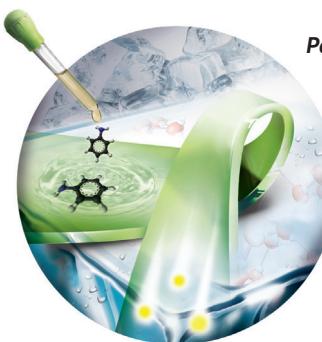


... mit einem Ruthenium-Nanokatalysator ermöglicht die Deuterium-Markierung von 25 bioaktiven Verbindungen, wie Aminosäuren und Peptiden, mit vollständigem Konfigurationserhalt. In der Zuschrift auf S. 10620 ff. schlagen G. Pieters et al. einen viergliedrigen Dimetallacyclus als Schlüsselintermediat vor und postulieren, dass die kollektive Bewegung von Oberflächenmolekülen die C-H-Aktivierung erleichtert, indem die lokale elektronische Struktur moduliert wird.

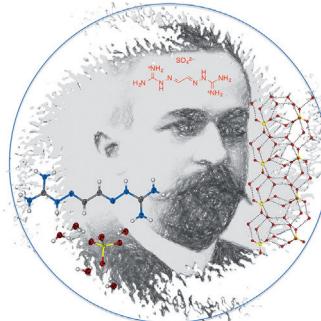
Biomedizinische Analyse

Der Gasdruck lässt sich als Auslesesignal für ein hoch empfindliches bioanalytisches Instrument verwenden, wie C. Yang et al. in ihrer Zuschrift auf S. 10594 ff. demonstrieren. Die Kombination von H_2O_2 -Zersetzung mit einem Antikörper-Assay ermöglicht die Detektion verschiedener Analyten.



Polyanilinfilme

In ihrer Zuschrift auf S. 10643 ff. nutzen M. J. Park Eisoberflächen, um elektrisch hoch leitfähige 2D-Polyanilinfilme herzustellen. Die Nanofilme lassen sich auf andere Substrate übertragen, und mithilfe von Masken können Muster auf ihnen erzeugt werden.



Clusterverbindungen

Die Kristallstruktur von Glyoxalbis(amidinium-hydrazone)sulfat wird von R. Custelcean et al. in der Zuschrift auf S. 10671 ff. analysiert. Sie enthält ausgedehnte wasserstoffverbrückte Sulfat-Wasser-Cluster.

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

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

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



Erhältlich im
App Store

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

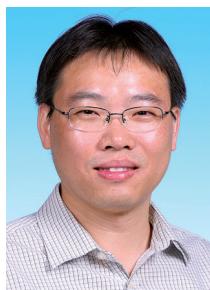


Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der *Angewandten*

10540 – 10543

Autoren-Profile



„Wenn ich kein Wissenschaftler wäre, wäre ich ein sorgloser Bauer.

Mein Lieblingsgericht ist gebratener Schnittlauch mit Ei. ...“

Dies und mehr von und über Jianwei Sun finden Sie auf Seite 10544.

Jianwei Sun _____ 10544



A. Brik



P. Diaconescu



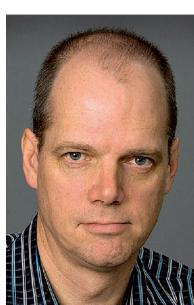
S.-Y. Liu



P. Naumov

Nachrichten

Humboldt- und Bessel-Forschungspreise
2014–2015 _____ 10545 – 10546



W. E. Piers



M. Sugino



T. P. Yoon



E. R. Zubarev

Bücher

Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis

Jens K. Nørskov, Felix Studt, Frank Abild-Pedersen, Thomas Bligaard

rezensiert von F. Illas* 10547

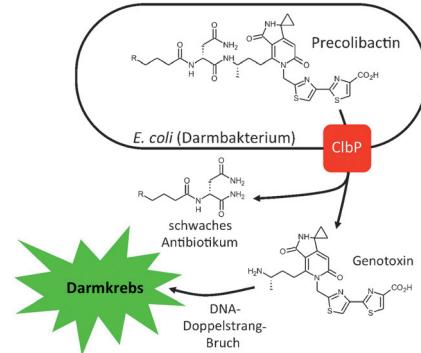
Highlights

Mikrobiom

H. B. Bode* 10550–10553

Die Mikroben in uns und der Wettlauf um die Struktur und Biosynthese von Colibactin

Bakterien, die in und auf uns leben, beeinflussen unsere Gesundheit massiv und wurden in ihrer Bedeutung bisher unterschätzt. Dazu gehört auch die Produktion niedermolekularer Naturstoffe durch „unsere“ Bakterien, die sowohl chemisch als auch biologisch sehr interessant sein können, wie es der Wettlauf um die Biosynthese und Struktur des Colibactins, einer genotoxischen Substanz aus einem humanen Darmbakterium, beweist.

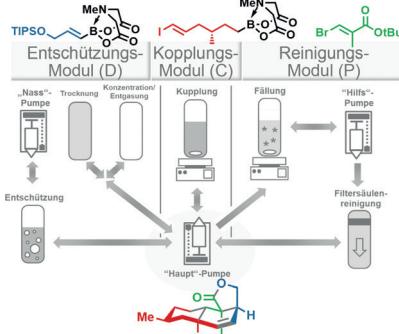


Automatisierte Synthese

J. Hartwig, A. Kirschning* 10554–10557

Iterative Synthesen: das Tor zu neuen Automationsprotokollen

Automation steht wieder auf der Tagesordnung! Der erste automatisierte, iterative C-C-Kupplungsprozess nutzt die beiden Gesichter von MIDA-Boronaten. Es werden die Möglichkeiten und Herausforderungen offenbart, wie iterative Synthesen mit komplexen, bifunktionalisierten Bausteinen unter Nutzung von „Liquid-Handling“-Systemen sogar Naturstoffsynthesen möglich machen.

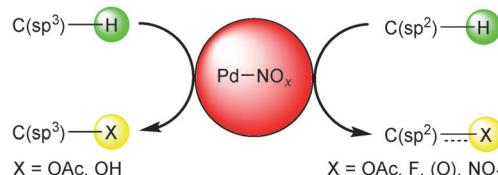


Kurzaufsätze

Redoxaktive NO_x-Liganden

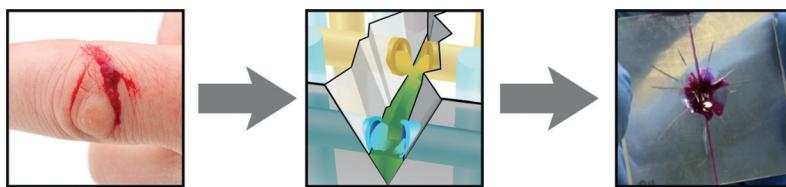
I. J. S. Fairlamb* 10558–10570

Redoxaktive NO_x-Liganden in palladiumvermittelten Prozessen



Unmittelbar beteiligt: Die Redoxaktivität von NO_x-Anionen in Pd-katalysierten Prozessen hat unlängst beachtliche Aufmerksamkeit erfahren, und folglich wurde die Entwicklung neuer Methoden zur C-H-Bindungsaktivierung, Wacker-Oxidation

und Diacetoxylierung terminaler Alkene vorangetrieben. Diese Ergebnisse werden im Kontext klassischer Erkenntnisse zur Verwendung von NO_x-Liganden in Pd-vermittelten Reaktionen betrachtet.

Aufsätze

Die Natur macht es vor: Die Evolution hat biologische Organismen mit der Fähigkeit zur Selbstheilung ausgestattet. Mit Blick auf die Prinzipien der Natur versuchen auch Forscher, synthetische Materialien

mit Selbstheilungsvermögen zu erschaffen, die nach Beschädigung ihre mechanische Integrität und spezifische Funktionen regenerieren können.

Selbstheilende Materialien

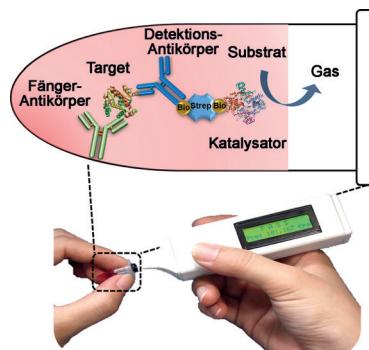
C. E. Diesendruck, N. R. Sottos,
J. S. Moore, S. R. White* **10572 – 10593**

Biomimetische Selbstheilung

Zuschriften**Biomedizinische Analyse**

Z. Zhu, Z. Guan, D. Liu, S. Jia, J. Li, Z. Lei,
S. Lin, T. Ji, Z. Tian,
C. Yang* **10594 – 10599**

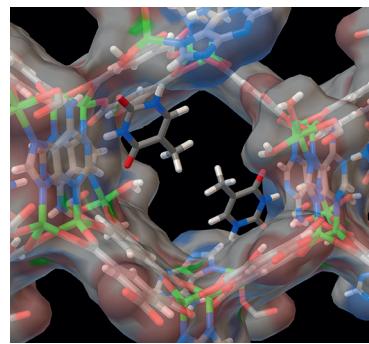
Translating Molecular Recognition into
a Pressure Signal to enable Rapid,
Sensitive, and Portable Biomedical
Analysis



Frontispiz



Eine globale Angelegenheit: Eine Metall-organische Gerüstverbindung (MOF), die periodisch immobilisierte Adeninreste enthält, deren Watson-Crick-Flächen in das Kristallinnere weisen, zeigt ein kooperatives Verhalten zwischen den offenen Watson-Crick-Zentren und Einflüssen des Raumes innerhalb der Nanoporen. Die Kooperativität wurde genutzt, um Adenin-Thymin-Bindungen innerhalb der begrenzten Poren zu bilden (siehe Bild), worauf eine globale adaptive Antwort des MOF beobachtet wurde.

**Supramolekulare Erkennung**

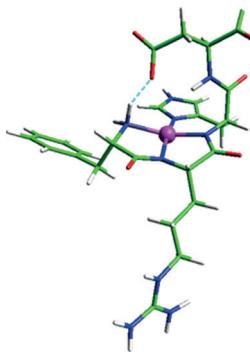
H. Cai, M. Li, X.-R. Lin, W. Chen,
G.-H. Chen, X.-C. Huang,
D. Li* **10600 – 10605**

Spatial, Hysteretic, and Adaptive Host-Guest Chemistry in a Metal-Organic Framework with Open Watson-Crick Sites



Amyloide

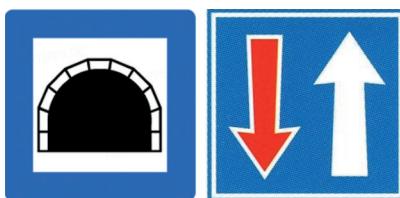
M. Mital, N. E. Wezynfeld, T. Frączyk,
M. Z. Wiloch, U. E. Wawrzyniak, A. Bonna,
C. Tumpach, K. J. Barnham, C. L. Haigh,
W. Bal,* S. C. Drew* — **10606–10610**



Das N-verkürzte A β 4–42-Peptid ist eine wichtige β -Amyloid(A β)-Isoform in gesundem Hirngewebe und in den Cu II -reichen Plaques der Alzheimer-Krankheit. Anhand eines A β 4–16-Modellpeptids wurde gezeigt, dass die N-terminale FRH-Sequenz (siehe Struktur) Cu II (magenta) mit deutlich höherer Affinität bindet als die andere wichtige Isoform A β 1–42. Cu II -gebundenes A β 4–42 erzeugt überdies keine Hydroxylradikale, sodass A β 4–42 ein redoxinerteter Cu II -Fänger sein könnte.

Nanoporöse Materialien

A. Schachtschneider, M. Wessig,
M. Spitzbarth, A. Donner, C. Fischer,
M. Drescher, S. Polarz* — **10611–10615**

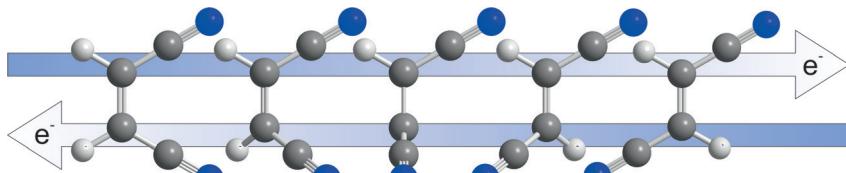


█ Directional Materials—Nanoporous Organosilica Monoliths with Multiple Gradients Prepared Using Click Chemistry

Die Richtung stimmt: Richtungsabhängigkeit in nanoporösen Materialien konnte erzielt werden, indem chemische Gradienten in Form oberflächengebundener funktioneller organischer Gruppen eingeführt wurden. Beinahe jede gewünschte funktionelle Gruppe kann mittels Klick-Chemie an der Oberfläche des nanoporösen Materials angebracht werden.

Reaktionsmechanismen

S. Klaiman,*
L. S. Cederbaum — **10616–10619**



Ein einziges Elektron kann die Aktivierungsenergie der *cis-trans*-Isomerisierung zwischen Maleinsäuredinitril und Fumarsäuredinitril verschwinden lassen.

Die Aktivierung erfolgt über einen resonanten elektronischen Zustand des reagierenden Anions, der zum Grundzustand des anionischen Produkts wird.

Nanokatalysatoren

C. Taglang, L. M. Martínez-Prieto,
I. del Rosal, L. Maron, R. Poteau,
K. Philippot, B. Chaudret, S. Perato,
A. Sam Lone, C. Puente, C. Dugave,
B. Rousseau, G. Pieters* — **10620–10623**

█ Enantiospecific C–H Activation Using Ruthenium Nanocatalysts

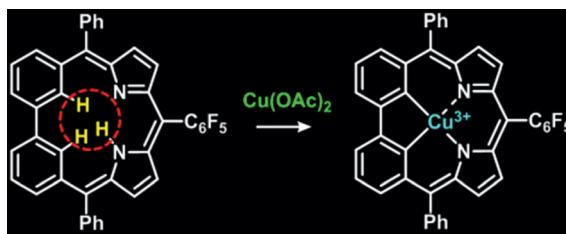


Enantiospezifische C–H-Aktivierung
in Wasser oder organischem Lösungsmittel
unter milden Reaktionsbedingungen

Verschiedene Verbindungen, wie Amine, Aminosäuren und Peptide, können in Gegenwart eines Ruthenium-Nanokatalysators unter milden Bedingungen enantiospezifisch C–H-aktiviert und deuteriert werden. Berechnungen ergeben einen

viergliedrigen Dimetallacyclus als Schlüsselintermediat und zeigen, dass die kollektive Bewegung von Oberflächenmolekülen durch Modifizieren der lokalen elektronischen Struktur die C–H-Aktivierung erleichtert.

Titelbild



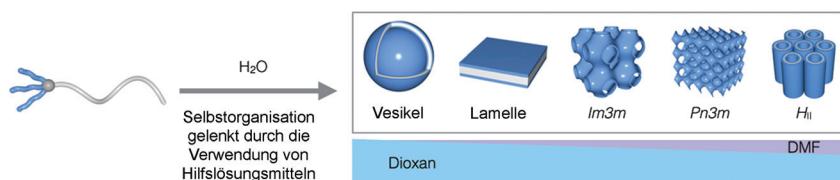
Der Einbau einer Biphenyleinheit in das Corrolgerüst liefert ein *adj*-Dicarbocorophyrinoid mit CCNN-Kern. Bei der Bildung des Makrocyclus wird das aromatische Biphenyl mit der π -delokalisierten Dipyrrometheneinheit verknüpft, um

einen insgesamt nichtaromatischen Charakter zu erzeugen. Der trianionische Kern vermag Metalle in höheren Oxidationszuständen zu stabilisieren, z. B. einen Organokupfer(III)-Komplex.

Dicarbocorrol

B. Adinarayana, A. P. Thomas,
C. H. Suresh,
A. Srinivasan* **10624 – 10628**

A 6,11,16-Triarylbiarylporphyrin with an *adj*-CCNN Core: Stabilization of an Organocopper(III) Complex



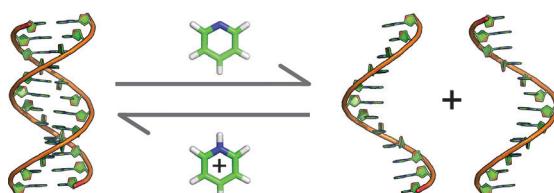
Die Phase und das Kristallgitter von inversen Mesphasen eines verzweigten-linearen Blockcopolymers (BCPs) in Lösung kann ohne Änderung dessen Struktur beeinflusst werden. Durch Anpassung der Wechselwirkungspara-

metrischen der verwendeten Lösungsmittels kann die Phase der selbstorganisierten Strukturen des BCP kontrolliert von Doppelschichtstrukturen mit positiver Krümmung zu inversen Mesphasen verschoben werden.

Selbstorganisation

Y. La, T. H. An, T. J. Shin, C. Park,*
K. T. Kim* **10629 – 10633**

A Morphological Transition of Inverse Mesophases of a Branched-Linear Block Copolymer Guided by Using Cosolvents



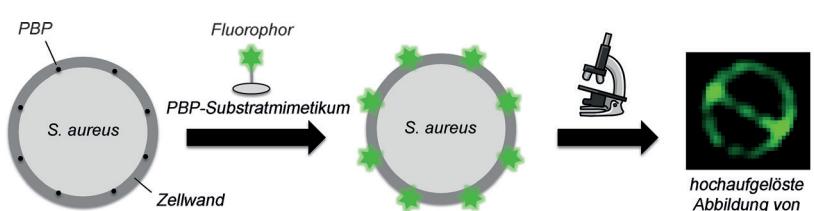
Die thermische Stabilität eines DNA-Doppelstrangs kann durch Zugabe von Pyridin, einem gut bekannten Denaturierungsmittel, erniedrigt werden. In saurer Lösung ist Pyridin protoniert und wirkt als

DNA-Renaturierungsmittel, das die Schmelztemperatur des Doppelstranges weiter erhöht als eine NaCl-Lösung der gleichen Konzentration. Dieses Verhalten wird spezifisch nur für Pyridin beobachtet.

Ionen-DNA-Wechselwirkungen

G. Portella, M. Terrazas, N. Villegas,
C. González, M. Orozco* **10634 – 10637**

Can A Denaturant Stabilize DNA?
Pyridine Reverses DNA Denaturation in Acidic pH



Eingeklinkt: Eine nichttoxische Fluoreszenzsonde, die das Peptidoglykan-Stammpeptid imitiert, kann genutzt werden, um Fluorophore an Quervernetzungstellen in der bakteriellen Zellwand zu installieren (siehe Bild). Die Sonde ist

spezifisch für Penicillin-Bindende-Protein 4 (PBP4) in *Staphylococcus aureus* und ermöglicht so die Visualisierung und relative Quantifizierung PBP4-vermittelter Quervernetzungen in diesem wichtigen humanen Pathogen.

Biosensoren

S. Gautam, T. Kim, T. Shoda, S. Sen,
D. Deep, R. Luthra, M. T. Ferreira,
M. G. Pinho,
D. A. Spiegel* **10638 – 10642**

An Activity-Based Probe for Studying Crosslinking in Live Bacteria



Leitfähige 2D-Polymeren

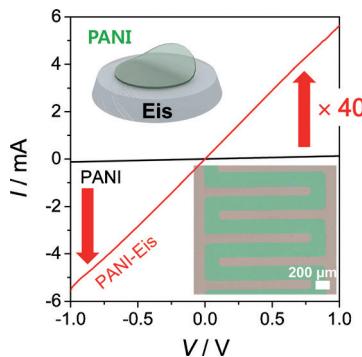
I. Y. Choi, J. Lee, H. Ahn, J. Lee, H. C. Choi,
M. J. Park* **10643 – 10647**



High-Conductivity Two-Dimensional Polyaniline Nanosheets Developed on Ice Surfaces



Innen-Rücktitelbild



Kalt, aber effektiv: Eis dient als entfernbares hartes Templat für die Bildung zweidimensionaler Polyanilin(PANI)-Nanoblätter. Diese Nanoblätter sind durch hohe Stromflüsse (5.5 mA bei 1 V) und eine hohe elektrische Leitfähigkeit (35 S cm^{-1}) charakterisiert. Das PANI-Nanoblatt kann von der Eisoberfläche einfach auf unterschiedliche Substratarten übertragen werden, und die Nanoblätter lassen sich mithilfe von Masken beliebig mit Mustern versehen.

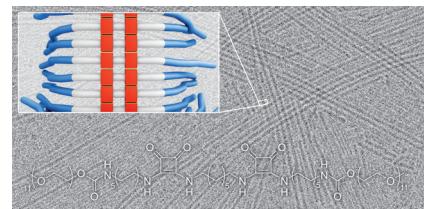
Nichtkovalente Wechselwirkungen

V. Saez Talens, P. Englebienne, T. T. Trinh,
W. E. M. Noteborn, I. K. Voets,
R. E. Kielyka* **10648 – 10652**



Aromatic Gain in a Supramolecular Polymer

In Einklang gebracht: Eine Synergie von Aromatizitätsgewinn und Wasserstoffbrücken wird in einem wässrigen supramolekularen Polymer aus Squaramidbasierten Bolaamphiphilen beobachtet. Der Aromatizitätsgewinn steuert mehr als 30% zur Gesamtwechselwirkungsenergie in Squaramid-Pentameren bei. Das Wechselspiel zwischen Selbstorganisation, Wasserstoffbrückenbildung und Aromatizität wird untersucht.

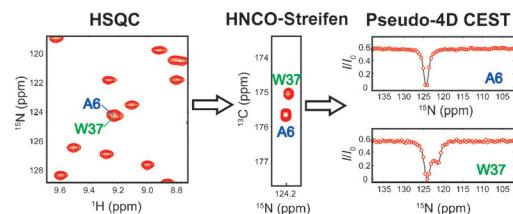


Protein-NMR

D. Long,* F. Delaglio, A. Sekhar,
L. E. Kay* **10653 – 10657**



Probing Invisible, Excited Protein States by Non-Uniformly Sampled Pseudo-4D CEST Spectroscopy



Leistungsfähiges NMR-Werkzeug: Ein HNCO-basiertes Pseudo-4D-CEST-Experiment mit nicht-uniformem Sampling wird beschrieben, das Datensätze mit exzellenter Auflösung in praktikablen Aufnah-

mezeiten erzeugt. Die Datenanalyse wird in der Zeitdomäne durchgeführt und nutzt Vorabinformationen der Signallagen aus Referenzspektren.

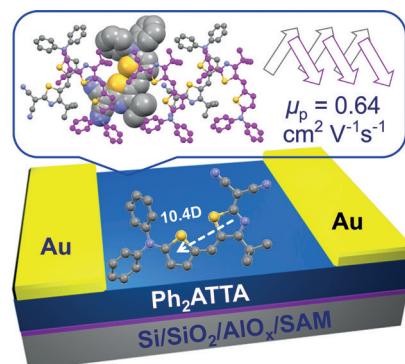


Organische Elektronik

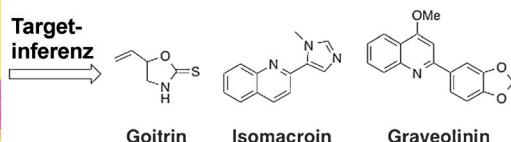
A. Lv, M. Stolte,
F. Würthner* **10658 – 10661**



Head-to-Tail Zig-Zag Packing of Dipolar Merocyanine Dyes Affords High-Performance Organic Thin-Film Transistors



Ein Merocyanin-Transistor: Ein Kristall-Engineering-Konzept lieferte eine neue Packungsordnung für einen dipolaren Merocyanin-Farbstoff, der in Dünnfilmtransistoren mit einer hohen Mobilität von $0.64 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ verwendet wird. Aufgrund der optischen Eigenschaften und der passenden Orientierung der Übergangsdipole parallel zum Trägermaterial könnten diese Moleküle auch für Anwendungen in der organischen Photovoltaik vielversprechend sein.



Zielsuche: Bislang unbekannte makromolekulare Angriffspunkte der fragmentartigen Naturstoffe Goitrin, Isomacroin und Graveolinin wurden mithilfe eines für Naturstoffe maßgeschneiderten Targetvorhersage-Tools entdeckt. Die Methode

ist vielversprechend für die Identifizierung von Naturstofftargets und könnte die gezielte Entwicklung neuer chemischer Einheiten für die chemische Biologie und molekulare Medizin ermöglichen.

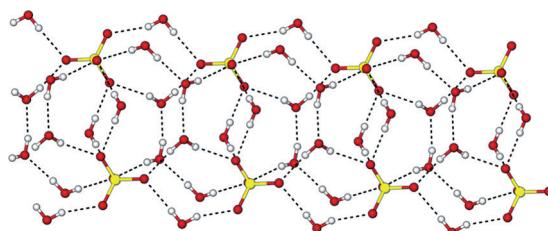
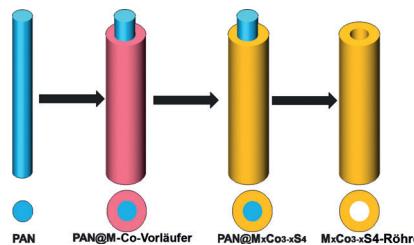
Targetidentifizierung

T. Rodrigues, D. Reker, J. Kunze,
P. Schneider,
G. Schneider* **10662 – 10666**

Revealing the Macromolecular Targets of Fragment-Like Natural Products



Hohlröhrenförmige Strukturen von $M_xCo_{3-x}S_4$ ($M = Ni, Mn, Zn$) können mit einem einfachen weichen Polymeremplat (Polyacrylnitril; PAN) mit kontrollierbarer Zusammensetzung synthetisiert werden. Die frisch hergestellten gemischtmetallischen Sulfidnanoröhren zeigen ungewöhnliche elektrochemische Eigenschaften als Elektrodenmaterialien in Hybrid-superkondensatoren.



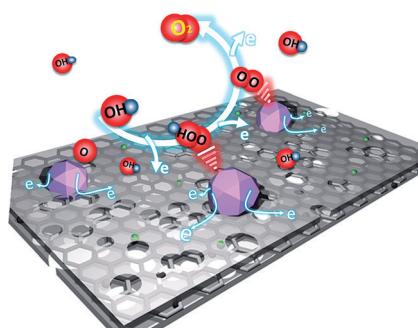
Geht auch mit Wasser: Ausgedehnte $[SO_4(H_2O)_5]^{2-}$ -Cluster kristallisieren aus wässrigen Lösungen mit einem in situ durch Hydrazon-Kondensation erzeugten Bisguanidin-Liganden. Die Kristallisation

dieser Cluster ist eine vielversprechende Alternative zu gängigen Sulfat-Abscheidungsverfahren durch Einkapseln des „nackten“ Anions.

Nanoröhren

Y. M. Chen, Z. Li,
X. W. Lou* **10667 – 10670**

General Formation of $M_xCo_{3-x}S_4$ ($M = Ni, Mn, Zn$) Hollow Tubular Structures for Hybrid Supercapacitors



Tragfähiger Aufbau: Metall-Stickstoff-Kohlenstoff-Schichten werden als Träger für Metallocidkatalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) genutzt. Mit NiO-Nanopartikeln beladene FeNC-Schichten zeigen die höchste Aktivität in alkalischen Medien. Diese bessere Leistung wird auf einen synergistischen Effekt zwischen den FeNC-Schichten und NiO zurückgeführt.

Clusterverbindungen

R. Custelcean,* N. J. Williams,
C. A. Seipp **10671 – 10675**

Aqueous Sulfate Separation by Crystallization of Sulfate–Water Clusters



Rücktitelbild

Sauerstoffentwicklung

J. Wang, K. Li, H.-x. Zhong, D. Xu,
Z.-l. Wang, Z. Jiang, Z.-j. Wu,
X.-b. Zhang* **10676 – 10680**

Synergistic Effect between Metal–Nitrogen–Carbon Sheets and NiO Nanoparticles for Enhanced Electrochemical Water-Oxidation Performance

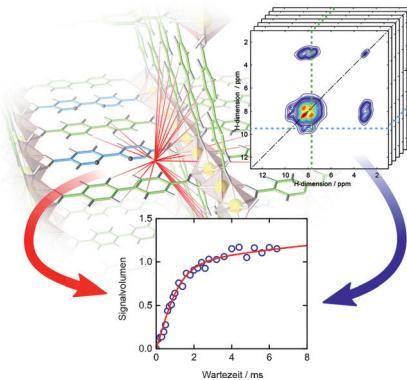


Metall-organische Gerüste

A. Krajnc, T. Kos, N. Zabukovec Logar,
G. Mali* — **10681–10684**



A Simple NMR-Based Method for Studying the Spatial Distribution of Linkers within Mixed-Linker Metal-Organic Frameworks



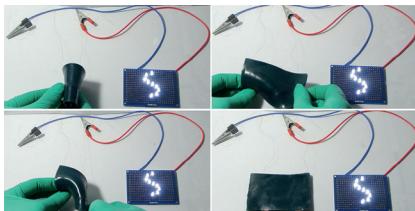
Mikroskop für MOFs: Anspruchslose und schnelle ^1H -Spindiffusions-NMR-Messungen in Kombination mit Computermodellierung basierend auf semiempirischen Beschreibungen ermöglichen Einblicke in die räumliche Verteilung der Linker in Metall-organischen Gerüsten (MOFs). Der Ansatz wird am gemischt-verknüpften Aluminium-basierten MOF DUT-5 demonstriert, das Biphenyl- und Bipyridyldicarboxyl-Linker enthält.

Flexible Batterien

Q. Sun, X. Fang, W. Weng,* J. Deng,
P. Chen, J. Ren, G. Guan, M. Wang,*
H. Peng* — **10685–10690**



An Aligned and Laminated Nanostructured Carbon Hybrid Cathode for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries



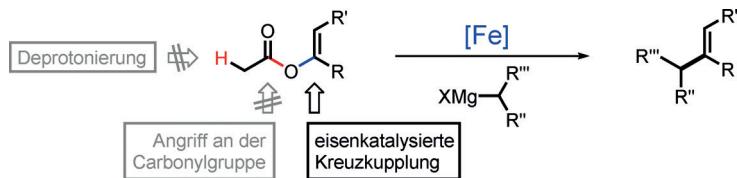
Smarte Batterie: Schwefel-befüllte mesoporöse Kohlenstoffpartikel werden in ausgerichtete Kohlenstoffnanoröhren-Schichten eingebettet, um Hybridkathoden für flexible Lithium-Schwefel-Batterien zu erzeugen. Die resultierende LiS-Batterie liefert eine hohe Kapazität von 1226 mAh g^{-1} und ist über 1000 Lade/Entladezyklen stabil. Die spezifische Kapazität bleibt auch im gebogenen Zustand und nach 500-maligem Biegen der Batterie erhalten.

Kreuzkupplung

D. Gärtner, A. L. Stein, S. Grupe, J. Arp,
A. Jacobi von Wangelin* — **10691–10695**



Iron-Catalyzed Cross-Coupling of Alkenyl Acetates



Acetate sind bisher wenig genutzte Elektrophile für Kreuzkupplungen, was an der Stärke der Alkenyl-C-O-Bindung und ihrer Neigung zu unerwünschten Nebenreaktionen liegt. Die Kombination eines ligandenfreien niedervalenten Eisenkata-

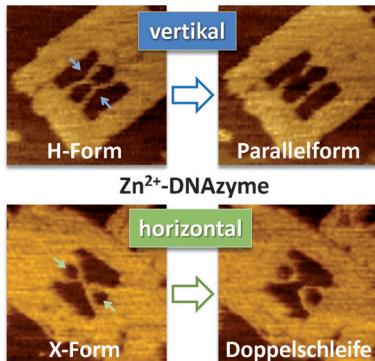
lysators mit nukleophilen Organomagnesiumreagentien, niedriger Temperatur und kurzen Reaktionszeiten führt zu sehr selektiven Kreuzkupplungen mit Alkenylacetaten.

DNA-Strukturen

M. Endo,* Y. Takeuchi, Y. Suzuki,
T. Emura, K. Hidaka, F. Wang, I. Willner,*
H. Sugiyama* — **10696–10700**

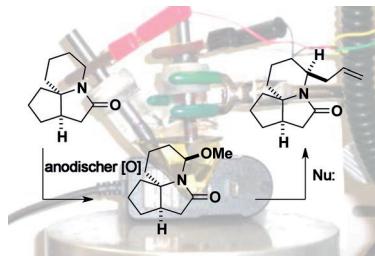


Single-Molecule Visualization of the Activity of a Zn^{2+} -Dependent DNAzyme



Alles im Rahmen: Die katalytische Aktivität eines Zn^{2+} -abhängigen DNAzyms wurde in einer DNA-Origami-Nanostruktur auf Einzelmolekülebene untersucht. Der DNAzym- und der Substratstrang wurden in den DNA-Rahmen in unterschiedlichen Konfigurationen zusammengefügt. Der Reaktionsfortschritt wurde durch Beobachtung der Strukturänderungen der DNA-Stränge durch Hochgeschwindigkeits-AFM direkt visualisiert (siehe Bild).

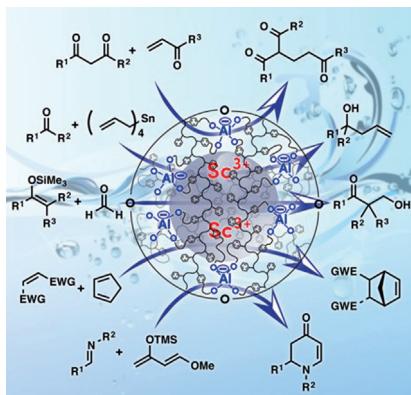
Eine improvisierte elektrochemische Apparatur wurde konstruiert und für die anodische Oxidation komplexer Lactame genutzt. Die Kombination von elektrochemischer Synthese und der Azido-Schmidt/Lactam-Trennung liefert neue Lactamderivate durch Diversifizierung des *N*-Acyliminiumions. Diese milde Funktionalisierungsstrategie wurde in einem fortgeschrittenen Synthesestadium angewendet und ergänzt andere Methoden der Heterocyclensynthese.



Anodische Oxidation

K. J. Frankowski, R. Liu, G. L. Milligan, K. D. Moeller, J. Aubé* — **10701–10704**

Practical Electrochemical Anodic Oxidation of Polycyclic Lactams for Late Stage Functionalization



Heterogene wasserkompatible Lewis-Säure-Katalysatoren wurden durch eine Polymerverkapselungstechnik aus Polymeren, Ruß, vierwertigem Aluminium als Reduktionsmittel und Scandiumsalzen hergestellt. Die heterogenen Katalysatoren können für eine Vielzahl von C-C-Bindungsbildungen in reinem Wasser oder wässrigen Medien ohne Auslaugen der Metalle verwendet werden.

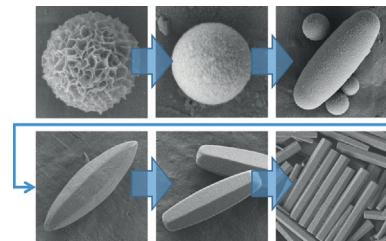
Lewis-Säure-Katalysatoren

H. Miyamura, A. Sonoyama, D. Hayrapetyan, S. Kobayashi* — **10705–10709**

Self-Assembled Nanocomposite Organic Polymers with Aluminum and Scandium as Heterogeneous Water-Compatible Lewis Acid Catalysts



MOFs von beliebiger Form: Die Form und Struktur von MOF-Partikeln ist abhängig von den relativen Anteilen zweier organischer Linker, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Menge an jeweils eingebrachten Linkern und die daraus resultierende Morphologie und Porosität des MOF können gezielt justiert werden (siehe Bild).



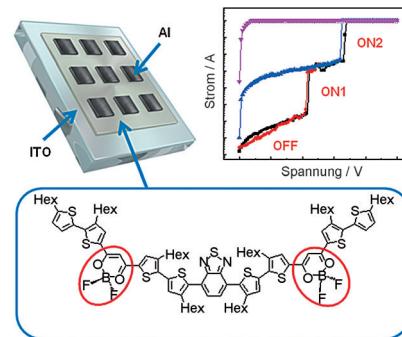
Metall-organische Gerüstverbindungen

H. J. Lee, J. We, J. O. Kim, D. Kim, W. Cha, E. Lee, J. Sohn, M. Oh* — **10710–10714**

Morphological and Structural Evolutions of Metal–Organic Framework Particles from Amorphous Spheres to Crystalline Hexagonal Rods



Tertiäre organische Speicherelemente wurden aus einer lösungsbasierten Bor(III)-haltigen Donor-Akzeptor-Verbindung hergestellt (siehe Bild). Das neuartige Moleköl zeigt eine gute tertiäre Speicherleistung mit niedriger Einschalt- und ausgeprägter Schwellenspannung, kleiner Lesevorspannung und langer Retentionszeit mit einem großen AN/AUS-Verhältnis in jedem Zustand.



Organische Elektronik

C.-T. Poon, D. Wu, W. H. Lam, V. W.-W. Yam* — **10715–10719**

A Solution-Processable Donor–Acceptor Compound Containing Boron(III) Centers for Small-Molecule-Based High-Performance Ternary Electronic Memory Devices





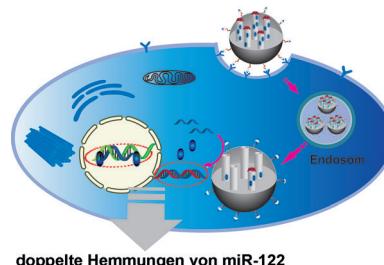
Wirkstofftransport

C. Yu, L. Qian, M. Uttamchandani, L. Li,
S. Q. Yao* **10720–10724**



Single-Vehicular Delivery of Antagomir and Small Molecules to Inhibit miR-122 Function in Hepatocellular Carcinoma Cells by using „Smart“ Mesoporous Silica Nanoparticles

Doppelte Hemmung: Ein „intelligentes“ Wirkstofftransportsystem, das durch Verwendung von Antagomir-beladenen mesoporösen Kieselgelnanopartikeln (MSNs) hergestellt wurde, ist zur simultanen targetinduzierten Freisetzung von Antagomir und verschiedenen hydrophoben niedermolekularen MicroRNA-Inhibitoren in Huh7-Zellen befähigt. Auf diese Weise gelingt die kombinierte Inhibition von endogenem miR-122.



doppelte Hemmungen von miR-122

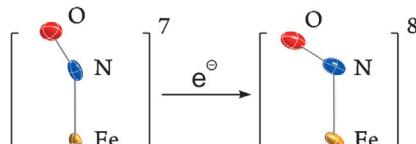


Strukturaufklärung

B. Hu, J. Li* **10725–10728**



One Electron Makes Differences: From Heme $\{FeNO\}^7$ to $\{FeNO\}^8$



Bioanorganische Chemie: Die erste Ein-kristall-Röntgenstruktur eines $\{FeNO\}^8$ -Porphyrrinkomplexes, $[Co(Cp)_2][Fe(TPPBr_8)(NO)]$, und die Struktur der $\{FeNO\}^7$ -Vorstufe $[Fe(TPPBr_8)(NO)]$ werden beschrieben. $[Fe(TPPBr_8)(NO)]$ hat einen stärker gebogenen Fe-N-O⁻-Winkel ($122.4(3)^\circ$) und längere Fe-NO⁻- und N-O-Bindungen als die Nitrosyl-Eisen(II)-Analoga (siehe Bild).



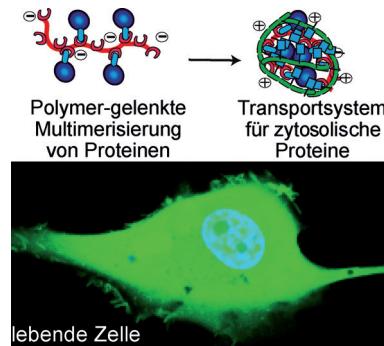
Wirkstofftransport

V. Postupalenko, D. Desplancq, I. Orlov,
Y. Arntz, D. Spehner, Y. Mely, B. P. Klaholz,
P. Schultz, E. Weiss,
G. Zuber* **10729–10732**



Protein Delivery System Containing a Nickel-Immobilized Polymer for Multimerization of Affinity-Purified His-Tagged Proteins Enhances Cytosolic Transfer

Gut organisiert: Das Andocken von His-markierten Proteinen an ein lösliches, durch Nickel immobilisiertes, lineares Polymer ermöglicht die Bildung eines effizienten Proteintransportsystems mit einem Pyridylthioharnstoff-gepropften Polyethylenimin-Träger. Die Proteinmultimerisierung und die strukturellen Eigenschaften der Multimere wurden untersucht.



lebende Zelle



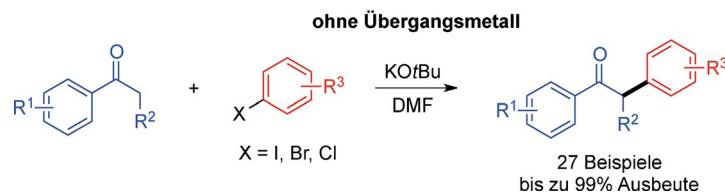
C-C-Kupplungen

M. Pichette Drapeau, I. Fabre,
L. Grimaud,* I. Ciofini,* T. Ollevier,*
M. Taillefer* **10733–10737**



Transition-Metal-Free α -Arylation of Enolizable Aryl Ketones and Mechanistic Evidence for a Radical Process

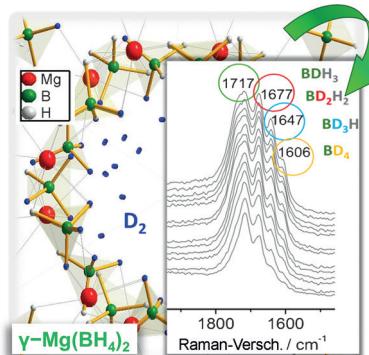
Die α -Arylierung enolisierbarer Arylketone mit Arylhalogeniden gelingt übergangsmetallfrei mit KOtBu und DMF. Die erhaltenen α -Arylketone werden für effiziente und kostengünstige Synthesen von



27 Beispiele
bis zu 99% Ausbeute

anellierten Heterocyclen und Tamoxifen verwendet. Mechanistische Studien belegen, dass KOtBu und DMF den radikalischen Prozess synergistisch initiieren.

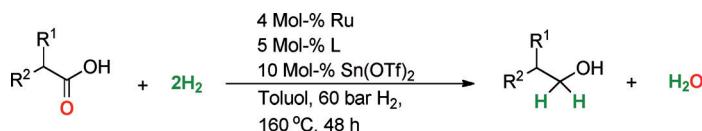
Der H-D-Austausch in dem komplexen ionischen Hydrid $Mg(BH_4)_2$ verläuft bei niedriger Temperatur und niedrigem Druck mit außergewöhnlich hohen Geschwindigkeiten. Der $H \rightarrow D$ -Austausch an der Gas-flüssig-Grenzfläche ist damit deutlich schneller als die $H(D)$ -Festkörperdiffusion. Letztere kann als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Wasserstoffdesorption und -absorption in $Mg(BH_4)_2$ angesehen werden.



Gas-flüssig-Austausch

O. Zavorotynska, S. Deledda, G. Li,
M. Matsuo, S. Orimo,
B. C. Hauback* **10738–10741**

Isotopic Exchange in Porous and Dense Magnesium Borohydride



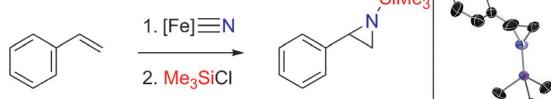
Auf direktem Weg zu Alkoholen: Ein spezifischer Rutheniumkomplex in Kombination mit Lewis-Säuren erweist sich als aktiver Katalysator für die direkte Hydrierung von Carbonsäuren zu Alkoholen.

Eine Bandbreite von Carbonsäuren, einschließlich Derivaten aus Biomasse, wird in hohen Ausbeuten in die gewünschten Alkohole überführt.

Katalytische Hydrierung

X. Cui, Y. Li, C. Topf, K. Junge,
M. Beller* **10742–10745**

Direct Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Carboxylic Acids to Alcohols



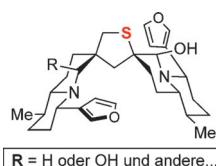
Neuer Zugang zu vielseitigen Synthesebausteinen: Eisen(IV)-Nitrid-Komplexe reagieren mit einer Bandbreite von Styrolen zu den entsprechenden High-Spin-Eisen(II)-Aziridino-Komplexen. Die Reversibilität der Aziridinierung ermöglicht Aziridin-Kreuzmetathesen. Ein Synthesekreislauf für die Bildung von N-silylierten Aziridinen wurde entwickelt.

sibilität der Aziridinierung ermöglicht Aziridin-Kreuzmetathesen. Ein Synthesekreislauf für die Bildung von N-silylierten Aziridinen wurde entwickelt.

Stickstoffheterocyclen

S. B. Muñoz, III, W.-T. Lee, D. A. Dickie,
J. J. Scepaniak, D. Subedi, M. Pink,
M. D. Johnson,
J. M. Smith* **10746–10749**

Styrene Aziridination by Iron(IV) Nitrides



Teichrosen gegen Krebszellen: Mehrere hydroxylierte dimere Teichrosen-Alkaloide und ihre nichtnatürlichen Enantiomere wurden erstmals synthetisiert. Einige der Verbindungen zeigen hohe apoptotische Aktivität gegen Krebszellen, unabhängig vom Enantiomer und der stereochemischen Konfiguration.

Totalsynthese

A. Korotkov, H. Li, C. W. Chapman,
H. Xue, J. B. MacMillan,* A. Eastman,*
J. Wu* **10750–10753**

Total Syntheses and Biological Evaluation of Both Enantiomers of Several Hydroxylated Dimeric Nuphar Alkaloids



Brückenkopfolefine

E. H. Krenske,*
C. M. Williams* — **10754–10758**

Do Anti-Bredt Natural Products Exist?
Olefin Strain Energy as a Predictor of
Isolability



Innentitelbild

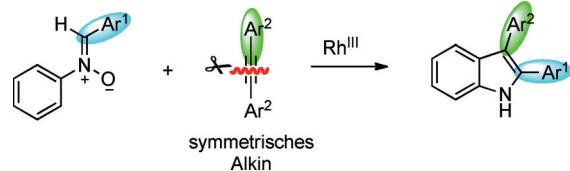


Bredt oder nicht Bredt, das ist die Naturstoff-Frage. Bredt entwickelte die nach ihm benannte Regel bei Studien der Strukturen von Monoterpenen. Schleyers Anti-Bredt-Vorhersageregeln waren ein Höhepunkt der physikalisch-organischen Chemie, doch der Naturstoffaspekt blieb bestehen. Berechnungen der Olefinspannungsenergie ergeben eindeutig, dass die Bredt-Regel nicht auf Naturstoffe mit Brückenkopfalkenen angewendet werden sollte.

Heterocyclensynthese

H. Yan, H. L. Wang, X. C. Li, X. Y. Xin,
C. X. Wang,* B. S. Wan* — **10759–10763**

Rhodium-Catalyzed C–H Annulation of
Nitrone with Alkynes: A Regiospecific
Route to Unsymmetrical 2,3-Diaryl-
Substituted Indoles



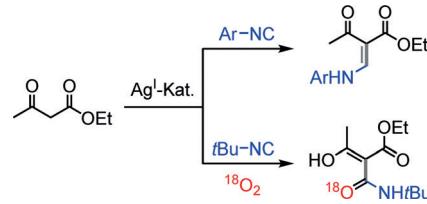
Sie kennen ihren Platz: Unsymmetrische 2,3-Diaryl-substituierte N-ungeschützte Indole wurden durch Rhodium(III)-katalysierte Anellierung von Nitronen mit symmetrischen Diarylalkinen synthetisiert.

siert. Die Reaktion ist regiospezifisch, da einer der beiden Arylsubstituenten im resultierenden Indolring vom C-Arylring des Nitrons, der andere vom Alkin stammt.

Radikalreaktionen

J. Liu, Z. Liu, P. Liao, L. Zhang, T. Tu,
X. Bi* — **10764–10768**

Silver-Catalyzed Cross-Coupling of
Isocyanides and Active Methylene
Compounds by a Radical Process

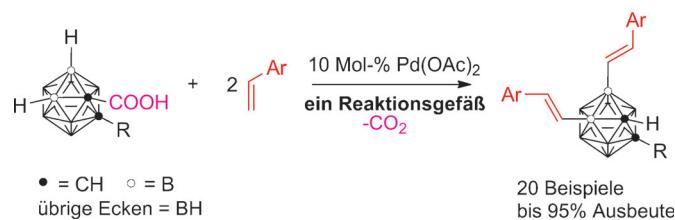


Eine C–C-Kupplung mithilfe der Titelreaktion liefert β-Aminoenone und Tricarbonylmethane. Die beiden Transformationen sind vollständig atomökonomisch, und die β-Aminoenone werden stereoselektiv gebildet. Auf der Grundlage experimenteller Studien wird ein radikalischer Mechanismus vorgeschlagen.

Carborane

H. Lyu, Y. Quan, Z. Xie* — **10769–10772**

Palladium-Catalyzed Direct Dialkenylation
of Cage B–H Bonds in *o*-Carboranes
through Cross-Coupling Reactions



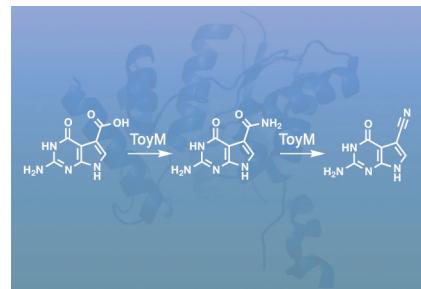
• = CH ◦ = B
übrige Ecken = BH

20 Beispiele
bis 95% Ausbeute

Die Richtung vorgeben: Die Pd-katalysierte direkte Dialkenylierung von B(4,5)-H-Bindungen in *o*-Carboran-Käfigen wurde mithilfe einer dirigierenden Car-

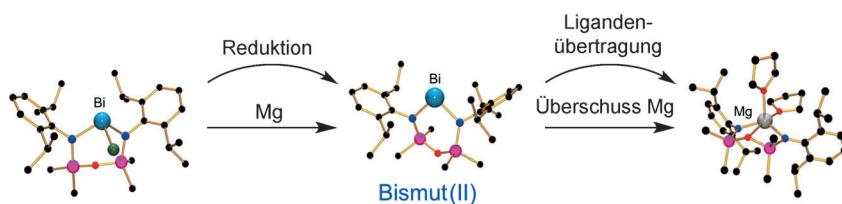
bonsäuregruppe erreicht. Eine Reihe von 4,5-[*trans*-(ArCH=CH)]₂-*o*-Carboranen wurde in hohen Ausbeuten und mit exzellenter Regioselektivität synthetisiert.

Doppelfunktion: Bei der Biosynthese von 7-Deazapurinen in Bakterien und Archaeen katalysiert ein einziges Enzym, ToyM, die zweistufige Umwandlung von 7-Carboxy-7-deazaguanin (CDG) in das Nitril 7-Cyan-7-deazaguanin (preQ₀). Der Mechanismus dieser außergewöhnlichen direkten Transformation verläuft über die Adenylierung von CDG. Dieses bildet dann das intermediäre Amid 7-Amido-7-deazaguanin (ADG), das schließlich zum Nitril dehydratisiert wird.

**Biosynthese**

M. T. Nelp, V. Bandarian* 10773–10775

A Single Enzyme Transforms a Carboxylic Acid into a Nitrile through an Amide Intermediate



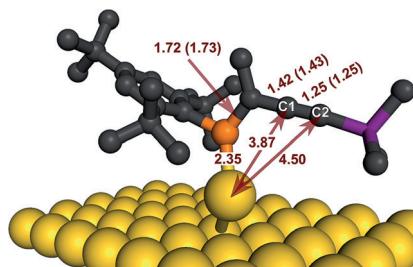
Die Reduktion einer Bi^{III}-Verbindung ergab das erste isolierbare Bi^{II}-Radikal (siehe Schema: Cl grün, Si magenta, O rot, N blau). Röntgen-Strukturuntersuchungen zeigen ein zweifach koordiniertes Metallzentrum ohne kurze intermolekul-

lare Kontakte, und SQUID-Messungen sprechen für eine paramagnetische Verbindung mit einem ungepaarten Elektron, das sich gemäß EPR-Daten und Dichtefunktionalrechnungen vorwiegend in einem p-Orbital von Bi befindet.

Hauptgruppenradikale

R. J. Schwamm, J. R. Harmer, M. Lein, C. M. Fitchett, S. Granville, M. P. Coles* 10776–10779

Isolation and Characterization of a Bismuth(II) Radical

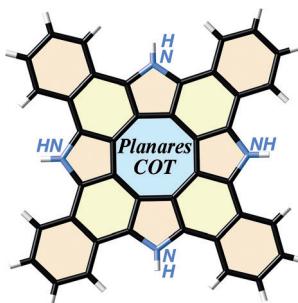


Eine dynamische Ligandenschale für die Stabilisierung kleiner Goldnanopartikel wird durch kooperative Bindung von acetylenischen Phosphaalkenen erhalten. Eine Reihe experimenteller und analytischer Methoden zeigt, dass sowohl die C-C-Dreifach- als auch die P-C-Doppelbindung des acetylenischen Phosphaalkens für die Nanopartikelstabilisierung von Bedeutung sind.

Stabilisierung von Goldnanopartikeln

A. Orthaber,* H. Löfås, E. Öberg, A. Grigoriev, A. Wallner, S. H. M. Jafri, M.-P. Santoni, R. Ahuja, K. Leifer, H. Ottosson, S. Ott* 10780–10784

Cooperative Gold Nanoparticle Stabilization by Acetylenic Phosphaalkenes



Eine perfekt planare Struktur mit einem zentralen Cyclooctatetraen(COT)-Kern, der kaum alternierende Bindungslängen aufweist, ist das Hauptmerkmal von Tetrabenzoaza[8]circulen. Dieses Heterocirculen hat Aren-ähnliche Eigenschaften, z. B. ein scharfes Absorptionspektrum, eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute und ein degeneriertes HOMO; all dies spricht für den überwiegenden Beitrag eines [8]Radialen-arten elektronischen Systems.

Aromatizität

F. Chen, Y. S. Hong, S. Shimizu, D. Kim,* T. Tanaka,* A. Osuka* 10785–10788

Synthesis of a Tetrabenzo-tetraaza[8]circulene by a „Fold-In“ Oxidative Fusion Reaction

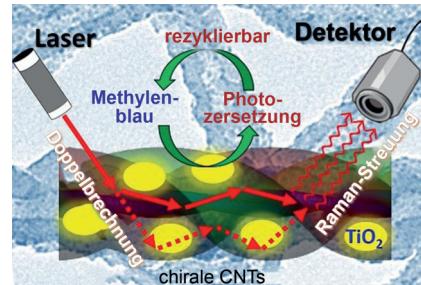


Hybridnanomaterialien

B. C. Qiu, M. Y. Xing,* Q. Y. Yi,
J. L. Zhang* — **10789–10793**

Chiral Carbonaceous Nanotubes Modified with Titania Nanocrystals: Plasmon-Free and Recyclable SERS Sensitivity

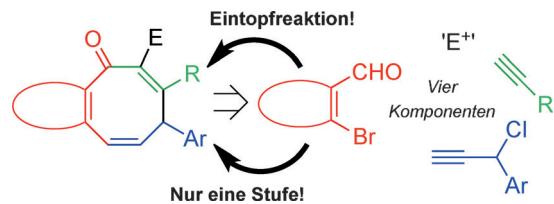
Chirale Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) mit TiO_2 -Nanokristall wurden für die Detektion mit plasmonenfreier oberflächenverstärkter Raman-Streuung (SERS) verwendet. Die hohe SERS-Empfindlichkeit von Methylenblau (MB) über den CNT/ TiO_2 -Hybriden wird der lasergetriebenen Doppelbrechung zugeschrieben, die von der helicalen Struktur induziert wird.



Synthesemethoden

L. Burroughs, L. Eccleshare, J. Ritchie,
O. Kulkarni, B. Lygo, S. Woodward,*
W. Lewis — **10794–10797**

One-Pot Cannizzaro Cascade
Synthesis of *ortho*-Fused
Cycloocta-2,5-dien-1-ones from
2-Bromo(hetero)aryl Aldehydes



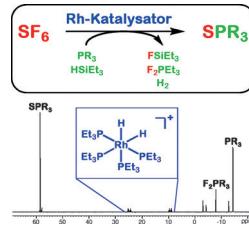
Eine Reaktionskaskade, die von einer intramolekularen Cannizzaro-artigen Hydridwanderung zu einem in situ hergestellten Allen ausgelöst wird, führt zu 4-substituierten Cycloocta-2,5-dien-1-

onen. Verschiedene Derivate konnten ausgehend von kommerziell erhältlichen (Hetero)arylaldehyden, Trimethylsilylacetylen und einfachen Propargylchloriden in guten Ausbeuten erhalten werden.

VIP S-F-Aktivierung

L. Zámostná, T. Braun* — **10798–10802**

Catalytic Degradation of Sulfur Hexafluoride by Rhodium Complexes



Katalytischer Abbau des Treibhausgases SF_6 : Rh-Komplexe katalysieren effektiv die Aktivierung und den Abbau des Treibhausgases SF_6 . Die Reaktionen laufen in homogener Phase unter milden Bedingungen ab. Der Einsatz von Phosphinen und Hydrosilanen zum Auffangen der S- und F-Atome des SF_6 -Moleküls ermöglicht die selektive Umwandlung von SF_6 in Sulfide und Fluorsilane.

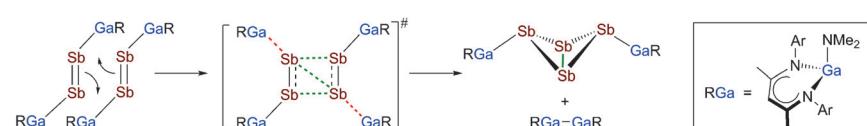
Hauptgruppenchemie

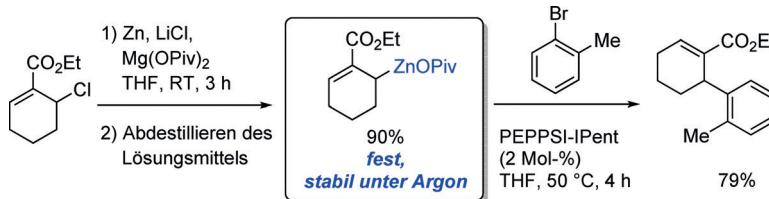
L. Tuscher, C. Ganesamoorthy, D. Bläser,
C. Wölper, S. Schulz* — **10803–10807**

Synthese und Festkörperstruktur eines Ga-substituierten Distibens und eines Sb-Analogons von Bicyclo[1.1.0]butan

Vergleichende Studien der Reaktionen von RGa mit EX_3 [$\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}; \text{X} = \text{Et}, \text{NMe}_2$] zeigen den subtilen Einfluss des organischen Substituenten auf die Reaktivität der Verbindung der 15. Gruppe und der Stabilität des zunächst gebildeten Inser-

tionsproduktes $\text{R}(\text{X})\text{GaEX}_2$. Die Verwendung von $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ mit leicht schwächeren Sb-N-Bindungen führt zur Bildung eines Distibens, das thermisch in das erste Sb-Analogon eines Bicyclo[1.1.0]butans überführt werden kann.

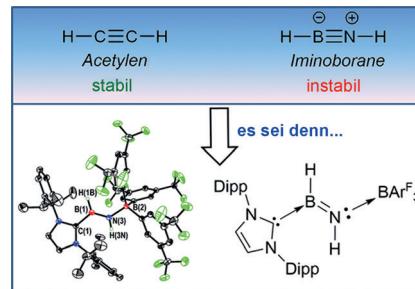




Die Umsetzung von allylischen Chloriden und Bromiden mit Zinkstaub in der Gegenwart von Lithiumchlorid und Magnesiumpivalat ergibt feste allylische Zinkreagentien, die eine exzellente thermische

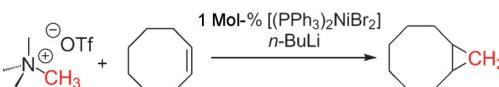
Stabilität aufweisen (siehe Schema). Die Reagenzien können in Pd-katalysierten Kreuzkupplungen und in hoch regio- und diastereoselektiven Carbonyladditionen eingesetzt werden.

Blitze in Flaschen: Ein Addukt des schwer greifbaren ursprünglichen „anorganischen Acetylen“ HBNH wurde durch einen allgemeingültigen Prozess aus N₂-Eliminierung und 1,2-Wasserstoff-Migration ausgehend von einem Hauptgruppenazid hergestellt. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde mithilfe von Berechnungen und Isotopenmarkierungsstudien untersucht.

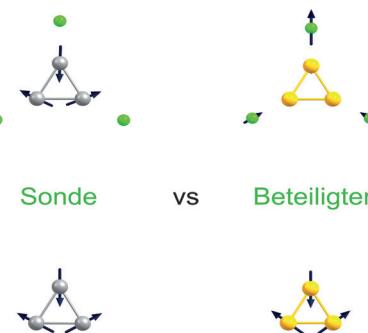


Späte Wiedergutmachung: Nickel katalysiert die Cyclopropanierung von nichtaktivierten Olefinen mit in situ gebildetem Lithiomethyltrimethylammoniumtriflat als Methylendonor (siehe Schema). Ein Mechanismus unter Bildung eines reaktiven

Nickelcarbens wird vorgeschlagen. Die Ergebnisse beleuchten eine Studie von Franzen und Wittig aus dem Jahr 1960, die wegen Nichtreproduzierbarkeit später zurückgezogen wurde.



Relativ verschieden: Die Bildung von Edelmetall-Edelgas-Bindungen in kationischen Argonkomplexen von gemischten Gold-Silber-Trimeren wird in Abhängigkeit von der Clusterzusammensetzung untersucht. Die Bindungseigenschaften in den geschlossenschaligen Molekülen werden durch FIR-MPD-Spektroskopie und DFT-Rechnungen analysiert und spiegeln die relativistischen Unterschiede zwischen Gold und Silber wider.



Organozinkreagentien

M. Ellwart, P. Knochel* — 10808–10811

Herstellung von festen, substituierten Allylzinkreagentien und deren Reaktionen mit Elektrophilen



Iminoboran

A. K. Swarnakar, C. Hering-Junghans, K. Nagata, M. J. Ferguson, R. McDonald, N. Tokitoh, E. Rivard* — 10812–10816

Stabilisierung von anorganischem Acetylen, HBNH, mithilfe flankierender koordinativer Wechselwirkungen



Übergangsmetallkatalyse

S. A. Künzi, J. M. Sarria Toro, T. den Hartog, P. Chen* — 10817–10821

Nickel-katalysierte Cyclopropanierung mit NMe₄OTf und nBuLi



Chemische Bindung

A. Shayeghi,* R. L. Johnston, D. M. Rayner, R. Schäfer, A. Fielicke* — 10822–10827

Zum Charakter der chemischen Bindung von Argonatomen mit gemischten Gold/Silber-Trimeren



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



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



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



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



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.