

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 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.

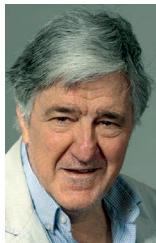


Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der *Angewandten*

1080 – 1083

Nachrichten



D. Gatteschi



G. Bellussi



M. Prato



F. Sannicolo



S. Aime



R. Basosi



M. Venturi



V. Barone

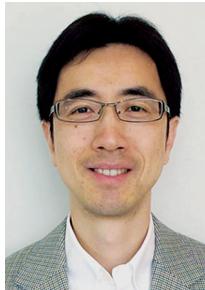


E. Groppo

Preise 2014 der Società Chimica Italiana

1084 – 1085

Autoren-Profile



„In einer freien Stunde gehe ich aufs Laufband.
Mein Motto ist: ‚Be low-key, work high-key‘ ...“
Dies und mehr von und über Zhiqun Lin finden Sie auf
Seite 1086.

Zhiqun Lin **1086**

Korrespondenz

Kristalfeldanalyse

M. Karbowiak,* J. Cichos,
C. Rudowicz _____ 1088–1090

Comment on the Crystal-Field Analysis
Underlying „Breakdown of
Crystallographic Site Symmetry in
Lanthanide-Doped NaYF₄ Crystals“

Die **Kristalfeldanalyse** und Energieniveauregression für Eu³⁺-Ionen in α - und β -NaYF₄ durch Tu et al. werden kritisch beurteilt. Es wird argumentiert, dass die verwendete Methode zur Ausgleichsrechnung der Kristalfeldparameter ungeeignet ist und daher zu falschen numerischen Ergebnissen und einer fehlerhaften Interpretation der experimentellen Daten führt.

Kristalfeldanalyse

D. T. Tu, W. Zheng,
X. Y. Chen* _____ 1091–1092

Reply to Comment on „Breakdown of
Crystallographic Site Symmetry in
Lanthanide-Doped NaYF₄ Crystals“

In dieser Replik entgegnen die Autoren der Zuschrift „Breakdown of Crystallographic Site Symmetry in Lanthanide-Doped NaYF₄ Crystals“ dem Kommentar von Karbowiak et al., welche die Kristalfeld-

analyse des Eu³⁺-Ions in ungeordnetem NaYF₄ kritisierten. Die Autoren stellen klar, dass die Kritik auf mehreren Missverständnissen beruht.

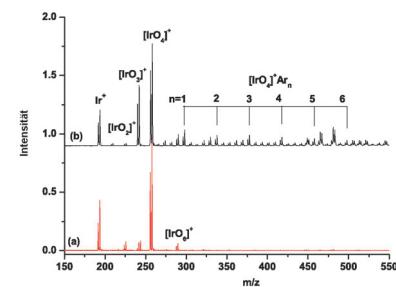
Highlights

Oxidationszahlen

P. Pyykkö,* W.-H. Xu _____ 1094–1095

Die formalen Oxidationszahlen des Iridiums reichen nun von –III bis +IX

Seltener als ein neues Element: Kürzlich erzeugten Wang et al. durch gepulste Laserverdampfung und thermische Expansion das [(Ir^{+IX})O₄]⁺-Ion und untersuchten es mit IR-Photodissociationsspektroskopie. Die Oxidationszahl +IX war bis dahin unbekannt. Die Abbildung zeigt das Massenspektrum des Argon-komplexierten Iridiumoxids.

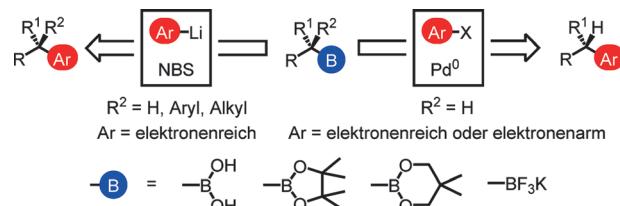


Kurzaufsätze

Kreuzkupplungen

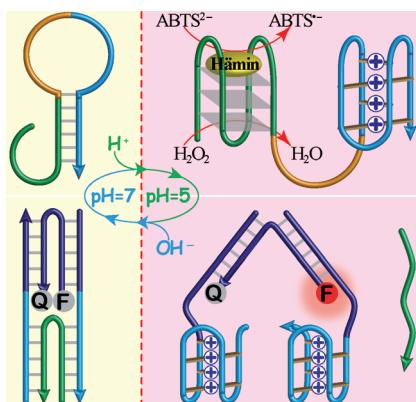
D. Leonori,*
V. K. Aggarwal* _____ 1096–1111

Stereospezifische Kupplungen von sekundären und tertiären Boronsäureestern



Einfach gekuppelt: In den letzten Jahren wurden effiziente Methoden für die stereospezifische Arylierung von chiralen Organoboranen entwickelt. Die rasante

Entwicklung auf diesem Gebiet wird beschrieben und ein Überblick über die zur Verfügung stehenden Verfahren und Mechanismen gegeben.

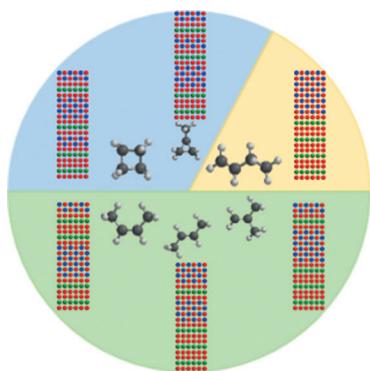
Aufsätze

Intelligente DNA: Die reizgesteuerte, reversible Rekonfiguration von i-Motiven, G-Quadruplexen und Duplex-DNA-Strukturen oder von DNA-Bausteinen wie Pinzett-, Nanofedern und Walkern ist die Grundlage für die Entwicklung schaltbarer DNA-Nanostrukturen mit Auslösern wie pH-Wert, Metallionen oder elektrochemischen Signalen. Potenzielle Anwendungen von DNA-Schaltern umfassen die kontrollierte Wirkstoff-Freisetzung, das Öffnen/Schließen von Poren und schaltbare Katalyse.

DNA-Nanotechnologie

F. Wang, X. Liu, I. Willner* 1112–1144

DNA-Schalter: Grundlagen und Anwendungen



So wie organische Moleküle Isomere haben, die aus unterschiedlichen Verknüpfungen resultieren (gezeigt für C_4H_8), haben Schichtverbindungen vergleichbare strukturelle Isomere. Die sechs möglichen strukturellen Isomere mit vier Se-Nb-Se- und vier PbSe-Schichten wurden aus gezielt entworfenen Vorstufen synthetisiert. Tausende neuer Verbindungen könnten somit selektiv aus Fragmenten bekannter Verbindungen hergestellt werden.

Zuschriften**Schichtverbindungen**

M. Esters, M. B. Alemayehu, Z. Jones, N. T. Nguyen, M. D. Anderson, C. Grosse, S. F. Fischer, D. C. Johnson* 1146–1150

Synthesis of Inorganic Structural Isomers By Diffusion-Constrained Self-Assembly of Designed Precursors: A Novel Type of Isomerism

Frontispiz

Schlaf gut! Bettwanzen nutzen chemische Lockstoffe zum Auffinden sicherer Verstecke und zur Ruhigstellung. Das Aggregationspheromon besteht aus fünf flüchtigen Verbindungen (links oben), die eine anziehende Wirkung auf Bettwanzen haben, und einem weniger flüchtigen Bestandteil (Histamin, rechts oben), das bei Kontakt ihre Ruhigstellung verursacht. Die Mixture ist hoch effektiv, um Bettwanzen in befallenen Räumen in eine Falle zu locken.

Insektenpheromone

R. Gries, R. Britton,* M. Holmes, H. Zhai, J. Draper, G. Gries* 1151–1154

Bed Bug Aggregation Pheromone Finally Identified

Rücktitelbild



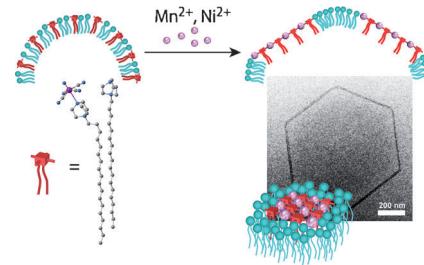
Lipidmembranen

R. Ohtani, M. Inukai, Y. Hijikata, T. Ogawa, M. Takenaka, M. Ohba,*
S. Kitagawa* **1155–1159**



Sequential Synthesis of Coordination Polymersomes

Die sequenzielle Synthese von Koordinationspolymeren auf Lipiddoppelschichten führt zu neuartigen organisch-anorganischen Hybridliposomen, so genannten Koordinationspolymersomen, mit Raft-Domänen aus Koordinationspolymeren, die aus cyanidverbrückten Linkern mit einer lipophilen Einheit bestehen. Dies ist ein neuer Ansatz für den Aufbau von Raft-Domänen und weichen Kompositmaterialien.

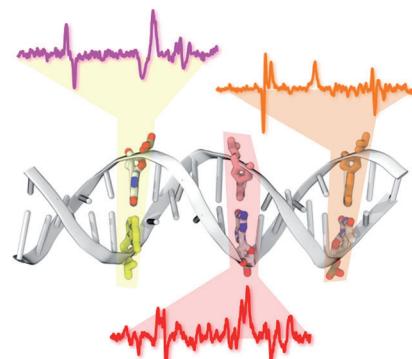


Hochdurchsatz-Screening

L. Guerrini,* Ž. Krpetić, D. van Lierop, R. A. Alvarez-Puebla, D. Graham **1160–1164**



Direct Surface-Enhanced Raman Scattering Analysis of DNA Duplexes



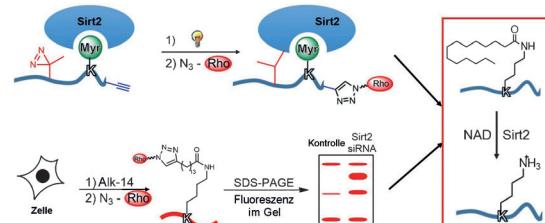
Zugang zu Genominformationen: Eine schnelle und erschwingliche Hochdurchsatz-Screeningmethode auf der Basis der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS) bietet eine preiswerte und hochempfindliche Strategie zur Genotypisierung, um detaillierte Genominformationen von DNA-Duplexen zu erhalten. Damit lassen sich Hybridisierungsvorgänge, Einzelbasenfehlpaarungen und Basenmethylierungen erkennen.

Peptide

Z. Liu, T. Yang, X. Li, T. Peng, H. C. Hang, X. D. Li* **1165–1168**



Integrative Chemical Biology Approaches for Identification and Characterization of „Erasers“ for Fatty-Acid-Acylated Lysine Residues within Proteins



Die Deacylase-Wirkung humaner Sirtuine wurde mit einem integrativen chemisch-biologischen Ansatz *in vitro* und in Zellen untersucht. Mithilfe von photochemischer Vernetzung wurden Enzyme studiert, die

mit Fettsäuren acyliertes Lysin erkennen. Humanes Sirt2 deacetylierte diese Substrate *in vivo* und konnte überdies in Zellen die Fettsäureacylierung von Lysinresten in Proteinen regulieren.

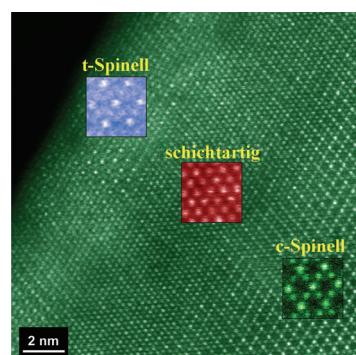
Lithiumionenbatterien

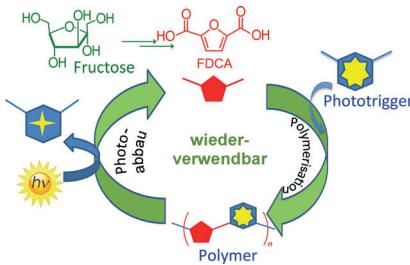
S. Lee, G. Yoon, M. Jeong, M. Lee, K. Kang,* J. Cho* **1169–1174**



Hierarchical Surface Atomic Structure of a Manganese-Based Spinel Cathode for Lithium-Ion Batteries

Stabiler Mantel: Die Beschichtung von stöchiometrischem LiMn_2O_4 mit hoch dotierten Spinelnen ergab hierarchische atomare Oberflächenstrukturen ohne Grenzflächenphasen. Die erzeugten Materialien (siehe HAADF-STEM; t und c stehen für tetragonal bzw. kubisch) zeigten deutlich erhöhte elektrochemische Aktivitäten und verbesserte Stabilitäten bei hohen Temperaturen.





Biologisch abbaubar und wiederverwendbar: Polymere Materialien aus Biomasse mit eingebauten Phototriggern wurden synthetisiert, und ihr Abbau bei Bestrahlung mit UV-Licht wurde untersucht (siehe Bild). Die polymeren Materialien wurden vollständig abgebaut und dabei das Monomer zurückgewonnen, das zur erneuten Synthese der Polymere eingesetzt wurde.

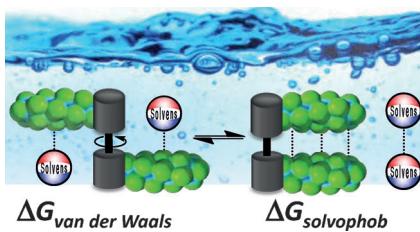
Grüne Chemie

S. Rajendran, R. Raghunathan, I. Hevus,
R. Krishnan, A. Ugrinov, M. P. Sibi,*
D. C. Webster,* J. Sivaguru* 1175–1179

Programmed Photodegradation of Polymeric/Oligomeric Materials Derived from Renewable Bioresources



Innen-Rücktitelbild

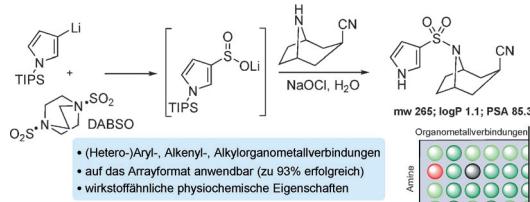


Spiel der Kräfte: Der Einfluss von solvophoben und Van-der-Waals-Dispersionskräften auf die Zusammenlagerung von Perfluoralkyl- und Alkylketten in Lösung wurde untersucht. Dispersionswechselwirkungen tragen zur apolaren Kohäsion in Lösung deutlich weniger bei als in der Gasphase. Dagegen bestimmen solvophobe Effekte die Assoziation apolarer Ketten in wässriger Lösung.

Molekulare Erkennung

C. Adam, L. Yang,
S. L. Cockroft* 1180–1183

Partitioning Solvophobic and Dispersion Forces in Alkyl and Perfluoroalkyl Cohesion



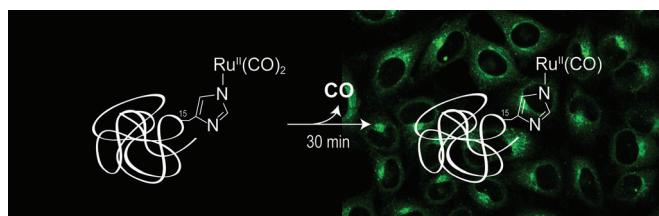
Sulfonamide werden durch Zugabe einer einfachen wässrigen Lösung eines Amins und Bleiche zu in situ erzeugten Metallsulfinaten hergestellt. Die Sulfinatzwischenprodukte werden durch Organometalladdition an festes DABSO (ein SO_2^- -

Ersatz) erhalten. Um den Nutzen der Methode zu zeigen, wurde ein Array mit 70 Verbindungen erzeugt, das insbesondere Moleküle mit werkstoffähnlichen physiochemischen Eigenschaften liefern sollte.

Sulfonamid-Synthese

A. S. Deeming, C. J. Russell,
M. C. Willis* 1184–1187

Combining Organometallic Reagents, the Sulfur Dioxide Surrogate DABSO, and Amines: A One-Pot Preparation of Sulfonamides, Amenable to Array Synthesis



Künstliche Metalloproteine setzen in wässriger Lösung, in Zellen und in Mäusen spontan Kohlenmonoxid frei. Die $\text{Ru}^{II}(\text{CO})_2$ -Protein-Komplexe wurden

durch Reaktion von Hydrolyseprodukten des CO-freisetzenden Moleküls 3 (CORM-3) mit Histidin-Resten auf der Oberfläche der Proteine erzeugt.

CO-Freisetzung

M. Chaves-Ferreira, I. S. Albuquerque,
D. Matak-Vinkovic, A. C. Coelho,
S. M. Carvalho, L. M. Saraiva,
C. C. Romão,
G. J. L. Bernardes* 1188–1191

Spontaneous CO Release from $\text{Ru}^{II}(\text{CO})_2$ -Protein Complexes in Aqueous Solution, Cells, and Mice



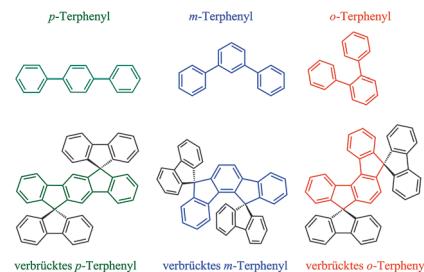
Organische Halbleiter

M. Romain, S. Thiery, A. Shirinskaya,
C. Declairieux, D. Tondelier, B. Geffroy,
O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, R. Métivier,
C. Poriel* ————— 1192–1196

ortho-, *meta*-, and *para*-Dihydroindeno-fluorene Derivatives as Host Materials for Phosphorescent OLEDs

Brücken und Spannung in der Elektronik:

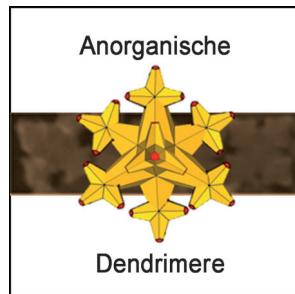
Das Versteifen von Terphenylen durch Spirobrücken führt zu *ortho*-[2,1-*c*]-, *meta*-[1,2-*a*]- und *para*-[1,2-*b*]-Dihydroindeno-fluorenen mit veränderten elektronischen Eigenschaften. Ein Molekül mit erweitertem π -konjugiertem System, energetisch hoch liegendem Triplettzustand und ausgezeichneter thermischer und morphologischer Beständigkeit wurde entworfen.



Nanokristalle

R. G. Weiner,
S. E. Skrabalak* ————— 1197–1200

Metal Dendrimers: Synthesis of Hierarchically Stellated Nanocrystals by Sequential Seed-Directed Overgrowth



Keimvermitteltes Wachstum ermöglicht die Synthese von Metallidendrimeren, hierarchisch verzweigten Nanokristallen, die mit molekularen Dendrimeren vergleichbar sind. Durch die Wahl der Keimform wird die Zahl der Verzweigungen kontrolliert. Durch Wiederholen der keimvermittelten Coreduktion erreicht man ein iteratives Kettenwachstum mit konzentrischen Verzweigungen.

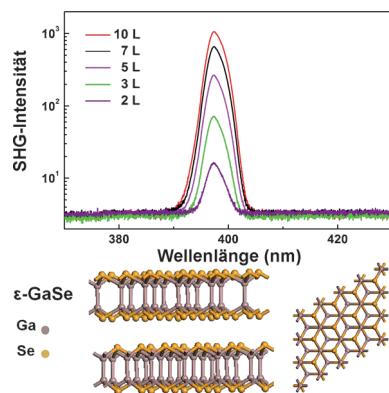
Titelbild

Optisch aktive Nanoschichten

W. Jie, X. Chen, D. Li, L. Xie, Y. Y. Hui,
S. P. Lau, X. D. Cui,
J. H. Hao* ————— 1201–1205

Layer-Dependent Nonlinear Optical Properties and Stability of Non-Centrosymmetric Modification in Few-Layer GaSe Sheets

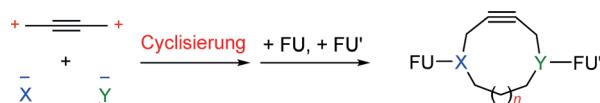
2D-Materialien: Eine schichtabhängige optische Nichtlinearität zweiter Ordnung wurde in mehrlagigen GaSe-Blättern beobachtet. Dies ist die erste Beobachtung einer Frequenzverdopplung (SHG; siehe Bild) in GaSe-Nanoblättern, verursacht durch die Abwesenheit eines Inversionssymmetriezentrums in ϵ -GaSe. Das Material zeigt außerdem Zweiphotonenangeregte Fluoreszenz.



Gespannte Moleküle

R. Ni, N. Mitsuda, T. Kashiwagi,
K. Igawa,* K. Tomooka* ————— 1206–1210

Heteroatom-embedded Medium-Sized Cycloalkynes: Concise Synthesis, Structural Analysis, and Reactions

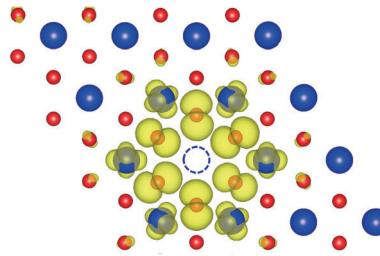


Alkinreaktivität einstellbar durch X, Y, n
Einführung funktioneller Einheiten (FUs) an X, Y

Die Spannung steigt: Cycloalkyne mittlerer Ringgröße werden effizient durch die Cyclisierung einer dikationischen 2-Butin-Einheit mit dianionischen bis-(hetero)substituierten acyclischen Alkinen

synthetisiert. Die gebogene Alkinheit des Cycloalkins ist hoch reaktiv in Cycloadditionen. Zusätzlich konnte das mittelgroße Cycloalkinmotiv in eine Peptidkette eingebettet werden.

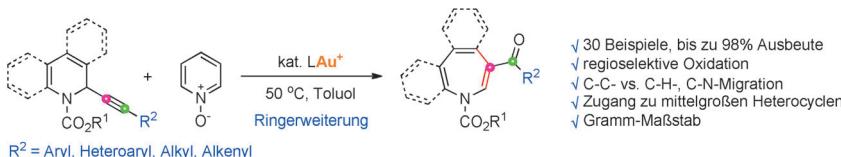
Eine Mangandioxid-Monolage wird durch Defekt-Engineering zu einem Halbmétall, was durch theoretische Studien bestätigt wurde. Die Berechnungen zeigen zudem, dass einlagige MnO_2 -Nanoschichten über einen breiten Bereich von Fehlstellenkonzentrationen halbmetallisch sein können, sogar in Gegenwart von Mn- und O-Fehlstellen.



Defekt-Engineering

H. Wang, J. J. Zhang, X. Hang,
X. D. Zhang,* J. F. Xie, B. C. Pan,
Y. Xie* 1211–1215

Half-Metallicity in Single-Layered Manganese Dioxide Nanosheets by Defect Engineering



- ✓ 30 Beispiele, bis zu 98% Ausbeute
- ✓ regioselektive Oxidation
- ✓ C-C- vs. C-H-, C-N-Migration
- ✓ Zugang zu mittelgroßen Heterocyclen
- ✓ Gramm-Maßstab

Ringerweiterung: Die goldkatalysierte, regio- und chemoselektive oxidative Ringerweiterung von 2-Alkinyl-1,2-dihydropyridinen wurde mit Pyridin-N-oxid als Oxidationsmittel erreicht. Dadurch können mittelgroße Azepinderi-

vate mit verschiedenen funktionellen Gruppen hergestellt werden. DFT-Rechnungen zeigen, dass die Reaktion über eine Cyclopropyl-Gold-Zwischenstufe verläuft.

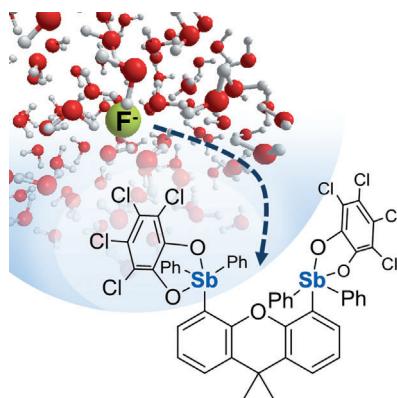
Goldkatalyse

M. Chen, Y.-F. Chen, N. Sun, J.-D. Zhao,
Y.-H. Liu,* Y.-X. Li* 1216–1220

Gold-Catalyzed Oxidative Ring Expansion of 2-Alkynyl-1,2-Dihydropyridines or -quinolines: Highly Efficient Synthesis of Functionalized Azepine or Benzazepine Scaffolds



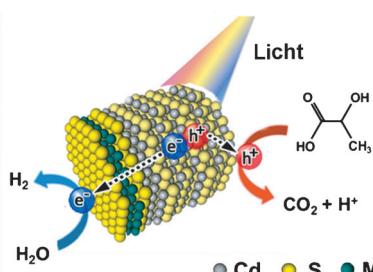
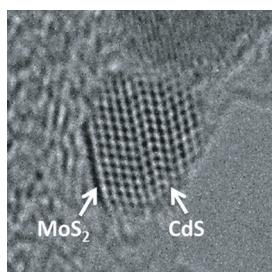
Fluorid-Schwamm: Wegen ihrer Hydrathülle sind Fluoridanionen in Wasser nur schwach basisch und binden kaum an neutrale Lewis-Säuren. Eine difunktionelle Lewis-Säure mit zwei Stiboranen als Lewis-saure Gruppen bildet einen anionischen Fluoridkomplex, der durch ein Sb-F-Sb-Chelatmotiv stabilisiert ist. Im Vergleich mit einem monofunktionalen Analogon ist das zweizähnige Sb_2 -System um mindestens zwei Größenordnungen azider.



Hypervalente Verbindungen

M. Hirai, F. P. Gabbaï* 1221–1225

Squeezing Fluoride out of Water with a Neutral Bidentate Antimony(V) Lewis Acid



Photokatalyse

J. Chen, X.-J. Wu, L. Yin, B. Li, X. Hong,
Z. Fan, B. Chen, C. Xue,
H. Zhang* 1226–1230

One-pot Synthesis of CdS Nanocrystals Hybridized with Single-Layer Transition-Metal Dichalcogenide Nanosheets for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution



Eine Schicht macht den Unterschied: $\text{MS}_2\text{-CdS}$ -Nanohybride ($\text{M}=\text{W}$ oder Mo) mit einlagigen MS_2 -Nanoblättern, die selektiv auf den Wurtzit-CdS-Nanokristallen gewachsen sind (siehe Bild), wurden

in einer einfachen nasschemischen Ein-topfsynthese hergestellt. Die $\text{MS}_2\text{-CdS}$ -Nanohybride zeigen exzellente photokatalytische Aktivität bei der Entwicklung von Wasserstoff und gute Stabilität.

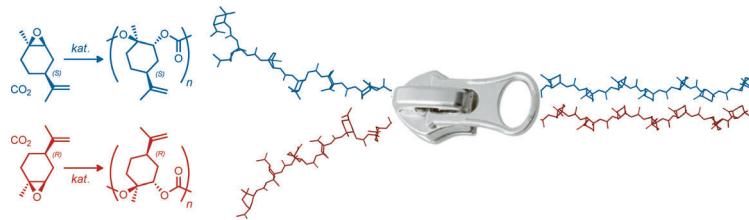


Chirale Polymere

F. Auriemma,* C. De Rosa,
M. R. Di Caprio, R. Di Girolamo,
W. C. Ellis, G. W. Coates* — 1231–1234



Stereocomplexed Poly(Limonene Carbonate): A Unique Example of the Cocrystallization of Amorphous Enantiomeric Polymers



Wenn das Leben Zitronen verteilt, mach einen Stereokomplex daraus! Enantiomerisches isotaktisches Poly(limonencarbonat), das von Zitrusöl und CO_2 abgeleitet ist, ist trotz seiner regelmäßigen Konstitution und Konfiguration ein

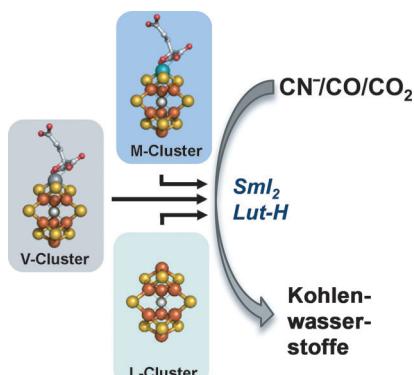
amorphes Material. Mischt man beide Enantiomere jedoch zusammen, lagern sich die gegensätzlich konfigurierten Polymerketten wie ein Reißverschluss aneinander, wodurch ein semikristallines Ensemble resultiert.

Enzymkatalyse

C. C. Lee, Y. Hu,*
M. W. Ribbe* — 1235–1238



Catalytic Reduction of CN^- , CO, and CO_2 by Nitrogenase Cofactors in Lanthanide-Driven Reactions



Extrahierte Nitrogenase-Cofaktoren (M-, V- und L-Cluster) katalysieren die Reduktionen von Cyanid (CN^-), Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO_2) zu Kohlenwasserstoffen in organischen Lösungsmitteln. Samarium(II)-iodid (Sml_2) und 2,6-Lutidiniumtriflat (Lut-H) wurden als Reduktionsmittel bzw. Protonenquelle in diesen Reaktionen eingesetzt.

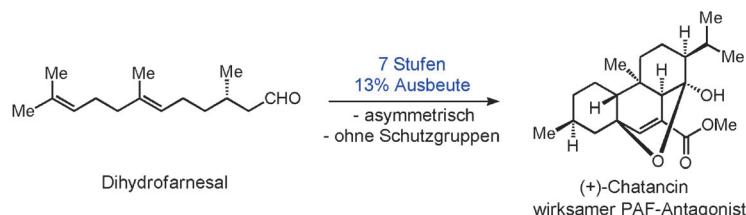


Naturstoffsynthese

Y.-M. Zhao, T. J. Maimone* — 1239–1242



Short, Enantioselective Total Synthesis of Chatancin



Pfiffige Alternative: Die vorgestellte Synthese für das polycyclische Diterpen (+)-Chatancin beruht nicht auf einer Makrocyclisierung und ist ebenso wenig auf Schutzgruppen angewiesen. Die

Route bietet sich für den direkten Aufbau von Analoga an, und sie sollte die Grundlage für eine allgemeine Synthesestrategie für andere Cembran-artige Naturstoffe schaffen.

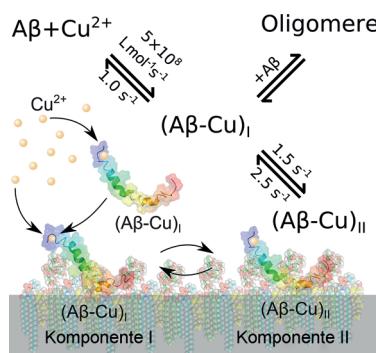
Amyloid- β -Peptide



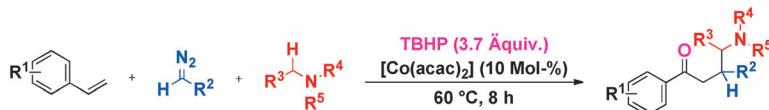
T. Branch, P. Girvan, M. Barahona,
L. Ying* — 1243–1246



Introduction of a Fluorescent Probe to Amyloid- β to Reveal Kinetic Insights into Its Interactions with Copper(II)



Wechselwirkungen zwischen $\text{A}\beta$ und Cu^{2+} wurden mithilfe einer hochempfindlichen Fluoreszenzsonde analysiert, und die Zeitskalen von Assoziation, Dissoziation, Dimerisierung und Wechsel zwischen den beiden wichtigsten $\text{A}\beta\text{-Cu}^{2+}$ -Koordinationsmodi wurden ermittelt. Die kinetische Methode, die bestimmt, wie effizient an $\text{A}\beta$ koordiniertes Cu^{2+} durch andere Liganden übernommen wird, könnte auch auf andere Cu^{2+} bindende Proteine anwendbar sein.



Radikale Kombination: Das Abfangen von Cobalt-basierten Carbenradikalen mit α -Aminoalkylradikalen in Kombination mit einer Kornblum-DeLaMare-Reaktion führte zu β -Ester- γ -aminoketonen, die ansonsten nur schwer mit hoher Chemo-

selektivität gebildet werden können. Die Umsetzung zeichnet sich durch eine große Substratbreite aus, ist hoch effizient und unempfindlich gegen Feuchtigkeit und Luft.

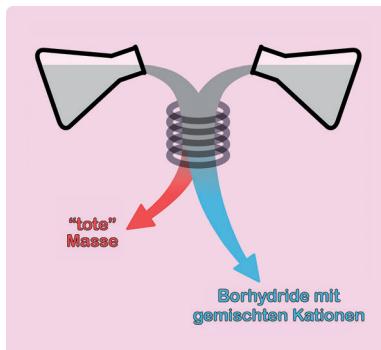
Eintopfverfahren

J. Zhang, J. Jiang, D. Xu, Q. Luo, H. Wang, J. Chen, H. Li, Y. Wang, X. Wan* ————— 1247–1251

Interception of Cobalt-Based Carbene Radicals with α -Aminoalkyl Radicals: A Tandem Reaction for the Construction of β -Ester- γ -amino Ketones



Innentitelbild

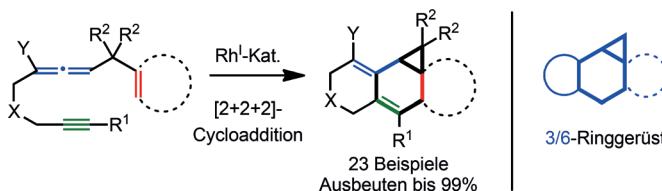


Keine „Tote Masse“: Wasserstoffreiche Mischmetall-Borhydride sind vielversprechende Materialien für die chemische Speicherung von H_2 . Der nasschemische Ansatz zu ihrer Herstellung beruht auf einer Metathesereaktion, führt nicht zu einem hohen Anteil „toter Masse“ (Metallhalogenide oder koordinierte Lösungsmittel) und lieferte eine Reihe von $MZn(BH_4)$ -Borhydriden ($M = Li, Na, K$).

Borhydride

T. Jaroń,* P. A. Orłowski, W. Wegner, K. J. Fijałkowski, P. J. Leszczyński, W. Grochala* ————— 1252–1255

Hydrogen Storage Materials: Room-Temperature Wet-Chemistry Approach toward Mixed-Metal Borohydrides



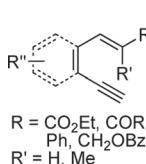
Zwei hoch drei: Allen-en-ine gehen in Gegenwart von $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ einen intramolekularen $[2+2+2]$ -Ringschluss ein, der verschiedene tri- und tetra-

cyclische Gerüste mit einem Cyclopropanring liefert. Die Reaktion ist hoch stereoselektiv und ergibt die Produkte in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten.

Synthesemethoden

Y. Ohta, S. Yasuda, Y. Yokogawa, K. Kurokawa, C. Mukai* ————— 1256–1260

Stereospecific and Stereoselective Rhodium(I)-Catalyzed Intramolecular $[2+2+2]$ Cycloaddition of Allene-Ene-Ynes: Construction of Bicyclo[4.1.0]heptenes



$[\text{LAuCl}]$ (5 Mol-%)
 NaBAR_4 (10 Mol-%)
Oxidans (1.5 Äquiv.)
 $(\text{CHCl})_2$, 0.1 M
 $-10 \rightarrow -30^\circ \text{C}$

Adamantyl). Das Ligandendesign knüpfte an eine früher postulierte Struktur des Carben-Intermediats mit einem zweizähnigen P,N-Liganden und einem hoch organisierten dreifach koordinierten Goldzentrum an.

Asymmetrische Katalyse

K. Ji, Z. Zheng, Z. Wang, L. Zhang* ————— 1261–1265

Enantioselective Oxidative Gold Catalysis Enabled by a Designed Chiral P,N-Bidentate Ligand

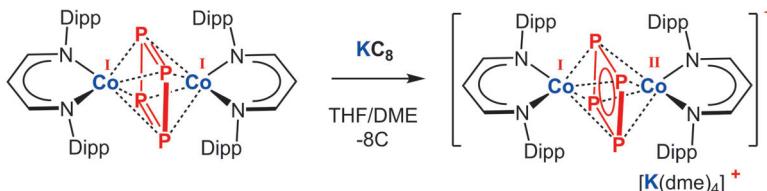


Feinjustiert: Ein chiraler zweizähniger P,N-Ligand, der einen C_2 -symmetrischen Piperidinring enthält, ermöglichte die enantioselektive intramolekulare Cyclopropanierung durch ein in situ erzeugtes α -Oxo-Goldcarben (siehe Schema; Ad =

Koordinationschemie

S. Yao, N. Lindenmaier, Y. Xiong, S. Inoue,
T. Szilvási, M. Adelhardt, J. Sutter,
K. Meyer, M. Driess* ————— 1266–1270

A Neutral Tetraphosphacyclobutadiene Ligand in Cobalt(I) Complexes



Rechteckig wird quadratisch: Die kooperative Stabilisierung des rechteckigen neutralen Tetraphosphacyclobutadienliganden wurde zum ersten Mal durch Reaktion von β -Diketiminato-Cobalt(I)-Komplexen mit weißem Phosphor erreicht.

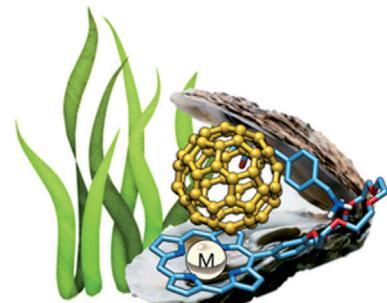
Erstaunlicherweise führt die Ein-elektronenreduktion dieser Verbindungen mit C_8K zu den entsprechenden gemischtvalenten Cobalt(I,II)-Komplexen mit einem quadratisch-planaren $cyclo-P_4^{2-}$ -Liganden.

Supramolekulare Wechselwirkungen

L. Moreira, J. Calbo, B. M. Illescas,
J. Aragó, I. Nierengarten,
B. Delavaux-Nicot, E. Ortí,* N. Martín,*
J.-F. Nierengarten* ————— 1271–1276

Metal-Atom Impact on the Self-Assembly of Cup-and-Ball Metalloporphyrin–Fullerene Conjugates

Wie die Perle in einer Auster: Der Einfluss des Metallatoms auf die Gesamtstabilität einer Reihe von „cup-and-ball“-Komplexen aus einem Kronenporphyrin und einem Fullerennammonium-Derivat wurde untersucht. Die Kombination aus experimentellen und theoretischen Studien liefert einen guten Einblick in die Art der Porphyrin-Fulleren-Wechselwirkung.



Selektive Oxidationen

J. Liu, X. Zhang, H. Yi, C. Liu, R. Liu,
H. Zhang, K. Zhuo,* A. Lei* 1277–1281

Chloroacetate-Promoted Selective Oxidation of Heterobenzylic Methylenes under Copper Catalysis



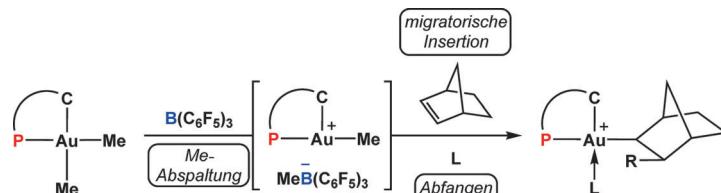
Molekularer Sauerstoff wurde für die selektive Oxidation der C-H-Bindungen in N-heterocyclischen Verbindungen zu Ketongruppen unter Kupferkatalyse und mit Ethylchloracetat als Promoter ver-

wendet. Unterschiedlich substituierte N-Heterocyclen können mit dieser Reaktion umgesetzt werden, und erste mechanistische Untersuchungen zeigen, dass organische Radikale beteiligt sind.

Migratorische Insertion an Gold

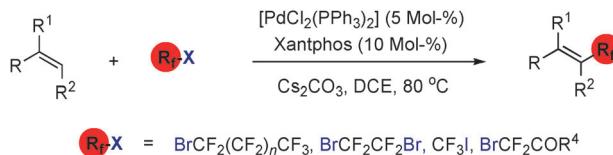
F. Rekhroukh, R. Brousses, A. Amgoune,*
D. Bourissou* ————— 1282–1285

Cationic Gold(III) Alkyl Complexes: Generation, Trapping, and Insertion of Norbornene



Die migratorische Insertion von Alkenen in Au-C-Bindungen beginnt mit der Abspaltung eines Methylanions aus einem (P,C)-cyclometallierten Au^{III}-Dimethyl-Komplex mit $B(C_6F_5)_3$ unter Bildung

eines kationischen Au^{III}-Komplexes. Mit Norbornen erfolgte die migratorische Insertion in die Au-C-Bindung, und der resultierende Norbornylkomplex wurde mit Pyridinen und Chlorid abgefangen.



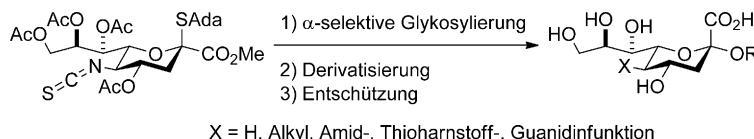
Ganz schön einfach: Die Titelreaktion hat die Vorteile eines großen Substratspektrums und einer hervorragenden Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen.

Mechanistischen Studien zufolge sind Fluoralkylradikale, die durch Einelektronentransfer mit $[\text{Pd}^0\text{L}_n]$ entstehen, am Katalyzyklus beteiligt.

Synthesemethoden

Z. Feng, Q.-Q. Min, H.-Y. Zhao, J.-W. Gu,
X. Zhang* — 1286–1290

A General Synthesis of Fluoroalkylated Alkenes by Palladium-Catalyzed Heck-Type Reaction of Fluoroalkyl Bromides



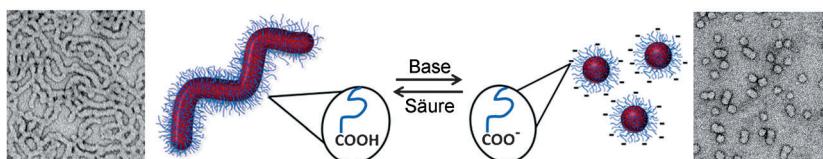
Sehr hohe α -Selektivität zeichnet Kupplungsreaktionen leicht herstellbarer und kristalliner Isothiocyanat-geschützter Sialyldonoren mit typischen Kohlenhydrat-Alkoholen aus ($\text{Ada} = 1\text{-Adamantanyl}$). Die Isothiocyanatgruppe kann anschlie-

ßend in einem Schritt in zahlreiche (funktionelle) Gruppen, darunter C-H- und C-C-Bindungen, Amid- und Thioharnstoffeinheiten, umgewandelt werden. Auch Guanidinofunktionen lassen sich so einführen.

Kumulierte Kupplungsreaktionen

A. R. Mandhapati, S. Rajender, J. Shaw,
D. Crich* — 1291–1294

The Isothiocyanato Moiety: An Ideal Protecting Group for the Stereoselective Synthesis of Sialic Acid Glycosides and Subsequent Diversification



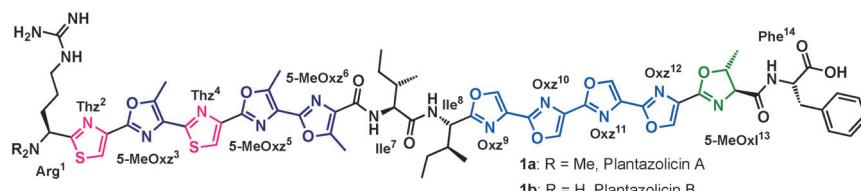
Von Würmern zu Kugeln: Die Ionisierung einer einzigen terminalen Carbonsäure in den stabilisierenden Ketten von Gelen aus wurmförmigen nichtionischen Diblockcopolymeren verleiht dem Material eine

unerwartete pH-Responsivität. Die geringfügige Änderung im Packungsparameter induziert einen reversiblen Strukturübergang zu sphärischen Gelen, der mit einer Entgelierung einhergeht.

Diblockcopolymere

J. R. Lovett, N. J. Warren, L. P. D. Ratcliffe,
M. K. Kocik, S. P. Armes* — 1295–1299

pH-Responsive Non-Ionic Diblock Copolymers: Ionization of Carboxylic Acid End-Groups Induces an Order–Order Morphological Transition



Plantazolicin A, ein Naturstoff, der selektiv gegen den Milzbrand-Erreger wirkt, und seine Biosynthesevorstufe Plantazolicin B wurden effizient über eine hoch konvergente Route synthetisiert. Dies konnte verwirklicht werden durch die

Anwendung von Dicyclisierungen zur Bildung der 2,4-verknüpften Oxazolringe und einer milden Einführung der Thiazolringe unter Verwendung natürlicher Aminosäuren.

Naturstoffe

Z. E. Wilson, S. Fenner,
S. V. Ley* — 1300–1304

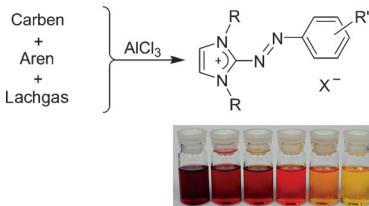
Total Syntheses of Linear Polythiazole/Oxazole Plantazolicin A and Its Biosynthetic Precursor Plantazolicin B

Distickstoffmonoxid

A. G. Tskhovrebov, L. C. E. Naested,
E. Solari, R. Scopelliti,
K. Severin* ————— 1305–1308

Synthesis of Azoimidazolium Dyes with Nitrous Oxide

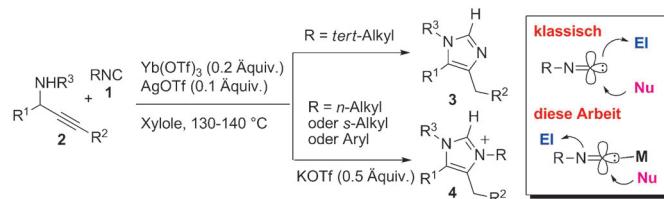
Farbstoffe aus Lachgas: Azoimidazolium-Farbstoffe können durch eine einfache Kupplung von N-heterocyclischen Carbenen mit Distickstoffmonoxid und Arenen erzeugt werden. Das zeigt, dass N_2O in der organischen Synthesekemie als effizienter N_2 -Donor verwendet werden kann.



Synthesemethoden

S. Tong, Q. Wang, M.-X. Wang,
J. Zhu* ————— 1309–1313

Tuning the Reactivity of Isocyanide Group:
Synthesis of Imidazoles and
Imidazoliums from Propargylamines and
Isonitriles in the Presence of Multiple
Catalysts



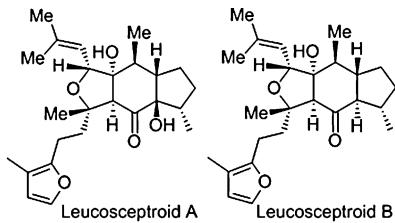
Salzige Sache: Die Reaktion von Propargylaminen mit *tert*-Butylisonitril in Gegenwart katalytischer Mengen an $Yb(OTf)_3$ und $AgOTf$ liefert 1,4,5-trisubstituierte Imidazole. Primäre/sekundäre Alkylisonitrile und Arylisonitrile

ergeben in der gleichen Transformation mit $Yb(OTf)_3/AgOTf/KOTf$ in ausgezeichneten Ausbeuten 1,3,4,5-tetrasubstituierte Imidazoliumsalze. Tf = Trifluormethansulfonyl.

Terpenoide

S. Guo, J. Liu, D. Ma* ————— 1314–1317

Total Synthesis of Leucosceptroids A and B

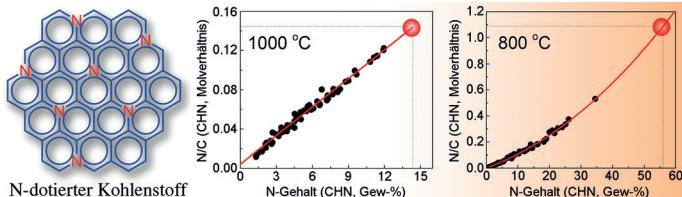


Die Sestertepenoide Leucosceptroid A und B sind stark fraßhemmende und antifungale pflanzliche Sekundärmetabolite. Eine konvergente Synthese macht die beiden Leucosceptroide auch im größeren Maßstab zugänglich. Schlüsselschritte sind eine Aldolareaktion und eine SmI_2 -vermittelte radikalische intramolekulare Ketol-Olefin-Cyclisierung.

Kohlenstoffmaterialien

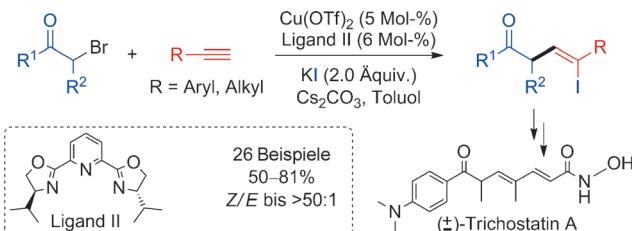
S. Zhang, S. Tsuzuki, K. Ueno, K. Dokko,
M. Watanabe* ————— 1318–1322

Upper Limit of Nitrogen Content in Carbon Materials



Einzig die Carbonisierungstemperatur bestimmt die Beziehung zwischen dem N/C-Molverhältnis und dem N-Gehalt stickstoffdotierter Kohlenstoffmaterialien (NDCs), nicht jedoch die Vorstufen, die Kohlenstoffart oder die Herstellungsbe-

dingungen. Das Vorliegen einer Obergrenze des Stickstoffgehalts wurde mit einer energetisch günstigen N-Dotierungskonfiguration in graphitischem Material erklärt.



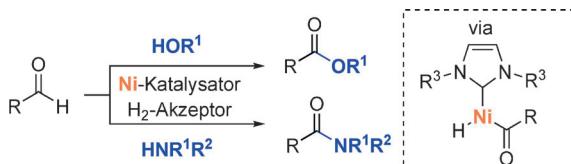
β,γ-Ungesättigte Ketone sind über eine kupferkatalysierte 1,2-Addition von α-Carbonyliodiden an Alkine zugänglich. Die Methode eignet sich für zahlreiche Substrate mit verschiedenen funktionel-

len Gruppen; sie wurde überdies in einer formalen Synthese des Histon-Desacetylase-Inhibitors (\pm)-Trichostatin A eingesetzt.

Synthesemethoden

T. Xu, X. L. Hu* ————— 1323–1327

Copper-Catalyzed 1,2-Addition of α-Carbonyl Iodides to Alkynes



Durch die Entwicklung einer neuartigen Nickel-katalysierten Kreuzkupplung können aromatische und aliphatische Aldehyde direkt in Ester oder Amide überführt werden. Der Erfolg dieser oxidativen Kupplung hängt von der Wahl des

Katalysators und des organischen Oxidationsmittels (α,α,α -Trifluoracetophenon oder Benzaldehyd) ab. Mechanistische Studien sprechen für einen Katalzyklus, der die oxidative Addition in die aldehydische C-H-Bindung beinhaltet.

Kreuzkupplungen

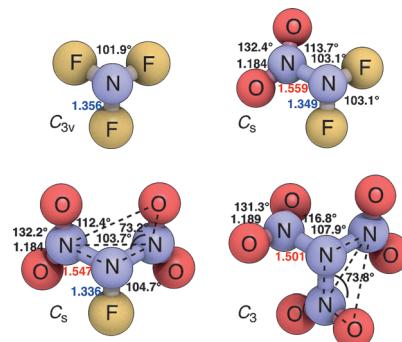
A. M. Whittaker,
V. M. Dong* ————— 1328–1331



Nickel-Catalyzed Dehydrogenative Cross-Coupling: Direct Transformation of Aldehydes into Esters and Amides



Fehlendes Bindeglied: FN(NO₂)₂, ein Fluornitroamin, ist eine thermisch instabile Verbindung, die bei etwa –20 °C zerfällt. Die Ergebnisse zeigen, dass die N-N-Bindungen in N(NO₂)₃ durch Fluor-Substitution geschwächt werden, was darauf schließen lässt, dass das bisher unbekannte F₂N(NO₂)₂-Molekül noch instabiler als FN(NO₂)₂ sein wird.

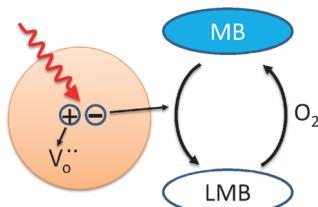


Energetische Materialien

K. O. Christe,* W. W. Wilson,
G. Bélanger-Chabot, R. Haiges,
J. A. Boatz, M. Rahm, G. K. S. Prakash,
T. Saal, M. Hopfinger ————— 1332–1336



Synthesis and Characterization of Fluorodinitroamine, FN(NO₂)₂



Wiederbeschreibbares Papier: Barium-dotierte TiO₂-Nanokristalle ermöglichen reversible lichtabhängige Farbwechsel von Redox-Farbstoffen. Sauerstoff-Fehlstellen, die aus der Barium-Dotierung resultieren, dienen als Elektronendonoren für die in den TiO₂-Nanokristallen bei UV-Bestrahlung erzeugten Elektronenlöcher und fördern die Reduktion von Methylenblau (MB) in seine farblose Leuco-Form (LMB).

Farbwechsel

W. Wang, Y. Ye, J. Feng, M. Chi, J. Guo,
Y. Yin* ————— 1337–1342

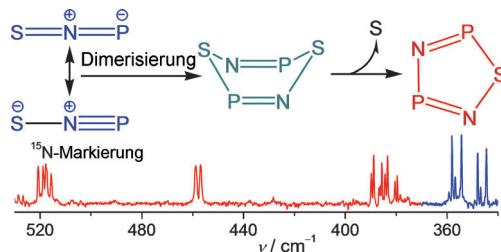


Enhanced Photoreversible Color Switching of Redox Dyes Catalyzed by Barium-Doped TiO₂ Nanocrystals



Hauptgruppenelement-Heterocyclen

X. Q. Zeng,* H. M. Li, H. L. Sun,
H. Beckers,* H. Willner,
H. F. Schaefer, III* 1343–1346



SN₂P₂: ein neutraler fünfgliedriger Schwefel-Pnictogen(III)-Ring

Gib mir fünf: Eine neutrale fünfgliedrige Schwefel-Pnictogen(III)-Ringverbindung mit sechs π -Elektronen – 2,4-Diphospho-3,5-diazathioli (SN₂P₂) – wurde in den Produkten der Blitzpyrolyse von SP(N₃)₃ nachgewiesen. Ihre Bildung in der Gas-

phase durch Kopf-zu-Schwanz-Dimerisierung von 1,3-dipolarem SNP und anschließende Eliminierung von Schwefel aus dem instabilen sechsgliedrigen Ringintermediat S₂N₂P₂ wird beschrieben.

Helicene

B. Milde, M. Leibeling, M. Pawliczek,
J. Grunenberg, P. G. Jones,
D. B. Werz* 1347–1351



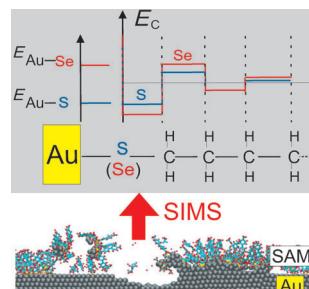
ten reduziert sind. Strukturelle und chirale Eigenschaften wurden durch Röntgenstrukturanalyse und CD-Spektroskopie untersucht.

Maximale Domino für minimales Helicen: Eine mehrfache Carbopalladierungs-Stille-Sequenz ausgehend von linearen Oligoinketten eröffnet den Zugang zu Helicenen, deren π -Systeme auf Oligoinket-

Chemische Bindung

J. Ossowski, J. Rysz, M. Krawiec,
D. Maciazek, Z. Postawa, A. Terfort,
P. Cyganik* 1352–1356

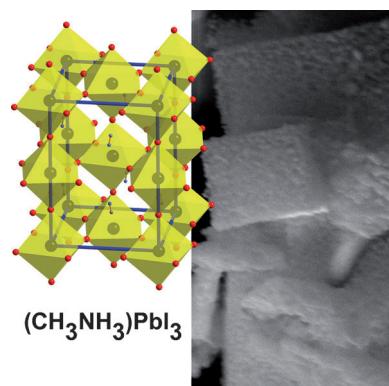
Die Stärke einer chemischen Bindung beeinflusst nicht nur die unmittelbaren Nachbarbindungen, vielmehr reicht der Effekt tiefer in das Molekül hinein. Die Untersuchung von geordneten Oberflächenmonoschichten durch Sekundärionen-Massenspektrometrie ermöglicht es, diesen Einfluss für alle Bindungen gleichzeitig zu betrachten.

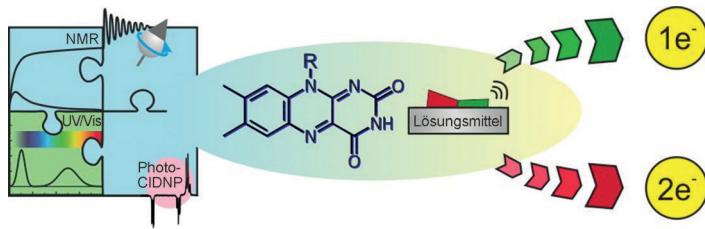


Poröse Materialien

T. Kollek, D. Gruber, J. Gehring,
E. Zimmermann, L. Schmidt-Mende,
S. Polarz* 1357–1362

Eine Kristall-Kristall-Umwandlung lieferte aus einer kettenförmigen Vorstufe den Perowskit-Halbleiter CH₃NH₃PbI₃ (siehe Bild). Der dabei auftretende Mechanismus der spinodalen Mikrophasentrennung kann genutzt werden, um zusätzlich Porosität zu erzeugen. Die Form der Perowskit-Nanokristalle ließ sich mit einem Kristallisationsinhibitor steuern.





NMR geht ein Licht auf: Eine LED-Beleuchtungseinheit ermöglicht sowohl NMR-Reaktionsprofile als auch CIDNP-spektroskopische Studien von photokatalytischen Reaktionen. Bei Flavin-katalysierten Photooxidationen zeigen kombi-

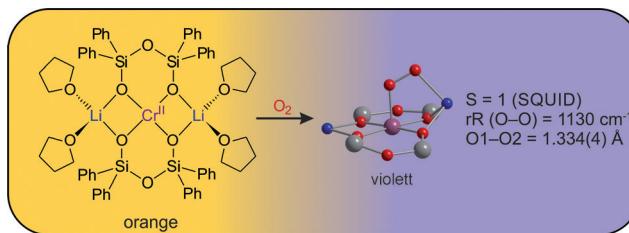
nierte NMR- und UV/Vis-spektroskopische Studien, dass Flavin auch ohne Proteinhülle allein durch Lösungsmittelkontrolle als Ein- oder Zwei-Elektronen-Mediator agieren kann.

Photokatalyse

C. Feldmeier, H. Bartling, K. Magerl,
R. M. Gschwind* ————— 1363–1367



LED-beleuchtete NMR-Spektroskopie
Flavin-katalysierter Photooxidationen
zeigt Lösungsmittelkontrolle des
Elektronentransfermechanismus



Ein Superoxid in einer Oxid-Umgebung:

Ein heterobimetallisches Superoxid wurde durch Reaktion eines einkernigen Lithiumsiloxidochromats(II) mit O₂ bei tiefen Temperaturen erhalten. Die Kristallstruktur des Chrom(III)-Superoxid-

Komplexes und die spektroskopischen Daten enthüllen, dass der Superoxid-Ligand mit dem benachbarten Lithium-Ion wechselwirkt, welches demnach die O₂-Aktivierung erleichtert haben könnte.

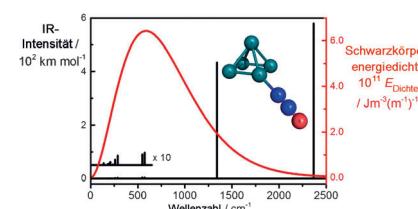
Chrom-Komplexe

F. Schax, S. Suhr, E. Bill, B. Braun,
C. Herwig, C. Limberg* ————— 1368–1372



Bildung eines heterobimetallischen Superoxidkomplexes durch Sauerstoffaktivierung zwischen Chrom(II) und einem Lithiumkation

Schonend beigebracht: Ein Schwarzkörperstrahlungsfeld stellt genügend Anregungsenergie bereit, um die Zersetzung von Distickstoffoxid auf isolierten Rhodiumclustern anzutreiben. Diese schonendste aller Photoanregungstechniken, die in vielerlei Hinsicht dem schwarzkörperstrahlungsinduzierten Zerfall (BIRD) ähnelt, liefert einzigartige Informationen über die Barrieren der Eingangskanäle für diesen wichtigen katalytischen Prozess.



Metalcluster

I. S. Parry, A. Kartouzian, S. M. Hamilton,
O. P. Balaj, M. K. Beyer,*
S. R. Mackenzie* ————— 1373–1377

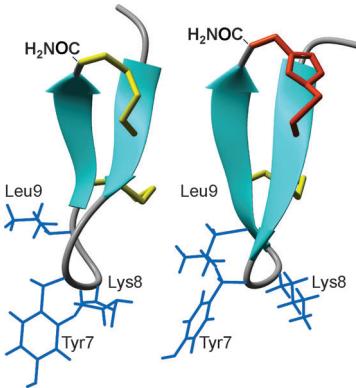


Durch Schwarzkörperstrahlung angetriebene chemische Reaktivität auf Metalclustern in der Gasphase

Peptidmimetika

A. Gori, C. Wang, P. J. Harvey,
K. J. Rosengren, R. F. Bholia, M. L. Gelmi,
R. Longhi, M. J. Christie, R. J. Lewis,
P. F. Alewood,* A. Brust* — **1378–1381**

Stabilisierung eines cysteinreichen Kegelschneckentoxins, MrIA, in Form eines 1,2,3-Triazol-Disulfidbrückenmimetikums



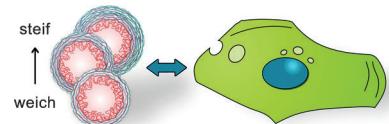
Disulfidbrücken-Engineering eines γ -Kegelschneckenpeptids (linke Struktur) liefert isomerselektive bioaktive 1,2,3-Triazol-Disulfid-Hybride (rechte Struktur) mit stark verbesserter Reduktions- und Plasmastabilität unter Beibehaltung der schmerztherapeutischen Eigenschaften. Strukturelle und breitere Auswirkungen dieser selektiven Faltungs- und Peptidmimetika-Strategie für die Stabilisierung disulfidreicher Peptide werden diskutiert.

Endozytose

R. Hartmann, M. Weidenbach,
M. Neubauer, A. Fery,
W. J. Parak* — **1382–1386**

Beeinflussung der Aufnahme und lysosomalen Azidifizierung durch die Steifigkeit kolloidaler Partikel in vitro

Schlüsselparameter Steifigkeit! Das Aufnahmeverhalten von Zellen wird durch die physikochemischen Eigenschaften kolloidaler Partikel beeinflusst. Für Mikropartikel wurde die Steifigkeit variiert, während andere Parameter konstant blieben. Die Aufnahme wurde *in situ* aufgezeichnet, und die Trajektorien einzelner Partikel wurden im Hinblick auf ihren Endozytoseprozess analysiert. Weiche Partikel werden schneller in lysosomale Strukturen transportiert als steife.



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

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

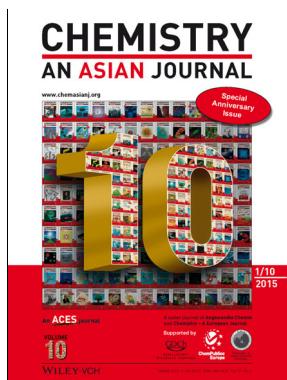
Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

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

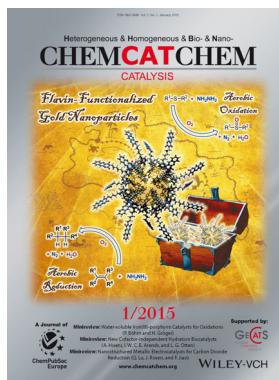
Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

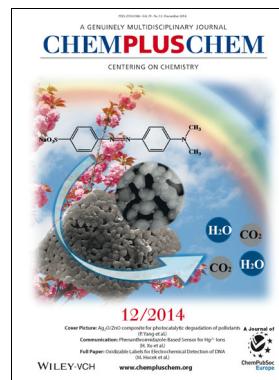
Weitere Informationen zu:



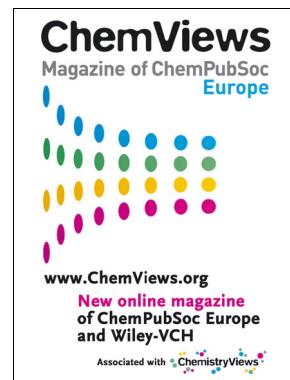
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org

Angewandte *Berichtigung*

Das Titelbild von Heft Nr. 1 des Jahrgangs 2015 enthält einen Fehler, der erst nach Drucklegung entdeckt wurde und daher nur noch aus der online veröffentlichten Fassung entfernt werden konnte. Das korrekte Titelbild ist aus diesem Grund hier noch einmal abgedruckt.

Die Redaktion der *Angewandten Chemie* bittet, dieses Versehen zu entschuldigen.

Excellent Stability of a Lithium-Ion-Conducting Solid Electrolyte upon Reversible Li^+/H^+ Exchange in Aqueous Solutions

C. Ma,* E. Rangasamy, C. Liang,
J. Sakamoto, K. L. More, M. Chi* — 131

Angew. Chem. 2015, 127

DOI: 10.1002/ange.201410930

