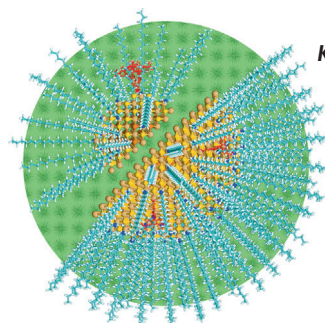
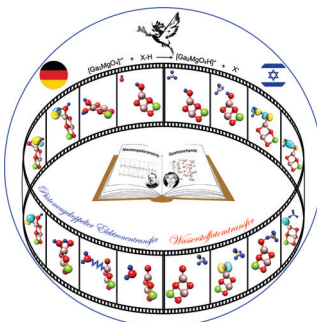


... ausgewählter Komponenten in komplexen Mischungen ist eine Herausforderung. In ihrer Zuschrift auf S. 12571 ff. gehen R. Klajn et al. diese Aufgabe dadurch an, dass sie die Oberflächen verschieden großer Nanopartikel mit zweierlei Azobenzolen versehen, die bei der Einwirkung von Licht mit unterschiedlichen Wellenlängen isomerisieren. Das Titelbild zeigt den Einsatz von ultraviolett und blauem Licht zur selektiven Aggregation großer bzw. kleiner Nanopartikel (Bild: Ella Marushchenko).

Unterschiedliche Mechanismen

Der heteronucleare Oxidcluster $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+$ reagiert in der Gasphase mit Wasser schneller als mit Methan. In der Zuschrift auf S. 12472 ff. erklären H. Schwarz et al. diese Beobachtung mit unterschiedlichen Mechanismen der beiden Reaktionen.



Kolloidale Nanokristalle

Die größenabhängige Dynamik von Ligandenschichten auf der Oberfläche kolloidaler Nanokristalle wurde mithilfe oberflächengebundener Farbstoffmoleküle studiert. U. Banin et al. zeigen in der Zuschrift auf S. 12640 ff., dass die effektive Viskosität der Ligandenschale über Änderungen der Oberflächengeometrie einstellbar ist.

Reaktionsmechanismen

In ihrer Zuschrift auf S. 12666 ff. beschreiben M. Oestreich und T. Fallon eine neue stereochemische Sonde basierend auf einem Cocktail deuteriummarkierter Silane zur Bestimmung des stereochemischen Verlaufs von Reaktionen am Silicium.



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 Kontinentaleuropa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter www.gdch.de oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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

Erhältlich im
App Store

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



... Als vor 50 Jahren die Welt nach dem Zweiten Weltkrieg in Schutt und Asche lag, initiierten Konrad Adenauer und David Ben-Gurion diplomatische Beziehungen zwischen Deutschland und Israel. Dieses Jubiläum ist Anlass für dieses Sonderheft, in dem die fruchtbare, wechselseitig bereichernde Zusammenarbeit zwischen israelischen und deutschen Wissenschaftlern beleuchtet wird ...

Lesen Sie mehr im Editorial von Helmut Schwarz, Itamar Willner und Ilan Marek.

Editorial

H. Schwarz, I. Willner,*
I. Marek _____ 12350–12351

Wissenschaft verbindet: fünfzig Jahre diplomatische Beziehungen zwischen Israel und Deutschland

Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

12370–12373

Autoren-Profil



„Ein guter Arbeitstag beginnt mit unerwarteten Resultaten aus meiner Gruppe.

Rückblickend würde ich mich nie wieder als Jugendlicher so lange weigern, Computer zu nutzen ...“

Dies und mehr von und über Daniel B. Werz finden Sie auf Seite 12374.

Daniel B. Werz _____ 12374



„Mein Lieblingsgericht ist Tfina Pkaila (ein traditionelles jüdisch-tunesisches Rezept).

Der beste Rat, der mir je gegeben wurde, war: ‚dream it, do it!‘ (die Technion-Grundregel) ...“

Dies und mehr von und über Ilan Marek finden Sie auf Seite 12375.

Ilan Marek _____ 12375

Nachrichten



A. Brik



R. Klajn



I. Marek



L. S. Cederbaum



U. Diebold

Hirata-Preis: A. Brik _____ 12376

Liebig-Vorlesung: R. Klajn _____ 12376

Chaim-Weizmann-Preis für exakte
Wissenschaften: I. Marek _____ 12376

Neue Mitglieder der Nationalen Akademie
der Wissenschaften Leopoldina:
L. S. Cederbaum, U. Diebold, C. Hertweck,
F. Meyer und R. Weissleder _____ 12376

Otto-Hahn-Preis: J. Troe _____ 12377

Blaise-Pascal-Medaille in Chemie:
H. W. Roesky _____ 12377



C. Hertweck



F. Meyer



R. Weissleder



J. Troe



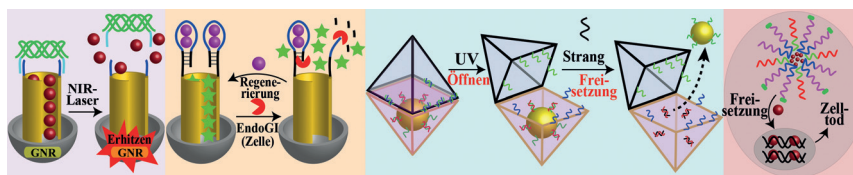
H. W. Roesky

Aufsätze

Wirkstoffträger

C. H. Lu, I. Willner* _____ 12380 – 12405

Stimuliresponsive DNA-funktionalisierte
Nano- und Mikrocontainer zur
schaltbaren und kontrollierten
Freisetzung



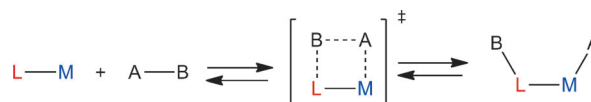
DNA-Verschluss: Stimuliresponsive DNA-funktionalisierte Nano- und Mikrocontainer, die aus mesoporösen SiO₂-Nanopartikeln, Mikrokapseln oder Micellen/Vesikeln bestehen, fungieren als Wirkstoffträ-

ger zur gezielten und kontrollierten Freisetzung. Verschiedene Stimuli, wie chemische, photonische, thermische oder biokatalytische Trigger, werden genutzt, um die Wirkstofffracht freizusetzen.

Homogene Katalyse

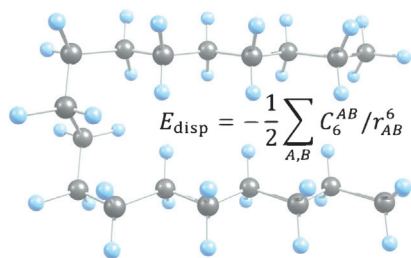
J. R. Khusnutdinova,
D. Milstein* _____ 12406 – 12445

Metall-Ligand-Kooperation



Zusammen sind wir effektiv: Metall-Ligand-Kooperation bedeutet, dass sowohl das Metall als auch der Ligand direkt am Bindungsaktivierungsprozess teilnehmen – im Gegensatz zur klassischen Übergangsmetallkatalyse, wo der

Ligand nur als „Zuschauer“ agiert und sämtliche Schlüsseltransformationen am Metallzentrum ablaufen. Dieser Aufsatz diskutiert verschiedene Modi der Metall-Ligand-Kooperation in Bindungsbildungen und -spaltungen.

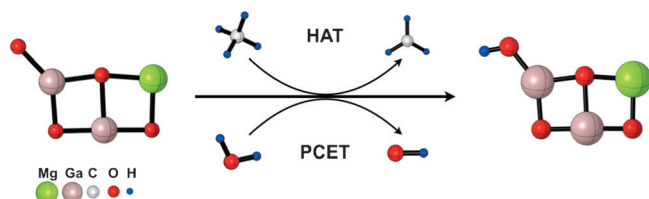


Bedeutende Attraktionen: Attraktive Dispersionswechselwirkungen machen den Unterschied bei der Stabilität molekularer Strukturen, bei deren Reaktivität sowie beim Design von Katalysatoren. Obwohl paarweise schwach, wächst die London'sche Dispersion schnell mit der Molekülgröße und kann sich zum bestimmenden Parameter entwickeln.

London'sche Dispersion

J. P. Wagner,
P. R. Schreiner* — 12446 – 12471

London'sche Dispersionswechselwirkungen in der Molekülchemie – eine Neubetrachtung sterischer Effekte



Unerwartet ist die Beobachtung, dass der Oxidcluster $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^{+}$ in der Gasphase mit Methan langsamer reagiert als mit Wasser. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte mit einer Kombination aus

Massenspektrometrie und quantenchemischen Rechnungen gefunden werden. HAT: Wasserstoffatomtransfer; PCET: protonengekoppelter Elektronentransfer.

Zuschriften

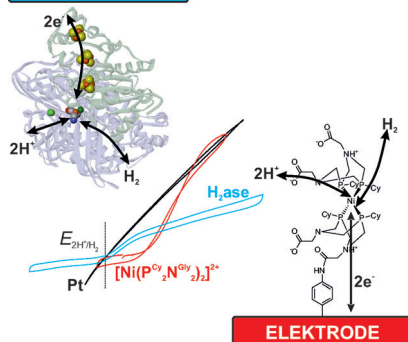
Gasphasenreaktionen

J. Li, X.-N. Wu, S. Zhou, S. Tang,
M. Schlangen,
H. Schwarz* — 12472 – 12477

Deutlich unterschiedliche Mechanismen der Wasserstoffatomabstraktion aus Methan und Wasser durch den heteronuklearen Oxidcluster $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^{+}$

Frontispiz

ELEKTRODE



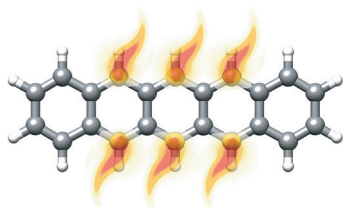
Inspirierende Leistung: Die H_2 -Oxidationsleistung eines Oberflächen-immobilisierten, bioinspirierten Ni-Komplexes wurde mit jener einer $[\text{NiFe}]$ -Hydrogenase verglichen. Das Enzym übertrifft den Ni-Komplex bei hohem pH-Wert, während der Ni-Komplex bei niedrigem pH-Wert und in Gegenwart von CO effizienter als das Enzym ist. Beide erweisen sich als konkurrenzfähig in Bezug auf Platin.

Bioinspirierte Katalysatoren

P. Rodriguez-Maciá, A. Dutta, W. Lubitz,
W. J. Shaw,* O. Rüdiger* — 12478 – 12482

Direkter Leistungsvergleich eines bioinspirierten synthetischen Ni-Katalysators und einer $[\text{NiFe}]$ -Hydrogenase, beide kovalent an eine Elektrode gebunden

Heiße FOD: Die Einbeziehung der statischen Elektronenkorrelation (SEK) ist unerlässlich für hochgenaue quantenchemische Rechnungen, jedoch schwierig zu beschreiben. Ein Analysewerkzeug wurde entwickelt, das auf einer mit gebrochenzahlig besetzten Orbitalen gewichteten Elektronendichte ρ^{FOD} basiert und als Isofläche dargestellt wird. Durch räumliche Integration der ρ^{FOD} erhält man eine Maßzahl, welche zur Quantifizierung der SEK benutzt werden kann.



Elektronenkorrelation

S. Grimme,* A. Hansen — 12483 – 12488

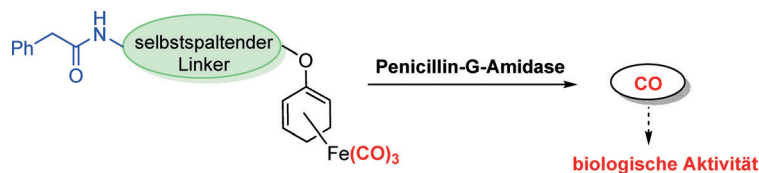
Ein praktikables räumliches Maß für Effekte statischer Elektronenkorrelation und deren Visualisierung

CO-freisetzende Moleküle

N. S. Sitnikov, Y. Li, D. Zhang, B. Yard,
H.-G. Schmalz* 12489–12493



Design, Synthese und funktionelle Evaluierung von CO-freisetzenden Molekülen, die durch Penicillin-G-Amidase als Modellprotease aktiviert werden



Kohlenmonoxid als Wirkstoff: Mit dem Ziel der Entwicklung von Protease-aktivierten CO-freisetzenden Molekülen (CORMs) wurden Oxydien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe mit einer über einen selbsteliminierenden Linker angebundenen PGA-spaltbaren

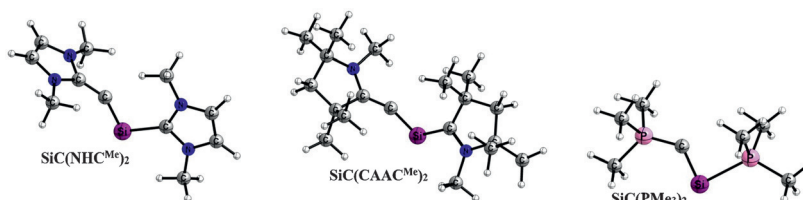
Seitenkette entworfen und synthetisiert. Die PGA-induzierte CO-Freisetzung konnte durch Headspace-GC und in einem Zellsay durch Inhibition der VCAM-1- und HO-1-Expression nachgewiesen werden.

Silakohlenstoffkomplexe

D. M. Andrada,*
G. Frenking* 12494–12500



Stabilisierung von heterodiatomarem SiC durch Donorliganden – theoretische Untersuchung von $\text{SiC}(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{NHC}^{\text{Me}}$, CAAC^{Me} , PMe_3)



Planar oder verdreht: Quantenchemische Rechnungen von $\text{SiC}(\text{L})_2$ mit $\text{L} = \text{NHC}^{\text{Me}}$, CAAC^{Me} , PMe_3 ($\text{NHC} = \text{N}$ -heterocyclisches Carben, $\text{CAAC} = \text{cyclisches (Alkyl)aminocarben}$) wurden auf dem Niveau BP86/TZ2P+ durchgeführt. Die

optimierten Strukturen zeigen eine *trans*-Anordnung der Liganden am SiC mit einer planaren Koordination für $\text{L} = \text{NHC}^{\text{Me}}$ und PMe_3 , während für $\text{L} = \text{CAAC}^{\text{Me}}$ eine verdrehte Konformation berechnet wurde (siehe Strukturen).

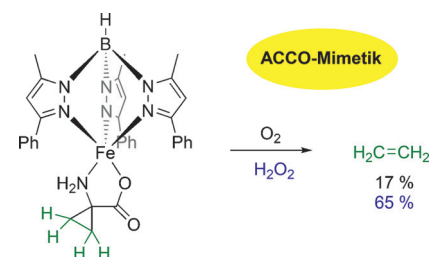
Oxidase-Mimetika

M. Sallmann, F. Oldenburg, B. Braun,
M. Réglie, A. J. Simaan,*
C. Limberg* 12501–12505



Ein funktionelles Strukturmodell für die 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure-Oxidase

Ein reifendes Modell: Ein Eisen(II)-Komplex mit dem Tris(pyrazolyl)borato-Liganden ahmt die Struktur und Funktion der 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure-Oxidase (ACCO) nach. Der Komplex reagiert sowohl mit O_2 als auch mit H_2O_2 und produziert dabei Ethylen. Die Ergebnisse geben Rückschluss auf den enzymatischen Mechanismus.

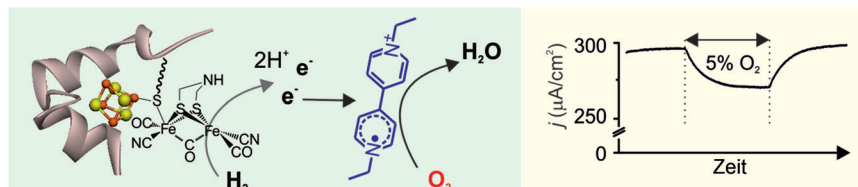


Elektrochemische Biokatalyse

A. A. Oughli, F. Conzuelo, M. Winkler,
T. Happe, W. Lubitz, W. Schuhmann,
O. Rüdiger,* N. Plumeré* 12506–12510

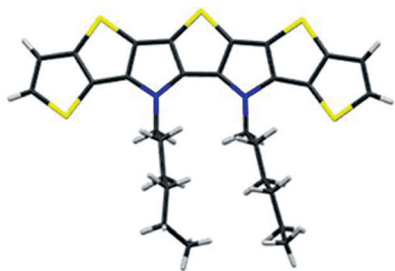


Ein Redoxhydrogel schützt die O_2 -empfindliche [FeFe]-Hydrogenase aus *Chlamydomonas reinhardtii* vor oxidativer Zerstörung



Reaktivierung ist optional: [FeFe]-Hydrogenase in einem Redoxhydrogel kann O_2 ausgesetzt werden und behält dabei einen stabilen katalytischen Strom, der zeigt,

dass der Schutzmechanismus nur auf der O_2 -Reduktion an der Hydrogeloberfläche basiert.

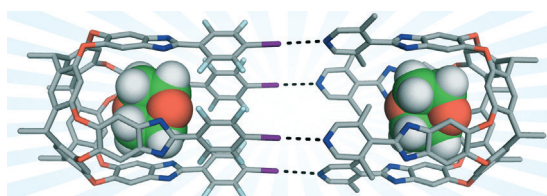


Anellierte Fünfring-Heteroacene bis zu einem Decacen: Eine neue Familie von anellierten Thiophen-Pyrrol-haltigen S,N-Heteroacenen mit ausgedehnter π -Konjugation wurde synthetisiert. Die Charakterisierung der optischen und der Redox-Eigenschaften führt zu interessanten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. C schwarz, H weiß, N blau, S gelb.

Heteroacene

C. Wetzel, E. Brier, A. Vogt, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle* _____ 12511 – 12515

Anellierte Thiophen-Pyrrol-haltige Ringsysteme bis zu einem Heterodecacen



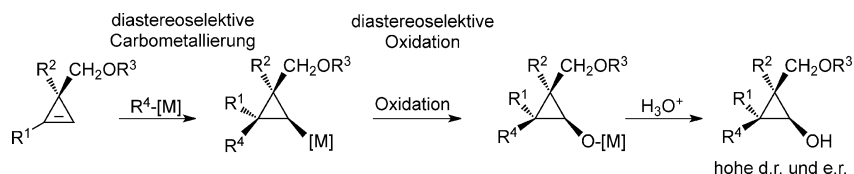
Wirt-Gast-Systeme

O. Dumele, N. Trapp, F. Diederich* _____ 12516 – 12521

Halogenverbrückte molekulare Kapseln

Zeit für Halogene: Die Selbstorganisation supramolekularer Kapseln ausschließlich über Halogenbrücken (XB) wurde auf der Plattform von Resorcin[4]aren-Cavitanden realisiert. Eine halogenierte Donor-Hemispäre bindet in einem 180° -Winkel über

vierzählige XB an eine Akzeptor-Hemispäre, wodurch es zur Kapselbindung in Lösung kommt. Gasteinschluss in der XB-Kapsel wurde nachgewiesen und quantifiziert.



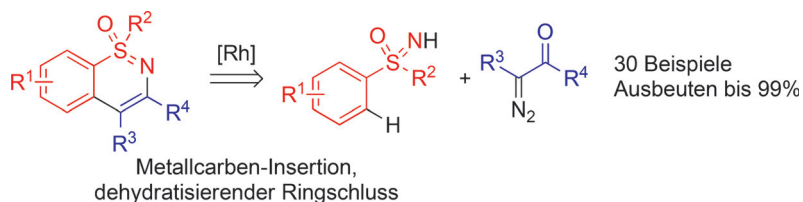
Aus eins mach zwei: Die diastereoselektive Carbocuprierung von Cyclopropenylmethylethern mit nachfolgender Addition von Oxenoid führt zur Bildung von diastereo- und enantiomerenangereicherten

2,2,3,3-tetrasubstituierten Cyclopropanolen (siehe Schema). Die Ringfragmentierung des Kupfercyclopropanolats ergibt acyclische Butenale mit α -quartären Kohlenstoffstereozentren.

Synthesemethoden

M. Simaan, P.-O. Delaye, M. Shi, I. Marek* _____ 12522 – 12525

Cyclopropene Derivatives as Precursors to Enantioenriched Cyclopropanols and *n*-Butenals Possessing Quaternary Carbon Stereocenters



Domino-Effekt: Rhodiumkatalysierte Anellierungen von S-Arylsulfoximin und Diazoverbindungen liefern 1,2-Benzothiazine in hervorragenden Ausbeuten. Die

Umsetzungen verlaufen hoch regioselektiv und sind mit vielen funktionellen Gruppen kompatibel.

Heterocyclen

Y. Cheng, C. Bolm* _____ 12526 – 12529

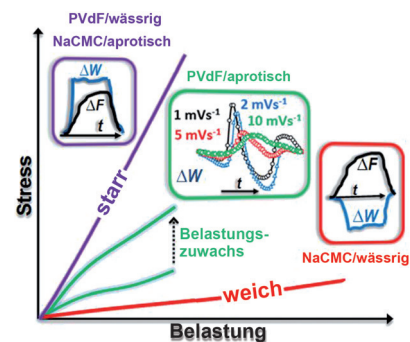
Regioselective Syntheses of 1,2-Benzothiazines by Rhodium-Catalyzed Annulation Reactions

Lithiumionen-Batterien

N. Shpigel, M. D. Levi,* S. Sigalov,
O. Girshevitz, D. Aurbach,* L. Daikhin,
N. Jäckel, V. Presser — 12530–12533

Non-Invasive In Situ Dynamic Monitoring of Elastic Properties of Composite Battery Electrodes by EQCM-D

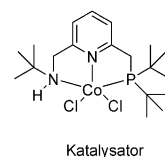
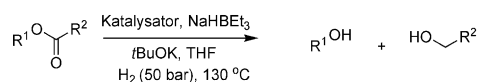
Interkalationsbedingte Änderungen der Frequenz- (ΔF) und Resonanzbreite (ΔW) von Komposit-Lithiumionen-Batterieelektroden während des Ladens/Entladens können mithilfe der elektrochemischen Quarzkristallmikrowaage mit Dissipationsmessung ermittelt werden. Dadurch kann die dynamische Änderung der viskoelastischen Eigenschaften von Polymerbindern in situ dargestellt werden. PVdF = Polyvinylidenfluorid, CMC = Carboxymethylcellulose.



Homogene Katalyse

D. Srimani, A. Mukherjee,
A. F. G. Goldberg, G. Leitus,
Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon,
Y. Ben David,
D. Milstein* — 12534–12537

Cobalt-Catalyzed Hydrogenation of Esters to Alcohols: Unexpected Reactivity Trend Indicates Ester Enolate Intermediacy



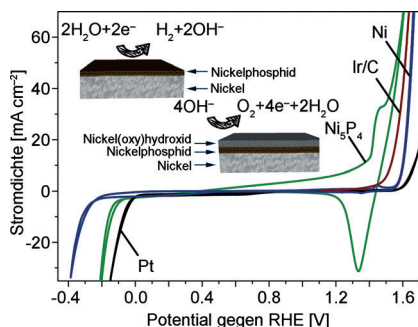
Neues Metall, neuer Mechanismus: Die atomeffiziente und umweltverträgliche katalytische Hydrierung von Carbonsäureestern zu Alkoholen wurde in den vergangenen Jahren vorwiegend mithilfe von

Edelmetallkatalysatoren erreicht. Dieser Prozess gelingt aber auch unter Cobaltkatalyse (siehe Schema), wobei in beispielloser Weise Esterenolate als Zwischenstufen auftreten.

Wasserspaltung

M. Ledendecker, S. Krick Calderón,
C. Papp, H.-P. Steinrück, M. Antonietti,
M. Shalom* — 12538–12542

The Synthesis of Nanostructured Ni_5P_4 Films and their Use as a Non-Noble Bifunctional Electrocatalyst for Full Water Splitting

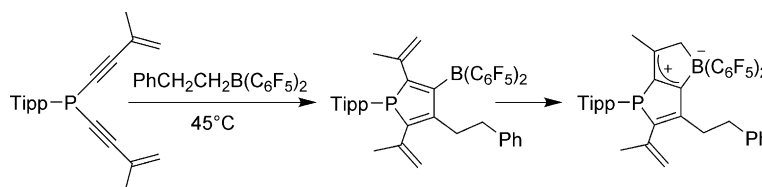


Zweiterteam: Nickelphosphid (Ni_5P_4) mit hierarchischer 3D-Struktur ist ein hervorragender Katalysator für die Wasserstoffentwicklung. Die Bildung eines $\text{NiOOH}/\text{Ni}_5\text{P}_4$ -Heteroübergangs ergibt außerdem eine hohe Aktivität für die Sauerstoffentwicklung. Dadurch zählt der Katalysator zu den besten difunktionellen Katalysatoren für die Wasserspaltung.

Phosphole

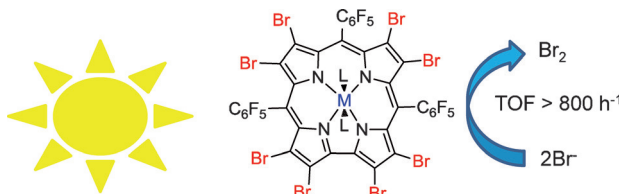
J. Möbus, G. Kehr, C. G. Daniliuc,
C. Mück-Lichtenfeld,
G. Erker* — 12543–12546

Observation of a Thermally Induced Bora-Nazarov Cyclization at a Phosphole Framework



Heterocyclen mit P und B: 2,5-Alkenylsubstituierte Phosphole mit benachbarter elektrophiler Boraneinheit gehen über

eine Bora-Nazarov-Reaktion einen thermisch induzierten Ringschluss ein. Tipp = 2,4,6-Triisopropylphenyl.



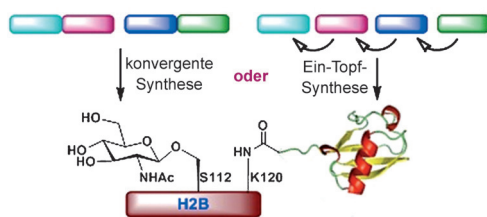
Bromierte Corrole vermitteln in Form ihrer Nicht-Übergangsmetall-Komplexe effizient die photokatalysierte Umwandlung von Bromid in Brom. Sie sind unter den

Reaktionsbedingungen hoch stabil, und die Energieniveaus ihrer höchsten Molekülorbitale lassen sich leicht variieren. TOF = Turnover-Frequenz.

Photokatalyse

A. Mahammed,
Z. Gross* _____ 12547 – 12550

Metalloporphyrins as Photocatalysts for Driving Endergonic Reactions, Exemplified by Bromide to Bromine Conversion



Wähle die Strategie: Der Vergleich einer konvergenten Route und einer Eintopf-synthese von H2B-Protein mit einer oder zwei posttranslationalen Modifikationen

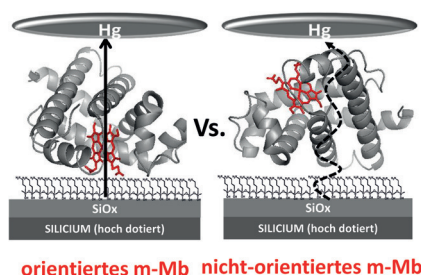
gibt Aufschluss, welcher Ansatz gewählt werden muss, um am effizientesten hoch reine und ausreichend große Proben der gewünschten Proteine zu erhalten.

Konvergente Synthese

M. Seenayah, M. Jbara, S. M. Mali,
A. Brik* _____ 12551 – 12555

Convergent Versus Sequential Protein Synthesis: The Case of Ubiquitinated and Glycosylated H2B

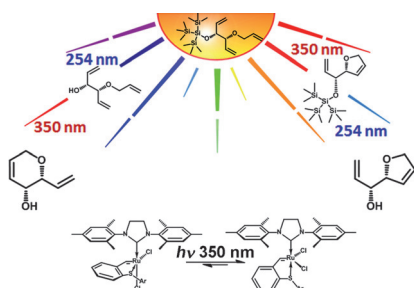
Elektronentransport in verdrahtetem Myoglobin: Der zwischen elektrischen Kontakten gemessene Festkörper-Elektronentransport durch Myoglobin (Mb) steigt um das 20-fache, wenn Mb über seine Häm-Gruppe an einen der Kontakte gebunden wird. Das gerichtete Verhalten des Mb beruht auf der starken elektronischen Protein-Substrat-Kopplung und dem direkten Zugang zu einem hocheffizienten Transferweg durch den Hämin-Chromophor.



Bioelektronik

S. Raichlin, I. Pecht,* M. Sheves,*
D. Cahen* _____ 12556 – 12560

Protein Electronic Conductors: Hemin-Substrate Bonding Dictates Transport Mechanism and Efficiency across Myoglobin



Wellenlängenabhängig: Ein lichtaktivierbarer Olefinmetathesekatalysator und eine photospaltbare Silylschutzgruppe wurden genutzt, um zwei orthogonale Reaktionswege für die selektive Synthese von fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclen zu steuern. Welches Produkt entsteht – ein Dihydropyran oder ein Dihydrofuran –, hängt von der Reihenfolge der Lichteinstrahlung ab (siehe Schema).

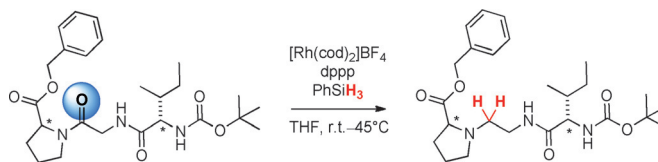
Photochemie

E. Levin, S. Mavila, O. Eivgi, E. Tzur,
N. G. Lemcoff* _____ 12561 – 12565

Regioselective Chromatic Orthogonality with Light-Activated Metathesis Catalysts

Peptidmodifikation

S. Das, Y. Li, C. Bornschein, S. Pisiewicz, K. Kiersch, D. Michalik, F. Gallou, K. Junge, M. Beller* — 12566–12570



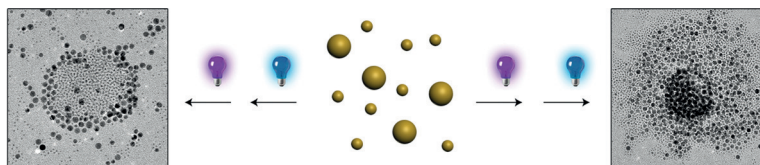
Selective Rhodium-Catalyzed Reduction of Tertiary Amides in Amino Acid Esters and Peptides

Modifikation von Peptiden: Die Verwendung eines handelsüblichen Rhodiumkomplexes mit dem Bis(diphenylphosphan)propan(dppp)-Liganden und Phenylsilylan als Reduktionsmittel ermöglicht die spezifische reduktive Derivatisierung von biologisch interessanten Peptiden.

nylsilan als Reduktionsmittel ermöglicht die spezifische reduktive Derivatisierung von biologisch interessanten Peptiden.

VIP Nanopartikel

D. Manna, T. Udayabhaskararao, H. Zhao, R. Klajn* — 12571–12574



Orthogonal Light-Induced Self-Assembly of Nanoparticles using Differently Substituted Azobenzenes

Farbenspiel: Mit substituierten Azobenzolen funktionalisierte Nanopartikel aggregieren unter Lichteinwirkung. In einer Mischung verschieden großer Nanopartikel, die verschiedene Azobenzole tragen, läuft bei Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Farbe (ultraviolett

oder blau) die selektive Selbstorganisation nur einer Art von Nanopartikeln ab. Durch Licht der anderen Wellenlänge werden diese Aggregate wieder aufgelöst, während die andere Nanopartikelart aggregiert.

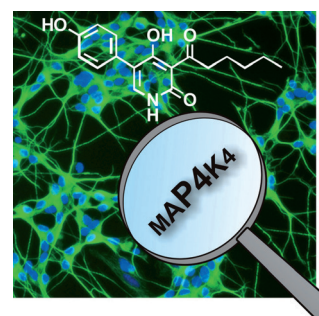
Titelbild

Biologische Aktivität

P. Schröder, T. Förster, S. Kleine, C. Becker, A. Richters, S. Ziegler, D. Rauh, K. Kumar, H. Waldmann* — 12575–12580

Neuritogenic Militarinone-Inspired 4-Hydroxypyridones Target the Stress Pathway Kinase MAP4K4

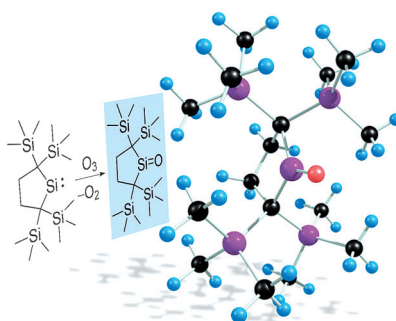
Kein Stress: Eine Militarinon-A-inspirierte Kollektion von 4-Hydroxy-2-pyridonen wurde synthetisiert und auf die Modulation von Neuritenwachstum untersucht. Die Zellstress-relevante Kinase MAP4K4 wurde als Angriffsziel der neuritogenen Pyridone ausgemacht und könnte ein neuer Ansatzpunkt für die Behandlung neurodegenerativer Erkrankungen sein.



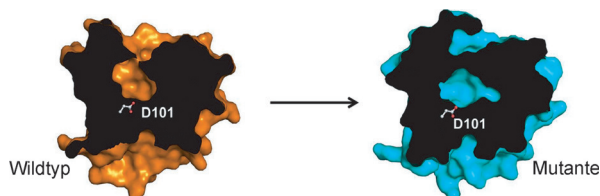
Siliciumverbindungen

M. M. Linden, H. P. Reisenauer, D. Gerbig, M. Karni, A. Schäfer, T. Müller, Y. Apeloig,* P. R. Schreiner* — 12581–12586

Preparation of a Silanone through Oxygen Atom Transfer to a Stable Cyclic Silylene



Gib mir ein „O“! Der Sauerstoffatomtransfer von Ozon auf ein stabiles Silylen führt zu einem neuen cyclischen Silanon. Die bimolekulare Atomtransferreaktion gelang nach gemeinsamer Matrixisolation von Silylen und Ozon. Ein Vergleich experimenteller und berechneter IR-Spektren (auch mit isotopologem $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Austausch) beweist das Vorliegen des Silanons. Si magenta, C schwarz, O rot, H blau.



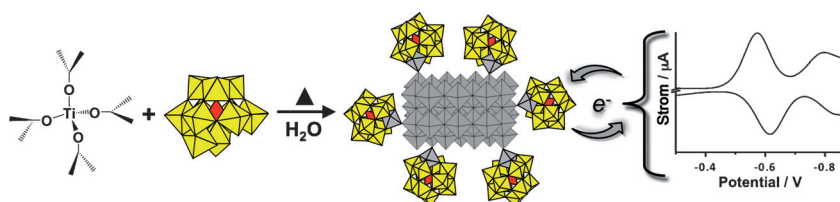
Emil Fischers Schlüssel-Schloss-Hypothese wurde zur Umbildung der Bindungstasche der Limonenepoxid-Hydrolase mit einem einzelnen Aminosäurebaustein in der Sättigungsmutagenese eines Bindungszentrums aus 10 Resten

wiederaufgegriffen. Katalytische Varianten, die sowohl (R,R)- als auch (S,S)-1,2-Cyclohexandiol in der hydrolytischen Desymmetrisierung von Cyclohexenoxid selektiv liefern, wurden in ein und derselben Mutantenbibliothek identifiziert.

Enzymkatalyse

Z. Sun, R. Lonsdale, X. D. Kong, J. H. Xu, J. Zhou,* M. T. Reetz* — 12587 – 12592

Reshaping an Enzyme Binding Pocket for Enhanced and Inverted Stereoselectivity: Use of Smallest Amino Acid Alphabets in Directed Evolution



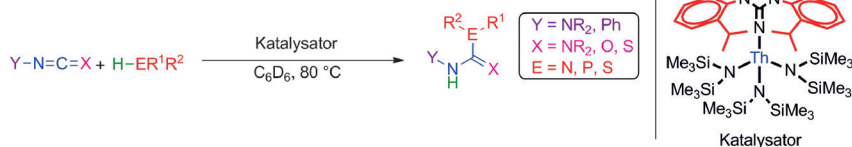
Redoxaktive Liganden für TiO₂: Polyoxometallat (POM)-Elektronenakzeptoren fungieren als kovalent koordinierte anorganische Liganden für Anatase-TiO₂-Nanokristalle und führen so zu Anordnungen, die zwischen molekularen

Makroanionen und herkömmlichen kolloidalen Nanopartikeln stehen. Die POM-Liganden haben einstellbare Redoxpotentiale, was Möglichkeiten zur Steuerung von Reaktionen löslicher Metalloxid-Halbleiternanokristalle eröffnet.

Hybridmaterialien

M. Raula, G. Gan Or, M. Saganovich, O. Zeiri, Y. Wang, M. R. Chierotti, R. Gobetto, I. A. Weinstock* — 12593 – 12598

Polyoxometalate Complexes of Anatase-Titanium Dioxide Cores in Water



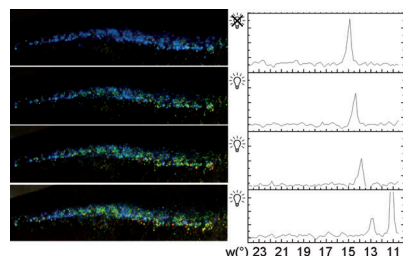
Neue Reaktivität: Der Mono(imidazolin-2-iminato)-Thoriumkomplex [Th(Im^{DIPP}N){N(SiMe₃)₂]₃] wurde als aktiver Katalysator für die Addition von E-H-Bindungen (E = N, P, S) an die zentrale Y=N=C=X-

Verknüpfung von Carbodiimiden, Isocyanaten und Isothiocyanaten verwendet. Die entsprechenden Insertionsprodukte werden bei milden Reaktionsbedingungen in hohen Ausbeuten erhalten.

Actinoidkatalyse

I. S. R. Karmel, M. Tamm,* M. S. Eisen* — 12599 – 12602

Actinide-Mediated Catalytic Addition of E-H Bonds (E = N, P, S) to Carbodiimides, Isocyanates, and Isothiocyanates



Farbwechsel: Der physikalische Mechanismus der lichtinduzierten Farbänderung in den Seitenstreifen des Neonsalmlyers wird durch Wechsel des Neigungswinkels der Guaninkristallanordnungen kontrolliert. Es wird gezeigt, dass der Farbwechsel mit dem „Jalousie“-Modell beschrieben werden kann.

Photonische Kristalle

D. Gur, B. A. Palmer, B. Leshem, D. Oron, P. Fratzl, S. Weiner, L. Addadi* — 12603 – 12607

The Mechanism of Color Change in the Neon Tetra Fish: a Light-Induced Tunable Photonic Crystal Array

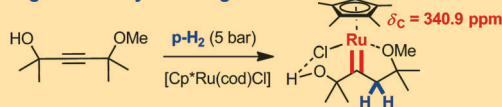


VIP Ruthenium-Carbene

M. Leutzsch, L. M. Wolf, P. Gupta,
M. Fuchs, W. Thiel, C. Farès,
A. Fürstner* 12608–12613

Formation of Ruthenium Carbenes by
gem-Hydrogen Transfer to Internal
Alkynes: Implications for Alkyne *trans*-
Hydrogenation

"geminale Hydrierung"



in situ durch PHIP-NMR-
Spektroskopie nachgewiesen
 $\delta_{\text{H}} = 2.09$ und 3.11 ppm, $^2J = 16$ Hz

Bestimmte Ruthenium-Komplexe katalysieren die stereochemisch höchst ungewöhnliche *trans*-Hydrierung interner Alkine, können jedoch auch eine geminale Hydrierung auslösen, wobei beide H-Atome einer H₂-Vorstufe auf das gleiche C-Atom eines Alkins übertragen werden,

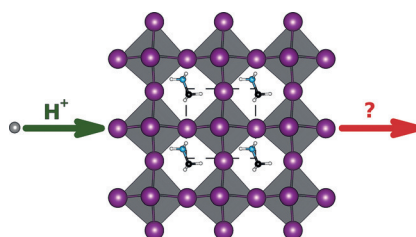
während das benachbarte C-Atom in ein Metall-Carben überführt wird. Diese Prozesse wurden durch PHIP-NMR-Spektroskopie (PHIP = Parawasserstoff-induzierte Polarisation) und Dichtefunktionalrechnungen untersucht.

Innentitelbild

Hybrid-Perowskite

D. A. Egger,* L. Kronik,*
A. M. Rappe* 12614–12618

Theory of Hydrogen Migration in
Organic-Inorganic Halide Perovskites



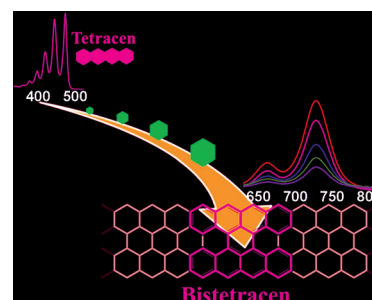
Was geht? Eine Studie der Wasserstoffpfade in organisch-anorganischen Halogenid-Perowskiten zeigt, dass in diesen Materialien wahrscheinlich Wasserstoff-Fehlstellen mobil sind. Daraus ergeben sich wichtige Konsequenzen für Hysterese, Stabilität und Ionenleitfähigkeit in Hybrid-Perowskiten und entsprechenden Solarzellen.

Perylene

J. Liu, P. Ravat, M. Wagner,
M. Baumgarten, X. Feng,*
K. Müllen* 12619–12623

Tetrabenzo[*a,f,j,o*]perylene: A Polycyclic
Aromatic Hydrocarbon With An Open-
Shell Singlet Biradical Ground State

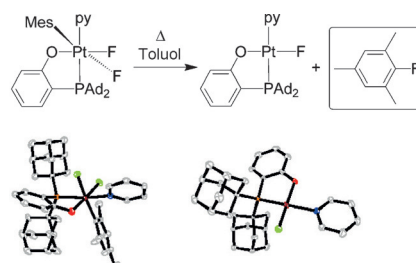
„Bistetracen“, in dem zwei Tetracene
seitlich über zwei Bindungen verknüpft
sind, wurde hergestellt und charakteri-
siert. Aus Experimenten und Berechnun-
gen wird abgeleitet, dass solche Bistetra-
cene im Grundzustand beachtliche Singulett-Biradikal-Eigenschaften aufweisen. Sie können als kurze Segmente eines unendlichen zickzackgesäumten Graphennanobandes betrachtet werden.



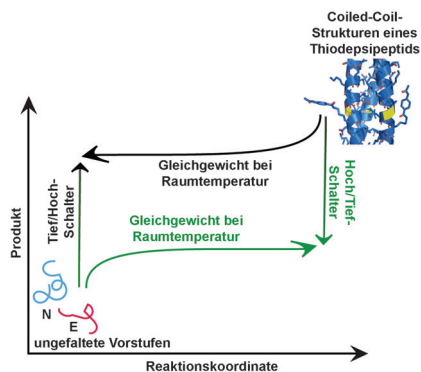
Elektrophile Fluorierung

I. Dubinsky-Davidchik, I. Goldberg,
A. Vigalok,*
A. N. Vedernikov* 12624–12628

Selective Aryl-Fluoride Reductive
Elimination from a Platinum(IV) Complex



F geht, O bleibt: Ein Difluor(mesityl)-
platin(IV)-Komplex geht beim Erhitzen in
Toluol eine selektive reduktive Eliminie-
rung von 2-Fluormesitylen ein (siehe
Schema). Die potenziell konkurrierende
reduktive C(sp²)-O-Eliminierung ist wegen
des sperrigen P,O-Liganden ungünstig.
Experimentelle und theoretische Studien
ergeben, dass die C-F-Kupplung an einem
ungesättigten neutralen Pt^{IV}-Zentrum
stattfindet.

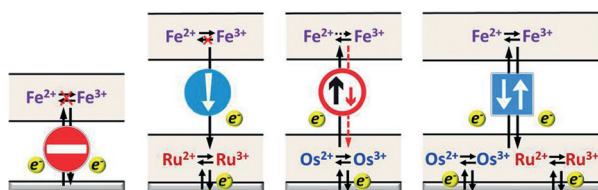


Vergiss nie, woher du kommst: Ein dynamisches Thioesterpeptid-Gleichgewicht führt in Abhängigkeit von der Konzentration der Vorstufe und des Produkts zu einem von zwei unterscheidbaren stabilen Zuständen. Dieses seltene nicht-enzymatische bistabile System kann mittels physikalischer oder chemischer Stimuli zwischen beiden Zuständen geschaltet werden (siehe Bild).

Systemchemie

R. Mukherjee, R. Cohen-Luria, N. Wagner, G. Ashkenasy* — 12629 – 12633

A Bistable Switch in Dynamic Thioesterpeptide Folding and Template-Directed Ligation



Ausweichroute: Verändert man die Position redoxaktiver Metallkomplexe bezüglich einer leitfähigen Oberfläche, so erhält man molekulare Materialien mit beispiellosen Elektronenübertragungseigenschaften. Eingeschränkter Ladungstransfer

sowie Ladungstransfer in eine oder zwei Richtungen resultieren, wenn entsprechende Metallkomplexe in definierter Orientierung kombiniert werden (siehe Bild).

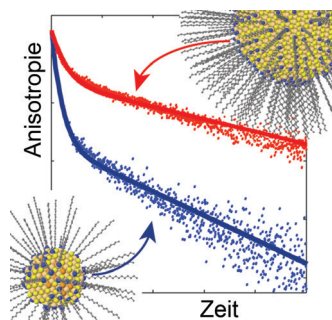
Elektrochemie

R. Balgley, S. Shankar, M. Lahav,* M. E. van der Boom* — 12634 – 12639

Rerouting Electron Transfer in Molecular Assemblies by Redox-Pair Matching



Dynamik einer Ligandenschale: Die größenabhängigen dynamischen Eigenschaften einer organischen Ligandenschale auf der Oberfläche kolloidaler Nanokristalle wurden durch Messung der polarisierten Emission oberflächengebundener Farbstoffmoleküle untersucht (siehe Bild). Die Eigenschaften beeinflussen die Synthese, Dispersionskraft und optoelektronischen Eigenschaften der Nanokristalle.



Oberflächenchemie

I. Hadar, T. Abir, S. Halivni, A. Faust, U. Banin* — 12640 – 12644

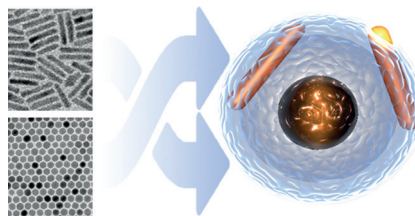
Size-Dependent Ligand Layer Dynamics in Semiconductor Nanocrystals Probed by Anisotropy Measurements



Innen-Rücktitelbild



Zusammenführung ungleicher Partner: In einem zweistufigen Prozess wurden Eisenoxidnanopartikel zunächst in einer Polystyrolhülle eingeschlossen und anschließend mit elongierten Quantenpunkten in Quantenstäben (QDQRs) belegt. In den resultierenden Nanohybriden werden die Fluoreszenzeigenschaften der QDQRs und die magnetischen Eigenschaften des Eisenoxids unverändert übernommen.



Funktionale Nanostrukturen

A. Feld, J.-P. Merkl, H. Kloust, S. Flessau, C. Schmidtke, C. Wolter, J. Ostermann, M. Kampferbeck, R. Eggers, A. Mews, T. Schotten, H. Weller* — 12645 – 12648

Eine universelle Herstellungsmethode für extrem kleine magneto-fluoreszierende Nanohybride



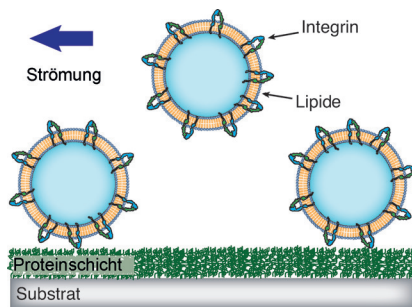
Zelladhäsion



J. P. Frohnmayr, D. Brüggemann, C. Eberhard, S. Neubauer, C. Mollenhauer, H. Boehm, H. Kessler, B. Geiger, J. P. Spatz* 12649 – 12655



Synthetische Adhäsion von Integrin-Liposomen als minimales Zellmodell



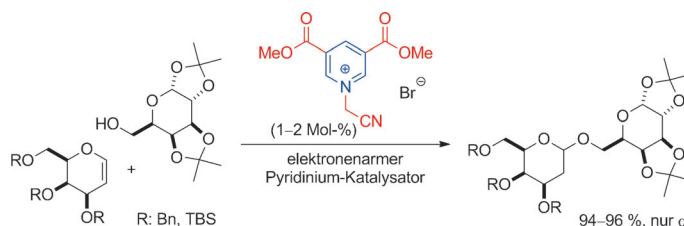
Ein kontrolliertes Modellsystem wurde entwickelt, das die Integrin-vermittelte Adhäsion nachahmt. Die Wechselwirkung dieser synthetischen Zellen mit unterschiedlichen extrazellulären Matrixproteinen wurde mithilfe der Quarzkristallmikrowaage mit Dissipationsanalyse untersucht, und die Daten zeigen, dass Integrin funktionell in die Lipidvesikel inkorporiert wurde.

Organokatalytische Glycosylierung

S. Das, D. Pekel, J.-M. Neudörfel, A. Berkessel* 12656 – 12660



Organokatalytische Glycosylierung durch elektronenarme Pyridiniumsalze



Weniger ist mehr! Elektronenarme Pyridiniumionen katalysieren die Glycosylierung von benzyl- und silylgeschützten Glycalen. Beispielsweise läuft die gezeigte Glycosylierung bei RT ab und liefert ausschließlich

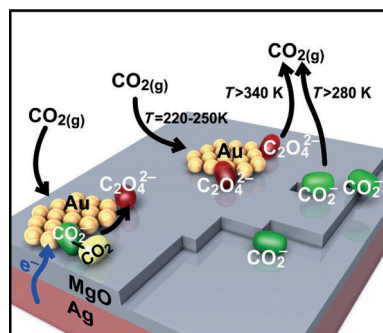
das α -Galactosid. Das 1,2-Additionsprodukt der Alkoholkomponente an das Pyridiniumion ist wahrscheinlich für den Katalysezyklus von entscheidender Bedeutung.

CO₂-Aktivierung

F. Calaza,* C. Stiehler, Y. Fujimori, M. Sterrer, S. Beeg, M. Ruiz-Oses, N. Nilius, M. Heyde, T. Parviainen, K. Honkala, H. Häkkinen, H.-J. Freund 12661 – 12665



Aktivierung und Elektronentransfer-induzierte Reaktion von Kohlendioxid an einer Oxid-Metall-Grenzfläche



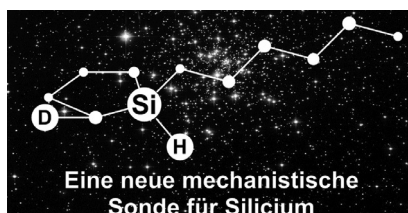
Vorübergehende Dimerisierung: Elektronen werden zwischen CO₂ und einem Metall-Isolator-Metall-Modellsystem hin- und hertransportiert und ermöglichen die Aktivierung von CO₂ und seine Reaktion zu Oxalat. Dieses reagiert entweder weiter oder zersetzt sich auf reversible Weise zu CO₂.

Reaktionsmechanismen

T. Fallon,* M. Oestreich* 12666 – 12670



Eine Mischung deuteriummarkierter Silane als einfache mechanistische Sonde, die ohne Bestimmung von absoluten Konfigurationen auskommt

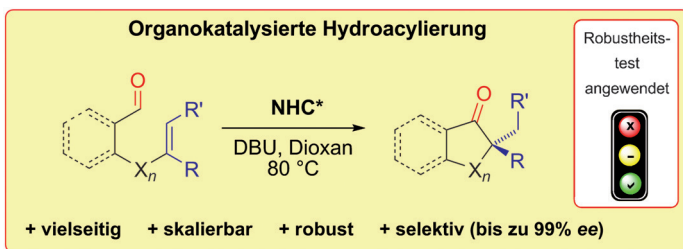


Eine neue mechanistische Sonde für Silicium

Steht in den Sternen: Das Design und Potenzial eines neuen Typus einer mechanistischen Sonde wird vorgestellt. Grundlage ist eine „stille“ stereochemische Beziehung zwischen dem Siliciumatom und dem Rückgrat der Sonde in einem Cocktail deuteriummarkierter Hydrosilane. Dieses Verfahren wird weder durch die Nebeneffekte herkömmlicher Methoden verfälscht, noch ist die Bestimmung von Absolutkonfigurationen nötig.



Rücktitelbild



Rein organisch: Eine hoch enantioselektive NHC-katalysierte intramolekulare Hydroacylierung von aromatischen und – interessanter – aliphatischen Aldehyden mit nichtaktivierten Olefinen bietet

Zugang zu cyclischen α -chiralen Ketonen. Die Reaktion ist robust, liefert exzellente Ausbeuten und toleriert eine Reihe funktioneller Gruppen.

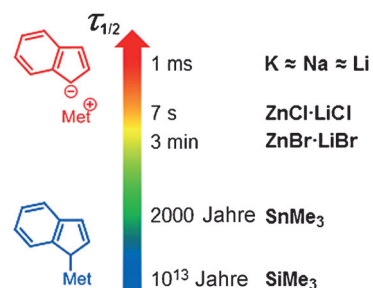
Enantioselective Organokatalyse

D. Janssen-Müller, M. Schedler, M. Fleige, C. G. Daniliuc, F. Glorius* _____ **12671 – 12675**

Enantioselective intramolekulare Hydroacylierung von nichtaktivierten Alkenen: robuste und vielseitige NHC-katalysierte Bildung von cyclischen chiralen Ketonen

Unterschiedliche Welten: Kinetische Untersuchungen mit Referenzelektrophilen zeigen, dass ein Elektrophil mit $E = -20$, das mit Lithiumindenid im Millisekundenbereich reagiert, viel länger als das Alter des Universums benötigt, um mit einer analogen Organosilicium-Verbindung zu reagieren. Met = Metall.

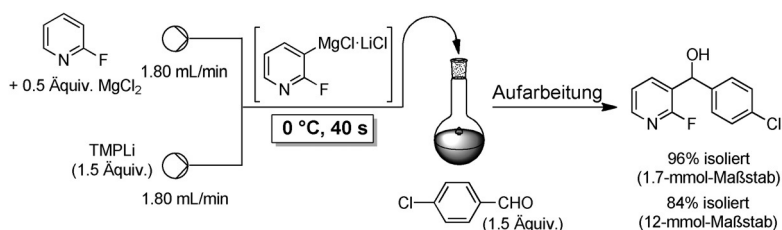
Reaktion mit Elektrophil ($E = -20$)



Nucleophilie

F. Corral-Bautista, L. Klier, P. Knochel, H. Mayr* _____ **12676 – 12680**

Von Carbanionen zu metallorganischen Verbindungen: Quantifizierung des Metallionen-Effekts auf die nucleophile Reaktivität



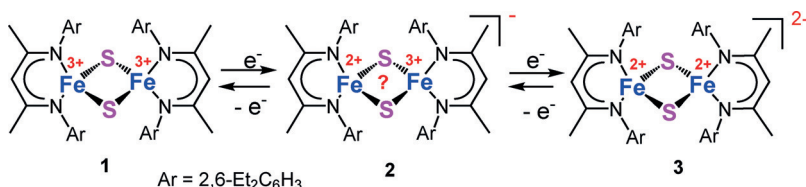
Durchfluss macht den Unterschied: In-situ-Abfang-Transmetallierungen, bei denen funktionalisierte Arene und Heteroarene mit Metallsalzen versetzt werden, verlaufen bei 0 °C in 40 s in einer kontinuierlichen Durchflussapparatur.

Nachfolgende Batch-Reaktionen der entstehenden Mg-, Zn-, Cu- oder La-organischen Spezies mit verschiedenen Elektrophilen erfolgen in hohen Ausbeuten (siehe Beispiel).

Synthesemethoden

M. R. Becker, P. Knochel* _____ **12681 – 12685**

Praktische kontinuierliche Durchfluss-Abfangmetallierungen funktionalisierter Arene und Heteroarene mit TMPLi in Gegenwart von Mg-, Zn-, Cu- oder La-Halogeniden



Gut verteilt geht doch: Ein einfacher Zugang zu einer vollständigen Redox-aktiven Reihe der biomimetischen β -Diketiminato-gestützten [2Fe-2S]-Cluster **1–3** wird beschrieben. Wie ⁵⁷Fe-Mößbauer- und XAS/XES-spektroskopische Daten

sowie DFT-Rechnungen belegen, stellt der reduzierte gemischtvalente [2Fe-2S]-Cluster **2** ein einzigartiges biomimetisches [2Fe-2S]-Clusteranion mit einem stark delokalisierten Fe²⁺Fe³⁺-Paar dar.

Rieske-Cluster

S. Yao, F. Meier, N. Lindenmaier, R. Rudolph, B. Blom, M. Adelhardt, J. Sutter, S. Mebs, M. Haumann, K. Meyer, M. Kaupp, M. Driess* _____ **12686 – 12690**

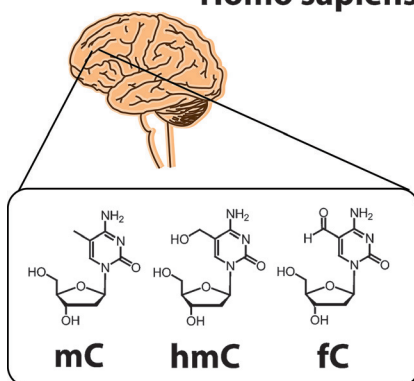
Biomimetische [2Fe-2S]-Cluster mit stark delokalisierten gemischtvalenten Eisenzentren

Epigenetik

Homo sapiens

M. Wagner, J. Steinbacher, T. F. J. Kraus, S. Michalakis, B. Hackner, T. Pfaffeneder, A. Perera, M. Müller, A. Giese, H. A. Kretzschmar, T. Carell* **12691 – 12695**

Altersabhängige Level von 5-Methyl-, 5-Hydroxymethyl- und 5-Formylcytosin in Hirngeweben des Menschen und der Maus



Level-Aufstieg: Globale, altersabhängige Level der DNA-Basen 5-Methyl- (mC), 5-Hydroxymethyl- (hmC) und 5-Formylcytosin (fC) wurden in Hirngeweben des Menschen und der Maus quantifiziert. Während der hmC-Gehalt mit zunehmendem Alter erst stark ansteigt und anschließend im Großhirn erwachsener Menschen ein konstant hohes Level von 1.2% erreicht, nimmt das fC-Level nach der Geburt während der frühen Entwicklungsstadien schnell ab.

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.

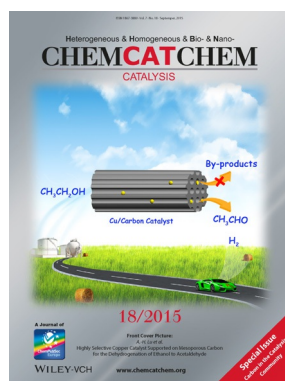
Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

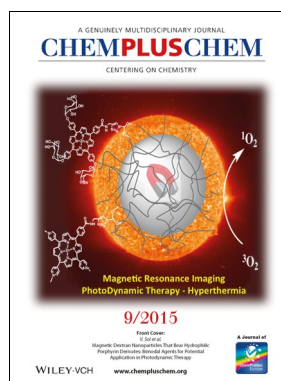
Weitere Informationen zu:



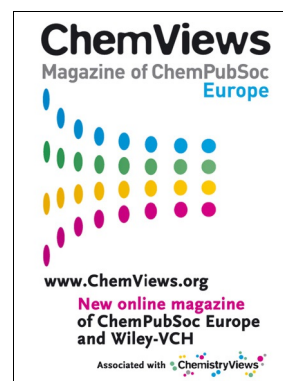
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org