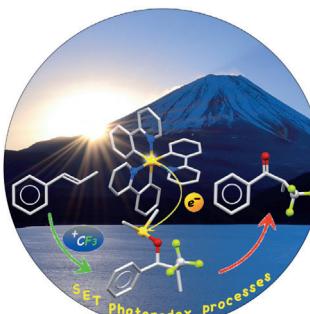




... die bei Bestrahlung mit Sonnenlicht Wasserstoff freisetzen, wurden von C. W. Liu und Mitarbeiter in ihrer Zuschrift auf S. 7342 ff. hergestellt. Diese Nanocluster wurden mit verschiedenen spektroskopischen Methoden, unter anderem Ein-kristall-Neutronenbeugung, untersucht. Die zwiebelartige Struktur weist eine geometrische Anordnung auf, die an eine chinesische Wunderkugel erinnert.

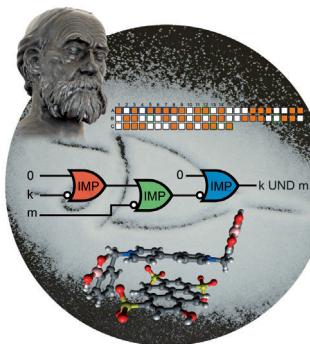
Keto-Trifluormethylierung

T. Koike, M. Akita et al. beschreiben in ihrer Zuschrift auf S. 7272 ff. die Synthese von α -CF₃-substituierten Ketonen aus aromatischen Olefinen durch die Kombination von photoredoxkatalysierter Trifluormethylierung und Oxidation mit DMSO.



Dichtefunktionalrechnungen

In ihrer Zuschrift auf S. 7376 ff. studieren Y. Li, Y. Liao und Z. Chen ein neues anorganisches zweidimensionales Material, nämlich die Be₂C-Monolage, mithilfe von Dichtefunktionalrechnungen.



Molekulares Rechnen

A. Schiller und Mitarbeiter präsentieren in ihrer Zuschrift auf S. 7467 ff. ein Verfahren, das auf Mikrotiterplatten eine (im Prinzip) unbegrenzte Zahl an molekularen Logikgattern zu komplexen Schaltkreisen verknüpft.

So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: chem-reprints@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-327

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: rights-and-licences@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in 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

- 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**

7238 – 7241

Autoren-Profile

Nazario Martín — 7242 – 7243



„Meine größte Motivation ist, dass das Beste noch kommen wird.
Wenn ich kein Wissenschaftler wäre, wäre ich Schriftsteller, Schauspieler – oder vielleicht Bischof ...“
Dies und mehr von und über Nazario Martín finden Sie auf Seite 7242.

Nachrichten

Arthur C. Cope Scholar Awards — 7244



O. Daugulis



J. N. Johnston



G. E. Keck



H.-w. Liu

Bücher

rezensiert von H. Mayr — 7245

Modern Nucleophilic Aromatic Substitution

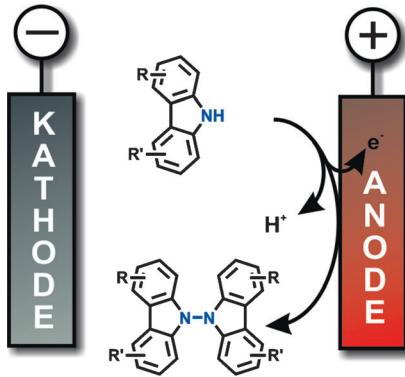
Francois Terrier

Highlights

Elektroorganische Synthese

S. R. Waldvogel,* B. Janza — 7248–7249

Renaissance elektrochemischer Methoden zum Aufbau komplexer Moleküle



Die effiziente N-N-Dimerisierung mit elektrischem Strom ist eine neue, leistungsfähige Methode in der präparativen Elektrosynthese, die mit konventionellen Reagentien nicht realisiert werden kann. Diese einfache und vielseitig einsetzbare Reaktion sowie die anderen in diesem Highlight vorgestellten Anwendungen haben das Potenzial, der elektroorganischen Synthese komplexer Moleküle neues Leben einzuhauen.

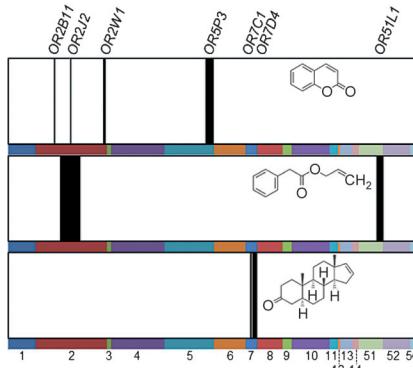
Aufsätze

Chemie des Geruchs

A. Dunkel, M. Steinhaus, M. Kotthoff, B. Nowak, D. Krautwurst, P. Schieberle, T. Hofmann* — 7250–7271



Genuine Geruchssignaturen der Natur – Perspektiven aus der Lebensmittelchemie für die Biotechnologie



Die nahezu unbegrenzte Vielfalt an biologisch relevanten chemosensorischen Objekten ist durch einen „kombinatorischen Geruchsscode“ definiert, der sich aus einer Kerngruppe von bis zu 40 der ca. 230 für Lebensmittel bedeutsamen Geruchsstoffen zusammensetzt; dies lässt auf eine gemeinsame Entwicklung der Schlüsselgeruchsstoffe mit den ca. 400 Geruchsrezeptoren schließen (Bild: geruchsstoffspezifische Rezeptoraktivitätsmuster; OR = olfaktorischer Rezeptor).

Zuschriften

Keto-Trifluormethylierung

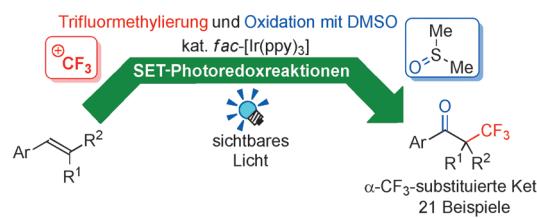
R. Tomita, Y. Yasu, T. Koike,*
M. Akita* — 7272–7276



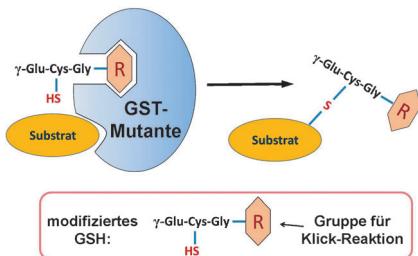
Combining Photoredox-Catalyzed Trifluoromethylation and Oxidation with DMSO: Facile Synthesis of α -Trifluoromethylated Ketones from Aromatic Alkenes



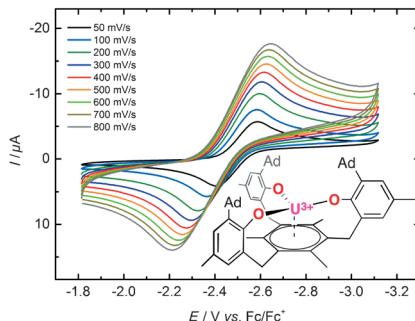
Frontispiz



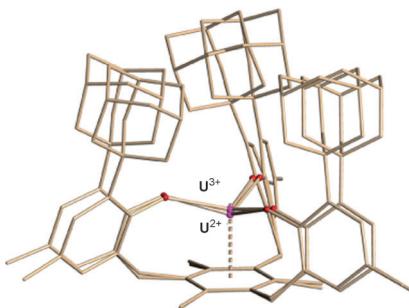
Wertvolle α -CF₃-substituierte Ketone
können ausgehend von aromatischen Olefinen durch die Kombination von photoredoxkatalysierter Trifluoromethylierung und Oxidation mit DMSO synthetisiert werden. Der Iridium-Photokatalysator *fac*-[Ir(ppy)₃] (ppy = 2-Phenylpyridin) erfüllt in dieser Keto-Trifluormethylierung wichtige Funktionen. SET = Einelektronentransfer.



Klick-Markierung: In einem enzymatischen System zur Untersuchung niedermolekularer Substrate von Glutathion-S-Transferasen (GSTs) wurde eine GST-Mutante mit einem zu Klick-Reaktionen befähigten Glutathionanalogen zu einem Enzym-Cofaktor-Paar kombiniert, das GST-Substrate hoch effizient markiert. Die konjugierten GST-Substrate können über eine Klick-Reaktion biotinyliert, angereichert und mit LC-MS/MS analysiert werden.

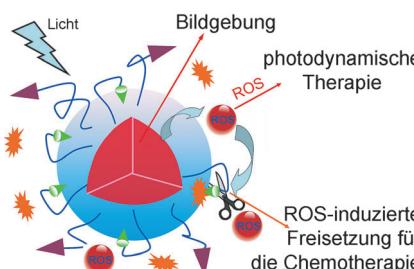


U2 beift zu: Cyclovoltammetrische Messungen des Uran(III)-Komplexes $\{(\text{Ad},\text{MeArO})_3\text{Mes}\}\text{U}$ (**1**; siehe Struktur) offenbaren ein reversibles Reduktionspotential von -2.495 V , was den ersten elektrochemischen Beweis für einen formal zweiwertigen molekularen Urankomplex erbringt. Die chemische Reduktion von **1** löst eine Redoxisomerisierung und Koordination unter Bildung eines Uranyldiids aus, und bei Zugabe eines Kronenethers findet eine Hydridinsertion in das koordinierte Aren statt.



U2 rockt: Die molekulare und elektronische Struktur eines Uran(II)-Monoarenekomplexes mit $5f^4$ -Elektronenkonfiguration und δ -Rückbindung wurde durch Einkristall-Röntgenbeugung, temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ - und X-Band-EPR-Spektroskopie, magnetische Messungen in Lösung und im Festkörper sowie optische Absorptionsspektroskopie aufgeklärt. Die elektronische Struktur des Komplexes wurde außerdem durch DFT-Rechnungen untersucht.

Drei in einem: Eine theranostische Nanoplattform bestehend aus einem konjugierten Polyelektrolyten, einem durch reaktive Sauerstoffspezies (ROS) spaltbaren Linker (grün) und einem kovalent angeknüpften Antikrebswirkstoff (orange) verfügt über alle nötigen Funktionalitäten für Bildgebung, Therapie und Wirkstofffreisetzung (siehe Bild). Das System zeigt eine erhöhte therapeutische Wirkung durch die Kombination von photodynamischer Therapie und Chemotherapie mit ROS-ausgelöster Freisetzung.



Enzymsubstrate

S. Feng, L. Zhang, G. Adilijiang, J. Liu, M. Luo, H. Deng* ————— 7277–7281

Substrate Profiling of Glutathione S-transferase with Engineered Enzymes and Matched Glutathione Analogues



Niedervalentes Uran (1)

H. S. La Pierre, H. Kameo, D. P. Halter, F. W. Heinemann, K. Meyer* ————— 7282–7285

Coordination and Redox Isomerization in the Reduction of a Uranium(III) Monoarene Complex



Niedervalentes Uran (2)

H. S. La Pierre, A. Scheurer, F. W. Heinemann, W. Hieringer, K. Meyer* ————— 7286–7290

Synthesis and Characterization of a Uranium(II) Monoarene Complex Supported by δ Backbonding



Nanotechnologie gegen Krebs

Y. Yuan, J. Liu, B. Liu* ————— 7291–7296

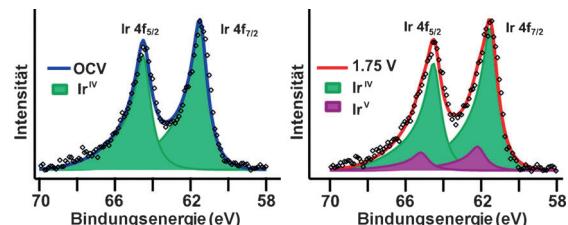
Conjugated-Polyelectrolyte-Based Polyprodrug: Targeted and Image-Guided Photodynamic and Chemotherapy with On-Demand Drug Release upon Irradiation with a Single Light Source



Elektrokatalyse

H. G. Sanchez Casalongue, M. L. Ng,
S. Kaya, D. Friebel, H. Ogasawara,
A. Nilsson* **7297–7300**

 In Situ Observation of Surface Species on Iridium Oxide Nanoparticles during the Oxygen Evolution Reaction



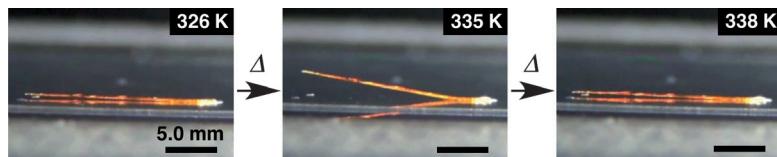
Die Oberflächenspezies auf einem Iridiumoxid-Elektrokatalysator unter den Bedingungen der Sauerstoffentwicklung (OER) wurden mithilfe von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie unter Umgebungsdruck untersucht (APXPS). Die

Oxidationsstufe wechselt vorrangig an der Katalysatoroberfläche von Ir^{IV} zu Ir^V, was dafür spricht, dass die OER auf Iridium-oxid an einzelnen Iridiumatomen über einen OOH-vermittelten Mechanismus abläuft.

Polymorphie

T. Shima, T. Muraoka,* N. Hoshino,
T. Akutagawa, Y. Kobayashi,
K. Kinbara* **7301–7306**

 Thermally Driven Polymorphic Transition Prompting a Naked-Eye-Detectable Bending and Straightening Motion of Single Crystals



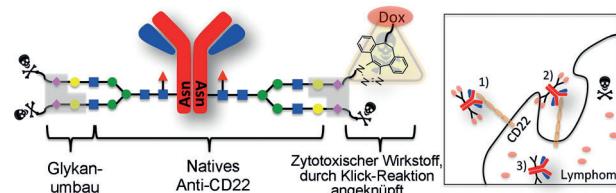
Ein Amphiphil aus zwei Tetra(ethylenglycol)-Ketten zwischen π - π -gestapelten starren Areneinheiten zeigt einen reversiblen thermischen Einkristall-Einkristall-Übergang unter Beteiligung einer makro-

skopischen Biege- und Geraderichtbewegung (siehe Bild). Die Bewegung folgt aus Änderungen der Konformation und Ausrichtung der Moleküle, nicht aus Bindungsbildung und -spaltung.

Wirkstoffentwicklung

X. Li, T. Fang, G.-J. Boons* **7307–7310**

 Preparation of Well-Defined Antibody-Drug Conjugates through Glycan Remodeling and Strain-Promoted Azide-Alkyne Cycloadditions



Gezielter Angriff: Die enzymatische Modifizierung der Glykane in auf Krebs abzielenden Antikörpern durch den Ein schluss von Sialinsäureeinheiten mit einer Azidfunktion ermöglicht die ortsspezifi-

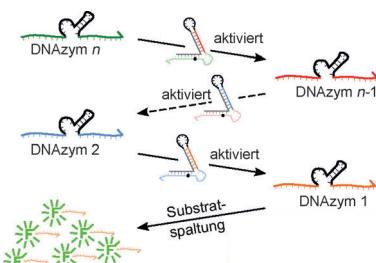
sche Anknüpfung zytotoxischer Wirkstoffe durch ringspannungsvermittelte Azid-Alkin-Cycloaddition. Ein mit Doxorubicin versehener Anti-CD22-Antikörper tötete selektiv Lymphomzellen ab.

Signalkaskaden

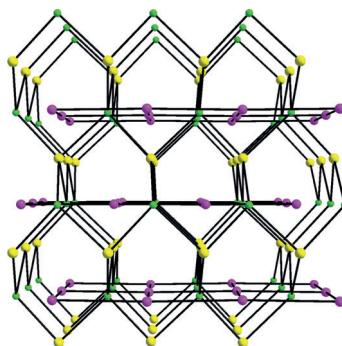
C. W. Brown III, M. R. Lakin, E. K. Horwitz,
M. L. Fanning, H. E. West, D. Stefanovic,*
S. W. Graves* **7311–7315**

 Signal Propagation in Multi-Layer DNAzyme Cascades Using Structured Chimeric Substrates

Eine Signalkaskade zwischen DNAzymen wurde mit einem strukturierten chimären Substrat (SCS) erzielt, das nach Spaltung durch ein vorgeschaltetes DNAzym einen nachgeschalteten Aktivator freisetzt. Das SCS-Molekül kann durch verschiedene vorgeschaltete DNAzyme aktiviert und an DNA-Strangtausch-Einheiten gekuppelt werden, und es ist hochresistent gegen Störungen durch Hintergrund-DNA. Dies ermöglicht die rationale Entwicklung von synthetischen regulatorischen Netzwerken.



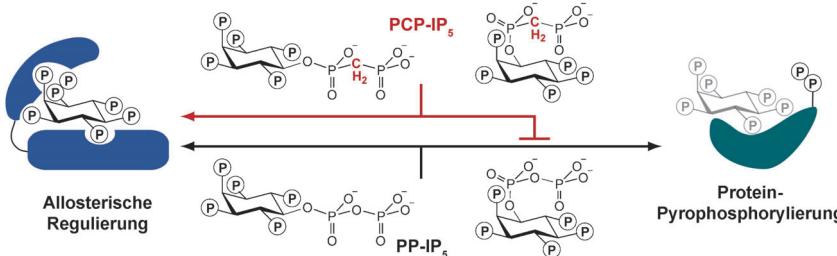
Verschachtelt: Ein organisch-anorganisches Hybrid, $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)_2]\text{[AlB}_5\text{O}_{10}\text{]}$, das die Strukturen einer offenen 3D-Gerüststruktur und eines 2D-Zinkamid-Koordinationspolymers in sich vereint, wurde unter solvothermischen Bedingungen mit dem Koordinationspolymer in den Poren des Aluminoborats synthetisiert (Zn lila, Al gelb, B_5O_{10} grün). Das Hybrid zeigte starke Lumineszenz und moderate Obertongbildung.



Zeotypische Gerüststrukturen

L. Wei, Q. Wei, Z.-E. Lin,* Q. Meng, H. He, B.-F. Yang, G.-Y. Yang* — 7316–7319

A 3D Aluminoborate Open Framework Interpenetrated by 2D Zinc–Amine Coordination-Polymer Networks in Its 11-Ring Channels



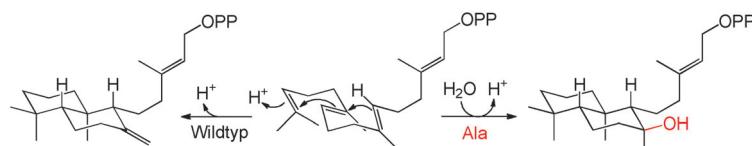
Stabile Analoga energiereicher Botenstoffe: Bisphosphonat-Analoga der Diphosphoinositol-Polyphosphat(PP-IP)-Botenstoffe widerstehen dem chemischen und biochemischen Abbau. Die Verbindungen sind gute Mimetika der natürlichen Botenstoffe, wenn Proteine alloste-

risch durch PP-IPs reguliert werden, sie haben aber einen entgegengesetzten Effekt bei der Proteinpyrophosphorylierung. Die Verbindungen können daher zur Aufklärung der PP-IP-Signaleigenschaften verwendet werden.

Sekundärbotenstoffe

M. Wu, L. S. Chong, S. Capolicchio, H. J. Jessen, A. C. Resnick, D. Fiedler* — 7320–7325

Elucidating Diphosphoinositol Polyphosphate Function with Nonhydrolyzable Analogue



Enzymkatalyse

K. Potter, J. Criswell, J. Zi, A. Stubbs, R. J. Peters* — 7326–7330

Novel Product Chemistry from Mechanistic Analysis of *ent*-Copalyl Diphosphate Synthases from Plant Hormone Biosynthesis



Ein Wassermoleköl, das im aktiven Zentrum an Histidin und Asparagin koordiniert, wirkt als katalytische Base in allen *ent*-Copalylidiphosphat-Synthasen (CPSs). Werden diese Aminosäurereste durch Alanin ersetzt, so resultieren CPS-Mutanten, die *ent*-8-hydroxy-CPP mit neuen

stereochemischen Eigenschaften erzeugen. Weil CPSs in allen Landpflanzen die Gibberellin-Biosynthese bewirken, liegt eine solche Wandlungsfähigkeit vermutlich der beobachteten Diversifizierung der mit Labdan verwandten Diterpenoide zugrunde.

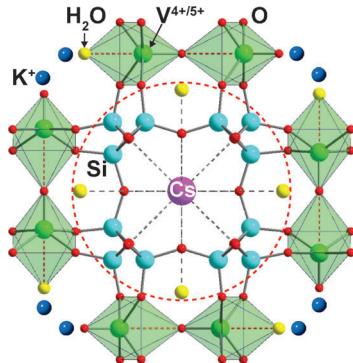


Cs⁺-Entfernung

S. J. Datta, W. K. Moon, D. Y. Choi,
I. C. Hwang, K. B. Yoon* — 7331–7336



A Novel Vanadosilicate with Hexadeca-
Coordinated Cs⁺ Ions as a Highly Effective
Cs⁺ Remover



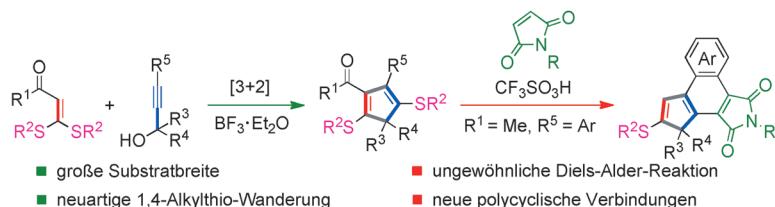
Ein neuartiges Vanadosilicat ist exzellent
befähigt, Cs⁺-Ionen aus kontaminiertem
Grundwasser, Meerwasser und stark
basischem oder saurem nuklearem Abfall
zu entfernen. Dieses Material kann somit
zur Beseitigung von radioaktiven ¹³⁷Cs⁺-
Ionen aus kontaminierten Gewässern
verwendet werden.

[3+2]-Cycloadditionen

Z. Fang, J. Liu, Q. Liu, X. Bi* — 7337–7341



[3+2] Cycloaddition of Propargylic
Alcohols and α -Oxo Ketene Dithioacetals:
Synthesis of Functionalized
Cyclopentadienes and Further Application
in a Diels–Alder Reaction



2,5-Dialkylthiocyclopentadiene wurden
durch die $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ -katalysierte regio-
spezifische [3+2]-Cycloaddition von
Propargylalkoholen und α -Oxoketen-
dithioacetalen in guten bis exzellenten
Ausbeuten erhalten. Zudem wurde eine

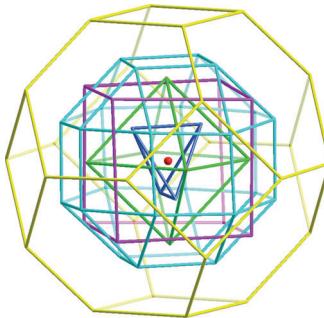
ungewöhnliche dethiolierende Diels-
Alder-Reaktion dieser Cyclopentadiene
mit Maleimiden entdeckt, die zu neuen
fluoreszierenden polycyclischen Verbin-
dungen führt.

Innentitelbild



Kupferhydride

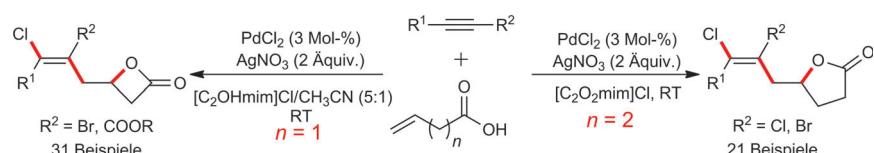
A. J. Edwards, R. S. Dhayal, P.-K. Liao,
J.-H. Liao, M.-H. Chiang, R. O. Piltz,
S. Kahlal, J.-Y. Saillard,
C. W. Liu* — 7342–7346



Rhombikuboktaedrische Nanocluster:

Zwei isostrukturelle und konzentrische
Cluster $[\text{Cu}_{28}(\text{H})_{15}(\text{S}_2\text{CNR})_{12}]\text{PF}_6$ ($\text{NR} = \text{N}^+\text{Pr}_2$ oder $\text{Aza}[15]\text{Krone-5}$) sind luft- und
feuchtigkeitsstabil und wurden durch eine
Eintopfsynthese erhalten. Das Vorliegen
von überdachenden, trunkierenden und
interstitiellen Hydriden innerhalb des
Metallgerüsts wurde durch Einkristall-
Neutronenbeugung bestätigt und konnte
in DFT-Rechnungen reproduziert werden.

Titelbild



Synthesemethoden

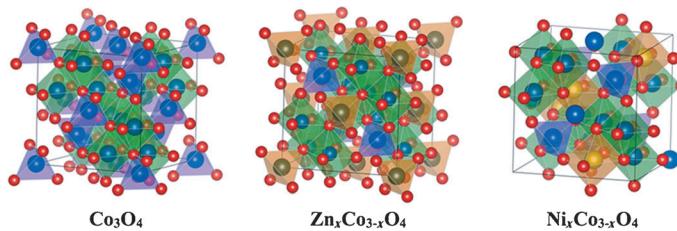
J. Li, W. Yang, S. Yang,* L. Huang, W. Wu,
Y. Sun, H. Jiang* — 7347–7350



Palladium-Catalyzed Cascade Annulation
To Construct Functionalized β - and
 γ -Lactones in Ionic Liquids

Vier Schritte umfasst eine hoch effiziente
und milde palladiumkatalysierte Eintopf-
Anellierungskaskade, die in ionischen
Flüssigkeiten ausgeführt werden kann
und hoch regio- und diastereoselektiv die

Titelverbindungen liefert. Das Verfahren
bietet einen bequemen Zugang zu natür-
lichen und biologisch aktiven β - und γ -
Lactonen.



Im industriellen Maßstab können monolithische Anordnungen von Spinell-Nanokatalysatoren hergestellt werden. Die Leistungsfähigkeit lässt sich für verschiedene katalytische Niedertemperaturowxidationen

über gezielte Variation von Kationenbesetzung und -konzentration anpassen, um Gasadsorption/-desorption und Sauerstoff-Fehlstellenpopulation an der Oberfläche zu kontrollieren.

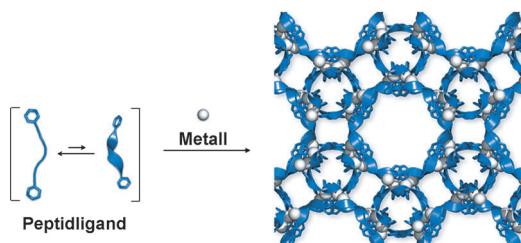
Nanokatalysator-Anordnungen

Z. Ren, V. Botu, S. Wang, Y. Meng,
W. Song, Y. Guo, R. Ramprasad, S. L. Suib,
P.-X. Gao* **7351–7355**



Monolithically Integrated Spinel

$M_xCo_{3-x}O_4$ ($M = Co, Ni, Zn$) Nanoarray Catalysts: Scalable Synthesis and Cation Manipulation for Tunable Low-Temperature CH_4 and CO Oxidation



Silber(I)-Koordination induziert die Faltung und Aggregation eines kurzen Peptidliganden mit Gly-Pro-Pro-Sequenz in wasserhaltigem Alkohol unter Bildung von Einkristallen mit Polyprolin-II-Helices.

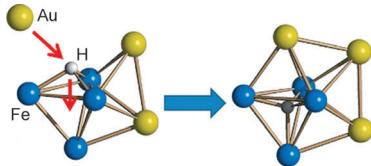
Die porösen Kristalle enthalten 2 nm große helikale Kanäle, sodass sie effizient Anionen, chirale organische Moleküle und Biooligomere aufnehmen können.

Peptidfaltung und -aggregation

T. Sawada,* A. Matsumoto,
M. Fujita* **7356–7360**



Coordination-Driven Folding and Assembly of a Short Peptide into a Protein-like Two-Nanometer-Sized Channel



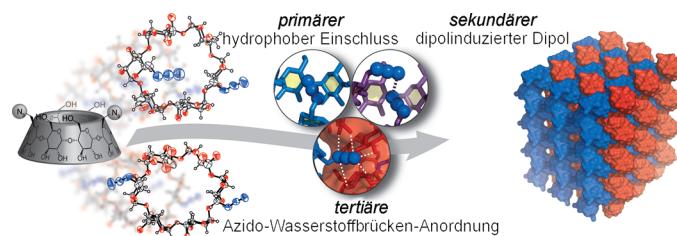
Hereinspaziert! Der erste molekulare niedervalente Metalcluster mit interstitiellem vierfach koordiniertem Hydridion in tetraedrischer Umgebung wurde synthetisiert und vollständig charakterisiert. Der Cluster entsteht durch Einwandern eines an der Oberfläche gebundenen Hydridions in den tetraedrischen Hohlraum des Tetraeisenkäfigs nach Anlagerung eines $[AuPPh_3]^+$ -Fragments.

Metallhydridcluster

M. Bortoluzzi, I. Ciabatti, C. Femoni,
M. Hayatifar, M. C. Iapalucci, G. Longoni,
S. Zacchini* **7361–7365**



Hydride Migration from a Triangular Face to a Tetrahedral Cavity in Tetranuclear Iron Carbonyl Clusters upon Coordination of $[AuPPh_3]^+$ Fragments



Selbstorganisiertes Polymer: Die Kristallisation eines Diazid- α -Cyclodextrins zeigt eine polymere Selbstorganisation, die eine Vielzahl von Azidwechselwirkungen mit sich bringt. Die Kristallanordnung

beruht auf dem kooperativen Zusammenspiel eines primären Azideinschlusses, einer sekundären Azid-Azid-Wechselwirkung und einer tertiären Azid-Wasserstoffbrücke.

Azidwechselwirkungen

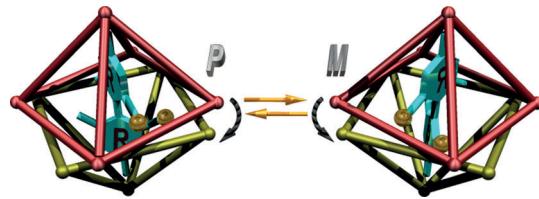
M. Ménand,* S. Adam de Beaumais,
L.-M. Chamoreau, E. Derat, S. Blanchard,
Y. Zhang, L. Bouteiller,
M. Sollogoub* **7366–7370**



Solid-State Hierarchical Cyclodextrin-Based Supramolecular Polymer Constructed by Primary, Secondary, and Tertiary Azido Interactions

Supramolekulare Chiralität

Y. Tsunoda, K. Fukuta, T. Imamura,
R. Sekiya, T. Furuyama, N. Kobayashi,
T. Haino* **7371–7375**



High Diastereoselection of
a Dissymmetric Capsule by Chiral Guest
Complexation

Geschraubter Wirt: Durch koordinative
Selbstorganisation eines achiralen Cavi-
tanden entsteht eine dissymmetrische
Kapsel, deren helikale *P*- und *M*-Formen
sich auf den Einschluss einer chiralen
Gastspezies hin bemerkenswert diaste-

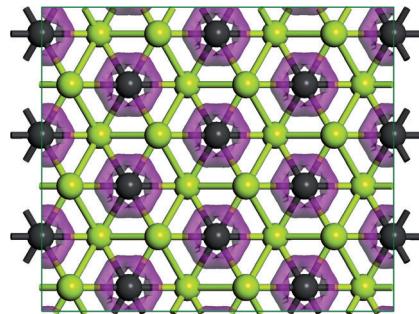
reoselektiv ineinander umwandeln. Die
absolute Helizität des diastereomeren
Komplexes wurde mithilfe von CD-Exzitu-
nenkopplungstheorie und Dichtefunktio-
nalrechnungen ermittelt.

Planarer hexakoordinierter Kohlenstoff

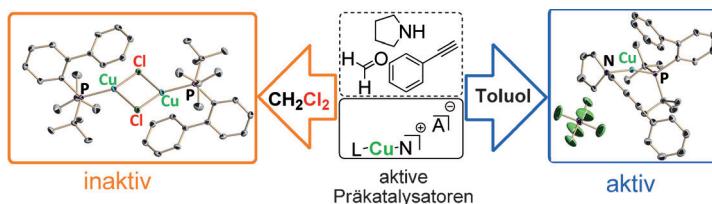
Y. Li,* Y. Liao, Z. Chen* **7376–7380**

Be₂C Monolayer with Quasi-Planar
Hexacoordinate Carbons: A Global
Minimum Structure

Vielversprechendes Material: In der zwei-
dimensionalen Be₂C-Monolage bindet
jedes Kohlenstoffatom nahezu planar an
sechs Be-Atome, entsprechend einer
quasi-planaren hexakoordinierten Kohlen-
stoffgruppierung (siehe Struktur; C
schwarz, Be grün). Die Be₂C-Monolage ist
stabil und repräsentiert das globale Mini-
mum im 2D-Raum. Sie ist außerdem ein
Halbleiter mit moderater direkter Band-
lücke.



Innen-Rücktitelbild



Homogene Katalyse

A. Grirrane,* E. Álvarez, H. García,*
A. Corma* **7381–7386**

Deactivation of Cationic Cu^I and Au^I
Catalysts for A³ Coupling by CH₂Cl₂:
Mechanistic Implications of the
Formation of Neutral Cu^I and Au^I
Chlorides

Vorsicht ist geboten, wenn CH₂Cl₂ als
Lösungsmittel für Reaktionen mit Aminen
eingesetzt wird, da infolge der Bildung
von Chlorwasserstoff eine unerwünschte
Desaktivierung von kationischen Cu^I- und
Au^I-Katalysatoren unter Bildung der neu-
tralen Chloridkomplexe [LMCl] droht (M =
Cu oder Au). Dieses Phänomen wurde
anhand einer Mannich-Dreikomponen-
tenkupplung untersucht (siehe Schema).

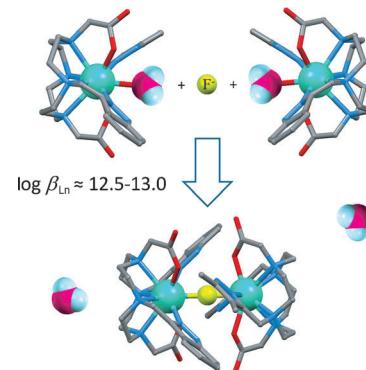
Au^I-Katalysatoren unter Bildung der neu-
tralen Chloridkomplexe [LMCl] droht (M =
Cu oder Au). Dieses Phänomen wurde
anhand einer Mannich-Dreikomponen-
tenkupplung untersucht (siehe Schema).

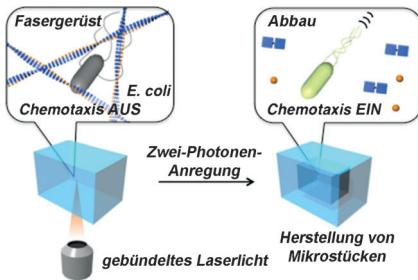
Supramolekulare Sensoren

T. Liu, A. Nonat, M. Beyler,
M. Regueiro-Figueroa, K. Nchimi Nono,
O. Jeannin, F. Camerel, F. Debaene,
S. Cianfrani-Sanglier, R. Tripier,*
C. Platas-Iglesias,*
L. J. Charbonnière* **7387–7391**

Supramolecular Luminescent Lanthanide
Dimers for Fluoride Sequestering and
Sensing

Fluorid-Ionen können mit einem lumi-
neszierenden Europium-Komplex, der
dimere supramolekulare Strukturen
bildet, schon in nanomolaren Mengen in
wässriger Lösung detektiert werden. Die
Fluoridkomplexe werden durch eine ver-
brückende Eu-F-Eu-Koordination, π - π -
Wechselwirkungen und ein Wasserstoff-
brücken-Netzwerk stabilisiert.



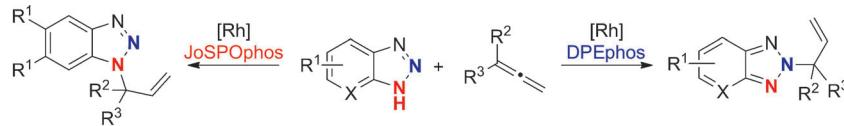


Anregende Entdeckung: Die innere Fluidität eines supramolekularen Hydrogels, das aus einem Nanofasergerüst besteht, kann mithilfe von Zwei-Photonen-Anregung räumlich und zeitlich kontrolliert werden. Das Ein- und Ausschalten der Brown'schen Bewegung von Nanokügelchen und der Chemotaxis von Bakterien durch Zwei-Photonen-Anregung wurde demonstriert (siehe Bild).

Supramolekulare Hydrogele

T. Yoshii, M. Ikeda,
I. Hamachi* **7392–7395**

Two-Photon-Responsive Supramolecular Hydrogel for Controlling Materials Motion in Micrometer Space



7 Beispiele; bis 97% Ausbeute,
95:5 bis > 99:1 N^1 -Selektivität;
 $R^1 = H, Me; X = CH$

Liganden-gesteuert: Außergewöhnlich hohe N^2 - und N^1 -Selektivitäten ermöglicht die rhodiumkatalysierte Kupplung von Benzotriazolen mit Allenen, wenn DPPhos bzw. JoSPOphos verwendet wird

12 Beispiele; bis 96% Ausbeute,
92:8 bis > 99:1 N^2 -Selektivität;
 $R^1 = H, Me, Cl, NH_2, OH; X = CH$ und N

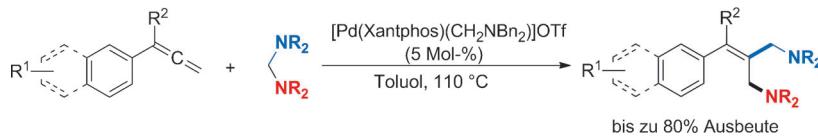
(siehe Schema). Auf diese Art gelingt die atomökonomische Synthese nützlicher verzweigter N^2 - und N^1 -allylierter Benzotriazolderivate.



Heterocyclen

K. Xu, N. Thieme, B. Breit* **7396–7399**

Unlocking the N^2 Selectivity of Benzotriazoles: Regiodivergent and Highly Selective Coupling of Benzotriazoles with Allenes



bis zu 80% Ausbeute

Trenne, um zu verbinden: Die direkte Insertion eines Allens in die C-N-Bindung eines Aminals in Gegenwart eines Palladium-Katalysators ermöglicht die präparativ einfache und atomeffiziente Syn-

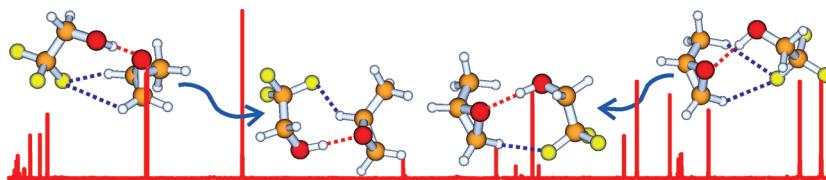
these einer Vielzahl von 1,3-Diaminen. Die Reaktion verläuft über C-N-Bindungsspaltung, Bildung eines π -Allylpalladium-Intermediats und nucleophile Addition.



C-N-Aktivierung

J. Hu, Y. Xie, H. Huang* **7400–7404**

Palladium-Catalyzed Insertion of an Allene into an Aminal: Aminomethylation of Allenes by C–N Bond Activation



Offenes Arrangement: Eine Studie mit Breitband-Rotationsspektroskopie belegt eine deutliche Chiralitätsverstärkung in 2,2,2-Trifluoroethanol...Propylenoxid: g_+ -TFE...S-PO wird bei 60 K um den Faktor 2.8 gegenüber g_- -TFE...S-PO begünstigt. Alle beobachteten TFE...PO-Konformere

zeigen offene Strukturen, wohingegen 2-Fluorethanol...PO eine geschlossene Form bevorzugt. Die Perfluorierung der CH₃-Gruppe erhöht die Bindungsenergie von TFE...PO um 70% gegenüber dem Ethanol-Addukt.

Rotationsspektroskopie

J. Thomas, W. Jäger, Y. Xu* **7405–7408**

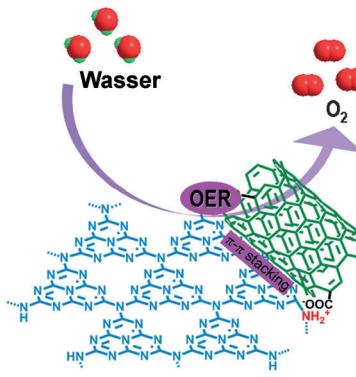
Chirality Induction and Amplification in the 2,2,2-Trifluoroethanol...Propylene Oxide Adduct



Sauerstoffentwicklung

T. Y. Ma, S. Dai, M. Jaroniec,
S. Z. Qiao* **7409–7413**

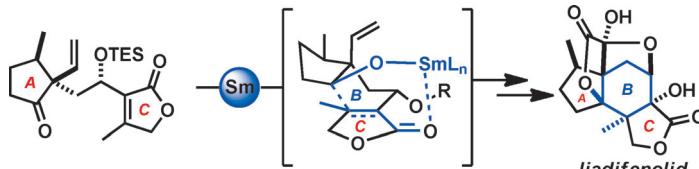
Graphitic Carbon Nitride Nanosheet–Carbon Nanotube Three-Dimensional Porous Composites as High-Performance Oxygen Evolution Electrocatalysts



C und N macht O: Poröse 3D-Komposite aus graphitischen Kohlenstoffnitrid-Nanoblättern und Kohlenstoffnanoröhren wurden durch spontane Aggregation erhalten. Hoher Stickstoffgehalt, erhöhte elektrische Leitfähigkeit und verbesserter Stofftransport führen zu einer herausragenden Aktivität und hohen Beständigkeit in der katalytischen Sauerstoffentwicklung (OER), die andere Nicht- und Edelmetallkatalysatoren nicht erreichen (siehe Bild).

Naturstoffsynthese

I. Paterson,* M. Xuan,
S. M. Dalby* **7414–7417**



Wer wagt gewinnt: Die Totalsynthese des pentacyclischen Sesquiterpenoids Jiadifenolid, eines wirkungsvollen Neuriten-Auswuchspromotors, wird beschrieben. Die Synthese umfasst eine gewagte Samarium-vermittelte Cyclisierung zum

Aufbau des ABC-tricyclischen Kerns und der benachbarten quartären Stereozentren. Eine späte Oxidation der anhängenden Vinylgruppe vervollständigt diese komplexe stereokontrollierte Struktur.



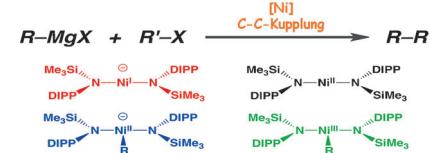
C-C-Kupplungen

M. I. Lipschutz, T. D. Tilley* **7418–7422**



Carbon–Carbon Cross-Coupling Reactions Catalyzed by a Two-Coordinate Nickel(II)–Bis(amido) Complex via Observable Ni^I, Ni^{II}, and Ni^{III} Intermediates

Kreuzverhör: Der Mechanismus einer C-C-Kupplung von Arylhalogeniden mit Grignard-Reagentien in Gegenwart eines zweifach koordinierten Nickelkomplexes wurde untersucht. Dabei wurde eine Ni^{III}-Alkyl-Spezies isoliert und charakterisiert, die nachweislich eine Rolle im Katalyzyzyklus spielt – ebenso wie Ni^I- und Ni^{II}-Intermediate (siehe Schema; DIPP = 2,6-Diisopropylphenyl).



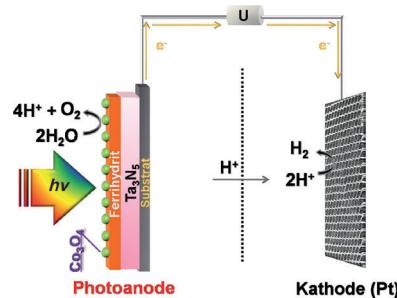
Photoelektrochemie

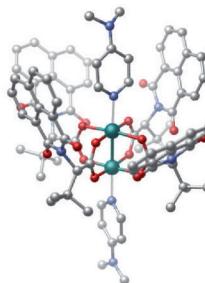
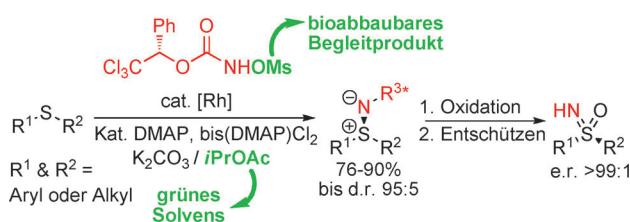
G. Liu, J. Shi, F. Zhang, Z. Chen, J. Han, C. Ding, S. Chen, Z. Wang, H. Han, C. Li* **7423–7427**



A Tantalum Nitride Photoanode Modified with a Hole-Storage Layer for Highly Stable Solar Water Splitting

Eine Ferrihydrit-Schicht bewirkt die stabile Wasseroxidation auf einer Co₃O₄/Ferrihydrit/Ta₃N₅-Photoanode über wenigstens 6 h, die mithin die beständigste Photoanode auf Ta₃N₅-Basis darstellt. Die Ferrihydrit-Schicht dient als Lochspeicher und vermindert die Photokorrosion der Ta₃N₅-Elektrode.





Chirale Sulfilimine

H. Lebel,* H. Piras,
J. Bartholoméus ————— 7428–7432

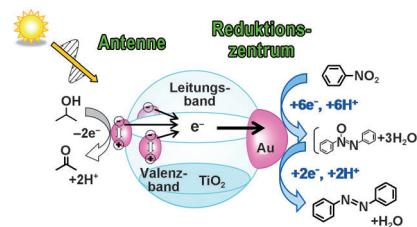


Rhodium-Catalyzed Stereoselective Amination of Thioethers with *N*-Mesyloxycarbamates: DMAP and Bis(DMAP)CH₂Cl₂ as Key Additives

Die Mischung macht's: Eine Mischung aus 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) und Bis(DMAP)CH₂Cl₂ erwies sich als entscheidend, um in der Rh-katalysierten intermolekularer Aminierung von Thioethern mit einem einfach zugänglichen

chiralen *N*-Mesyloxycarbamat Sulfilimine hoch selektiv und mit ausgezeichneten Ausbeuten zu erhalten. Mechanismusstudien sprechen für einen Rh^{II}-Rh^{III}-Komplex als katalytisch aktive Spezies.

Elektronentransport: TiO₂-trägerfixierte Goldnanopartikel mit bimodaler Größenverteilung (BM-Au/TiO₂) führen bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht einen weiträumigen Elektronentransport zwischen ungefähr 14 kleinen NPs und einem großen Au-NP über das Leitungsband von TiO₂ aus. Als ein Ergebnis der verstärkten Ladungstrennung ist mit sichtbarem Licht angeregtes BM-Au/TiO₂ sehr aktiv bei der Azobenzolsynthese aus Nitrobenzolen (siehe Bild).

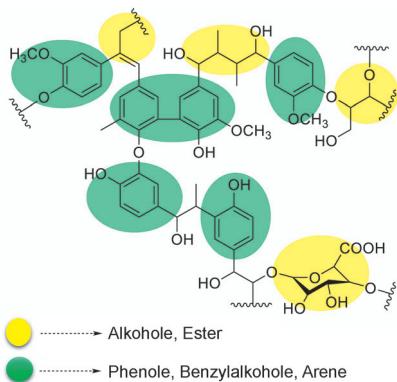


Photokatalyse

S. Naya, T. Niwa, T. Kume,
H. Tada* ————— 7433–7437



Visible-Light-Induced Electron Transport from Small to Large Nanoparticles in Bimodal Gold Nanoparticle-Loaded Titanium(IV) Oxide



Veredelung eines Abfallprodukts: Kraft-Lignin wurde über einem nanostrukturierten α -Molybdäncarbidd-Katalyst in überkritischem Ethanol vollständig zu flüssigen C₆- bis C₁₀-Produkten depolymerisiert (siehe Schema). Das Ethanol stabilisiert die Ligninfragmente auf der Oberfläche des Katalysators.

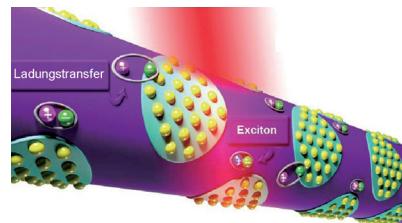
Biomasseveredelung

R. Ma, W. Y. Hao, X. L. Ma, Y. Tian,
Y. D. Li* ————— 7438–7443



Catalytic Ethanolysis of Kraft Lignin into High-Value Small-Molecular Chemicals over a Nanostructured α -Molybdenum Carbide Catalyst

Nanohybride aus Au-Nanoclustern auf Polythiophen-Nanodrähten (siehe Bild) zeigen ein charakteristisches thermoresponsives optisches Verhalten sowie ladungstransferkontrollierte magnetische und optoelektronische Eigenschaften. Die Au-Nanocluster erhöhen die Lichtabsorption und Leitfähigkeit und steigern auf diese Weise die Stromausbeute einer Nanohybrid-basierten Solarzelle um 14%.



Nanocluster

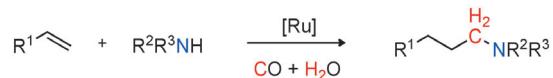
W. Qin, J. Lohrman, S. Ren* 7444–7447



Magnetic and Optoelectronic Properties of Gold Nanocluster-Thiophene Assembly

Aminsynthese

S. GÜLAK, L. WU, Q. LIU, R. FRANKE,
R. JACKSTELL, M. BELLER* — 7448–7451



- Ru-katalysierte Wassergas-Shift-Reaktion
- Wasser anstelle von Wasserstoffgas



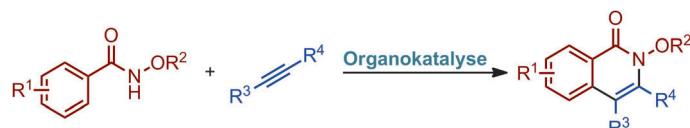
Phosphine- and Hydrogen-Free: Highly Regioselective Ruthenium-Catalyzed Hydroaminomethylation of Olefins

Einfach so: Die Titelreaktion liefert Amine in praktischer (kein P-Ligand, Eintopfverfahren) und ökonomischer Weise (geringe Katalysatormenge und erschwingliches Metall). Sowohl industriell bedeutsame

Olefine als auch funktionalisierte Olefine ergeben höchst chemoselektiv die entsprechenden tertiären Amine in hohen Ausbeuten (bis 92%) sowie ausgezeichneten Regioselektivitäten (*n*/*iso* > 99:1).

Organokatalyse

S. MANNA,
A. P. ANTONCHICK* — 7452–7455

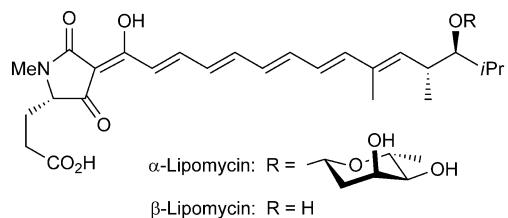


Glatt und schnell überführt die Titelreaktion *N*-Alkoxybenzamid-Derivate bei Raumtemperatur in die gewünschten Isochinolone. Eine bemerkenswert hohe Regioselektivität wird für die Anellierung von

unsymmetrischen Diarylacetylenen beobachtet. Die Reaktion basiert auf der Erzeugung von Nitreniumionen über hypervalente Iodspezies.

Naturstoffsynthese

M. L. HOFFERBERTH,
R. BRÜCKNER* — 7456–7462



α - und β -Lipomycin: Totalsynthesen auf der Grundlage sequentieller Stille-Kupplungen und Zuordnung der absoluten Konfiguration aller stereogenen Zentren

Doppelt genährt hält besser: Vor 40 Jahren gelang die Strukturaufklärung von α -Lipomycin und seinem Aglycon β -Lipomycin bis darauf, dass die Konfiguration der stereogenen Zentren in der Seitenkette offenblieb. Alle in Frage kommenden β -Lipomycin-Kandidaten wurden nun syn-

thetisiert. Von ihnen wies das (12*R*,13*S*)-Isomer den spezifischen Drehwert des Naturstoffs auf. Das ebenfalls synthetisierte (12*R*,13*S*)-konfigurierte α -Digitoxid zeigte den spezifischen Drehwert von α -Lipomycin.

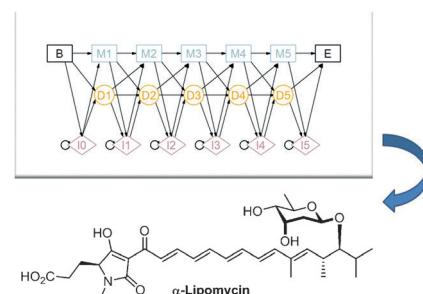
Naturstoffstrukturen

O. HARTMANN, M. KALESSE* — 7463–7466

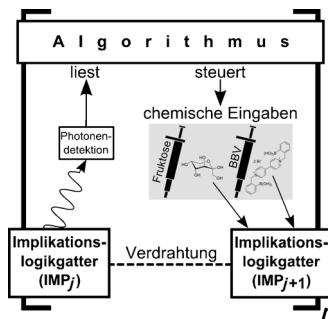


Die Strukturaufklärung und Totalsynthese von β -Lipomycin

Versteckspiel der Stereozentren: Die verdeckte Konfiguration vieler Polyketide lässt sich mithilfe eines statistischen Modells aus der Aminosäuresequenz der Ketoreduktasen vorhersagen. Die Synthese von β -Lipomycin bestätigt die Anwendbarkeit dieser Methode auch für den besonderen Fall chiraler Zentren in α -Position.



Logik mit Zucker und Licht: Das molekulare IMP-Gatter kann durch einen boronsäurehaltigen Zuckersensor beschrieben werden, der eine Fluoreszenz als Ausgabe erzeugt. Ein externer Verknüpfungsalgorithmus überträgt das Ausgabesignal eines Gatters in chemische Eingaben für das nächste Gatter. Die molekularen Logikgatter können zu komplexen Logikschaltungen verknüpft werden, wie das Beispiel eines 4-Bit-Addierers auf Mikrotiterplatten-Basis zeigt.

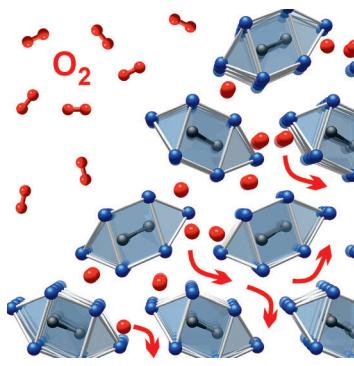


Molekulare Logikgatter

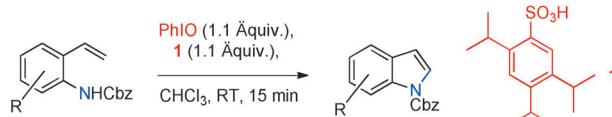
M. Elstner, J. Axthelm,
A. Schiller* **7467–7471**

Zuckerbasiertes molekularer Rechner mit
Implikationslogik

Rücktitelbild



Sauerstoff-Topochemie: Nanopartikel der intermetallischen Verbindung Bi_3Ir interkalieren bei Raumtemperatur reversibel Luftsauerstoff. Im gebildeten metallischen Suboxid bestehen die intermetallischen Strukturteile fort. Die Aktivierungsenergie für die Diffusion der Oxidionen ist um eine Größenordnung kleiner als in allen bekannten Materialien. Bi_3IrO_x ist der erste metallische Sauerstoffionenleiter und zugleich der erste, der bei Raumtemperatur aktiv ist.



I^{III} macht Indole: Eine schnelle, produktive und operativ einfache Indolsynthese wurde entwickelt. Dabei ermöglicht die oxidative Cyclisierung von 2-Vinylanilinen mit Iodosobenzol und der sterisch an-

spruchsvollen Arylsulfonsäure **1** einen bequemen und effizienten Zugang zum Indolgrundgerüst (siehe Schema; Cbz = Benzyloxycarbonyl).

Sauerstoffionenleiter

M. Heise, B. Rasche, A. Isaeva,
A. I. Baranov, M. Ruck,* K. Schäfer,
R. Pöttgen, J.-P. Eufinger,
J. Janek **7472–7476**

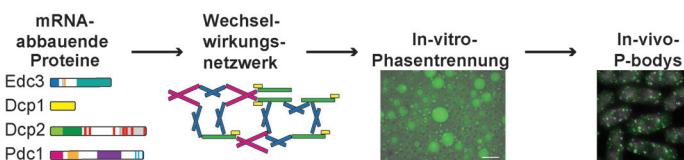
Ein metallischer Raumtemperatur-Sauerstoffionenleiter



Indolsynthese

L. Fra, A. Millán, J. A. Souto,
K. Muñiz* **7477–7481**

Synthese von Indolen durch ein modifiziertes Koser-Reagens



In Phase: Bestandteile der mRNA-Decapping-Maschinerie können auf zellulärer Ebene einen Phasenübergang unter Bildung von „P-bodys“ durchlaufen. Dieser spontane, zelluläre Clusteringprozess wurde mit aufgereinigten Proteinen re-

konstituiert. Zwischenmolekulare Kontakte zwischen der Edc3-LSm-Domäne und helikalen, leucinreichen Motiven aus Dcp2 und Pdc1 bilden das Rückgrat des Wechselwirkungsnetzwerks.

Protein-Protein-Wechselwirkungen

S. A. Fromm, J. Kamenz, E. R. Nöldeke,
A. Neu, G. Zocher,
R. Sprangers* **7482–7487**

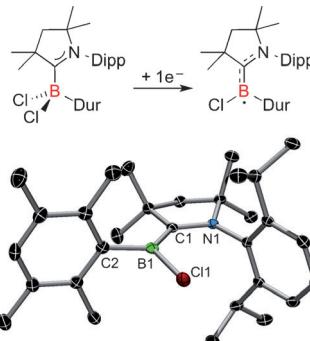
In-vitro-Rekonstitution eines zellulären Phasenübergangs unter Beteiligung der mRNA-Decapping-Maschinerie



Neutrale Borradikale

P. Bissinger, H. Braunschweig,*
A. Damme, I. Krummenacher,
A. K. Phukan, K. Radacki,
S. Sugawara ————— 7488–7491

Isolierung eines neutralen, Bor-haltigen Radikals, stabilisiert durch ein cyclisches (Alkyl)(amino)carben

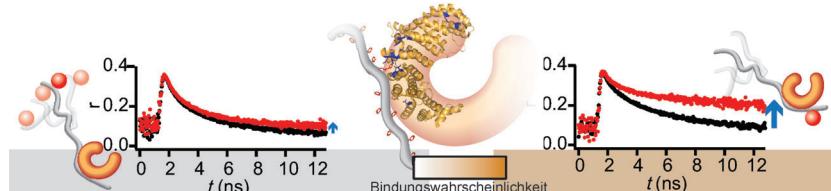


Radikal neutral: Reduktion von Dihalogenboranaddukten mit cyclischen (Alkyl)-(amino)carbenen führte zur Isolierung neutraler Radikale mit einer Borylgruppe. Ein Durylderivat konnte röntgenografisch analysiert werden und erwies sich als sehr stabil (siehe Bild; Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl). DFT-Rechnungen ergaben, dass diese Spezies eine höhere Spindichte am Boratom aufweist als bekannte Borylradikale.

Intrinsisch ungeordnete Proteine

S. Milles, E. A. Lemke* ————— 7492–7496

Detection of Mehrbindigkeit und differenziellen Affinitäten in großen, intrinsisch ungeordneten Proteinen mithilfe von Segmentbewegungsanalyse



Ein neuer Ansatz kombiniert Fluoreszenzkorrelations- und zeitaufgelöste Polarisationsspektroskopie, um differenzielles Binden innerhalb großer und ungeordneter Komplexe mit mehrbindigen Wechselwirkungen zu analysieren. So wurden differenzielle Segmentbewegun-

gen des Proteinrückgrats eines ungeordneten Nucleoporins im Komplex mit Transportrezeptoren beobachtet. Innerhalb des ungeordneten Proteins wurden lokale Bindungspräferenzen detektiert, die sich um Größenordnungen unterschieden.

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

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

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

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

Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

Angewandte
Berichtigung

Regio- and Chemoselective C–H Chlorination/Bromination of Electron-Deficient Arenes by Weak Coordination and Study of Relative Directing-Group Abilities

X. Sun, G. Shan, Y. Sun,
Y. Rao* ————— 4536–4540

Angew. Chem. 2013, 125

DOI: DOI: 10.1002/ange.201300176

In Tabelle 2 dieser Zuschrift sind die Strukturen für die Heteroarene – Furanderivate **22a** und **22b**, Thiophenderivate **23a** und **23b** und das Pyrrollderivat **18** – falsch zugeordnet. Es entstehen nicht die gezeigten 3-Halogen-Verbindungen, sondern deren 5-Halogen-Regiosomere. Die Resultate deuten darauf hin, dass die elektrophile aromatische Halogenierung die Regioselektivität für solche Heteroarene unter den angegebenen Bedingungen bestimmt.

Angewandte Corrigendum

In the bottom part of Figure 2b of this Communication, the scale of the vertical axis is wrong. The correct Figure is shown here.

Multifunctional Nanoprobes for
Nanoscale Chemical Imaging and
Localized Chemical Delivery at Surfaces
and Interfaces

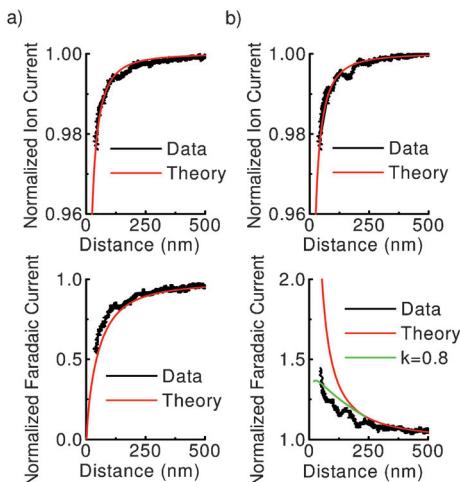


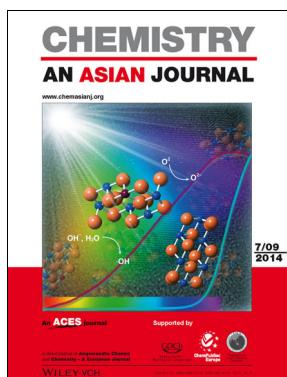
Figure 2. Approach curves of a DBCNP for simultaneous ion current (top) and electrochemical (bottom) measurements on an insulating (a) and conductive (b) substrate in 1.0 mm $\text{FcCH}_2\text{OH} + \text{PBS}$. The SECM and SICM electrodes were held at 500 and 200 mV versus a reference Ag/AgCl electrode, respectively. The RG value used for the theoretical curves was 1.5.

Y. Takahashi, A. I. Shevchuk, P. Novak,
Y. Zhang, N. Ebejer, J. V. Macpherson,
P. R. Unwin, A. J. Pollard, D. Roy,
C. A. Clifford, H. Shiku,
T. Matsue, D. Klenerman,
Y. E. Korchev* ————— 9638–9642

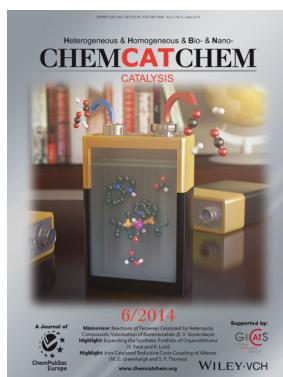
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*

DOI: 10.1002/anie.201102796

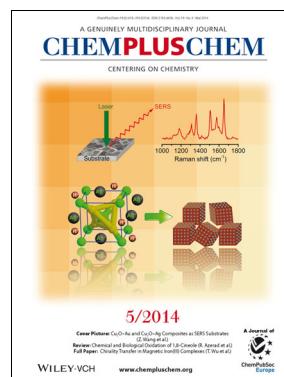
Weitere Informationen zu:



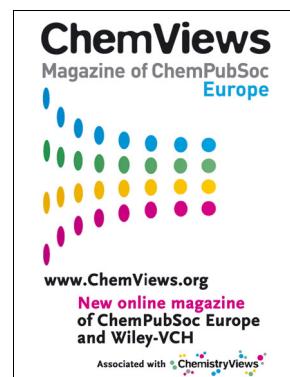
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org