehmen und auf Ihr Potenzial als neues Therapeutikum testen. Das Ganze zu attraktiven Konditionen und mit Erfolgsbeteiligung!

Für weitere Details schicken Sie uns Ihre Anfrage an:
open.innovation@merckserono.net
www.merckserono.com/open_innovation



MerckSerono

Merck Serono ist eine Sparte von Merck

MERCK

Unvorhersehbarkeit von Wissenschaft

E. Keinan* **2730–2735**

Düstere Prognose für die Propheten der Apokalypse – heitere Prognose für Chemiker

Das Bevölkerungswachstum, welches sich alle 50 Jahre verdoppelt, führt zu globalen Problemen wie Energie-, Rohstoff- und Lebensmittelknappheit. Dennoch erscheint durch das schnelle Wachstum des menschlichen Wissens, das sich alle 18 Monate verdoppelt, und

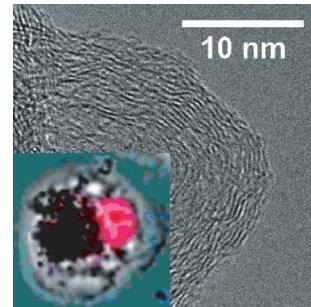
durch die Unvorhersagbarkeit der Wissenschaft die Zukunft der Menschheit heller. Unsere globalen Herausforderungen werden wahrscheinlich durch bisher noch unbekannten Technologien, meist von Chemikern entwickelt, gelöst werden.

Abgasemissionen

B. Frank, M. E. Schuster, R. Schlögl,
D. S. Su* **2736–2741**

Emission aktiverter Rußpartikel: die Kehrseite der Medaille moderner Dieselmotoren

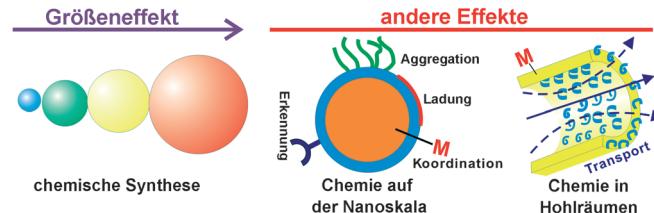
Rußvergiftung: Die erhöhte chemische Aktivität, die durch moderne Dieselmotoren auf den emittierten Ruß übertragen wird, ist ein unerwünschter Nebeneffekt der modifizierten Motorenkonstruktion. Dadurch werden Euro-IV- und Euro-VI-Ruße chemisch und biologisch sehr aktiv und gefährlich. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache stellt sich die Frage, ob die induzierte Mikro- und Nanostruktur den Effekt der verringerten Nettoemission an Dieselruß-Feinstaub überkompenziert.



Nanowissenschaft

C. Bai,* M. Liu **2742–2747**

Von der Chemie zur Nanowissenschaft – mehr als nur eine Frage der Größe



Die Chemie trägt in zentraler Weise zum rasanten Fortschritt der Nanowissenschaften bei, indem sie nanoskalige Systeme und Materialien bereitstellt. Die

Eigenschaften dieser Systeme leiten sich aber nicht nur von ihren Größen ab, sondern auch von der Funktionalisierung und Struktur ihrer Oberflächen.

Pharmaforschung

H. Wild,* C. Huwe, M. Lessl **2748–2751**

„Collaborative Innovation“ – Wie bringt man die Arzneimittelentwicklung zurück auf die Erfolgsspur?

Wer teilt gewinnt: Das „Collaborative Innovation“-Konzept hat das Potenzial, die wachsenden Herausforderungen für die Pharmaindustrie zu überwinden. Um dabei erfolgreich zu sein, ist es wichtig, die Kräfte unterschiedlichster Partner auf

globaler Ebene zu bündeln und verschiedene Ansätze flexibel zu kombinieren. Dies erfordert die richtige Einstellung aller Beteiligten, eine Kombination aus interner Exzellenz und Offenheit nach außen und den richtigen organisatorischen Aufbau.

Bildung stärken



Talente fördern

150 Years
Science For A Better Life



Wie funktioniert der genetische Fingerabdruck? Wie wird aus flüssigem Kunststoff eine Sportbrille? Als „Forscher für einen Tag“ können interessierte Kinder und Jugendliche Antworten auf spannende Fragen selbst herausfinden: in den „Bay-labs“, den Schülerlabore von Bayer.

Darüber hinaus unterstützt die Bayer Science & Education Foundation innovative Projekte für einen attraktiven naturwissenschaftlichen Unterricht. Dafür stellt die Stiftung Schulen im Einzugsgebiet jedes Jahr rund 500.000 Euro zur Verfügung. Seit Jahrzehnten ist Bayer zudem Partner des Schülerwettbewerbs „Jugend forscht“.

So fördern wir die Talente von jungen Menschen. Für eine starke Bildung in Deutschland. www.bayer.de



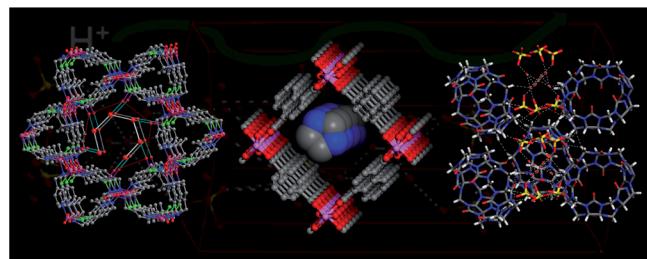
Bayer: HealthCare CropScience MaterialScience

Kurzaufsätze

Protonenleitende Materialien

M. Yoon, K. Suh, S. Natarajan,*
K. Kim* **2752–2764**

Protonenleitung in Metall-organischen Gerüsten und verwandten modularen porösen Festkörpern



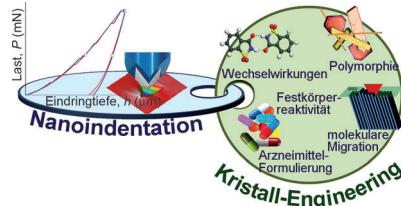
Poren und Protonen: Zur Entwicklung besserer Brennstoffzellen braucht es neue protonenleitende Materialien. Jüngste Fortschritte bei Protonenleitern aus mo-

dular aufgebauten porösen Festkörpern wie Koordinationspolymeren (CPs) oder Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs) werden diskutiert.

Kristall-Engineering

S. Varughese, M. S. R. N. Kiran,
U. Ramamurti,*
G. R. Desiraju* **2765–2777**

Nanoindentation im Kristall-Engineering:
Quantifizierung mechanischer
Eigenschaften von Molekülkristallen



Kristalle pieken: Die Methode der Nanoindentation von Molekülkristallen ermöglicht einen Entwicklungsschub bei der Aufklärung der Beziehungen zwischen mikroskopischen Strukturen und Makro-eigenschaften. Der Kurzaufsatz beleuchtet die Vorteile des Verfahrens bei der Untersuchung des mechanischen Verhaltens organischer Kristalle.

Aufsätze

Chemiegeschichte

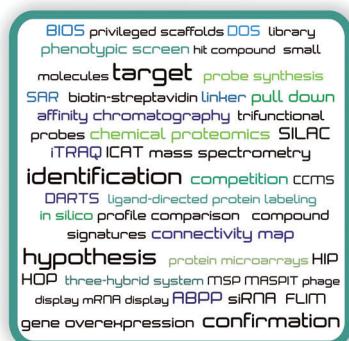
F. Diederich* **2778–2807**

125 Jahre Chemie im Spiegel der „Angewandten“



Die Entwicklung der Angewandten Chemie und die Veränderungen in der chemischen Forschung in den 125 Jahren ihres Bestehens sind Thema dieser Übersicht. Schon in ihren ersten 50 Jahren bietet sie zahlreiche Meilensteine der chemischen Forschung, und heute deckt sie mit ihrem attraktiven Layout und ihrem gelungenen Mix an publizierten Arbeiten die weltweite chemische Forschung in voller Breite ab.

Wie löst man das Rätsel? Bei phänotypischen Screens fehlen meistens Informationen, die den Zusammenhang zwischen einer biologisch aktiven Verbindung und dem Auftreten eines bestimmten Phänotyps erklären. Um die fehlenden Teile zu finden und das Puzzle der zellulären Aktivität einer Verbindung zusammenzusetzen zu können, ist ein Zusammenspiel aus organischer Synthese, Zellbiologie, Proteomik, Genetik, Molekularbiologie, Biochemie, Informatik und Biophysik nötig.



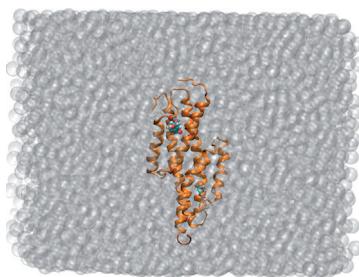
Vielversprechend: Eine jüngst vorgestellte neue Generation von Katalysatoren für die Alkinmetathese birgt enormes Potenzial, weil sie außerordentlich aktiv, bemerkenswert tolerant und zugleich in Form der entsprechenden Phenanthrolinaddukte luftstabil sind. Zahlreiche Anwendungen in den Materialwissenschaften sowie auf die Totalsynthese komplexer Naturstoffe belegen die exzellente Leistungsfähigkeit und große strukturelle Reichweite dieser Methode.



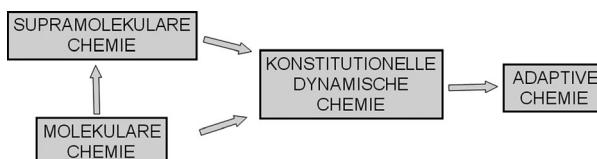
Katalyse und Synthese

A. Fürstner* ————— 2860–2887

Alkinmetathese im Aufwind



Verschiedene Auflösungsniveaus, z. B. elektronische, atomare oder supramolekulare, werden bei Simulationen mit Mehrfachauflösung in einem einzigen Modell vereint. Es wird ein Überblick über die grundlegenden Annahmen für Modellierungen mit unterschiedlichen Auflösungsniveaus gegeben. Zur Veranschaulichung werden die unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften zweier strukturähnlicher Enzyme mit drei verschiedenen Auflösungsniveaus untersucht.



Chemie ist der Schlüssel zum Verständnis der grundlegenden Prozesse der Evolution von Materie zu Zuständen höherer Komplexität durch Selbstorganisation. Sie hat sich von molekular zu supramolekular

weiterentwickelt und hat durch den Einfluss konstitutionell-dynamischer Systeme das Feld der adaptiven Chemie erschlossen. Daher öffnet Chemie den Weg zur komplexen Materie.

Computerchemie

K. Meier, A. Choutko, J. Dolenc,
A. P. Eichenberger, S. Riniker,
W. F. van Gunsteren* ————— 2888–2904

Biomolekulare Simulationen mit mehreren Auflösungsniveaus: ein Überblick über methodische Aspekte

Zur komplexen Materie

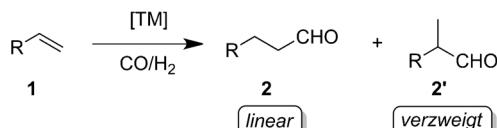
J.-M. Lehn* ————— 2906–2921

Perspektiven der Chemie – Stufen zur komplexen Materie

Homogene Hydroformylierung

J. Pospech, I. Fleischer, R. Franke,*
S. Buchholz, M. Beller* — **2922–2944**

Alternative Metalle für die homogen katalysierte Hydroformylierung



Neue Möglichkeiten: Es besteht ein wachsendes Bewusstsein, dass metallorganische Komplexe auf Basis von Ruthenium, Iridium, Palladium und sogar Eisen als Zentralmetall neue Möglichkeiten für

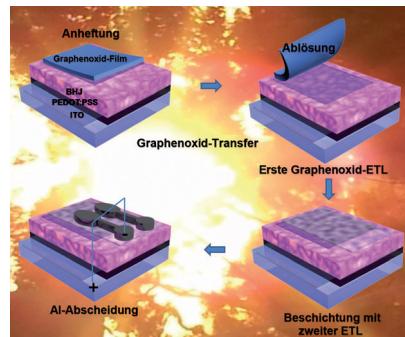
katalytische Hydroformylierungen eröffnen (siehe Schema; TM = Übergangsmetall). Die Forschungen der vergangenen Jahrzehnte werden kritisch zusammengefasst.

Zuschriften

Organische Elektronik

D. H. Wang, J. K. Kim, J. H. Seo, I. Park, B. H. Hong, J. H. Park, A. J. Heeger* — **2946–2952**

Transferable Graphene Oxide by Stamping Nanotechnology: Electron-Transport Layer for Efficient Bulk-Heterojunction Solar Cells

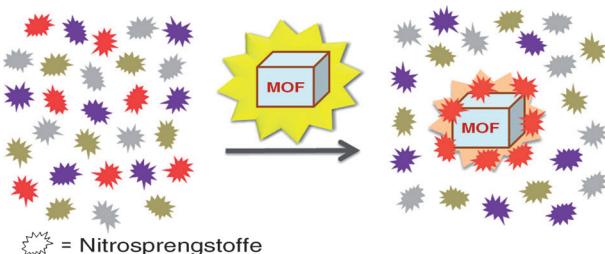


Frontispiz

Metall-organische Gerüste

S. S. Nagarkar, B. Joarder, A. K. Chaudhari, S. Mukherjee, S. K. Ghosh* — **2953–2957**

Highly Selective Detection of Nitro Explosives by a Luminescent Metal–Organic Framework



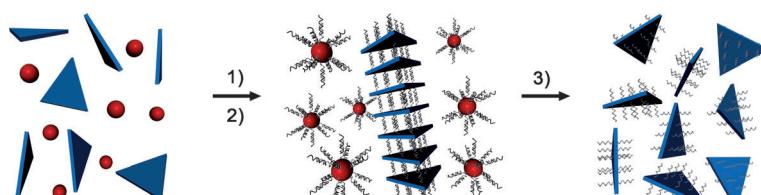
2,4,6-Trinitrophenol (TNP) lässt sich mithilfe der fluoreszierenden dreidimensionalen Metall-organischen Gerüststruktur (MOF) $[Cd(NDC)_{0.5}(PCA)] \cdot G_x$ nachweisen. Aufgrund von Elektronen- und Energie-

transfermechanismen sowie elektrostatischen Wechselwirkungen ist dieses MOF sogar in Gegenwart anderer Nitroexplosivstoffe in wässrigen und organischen Lösungen hoch selektiv für TNP.

Trennverfahren für Nanopartikel

M. R. Jones, C. A. Mirkin* — **2958–2963**

Bypassing the Limitations of Classical Chemical Purification with DNA-Programmable Nanoparticle Recrystallization



Es darf nur einen geben: Die Synthese anisotroper Nanopartikel liefert oft unzureichende Nanostrukturen. Durch Funktionalisierung der Produkte mit DNA (Schritt 1) können die relativen Wechselwirkungsstärken zwischen den Partikeln

gezielt eingestellt werden. Anschließend lassen sich die gewünschten Nanopartikel selektiv kristallisieren (Schritt 2) und abtrennen, was Proben deutlich höheren Reinheitsgrades ergibt (Schritt 3).



Wir forschen für Ihre Gesundheit. Und erforschen deshalb Krankheiten.

Die Bekämpfung schwerer
Krankheiten wie beispielsweise
Krebs ist unsere Spezialität.

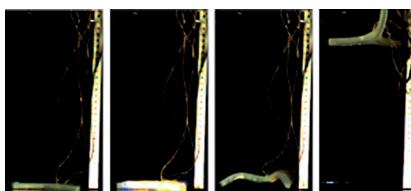
Unsere Innovationen
helfen Millionen Menschen,
indem sie Leid lindern und
Lebensqualität verbessern.
Wir geben Hoffnung.



Innovation für die Gesundheit

Weiche Roboter

R. F. Shepherd, A. A. Stokes, J. Freake,
J. Barber, P. W. Snyder, A. D. Mazzeo,
L. Cademartiri, S. A. Morin,
G. M. Whitesides* **2964–2968**



Using Explosions to Power a Soft Robot

Wie man einem Roboter auf die Sprünge hilft: Mithilfe chemischer Hochtemperaturreaktionen gelingt es, einen weichen Roboter aus Siliconelastomeren in Gang zu setzen. Computergesteuerte Funken lösen die Verbrennung von vormischtem O₂ und CH₄ im Roboter aus. Die Explosionen setzen die pneumatischen Kanäle des Roboters unter Druck und bringen ihn zum springen (siehe Bild).

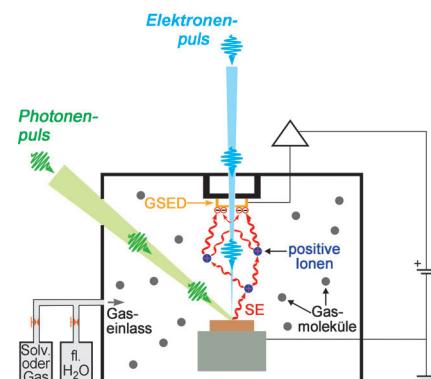
Ultraschnelle Elektronenmikroskopie

D.-S. Yang, O. F. Mohammed,
A. H. Zewail* **2969–2973**



Environmental Scanning Ultrafast Electron Microscopy: Structural Dynamics of Solvation at Interfaces

An der Oberfläche: CdSe-Oberflächen dienten als Prototyp für die Untersuchung der raumzeitlichen Merkmale von Solvatisierung durch ultraschnelle Umgebungs-Rasterelektronenmikroskopie (siehe Bild, GSED = Detektor für Sekundärelektronen im Gasraum). Dabei zeigte sich, dass die ultraschnelle Relaxation polarer Moleküle wie Wasser in den Adsorbschichten erstaunlich abhängig von der Struktur der CdSe-Oberfläche ist.

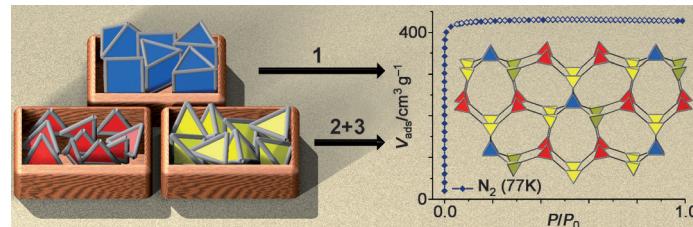


Metall-organische Materialien

A. Schoedel, A. J. Cairns, Y. Belmabkhout,
L. Wojtas, M. Mohamed, Z. Zhang,
D. M. Proserpio, M. Eddaoudi,
M. J. Zaworotko* **2974–2977**



The asc Trinodal Platform: Two-Step Assembly of Triangular, Tetrahedral, and Trigonal-Prismatic Molecular Building Blocks



Selbstorganisation dreieckiger, tetraedrischer und trigonal-prismatischer molekulärer Baueinheiten ergibt die erste Familie trinodaler Metall-organischer Materialien. Vier Beispiele für isoretiku-

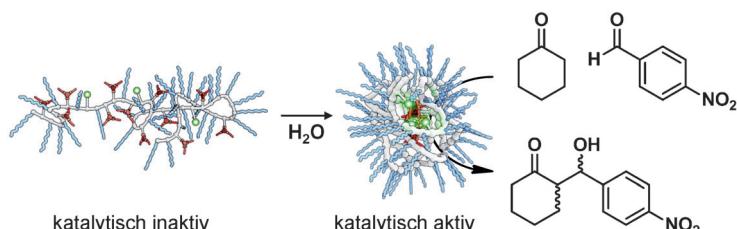
läre expandierte und funktionalisierte Gerüste werden vorgestellt. Gasadsorptionsexperimente bestätigen die permanente Porosität der Stammstruktur.

Supramolekulare Chemie

E. Huerta, P. J. M. Stals, E. W. Meijer,*
A. R. A. Palmans* **2978–2982**

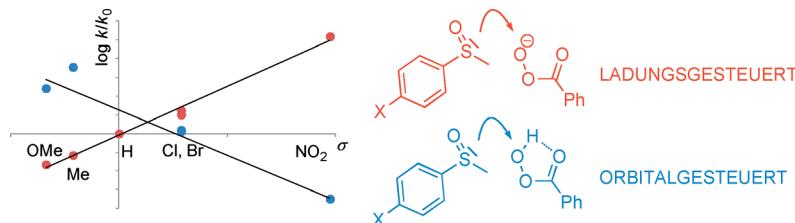


Consequences of Folding a Water-Soluble Polymer Around an Organocatalyst



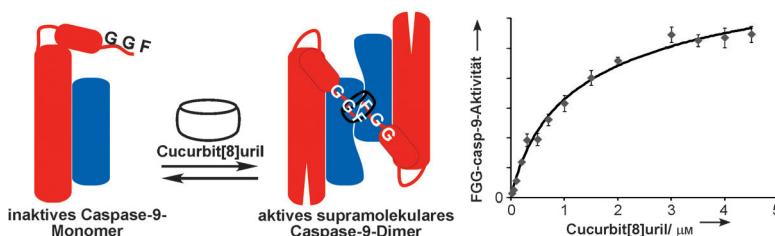
Gib ihnen Struktur: Die Gegenwart strukturierender Elemente in mit katalytischen Einheiten funktionalisierten Polymeren ergab eine neue Klasse von Enzymmimetika, die nur im gefalteten Zustand aktiv sind (siehe Bild). Die konformativ anpas-

sungsfähige hydrophobe Umgebung um das katalytische Zentrum ermöglicht die hocheffiziente Katalyse einer Aldolreaktion in Wasser mit Michaelis-Menten-Kinetik.



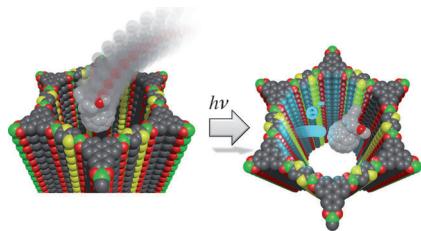
Bei Sauerstofftransferreaktionen ist aus einer Umkehrung des ρ -Werts nicht auf einen Wechsel des Mechanismus zu schließen. Substituenten an aromatischen Sulfoxiden haben entgegengesetzte

Effekte auf die Oxidationsgeschwindigkeit, je nachdem ob der Reaktionsablauf durch elektrostatische Effekte oder Orbitalüberlappung bestimmt wird (siehe Bild).

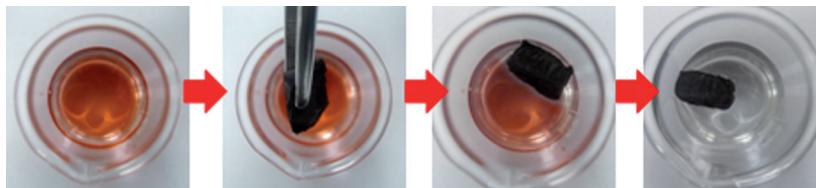


Reversibel: Die enzymatische Aktivität von Caspases kann mithilfe von Cucurbit[8]uril-vermittelter Proteindimerisierung reversibel kontrolliert werden. Die

Zugabe eines kurzen N-terminalen FGG-Motivs ermöglicht die supramolekulare induzierte 50-fache Erhöhung der katalytischen Aktivität von Caspase-9.



Honigwaben unter Strom: Eine Thienothiophen-basierte kovalente organische Gerüstverbindung (COF) wurde erzeugt, an der nach Beladen mit einem passenden Halbleiter, z. B. einem Fullerenderivat, elektronische Wechselwirkungen beobachtet werden. Das entstehende Donor-Akzeptor-System zeigt die spektroskopischen Signaturen eines effizienten Ladungstransfers auf der Nanoskala, und eine Funktionseinheit mit integriertem COF:Fulleren-Film zeigt photovoltaische Aktivität.



Durstige Fasern: Zur Herstellung der im Titel genannten Aerogele im großen Maßstab wird kostengünstige Biomasse, nämlich bakterielle Cellulose verwendet, die industriell in einem mikrobiologischen Fermentationsprozess produziert wird.

Die Kohlenstoff-Nanofaser-Aerogele (schwarze Stückchen im Bild) haben eine große Absorptionskapazität für organische Lösungsmittel (rote Lösung) und großes Potenzial für die Anwendung als Drucksensoren.

Nucleophile Substitutionen

G. Licini, C. Zonta* ————— 2983 – 2986

Revisiting the Hammett ρ Parameter for the Determination of Philicity: Nucleophilic Substitution with Inverse Charge Interaction



Wirt-Gast-Chemie

D. T. Dang, H. D. Nguyen, M. Merkx, L. Brunsved* ————— 2987 – 2991

Supramolecular Control of Enzyme Activity through Cucurbit[8]uril-Mediated Dimerization



Energietransfer

M. Dogru, M. Handloser, F. Auras, T. Kunz, D. Medina, A. Hartschuh, P. Knochel,* T. Bein* ————— 2992 – 2996

A Photoconductive Thienothiophene-Based Covalent Organic Framework Showing Charge Transfer Towards Included Fullerene



Kohlenstoff-Nanomaterialien

Z. Y. Wu, C. Li, H. W. Liang, J. F. Chen, S. H. Yu* ————— 2997 – 3001

Ultralight, Flexible, and Fire-Resistant Carbon Nanofiber Aerogels from Bacterial Cellulose



Innen-Rücktitelbild



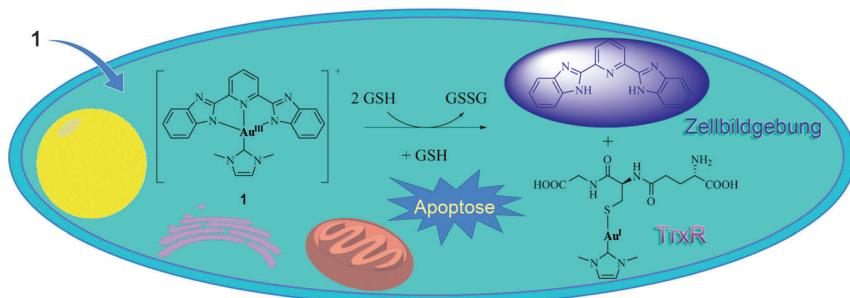


Goldchemie in vivo

T. Zou, C. T. Lum, S. S.-Y. Chui,
C.-M. Che* ————— 3002–3005



Gold(III) Complexes Containing N-Heterocyclic Carbene Ligands: Thiol „Switch-on“ Fluorescent Probes and Anti-Cancer Agents



Nichtleuchtende $[Au^{III}(N^N^N^N)(NHC)]^+$ -Komplexe wie **1** werden in Zellen durch Glutathion zu Au^I -NHC-Komplexen mit vielversprechenden Antikrebs-eigenschaften reduziert, wobei ein stark fluoreszier-

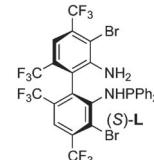
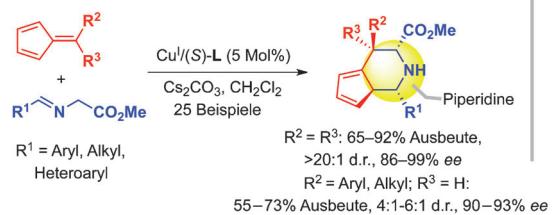
render Ligand freigesetzt wird. Das hoch effiziente Einschalten dieser Fluoreszenz macht die Au^{III} -Komplexe zu ausgezeichneten Sonden für den Thiolnachweis in Zellen.

Asymmetrische Katalyse

Z.-L. He, H.-L. Teng,
C.-J. Wang* ————— 3006–3010



Fulvenes as Effective Dipolarophiles in Copper(I)-Catalyzed [6+3] Cycloaddition of Azomethine Ylides: Asymmetric Construction of Piperidine Derivatives



Leichte Additionsübung: Fulvene agieren in der Titelreaktion in Gegenwart des chiralen $Cu^I/(S)$ -L-Komplexes als 6π -Dipolarophile. Das System bietet einen einzigartigen und simplen Zugang zu

enantiomerenangereicherten, hoch funktionalisierten Piperidinderivaten mit guten Ausbeuten und exzellenten Diastereo- und Enantioselektivitäten.

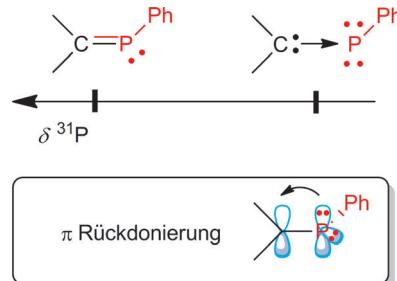
Stabile Carbene

O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin,
D. Martin, G. Bertrand* ————— 3011–3015



^{31}P NMR Chemical Shifts of Carbene–Phosphinidene Adducts as an Indicator of the π -Accepting Properties of Carbenes

Jenseits von Tolmans elektronischem Parameter: Die chemischen ^{31}P -NMR-Verschiebungen einfach zugänglicher Carben-Phenylphosphiniden-Addukte ermöglichen es, die relativen π -Akzeptoreigenschaften von Carbenen zu bestimmen. Kombiniert mit dem Wert von Tolmans elektronischem Parameter lässt sich auch die relative reine σ -Donierung von Carbenen ermitteln.

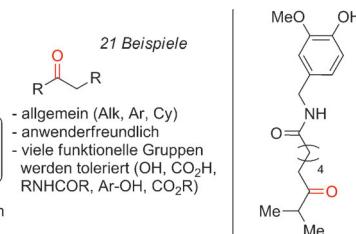


Synthesemethoden

B. Morandi, Z. K. Wickens,
R. H. Grubbs* ————— 3016–3020



Practical and General Palladium-Catalyzed Synthesis of Ketones from Internal Olefins



Einfach: Die beschriebene günstige und allgemein anwendbare Palladium-katalysierte Oxidation interner Olefine zu Ketonen verläuft bei Raumtemperatur und hat ein breites Substratspektrum. Außerdem

Anwendungen zur Oxidation von Samenölkomponenten und einem bioaktiven Naturstoff (siehe Schema; DMA = Dimethylacetamid) werden auch mechanistische Aspekte beschrieben.



Ungewöhnliche Kunststofflösungen
sind für uns nichts Ungewöhnliches.

Evonik ist Deutschlands kreativer Kunststoffspezialist.
Wir überraschen Sie mit Lösungen, bevor Sie überhaupt
ein Problem gesehen haben: von Sandwichkonstruktionen
für Leichtbauteile über PLEXIGLAS® für hochwertige
Designlösungen bis zu Hochleistungs-Polymeren für
extreme Beanspruchung. Wir freuen uns darauf, Ihnen
mit unseren Innovationen neue Impulse zu geben.

Evonik. Kraft für Neues.

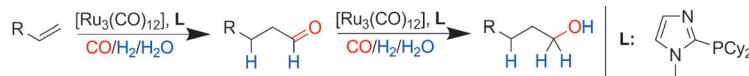


EVONIK
INDUSTRIES

Carbonylierungen

I. Fleischer, K. M. Dyballa, R. Jennerjahn,
R. Jackstell, R. Franke, A. Spannenberg,
M. Beller* **3021 – 3025**

From Olefins to Alcohols: Efficient and
Regioselective Ruthenium-Catalyzed
Domino Hydroformylation/Reduction
Sequence



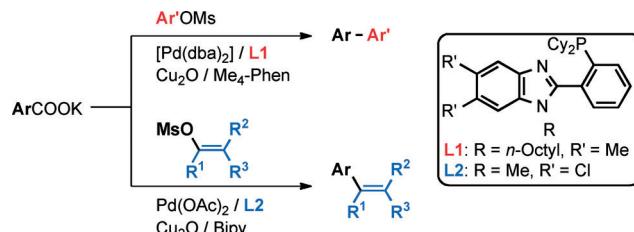
Auf der Suche nach Alternativen: Ruthenium-Imidazolylphosphan-Komplexe katalysieren eine Dominoreaktion aus Hydroformylierung und Reduktion, die Alkene mit guten Selektivitäten und Ausbeuten in

Alkohole überführt (siehe Schema). Lineare aliphatische Alkohole wurden unter Reaktionsbedingungen erzeugt, die für industrielle Hydroformylierungen typisch sind.

C-C-Kupplungen

B. Song, T. Knauber,
L. J. Gooßen* **3026 – 3030**

Decarboxylierende Kreuzkupplung von Mesylaten katalysiert durch ein Kupfer/Palladium-System mit maßgeschneiderten Imidazolylphosphanliganden



Die Aktivierung inerter C-O-Bindungen unter Anwendung neuartiger Imidazolylphosphane ermöglicht decarboxylierende Kupplungen mit Arylmesylaten und poly-substituierten Alkenylmesylaten. Durch

den Einsatz verschiedener Liganden werden über zwei sich ergänzende Protokolle die entsprechenden Biaryle und polysubstituierten Olefine in guten Ausbeuten erhalten.

DOI: 10.1002/ange.201301039

Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d.h. nun schon im 125. Jahrgang! Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorrufen: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Ein weißer Fleck in der Atomgewichtstabelle der Elemente konnte vor 100 Jahren getilgt werden, und zwar durch die Einfügung von Holmium. Wie beschrieben wird, gelang dem schwedischen Chemiker Otto Holmberg die Gewinnung von reinem Holmiumoxid und dessen Atomgewichtsbestimmung nach der Sulfatmethode. Das Element Holmium war 1878 spektroskopisch entdeckt worden, im Jahr darauf stieß Per Cleve – wie viele Lanthanoid-Entdecker ebenfalls Schwede – auf Holmiumoxid als eine Verunreinigung in Erbiummineralien. Der Elementname leitet sich von Holmia ab, dem lateinischen Namen für Stockholm. Fast hätte das Element eine größere technologische Bedeutung erlangt, da Holmiumlegierungen in den 70er Jahren in Magnetblasenspeichern für Computer ver-

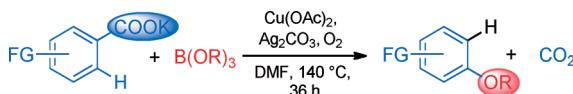
wendet wurden, die sich letztlich aber nicht gegen die Festplatte durchsetzen konnten.

[Lesen Sie mehr in Heft 17/1913](#)

Die Zusammensetzung von photographischen Filmen aus Acetylzellulose – sogenannte Acetatfilme – wird in einem Aufsatz in Heft 19/1913 beschrieben. Die als Sicherheitsfilm bekannt gewordenen Acetatfilme wurden Anfang des 20. Jahrhunderts als Ersatz für die damals üblichen Zelluloidfilme entwickelt und ab den 50er Jahren flächendeckend eingeführt. Die aus Nitrozellulose (Schießbaumwolle!) bestehenden Zelluloidfilme können sich nach längerer Lagerung und Trocknung selbst entzünden und

dürfen heute nur unter besonderen Sicherheitsvorkehrungen archiviert werden. Zelluloidfilme waren die Ursache etlicher Brandkatastrophen in den Anfangsjahren des Kinos, weshalb Projektoren aus den Zuschauerräumen verbannt und in separaten Vorführräumen betrieben wurden. Schon bald werden Filmrollen und Projektoren ganz verschwunden sein, denn in den meisten Kinos kommen die Filme längst von der – siehe oben – Festplatte. Wer mehr über die Geschichte des Zelluloidfilms erfahren möchte, sei auf einen exzellenten Aufsatz von O. Krätz in der *Chemie in Unserer Zeit* verwiesen (2007, 41, 86).

[Lesen Sie mehr in Heft 19/1913](#)



Eine rein, eine raus: In der Gegenwart eines Kupfer/Silber-Katalysatorsystems erfahren aromatische Carboxylatsalze eine *ortho*-C-H-Alkoxylierung mit gekoppeltem Verlust der carboxylatdirigierenden Gruppe in einem protodecarboxylieren-

den Schritt (siehe Schema; FG = funktionelle Gruppe). Dieser Prozess eröffnet einen vorteilhaften Zugang zur wichtigen Substanzklasse der aromatischen Ether ausgehend von breit verfügbaren Carbonsäuren.

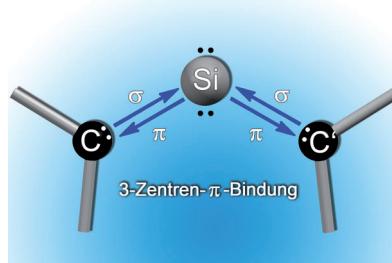
C-H-Aktivierung

S. Bhadra, W. I. Dzik,
L. J. Goosen* **3031–3035**

Synthese von Arylethern aus Benzoaten über carboxylatdirigierte C-H-aktivierende Alkoxylierung mit gekoppelter Protodecarboxylierung



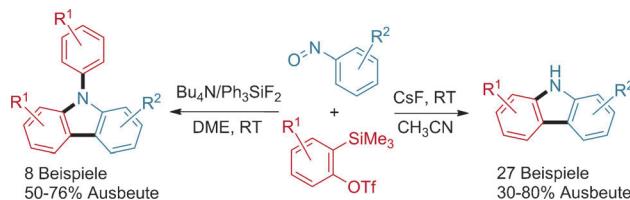
Ein „gefangenes“ Siliciumatom: Die Verbindung $(\text{L}^\cdot)_2\text{Si}$ mit niedervalentem Si wurde aus dem Dichlorid-Biradikal $(\text{L}^\cdot)_2\text{SiCl}_2$ durch Reduktion mit KC_8 synthetisiert. Theoretische Studien lassen auf zwei Donor-Akzeptor- σ -Bindungen $\text{L}^\cdot \rightarrow \text{Si} \leftarrow \text{L}^\cdot$ schließen. Am Si-Atom befindet sich ein σ -Orbital eines freien Elektronenpaares sowie ein π -Orbital mit signifikanter π -Rückbindung. Dieser Bindungstyp hat kurze Si-C-Bindungen zur Folge.



Ein gefangenes Siliciumatom

K. C. Mondal, H. W. Roesky,*
M. C. Schwarzer, G. Frenking,*
B. Niepötter, H. Wolf, R. Herbst-Irmer,
D. Stalke* **3036–3040**

Ein stabiles biradikaloïdes Singulett-Siladicarben: $(\text{L}^\cdot)_2\text{Si}$



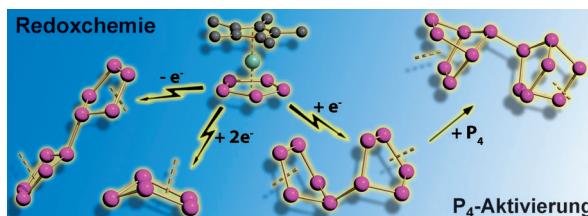
Keine Übergangsmetalle benötigt die Reaktion *in situ* generierter Arine mit Nitrosoarenen zur Synthese substituierter Carbazole. Je nach F^- -Quelle und gewähltem Solvens bilden sich N-arylierte Carbazole oder NH-Carbazole (siehe

Schema; DME = Dimethoxyethan, OTf = Trifluormethansulfonat). In diesen Kaskaden werden je eine C-C- und eine oder zwei C-N-Bindungen geknüpft. Die Reaktionen sind einfach durchführbar und laufen unter milden Bedingungen ab.

Heterocyclen

S. Chakrabarty, I. Chatterjee, L. Tebben,
A. Studer* **3041–3044**

Reaktionen von Arinen mit Nitrosoarenen – ein Zugang zu substituierten Carbazolen



Aktivierung kleiner Moleküle

M. V. Butovskiy, G. Balázs,
M. Bodensteiner, E. V. Peresypkina,
A. V. Virovets, J. Sutter,
M. Scheer* **3045–3049**

Ferrocen und Pentaphosphaferrrocen – eine vergleichende Studie zur Redoxchemie

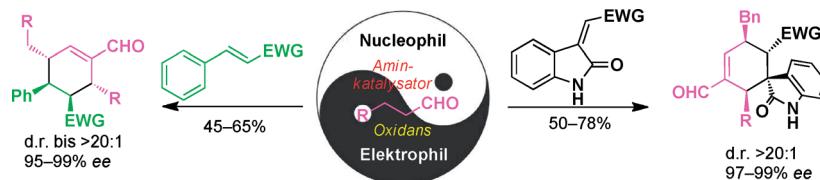


Dianionische monomere und P-P-Kuppelungsprodukte werden durch die Reduktion von Pentaphosphaferrrocen mit KH oder Kaliummetall erhalten, während durch Oxidation ein P-P-verknüpftes P_{10}^{2+} .

Derivat, das an zwei Cp^*Fe -Komplexfragmente koordiniert, zugänglich ist. Bezuglich seines Redoxverhaltens unterscheidet sich Pentaphosphaferrrocen klar von Ferrrocen.

Asymmetrische Synthese

X. Zeng, Q. Ni, G. Raabe,
D. Enders* **3050 – 3054**



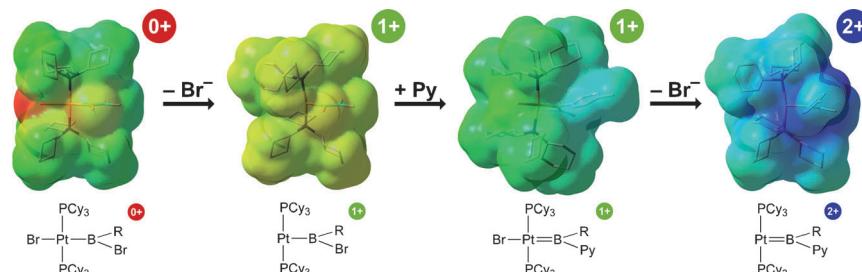
Eine verzweigte Dominoreaktion:
asymmetrische, organokatalytische Zwei-Komponenten-vier-Stufen-Synthese hochfunktionalisierter Cyclohexenderivate

Nimm zwei: Durch Verwendung zweier Äquivalente eines Aldehyds kann bei einer asymmetrischen, organokatalytischen Dominoreaktion aus dem nucleophilen Enamin-Intermediat durch Oxidation mit *o*-Iodoxybenzoësäure auch die elektrophi-

le Iminiumspezies gebildet werden. Somit werden aus nur zwei einfachen Startmaterialien komplexe Cyclohexenderivate in guten Ausbeuten und Stereoselektivitäten zugänglich (siehe Schema; Bn = Benzyl, EWG = elektronenziehende Gruppe).

Niederkordinierte Komplexe

H. Braunschweig,* P. Brenner,
R. D. Dewhurst, J. O. C. Jimenez-Halla,
T. Kupfer, D. Rais,
K. Uttinger **3055 – 3058**



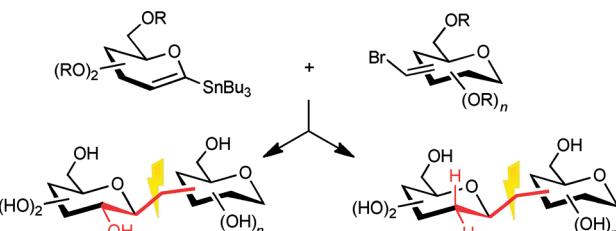
Maximierung von koordinativer und elektronischer Ungesättigung: dreifach koordinierte dikationische Platinkomplexe

Halogenidabstraktion aus kationischen basenstabilisierten Borylenkomplexen liefert die elektronisch wie koordinativ extrem ungesättigten 14-VE-Titelkomplexe,

die keine agostischen Wechselwirkungen mit den Phosphansubstituenten aufweisen und nur kleine Donorliganden am Platinzentrum binden.

Kohlenhydratmimetika

D. C. Koester, E. Kriemen,
D. B. Werz* **3059 – 3063**



Flexible Synthese von 2-Desoxy-C-Glycosiden sowie (1→2)-, (1→3)- und (1→4)-verknüpften C-Glycosiden

Ein schneller und robuster Zugang zu nativen (1→*n*)-verknüpften C-glycosidischen Disacchariden (*n* = 2, 3, 4; links) wird beschrieben. Die Konfiguration des pseudoanomeren Kohlenstoffatoms kann

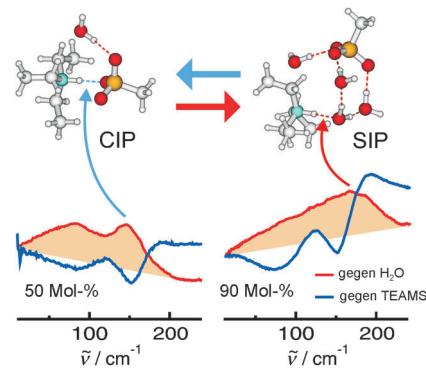
hierbei vollständig kontrolliert werden. Auf einer noch kürzeren Route werden (1→*n*)-verknüpfte 2-Desoxy-C-Glycoside (rechts) hoch diastereoselektiv erhalten.

Ionenpaare

P. Stange, K. Fumino,
R. Ludwig* **3064 – 3068**

Ionspezies in Mischungen aus protischen ionischen Flüssigkeiten und Wasser: Übergang von Kontakt- zu solvensseparierten Ionenpaaren

Vier Wasser, ein PILs! Ferninfrarot-Differenzspektren und berechnete Eigenschaften für wässrige Lösungen protischer ionischer Flüssigkeiten (PILs) zeigen, dass mindestens vier Wassermoleküle benötigt werden, um Kontaktionenpaare (CIPs) in solvensseparierte Ionenpaare (SIPs) umzuwandeln. SIPs werden gegenüber CIPs aufgrund zusätzlicher H-Brücken und kooperativer Effekte bevorzugt. Damit wird der entropische Nachteil durch die trennenden Wassermoleküle überkompensiert.





FÜR DICH UND DEINE GESUNDHEIT.

Die medizinische Erkenntnis ist unsere Leidenschaft. Gemeinsam mit unseren Partnern in Forschung und Wissenschaft, Ausbildung und Lehre helfen wir Millionen Menschen weltweit. Der medizinische Fortschritt verpflichtet, denn das Wichtigste ist die Gesundheit!

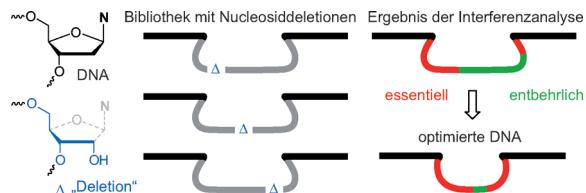
www.sanofi.de



Nucleinsäurechemie

B. Samanta, C. Höbartner* - 3069 – 3073

 Mutationsanalyse funktionaler DNA durch statistische Nucleosiddeletion

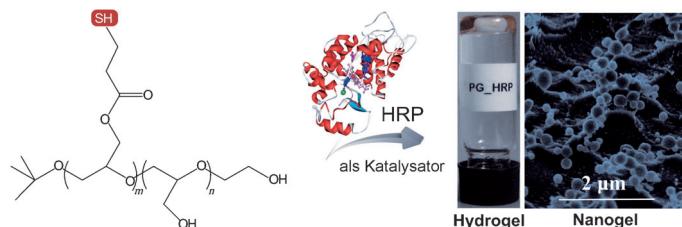


Kompakt und informativ: Einzelne Nucleoside werden statistisch durch das nicht-nucleosidische Brückenelement Δ ersetzt, das die Nucleosiddeletion in der DNA-Bibliothek kodiert. Die kombinatorische Interferenzanalyse ermöglicht die

schnelle und einfache Identifizierung der essentiellen Nucleotide funktionaler DNA und führt zur Längen-Minimierung der DNA-Sequenz, wie am Beispiel von zwei Nucleinsäure-ligierenden Desoxyribozymen gezeigt wird.

Hydrogele

 S. Singh, F. Topuz, K. Hahn, K. Albrecht, J. Groll* ————— 3074 – 3077



 Einbau aktiver Proteine und lebender Zellen in redoxsensitive Hydrogele und Nanogele durch enzymatische Vernetzung

Meerrettich-Peroxidase (HRP) wurde ohne Zusatz von Wasserstoffperoxid für die milde Vernetzung Thiol-funktionalisierter Polymere zu Hydrogelen und Nanogelen verwendet. Der Einbau lebender

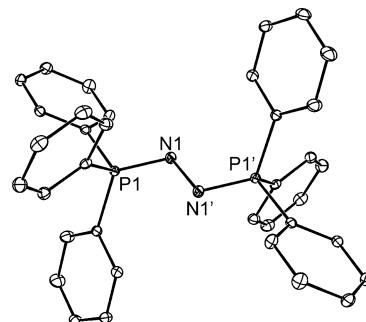
Zellen in Hydrogele sowie der Einbau aktiver Proteine und deren Freisetzung aus Nanogelen sind möglich. Die Gele sind unter reduktiven, zellverträglichen Bedingungen komplett abbaubar.

Distickstoffkomplex

N. Holzmann, D. Dange, C. Jones,*
G. Frenking* ————— 3078 – 3082

 Distickstoff als doppelte Lewis-Säure: Struktur und Bindung von Triphenylphosphinazin $N_2(PPh_3)_2$

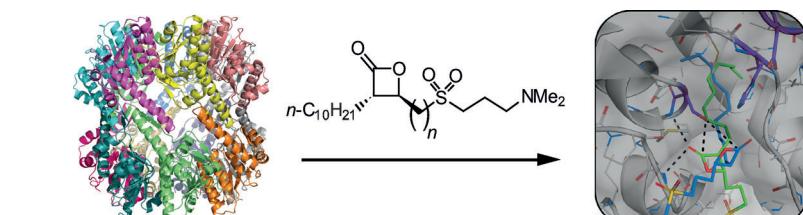
Doppelt hält besser: Triphenylphosphinazin, $N_2(PPh_3)_2$, ist ein Donor-Akzeptor-Komplex von im hochangeregten $^1\Gamma_g$ -Zustand befindlichen Distickstoff und zwei antiperiplanar koordinierten Phosphinliganden (siehe Struktur). Obwohl die Dissoziation in $N_2 + 2 PPh_3$ mit ca. 75 kcal mol⁻¹ als exergonisch berechnet wird, ist die Verbindung wegen der starken Lewis-Acidität von N_2 im angeregten $^1\Gamma_g$ -Zustand kinetisch sehr stabil.



Enzyminhibitoren

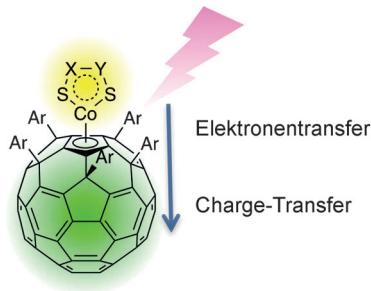
M. Gersch, F. Gut, V. S. Korotkov, J. Lehmann, T. Böttcher, M. Rusch, C. Hedberg, H. Waldmann, G. Klebe, S. A. Sieber* ————— 3083 – 3088

 Der Inhibitionsmechanismus der caseinolytischen Protease (ClpP)



Catch me if you can! Die ClpP-Protease ist ein integraler Bestandteil der Protein-Homöostase und kann effizient durch β -Lactone gehemmt werden. Eine Kombination aus molekularem Modelling, Mutagenese und Kinetikstudien enthüllt jetzt

den Mechanismus der ClpP-Inhibition: Eine hydrophobe Tasche neben dem aktiven Zentrum ermöglicht die Bindung von aliphatischen und aromatischen Resten. Das bevorzugte Stereoisomer adressiert das Oxyanion-Loch.



Die einzigartige Reaktivität eines metastabilen Cobalttrisulfid-Komplexes ermöglichte die Entwicklung mehrerer Reaktionen zur direkten C-S-Kupplung. Damit wurde eine Reihe photofunktioneller Motive in Form schwefelreicher Cobaltkomplexe hergestellt (siehe Bild). Dank ihrer photophysikalischen Eigenschaften könnten sich aus diesen Komplexen molekulare Konzepte für den Aufbau Photostrom generierender Materialien erarbeiten lassen.

C-H-Aktivierung

M. Maruyama, M. König, D. M. Guldin,*
E. Nakamura, Y. Matsuo* — **3089–3093**



Reaktivität eines Cobalt(III)-trisulfid-Komplexes: photofunktionelle Cobaltkomplexe durch mehrfache C-H-Funktionalisierung von *p*-Xylol mit Disulfiden



Was könnte einfacher sein als C_2 , ein zweiatomiges Molekül mit der zweitstärksten homonuklearen Bindung? Es stellt sich heraus, dass dieses Molekül – wie der vorliegende Trialog zeigt – viele Fragen zur chemischen Bindung vereint, die Chemiker beschäftigen. Folgen Sie den drei Autoren in ihrer Debatte, zünden Sie eine Kerze an – so wie es Faraday tat –, und sehen Sie die Anregungen von C_2 !

Letzten Endes

Chemische Bindung

S. Shaik,* H. S. Rzepa,*
R. Hoffmann* — **3094–3109**

Ein Molekül, zwei Atome, drei Ansichten, vier Bindungen?



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.

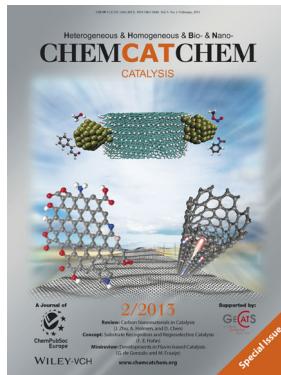


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

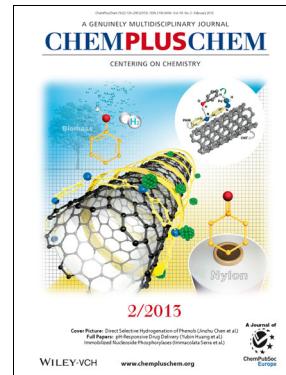
Weitere Informationen zu:



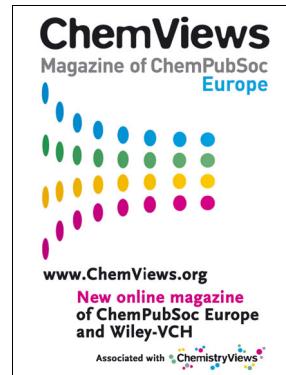
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org