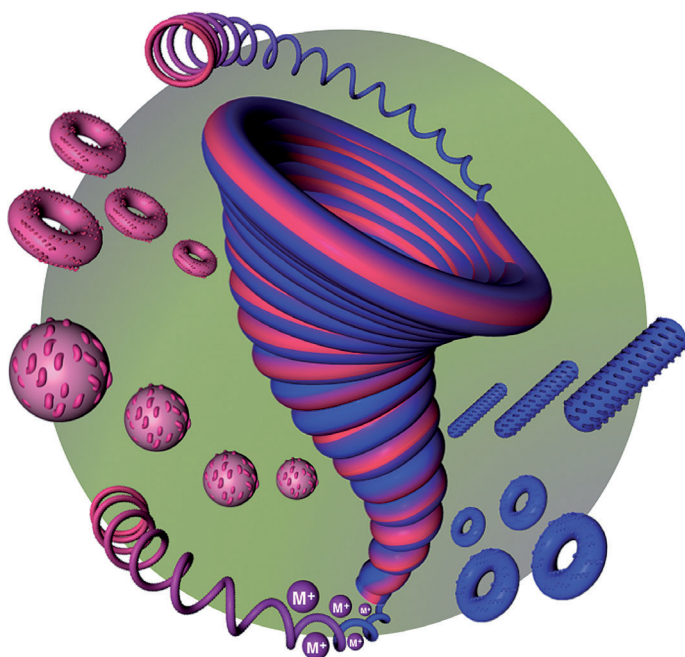


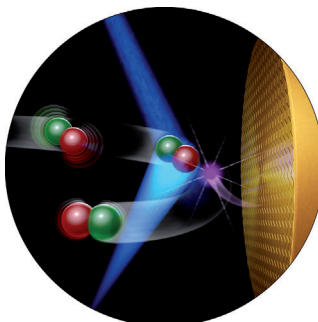
Die supramolekulare Assoziation ...



... von helikalen Polymeren (Polyarylacetylenen) mit einwertigen Metallkationen (Ag^+ , Li^+ und Na^+) führt zu unterschiedlichen makroskopisch chiralen Nanostrukturen, z. B. Nanokügelchen, Nanoröhren, Toroide und Gele, die eine Reihe von organischen und anorganischen Substanzen einkapseln können. Das Titelbild veranschaulicht diesen „chemischen Tornado“, der von F. Freire, R. Riguera et al. in der *Zuschrift* auf S. 13940 ff. beschrieben wird.

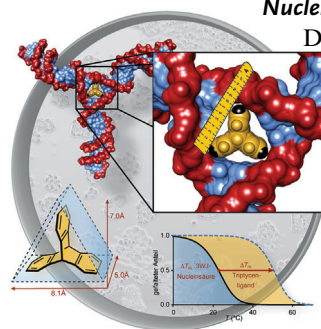
Oberflächenchemie

In der *Zuschrift* auf S. 13908 ff. untersuchen T. Schäfer et al. die Übertragung von Schwingungsenergie bei Stößen eines NO-Moleküls mit einer Gold-Oberfläche. Grundlage für die Studien war die Entwicklung neuer Methoden des optischen Pumpens und zur Orientierung von Molekülen.



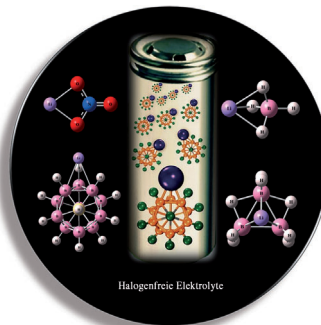
Nucleinsäuremodifikationen

D. M. Chenoweth und S. A. Barros beschreiben in der *Zuschrift* auf S. 13966 ff. strukturspezifische Binder von Nucleinsäurekreuzungen mit einem Triptycengerüst, die DNA- und RNA-Drei-Wege-Kreuzungen signifikant stabilisieren.



Elektrolyte

P. Jena et al. befassen sich in der *Zuschrift* auf S. 14136 ff. mit halogenfreien Superhalogenen und ihrem möglichen Einsatz als Elektrolyte. $\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ wurde als besonders vielversprechend identifiziert.



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



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

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



... Wir sollten die Geschichte der Chemie nicht nur zu Jubiläen würdigen, sondern auch als eine unserer Fachdisziplinen (an)erkennen, denn im Sinne von Wilhelm von Humboldt haben wir nur bei Kenntnis der Geschichte die besten Voraussetzungen, die Zukunft der Chemie zu gestalten – sowohl verstärkt interdisziplinär als auch international ...

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Thomas Geelhaar.

Editorial

T. Geelhaar* _____ 13844–13845

Chemie: interdisziplinär und international
– und mit Gespür für Geschichte

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

Service

13866–13869



„Meine größte Inspiration ist die Natur.
Meine liebste Tageszeit ist der Abend ...“

Dies und mehr von und über Dongyuan Zhao finden Sie auf Seite 13870.

Autoren-Profil

Dongyuan Zhao _____ 13870–13871

Nachrichten



M. Malacria



M. Ephritikhine



M. Beller



N. Martín



M. Holzing



S. Sabo-Etienne

Preise der Société Chimique
de France 2014 _____ **13872**



B. Nay



F.-X. Felpin



S. Bernard



C. Boissière



A. Ghoufi



B. Le Guennic

Bücher

Catalytic Cascade Reactions

Peng-Fei Xu, Wei Wang

rezensiert von G. Masson _____ **13874**

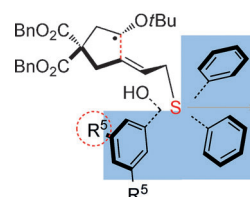
Highlights

Synthesemethoden

H. Subramanian, R. Moorthy,
M. P. Sibi* _____ **13878 – 13880**

Thiylradikale: von einfachen radikalischen
Additionen zur asymmetrischen Katalyse

Neu im Spiel: Thiyle treten als radikalische Zwischenstufen bei vielen biologischen und chemischen Prozessen auf. Die Suche nach neuartigen enantioselektiven Methoden in der Radikalchemie führte zur Aufnahme dieser Radikale in das Instrumentarium der chiralen Organokatalysatoren.

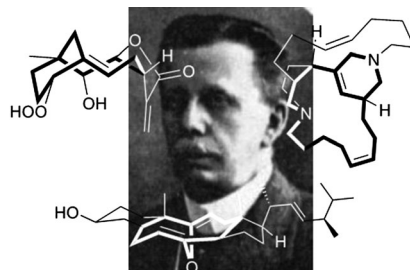


Aufsätze

Die Bredtsche Biegung

J. Y. W. Mak, R. H. Pouwer,
C. M. Williams* _____ **13882 – 13906**

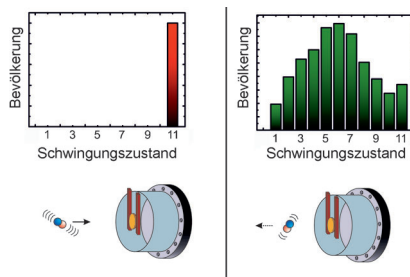
Naturstoffe mit Anti-Bredt- und
Brückenkopf-Doppelbindung



Bredtsche (Ver-)Biegung: Die Bredtsche Regel, vor mehr als 100 Jahren anhand einfacher Terpene aufgestellt, besagt, dass das Ende einer Doppelbindung nicht am Brückenkopf eines verbrückten bicyclischen Systems liegen kann. Dieser Aufsatz evaluiert erstmals detailliert komplexe Naturstoffe mit Brückenkopf-Doppelbindung und Anti-Bredt-Systeme – oder lässt sich der Begriff „Anti-Bredt“ hier überhaupt anwenden?

Zuschriften

Die Übertragung von Schwingungsenergie bei Stößen eines NO-Moleküls mit einer Gold-Oberfläche erfolgt durch einen Elektronentransfer. Mithilfe neuartiger Methoden des optischen Pumpens und zur Orientierung von Molekülen können nun alle wichtigen Freiheitsgrade für diesen Prozess kontrolliert werden. Es zeigt sich, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronentransfer mit zunehmender Translations- und Schwingungsenergie sowie mit geeigneter Orientierung ansteigt.



Oberflächenchemie

N. Bartels, B. C. Krüger, D. J. Auerbach, A. M. Wodtke, T. Schäfer* **13908–13912**

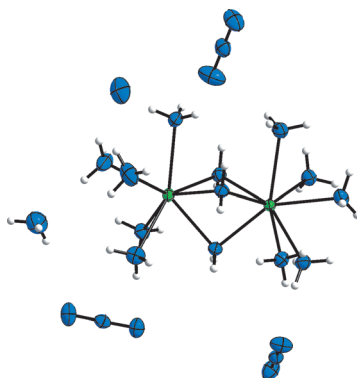
Steuerung einer Elektronentransferreaktion an einer Metalloberfläche durch Manipulation der Bewegung und Orientierung der Reaktanten



Frontispiz



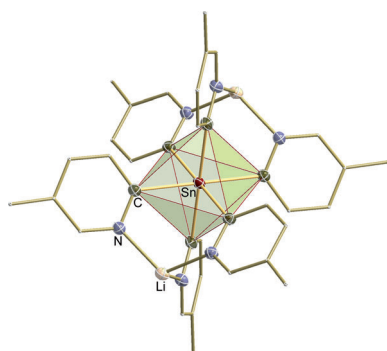
Sehr N-(ergie)reich: Mehrere Hauptgruppen-, Übergangs- und Seltenerdmetalle reagieren mit Silberazid in flüssigem Ammoniak unter Bildung der entsprechenden Metallazide. Zum ersten Mal wurden $\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ und $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$ sowie ihre Amminkomplexe hergestellt. Zusätzlich wird über die Amminkomplexe des Mn- und Ho-Azids berichtet (Bild: asymmetrische Einheit von $[\text{Ho}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1.25 \text{NH}_3$; weiß H, grün Ho, blau N).



Metallazide

T. G. Müller, F. Karau, W. Schnick,* F. Kraus* **13913–13915**

Ein neuer Weg zu Metallaziden



Hinzugefügt: Die Fähigkeit des Zinns, mehr Liganden zu binden als es für das Erreichen des Elektronenoktetts nötig ist, führte zur Isolierung der ersten Hexaarylzinn(IV)-Verbindungen $[\text{Sn}(\text{2-py}^R)_6]^{2-}$ (siehe Abbildung), in denen die intramolekulare Koordination der Gegenionen eine effektive Stabilisierung der reaktiven Dianionen bewirkt.

Hauptgruppenchemie

I. Schrader, K. Zeckert,* S. Zahn* **13916–13919**

Dilithiumhexaorganozinn(IV)-Verbindungen

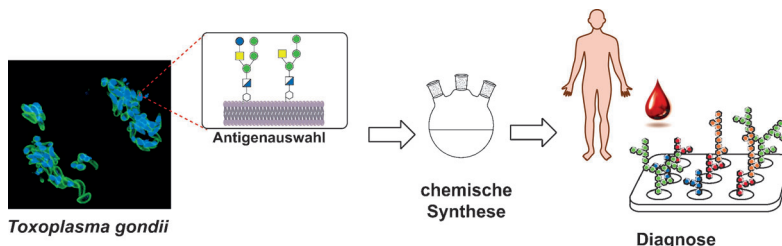


Diagnostisches GPI

S. Götze, N. Azzouz, Y.-H. Tsai, U. Groß,
A. Reinhardt, C. Anish, P. H. Seeberger,
D. Varón Silva* ————— 13920–13924



Toxoplasmose-Diagnose mithilfe eines
synthetisch hergestellten
Glycosylphosphatidylinositol-Glycans



Gute Nachrichten für Katzenliebhaber:

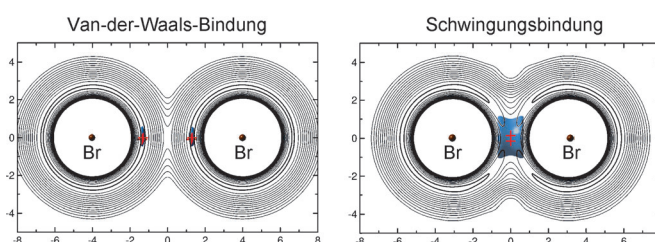
Ein natürliches Antigen des Parasiten
T. gondii, ein Glycosylphosphatidylinosi-
tol-Glycan, wurde hergestellt und auf

einem Mikroarray immobilisiert. Dieses
System ermöglicht eine einfache und ver-
lässliche Unterscheidung von akuter und
latenter Toxoplasmose.

Bindungstheorie

D. G. Fleming, J. Manz,* K. Sato,
T. Takayanagi* ————— 13925–13929

Über eine fundamentale Änderung der Art
der chemischen Bindung durch
Isotopensubstitution



Der Kleinste tanzt aus der Reihe: Ab-initio
Rechnungen offenbaren eine fundamen-
tale Änderung von der Van-der-Waals-
Bindung der schwereren Isotopomere

BrHBr, BrDBr, BrTBBr, Br⁴HBr (links) zur
Schwingungsbindung des leichtesten
Isotopomers BrMuBr (rechts).

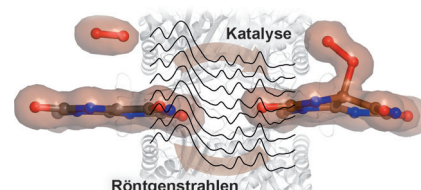
Enzymatische Mechanismen

S. Bui, D. von Stetten, P. G. Jambrina,
T. Prangé, N. Colloc'h, D. de Sanctis,
A. Royant, E. Rosta,
R. A. Steiner* ————— 13930–13934



Direct Evidence for a Peroxide
Intermediate and a Reactive Enzyme-
Substrate-Dioxygen Configuration in
a Cofactor-free Oxidase

Peroxid-Intermediat: Röntgenkristallogra-
phie in Kombination mit Raman-Spek-
troskopie und QM/MM-Methoden zeigt,
dass die archetypische Cofaktor-freie
Uricase den Urat-Abbau über ein C5(S)-
Peroxidintermediat katalysiert. Röntgen-
strahlen spalten die C-O-Bindung im C5-
OOH-Peroxid und setzen in situ Disauer-
stoff frei. Dies lässt Rückschlüsse auf die
Konfiguration der Reaktanten zu, die zur
Bildung des Peroxo-Intermediats führt.

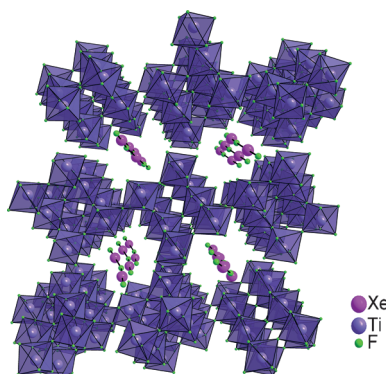


Edelgasverbindungen

K. Radan,* E. Goreshnik,
B. Žemva* ————— 13935–13939

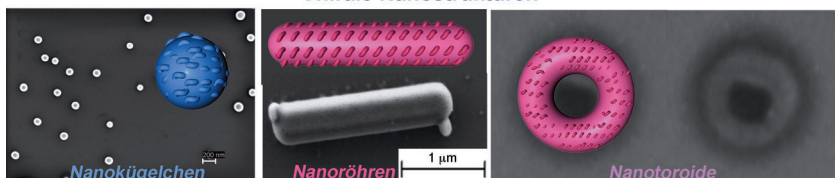


Xenon(II) Polyfluoridotitanates(IV):
Synthesis and Structural Characterization
of [Xe₂F₃]⁺ and [XeF]⁺ Salts



Hitze macht aggressiv: Molekulares TiF₄
kann nicht effizient Fluorid aus XeF₂
entfernen, bei hohen Temperaturen bilden
sich jedoch große Polytitanatspezies mit
einer ähnlichen Fluoridaffinität wie die
stärksten Lewis-Säuren. Die thermische
Reaktion von XeF₂ mit TiF₄ liefert farblose
Kristalle der Xe^{II}-Spezies [Xe₂F₃][Ti₈F₃₃]
(siehe Bild) und [XeF]₂[Ti₉F₃₈], die isoliert
und strukturell charakterisiert wurden.

Chirale Nanostrukturen



Alles unter Kontrolle: Die Titelsysteme werden durch kontrollierte Aggregation von Polyarylacetylenen mit links- oder rechtsgängiger Helicität mit einwertigen Metallkationen (Ag^+ , Li^+ und Na^+) erhalten.

Größe und Helicität der Nanostrukturen können eingestellt werden, und die Nanostrukturen wurden zum Einkapseln einer Reihe von organischen und anorganischen Substanzen verwendet.

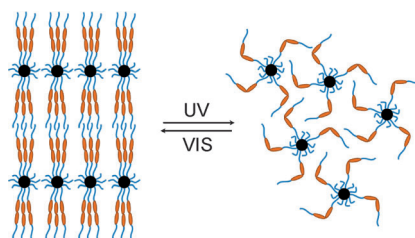
Chirale Nanostrukturen

S. Arias, F. Freire,* E. Quiñóá,
R. Riguera* 13940 – 13944

Nanospheres, Nanotubes, Toroids, and Gels with Controlled Macroscopic Chirality

Titelbild

Flüssigkristalline (LC) Hybridsysteme aus anorganischen Nanopartikeln mit angebundenen Azoverbindungen schmelzen unter UV-Bestrahlung reversibel zu einer isotropen Flüssigkeit (siehe Bild). Die daraus folgende Änderung des Interpartikelabstandes könnte die gezielte Entwicklung von plasmonischen LC-Materialien mit durch Licht steuerbaren optischen Eigenschaften ermöglichen.

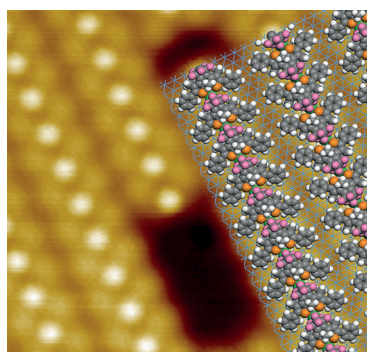


Lichtresponsive Hybridmaterialien

A. Zep, M. M. Wojcik, W. Lewandowski,
K. Sitkowska, A. Prominski,
J. Mieczkowski, D. Pociecha,
E. Gorecka* 13945 – 13948

Phototunable Liquid-Crystalline Phases Made of Nanoparticles

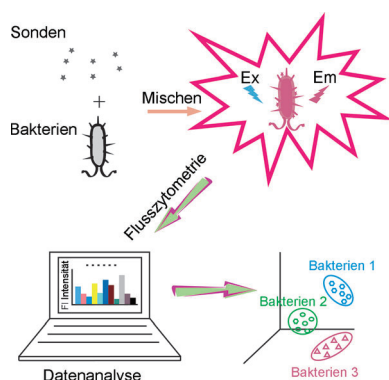
Nur mit Na^+ : Eine kontrollierte supramolekulare Anordnung von Diarylethen-(DAE)-Molekülen auf einem Cu(111)-Film wird erreicht, indem man DAE gemeinsam mit NaCl abscheidet. Wechselwirkungen zwischen den molekularen Dipolen und den Na^+ -Ionen sind die Triebkraft für die Bildung dieser Überstruktur.



Supramolekulare Chemie

T. K. Shimizu, J. Jung, H. Imada,
Y. Kim* 13949 – 13953

Supramolecular Assembly through Interactions between Molecular Dipoles and Alkali Metal Ions



Bakterien-Erkennungsdienst: Auf Sonden mit speziellen Fluoreszenzeigenschaften beruht ein F-Array zur Identifizierung von Bakterien mithilfe statistischer Methoden. Acht Bakterienarten konnten unterschieden werden, und sogar zwischen normalen und gegen zahlreiche Wirkstoffe resistenten Bakterien wurde differenziert. Die Methode ist schnell, effektiv und leicht ausführbar.

Identifizierung von Bakterien

W. Chen, Q. Li, W. Zheng, F. Hu, G. Zhang,
Z. Wang,* D. Zhang,*
X. Jiang* 13954 – 13959

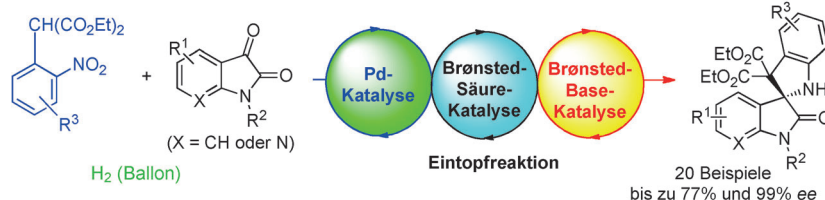
Identification of Bacteria in Water by a Fluorescent Array

Asymmetrische Katalyse

X.-P. Yin, X.-P. Zeng, Y.-L. Liu, F.-M. Liao, J.-S. Yu, F. Zhou, J. Zhou* **13960–13965**



Asymmetric Triple Relay Catalysis: Enantioselective Synthesis of Spirocyclic Indolines through a One-Pot Process Featuring an Asymmetric 6π Electrocyclization



Oxindol-basierte spirocyclische Indoline wurden in einem Eintopfverfahren erhalten, das die Hydrierung von Nitroarenen, Ketiminbildung und eine asymmetrische [1,5]-Elektrocyclisierung umfasst. Dieser

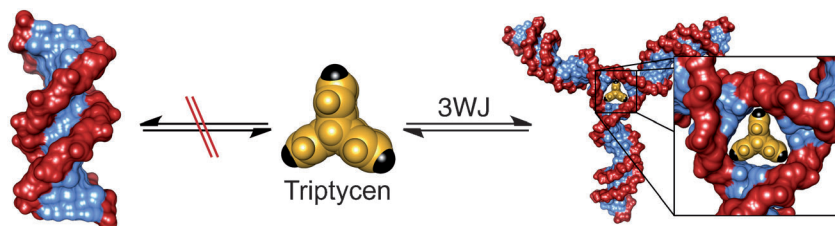
letzte Schritt wurde von einem bifunktionalen chiralen tertiären Amin mit einer Wasserstoffbrückendonator-Einheit katalysiert.

Nucleinsäuremodifizierung

S. A. Barros, D. M. Chenoweth* **13966–13970**



Recognition of Nucleic Acid Junctions Using Triptycene-Based Molecules



Struktur und Funktion: Neue struktur-spezifische Binder mit Triptycen-Gerüst stabilisieren DNA- und RNA-Drei-Wege-Kreuzungen (3WJs). Erste biologische Studien mit diesen Verbindungen zeigen

eine vielversprechende Zytotoxizität bei Cisplatin-resistenten humanen Eierstockkarzinom-Zelllinien und eine positive Zellaufnahme.

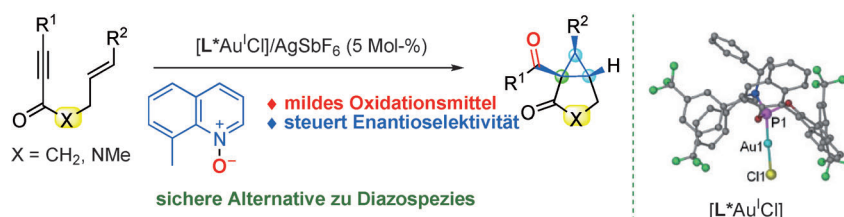
Innen-Rücktitelbild

Asymmetrische Katalyse

D. Qian, H. Hu, F. Liu, B. Tang, W. Ye, Y. Wang, J. Zhang* **13971–13975**



Gold(I)-Catalyzed Highly Diastereo- and Enantioselective Alkyne Oxidation/Cyclopropanation of 1,6-Enynes



Sichere Variante: Eine enantioselective oxidative Cyclopropanierung von 1,6-Eninen mit Au^I/Phosphoramidit-Katalysatoren bietet bequemen Zugang zu hoch funktionalisierten Bicyclo[3.1.0]hexanen mit drei aufeinanderfolgenden quartären

und tertiären Stereozentren (siehe Schema; Ausbeute bis 92 %, e.r. 98:2). Kontrollexperimente zeigen, dass die Chinolingrouppe des Oxidationsmittels eine entscheidende Rolle für die Enantioselectivität spielt.

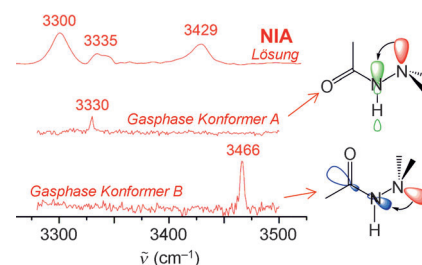
Strukturaufklärung

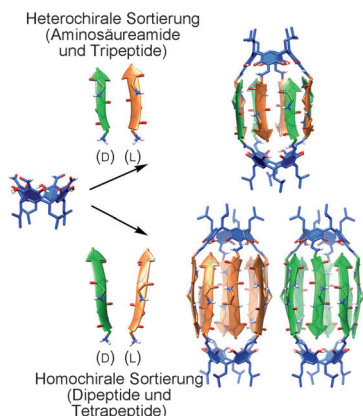
E. Gloaguen,* V. Brenner, M. Alauddin, B. Tardivel, M. Mons, A. Zehnacker-Rentien, V. Declerck, D. J. Aitken* **13976–13979**



Direct Spectroscopic Evidence of Hyperconjugation Unveils the Conformational Landscape of Hydrazides

Den Nachbarn im Auge behalten: IR-Spektroskopie von Hydraziden in der Gasphase und in Lösung ist ein effizientes Verfahren, um die Konformation der benachbarten Stickstoffatome zu bestimmen. Große Verschiebungen der NH-Streckschwingungsbanden als Folge von Hyperkonjugation führten zur konformativen Charakterisierung einer Reihe von Hydrazid-Modellmolekülen.



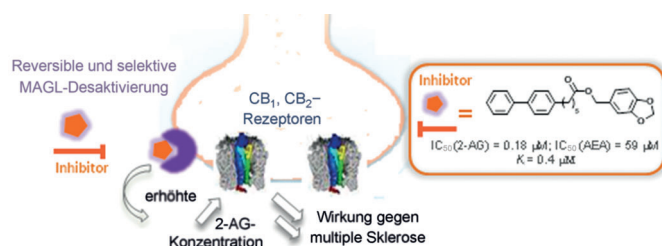


Künstliche Kapseln mit β -Fass-Strukturen wurden durch mehrere spontane und simultane Prozesse erhalten – chirale Sortierung, selektive Tautomerisierung, diastereoselektive Induktion der inhärenten Chiralität und chirale Selbstorganisation. Peptide mit ungerader Zahl oder gerader Zahl an Peptidresten bilden selektiv heterochirale bzw. homochirale Kapseln.

Supramolekulare Chemie

H. Jędrzejewska, M. Wierzbicki, P. Cmoch, K. Rissanen, A. Szumna* · 13980 – 13984

Dynamic Formation of Hybrid Peptidic Capsules by Chiral Self-Sorting and Self-Assembly



Reversibilität ist der Schlüssel: Die Entwicklung eines wirksamen, reversiblen, selektiven und in vivo aktiven Inhibitors der Monoacylglycerol-Lipase (MAGL) – des Enzyms, welches das Endocannabi-

noid 2-Arachidonoylglycerol (2-AG) inaktiviert – bestätigt erstmals das therapeutische Potenzial der MAGL im Zusammenhang mit multipler Sklerose.

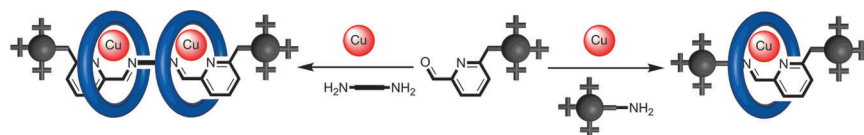
Enzyminhibition

G. Hernández-Torres, M. Cipriano, E. Hedén, E. Björklund, Á. Canales, D. Zian, A. Feliú, M. Mecha, C. Guaza, C. J. Fowler, S. Ortega-Gutiérrez, M. L. López-Rodríguez* · 13985 – 13990

A Reversible and Selective Inhibitor of Monoacylglycerol Lipase Ameliorates Multiple Sclerosis



Innentitelbild



An einem Cu^{I} -Templat organisieren sich ein Picolinaldehyd, ein Amin und ein Bipyridin-Makrocyclus durch Iminbildung in nahezu quantitativer Ausbeute zu einem [2]Rotaxan. Ein analoges [3]Rotaxan

entsteht in ausgezeichneter Ausbeute, wenn statt des Amins ein Diamin eingesetzt wird. Das System eignet sich somit zum Aufbau verzahnter Strukturen höherer Ordnung.

Supramolekulare Chemie

C. J. Campbell, D. A. Leigh,* I. J. Vitorica-Yrezabal, S. L. Woltering · 13991 – 13994

A Simple and Highly Effective Ligand System for the Copper(I)-Mediated Assembly of Rotaxanes



Farbdetail



RIS: Rotpigment



XRF: Cu-Kα



RIS: Skizze

Technische Kunstgeschichte: Reflexionsbildgebungsspektroskopie (RIS) im sichtbaren bis nahen Infrarot-Bereich und Röntgenfluoreszenz (XRF)-Bildgebungsspektroskopie wurden als komplementäre Methoden genutzt, um die räumliche

Verteilung von Pigmenten in Gemälden zu ermitteln. Hyperspektrale RIS-Analyse ermöglichte die Separierung der Skizzenzeichnung sowohl von der Farbe des Künstlers als auch dem Inpaint des Konservators.

Analytische Methoden

K. A. Dooley, D. M. Conover, L. D. Glinsman, J. K. Delaney* · 13995 – 13999

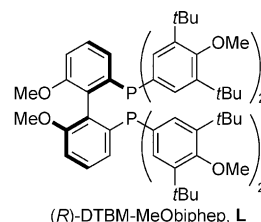
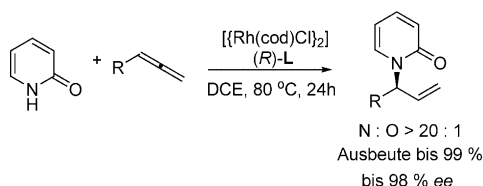
Complementary Standoff Chemical Imaging to Map and Identify Artist Materials in an Early Italian Renaissance Panel Painting

Pyridonallyierung

C. Li, M. Kähny, B. Breit* · 14000 – 14004



Rhodium-Catalyzed Chemo-, Regio-, and Enantioselective Addition of 2-Pyridones to Terminal Allenes



Eine rhodiumkatalysierte chemo-, regio- und enantioselective Addition von 2-Pyridonen an endständige Allene liefert verzweigte N-Allyl-2-pyridone. Erste mechanistische Studien stützen die Hypothese, dass diese Reaktion von der acideren 2-

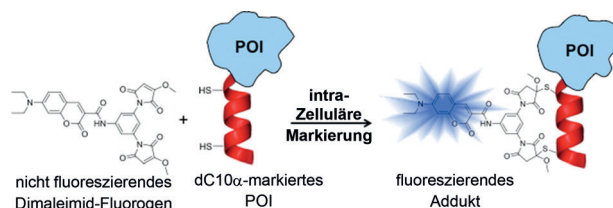
Hydroxypyridinform ausgeht und das zunächst gebildete kinetische O-Allylierungsprodukt anschließend in das thermodynamisch stabilere N-Allyl-2-pyridone umgewandelt wird.

Bioorthogonale Chemie

Y. Chen, C. M. Clouthier, K. Tsao, M. Strmiskova, H. Lachance, J. W. Keillor* · 14005 – 14008



Coumarin-Based Fluorogenic Probes for No-Wash Protein Labeling



Fein abgestimmte Reaktivität: Ein Coumarin-Dimaleimid-Markierungsreagens mit substituierten Maleimidgruppen wurde hergestellt. Methoxysubstituenten senken die Reaktivität gegenüber Glutathion in ausreichendem Maß, ohne die Reaktivität

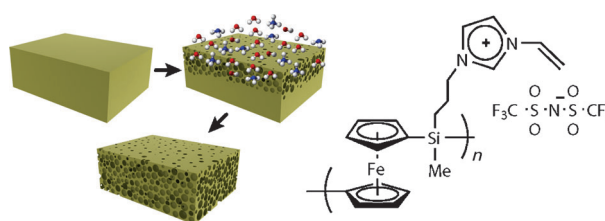
gegenüber der Dithiol-Markierung dC10α (rot), dem angestrebten Reaktionspartner, zu beeinträchtigen. Diese kinetische Selektivität ermöglicht die spezifische Fluoreszenzmarkierung eines Zielproteins (POI) in lebenden Zellen.

Responsive Materialien

K. Zhang, X. Feng, X. Sui, M. A. Hempenius, G. J. Vancso* · 14009 – 14013



Breathing Pores on Command: Redox-Responsive Spongy Membranes from Poly(ferrocenylsilane)s



Redoxaktive poröse Membranen aus Polyferrocenylsilan(PFS)-basierten ionischen Flüssigkeiten wurden synthetisiert (siehe Bild; die Poren werden durch

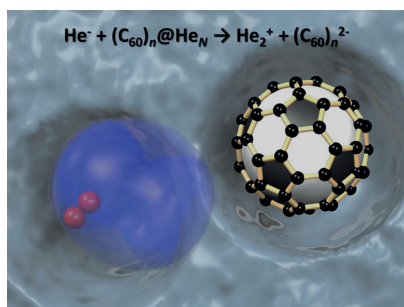
Ammoniak/Wasser erzeugt). Oxidation und Reduktion führen zu einem reversiblen Schalten zwischen eher offenen und eher geschlossenen porösen Strukturen.

Elektronentransfer

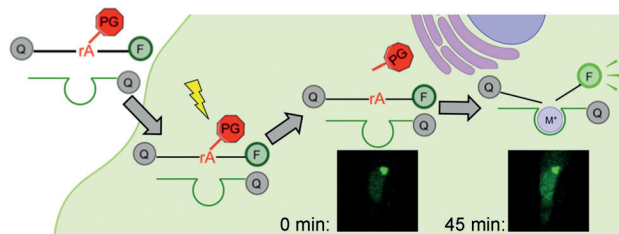
A. Mauracher, M. Daxner, S. E. Huber, J. Postler, M. Renzler, S. Denifl, P. Scheier,* A. M. Ellis* · 14014 – 14017



Formation of Dianions in Helium Nanodroplets



Die Elektronenübertragung von He^- auf Fulleren-Cluster in flüssigen Helium-Nanotröpfchen führt zur Erzeugung doppelt geladener Anionen. Experimentelle Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Dianionen durch einen konzertierten Zweielektronentransfer von He^- erhalten werden, was eine neue Methode zur Synthese von Dianionen darstellt, die für andere Moleküle und Cluster anwendbar sein könnte.



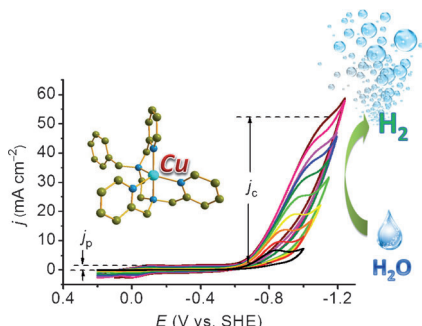
Das Anhängen einer photolabilen Schutzgruppe (PG) an ein DNAzym ermöglicht dessen unbeschädigten Transport in Zellen hinein, wo die Bestrahlung

mit Licht seine Aktivität wiederherstellt, sodass eine zeitliche Kontrolle über die Metallionen-Detektion möglich ist. F = Fluorophor, Q = Fluoreszenzlöcher.

Biosensoren

K. Hwang, P. Wu, T. Kim, L. Lei, S. Tian, Y. Wang, Y. Lu* 14018–14022

Photocaged DNAzymes as a General Method for Sensing Metal Ions in Living Cells

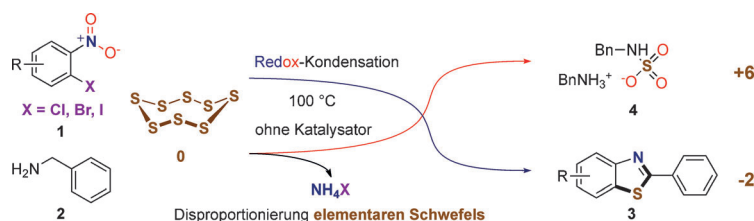


Saure Elektrolyse: Ein ionischer Amin-Pyridin-Kupferkomplex katalysiert die Wasserstoffentwicklung mit einer Geschwindigkeitskonstante $> 10000 \text{ s}^{-1}$ in einer Pufferlösung mit pH 2.5. Eine Umsatzfrequenz von $7000 \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ und eine Faraday-Effizienz von 96 % wurden bei einem Elektrolyse-Experiment bei -0.90 V gegen die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) über zwei Stunden unter Verwendung einer Glaskohlenstoff-Elektrode gemessen.

Wasserstoff-Entwicklung

P. Zhang, M. Wang,* Y. Yang, T. Yao, L. Sun 14023–14027

A Molecular Copper Catalyst for Electrochemical Water Reduction with a Large Hydrogen-Generation Rate Constant in Aqueous Solution



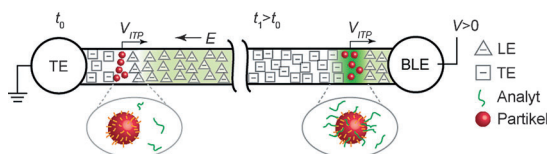
Eine metallfreie Dreikomponentenreaktion liefert über eine Redoxkondensation von o-Halogennitrobenzenen **1** und Benzylaminen **2** gute Ausbeuten der 2-Arylbenzothiazole **3**. Elementarer Schwefel übernimmt die Rolle des Elektronen-

donors wie auch des Elektronenakzeptors, indem es in seinen höchsten und seinen niedrigsten Oxidationszustand disproportioniert: S^{2-} in **3** und S^{6+} im Sulfamat **4**.

Schwefeldisproportionierung

T. B. Nguyen,* L. Ermolenko, P. Retailleau, A. Al-Mourabit* 14028–14032

Elemental Sulfur Disproportionation in the Redox Condensation Reaction between o-Halonitrobenzenes and Benzylamines



Ein Assay mit elektrokinetischer Cofokussierung von Zielmolekülen und Partikeln ermöglicht die Detektion von zehn Analyten pro Probe und die Quantifizierung von ssDNA mit einer Genauigkeit von 100 fM. Die Methode bietet eine ähnliche Emp-

findlichkeit wie die Standardreaktion, bei jedoch 60-fach verringerter Reaktionszeit. Bei gleicher Reaktionszeit wird eine 5.3mal höhere Empfindlichkeit erreicht. (B)LE = (gepufferter) Leitelektrolyt; TE = Schlepperelektrolyt.

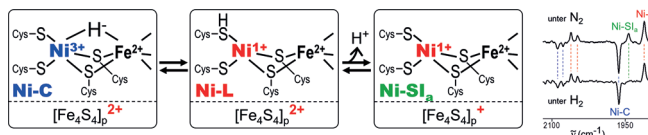
DNA-Hybridisierungsassay

H. Shintaku, J. W. Palko, G. M. Sanders, J. G. Santiago* 14033–14036

Increasing Hybridization Rate and Sensitivity of Bead-Based Assays Using Isotachophoresis

Biokatalyse

H. Tai, K. Nishikawa, M. Suzuki,
Y. Higuchi, S. Hirota* — 14037 – 14040



Control of the Transition between Ni-C and Ni-SI_a States by the Redox State of the Proximal Fe-S Cluster in the Catalytic Cycle of [NiFe] Hydrogenase

Eine Frage des Zustands: Wie FT-IR-Spektren unter Bestrahlung bei 138–198 K anzeigen, ist der Ni-L-Zustand der [NiFe]-Hydrogenase eine Zwischenstufe des Übergangs zwischen Ni-C- und Ni-SI_a-Zustand, der bei der Oxidation des pro-

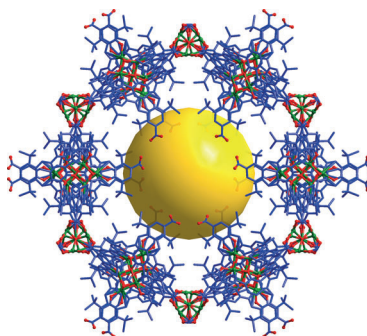
ximalen [Fe₄S₄]_p^{2+/+}-Clusters auftritt, nicht aber bei dessen Reduktion. Demnach wird der Katalysezyklus der [NiFe]-Hydrogenase durch den Redoxzustand seines [Fe₄S₄]_p^{2+/+}-Clusters bestimmt.

Heterogene Katalyse

Y. Liu,* X. Xi, C. Ye, T. Gong, Z. Yang,
Y. Cui* — 14041 – 14045



Chiral Metal–Organic Frameworks Bearing Free Carboxylic Acids for Organocatalyst Encapsulation



Zwei chirale Carbonsäure-funk-tionalisierte mikro- und makroporöse Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) wurden hergestellt. Der mesoporöse MOF-Wirt ist in der Lage, einen enantio-merenreinen organischen Amin-Gast über Säure-Base-Wechselwirkungen einzu-schließen. Die mit einem Organokataly-sator beladene MOF ist ein effizienter Heterogenkatalysator für asymmetrische Aldolreaktionen.

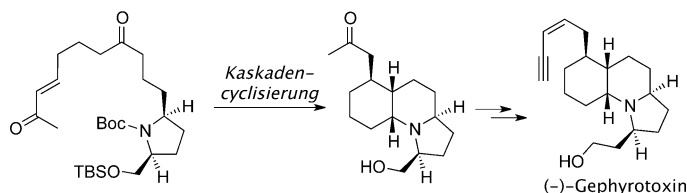


Totalsynthese

S. Chu, S. Wallace,
M. D. Smith* — 14046 – 14049



A Cascade Strategy Enables a Total Synthesis of (–)-Gephyrotoxin



Die effiziente Synthese von (–)-Gephyro-toxin ausgehend von L-Pyroglutaminol beinhaltet eine diastereoselektive intra-molekulare Enamin/Michael-Kaskaden-reaktion, die zwei Ringe und zwei Stereo-zentren bildet und zu einem stabilen

tricyclischen Iminium-Kation führt. Der hydroxydirigierten Reduktion dieses Intermediats kommt beim Aufbau des *cis*-konfigurierten Decahydrochinolin-Ring-systems eine Schlüsselrolle zu.

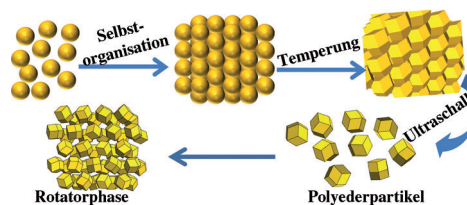
Kolloide



H. R. Vutukuri,* A. Imhof,
A. van Blaaderen* — 14050 – 14054

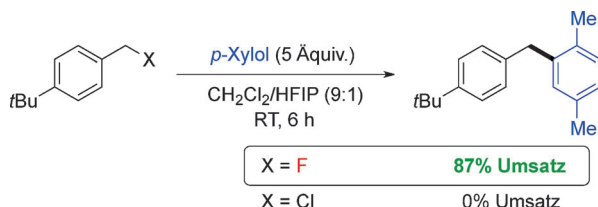


Fabrication of Polyhedral Particles from Spherical Colloids and Their Self-Assembly into Rotator Phases



Polyedrische Polymerpartikel wurden ausgehend von sphärischen Partikeln erhalten, wobei die endgültige Partikel-form nur vom ursprünglichen Partikel-

kristall abhängig. Die geladenen rhombi-schen Dodekaederpartikel wurden weiter für die Bildung von dreidimensionalen Rotatorphasen verwendet.



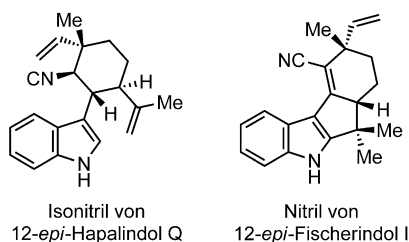
Wählerisch: Mechanistischen Studien verläuft die Friedel-Crafts-Benzilylierung von Arenen mit Benzylfluoriden (siehe Beispiel; HFIP = 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol) über eine Aktivierung der C-F-

Bindung durch Wasserstoffbrücken. Dadurch bietet sich die Möglichkeit einer selektiven Reaktion von benzylicchen C-F-Bindungen in Gegenwart anderer benzylicher Abgangsgruppen.

Benzilylierungen

P. A. Champagne, Y. Benhassine, J. Desroches, J.-F. Paquin* **14055 – 14059**

Friedel-Crafts Reaction of Benzyl Fluorides: Selective Activation of C-F Bonds as Enabled by Hydrogen Bonding



Eine oxidative Prins-Cyclisierung bildet die Grundlage für die Totalsynthesen strukturell diverser Hapalindol-Naturstoffe, darunter auch die Hapalindole Q und H. Die neuartige flexible Strategie könnte biologische Studien dieser Naturstoffe und ihrer Analoga erleichtern.

Naturstoffsynthese

Z. Lu, M. Yang, P. Chen, X. Xiong, A. Li* **14060 – 14064**

Total Synthesis of Hapalindole-Type Natural Products



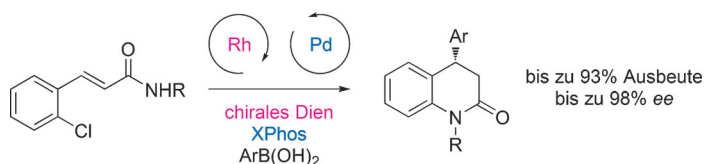
C-H-Funktionalisierung

M. Wan, Z. Meng, H. Lou, L. Liu* **14065 – 14069**

Practical and Highly Selective C-H Functionalization of Structurally Diverse Ethers

Tritylionen vermitteln die Titelreaktion, die bei Raumtemperatur hoch chemoselektiv verläuft und mit vielen funktionellen Gruppen verträglich ist. Für unsymmetrische Ether werden hervorragende Regio- und Diastereoselektivitäten erzielt. Als

Produkte des stereoselektiven Prozesses entstehen hoch funktionalisierte *trans*-disubstituierte Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Dihydropyran- und Isochromaneinheiten.



Passende Kombinationen aus achiralen und chiralen Liganden und sequenzieller Rhodium/Palladium-Katalyse ermöglichen dank unterschiedlicher Katalysesgeschwindigkeiten und minimaler Ligan-

deninterferenz enantioselektive Domino-Reaktionen. Die sequenzielle konjugierte 1,4-Arylierung und C-N-Kreuzkupplung machen enantiomerenangereicherte Dihydrochinolinon-Bausteine zugänglich.

Multikatalytische Reaktionen

L. Zhang, Z. Qureshi, L. Sonaglia, M. Lautens* **14070 – 14073**

Sequential Rhodium/Palladium Catalysis: Enantioselective Formation of Dihydroquinolinones in the Presence of Achiral and Chiral Ligands

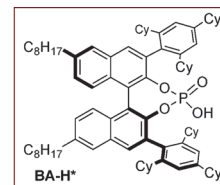
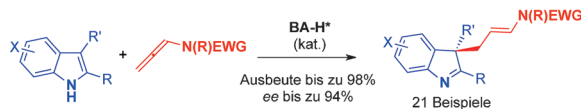


Organokatalyse

C. Romano, M. Jia, M. Monari, E. Manoni,
M. Bandini* — 14074–14077



Metal-Free Enantioselective Electrophilic
Activation of Allenamides: Stereoselective
Dearomatization of Indoles



Schluss mit der Aromatizität: Die enantioselective Desaromatisierung von Indolen mit Allenamiden wird durch Brønsted-Säurekatalyse erreicht. Eine Reihe 3,3-

disubstituierter Indoline und Indolenine wurde mit hoher Chemo-, Regio- und Stereoselektivität hergestellt.



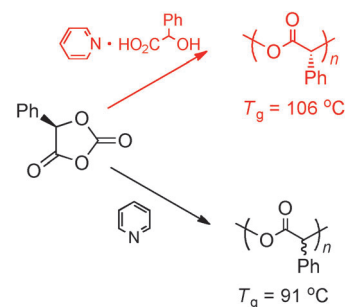
Polymerisationen

A. Buchard, D. R. Carbery,*
M. G. Davidson,* P. K. Ivanova,
B. J. Jeffery, G. I. Kociok-Köhn,
J. P. Lowe — 14078–14081



Preparation of Stereoregular Isotactic
Poly(mandelic acid) through
Organocatalytic Ring-Opening
Polymerization of a Cyclic O-
Carboxyanhydride

Kontrollierte Taktik: Wird nur Pyridin als Organokatalysator in der Ringöffnungs-polymerisation (ROP) eines cyclischen Carboxyanhydrids eingesetzt, erhält man ataktische Polymandelsäure (PMA). Verwendet man dagegen ein wohldefiniertes Pyridin-Mandelsäure-Addukt, gelingt eine exzellente Kontrolle der ROP, die nun zu isotaktischer chiraler PMA mit erhöhter Hitzeresistenz führt. T_g = Glasübergangstemperatur.

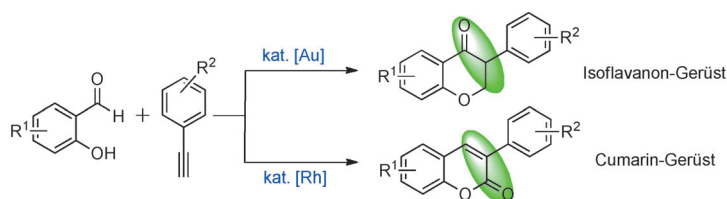


Rhodium-Katalyse

H. Y. Zeng, C.-J. Li* — 14082–14085



A Complete Switch of the Directional
Selectivity in the Annulation of 2-
Hydroxybenzaldehydes with Alkynes



Rodeo-Rhodium: Unterschiedliche Naturstoffgerüste können durch den Einsatz verschiedener Katalysatorsysteme aus den gleichen Ausgangsverbindungen gewonnen werden. Während die Gold-

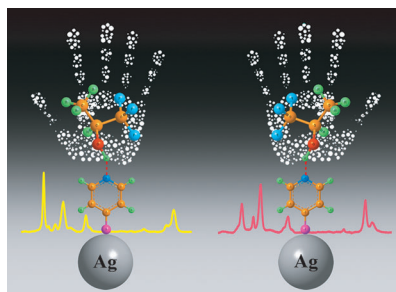
katalysierte Anellierung von terminalen Alkinen und Salicylaldehyden zu Isoflavanonen führt, ermöglicht die Rhodium-katalysierte Variante die Synthese von Coumarin-Gerüsten.

Raman-Spektroskopie

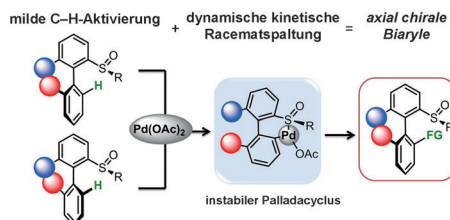
Y. Wang, Z. Yu, W. Ji, Y. Tanaka, H. Sui,
B. Zhao,* Y. Ozaki* — 14086–14090



Enantioselective Discrimination of
Alcohols by Hydrogen Bonding:
A SERS Study



Die beiden Enantiomere verschiedener chiraler Alkohole können mithilfe von oberflächenverstärkter Raman-Streuung unterschieden werden. Die Methode zeichnet sich dadurch aus, dass sie weder Marker noch chirale Reagentien verwendet.



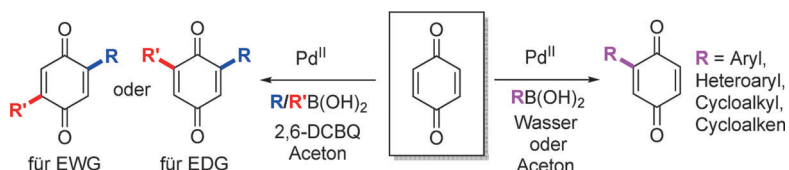
Pd dreht es um: Ein Prozess aus C-H-Aktivierung und dynamischer kinetischer Racematspaltung ermöglicht den Zugang zu axial chiralen Biarylen. Die Isomerisierung verläuft vermutlich über einen

Palladacyclus. Die chirale Induktion wird durch eine Sulfoxidgruppe erreicht, die als „spurlose“ dirigierende Gruppe und chirale Hilfsquelle agiert.

C-H-Aktivierung

C. K. Hazra, Q. Dherbassy,
J. Wencel-Delord,*
F. Colobert* 14091 – 14095

Synthesis of Axially Chiral Biaryls through Sulfoxide-Directed Asymmetric Mild C-H Activation and Dynamic Kinetic Resolution



Die direkte C-H-Funktionalisierung von Benzochinon in Wasser oder Aceton gelang unter Pd-Katalyse. Die Reaktion liefert kontrolliert entweder das mono- oder das disubstituierte Produkt, und die Difunktionalisierung schließt auch den

Einbau zweier unterschiedlicher Gruppen in einer Eintopfreaktion ein. 2,6-DCBQ = 2,6-Dichlor-1,4-benzochinon, EDG = elektronenschiebende Gruppe, EWG = elektronenziehende Gruppe.

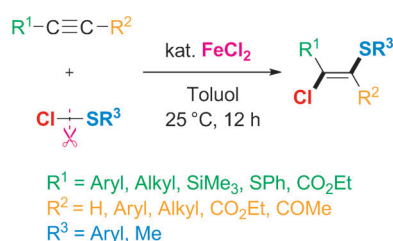
Synthesemethoden

S. E. Walker, J. A. Jordan-Hore,
D. G. Johnson, S. A. Macgregor,*
A.-L. Lee* 14096 – 14099

Palladium-Catalyzed Direct C-H Functionalization of Benzoquinone



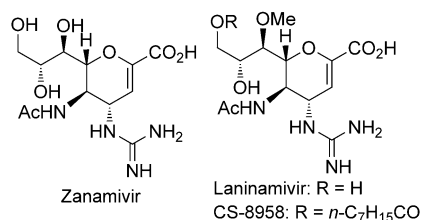
Radikalische Aktion: Regio- und stereo-selektive Chlorthiolierungen von Alkinen werden durch einen preisgünstigen Eisenkatalysator vermittelt. Die radikalische Addition von Chlor- und Sulfonylgruppen an endständige wie innere Dreifachbindungen liefert hoch selektiv drei- bzw. vierfach substituierte Alkene, deren Nutzen durch ihren Einsatz in Kreuzkuppelungen belegt wird.



Eisenkatalyse

M. Iwasaki, T. Fujii, K. Nakajima,
Y. Nishihara* 14100 – 14104

Iron-Induced Regio- and Stereoselective Addition of Sulfonyl Chlorides to Alkynes by a Radical Pathway



Die Grippemittel Zanamivir und Laninamivir (siehe Strukturen) wurden in nur 13 Stufen aus preiswerter D-Araboascorbinsäure synthetisiert. Schlüsselschritte der Synthese, die auch im Grammbereich funktioniert, waren eine organokatalytische Michael-Addition und eine metallkatalysierte *anti*-selektive Henry-Reaktion.

Asymmetrische Synthese

J. Tian, J. Zhong, Y. Li,
D. Ma* 14105 – 14108

Organocatalytic and Scalable Synthesis of the Anti-Influenza Drugs Zanamivir, Laninamivir, and CS-8958

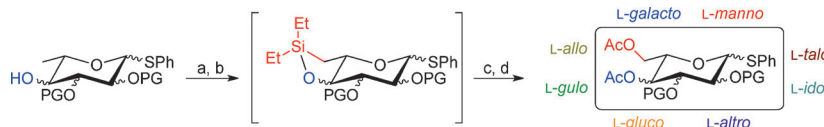


L-Hexosen durch C-H-Aktivierung

T. G. Frihed, C. M. Pedersen,*
M. Bols 14109–14113



Synthesis of All Eight L-Glycopyranosyl Donors Using C–H Activation



Eine Eintopf-Vierstufen-Methode wurde für die Synthese aller acht L-Glycopyranosyl-Donoren aus den entsprechenden 6-Deoxythioglycosiden entwickelt. Die vom gleichen Ir-Katalysator vermittelte Silylierung (a) und C-H-Aktivierung (b), gefolgt von einer Fleming-Tamao-Oxidation (c) und Acetylierung (d) führte zu hochfunktionalisierten Thioglycosiden.

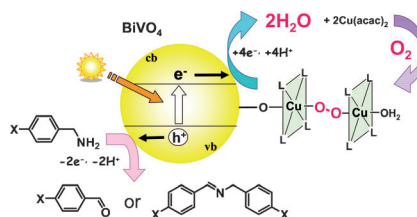
Die photochemische Oxidation von Benzylaminen zu Aldehyden und Iminen mit Luftsauerstoff bei 25 °C und ohne zusätzliche Reagentien erfolgt mit einem biomimetischen Hybridphotokatalysator. Der Katalysator wird durch die Chemisorption von Cu(acac)₂ auf BiVO₄ erzeugt und liegt als O₂-verbrückter zweikerniger Komplex vor. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht bewirkt er die Mehrelektronenreduktion von O₂. vb = Valenzband; cb = Leitungsband.

Mehrelektronen-Sauerstoffreduktion

S.-i. Naya, T. Niwa, R. Negishi,
H. Kobayashi,* H. Tada* 14114–14117



Multi-Electron Oxygen Reduction by a Hybrid Visible-Light-Photocatalyst Consisting of Metal-Oxide Semiconductor and Self-Assembled Biomimetic Complex



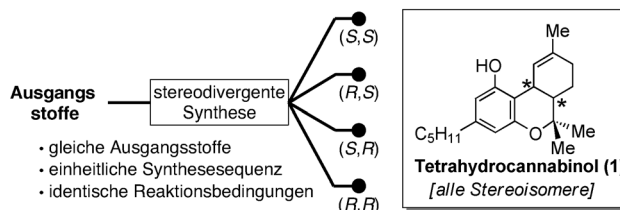
Die photochemische Oxidation von Benzylaminen zu Aldehyden und Iminen mit Luftsauerstoff bei 25 °C und ohne zusätzliche Reagentien erfolgt mit einem biomimetischen Hybridphotokatalysator. Der Katalysator wird durch die Chemisorption von Cu(acac)₂ auf BiVO₄ erzeugt und liegt als O₂-verbrückter zweikerniger Komplex vor. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht bewirkt er die Mehrelektronenreduktion von O₂. vb = Valenzband; cb = Leitungsband.

Naturstoffsynthese

M. A. Schafroth, G. Zuccarello,
S. Krautwald, D. Sarlah,
E. M. Carreira* 14118–14121



Stereodivergent Total Synthesis of Δ⁹-Tetrahydrocannabinols



Kein Isomer bleibt außen vor: Eine neue, kurze Synthese von Tetrahydrocannabinol (THC) bietet einen schnellen und kontrollierten Zugang zu allen Stereoisomeren, einschließlich der natürlich vorkommenden Stereoisomere Δ⁹-trans-THC und

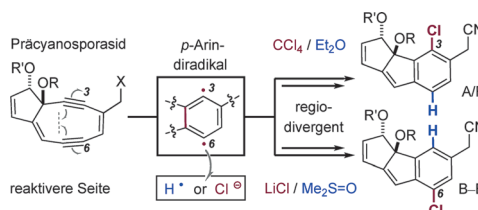
Δ⁹-cis-THC. Durch stereodivergente duale Katalyse wurden alle vier Isomere von THC aus den gleichen Ausgangsstoffen über eine einheitliche fünfstufige Synthesesequenz und unter identischen Reaktionsbedingungen erhalten.

Bioinspirierte Synthese

K. Yamada, M. J. Lear,* T. Yamaguchi,
S. Yamashita, I. D. Gridnev, Y. Hayashi,
M. Hirama* 14122–14126

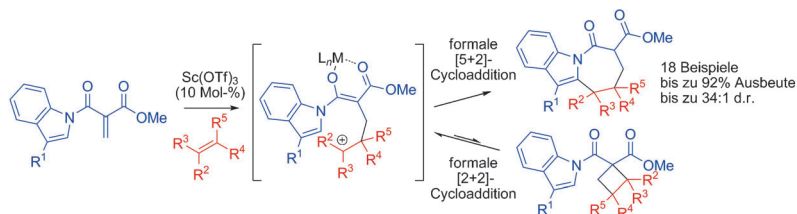


Biomimetic Total Synthesis of Cyanosporaside Aglycons from a Single Eneidyne Precursor through Site-Selective *p*-Benzyne Hydrochlorination



(Di)radikales Verhalten: Ein synthetisches Mimetikum eines instabilen bicyclischen neungliedrigen Endiins geht spontan eine Umlagerung zu einem kurzlebigen *p*-Arin-Diradikal ein. Dieses Diradikal reagiert radikalisch (durch H-Abstraktion) und

ionisch (durch Cl-Addition) an der gleichen sterisch ungeschützten C6-Position und beweist damit seine zentrale Rolle in der Biosynthese aller monochlorierten Cyanosporaside A bis F.



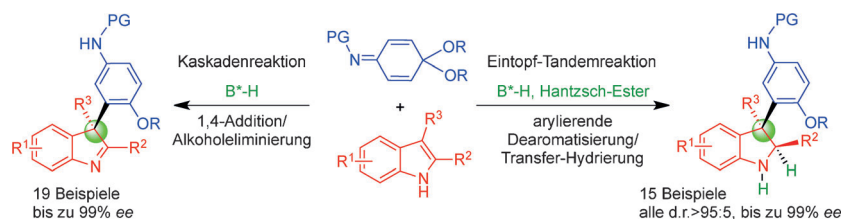
Die diastereoselektive Synthese von Azepino[1,2-*a*]indolen wird durch eine formale [5+2]-Cycloaddition ermöglicht. Wahrscheinlich führt eine Lewis-Säure-katalysierte formale [2+2]-Cycloaddition eines Olefins mit einem *N*-Indolylalkyli-

den- β -amidester zur Bildung eines Donor-Akzeptor-substituierten Cyclobutan-Intermediats, das durch intramolekulare Ringöffnungscyclisierung in das Produkt überführt wird.

Azepine

R. Shenje, M. C. Martin,
S. France* 14127 – 14131

A Catalytic Diastereoselective Formal [5+2] Cycloaddition Approach to Azepino[1,2-*a*]indoles: Putative Donor-Acceptor Cyclobutanes as Reactive Intermediates



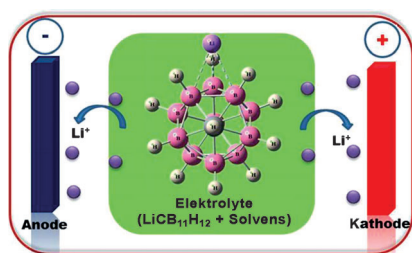
Weniger aromatisch: Die Titelreaktion zwischen Indolen und Chinoniminketalen gelang durch die beiden dargestellten Tandemreaktionen. In beiden Fällen

wurden enantiomerenreine Indolderivate mit einem quartären stereogenen Zentrum in hohen Ausbeuten und mit exzellenten Stereoselektivitäten erhalten.

Dearomatisierung

Y.-C. Zhang, J.-J. Zhao, F. Jiang, S.-B. Sun,
F. Shi* 14132 – 14135

Organocatalytic Asymmetric Arylative Dearomatization of 2,3-Disubstituted Indoles Enabled by Tandem Reactions



Halogenfreie Elektrolyte: Eine eingehende Untersuchung auf Grundlage von First-Principles-Rechnungen zeigt, dass alle Anionen kommerziell erhältlicher Elektrolyte für Lithiumionenbatterien so genannte Superhalogene sind. Mit diesem Wissen wurden mehrere halogenfreie Superhalogenelektrolyte mit vergleichbaren Eigenschaften identifiziert.

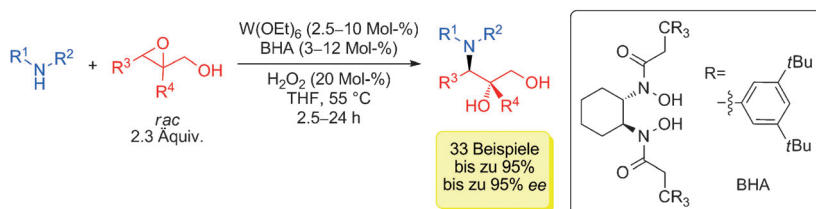
Elektrolyte für Li-Ionen-Batterien

S. Giri, S. Behera,
P. Jena* 14136 – 14139

Superhalogens as Building Blocks of Halogen-Free Electrolytes in Lithium-Ion Batteries



Rücktitelbild



Die erste enantioselektive Aminolyse von 2,3-Epoxyalkoholen wird durch einen Wolfram-Katalysator mit einem Bishydroxamsäure(BHA)-Liganden ermöglicht. Die Kombination von Epoxi-

dierung und Ringöffnung (durch kinetische Racematspaltung) in einer Reaktionssequenz stellt eine neue Methode zur Synthese von nahezu enantiomerenreinen Aminoalkoholen dar.

Kinetische Racematspaltung

C. Wang, H. Yamamoto* 14140 – 14143

Tungsten-Catalyzed Regio- and Enantioselective Aminolysis of *trans*-2,3-Epoxy Alcohols: An Entry to Virtually Enantiopure Amino Alcohols

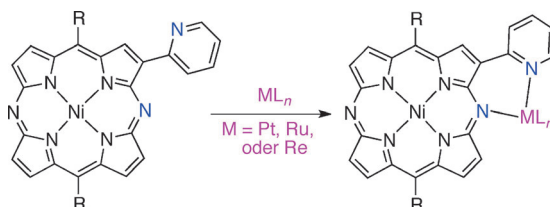


Azaporphyrinliganden

A. Yamaji, J.-Y. Shin, Y. Miyake,
H. Shinokubo* — 14144–14147



A 3-Pyridyl-5,15-Diazaporphyrin Nickel(II) Complex as a Bidentate Metalloligand for Transition Metals



Porphyrin koordiniert peripher: Ein 3-Pyridyl-5,15-diazaporphyrin-Nickel(II)-Komplex bildet als zweizähliger Metallo-ligand stabile Komplexe mit Pt^{II}, Ru^{II} und

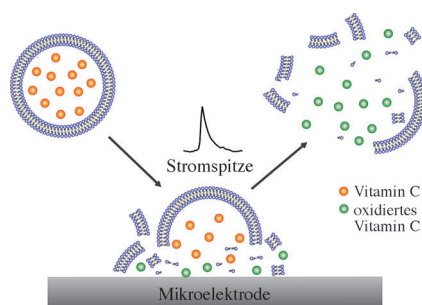
Rh^I (siehe Bild). Röntgenstrukturanalysen bestätigen das Vorliegen einer dativen Bindung zwischen dem *meso*-Stickstoffatom und den Metallionen.

Elektrochemie

W. Cheng,
R. G. Compton* — 14148–14150



Investigation of Single-Drug-Encapsulating Liposomes using the Nano-Impact Method



Vitaminbomben: Verkapselnde Liposome werden weithin für den gezielten Wirkstofftransport eingesetzt. Mithilfe von Nanoaufprall-Experimenten gelang die elektrochemische Quantifizierung einzelner Vitamin-C-beladener Liposome im Attomol-Bereich. Außerdem wurden die Größe und pikomolare Konzentration der Liposomen in biologischem Puffer in Echtzeit bestimmt.

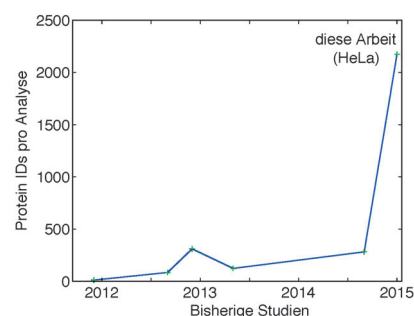
Proteomik

L. Sun, A. S. Hebert, X. Yan, Y. Zhao,
M. S. Westphall, M. J. P. Rush, G. Zhu,
M. M. Champion, J. J. Coon,
N. J. Dovichi* — 14151–14153



Over 10000 Peptide Identifications from the HeLa Proteome by Using Single-Shot Capillary Zone Electrophoresis Combined with Tandem Mass Spectrometry

Identitätsklärung: 2100 Protein- und 10000 Peptididentifizierungen (IDs) aus einem Proteomverdau aus HeLa-Zellen wurden in einer einzelnen 100-minütigen Analyse mit Kapillarzonenelktrophorese (CZE) und Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS) erhalten. Dies sind fast zehnmal mehr Identifizierungen als bei früheren CZE-MS/MS-Einzelschussanalysen erreicht wurden.

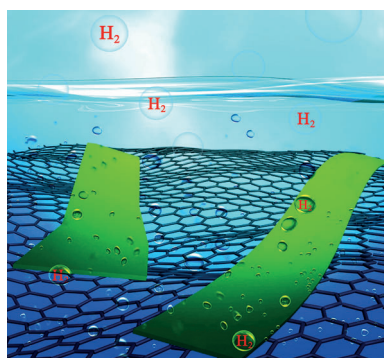


Kohlenstoffmaterialien

Y. Zhao, F. Zhao, X. Wang, C. Xu,
Z. Zhang, G. Shi, L. Qu* — 14154–14159



Graphitic Carbon Nitride Nanoribbons: Graphene-Assisted Formation and Synergic Function for Highly Efficient Hydrogen Evolution



Ein nichtmetallischer Elektrokatalysator: Eine dreidimensionale Struktur aus in situ gebildeten eindimensionalen graphitischen Kohlenstoffnitrid-Nanobändern auf zweidimensionalen Graphenblättern wurde hergestellt (siehe Bild). Die Verbindung ist ein hocheffizienter Elektrokatalysator für die Wasserstoffherzeugung und zeigt ein niedriges Überpotential und eine extrem große Austauschstromdichte, die größer ist als die von Metalkatalysatoren.



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



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



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.