

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



**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.



„... Die erklärten Ziele des internationalen Jahres der Kristallographie 2014 sind es, Studenten und Wissenschaftler die Rolle der Kristallographie bei der Entwicklung von Chemie, Mineralogie, Physik, Biologie, Medizin, Material- und Geowissenschaften nahezubringen und die Rolle der Ergebnisse kristallographischer Forschung im täglichen Leben zu betonen. Dazu soll auch dieses Themenheft der *Angewandten Chemie* beitragen. ...“  
Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Gautam Desiraju.

## Editorial

G. R. Desiraju\* \_\_\_\_\_ 616–617

Kristallographie und Chemie –  
eine fruchtbare Liaison

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

## Service

636–638



„Mein Lieblingszitat ist: „Phantasie ist wichtiger als Wissen“ (Einstein).  
Wenn ich mir ein Alter aussuchen könnte, hätte ich mein jetziges Alter, wäre aber im Herzen jung ...“  
Dies und mehr von und über Weihong Tan finden Sie auf Seite 638.

## Autoren-Profil

Weihong Tan \_\_\_\_\_ 639

## Nachrichten



P. J. Guiry



C. Hardacre



G. R. Desiraju



O. Farokhzad

Neue Mitglieder der Royal Irish Academy:  
P. J. Guiry und C. Hardacre — 640–641

Ehrendoktorwürde:  
G. R. Desiraju — 640–641

RUSNANOPRIZE:  
O. Farokhzad und R. S. Langer 640–641

Prelog-Medaille und -Vorlesung:  
P. Wender — 640–641

Nature Award for Mentoring in Science:  
V. Balzani — 640–641

Eucor-Medaille: J.-M. Lehn — 640–641



R. S. Langer



P. Wender



V. Balzani



J.-M. Lehn

## Bücher

Cross Coupling and Heck-Type Reactions

Gary A. Molander, John P. Wolfe, Mats Larhed

rezensiert von H. Doucet — 642

## Highlights

### Stickstoff-Fixierung

H. Broda, F. Tuczek\* — 644–646

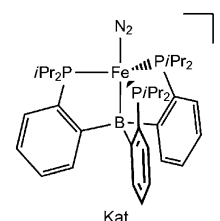
Katalytische Ammoniaksynthese in homogener Lösung – endlich biomimetisch?

Überschuss  $\text{HBAr}^{\text{F}}_4 \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$   
+  
Überschuss  $\text{KC}_8$

$\text{N}_2$

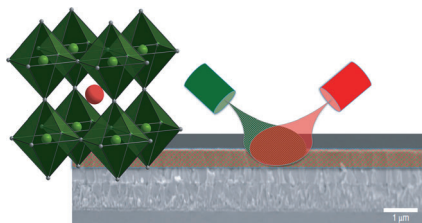
Kat.  
 $\text{Et}_2\text{O}$   
 $-78^\circ\text{C}$

$\rightarrow \text{NH}_3$



**Neue Eisen-Distickstoffkomplexe** ermöglichen eine katalytische Ammoniaksynthese in homogener Lösung und zeigen neue Struktur motive mit Relevanz für den Eisen-Molybdän-Cofaktor des Enzyms Nitrogenase (siehe Schema;  $\text{BAr}^{\text{F}}_4 =$

$\text{B}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4$ ). Diese Resultate werden in den Kontext von 50 Jahren präparativer Stickstoff-Fixierung sowie jüngster Entwicklungen bezüglich der Kristallstruktur und des molekularen Mechanismus der Nitrogenase gestellt.



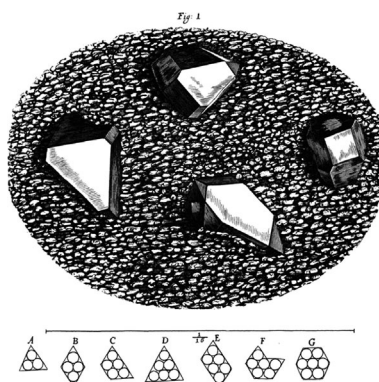
**Alles in einem:** Perowskite erleben derzeit eine Renaissance als „Allrounder“-Materialien für Solarzellen. Für eine spezielle Art von Methylammoniumbleihalogenid-Perowskit wurde eine einzigartige Kombination von Eigenschaften beobachtet, darunter hohe Ladungsträgermobilität, hohe Excitonen-Lebensdauer und panchromatische Absorption, was Hybridperowskite zu verheißungsvollen Absorber- und ambipolaren Ladungstransportmaterialien für reine Festkörpersolarzellen macht.

## Photovoltaik

B. V. Lotsch\* — 647–649

Ein Klassiker im neuen Gewand:  
Perowskit-Solarzellen

In die Jahre 2012 und 2013 fallen die 100. Jahrestage der Röntgenbeugung an Kupfersulfat-Einkristallen durch Laue, der Postulierung des Braggschen Gesetzes sowie der ersten Strukturbestimmung mit Röntgenmethoden. Die Beschäftigung mit Kristallen war jedoch schon vor 1912 ein integraler Bestandteil der Chemie und trug wesentlich zu ihrer Entwicklung als moderne Wissenschaft, zu Konzepten wie Atom, Molekül, Isomerie und Chiralität bei.

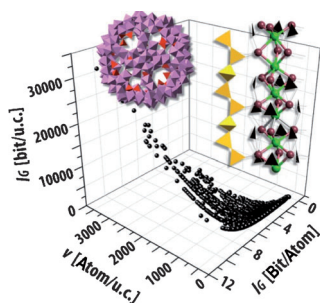


## Essays

### Wissenschaftsgeschichte

K. Molčanov,\* V. Stilinović\* — 650–665

Die chemische Kristallographie vor der  
Röntgenbeugung



**Ursache und Komplexität:** Anorganische Kristallstrukturen können mithilfe von informationsbasierten Komplexitätsmaßen analysiert werden. Es zeigt sich, dass strukturelle Komplexität durch die Anordnung von nanoskaligen Bausteinen, durch Modularität und durch die Bildung von Übergittern als Ergebnis lokaler atomarer Ausordnung oder displaziver Phasenumwandlungen erzeugt wird.

## Kurzaufsätze

### Anorganische Kristallstrukturen

S. V. Krivovichev\* — 666–674

Welche anorganischen Strukturen sind am  
komplexesten?



# Highly attractive 2014 Rates\*

for members of  
ChemPubSoc Europe societies

\*(without local VAT)



ChemPubSoc  
Europe



IF 2012: 5.831



IF 2012: 3.344



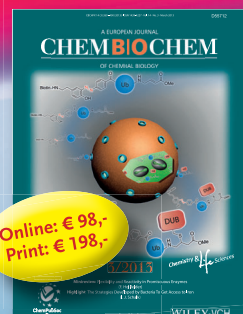
IF 2012: 3.120



NEW to the family



Open-Access Journal



IF 2012: 3.740



IF 2012: 2.835



IF 2012: 7.475



IF 2012: 5.181



IF 2012: 3.349

## Online ordering:

Simply visit the  
journal's homepage at

[www.onlinelibrary.wiley.com](http://www.onlinelibrary.wiley.com)

Choose  
on the left-hand menu and  
complete your order.

GET ACCESS  
Subscribe / Renew

KNCV



GDCh

GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER



New! Starting 2014



Société Chimique de France



SGS  
Schweizerische  
Chemische  
Gesellschaft

SSC  
Société  
Suisse  
de Chimie

SCS  
Swiss  
Chemical  
Society



GESELLSCHAFT  
ÖSTERREICHISCHER  
CHEMIKER

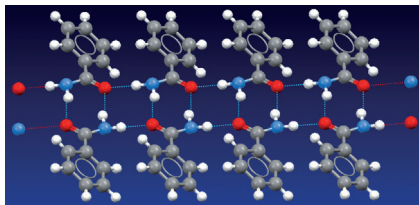


[www.chempubsoc.eu](http://www.chempubsoc.eu)



New! Starting 2014





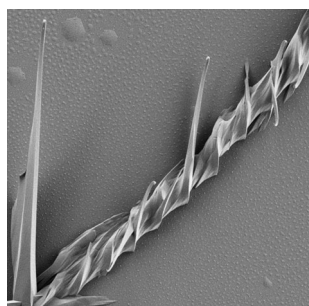
**Kristallklare Daten:** Das Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) wurde 1965 gegründet. Sein Kernprodukt, die Cambridge Structural Database (CSD), speichert numerische, chemische und bibliographische Daten von nahezu 700 000 Kristallstrukturen. Vor dem Hintergrund des 100-jährigen Jubiläums der Röntgenkristallographie werden die Ursprünge des CCDC und die Entwicklung der CSD geschildert. Außerdem wird das Geschäftsmodell des CCDC im Hinblick auf die „Open-Access“-Debatte erläutert.

### Strukturdatenbanken

C. R. Groom,\* F. H. Allen\* — 675–684

Die Cambridge Structural Database: Rückblick und Vorausschau

**Auf Biegen und Brechen:** Kristalle vieler Stoffe, einschließlich der abgebildeten Hippursäure, biegen oder verwinden sich bei Wachstum unter bestimmten Bedingungen, oft durch Additive ausgelöst. Das Wie und Warum dieser oft drastischen nichtkristallographischen Verzerrungen wird für Molekulkristalle, hochmolekulare Polymere, Mineralien, Elemente und Salze analysiert.

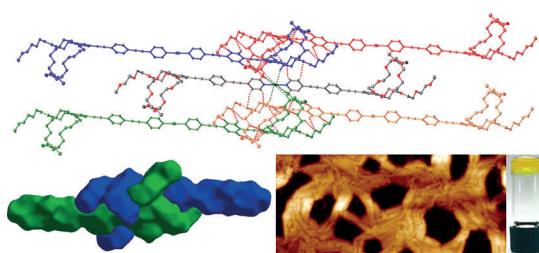


## Aufsätze

### Kristallwachstum

A. G. Shtukenberg,\* Y. O. Punin, A. Gujral, B. Kahr\* — 686–715

Wachstumsinduziertes Biegen und Verwinden von Einkristallen



**Hand in Hand zu erweiterten Strukturen:** Mit der Unterstützung von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen sind unkonventionelle C-H...X-Wasserstoffbrücken (X = O, Cl) ausreichend stark, um die kooperative Bildung von supramolekularen Polymeren und

Gelen in polaren Medien auszulösen. Diese molekulare Anordnung findet sich auch im Kristall wieder, wie durch Studien in Lösung (2D-NMR) und in kristalliner Phase (Röntgenbeugung) gezeigt wurde.

## Zuschriften

### Schwache Wechselwirkungen

C. Rest, M. J. Mayoral, K. Fücke, J. Schellheimer, V. Stepanenko, G. Fernández\* — 716–722

Selbstorganisation und Bildung von (Hydro-)Gelen durch kooperative  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und unkonventionelle C-H...X-Wasserstoffbrücken



Frontispiz

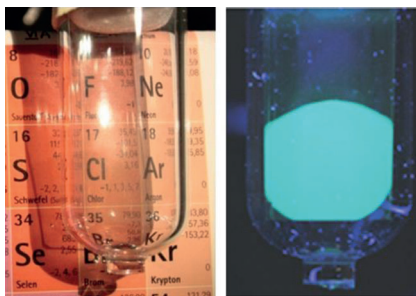


### Lumineszierende dünne Filme

D. Fischer, L. V. Meyer, M. Jansen,\*  
K. Müller-Buschbaum\* — 723–728



Schaltbare Transparenz in hochgradig lumineszierenden dünnen Filmen der Raumnetzverbindung  $^3[\text{EuIm}_2]$  abgeschieden durch Femto-Laserablation



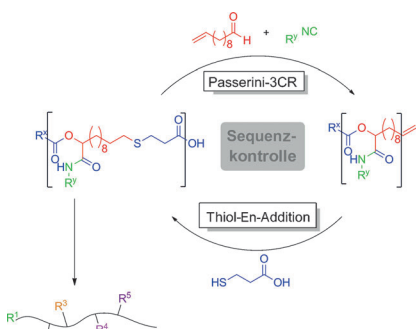
**Nanoskalige dünne Filme** der dichten Raumnetzverbindung  $^3[\text{EuIm}_2]$  wurden durch eine neuartige Laserablation mithilfe eines Femtosekundenlasers abgeschieden. Die polykristallinen Filme können aufgrund der intrinsischen Lumineszenz des Hybridmaterials zwischen transparent bei sichtbarem Licht und intransparent bei UV-Licht geschaltet werden. Das Femto-PLD-Verfahren öffnet somit einen neuen Zugang zu Beschichtungen mit Gerüstverbindungen.

### Sequenzkontrollierte Polymere

S. C. Solleder, M. A. R. Meier\* — 729–732



Sequenzkontrolle in der Polymerchemie mithilfe der Passerini-Dreikomponentenreaktion



**Iterativer Ansatz:** Durch die abwechselnde Verwendung der Passerini-Dreikomponentenreaktion und der Thiol-En-Addition ist es möglich, sequenzkontrollierte Makromoleküle ohne den Einsatz von Schutzgruppen zu synthetisieren.

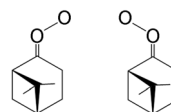
### Atmosphärenchemie

J. Ahrens, P. T. M. Carlsson, N. Hertl,  
M. Olzmann, M. Pfeifle, J. L. Wolf,  
T. Zeuch\* — 733–737



IR-Nachweis der bei der  $\beta$ -Pinen-Ozonolyse gebildeten Criegee-Intermediate und ihre Reaktivität gegenüber Schwefeldioxid

**Wie kommt Schwefelsäure in die Troposphäre?** Neben der Oxidation von  $\text{SO}_2$  durch Hydroxylradikale wurde nun als alternativer Weg die Oxidation durch Reaktion mit großen, biogenen Criegee-Intermediaten eindeutig belegt. Diese werden bei der Ozonolyse von Alkenen durch den Zerfall des Primärozonids zusammen mit einer Carbonylverbindung gebildet. Die Studie wurde an  $\beta$ -Pinen durchgeführt, dessen mögliche Criegee-Intermediate gezeigt sind.



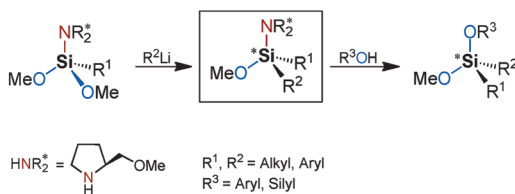
### Innentitelbild

### Siliciumstereogene Aminomethoxysilane

J. O. Bauer, C. Strohmann\* — 738–742



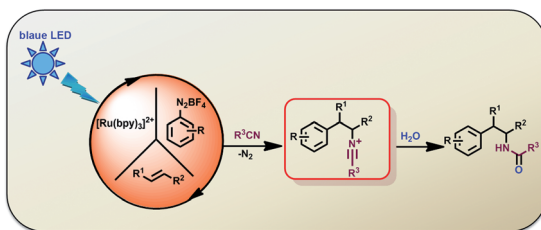
Stereoselektive Synthese siliciumstereogener Aminomethoxysilane: ein einfacher Zugang zu hoch enantiomerenangereicherten Siloxanen



**Ein breiter Zugang** zu siliciumstereogenen N,O-funktionalisierten Organosilanen in optisch reiner Form wurde über eine hoch chemo- und diastereoselektive Substitution an Aminodimethoxysilanen eröffnet. Die Verbindungen konnten mit

Alkoholen und einem Silanol stereoselektiv weiter umgesetzt werden und eignen sich somit als Synthesebausteine für einen kontrollierten Aufbau chiraler Siloxaneinheiten.





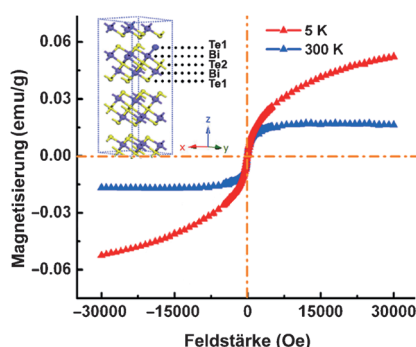
**Von der Eliminierung zur Addition:** Die intermolekulare Aminoarylierung von Alkenen bietet einen effizienten Zugang zu vielfältigen Amiden. Die milden Bedin-

gungen der Photo-Meerwein-Addition mit sichtbarem Licht erlauben eine große Substratbreite und eine gute Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen.

### Photo-Meerwein-Addition

D. Prasad Hari, T. Hering,  
B. König\* 743–747

Die photoredoxkatalysierte Meerwein-Addition: intermolekulare Aminoarylierung von Alkenen

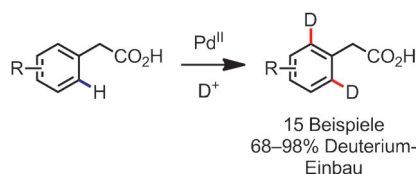


**Bitte ein BiTe:** Ein erstaunlicher Raumtemperatur-Ferromagnetismus wird für den nanostrukturierten topologischen Isolator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ohne Einführung exotischer magnetischer Dotierstoffe beobachtet. Dieses Resultat könnte den Weg ebnen für die Entwicklung  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -basierter dissipationsfreier Spintronik und fehlertoleranter Quantencomputer.

### Ferromagnetismus

G. Xiao, C. Zhu, Y. Ma,\* B. Liu, G. Zou,  
B. Zou\* 748–752

Unexpected Room-Temperature Ferromagnetism in Nanostructured  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

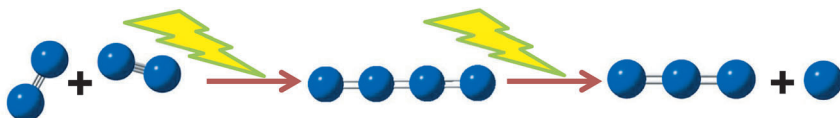


**Schwächer ist besser!** Phenylessigsäuren und Benzoesäuren sind geeignete Substrate für die Palladium-katalysierte *ortho*-selektive C-H-Deuterierung von Arenen mit deuterierter Essigsäure (siehe Schema; R = H, Alkyl,  $\text{CF}_3$ , OMe,  $\text{NO}_2$ , Cl, F). Diese Reaktion demonstriert die überlegene Reaktivität von schwach koordinierten palladacyclischen Zwischenstufen in C-H-Funktionalisierungsreaktionen.

### C-H-Aktivierung

S. Ma, G. Villa, P. S. Thuy-Boun, A. Homs,  
J.-Q. Yu\* 753–756

Palladium-Catalyzed *ortho*-Selective C–H Deuteration of Arenes: Evidence for Superior Reactivity of Weakly Coordinated Palladacycles



**2+2→4→3+1?** Die Bestrahlung von reinem festem Stickstoff bei 3 K mit Vakuum-UV-Licht erzeugt *I*- $\text{N}_3$ . Die Bil-

dung dieses Produkts erfolgt möglicherweise über einen aktivierten *I*- $\text{N}_4$ -Komplex.

### Fester Stickstoff

S.-L. Chou, J.-I. Lo, M.-Y. Lin, Y.-C. Peng,  
H.-C. Lu, B.-M. Cheng\* 757–760

Production of  $\text{N}_3$  upon Photolysis of Solid Nitrogen at 3 K with Synchrotron Radiation



## Palladium-Katalyse

M. Nambo,\* C. M. Crudden\* – 761–765



Modular Synthesis of Triarylmethanes through Palladium-Catalyzed Sequential Arylation of Methyl Phenyl Sulfone



Titelbild



**Unsymmetrische Triarylmethane** wurden ausgehend von Methylphenylsulfon als günstiges und leicht zugängliches Startmaterial hergestellt. Die drei Aryl-Substi-

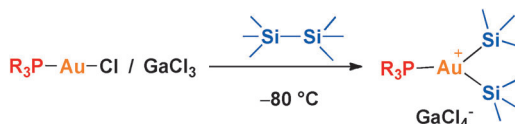
tuenten wurden durch zwei aufeinander folgende Palladium-katalysierte C-H-Arylierungen und eine arylierende Desulfonierung eingeführt.

## Gold-Komplexe

M. Joost, P. Gualco, Y. Coppel, K. Miqueu, C. E. Kefalidis, L. Maron,\* A. Amgoune,\* D. Bourissou\* – 766–770



Direct Evidence for Intermolecular Oxidative Addition of  $\sigma(\text{Si-Si})$  Bonds to Gold



**Die oxidative Addition** ist der am schwersten nachzuweisende Schritt bei Reaktionen mit Gold. Jetzt wurden Belege für die intermolekulare oxidative Addition von  $\sigma(\text{Si-Si})$ -Bindungen erbracht. Phosphan-

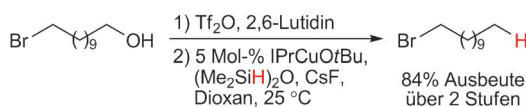
goldchloride reagierten mit Disilanen bei tiefen Temperaturen in der Gegenwart von  $\text{GaCl}_3$  zu Bis(silyl)- $\text{Au}^{\text{III}}$ -Komplexen, die mit  $^{31}\text{P}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurden.

## Alkoholdesoxygenierungen

H. Dang, N. Cox, G. Lalic\* – 771–775



Copper-Catalyzed Reduction of Alkyl Triflates and Iodides: An Efficient Method for the Deoxygenation of Primary and Secondary Alcohols



**Alkohol ohne O:** Die kupferkatalysierte Reduktion von primären Alkylsulfonaten sowie primären und sekundären Iodiden gelingt in Gegenwart vieler funktioneller Gruppen und stellt einen effizienten Weg

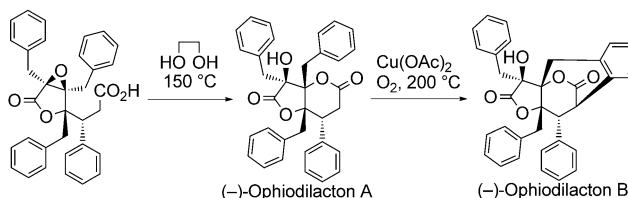
zur Desoxygenierung von Alkoholen dar. Eine Untersuchung des Reaktionsmechanismus deutet an, dass an der Reduktion keine radikalischen Intermediate beteiligt sind.

## Naturstoffsynthese

T. Matsubara, K. Takahashi, J. Ishihara, S. Hatakeyama\* – 776–779



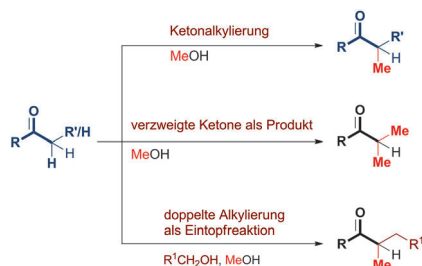
Total Synthesis of (–)-Ophiodilactone A and (–)-Ophiodilactone B



**Bioinspirierte Synthesen:** Die erste Total-synthese der Titelverbindungen gelang hoch stereokontrolliert. Schlüsselschritte der Synthese beinhalten eine asymmetrische Epoxidierung, eine diastereoselektive

Iodlactonisierung, eine intramolekulare Epoxid-Öffnung mit einer Carbonsäure und eine biomimetische radikalische Cyclisierung von Ophiodilactone A zu Ophiodilactone B.





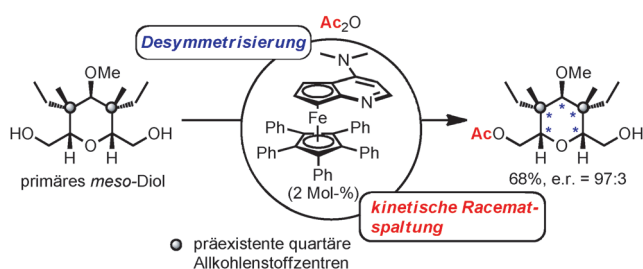
**Einzigartig effektiv** für die Synthese verzweigter Alkylprodukte aus Ketonen ist die hier vorgestellte Reaktion (siehe Schema). Sie eignet sich für aromatische und aliphatische Ketone, und schrittweise doppelte Alkylierungen als Eintopfreaktion bieten ausgehend von Methylketonen einen einfachen Zugang zu verzweigten Ketonen. Eine erste mechanistische Studie spricht für einen aldolbasierten Reaktionsweg.

## Ketonalkylierung

L. K. M. Chan, D. L. Poole, D. Shen, M. P. Healy, T. J. Donohoe\* — **780–784**

Rhodium-Catalyzed Ketone Methylation Using Methanol Under Mild Conditions: Formation of  $\alpha$ -Branched Products

**Rücktitelbild**



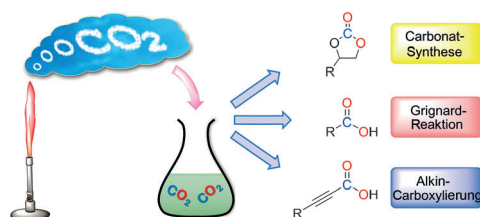
**Den Spiegel zerbrechen:** Ein katalytischer asymmetrischer Acyltransfer, der die Symmetrie von primären *meso*-Diolen bricht, ermöglicht die Kontrolle von quartären Alkoholenstoff-Stereozentren. Die

Kombination aus Desymmetrisierung und kinetischer Racematspaltung mithilfe des planar-chiralen DMAP-Katalysators von Fu ergab durch einen Synergieeffekt eine hohe Enantioselektivität (bis 97:3 e.r.).

## Organokatalyse

C. Roux, M. Candy, J.-M. Pons, O. Chuzel,\* C. Bressy\* — **785–789**

Stereocontrol of All-Carbon Quaternary Centers through Enantioselective Desymmetrization of *Meso* Primary Diols by Organocatalyzed Acyl Transfer



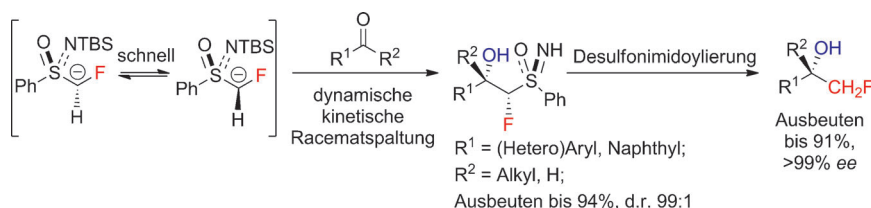
**Aus Abgasen abgetrenntes CO<sub>2</sub>** war in organischen Synthesen (siehe Bild) und sogar in luft- und feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen genauso effizient wie

hochreines, kommerzielles CO<sub>2</sub>-Gas. Die CO<sub>2</sub>-abtrennende Ethanolamin-Lösung konnte ohne verminderte Reaktionsfähigkeit fortlaufend wiederverwertet werden.

## Nachhaltige Chemie

S. H. Kim, K. H. Kim, S. H. Hong\* — **790–793**

Carbon Dioxide Capture and Use: Organic Synthesis Using Carbon Dioxide from Exhaust Gas



**Nur ein Fluor, bitte:** Ein effizientes und anwenderfreundliches Verfahren für die stereoselektive Synthese optisch reiner monofluormethylierter tertiärer Alkohole übertrifft die entsprechende Difluormethylierungsmethode hinsichtlich der Selektivität und verläuft über einen

andersartigen Übergangszustand. Der stereoselektive Aufbau des fluorierten Chiralitätszentrums könnte durch die dynamische kinetische Racematspaltung der chiralen  $\alpha$ -Fluorcarbanionen erleichtert sein.

## Fluoralkylierungen

X. Shen, W. Miao, C. Ni, J. Hu\* — **794–798**

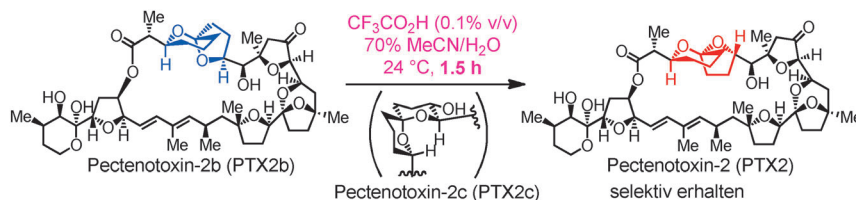
Stereoselective Nucleophilic Fluoromethylation of Aryl Ketones: Dynamic Kinetic Resolution of Chiral  $\alpha$ -Fluoro Carbanions

## Naturstoffsynthese

K. Fujiwara,\* Y. Suzuki, N. Koseki, Y. Aki,  
Y. Kikuchi, S. Murata, F. Yamamoto,  
M. Kawamura, T. Norikura, H. Matsue,  
A. Murai, R. Katoono, H. Kawai,  
T. Suzuki \_\_\_\_\_ **799–803**



Total Synthesis of Pectenotoxin-2



**Ein Krustentiergift:** Das nicht-anomere Spiroacetal Pectenotoxin-2 wurde durch saure Isomerisierung des anomeren Spiroacetals Pectenotoxin-2b synthetisiert. Im Isomerisierungsgleichgewicht ist

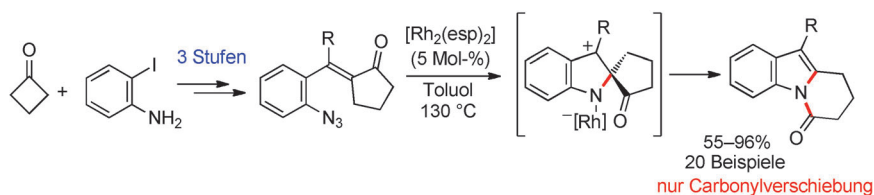
eigentlich das [6,6]-Spiroacetal Pectenotoxin-2c die Hauptspezies, die selektive Bildung von Pectenotoxin-2 gelang aber durch den frühen Abbruch der Gleichgewichtseinstellung.

## Heterocyklen

C. Jones, Q. Nguyen,  
T. G. Driver\* \_\_\_\_\_ **804–807**



Dirhodium(II) Carboxylate Catalyzed Formation of 1,2,3-Trisubstituted Indoles from Styryl Azides



**Eine selektive Acylgruppenverschiebung** in trisubstituierten Styrylaziden führt zu 1,2,3-trisubstituierten Indolen. Die Styrylazide sind leicht in drei Stufen aus

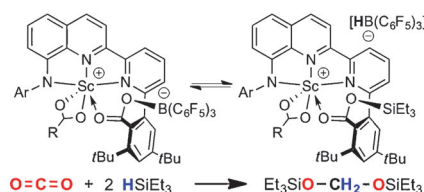
Cyclobutanon und 2-Iodanilin zugänglich. esp =  $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetramethyl-1,3-benzoldi-propionsäure.

## Homogene Katalyse

F. A. LeBlanc, W. E. Piers,\*  
M. Parvez \_\_\_\_\_ **808–811**



Selective Hydrosilylation of CO<sub>2</sub> to a Bis(silylacetal) Using an Anilido Bipyridyl-Ligated Organoscandium Catalyst



**Lewis-Säuren im Duett:** Die selektive Hydrosilylierung von CO<sub>2</sub> zum Bis(silylacetal) wird durch einen mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> aktivierten Scandiumkatalysator vermittelt. Die Selektivität des Prozesses geht auf die Fähigkeit des Scandiumkomplexes zurück, die weitere Hydrosilylierung des Produkts Et<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>OSiEt<sub>3</sub> durch das Boran zu stoppen, indem er die Menge an freiem B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in der Lösung begrenzt.

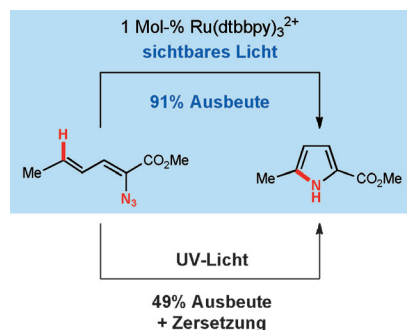


## Photokatalyse

E. P. Farney, T. P. Yoon\* \_\_\_\_\_ **812–816**

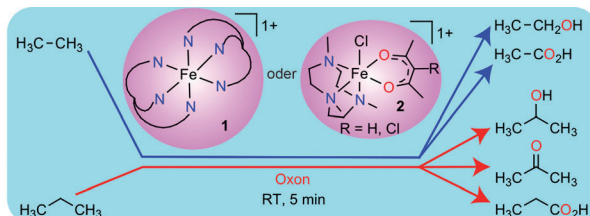
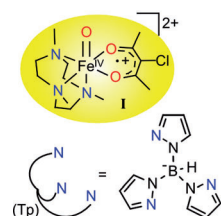


Visible-Light Sensitization of Vinyl Azides by Transition-Metal Photocatalysis



**Photochemische Umwandlung:** Die Bestrahlung von Vinyl- und Arylaziden mit sichtbarem Licht in der Gegenwart eines Ruthenium-Photokatalysators führt zur Bildung eines reaktiven Nitrens, das eine Vielzahl von C-N-Kupplungen eingehen kann. Durch die Verwendung von sichtbarem Licht anstelle von UV-Licht zur photochemischen Aktivierung von Aziden (siehe Bild) können konkurrierende Zersetzungsprozesse verhindert werden.





**Hoch reaktive {Fe=O}-Intermediate**, wie  $[\text{Fe}(\text{Tp})_2(\text{O})]^+$  oder Komplex **1** (siehe Schema), sind wahrscheinlich an der Oxidation von Propan und Ethan mit Oxon beteiligt, die entweder durch  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})_2]^+$  (**1**) vermittelt oder von Eisen-

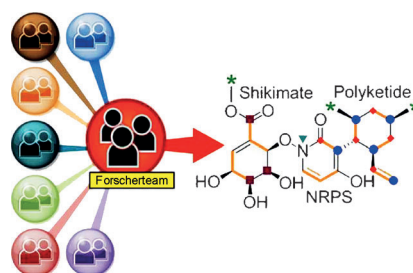
komplex **2** katalysiert wird. Das kationische Intermediat **1** enthält eine {Fe=O}-Einheit und wird durch eine Kombination von drei- und zweizähligen Liganden stabilisiert.

## C-H-Oxidierung

C.-W. Tse, T. W.-S. Chow, Z. Guo, H. K. Lee, J.-S. Huang, C.-M. Che\* — **817–822**

Nonheme Iron Mediated Oxidation of Light Alkanes with Oxone: Characterization of Reactive Oxoiron(IV) Ligand Cation Radical Intermediates by Spectroscopic Studies and DFT Calculations

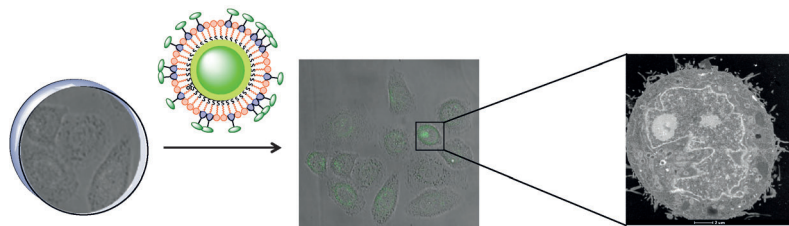
**Schwarmintelligenz** half dabei, eine neue *Tolypocladium*-Spezies zu erhalten. Die Expression eines stummen Biosynthesewegs in diesem Pilz wurde durch chemische Epigenetik, Manipulation des Kulturmediums und Kokultivierung ausgelöst und lieferte die einzigartige Polyketid-Shikimat-NRPS-Hybridverbindung Maximiscin, die in vivo Antitumoraktivität zeigt. NRPS = nichtribosomale Peptidsynthetase.



## Naturstoffentdeckung

L. Du, A. J. Robles, J. B. King, D. R. Powell, A. N. Miller, S. L. Mooberry,\* R. H. Cichewicz\* — **823–828**

Crowdsourcing Natural Products Discovery to Access Uncharted Dimensions of Fungal Metabolite Diversity



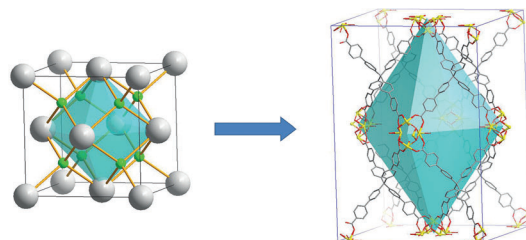
**Mit Zuckerguss:** Mit Glykan-beschichteten Quantenpunkten wurde der Einfluss einer Glykan-Präsentation auf die Lokalisierung in HeLa- und SV40-Epithel-Zellen untersucht. Die Glykandichte wirkt sich vor allem auf die Zelltoxizität aus, wäh-

rend der Glykantyp die Aufnahme durch die Zelle und die Lokalisierung in selbiger steuert. Lactose unterstützt die Aufnahme anderer, nicht zellgängiger Glykan-einheiten.

## Intrazelluläre Lokalisierung

D. Benito-Alifonso, S. Tremel, B. Hou, H. Lockyear, J. Mantell, D. J. Fermin, P. Verkade, M. Berry,\* M. C. Galan\* — **829–833**

Lactose as a „Trojan Horse“ for Quantum Dot Cell Transport



**Eine symmetrieelektierte Strategie** führt zu zwei stabilen nichtverzahnten MOFs. Durch Kombination der Fluorit-Topologie mit tetraedrischen Verknüpfungsgruppen

(siehe Schema) wurden MOFs erhalten, die die größten Poren aller Gerüste mit tetraedrischen Liganden aufweisen.

## Metall-organische Gerüste

M. Zhang, Y.-P. Chen, M. Bosch, T. Gentle, III, K. Wang, D. Feng, Z. U. Wang, H.-C. Zhou\* — **834–837**

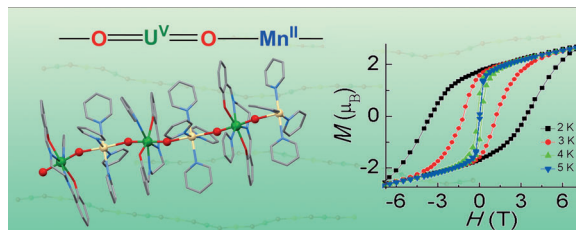
Symmetry-Guided Synthesis of Highly Porous Metal–Organic Frameworks with Fluorite Topology

## Molekulare Magnete

V. Mougel, L. Chatelain, J. Hermle,  
R. Caciuffo, E. Colineau, F. Tuna,  
N. Magnani, A. de Geyer, J. Pécaut,  
M. Mazzanti\* ————— 838–842



A Uranium-Based  $\text{UO}_2^+-\text{Mn}^{2+}$  Single-Chain Magnet Assembled through Cation–Cation Interactions



**Uran in Ketten:** Eindimensionale 5f-3d-Heterometallketten sind das Resultat der Reaktion von fünfwertigen Uranylspezies mit  $\text{Cd}^{II}$  oder  $\text{Mn}^{II}$ . Das  $\text{Mn-UO}_2\text{-Mn}$ -Koordinationspolymer zeigt eine lang-

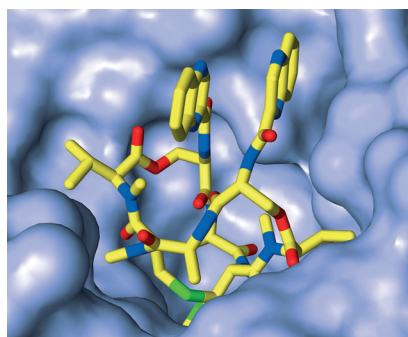
same Relaxation der Magnetisierung mit hoher Relaxationsbarriere und einen offenen Hysteresezyklus. Somit ist es das erste Beispiel für einen Einzelkettenmagnet auf Actinoidbasis.

## Naturstoffbiosynthesen

K. Hotta, R. M. Keegan, S. Ranganathan,  
M. Fang, J. Bibby, M. D. Winn, M. Sato,  
M. Lian, K. Watanabe, D. J. Rigden,  
C.-Y. Kim\* ————— 843–847



Conversion of a Disulfide Bond into a Thioacetal Group during Echinomycin Biosynthesis



**Disulfid zu Thioacetal:** Die S-Adenosyl-L-methionin(SAM)-abhängige Methyltransferase Ecm18 überführt die Disulfidbrücke von Triostin A in eine Thioacetalverbrückung, um Echinomycin zu erhalten. Die 1.50-Å-Kristallstruktur von Ecm18 im Komplex mit seinen Reaktionsprodukten S-Adenosyl-L-homocystein (SAH) und Echinomycin gab Einblicke, wie Ecm18 diese Umsetzung katalysiert.

DOI: 10.1002/ange.201310664

# Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

„Den Atomkern in Schale zu werfen“ – das war eine Leistung, für die der deutsche Physiker J. Hans D. Jensen zusammen mit Maria Göppert-Mayer 1963 den Physik-Nobelpreis erhielt. Bei diesem Schalenmodell des Atomkerns werden die einzelnen Protonen und Neutronen sowie ihre Bewegung in einem Potentialfeld nach den Regeln der Quantenmechanik betrachtet, ähnlich dem Schalenmodell für Elektronen in der Atomhülle. In seinem Nobelvortrag, der in diesem Heft abgedruckt ist, geht er auf die Geschichte dieser Theorie ein, mit deren Hilfe sich auch erklären lässt, warum manche Atomkerne mit be-

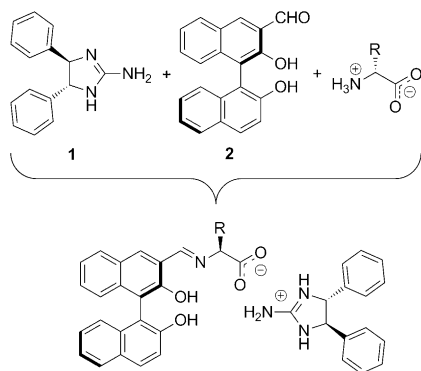
stimmten Neutronen- und Protonenzahlen besonders stabil sind („magische Zahlen“).

Eine Exkursion ans Meer kann bereichernd sein – besonders wenn man bedenkt, dass neueren Schätzungen zufolge um die 15000 Tonnen Gold im Meerwasser enthalten sind. In seinem Aufsatz geht Ernst Bayer sogar von noch größeren Mengen aus – er vermutet bis zu 70 Millionen Tonnen Gold in den Ozeanen. Grund genug zu versuchen, diesen Schatz mit chemischen Mitteln zu heben. Daran hatte sich bereits Fritz Haber in den 1920er Jahren ohne Erfolg versucht.

Bayer stellt nun eine Reihe von Komplexbildnern vor, mit deren Hilfe sich verschiedene wertvolle Metalle aus Meerwasser anreichern lassen. Mit Makromolekülen auf Basis von Amino-thiophenolen und Glyoxal konnten z. B. 1.4 µg Gold pro 100 L Meerwasser gewonnen werden – was laut Bayer dem gesamten Goldgehalt entspricht. Bedenkt man allerdings die so erhaltenen Mengen, ist es kaum verwunderlich, dass die industrielle Goldgewinnung aus Meereswasser auch heute noch Zukunftsmusik ist.

*Lesen Sie mehr in Heft 2/1964*



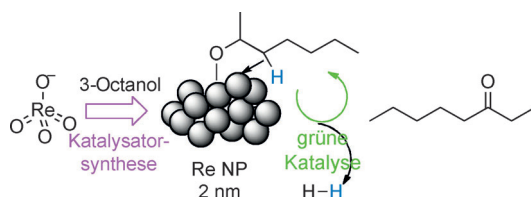


**Gemeinsame Sache:** Ein chirales Guanidinderivat **1** und ein chiraler Aldehyd **2** bilden Selbstorganisierte mit Aminosäuren, deren stereogenes Zentrum dabei invertiert wird (siehe Schema). Die Selbstorganisation ist hoch stereoselektiv und erwies sich als nützlich für die Trennung von racemischen Gemischen von Aminosäuren sowie für deren Deracemisierung.

### Molekulare Erkennung

S. M. So, K. Moozeh, A. J. Lough, J. Chin\* — 848–851

Highly Stereoselective Recognition and Deracemization of Amino Acids by Supramolecular Self-Assembly



**Aktive Partikel:** Ein Rhenium-nanopartikel(ReNP)-Katalysator wird ausgehend von  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  unter milden Bedingungen in reinem 3-Octanol bei 180 °C hergestellt. Die erhaltenen ReNPs

katalysieren die akzeptorfreie Dehydrierung von Alkoholen über einen neuen C-H-Aktivierungspfad und können vollständig zurückgewonnen werden.

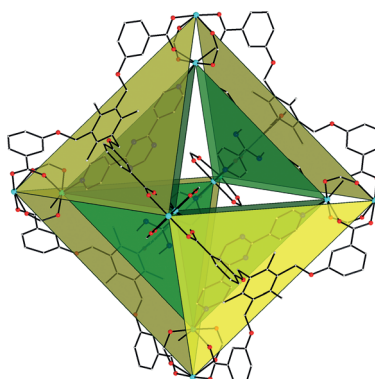
### Heterogene Katalyse

J. Yi, J. T. Miller, D. Y. Zemlyanov, R. Zhang, P. J. Dietrich, F. H. Ribeiro, S. Suslov, M. M. Abu-Omar\* — 852–855

A Reusable Unsupported Rhenium Nanocrystalline Catalyst for Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols through  $\gamma$ -C–H Activation



**MOF im MOF:** Die Vereinigung zweier  $\text{C}_3$ -symmetrischer Liganden mit vergleichbarer Größe und unterschiedlicher Steifigkeit ergibt zwei poröse Metall-organische Gerüste (MOFs) aus beispiellosen doppelwandigen Metall-organischen Oktaedern. Diese Strategie mit gemischten molekularen Bausteinen ermöglicht die Synthese von Käfig-in-Käfig-Materialien.



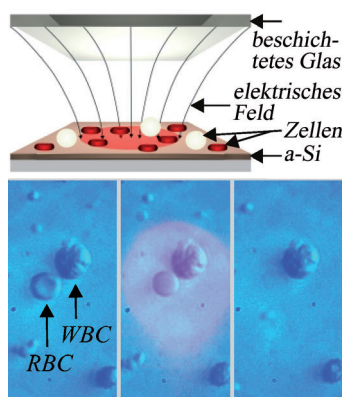
### Metall-organische Gerüste

D. Tian, Q. Chen, Y. Li, Y. H. Zhang, Z. Chang, X. H. Bu\* — 856–860

A Mixed Molecular Building Block Strategy for the Design of Nested Polyhedron Metal–Organic Frameworks



**Die selektive Lyse** spezifischer Zellen in einem Gemisch unterschiedlicher Zelltypen basiert auf der Form der Zellen, einem Phänomen, das mit dem elektrischen „Schatten“, den die Zelle wirft, erklärt wird. Die Technik wurde auf einer optoelektronischen Platte realisiert, wo Licht, das durch einen Projektor auf eine Halbleiteroberfläche fokussiert wird, ein rekonfigurierbares Muster an Elektroden über eine große Fläche erzeugt (siehe Bild; RBCs, WBCs: rote bzw. weiße Blutzellen; a-Si: amorphes Silicium).



### Zell-Lyse

C. Kremer, C. Witte, S. L. Neale, J. Reboud, M. P. Barrett, J. M. Cooper\* — 861–865

Shape-Dependent Optoelectronic Cell Lysis

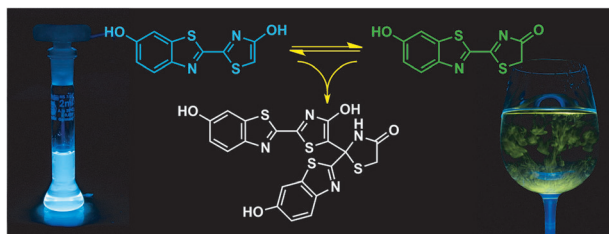


**Innen-Rücktitelbild**



## Biolumineszenz

O. V. Maltsev, N. K. Nath, P. Naumov,\*  
L. Hintermann\* \_\_\_\_\_ **866–869**

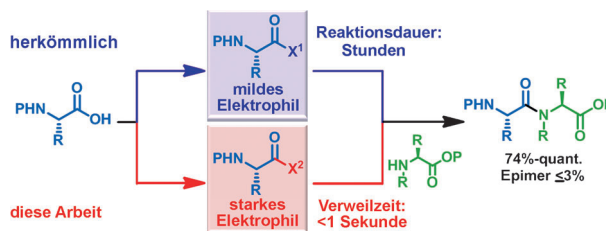


**Licht ins Dunkel:** Oxyluciferin, die biolumineszierende Emitterspezies in Glühwürmchen, ist bekannt schwierig zu handhaben. Als die Ursache für die chemische Labilität wurde nun die Auto-

dimerisierung der koexistierenden Enol- (blaue Fluoreszenz in DMSO) und Keto-Formen (trägt zur grünen Fluoreszenz in Wasser bei) in einer Mannich-Reaktion ermittelt.

## Peptide

S. Fuse,\* Y. Mifune,  
T. Takahashi \_\_\_\_\_ 870–874



**Auf der Überholspur:** In der Titelreaktion zur Peptidsynthese wurden verschiedene Carbonsäuren, einschließlich leicht epimerisierbarer Aminosäuren, rasch in hoch elektrophile Spezies umgewandelt und dann mit verschiedenen Aminen, darunter

auch weniger nukleophile N-Methylaminosäuren, umgesetzt. Die gewünschten Peptide wurden in hohen Ausbeuten erhalten, ohne dass es in erwähnenswertem Ausmaß zu Epimerisierung kam.

# Oberflächenchemie

W. Zhang, Y. Zhu, X. Liu, D. Wang, J. Li,  
L. Jiang, J. Jin\* \_\_\_\_\_ **875–879**

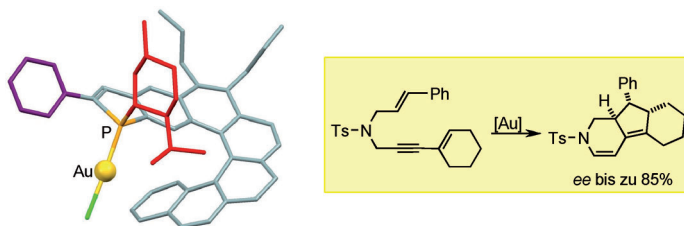


**Über eine salzinduzierte Phaseninversion**  
wurden die Titelmembranen mit unterschiedlichen PAA-Anknüpfungsverhältnissen hergestellt. Sie können sowohl tensidfreie als auch tensidstabilisierte Öl-in-Wasser-Emulsionen unter kleinem angelegten Druck (0.1 bar) oder der Einwirkung der Schwerkraft hoch effizient trennen. CA = Kontaktwinkel.



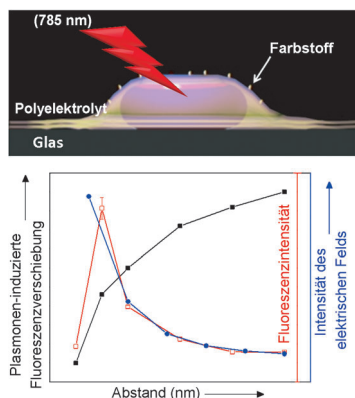
## Asymmetrische Gold-Katalyse

K. Yavari, P. Aillard, Y. Zhang, F. Nuter,  
P. Retailleau, A. Voituriez,\*  
A. Marinetti\* **880–884**



**Gold hat den Dreh raus:** Phosphahelicene wurden erstmals als chirale Liganden in der übergangsmetallkatalysierten Katalyse verwendet. Anders als bei allen helikalen Phosphanen, die bisher in der Katalyse eingesetzt wurden, ist das Phosphoratom

der Phosphahelicene in der helikalen Struktur eingebettet (siehe Bild). Durch gezieltes Katalysatordesign wurden hohe katalytische Aktivitäten und gute *ee*-Werte in Gold-vermittelten Cycloisomerisierungen von 1,6-Eninen und Dieninen erzielt.



**Polyelektrolyt-Schichten** wurden zur Herstellung von ultrahellen Fluorophoren für die NIR-Bildgebung verwendet und in einem einfachen und effektiven Verfahren zur Messung von abstandsabhängiger plasmonenverstärkter Fluoreszenz eingesetzt (siehe Bild). Die gezielte Auswahl der plasmonischen Nanostrukturen und Chromophore mit entsprechender maximaler spektraler Überlappung lieferte eine Vielzahl sehr heller Fluoreszenzsonden.

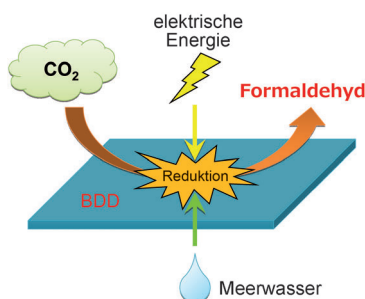
### Plasmonenverstärkte Fluoreszenz

N. Gandra, C. Portz, L. Tian, R. Tang, B. Xu, S. Achilefu,\*  
S. Singamaneni\* — 885–889

Probing Distance-Dependent Plasmon-Enhanced Near-Infrared Fluorescence Using Polyelectrolyte Multilayers as Dielectric Spacers



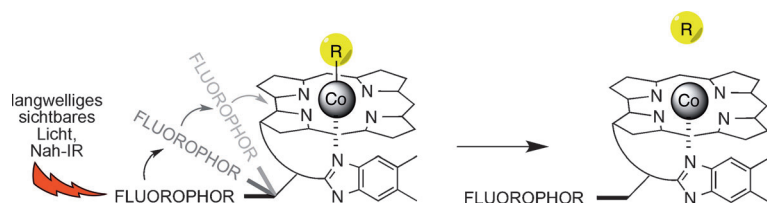
**Bor und Diamant als gute Freunde:** Eine Elektrode aus bordotiertem Diamant (BDD) weist einen sehr hohen Faraday-Wirkungsgrad von 74 % bei der Erzeugung von Formaldehyd auf, wobei entweder Methanol, wässrige NaCl-Lösung oder Meerwasser als Elektrolyt verwendet werden kann. Der Prozess läuft bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck ab.



### CO<sub>2</sub>-Reduktion

K. Nakata,\* T. Ozaki, C. Terashima, A. Fujishima, Y. Einaga\* — 890–893

High-Yield Electrochemical Production of Formaldehyde from CO<sub>2</sub> and Seawater



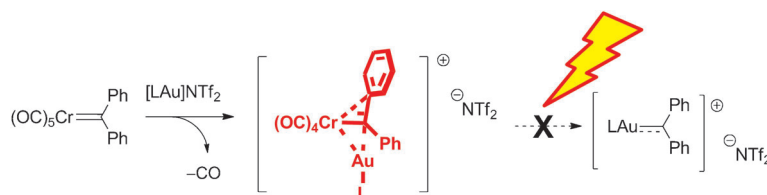
**Nicht auf der gleichen Wellenlänge:** Eine Serie von lichtresponsiven Agentien wird beschrieben, deren Aktivierungswellenlänge mithilfe leicht zugänglicher Fluorophore über den sichtbaren Bereich und in den Nah-IR-Bereich hinein eingestellt

werden kann, sodass mehrere Spezies orthogonal kontrolliert werden können. Mithilfe dieser Agentien wurden der Austausch zwischen Organellen, die Zerlegung von Stressfasern und der Lichtdosisabhängige Zelltod ausgelöst.

### Photoaktivierbare Agentien

T. A. Shell,\* J. R. Shell, Z. L. Rodgers, D. S. Lawrence\* — 894–897

Tunable Visible and Near-IR Photoactivation of Light-Responsive Compounds by Using Fluorophores as Light-Capturing Antennas



**Ich will nicht frei sein!** Während typische Fischer-artige Chrom-Carben-Komplexe ihren organischen Liganden mit Leichtigkeit auf Gold übertragen, setzen Chrom-Komplexe ohne Heteroatom-Substituenten keine unstabilierten Gold-

Carbenoide frei, wie sie oft bei mechanistischen Diskussionen zur  $\pi$ -Säure Katalyse beschrieben werden. Stattdessen werden bimetallische Anordnungen gebildet, in denen die Ladungsdichte über mehrere Atome delokalisiert wird.

### Carbophile Katalysatoren

G. Seidel, B. Gabor, R. Goddard, B. Heggen, W. Thiel, A. Fürstner\* — 898–901

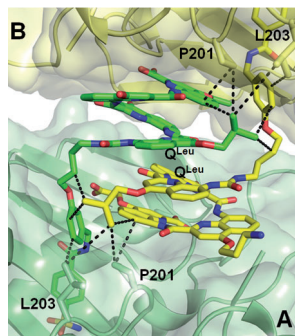
Gold Carbenoids: Lessons Learnt from a Transmetalation Approach





## Foldamer-Protein-Wechselwirkungen

J. Buratto, C. Colombo, M. Stupfel,  
S. J. Dawson, C. Dolain,  
B. Langlois d'Estaintot, L. Fischer,  
T. Granier, M. Laguerre, B. Gallois,\*  
I. Huc\* 902–906



Ein Foldamer, das an eine Proteinoberfläche bindet, wurde nach einer Strategie entworfen, die einen bekannten Proteinliganden nutzt, um das Foldamer anzuknüpfen. Kandidaten werden zunächst in Gegenwart des Proteins CD-spektroskopisch untersucht. Dann werden Strukturinformationen über die Foldamer-Protein-Interaktion gesammelt, bevor eine starke Bindung aufgebaut ist. Die Kristallstruktur humaner Carboanhydrase (A-, B-Ketten) mit dem Titel-Foldamer (Stabmodelle) ist gezeigt.



Structure of a Complex Formed by a Protein and a Helical Aromatic Oligoamide Foldamer at 2.1 Å Resolution



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



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



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



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.

## Angewandte Berichtigung

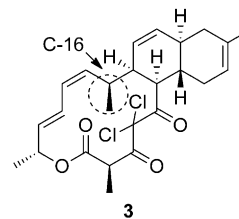
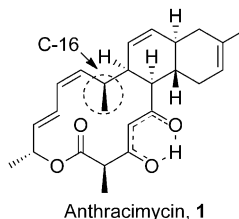
Anthracimycin, a Potent Anthrax Antibiotic from a Marine-Derived Actinomycete

K. H. Jang, S.-J. Nam, J. B. Locke,  
C. A. Kauffman, D. S. Beatty, L. A. Paul,  
W. Fenical\* 7976–7978

Angew. Chem. 2013, 125

DOI: 10.1002/ange.201302749

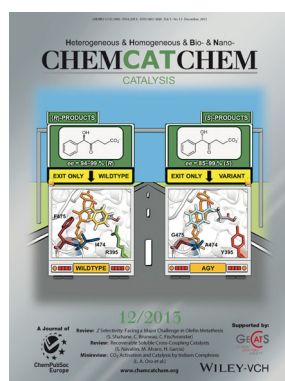
Die Strukturformeln, die in dieser Zuschrift für Anthracimycin (**1**) und sein Dichlorderivat **3** angegeben sind, müssen berichtigt werden, um die korrekte Konfiguration an C-16 wiederzugeben. Die richtigen Strukturen sind hier abgebildet.



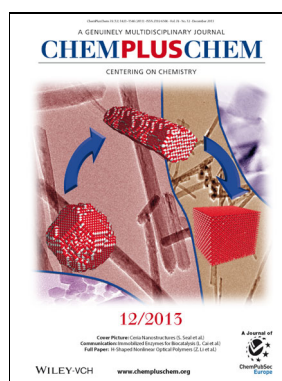
## Weitere Informationen zu:



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



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



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



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