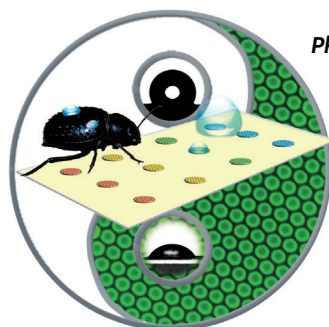
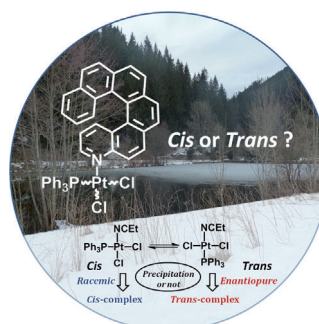


... dreier Zn^{II} -Komplexe unter UV-Licht wird von P. Naumov, J. J. Vittal et al. in ihrer Zuschrift auf S. 6017 ff. beschrieben. Dieses visuell eindrucksvolle dynamische Verhalten resultiert aus der Akkumulation und plötzlichen Freisetzung von mechanischer Spannung infolge von [2+2]-Photocycloadditionen im Kristall. Ein Verständnis dieses Effekts, der an das Aufplatzen von Popcorn erinnert, könnte bei der Entwicklung neuer lichtgetriebener mechanischer Aktuatoren helfen.

Chiralität in Komplexen

J. Crassous et al. zeigen in ihrer Zuschrift auf S. 5896 ff., wie die *cis-trans*-Isomerie von $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(4\text{-Aza}[6]\text{helicen})\text{PPh}_3]$ durch racemische und enantiomerenreine Formen des 4-Aza[6]helicen-Liganden gesteuert wird.

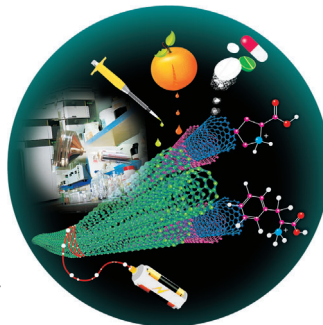


Photonische Kristalle

In ihrer Zuschrift auf S. 5901 ff. berichten M. Li, Y. Song et al. über einen photonisch-kristallinen Mikrochip mit einer Mikrostruktur, die der nebel-sammelnden Struktur auf dem Rücken des Nebeltrinker-Käfers nachempfunden ist.

Massenspektrometrie

In der Zuschrift auf S. 6046 ff. demonstrieren T. Pradeep et al., dass ein mit Kohlenstoff-nanoröhren imprägniertes Papier zur Erzeugung von Ionen aus verschiedenen Analyten bei Spannungen bis hinab zu 3 V verwendet werden kann.



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

jspiess@wiley-vch.de

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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

Erhältlich im
App Store

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

- 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.



„... Heute sind sind die Forschungskontexte, in denen die Arbeiten über MOFs platziert sind oder werden, enorm vielgestaltig und vielsprachig, und ebenso breit gefächert entwickeln sich die fachlichen Hinter- und Beweggründe aller Beteiligten, manchmal auch mit sehr weit hergeholtem Bezug zum Original. Daher sind Unterscheidungen und Sorgfalt im wissenschaftlichen Sprachgebrauch und Ausdruck wichtig ...“

Lesen Sie mehr im Editorial von R. A. Fischer.

Editorial

R. A. Fischer* _____ 5824 – 5825

MOFs: Metall-organische Gerüstverbindungen – die neuen Tausendsassas der Anorganiker

Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

5842 – 5845

Copper-Mediated Cross-Coupling Reactions

Gwilherm Evano, Nicolas Blanchard

Bücher

rezensiert von F. W. Patureau,
L. J. Goossen _____ 5846 – 5847



„Ich bewundere die, die das tun, was sie wirklich tun wollen.“

Mein Rat für Studenten: Lest so viele Forschungsarbeiten wie möglich und bekommt einen Blick für das große Ganze ...“

Dies und mehr von und über Insung S. Choi finden Sie auf Seite 5848.

Autoren-Profil

Insung S. Choi _____ 5848

Nachrichten



F. Merkt



F. Laquai



O. Reich



C. T. Campbell

Otto-Bayer-Preis: F. Merkt _____ 5849

Hoechst-Dozentenpreis: F. Laquai 5849

Bunsen-Kirchhoff-Preis: O. Reich — 5849

Robert Burwell Lectureship:
C. T. Campbell _____ 5849

Nachrufe



© Todd Marder

Kenneth Wade starb am 16. März 2014. Ihm sind wesentliche Fortschritte in der präparativen Hauptgruppen-Organometallchemie zu verdanken, und er wird vor allem wegen der Wade-Regeln, einem Satz empirischer Regeln, die die Zahl der Gerüstelektronenpaare mit der Polyederform von Boran- und Carboranclustern verknüpfen, in Erinnerung bleiben.

Kenneth Wade (1932–2014)

C. E. Housecroft* _____ 5850–5851

Highlights

Arine

C. Holden (née Hall),
M. F. Greaney* _____ 5854–5857

Die Hexadehydro-Diels-Alder-Reaktion:
Ein Meilenstein der Arinchemie



Triene sind der Ausgangspunkt für einen neuen Zugang zu Arinen durch [4+2]-Diels-Alder-Cycloaddition. Der Ansatz ist

reagensfrei und besonders atomeffizient: Alle Atome der Ausgangsverbindung verbleiben im Produkt (siehe Schema).

Kurzaufsätze

Wirkstoff-Forschung

T. Rodrigues, P. Schneider,
G. Schneider* _____ 5858–5866

Neue chemische Strukturen durch
Mikrofluidiksysteme



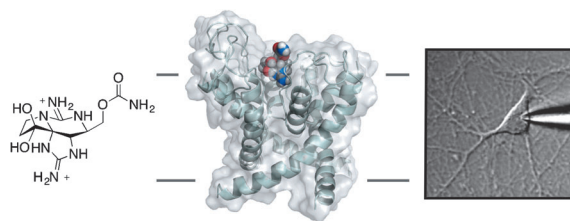
Mit dem Strom schwimmen: Kontinuierliche Fluss-Reaktoren werden zunehmend für die organische Synthese verwendet. Diese wegweisende Technologie wird bereits sehr erfolgreich zur Erschließung neuer chemischer Räume in der chemischen Biologie und Wirkstoff-Forschung eingesetzt. Dieser Kurzaufsatz beschreibt den Stand der Technik und gibt einen Überblick über die wichtigsten aktuellen Entwicklungen.

Aufsätze

Naturstoffe

A. P. Thottumkara, W. H. Parsons,
J. Du Bois* 5868 – 5894

Saxitoxin



chemische Synthese • chemisches Design • chemische Biologie

... und alles Wasser im Strom wurde in Blut verwandelt. Und die Fische im Strom starben (Exodus 7:20-21). Seine pharmakologischen Wirkungen sind seit dem Altertum dokumentiert und haben Saxitoxin

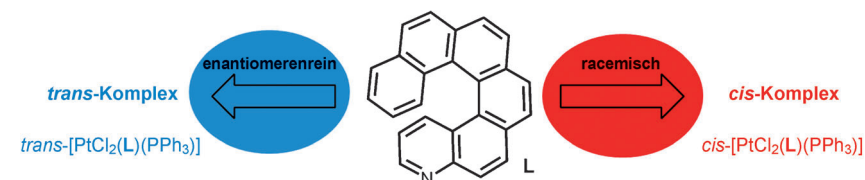
einen ehrwürdigen Platz in den Annalen der Naturstoffwissenschaft verschafft. Die Chemie und die chemische Biologie dieses äußerst faszinierenden Naturstoffs sind Thema des Aufsatzes.

Zuschriften

Chiralität in Komplexen

D. Mendola, N. Saleh, N. Vanthuyne,
C. Roussel, L. Toupet, F. Castiglione,
T. Caronna, A. Mele,
J. Crassous* 5896 – 5900

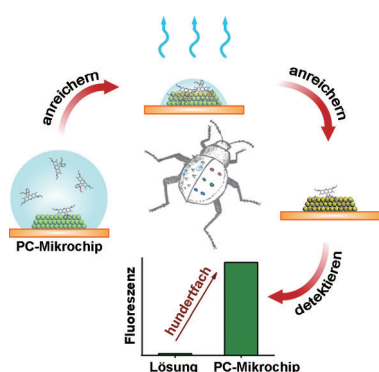
Aza[6]helicene Platinum Complexes:
Chirality Control of *cis-trans* Isomerism



Ligand mit ungeahnten Qualitäten: Die *cis-trans*-Isomerie des Komplexes $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{-(4-Aza[6]helicen)PPh}_3]$ kann überraschenderweise über den Zusatz der racemi-

schen und enantiomerenreinen Formen des 4-Aza[6]helicen-Liganden gesteuert werden.

Frontispiz



Ultraspurendetektion: Ein photonisch-kristalliner (PC-)Mikrochip mit einer hydrophilen/hydrophoben Mikrostruktur, die der nebensammelnden Struktur auf dem Rücken des Nebeltrinker-Käfers nachempfunden ist, wurde mit einem Tintenstrahldruckverfahren hergestellt. Dieser Mikrochip kann einen Analyten aufgrund von Benetzungsunterschieden anreichern und die Fluoreszenz durch den Stoppbandeffekt des photonischen Kristalls verstärken (siehe Bild).

Photonische Kristalle

J. Hou, H. Zhang, Q. Yang, M. Li,*
Y. Song,* L. Jiang 5901 – 5905

Bio-Inspired Photonic-Crystal Microchip
for Fluorescent Ultratrace Detection

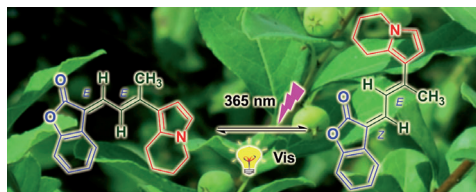
Innen-Rücktitelbild

Naturstoffe

Z.-L. Wu, B.-X. Zhao, X.-J. Huang,
G.-Y. Tang, L. Shi, R.-W. Jiang, X. Liu,
Y. Wang,* W.-C. Ye* — 5906 – 5909



Suffrutines A and B: A Pair of Z/E
Isomeric Indolizidine Alkaloids from the
Roots of *Flueggea suffruticosa*



Die Entdeckung eines Paares neuartiger Indolizidin-Alkaloide mit einzigartigem hochkonjugiertem C₂₀-Rückgrat in den Wurzeln von *Flueggea suffruticosa* bereichert die Familie der Indolizidin-Alkaloide

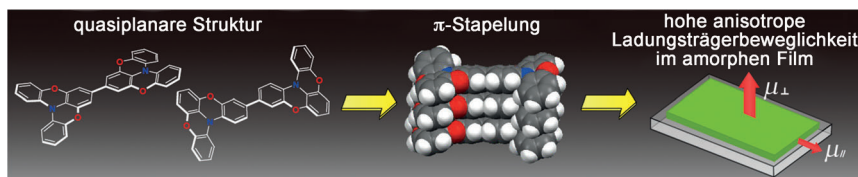
um eine weitere Klasse. Die Z-E-Isomere wandelten sich unter Bestrahlung ineinander um, und die *trans,trans*-Form reguliert stark die Morphologie von Neuro-2a-Zellen.

Heterocyklen

A. Wakamiya,* H. Nishimura,
T. Fukushima, F. Suzuki, A. Saeki, S. Seki,
I. Osaka, T. Sasamori, M. Murata,
Y. Murata,* H. Kaji* — 5910 – 5914



On-Top π -Stacking of Quasiplanar
Molecules in Hole-Transporting
Materials: Inducing Anisotropic Carrier
Mobility in Amorphous Films



Amorph? In Ordnung! Dimere partiell sauerstoffverbrückte Triarylamine bilden π -Stapel im kristallinen Zustand und induzieren einen hohen anisotropen Ladungstransport in der Stapelrichtung.

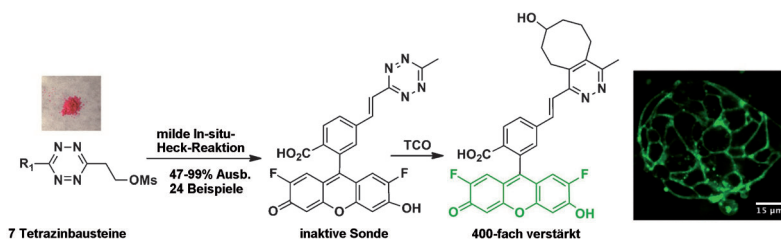
Die seitliche π -Stapelung der Verbindungen bleibt sogar in im Vakuum abgeschiedenen amorphen Filmen erhalten, die darum eine gerichtete Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen.

Synthesemethoden

H. X. Wu, J. Yang, J. Šečutė,
N. K. Devaraj* — 5915 – 5919



In Situ Synthesis of Alkenyl Tetrazines for
Highly Fluorogenic Bioorthogonal Live-
Cell Imaging Probes



Sondenbibliothek: Die In-situ-Synthese von (E)-3-substituierten 6-Alkenyl-1,2,4,5-tetrazinen durch eine Eliminierungs-Heck-Kaskadenreaktion wird beschrieben. 24 Beispiele von π -konjugierten Tetrazinderivaten wurden erhalten, darunter

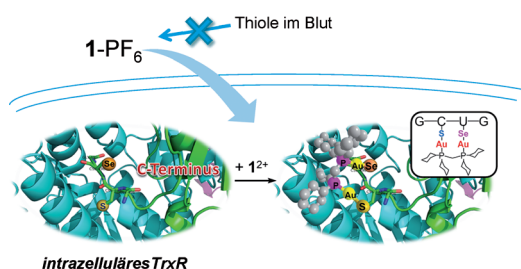
Fluoreszenzsonden, die bei Reaktion mit Dienophilen einen drastischen Fluoreszenzanstieg zeigen. Ihre Verwendung für die Bildgebung lebender Zellen wird demonstriert. TCO = *trans*-Cycloocten.

Goldmedizin

T. Zou, C. T. Lum, C.-N. Lok, W.-P. To,
K.-H. Low, C.-M. Che* — 5920 – 5924

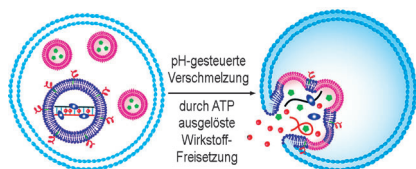


A Binuclear Gold(I) Complex with Mixed
Bridging Diphosphine and Bis(N-
Heterocyclic Carbene) Ligands Shows
Favorable Thiol Reactivity and Inhibits
Tumor Growth and Angiogenesis In Vivo



Stabiler Goldkurs: Ein zweikerniger Gold(I)-Komplex (**1-PF₆**) erwies sich als stabil gegenüber Thiolen im Blut sowie als stark bindender Inhibitor der Thiothionin-Reduktase (TrxR). In-vivo-Antitumorstu-

dien ergaben eine Hemmung des Tumorstadiums bei Mäusen mit HeLa-Heterotransplantaten um 81 % sowie eine Hemmung hoch aggressiver Maus-B16-F10-Melanome um 62 %.



Das „Energimolekül“ als Auslöser: Ein Transportsystem aus einem fusogenen Liposom mit ATP-responsiven Elementen und einem niedermolekularen Wirkstoff als Inhalt sowie einem Liposom mit ATP als Inhalt wurde für eine ATP-ausgelöste Wirkstoff-Freisetzung entwickelt. Die direkte Freisetzung von extrinsischem ATP unterstützt die Wirkstoff-Freisetzung aus dem fusogenen Liposom in den aciden intrazellulären Kompartimenten nach pH-gesteuerter Membranverschmelzung.

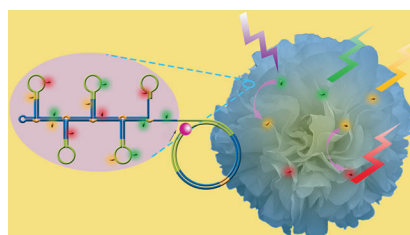
Wirkstoff-Transport

R. Mo,* T. Jiang, Z. Gu* — 5925 – 5930

Enhanced Anticancer Efficacy by ATP-Mediated Liposomal Drug Delivery



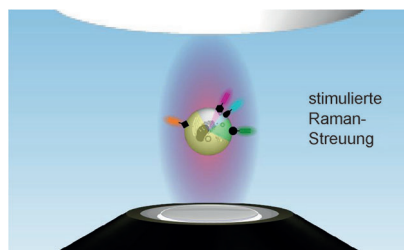
Farbenfrohe Technik: Ein einfacher Ansatz zur Herstellung von aptamerkonjugierten FRET-Nanoblumen (NFs) durch Rolling-Circle-Amplifikation für die Fluoreszenzbildgebung und den optisch verfolgbaren Wirkstofftransport wird beschrieben. Die NF-Bildung ist unabhängig von der Sequenz der Matrize, sodass ein kompliziertes DNA-Basenpaardesign, wie es beim konventionellen Nanostrukturaufbau nötig ist, vermieden wird.



Bioimaging

R. Hu, X. Zhang, Z. Zhao, G. Zhu, T. Chen, T. Fu, W. Tan* — 5931 – 5936

DNA Nanoflowers for Multiplexed Cellular Imaging and Traceable Targeted Drug Delivery

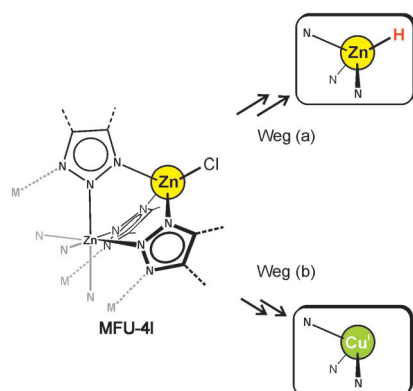


Raman-Mikroskopie: Alkine weisen zusätzlich zur Klick-Chemie-Reaktivität eine spezifische Raman-Streuung im Raman-stummen Bereich einer Zelle auf (siehe Bild). Die Kopplung dieses spektroskopischen Erkennungsmerkmals mit der Raman-Mikroskopie liefert eine neue Bildgebungsmethode, die über die Fluoreszenz- und markierungsfreie Mikroskopie hinausgeht.

Stimulierte Raman-Streuung

S. Hong, T. Chen, Y. Zhu, A. Li, Y. Huang,* X. Chen* — 5937 – 5941

Live-Cell Stimulated Raman Scattering Imaging of Alkyne-Tagged Biomolecules



Koordinativ ungesättigte Metallzentren, wie Zink(II)-hydrid und Kupfer(I), wurden in die MFU-4l-Struktur eingebunden (siehe Bild). Cu^I-MFU-4l chemisorbiert O₂, N₂ und H₂ reversibel mit isosterischen Adsorptionswärmen von 32–53 kJ mol⁻¹. Der festgestellte Hydridtransfer auf Elektrophile und die starke Bindung von kleinen Gasmolekülen verweisen auf das Potenzial dieser Metall-organischen Gerüste als katalytische Materialien.

Bindung kleiner Moleküle

D. Denysenko, M. Grzywa, J. Jelic, K. Reuter, D. Volkmer* — 5942 – 5946

Scorpionate-Type Coordination in MFU-4l Metal–Organic Frameworks: Small-Molecule Binding and Activation upon the Thermally Activated Formation of Open Metal Sites



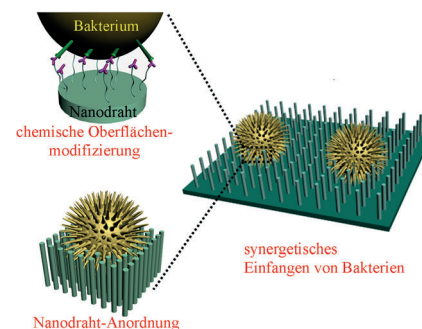
Nanotechnologie

Y.-Q. Li, B. Zhu, Y. Li, W. R. Leow, R. Goh,
B. Ma, E. Fong, M. Tang,
X. Chen* ————— 5947 – 5951



A Synergistic Capture Strategy for
Enhanced Detection and Elimination of
Bacteria

Ein **synergetischer Effekt** von Oberflächenchemie und -nanotopographie liegt einem Bakterien-Einfangsystem zugrunde. Anordnungen von Siliciumnanodrähten wurden mit Bakterien bindenden, molekularen Verbindungen funktionalisiert, und die Einfangeffizienz dieser Substrate war deutlich höher als für modifizierte ebene Siliciumoberflächen. Bakterielle Pathogene können hoch empfindlich nachgewiesen und eliminiert werden.



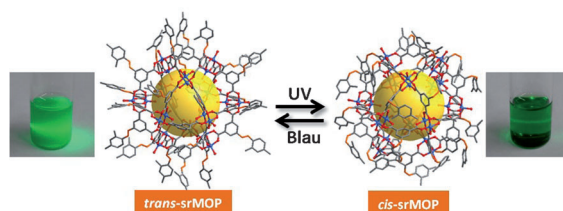
Innentitelbild

Metall-organische Gerüstverbindungen

J. Park, L.-B. Sun, Y.-P. Chen, Z. Perry,
H.-C. Zhou* ————— 5952 – 5956



Azobenzene-Functionalized Metal–
Organic Polyhedra for the Optically
Responsive Capture and Release of Guest
Molecules



Lichtgesteuerte Löslichkeit: Stimuli-responsive Metall-organische Polyeder (srMOPs), die mit Azobenzol funktionalisiert sind, isomerisieren unter UV-Licht von unlöslichen *trans*- in lösliche *cis*-Azobenzol-srMOPs; blaues Licht kehrt

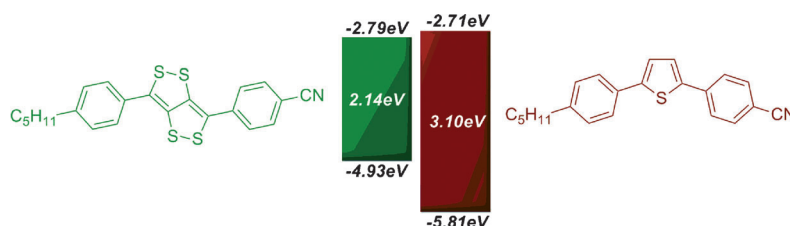
den Prozess wieder um (siehe Bild). Gastmoleküle werden bei der *cis-trans*-Isomerisierung eingefangen und bei der *trans-cis*-Isomerisierung wieder freigesetzt.

Konjugierte Materialien

D. J. Schipper, L. C. H. Moh, P. Müller,
T. M. Swager* ————— 5957 – 5961



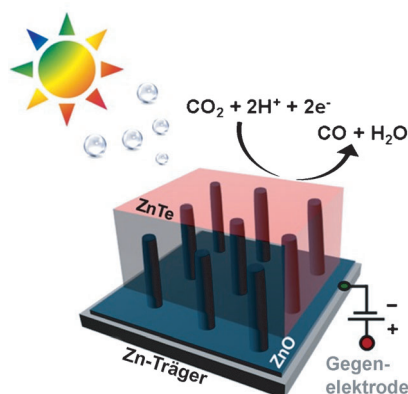
Dithiolodithiole as a Building Block for
Conjugated Materials



Eine Reihe von Verbindungen mit dem Dithiolodithiol(C_4S_4)-Heterocyclus wurde synthetisiert und charakterisiert. Die Eigenschaften von C_4S_4 -basierten Verbindungen lassen sich leicht durch Variation

der Substituenten beeinflussen. Die optischen und elektronischen Eigenschaften der C_4S_4 -Derivate sind zu denen der ähnlichen und vielfach eingesetzten Thiophenanaloga komplementär.

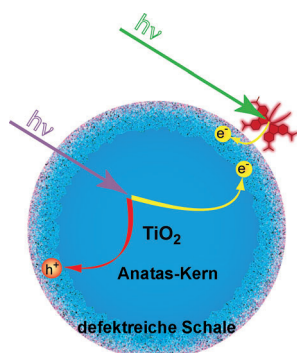
Ohne fremde Hilfe: Zinktellurid (ZnTe) mit Zinkblendegitter wurde durch einfache, tensidfreie Umkristallisation auf einem Zn/ZnO-Nanodrahtsubstrat erzeugt. Die ZnTe-Elektrode zeigte als Photokathode in der CO₂-Reduktion (siehe Bild) eine effiziente und stabile CO-Bildung bei –0.2 bis –0.7 V ohne Verwendung eines Hilfsreagens.



Photokathoden

J.-W. Jang, S. Cho, G. Magesh, Y. J. Jang, J. Y. Kim, W. Y. Kim, J. K. Seo, S. Kim, K.-H. Lee,* J. S. Lee* — 5962 – 5967

Aqueous-Solution Route to Zinc Telluride Films for Application to CO₂ Reduction



Elektronen in der Falle: Röntgenabsorptionsspektren von photoangeregten blanken und farbstoffsensibilisierten TiO₂-Nanopartikeln (NPs) zeigen, dass bei reinem Anatas-TiO₂ Elektronen tief in der defektreichen Oberflächenschale eingefangen werden, während Elektroneninjektion vom Farbstoff sowohl bei Anatas- als auch amorphen NPs zu Oberflächeneinfang führt (siehe Bild). Bei blankem amorphem TiO₂ findet der Einfang an vorhandenen Defekten statt.

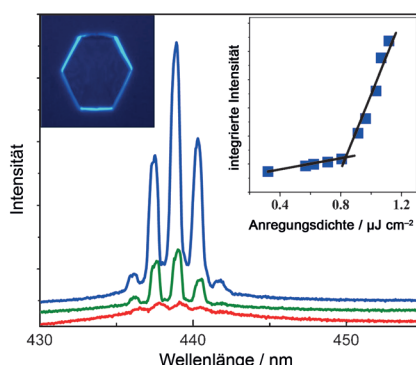
Elektronenfallen

M. H. Rittmann-Frank, C. J. Milne, J. Rittmann, M. Reinhard, T. J. Penfold, M. Chergui* — 5968 – 5972

Mapping of the Photoinduced Electron Traps in TiO₂ by Picosecond X-ray Absorption Spectroscopy



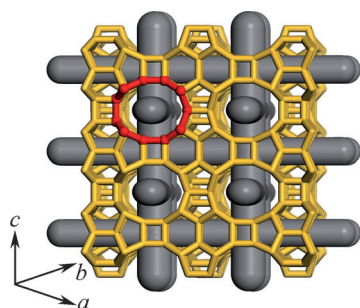
Organische Mikrolaser: Sechseckige organische Mikroscheiben wurden mit einer einfachen Selbstorganisationsmethode in Lösung hergestellt. Die Mikroscheiben zeigen eine Laserwirkung im Flüstergalerie-Modus (WGM; siehe Bild), und sie tragen zur Miniaturisierung der Laserquelle und zur Integration von photonischen Objekten bei.



Organische Mikrolaser

X. D. Wang, Q. Liao,* Q. H. Kong, Y. Zhang, Z. Z. Xu, X. M. Lu, H. B. Fu* — 5973 – 5977

Whispering-Gallery-Mode Microlaser Based on Self-Assembled Organic Single-Crystalline Hexagonal Microdisks



Das stabile Germanosilicat PKU-16 mit 3D-11 × 11 × 12-Ringkanälen (siehe Bild) wurde mithilfe einer einfachen organischen strukturdirektierenden Verbindung synthetisiert. Nanometergroßes PKU-16 wurde durch neuartige Rotationselektronenbeugungsmethoden strukturell charakterisiert: PKU-16 steht mit dem Polymorph C von Zeolith β über eine Rotation der Hälfte der 4-Ringe in den doppelten *mtw*-Einheiten in Beziehung.

Zeolithstrukturen

W. Hua, H. Chen, Z. B. Yu, X. Zou, J. Lin,* J. Sun* — 5978 – 5981

A Germanosilicate Structure with 11 × 11 × 12-Ring Channels Solved by Electron Crystallography





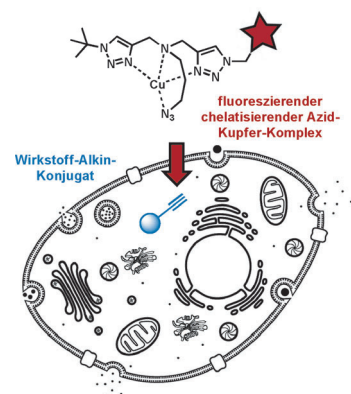
Bioorthogonale Klick-Chemie

V. Bevilacqua, M. King, M. Chaumontet,
M. Nothisen, S. Gabillet, D. Buisson,
C. Puente, A. Wagner,
F. Taran* _____ 5982 – 5986



Copper-Chelating Azides for Efficient Click
Conjugation Reactions in Complex Media

Chelatisierende Azide, die Kupferkomplexe zur effizienten Ligation von Alkinen in komplexen biologischen Medien bilden, wurden entwickelt. Aus einer Reihe von Aziden mit Stickstoffheterocyclen führte ein Bistriazol-Azid zu ultraschnellen Klick-Reaktionen mit Alkinen innerhalb von Sekunden unter verdünnten Bedingungen. Die Reaktivität und Stabilität dieses Kupferkomplexes ermöglichten effiziente Klick-Reaktionen in lebenden Zellen.

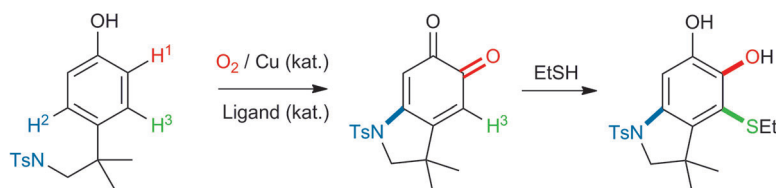


Synthesemethoden

K. V. N. Esguerra, Y. Fall,
J.-P. Lumb* _____ 5987 – 5991



A Biomimetic Catalytic Aerobic
Functionalization of Phenols



Auf direktem Weg: Mehrfach funktionalisierte Arene sind durch C-H-Funktionalisierung unter Bildung von C-O-, C-N- und C-S-Bindungen erhältlich, lediglich gekoppelt mit der Reduktion von O_2 zu H_2O . Die Methode beruht auf einer regio-

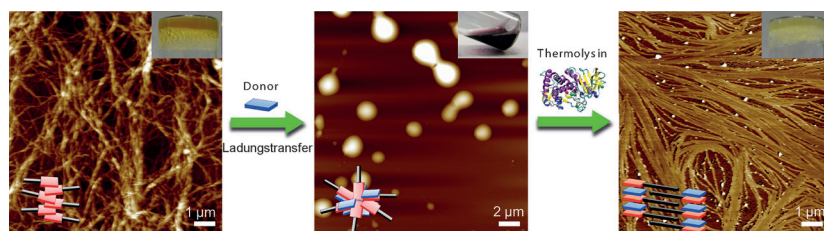
und chemoselektiven kupferkatalysierten aeroben Phenoloxigenierung zu *ortho*-Chinonen (siehe Schema) und folgt somit dem Vorbild der Melanogenese, eines wichtigen Biosynthesepfads.

Ladungstransfer-Nanostrukturen

S. K. M. Nalluri, C. Berdugo, N. Javid,
P. W. J. M. Frederix,
R. V. Ulijn* _____ 5992 – 5997



Biocatalytic Self-Assembly of
Supramolecular Charge-Transfer
Nanostructures Based on n-Type
Semiconductor-Appended Peptides



Aufbau durch Biokatalyse: Eindimensionale chirale Ladungstransfer-Nanofasern wurden durch biokatalytische Selbstorganisation von Naphthalindiimid-Aminosäure/Dipeptid-Akzeptoren und Dial-

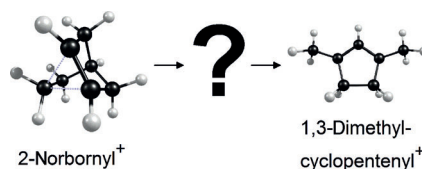
koxyl-/Dihydroxynaphthalin-Donoren aufgebaut. In den so erhaltenen wässrigen Hydrogelen führte die Ladungstransfer-induzierte Gel-Sol-Gel-Umwandlung zu weitreichenden Morphologieänderungen.

Carbokationen

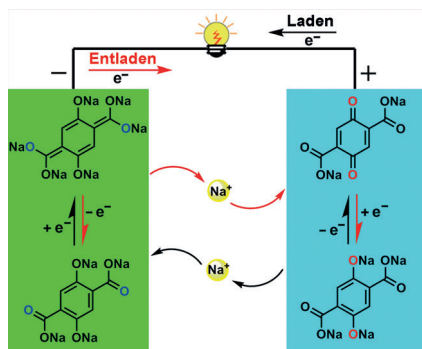
J. D. Mosley, J. W. Young, J. Agarwal,
H. F. Schaefer, III, P. v. R. Schleyer,
M. A. Duncan* _____ 5998 – 6001



Structural Isomerization of the Gas-Phase
2-Norbornyl Cation Revealed with Infrared
Spectroscopy and Computational
Chemistry



Das berühmteste Carbokation ist das 2-Norbornylkation, $C_7H_{11}^+$. Seine Struktur in der kondensierten Phase ist bekannt (links im Schema), für die Gasphasenstruktur gibt es aber bisher keinen direkten Beleg. Mit IR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass 2-Norbornyl in das 1,3-Dimethylcyclopentenyl-Kation umlagern kann. Dieses Ion ist das globale Minimum auf der $C_7H_{11}^+$ -Potentialfläche, eine Tatsache, die in früheren theoretischen Analysen übersehen wurde.

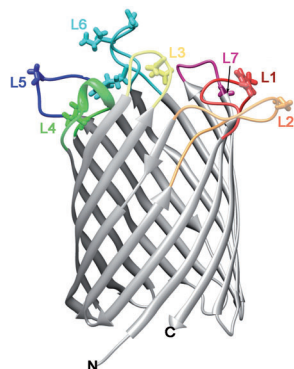


Das Tetranatriumsalz der 2,5-Dihydroxyterephthalsäure (Na_4DHTPA) reagiert reversibel mit zwei Na^+ -Ionen bei 1.6–2.8 V und 0.1–1.8 V. Das Material kann zum Aufbau einer symmetrischen vollorganischen „Schaukelstuhl“-Zelle mit einer Durchschnittsspannung von 1.8 V und einer Energiedichte von etwa 65 Wh kg^{-1} verwendet werden.

Natriumbatterien

S. W. Wang, L. J. Wang, Z. Q. Zhu, Z. Hu, Q. Zhao, J. Chen* — 6002–6006

All Organic Sodium-Ion Batteries with $\text{Na}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$



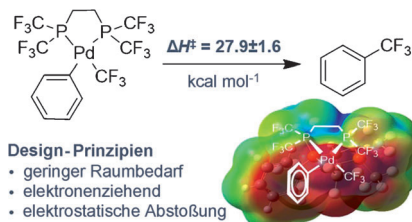
Lipophil immobilisiert: Die OmpG-Nanopore wurde durch Dodecylierung modifiziert, wobei jede der sieben Schleifen in der Membran verankert wurde. Elektro-physiologischen und NMR-spektroskopische Experimenten zufolge erzeugt die so festgelegte Schleife 6 eine konstitutiv offene Nanopore, und die Schleifen 1 und 5 bilden ein Gerüst, das Bewegungen auf der Nano- bis Millisekundskaala steuert.

Proteinnanoporen

T. Zhuang, L. K. Tamm* — 6007–6012

Control of the Conductance of Engineered Protein Nanopores through Concerted Loop Motions

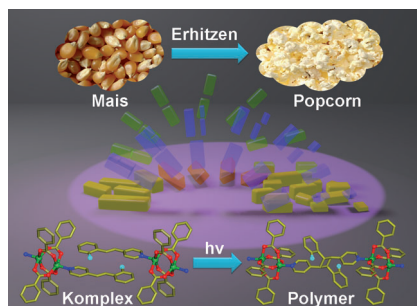
Theorie und Praxis: Mit computergestützten Studien wurde ein neuer Ligand designt, der eine nicht offensichtliche Reaktion auslöst und allgemein akzeptierten Reaktivitätstendenzen zu widersprechen scheint. Der $\{\text{Pd}^{\text{II}}(\text{Ph})(\text{CF}_3)\}$ -Komplex eines Liganden mit zwei Bis(trifluormethyl)phosphanyl-Donorgruppen wurde synthetisiert. Der zweizählige Ligand weist einen kleinen Bisswinkel auf und bedingt eine hohe Reaktivität in der reduktiven Eliminierung von PhCF_3 .



Computerchemie

M. C. Nielsen, K. J. Bonney, F. Schoenebeck* — 6013–6016

Computational Ligand Design for the Reductive Elimination of ArCF_3 from a Small Bite Angle Pd^{II} Complex: Remarkable Effect of a Perfluoroalkyl Phosphine



UV-Licht bringt Kristalle zum platzen: Die Kristalle dreier Metallkomplexe platzen bei Bestrahlung mit UV-Licht wie Popcorn auf. Die Ergebnisse zeigen, dass [2+2]-Photocycloadditionen im Festkörper für die Umwandlung von Licht in mechanische Bewegung genutzt werden können.

Festkörperreaktivität

R. Medishetty, A. Husain, Z. Bai, T. Runčevski, R. E. Dinnebier, P. Naumov,* J. J. Vittal* — 6017–6021

Single Crystals Popping Under UV Light: A Photosalient Effect Triggered by a [2+2] Cycloaddition Reaction

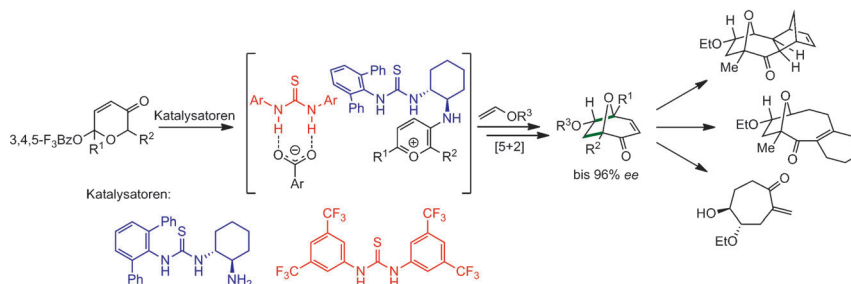
Titelbild

Synthesemethoden

M. R. Witten,
E. N. Jacobsen* — 6022 – 6026



Catalytic Asymmetric Synthesis of 8-Oxabicyclooctanes by Intermolecular [5+2] Pirylium Cycloadditions



Zwei Thioharnstoffkatalysatoren vermitteln gemeinsam die Titelreaktion zur Bildung nützlicher chiraler Bausteine, die über eine Reihe von Komplexitätserzeugungen

umgewandelt werden können in verschiedenartige Molekülarchitekturen überführt werden können.



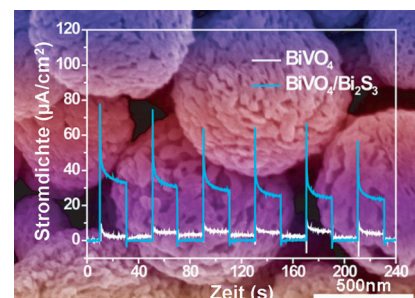
Photoelektrochemie

X. Gao, H. B. Wu, L. Zheng, Y. Zhong,
Y. Hu,* X. W. Lou* — 6027 – 6031



Formation of Mesoporous Heterostructured BiVO₄/Bi₂S₃ Hollow Discoids with Enhanced Photoactivity

Einzigartige Merkmale: Heterostrukturierte hohle BiVO₄/Bi₂S₃-Diskoide mit mesoporöser Schale wurden durch einfache Anionenaustauschreaktion von BiVO₄-Diskoiden in wässriger Na₂S-Lösung synthetisiert. Bedingt durch die Heterostruktur zeigen sie einen deutlich erhöhten Photostrom und erhöhte photokatalytische Aktivität in der Reduktion von Cr^{VI} unter sichtbarem Licht.



DOI: 10.1002/ange.201404787

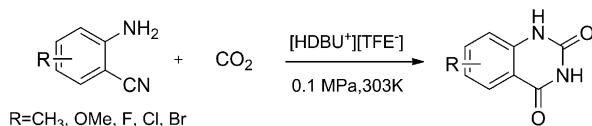
Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Zur hundertsten Wiederkehr des Geburtstages von Walther Nernst beginnt Heft 11/1964 mit einer Gedenkschrift auf diesen großen Chemiker. Nachdem ihn Studium und Promotion an viele Orte, wie Zürich, Berlin, Graz oder Würzburg, geführt hatten, habilitierte er sich 1888 in Leipzig über „Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen“; diese Schrift enthielt bereits die sogenannte „Nernst-Gleichung“, die als wichtige Brücke zwischen Elektrochemie und Thermo-

dynamik gilt. In Göttingen wurde Nernst der Aufbau einer größeren Gruppe ermöglicht, zudem konnte er seinen erfinderischen Neigungen durch die Entwicklung der Nernst-Lampe nachgehen. Mitarbeiter und Weggefährten behielten besonders seine Vorurteilsfreiheit in Erinnerung: Die von ihm betreute Experimentalarbeit der Engländerin Miss Moltby war im Jahr 1895 die erste Promotion einer Frau in Deutschland. Nach 15 Jahren in Göttingen und dem Umzug

nach Berlin sollte dort die Aufstellung des „Nernstschen Wärmetheorems“ folgen, welches heute als 3. Hauptsatz der Thermodynamik bekannt ist. Schließlich erhielt Nernst im Jahr 1920 für seine thermodynamischen Arbeiten den Nobelpreis für Chemie. Anlässlich des 150. Geburtstages von Walther Nernst findet in diesem Jahr ein Symposium in Berlin statt.

Lesen Sie mehr in Heft 11/1964



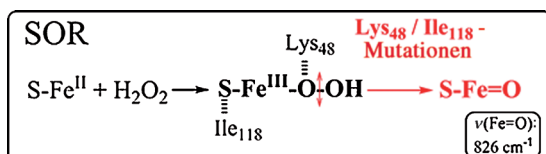
Kein Druck: Die Reaktion von CO₂ mit verschiedenen 2-Aminobenzonitrilen in der difunktionellen protischen ionischen Flüssigkeit [HDBU⁺][TfE⁻] gelang bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur und lieferte die Titelverbindungen in

exzellenten Ausbeuten. Die ionische Flüssigkeit dient zugleich als Katalysator und Lösungsmittel und aktiviert sowohl CO₂ als auch die Substrate. DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, TFE = Trifluorethanol.

Heterocyclen

Y. F. Zhao, B. Yu, Z. Z. Yang, H. Y. Zhang, L. D. Hao, X. Gao, Z. M. Liu* **6032 – 6035**

A Protic Ionic Liquid Catalyzes CO₂ Conversion at Atmospheric Pressure and Room Temperature: Synthesis of Quinazoline-2,4(1*H*,3*H*)-diones



Superoxid-Reduktase (SOR) wurde als Modellsystem verwendet, um die Mechanismen zur Bildung von hochvalenten Eisen-Oxo-Intermediaten in Metalloenzymen zu untersuchen. Die Aminosäuren Lys48 und Ile118 in der zweiten

Koordinationssphäre bestimmen die Entstehung und Spaltung der O-O-Bindung des Eisen(III)-Hydroperoxid-Intermediats, das im aktiven Zentrum der Superoxid-Reduktase gebildet wird.

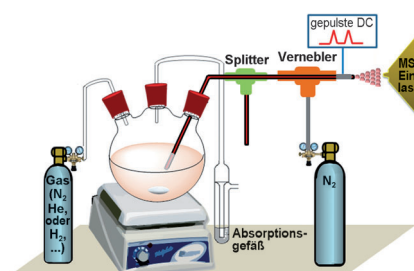
Eisen-Oxo-Intermediate

F. Bonnot, E. Tremey, D. von Stetten, S. Rat, S. Duval, P. Carpentier, M. Clemancey, A. Desbois, V. Nivière* **6036 – 6040**

Formation of High-Valent Iron-Oxo Species in Superoxide Reductase: Characterization by Resonance Raman Spectroscopy



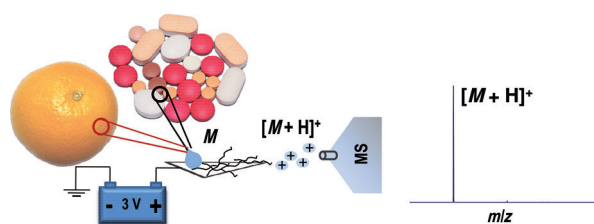
Schnell und einfach lassen sich chemische Reaktionen kontinuierlich mit einem System verfolgen, das auf induktiver ESI-Massenspektrometrie basiert. Es eignet sich auch für luft/feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen und liefert Informationen über die Mechanismen organischer Reaktionen in Lösung, wie die Beobachtung kurzlebiger Intermediate in der Pd/C-katalysierten Hydrogenolyse und mehrerer Intermediate in Negishi-Kreuzkuppelungen belegt.



Massenspektrometrie

X. Yan, E. Sokol, X. Li, G. Li, S. Xu, R. G. Cooks* **6041 – 6045**

On-Line Reaction Monitoring and Mechanistic Studies by Mass Spectrometry: Negishi Cross-Coupling, Hydrogenolysis, and Reductive Amination



Niedrige Spannung: Ein mit Kohlenstoffnanoröhren imprägniertes Papier kann zur Generierung von Ionen aus organischen Molekülen bei Spannungen bis hinab zu 3 V verwendet werden. Pestizide

aus Orangenschale, Inhaltsstoffe von Tabletten und verschiedenste Analyten, darunter Aminosäuren, können auf diese Weise untersucht werden.

Massenspektrometrie

R. Narayanan, D. Sarkar, R. G. Cooks, T. Pradeep* **6046 – 6050**

Molecular Ionization from Carbon Nanotube Paper



Rücktitelbild



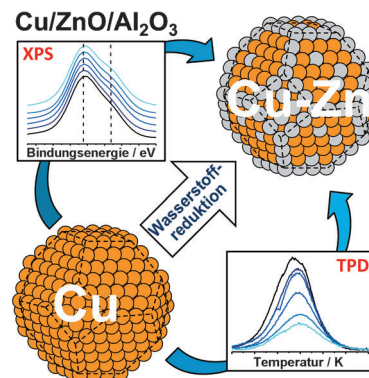
Katalysatorcharakterisierung

S. Kuld, C. Conradsen, P. G. Moses,
I. Chorkendorff,
J. Sehested* 6051 – 6055



Quantification of Zinc Atoms in a Surface Alloy on Copper in an Industrial-Type Methanol Synthesis Catalyst

Metall-Oxid-Wechselwirkungen spielen in der Oberflächenchemie eine wichtige Rolle. Durch eine Untersuchung des industriellen Methanolsynthesekatalysators Cu/ZnO/Al₂O₃ unter reduzierenden Bedingungen wurde die Menge an metallischem Zink in der Kupferoberfläche quantifiziert. Die Methode ermöglicht zudem neue Einblicke in die Cu-ZnO-Synergie in diesem Katalysatorsystem.

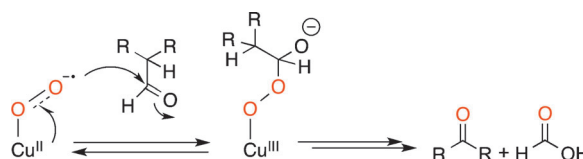


Reaktive Zwischenstufen

P. Pirovano, A. M. Magherusan,
C. McGlynn, A. Ure, A. Lynes,
A. R. McDonald* 6056 – 6060



Nucleophilic Reactivity of a Copper(II)–Superoxide Complex



Nucleophiles Superoxid: Ein Kupfer(II)–Superoxid-Komplex ist bei niedrigen Temperaturen (–80 °C) hochreaktiv und reagiert als Nukleophil mit diversen Elektrophilen. Zum Beispiel kann es elektronenreiche Aldehyde nukleophil deformylieren (Baeyer-Villiger-Oxidation). Diese Ergebnisse bestätigen die postulierte nukleophile Reaktivität von Metall-Superoxid-Zwischenstufen in Katalysezyklen bestimmter Nonhäm-Eisen-Enzyme.

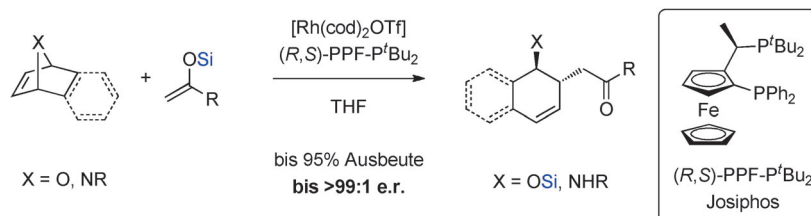
lieren (Baeyer-Villiger-Oxidation). Diese Ergebnisse bestätigen die postulierte nukleophile Reaktivität von Metall-Superoxid-Zwischenstufen in Katalysezyklen bestimmter Nonhäm-Eisen-Enzyme.

Desymmetrisierung

L. Zhang, C. M. Le,
M. Lautens* 6061 – 6064



The Use of Silyl Ketene Acetals and Enol Ethers in the Catalytic Enantioselective Alkylative Ring Opening of Oxa/Aza Bicyclic Alkenes



Spannungsabbau als Allzweckmittel: Die im Titel genannte Umsetzung ist allgemein, mild und mit funktionellen Gruppen

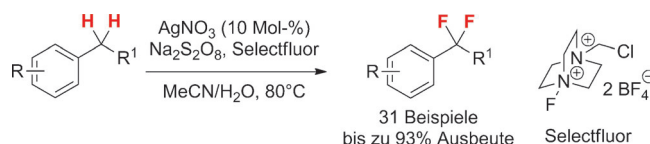
verträglich und lässt sich auf gespannte wie weniger gespannte oxa/azabicyclische Alkene anwenden.

Fluorierung

P. Xu, S. Guo, L. Wang,
P. Tang* 6065 – 6068

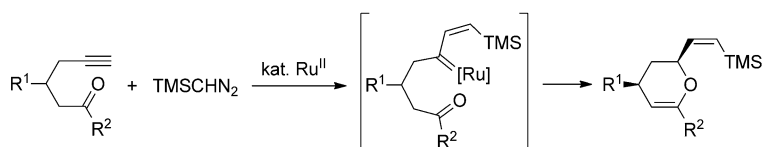


Silver-Catalyzed Oxidative Activation of Benzylic C–H Bonds for the Synthesis of Difluoromethylated Arenes



Selectfluor dient als Fluor-Quelle und AgNO₃ als Katalysator in der oxidativen Aktivierung benzylicher C–H-Bindungen. Diese Methode wurde für den Aufbau von difluormethylierten Arenen aus methylier-

ten Arenen mit verschiedenen Funktionalitäten entwickelt. Die Reaktion ist einfach auszuführen und kann auch für Synthesen im Gramm-Maßstab verwendet werden.



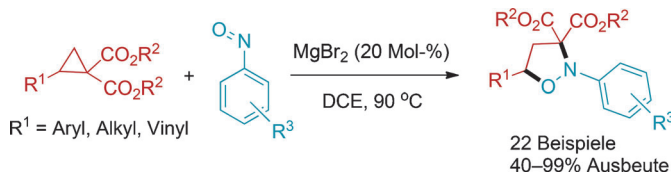
Guter Fang: Eine neuartige Synthese von 2-Vinyldihydropyranen und Dihydro-1,4-oxazinen (Morpholinderivaten) aus Alkinalen und Alkinonen wurde entwickelt. Die Cyclisierungen verlaufen über die

Bildung von katalytischen Rutheniumcarbenen aus terminalen Alkinen und (Trimethylsilyl)diazomethan und deren Abfangen mit Carbonylnucleophilen.

Homogene Katalyse

F. Cambeiro, S. López, J. A. Varela, C. Saá* — 6069–6073

Vinyl Dihydropyrans and Dihydrooxazines: Cyclizations of Catalytic Ruthenium Carbenes Derived from Alkynals and Alkynones



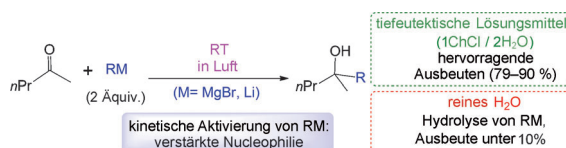
Stereospezifisch und regioselektiv: Die MgBr_2 -katalysierte formale [3+2]-Cycloadditionsreaktion von Donor-Akzeptor-aktivierten Cyclopropanen mit Nitrosoarenen bietet einen neuen Zugang zu

strukturell unterschiedlichen Isoxazolidinen. Die Reaktionen sind experimentell einfach ausführbar und verlaufen mit vollständiger Stereospezifität und perfekter Kontrolle der Regioselektivität.

Heterocyclen

S. Chakrabarty, I. Chatterjee, B. Wibbeling, C. G. Daniliuc, A. Studer* — 6074–6078

Stereospecific Formal [3+2] Dipolar Cycloaddition of Cyclopropanes with Nitrosoarenes: An Approach to Isoxazolidines



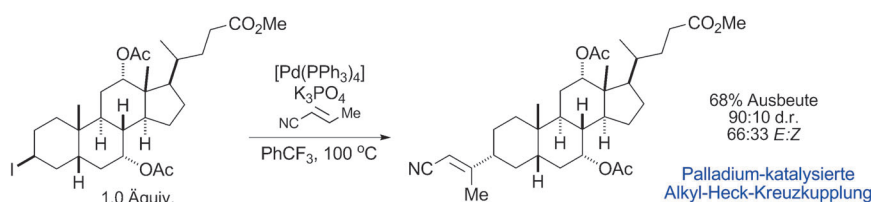
Ergrintes Lithium: Eine neue Methode für die selektive Addition von Grignard- und Organolithium-Reagentien an Ketone in grünen, erneuerbaren, tiefeutektischen Lösungsmitteln wird vorgestellt. Die

Methode bildet eine Brücke zwischen den metallorganischen Hauptgruppenverbindungen und den grünen Lösungsmitteln (ChCl = Cholinchlorid; siehe Bild).

Grüne Chemie

C. Vidal, J. García-Álvarez*, A. Hernán-Gómez, A. R. Kennedy, E. Hevia* — 6079–6083

Introducing Deep Eutectic Solvents to Polar Organometallic Chemistry: Chemoselective Addition of Organolithium and Grignard Reagents to Ketones in Air



Mit Palladium zum Erfolg: Eine Vielzahl nichtaktivierter Alkyljodide, darunter solche mit Wasserstoffatomen in β -Position, wurde erfolgreich in Pd-katalysierten Heck-Reaktionen mit verschiedenen Alkenen gekuppelt. Die milden Katalysebe-

dingungen ermöglichen den Aufbau intermolekularer C-C-Bindungen, unter anderem mit Substraten, deren Funktionalitäten empfindlich gegenüber Basen oder Nucleophilen reagieren.

Synthesemethoden

C. M. McMahon, E. J. Alexanian* — 6084–6087

Palladium-Catalyzed Heck-Type Cross-Couplings of Unactivated Alkyl Iodides

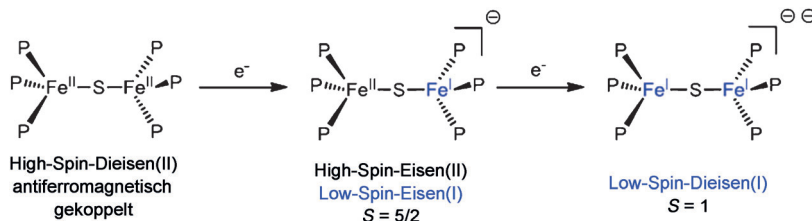


Eisen-Schwefel-Cluster

J. S. Anderson, J. C. Peters* 6088–6091



Low-Spin Pseudotetrahedral Iron(I) Sites in $\text{Fe}_2(\mu\text{-S})$ Complexes



Nahezu isostrukturell, aber elektronisch unterschiedlich sind die hier vorgestellten $[(\text{L}_3\text{Fe})_2(\mu\text{-S})]$ -Diisenkomplexe in den niedervalenten Oxidationszuständen $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-S-Fe}^{\text{II}}$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-S-Fe}^{\text{I}}$ und $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-S-Fe}^{\text{I}}$. Magnetische, spektroskopische und Struktur-

studien zeigen, dass die Reduktion von Fe^{II} zu Fe^{I} mit einem Übergang der pseudotetraedrischen Eisenzentren zu Low-Spin-Zuständen ($S = 1/2$) einhergeht (siehe Schema).

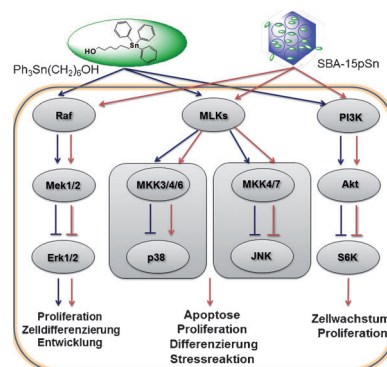
Krebsbekämpfung

M. Z. Bulatović, D. Maksimović-Ivanić, C. Bensing, S. Gómez-Ruiz, D. Steinborn, H. Schmidt, M. Mojić, A. Korać, I. Golić, D. Pérez-Quintanilla, M. Momčilović, S. Mijatović, G. N. Kaluđerović* 6092–6097



Organozinn(IV)-beladenes mesoporöses SiO_2 als biokompatible Strategie bei der Krebstherapie

Vielsprechendes Konzept: Die Beladung eines nanostrukturierten Materials mit einer Organozinn(IV)-Verbindung führte zu einer beachtlichen Verstärkung der Wirksamkeit gegen Krebszellen. Das neuartige Nanomaterial brachte B12-Melanome bei syngen C57BL/6-Mäusen fast vollständig zum Verschwinden. Die dabei erfolgte Rückverwandlung der Krebszellen zum normalen Phänotyp ist hochverträglich mit dem umgebenden Gewebe und stellt damit einen sehr sicheren Mechanismus der Krebsbekämpfung dar.

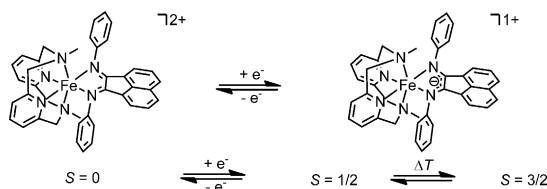


Spincrossover

M. Schmitz, M. Seibel, H. Kelm, S. Demeshko, F. Meyer, H.-J. Krüger* 6098–6102



Wie beeinflusst ein koordinierter Radikalligand die Spincrossover-Eigenschaften in einem oktaedrischen Eisen(II)-Komplex?



Redoxkontrollierte Veränderungen eines koordinierten Liganden wurden erstmals dazu genutzt, einen thermisch induzierten Spincrossover in einem oktaedrischen Fe^{II} -Komplex herbeizuführen. Der Einfluss des resultierenden koordinierten π -Radi-

kals auf die Spincrossover-Eigenschaften von oktaedrisch koordiniertem Fe^{II} sowie die strukturellen und elektronischen Unterschiede zwischen beiden Oxidationszuständen des Redoxpaares werden diskutiert.

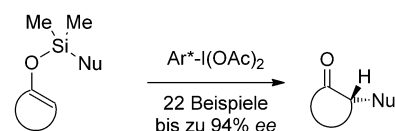
Umpolung

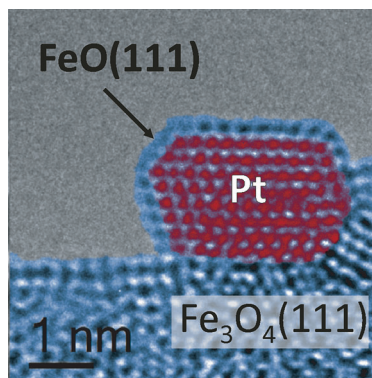
P. Mizar, T. Wirth* 6103–6107



Flexible stereoselektive Funktionalisierung von Ketonen durch Umpolung mit hypervalenten Iodreagentien

Effiziente α -Funktionalisierungen von Ketonen mit verschiedenen einfachen und nützlichen Nukleophilen werden durch hypervalente Iodreagentien ermöglicht (siehe Schema; Nu' kann Nu selbst oder eine entschützte Form dieser nukleophilen Gruppe sein).



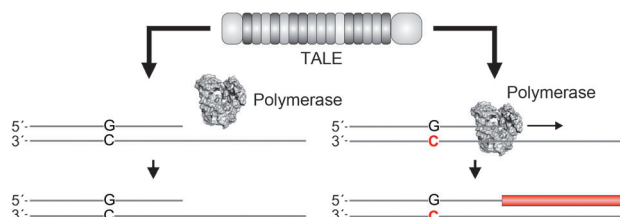


Blick ins Innere: Die Untersuchung wohldefinierter Modellsysteme mit hochauflösender Rastersonden- und Elektronenmikroskopie ermöglicht detaillierte Einblicke in die Beschaffenheit von Grenzflächen in nanostrukturierten Katalysatoren. Demonstriert wird dies am Beispiel von Pt-Nanopartikeln auf einem Eisenoxid-Träger, die aufgrund einer starken Wechselwirkung zwischen Metall und Substrat von einer dünnen Oxidschicht benetzt werden (siehe Bild).

Grenzflächen in der Katalyse

M. G. Willinger,* W. Zhang,
O. Bondarchuk, S. Shaikhutdinov*
H.-J. Freund, R. Schlögl — **6108–6112**

Metall-Substrat-Wechselwirkung:
Kombination von hochauflösender
Mikroskopie und Modellsystemen, um die
atomare Struktur von Grenzflächen
aufzuklären



Sensoren für die Epigenetik: DNA bindende Proteine, die Cytosin und 5-Methylcytosin (C) unterscheiden können, sind wichtige analytische Werkzeuge in der Epigenetik. Allerdings bietet keines der verfügbaren Proteine eine program-

mierbare Sequenzselektivität. Diese Arbeit deckte eine sehr hohe und robuste C-Sensitivität von programmierbaren TALE-Effektoren in vitro auf, die die genortspezifische Detektion einzelner genomischer C ermöglicht.

Nucleobasen-Erkennung

G. Kubik, M. J. Schmidt, J. E. Penner,
D. Summerer* — **6113–6117**

Programmierbare und hochaufgelöste In-vitro-Detektion von genomischem 5-Methylcytosin durch TALEs



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



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



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



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



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

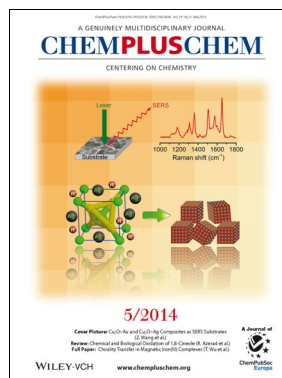
Weitere Informationen zu:



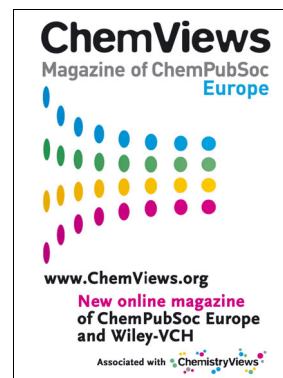
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org