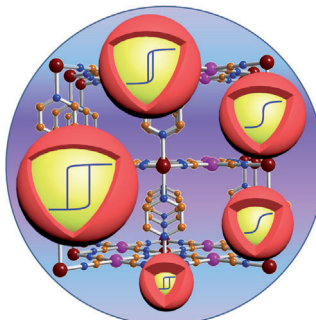




... von Zirkonium und Hafnium wurden durch photolyseinduzierte α -H-Abstraktion aus den entsprechenden Komplexen mit Aryloxid und zwei Methylgruppen hergestellt. In ihrer Zuschrift auf S. 11093 ff. beschreiben D. J. Mindiola und Mitarbeiter ihre Suche nach einem kinetisch resistenteren System (Struktur oberhalb des Kompasses), indem sie vorhandene Systeme nutzten (alte Karte mit Zeichnungen) und damit schließlich zum Zielmolekül (in der Schatztruhe) gelangten.

Spin-Crossover-Nanopartikel

In ihrer Zuschrift auf S. 11074 ff. bestimmen L. Salmon, A. Bousseksou et al. die Debye-Temperatur von $[\text{Fe}(\text{Pyrazin})][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Nanopartikeln im Größenbereich 2–110 nm. Die Untersuchungen erklären das Wiederauftreten von Kooperativität in den kleinsten Nanopartikeln.

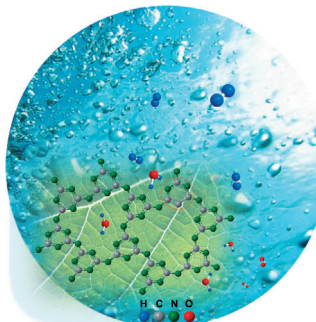


Gasphasenreaktionen

In ihrer Zuschrift auf S. 11159 ff. zeigen G. N. Khairallah, G. da Silva und R. A. J. O'Hair, dass die Zugabe eines einzelnen Salzmoleküls zu einem metallorganischen Reagens dessen Reaktivität gegenüber Wasser deutlich erhöht.

Photokatalyse

K. Takanabe und Mitarbeiter beschreiben in ihrer Zuschrift auf S. 11181 ff. das ausgezeichnete Abschneiden einer Familie kristalliner Kohlenstoffnitride, die sie über supramolekulare Aggregation und Polykondensation in einer Salzsäure erhalten, bei der photokatalytischen H_2 -Entwicklung.



So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

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

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

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

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

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

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

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

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

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

Telefon: 0800 1800536
(innerhalb Deutschlands)
+44(0) 1865476721
(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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

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.



© Lisa Godfrey

„Das Spannendste an meiner Forschung ist, dass mein Team hoch motiviert ist, leidenschaftlich Wissenschaft betreibt und rasch jede Menge interessanter Ergebnisse produziert.

Meine größte Motivation ist, jede neue Woche noch innovativere Wissenschaft zu betreiben ...“

Dies und mehr von und über Patrick J. Walsh finden Sie auf Seite 11029.

Autoren-Profile

Patrick J. Walsh _____ 11029



H. Möhwald



K. De Oliveira Vigier



V. Monteil



D. R. Walt

Nachrichten

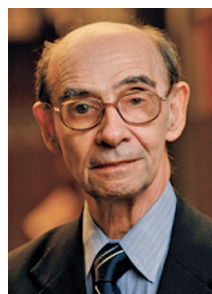
Elhúyar-Goldschmidt-Preis und
Langmuir Lectureship Award:

H. Möhwald _____ 11030

Preise der Katalyseabteilung der
Société Chimique de France:

K. De Oliveira Vigier und
V. Monteil _____ 11030

Esselen-Preis: D. R. Walt _____ 11030



Sheldon G. Shore, Chemieprofessor an der Ohio State University, starb am 4. April 2014. Seine Forschung umspannte einen großen Bereich des Periodensystems, doch am bekanntesten ist er vermutlich für seine Pionierarbeiten zu Borhydriden, Metallcarbonylclustern und Lanthanoid/Übergangsmetallsystemen und deren Umwandlung in katalytisch aktive Nanopartikel.

Nachrufe

Sheldon Shore (1930–2014)

M. H. Chisholm* _____ 11031

Bücher

Around the World in 18 Elements

David Scott

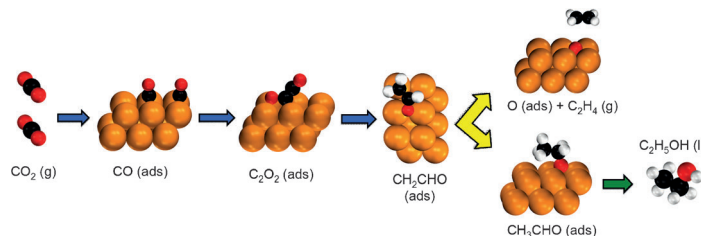
rezensiert von A. Grohmann — 11032

Highlights

Flüssigbrennstoffsynthese

K. J. P. Schouten, F. Calle-Vallejo,
M. T. M. Koper* — 11036 – 11038

Ein wichtiger Schritt hin zur
elektrochemischen Herstellung von
Flüssigbrennstoffen



Auf Erfolgskurs: Mithilfe eines nano-strukturierten Kupferelektrokatalysators, der von einem Kupferoxid abgeleitet ist, kann Kohlenmonoxid zu Oxygenaten mit einem oder mehreren Kohlenstoffatomen, einschließlich Ethanol, reduziert werden.

Dies ist ein bedeutender Schritt auf dem Weg zur Herstellung von Flüssigbrennstoffen über die Reduktion von CO_2 unter Verwendung von Strom aus erneuerbaren Quellen.

Arene

O. Quinonero, C. Bressy,*
X. Bugaut* — 11039 – 11041

Enantioselektiver Aufbau
polyaromatischer Architekturen durch
Organokatalyse



Aromaten in 3D: Die Organokatalyse ermöglicht nicht nur die Kontrolle stereo-gener Zentren, sondern eröffnet auch

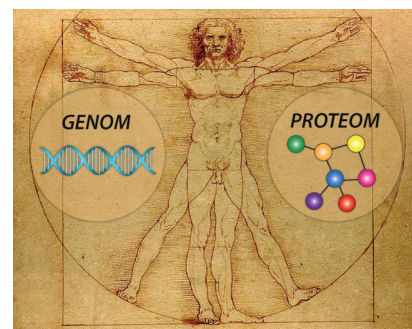
neue Möglichkeiten für den Aufbau komplexer polyaromatischer Strukturen mit helikaler oder axialer Chiralität.

Proteomik

J. Muñoz,* A. J. R. Heck* — 11042 – 11045

Vom humanen Genom zum humanen
Proteom

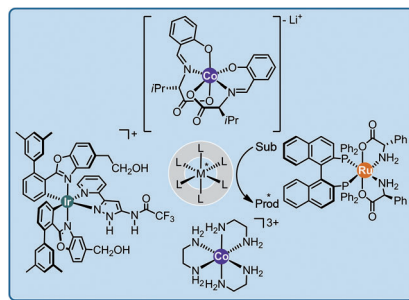
Es geht um alles! Die Aufklärung des humanen Proteoms ist eine Herkulesaufgabe, zumal Schätzungen von mehr als 1 000 000 Proteoformen ausgehen, gegenüber „nur“ 20 000 proteinkodierenden Genen. Zwei Forscherteams konnten nun mithilfe von Massenspektrometrie die Translation von 18 000 Proteinen (mit mehr als 27 000 Isoformen) nachweisen. Dabei wurden wichtige Befunde zum Ausmaß von Proteintranslation und alternativem Spleißen erhalten.



Kurzaufsätze

„Organokatalyse“ mit Metallkomplexen:

Inerte oktaedrische Metallkomplexe sind eine aufkommende Klasse von Katalysatoren für asymmetrische Synthesen. Die Ausnutzung der oftmals starren und globulären Gerüste sowie die vielfältige Stereochemie versprechen neue Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der Katalyse.



Chirale Metallzentren

L. Gong, L.-A. Chen,
E. Meggers* _____ 11046–11053

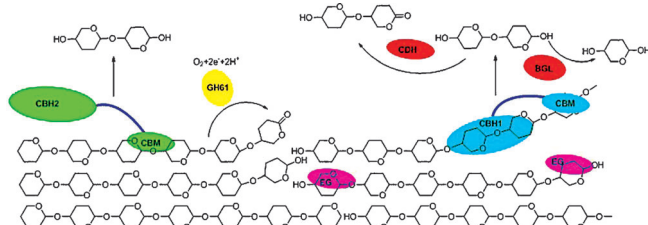
Asymmetrische Katalyse über die
Ligandensphäre von oktaedrischen
Komplexen mit chiraalem Metallzentrum

Aufsätze

Biokraftstoffe

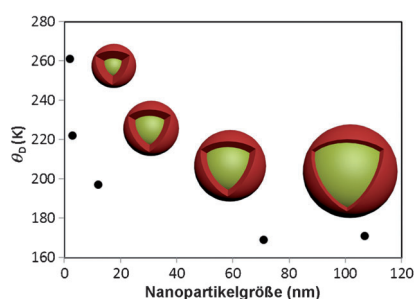
U. Bornscheuer, K. Buchholz,
J. Seibel* _____ 11054–11073

Enzymatischer Abbau von
(Ligno)Cellulose



Ein widerspenstiger Rohstoff: Die Umwandlung cellulosischer Biomasse in billige Biokraftstoffe und wertschöpfende Chemikalien ist ein sehr ambitioniertes Ziel. Dieser Aufsatz thematisiert die Ent-

wicklung des enzymatisch katalysierten Abbaus von (Ligno)Cellulose unter Einbeziehung von Ergebnissen aus den Gebieten Reaktionskinetik, Strukturbiochemie und Katalysator-Design.



Spin-Crossover-Nanopartikel: Die Änderung der Debye-Temperatur (θ_D) von $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ -Spin-Crossover-Nanopartikeln (pz = Pyrazin) mit einer Größe von 2 bis 110 nm wurde mit Mößbauer-Spektroskopie bestimmt (siehe Bild). Die Untersuchungen erklären das Wiederauftreten von Kooperativität in den kleinsten Nanopartikeln.

Zuschriften

Mößbauer-Spektroskopie

H. Peng, S. Tricard, G. Félix, G. Molnár,
W. Nicolazzi, L. Salmon,*
A. Bousseksou* _____ 11074–11078

Re-Appearance of Cooperativity in Ultra-Small Spin-Crossover $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ Nanoparticles

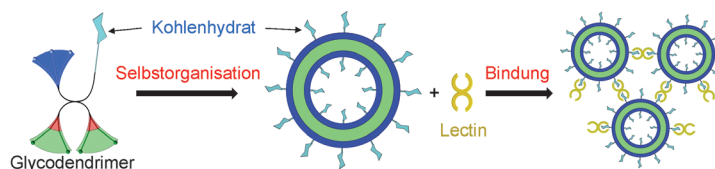
Frontispiz

Dendrimere

S. Zhang, R.-O. Moussodia, H.-J. Sun, P. Leowanawat, A. Muncan, C. D. Nusbaum, K. M. Chelling, P. A. Heiney, M. L. Klein, S. André, R. Roy, H.-J. Gabius, V. Percec* — **11079–11083**



Mimicking Biological Membranes with Programmable Glycan Ligands Self-Assembled from Amphiphilic Janus Glycodendrimers



Glycodendrimerosome – stabile, durch Selbstorganisation aus amphiphilen Janus-Glycodendrimern mit verschiedenen Topologien aufgebaute, einheitliche unilamellare weiche Vesikel – zeigen eine spezifische biologische Aktivität, indem

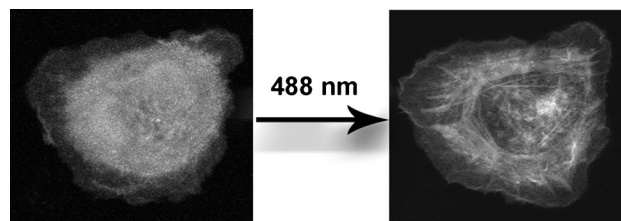
sie an medizinisch relevante Lectine binden. Die Vesikel bieten den multivalenten Glycanliganden auf ihrer Oberfläche eine optimale Präsentationsplattform.

Proteindesign

R. M. Hughes, D. S. Lawrence* — **11084–11087**



Optogenetic Engineering: Light-Directed Cell Motility



Erleuchtet: Eine einfache Strategie für die Beschaffung genetisch kodierter, durch Licht aktivierbarer Proteine basiert auf den 100 Jahre alten Prinzipien der Michaelis-Menten-Gleichung. Die Photoaktivierung

von auf Licht reagierendem Cofilin führt zum Umbau des Cytoskeletts, der Bildung von Lamellipodien und Filopodien und gezielter Zellmotilität.

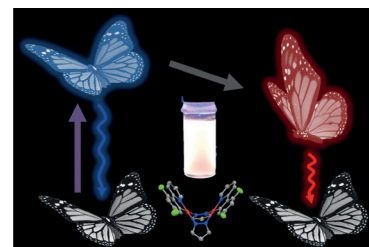
Lumineszenz

M. Han, Y. Tian, Z. Yuan, L. Zhu, B. Ma* — **11088–11092**



A Phosphorescent Molecular „Butterfly“ that undergoes a Photoinduced Structural Change allowing Temperature Sensing and White Emission

Bei Anregung mit Licht schlägt ein molekularer „Schmetterling“ – ein phosphoreszierender Pt^{II}-Zweikernkomplex – seine „Flügel“ und erzeugt durch eine duale Emission ein weißes Leuchten. Die lichtinduzierte Änderung der Molekülstruktur ist das Resultat der Verringerung des Pt-Pt-Abstands im angeregten Zustand. Sie ist phasenabhängig und ermöglicht eine Anwendung des Komplexes als selbstreferenzierender Lumineszenzsensor für Phasenwechsel, Temperatur und Viskosität.

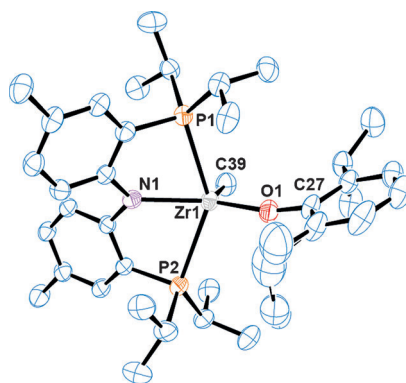


Methylidenkomplexe

M. Kamitani, B. Pinter, C. H. Chen, M. Pink, D. J. Mindiola* — **11093–11095**

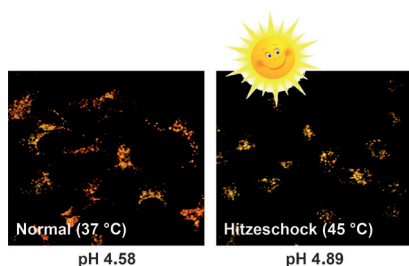


Mononuclear and Terminal Zirconium and Hafnium Methylidenes



Die Photolyse von Zirkonium- bzw. Hafniumkomplexen mit zwei Methyl- und einem Alkoxidliganden führt zur α -H-Abstraktion und damit der Bildung von einkernigen Komplexen mit endständigen Methylidenliganden. Diese einzigartigen Systeme wurden vollständig charakterisiert, und im Fall des Zirkoniumkomplexes wurde auch die Festkörperstruktur bestimmt.

Titelbild



Sonde, Sommer, Sonnenschein: Eine ratiometrische Nahinfrarot-pH-Sonde mit Semicyanin-Gerüst wurde entwickelt. Die hoch lichtbeständige Sonde, die Lysosomen gezielt ansteuert, wurde eingesetzt, um Änderungen des lysosomalen pH-Werts mit der Temperatur zu erfassen. Dabei zeigte sich, dass der lysosomale pH-Wert während eines Hitzeschocks in irreversibler Weise ansteigt.

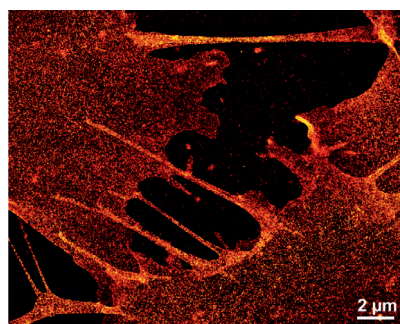
Analytische Methoden

Q. Q. Wan, S. M. Chen, W. Shi, L. H. Li, H. M. Ma* **11096–11100**

Lysosomal pH Rise during Heat Shock Monitored by a Lysosome-Targeting Near-Infrared Ratiometric Fluorescent Probe



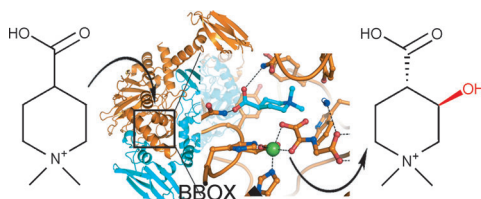
Glykan-Kartierung: Klick-Chemie und hochauflösende Bildgebung visualisieren und quantifizieren ManNAc-, GalNAc- und O-GlcNAc-modifizierte Glykane in der Plasmamembran von Säugerzellen mit Einzelmolekülempfindlichkeit (siehe Bild). Eine einzige Zelle kann demnach über zehn Millionen Glykane enthalten; diese sind gleichmäßig verteilt und bilden weder Cluster noch Nanodomänen.



Bioorthogonale Chemie

S. Letschert, A. Göhler, C. Franke, N. Bertleff-Zieschang, E. Memmel, S. Doose,* J. Seibel,* M. Sauer* **11101–11104**

Super-Resolution Imaging of Plasma Membrane Glycans



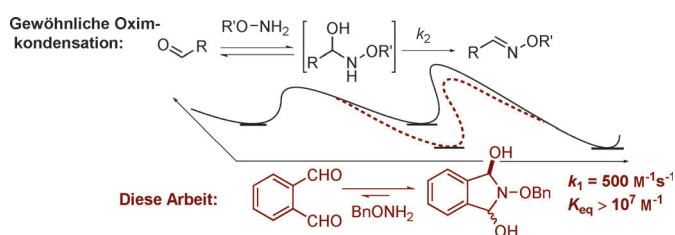
Nicht auf ein Substrat fixiert: Die γ -Butyrobetain-Hydroxylase (BBOX) ist eine 2-Oxoglutarat(2OG)-abhängige Oxygenase, die den abschließenden Hydroxylierungsschritt in der Carnitin-Biosyn-

these katalysiert. BBOX katalysiert aber auch die oxidative Desymmetrisierung achiraler *N,N*-Dialkylpiperidin-4-carboxylate unter Bildung von Produkten mit zwei oder drei Stereozentren.

Biokatalyse

A. M. Rydzik, I. K. H. Leung, G. T. Kochan, M. A. McDonough, T. D. W. Claridge, C. J. Schofield* **11105–11107**

Oxygenase-Catalyzed Desymmetrization of *N,N*-Dialkyl-piperidine-4-carboxylic Acids



Für Aldehyde gilt: 1 + 1 = 500! Dialdehyde reagieren mit *O*-Alkylhydroxylaminen mit Geschwindigkeitskonstanten von $500 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ im neutralen pH-Bereich ohne Katalysator. Hierfür entscheidend ist ein ungewöhnlich stabiles cyclisches Inter-

mediat, das schließlich zu einem Oxim dehydriert wird. Die Anwendung dieser Methode in Biokonjugationen und ein möglicher Mechanismus werden beschrieben.

Biokonjugation

P. Schmidt, L. Zhou, K. Tishinov, K. Zimmermann, D. Gillingham* **11108–11111**

Dialdehydes Lead to Exceptionally Fast Bioconjugations at Neutral pH by Virtue of a Cyclic Intermediate



Copolymerisationen

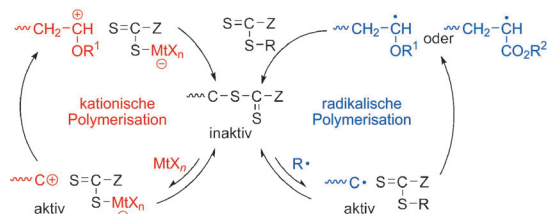
H. Aoshima, M. Uchiyama, K. Satoh,*
M. Kamigaito* 11112–11116



Interconvertible Living Radical and Cationic Polymerization through Reversible Activation of Dormant Species with Dual Activity



Innentitelbild



Dr. Jekyll und Mr. Hyde: Ein desaktiviertes Thioester-funktionalisiertes Monomer wird reversibel durch Radikale und Lewis-Säuren aktiviert, was zu gleichzeitigen radikalischen und kationischen Polymerisationen führt. Diese duale Aktivität

ermöglicht die kontrollierte Synthese von Multiblock-Copolymeren mit unterschiedlichen Segmenten, die über ein einzelnes Intermediat nicht hergestellt werden können.



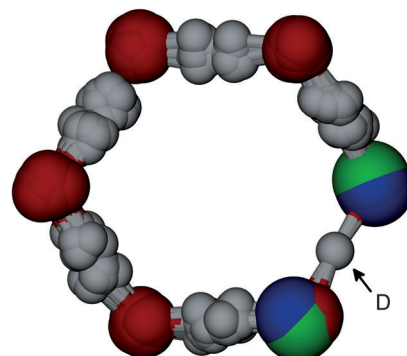
Kollektives Tunneln

C. Drechsel-Grau,*
D. Marx* 11117–11120



Exceptional Isotopic-Substitution Effect: Breakdown of Collective Proton Tunneling in Hexagonal Ice due to Partial Deuteration

Ab-initio-Rechnungen veranschaulichen die Effekte der H/D-Isotopensubstitution auf den Mechanismus des kollektiven Tunnelns von sechs Protonen in Protonen-geordneten cyclischen Wasser-Hexameren in Protonen-ungeordnetem Eis. Im Übergangszustand führt Isotopensubstitution zu einem Zundel-artigen [HO...D...OH]-Komplex mit lokalisierten ionischen Defekten und verhindert somit ein perfekt korreliertes Protonentunneln.



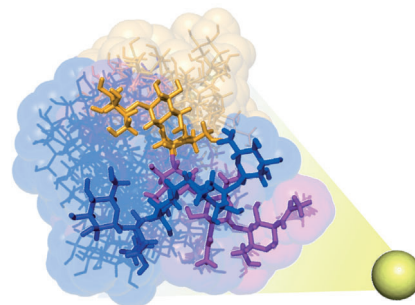
Konformationsraum

T. Yamaguchi, Y. Sakae, Y. Zhang,
S. Yamamoto, Y. Okamoto,
K. Kato* 11121–11124



Exploration of Conformational Spaces of High-Mannose-Type Oligosaccharides by an NMR-Validated Simulation

In Bewegung: Lanthanoid- und isotopen-verstärkte NMR-Ansätze wurden mit Replikaustausch-Moleküldynamiksimulationen kombiniert, um die konformative Dynamik komplizierter, verzweigter Oligosaccharide aufzuklären. Die experimentell validierte Simulation gibt quantitative Auskünfte zu dynamischen Konformationsensembles von Oligosacchariden mit Drei-Antennen-Struktur.

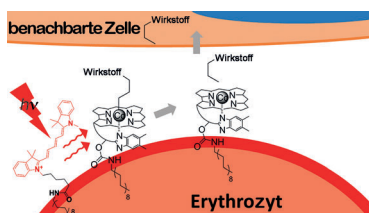


Wirkstofftransport

W. J. Smith, N. P. Oien, R. M. Hughes,
C. M. Marvin, Z. L. Rodgers, J. Lee,
D. S. Lawrence* 11125–11128

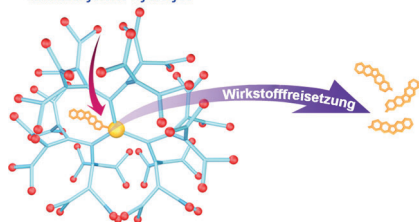


Cell-Mediated Assembly of Phototherapeutics



Das optische Fenster des Gewebes wird von einer wellenlängenverschlüsselten Wirkstofftransportstrategie genutzt. Das photoresponsive System entsteht durch Aggregation eines Lipid-Cobalamin-Wirkstoff- und eines Lipid-Fluorophor-Konstrukts auf der Erythrozyten-Oberfläche. Die Wellenlänge für die photolytische Cobalamin-Wirkstoff-Spaltung wird durch Verwendung einer entsprechenden Lipid-Fluorophor-„Antenne“ ausgewählt.

aminkatalysierte Hydrolyse

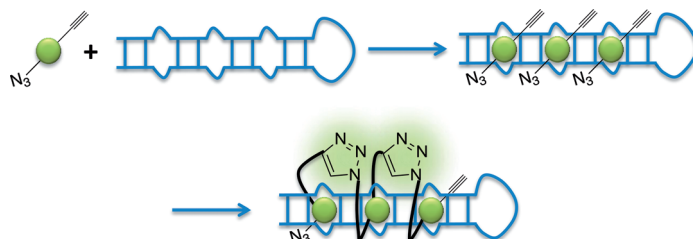


Camptothecin-Kern: Für die Krebstherapie wurden Polylysine-Dendrimere mit im Kern gebundenem Camptothecin hergestellt. Die Freisetzungsrates der Wirkstoffkonjugate konnte sowohl durch die Anpassung der Dendrimergeneration und der äußeren funktionellen Gruppen als auch durch den pH-Wert gesteuert werden. Konjugate, die eine schnelle Freisetzung zeigten, waren auch besonders wirksam gegen intraperitoneale und subkutane Tumore.

Kontrollierte Wirkstoff-Freisetzung

Z. Zhou, X. Ma, C. J. Murphy, E. Jin, Q. Sun, Y. Shen,* E. A. Van Kirk, W. J. Murdoch 11129–11135

Molecularly Precise Dendrimer–Drug Conjugates with Tunable Drug Release for Cancer Therapy



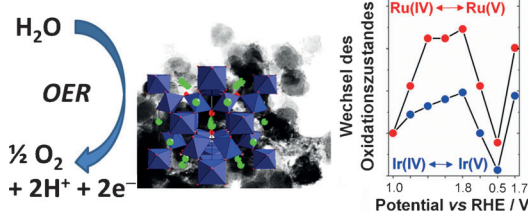
Starke RNA-Modulatoren können in Zellen zusammengefügt werden, indem die Zelle als Reaktionsgefäß fungiert und toxische RNA als Katalysator. Eine 1,3-

dipolare Huisgen-Cycloaddition wurde zur Herstellung eines Templates für die Synthese eines RNA-Inhibitors in befallenen Zellen verwendet.

RNA-Targeting

S. G. Ruzcek, H. Park, M. D. Disney* 11136–11139

A Toxic RNA Catalyzes the In Cellulo Synthesis of Its Own Inhibitor



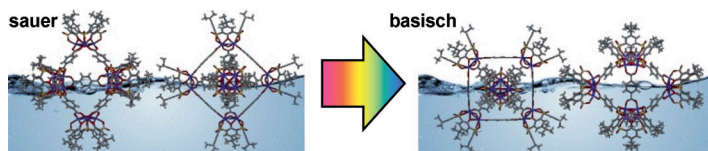
Ru/Ir-Kooperativität: Eine feste Pyrochlorlösung ($\text{Na}_{0.33}\text{Ce}_{0.67}\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$), die unter hydrothermalen Bedingungen als nanokristallines Pulver erhalten wird, zeigt hohe Aktivität in der elektrochemischen Sauerstoffentwicklung (OER)

in wässriger Säure. Mit In-situ-XAFS-Experimenten wurde ein kooperativer Effekt zwischen Ru und Ir gezeigt, der von der Zusammensetzung des Materials abhängt.

Sauerstoffentwicklung

K. Sardar, E. Petrucco, C. I. Hiley, J. D. B. Sharman, P. P. Wells, A. E. Russell,* R. J. Kashtiban, J. Sloan, R. I. Walton* 11140–11144

Water-Splitting Electrocatalysis in Acid Conditions Using Ruthenate-Iridate Pyrochlores



Dünne MOSC-Filme: Die Anordnung Metall-organischer Behältermoleküle (MOSCs) an der Luft-Wasser-Grenzfläche wurde untersucht. Eine Variation des pH-Werts in der Unterphase ändert die Molekülorientierung in den Langmuir-

Filmen erheblich. Die einheitlichen MOSC-Strukturen in Langmuir-Blodgett-Filmen haben Oberflächeneigenschaften, die über die Herstellungsbedingungen genau eingestellt werden können.

Metall-organische Behältermoleküle

N. L. Netzer, F. R. Dai, Z. Wang,* C. Jiang* 11145–11149

pH-Modulated Molecular Assemblies and Surface Properties of Metal–Organic Supercontainers at the Air–Water Interface



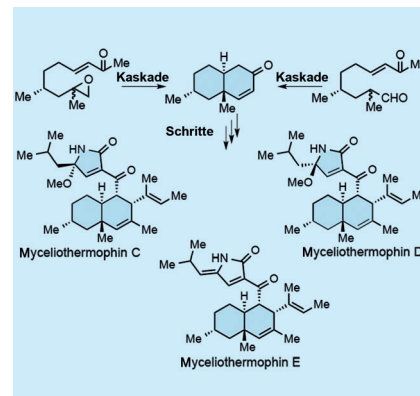
Naturstoffe

K. C. Nicolaou,* L. Shi, M. Lu,
M. R. Pattanayak, A. A. Shah,
H. A. Ioannidou,
M. Lamani _____ **11150–11154**



Total Synthesis of Myceliothermophins C, D, and E

Kaskaden: Die Totalsynthese der cytotoxischen Myceliothermophine C, D und E gelang durch eine Sequenz, die eine Kaskaden-Biscyclisierung von Epoxiden oder Aldehyden beinhaltet, um eine *trans*-kondensierte Decalinvorstufe der Naturstoffe zu erhalten.

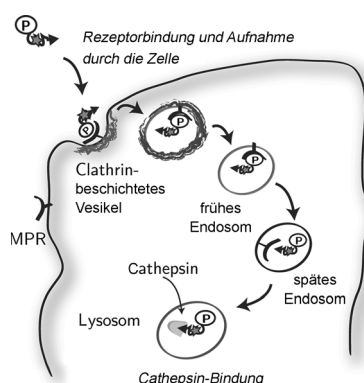


Angriff an Rezeptoren

S. Hoogendoorn, G. H. M. van Puijvelde,
J. Kuiper, G. A. van der Marel,
H. S. Overkleef* _____ **11155–11158**



A Multivalent Ligand for the Mannose-6-Phosphate Receptor for Endolysosomal Targeting of an Activity-Based Probe



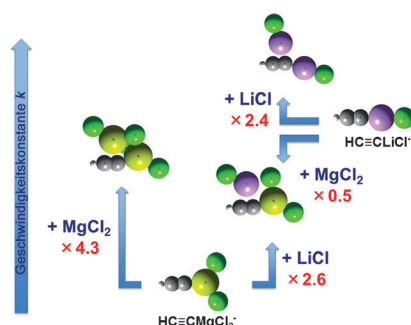
Zielgenau: Ein synthetisches Glykopeptid (P) mit sechs Mannose-6-phosphat-Gruppen, an das kovalent eine aktivitätsbasierte Fluoreszenzsonde für Cathepsine geknüpft wurde, kann über die Bindung an den Mannose-6-phosphat-Rezeptor (MPR) in lebende Zellen eingeschleust werden. Dieser Cluster ist ein auf MPR zielender Ligand, der Fracht an den endolysosomalen Reaktionspfad liefern kann.

Gasphasenreaktionen

G. N. Khairallah,* G. da Silva,*
R. A. J. O'Hair* _____ **11159–11163**



Molecular Salt Effects in the Gas Phase: Tuning the Kinetic Basicity of $[\text{HCCLiCl}]^-$ and $[\text{HCCMgCl}_2]^-$ by LiCl and MgCl_2



Salzeffekte: Wie beeinflussen bestimmte Salze die kinetische Basizität von mit Wasser reagierenden Organometallaten? Die Zugabe von LiCl zu $[\text{HCCLiCl}]^-$ oder $[\text{HCCMgCl}_2]^-$ beschleunigt die Reaktion mit Wasser ungefähr um den Faktor zwei, und die Zugabe von MgCl_2 zu $[\text{HCCMgCl}_2]^-$ um den Faktor vier (siehe Bild). Der Mechanismus der Hydratisierung wird theoretisch untersucht.

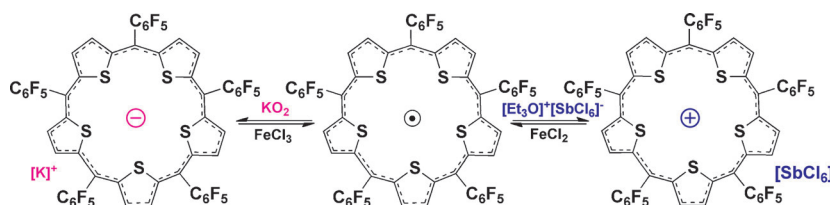
Innen-Rücktitelbild

Radikale

T. Y. Gopalakrishna, J. S. Reddy,
V. G. Anand* _____ **11164–11167**

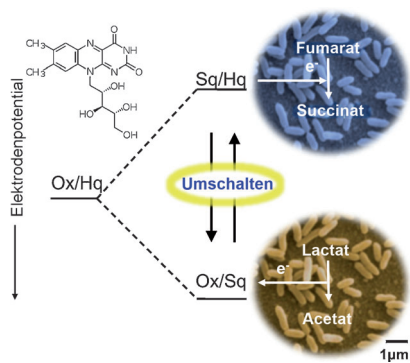


An Amphoteric Switch to Aromatic and Antiaromatic States of a Neutral Air-Stable 25π Radical



Superstabil: Ein 25π -Radikal eines erweiterten Isophlorins verhält sich amphot, insofern als es reversibel durch Einelektronenoxidation eine antiaromatische 24π -Spezies und durch Einelektronenreduktion eine aromatische 26π -Spezies

bildet. Alle drei Oxidationszustände des Makrocyclus wurden in Lösung und im Festkörper charakterisiert, um ihre Stabilität unter Umgebungsbedingungen zu bestätigen.

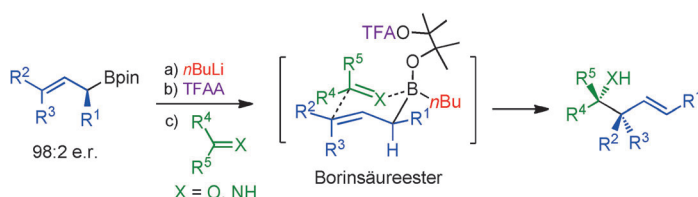


Das eisenreduzierende Bakterium *Shewanella oneidensis* MR-1 verfügt über einen dualen Stromkreis mit 40 Häm-Redoxzentren in Außenmembran-Typ-*c*-Cytochromen (OM-*c*-Cyts). Die Redoxverzweigung des von Zellen abgesonderten OM-*c*-Cyt-Riboflavin-Cofaktors schaltet die Richtung der Elektronenleitung in dem biologischen Stromkreis an der Zellelektrode-Grenzfläche, sodass entweder Reduktionen oder Oxidationen möglich sind. Sq = Semichinon, Hq = Hydrochinon.

Flavin-Redoxverzweigung

A. Okamoto,* K. Hashimoto,
K. H. Nealon* 11168–11171

Flavin Redox Bifurcation as a Mechanism for Controlling the Direction of Electron Flow during Extracellular Electron Transfer



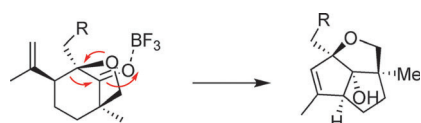
Die perfekte Balance zwischen Reaktivität und Konfigurationsstabilität zeigen 3,3-disubstituierte Allylboronsäureester in der Reaktion mit sowohl Ketonen als auch Ketiminen. Dies ebnet einen einfachen,

vollständig stereokontrollierten Weg zu allen möglichen Stereoisomeren von Produkten mit benachbarten quartären Stereozentren (siehe Schema). TFAA = Trifluoressigsäureanhydrid.

Synthesemethoden

J. L.-Y. Chen,
V. K. Aggarwal* 11172–11176

Highly Diastereoselective and Enantiospecific Allylation of Ketones and Imines Using Borinic Esters: Contiguous Quaternary Stereogenic Centers

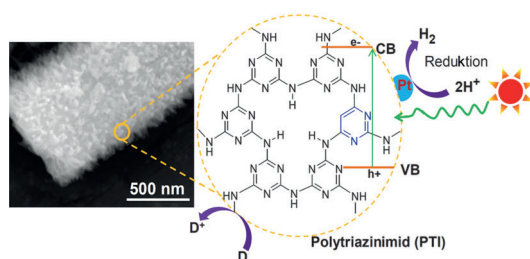


Fünfring-Festival: Eine ungewöhnliche Umlagerung unter Ringverengung und anschließendem intramolekularen Abfang des gebildeten Oxocarbeniumions durch ein Alken öffnet einen neuen Weg zu strukturell komplexen Diquinanen (siehe Schema). Die Sequenz wurde auch zum Aufbau eines Oxymethano-verbrückten Triquinan-Gerüsts genutzt.

Synthesemethoden

C. Nagaraju,
K. R. Prasad* 11177–11180

An Unusual Ring-Contraction/Rearrangement Sequence for Making Functionalized Di- and Triquinanes



Probie's mit Triazin: Kristalline Kohlenstoffnitride wurden durch supramolekulare Polykondensation in der ionischen Schmelze synthetisiert. Das Triazin-basierte Kohlenstoffnitrid bewirkt eine

hocheffiziente Wasserstoffentwicklung mit sichtbarem Licht und zeigt effektive Quantenausbeuten von bis zu 7% bei 420 nm.

Photokatalyse

M. K. Bhunia, K. Yamauchi,
K. Takanabe* 11181–11185

Harvesting Solar Light with Crystalline Carbon Nitrides for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution



Rücktitelbild



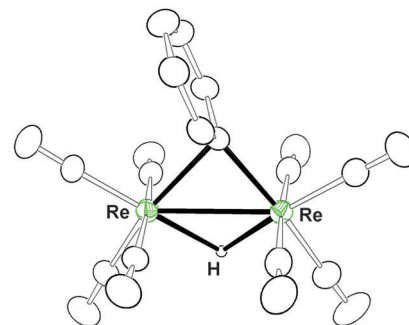
Zweikernige Metallkomplexe

R. D. Adams,* V. Rassolov,*
Y. O. Wong _____ 11186–11189



Facile C–H Bond Formation by Reductive Elimination at a Dinuclear Metal Site

Der elektronische ungesättigte Dirheniumkomplex $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-Ph})]$ wurde aus der Reaktion von $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-}\eta^2\text{-C(H)=C(H)}n\text{Bu}\}(\mu\text{-H})]$ mit $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Ph}]$ erhalten und durch Umsetzung mit HSnPh_3 in $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-Ph})]$ (siehe Bild) überführt. Dieser Hydridokomplex eliminiert bei Zugabe von NCMe Benzol.

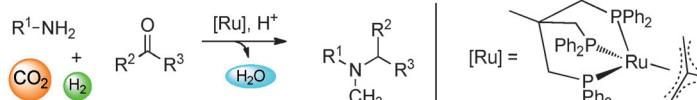


CO₂-Nutzung

K. Beydoun, G. Ghattas, K. Thenert,
J. Klankermayer,*
W. Leitner _____ 11190–11194



Ruthenium-Catalyzed Reductive Methylation of Imines Using Carbon Dioxide and Molecular Hydrogen



Tertiäre N-Methylamine wurden in guten bis exzellenten Ausbeuten durch die reduktive Methylierung von Iminen (als solche verwendet oder in situ aus Aminen und Aldehyden aufgebaut, siehe Schema) erhalten. Neben dem wohldefinierten Katalysator $[\text{Ru}(\text{triphos}) (\text{tmm})]$ diente

hier CO_2 als C₁-Quelle und H_2 als reduzierendes Agens. Die Methode ermöglichte weiterhin den Aufbau des Antimykotikums Butenafin in einem Schritt ohne Abfallprodukte, was die Atomeffizienz der Synthese erhöht.

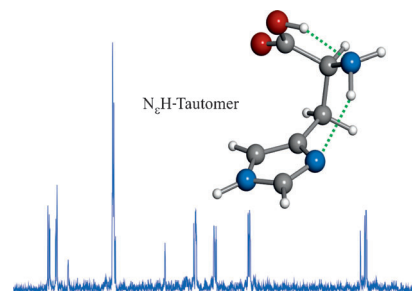
Mikrowellenspektroskopie

C. Bermúdez, S. Mata, C. Cabezas,
J. L. Alonso* _____ 11195–11198



Tautomerism in Neutral Histidine

Konformationsanalyse: Neutrales Histidin wurde in der Gasphase mittels Laserablation einer festen Verbindung hergestellt, und die tautomere N_eH-Form konnte im Rotationsspektrum (siehe Bild) nachgewiesen werden. Die quadrupolare Hyperfeinstruktur aufgrund der drei ¹⁴N-Kerne diente als ortsspezifische Sonde, um sowohl die tautomere Form als auch die Konfiguration der Seitenketten dieser proteinogenen Aminosäure aufzuklären.

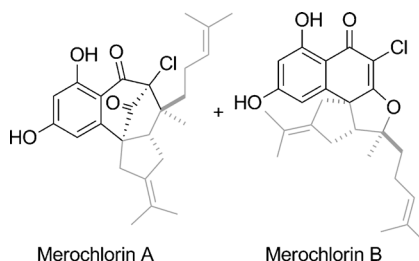


Naturstoffe

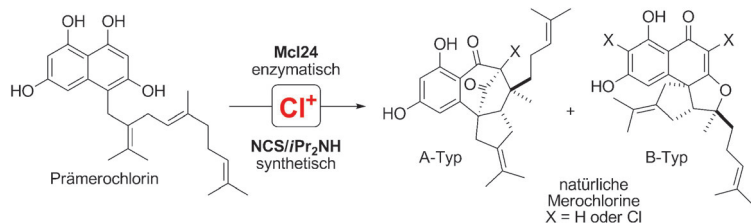
R. Teufel, L. Kaysser, M. T. Villaume,
S. Diethelm, M. K. Carbullido, P. S. Baran,
B. S. Moore* _____ 11199–11202



One-Pot Enzymatic Synthesis of Merochlorin A and B



So schnell kann's gehen: Der Biosynthesepfad zu den Merochlorinen A und B umfasst nur vier Enzyme und wurde in vitro vollständig rekonstituiert. Der Aufbauprozess beginnt mit den Metaboliten Dimethylallyldiphosphat, Geranyldiphosphat und Malonyl-CoA, aus denen ein ungewöhnliches Polyketid-Terpen-Hybridintermediat erzeugt wird. Oxidative Chlorierung und Terpencyclisierung schließen den erstaunlich kurzen Pfad zu den Merochlorinen ab.



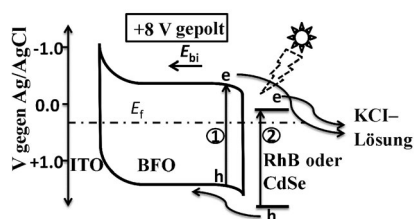
Natürliches Vorbild: Die Vanadium-abhängige Chlorperoxidase Mcl24 vermittelt eine komplexe Reaktionsfolge in der Merochlorin-Biosynthese, die eine ortsselektive Naphtholchlorierung und eine Sequenz aus oxidativer Des-

aromatisierung und Terpen cyclisierung unter Bildung des stereochemisch komplexen Kohlenstoffgerüsts umfasst. Nach dem Vorbild der enzymatischen Reaktion wurde ein chemisches Chlorierungsverfahren entwickelt.

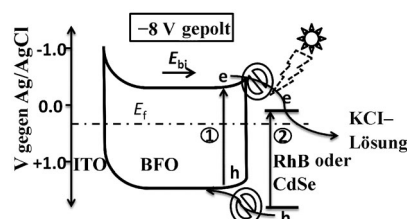
Naturstoffsynthese

S. Diethelm, R. Teufel, L. Kayser, B. S. Moore* 11203 – 11206

A Multitasking Vanadium-Dependent Chloroperoxidase as an Inspiration for the Chemical Synthesis of the Merochlorins



Hoch oder runter: Die Biegerichtung des BiFeO_3 (BFO)-Bands an der BFO-Elektrolyt-Grenzfläche einer polykristallinen BFO-Photoelektrode lässt sich durch Vorbehandlung mit +8 V bzw. -8 V vorgeben.

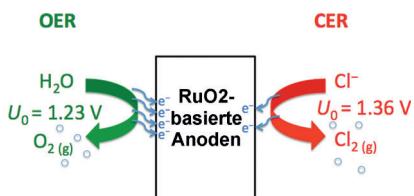


Somit ist es möglich, photoelektrochemische Reaktionen an einer einzigen ferroelektrischen Photoelektrode zu manipulieren.

Photoelektroden

D. Cao, Z. Wang, Nasori, L. Wen, Y. Mi, Y. Lei* 11207 – 11211

Switchable Charge-Transfer in the Photoelectrochemical Energy-Conversion Process of Ferroelectric BiFeO_3 Photoelectrodes



Auf mikroskopischer Ebene wurde die Selektivität in der industriell wichtigen Chloralkalielektrolyse durch eine Kombination von DFT-Rechnungen und einer Analyse von Vulkankurven studiert. Eine einzige TiO_2 (110)-Schicht auf RuO_2 (110) erhöht die Selektivität bezüglich Chlor- und Sauerstoffentwicklung (CER bzw. OER) um mehrere Größenordnungen, während die hohe Aktivität in der CER praktisch konstant bleibt.

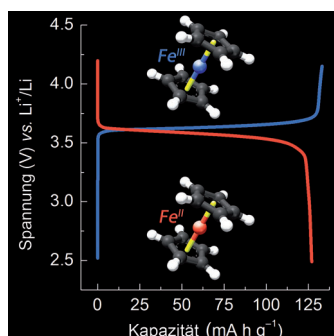
Elektrokatalyse

K. S. Exner, J. Anton, T. Jacob, H. Over* 11212 – 11215

Controlling Selectivity in the Chlorine Evolution Reaction over RuO_2 -Based Catalysts



Das Redox-Paar Ferrocen/Ferrocenium wird für die Herstellung einer Lithiumionen-Redox-Batterie mit einer flüssigen Kathode für die Speicherung elektrischer Energie verwendet. Die Redoxreaktion ist reversibel und sehr effizient. Sogar nach 250 kompletten Ladungs-/Entladungszyklen beträgt die Kapazität immer noch ca. 90% des Ausgangswertes und die Coulomb-Effizienz erreicht 98–100%.



Lithiumionen-Batterien

Y. Zhao, Y. Ding, J. Song, G. Li, G. Dong, J. B. Goodenough, G. Yu* 11216 – 11220

Sustainable Electrical Energy Storage through the Ferrocene/Ferrocenium Redox Reaction in Aprotic Electrolyte

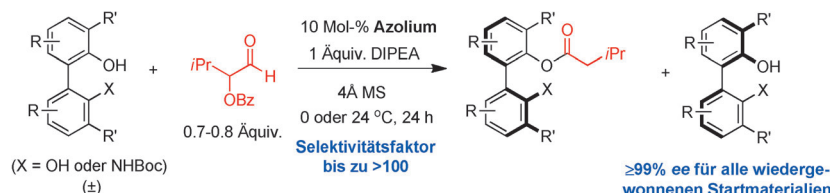


Asymmetrische Katalyse

S. Lu, S. B. Poh, Y. Zhao* 11221–11225



Kinetic Resolution of 1,1'-Biaryl-2,2'-Diols and Amino Alcohols through NHC-Catalyzed Atroposelective Acylation



BINOL- und NOBIN-Derivate werden durch NHC-katalysierte kinetische Racematspaltung mit hohen Enantioselektivitäten von ≥ 99% ee erhalten. Diese

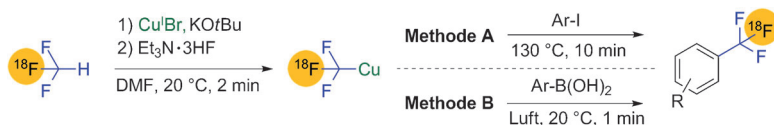
Methode stellt die erste hoch enantioselektive katalytische Acylierung von axial-chiralen Alkoholen dar.

Isotopenmarkierung

D. van der Born, C. Sewing, J. D. M. Herscheid, A. D. Windhorst, R. V. A. Orru, D. J. Vugts* 11226–11230



A Universal Procedure for the [¹⁸F]Trifluoromethylation of Aryl Iodides and Aryl Boronic Acids with Highly Improved Specific Activity



Spielend leicht markiert: Positronen-emissionstomographie(PET)-Tracer mit einer Aryl-[¹⁸F]CF₃-Gruppe und verbesserter spezifischer Aktivität können durch die Trifluormethylierung von Aryliodiden und -boronsäuren mit [¹⁸F]Trifluormethan syn-

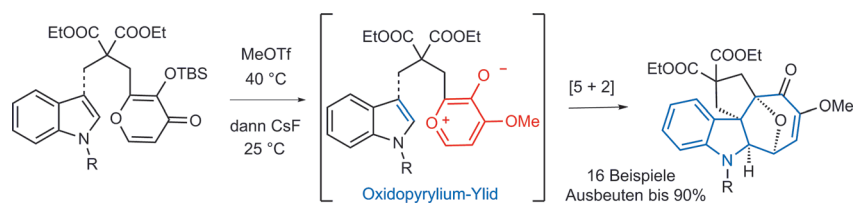
thetisiert werden (siehe Schema). Insbesondere die Trifluormethylierung von Arylboronsäuren verläuft schnell unter milden Bedingungen und eignet sich daher gut für die Herstellung von PET-Tracern.

Heterocyclensynthese

G. Mei, H. Yuan, Y. Gu, W. Chen, L. W. Chung, C.-C. Li* 11231–11235



Dearomative Indole [5+2] Cycloaddition Reactions: Stereoselective Synthesis of Cyclohepta[b]indoles



Brückenbau: Die Titelreaktion über ein Oxidopyrylium-Ylid resultiert in der effizienten und diastereoselektiven Synthese hoch funktionalisierter Oxacyclohepta[b]indole. Die milden Reaktionsbedingungen

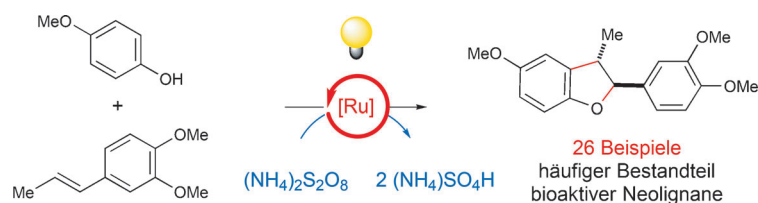
führen zu hoher Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen und zu *endo*-Selektivität. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl, Tf = Trifluormethansulfonyl.

Photokatalyse

T. R. Blum, Y. Zhu, S. A. Nordeen, T. P. Yoon* 11236–11239



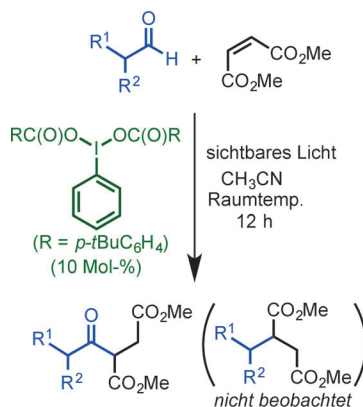
Photocatalytic Synthesis of Dihydrobenzofurans by Oxidative [3+2] Cycloaddition of Phenols



In einem guten Licht: Die vielseitigen Photoredoxeigenschaften von Ru^{II}-Chromophoren bieten eine Möglichkeit, effiziente oxidative Umsetzungen mit milden anorganischen Peroxysulfat-Oxidations-

mitteln zu koppeln. In diesem Beispiel wird die photokatalytische [3+2]-Cycloaddition von Phenolen mit elektronenreichen Styrolderivaten zur Herstellung von Dihydrobenzofuranen beschrieben.

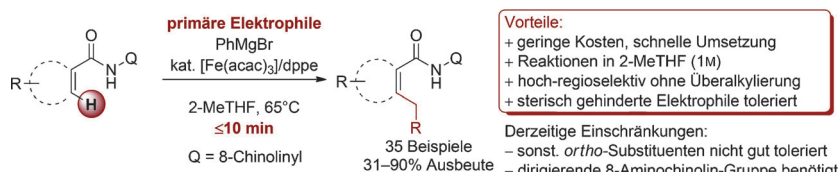
Ein radikaler Ansatz: Die milde photokatalytische Aktivierung der C(O)-H-Bindung in verzweigten Aldehyden bietet einfachen Zugang zu Acylradikalen, die mit elektrophilen Olefinen zu unsymmetrischen Ketonen abgefangen werden können. Besonders hervorzuheben bei diesem Ansatz ist die katalytische Verwendung von hypervalentem Iod(III) zur Erzeugung der Radikale.



Photochemie

S. A. Moteki, A. Usui, S. Selvakumar, T. Zhang, K. Maruoka* — 11240–11244

Metal-Free C–H Bond Activation of Branched Aldehydes with a Hypervalent Iodine(III) Catalyst under Visible-Light Photolysis: Successful Trapping with Electron-Deficient Olefins



ortho-Alkylierung

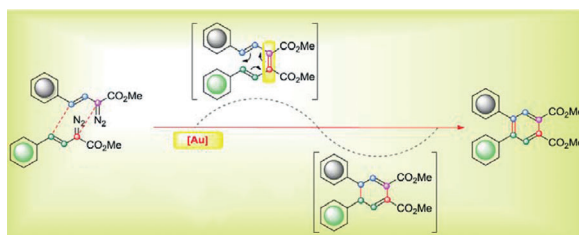
B. M. Monks, E. R. Fruchey, S. P. Cook* — 11245–11249

Iron-Catalyzed C(sp²)-H Alkylation of Carboxamides with Primary Electrophiles



Die direkte *ortho*-Alkylierung von auf 8-Aminochinolin basierenden Arylamiden gelang in hohen Ausbeuten mit primären

Alkylbromiden in Gegenwart eines Eisenkatalysators, 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe) und PhMgBr in 2-MeTHF.



Kreuzkupplungen

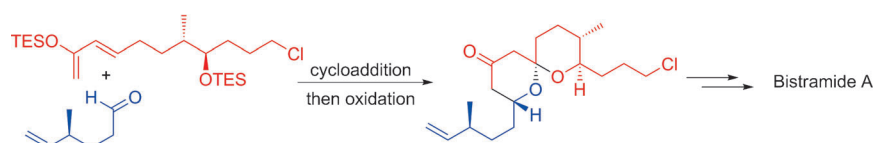
D. Zhang, G. Xu, D. Ding, C. Zhu, J. Li, J. Sun* — 11250–11254

Gold(I)-Catalyzed Diazo Coupling: Strategy towards Alkene Formation and Tandem Benzannulation



Doppelbindung oder Ring: Eine Gold(I)-katalysierte Kreuzkupplung von Diazoverbindungen liefert vielfach substituierte Alkene. Darüber hinaus sind Benzolderivate durch eine Gold(I)-vermittelte Tan-

demreaktion aus Vinyldiazoacetat-Kreuzkupplung, sequenzieller 6 π -Elektrocyclisierung und oxidativer Aromatisierung zugänglich.



Ein Aldehyd – zwei neue Ringe: Spiroacetale werden ausgehend von Aldehyden und funktionalisierten Dienen über eine konvergente „Teleskop“-Sequenz aus Cycloaddition, oxidativer C-H-Bindungsspaltung und Säurebehandlung erhalten.

Die Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen und die leicht zugänglichen Komponenten ermöglichen die Synthese strukturell komplexer Naturstoffe wie dem actinbindenden Zellgift Bistramid A mithilfe dieses Protokolls.

Naturstoffsynthese

X. Han, P. E. Floreancig* — 11255–11258

Spiroacetal Formation through Telescoped Cycloaddition and Carbon–Hydrogen Bond Functionalization: Total Synthesis of Bistramide A



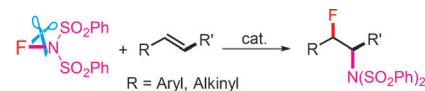
Synthesemethoden

H.-W. Zhang, Y. C. Song, J. B. Zhao,
J. P. Zhang,* Q. Zhang* – 11259–11263



Regioselective Radical Aminofluorination
of Styrenes

Doppelagent: Die Titelreaktion mit N-Fluorbenzolsulfonimid (NFSI) verläuft unter Kupferkatalyse hoch regioselektiv, wobei Produkte mit umgekehrter Regio-selektivität erhalten werden wie bei palladium- und nichtkatalysierten Prozessen. NFSI liefert dabei durch N-F-Homolyse sowohl Stickstoff- als auch Fluor-Radikal-spezies.



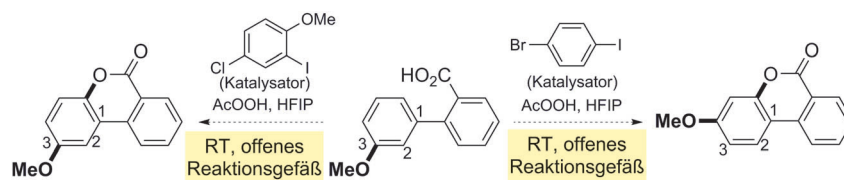
➤ radikalische Aminofluorierung
➤ hoch regioselektiv
➤ 24 Beispiele,
Ausbeuten bis 85%

Cyclisierungen

X. Wang, J. Gallardo-Donaire,
R. Martin* – 11264–11267



Mild ArI-Catalyzed C(sp²)-H or C(sp³)-H
Functionalization/C–O Formation: An
Intriguing Catalyst-Controlled Selectivity
Switch



I legt den Schalter um: Die Titelreaktion wird durch in situ erzeugte Iod(III)-Reagentien unter milden Bedingungen katalysiert. Die Umwandlung ist breit anwendbar und zeigt ein beispielloses

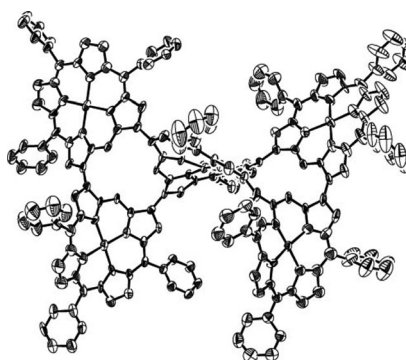
Selektivitätsprofil, das über die Art des Iodkatalysators bestimmt werden kann (siehe Schema; HFIP = 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol).

Kreuzkupplungen

H. Cai, K. Fujimoto, J. M. Lim, C. Wang,
W. Huang, Y. Rao, S. Zhang, H. Shi, B. Yin,
B. Chen, M. Ma, J. Song,* D. Kim,*
A. Osuka* – 11268–11271



Synthesis of Direct β -to- β Linked
Porphyrin Arrays with Large Electronic
Interactions: Branched and Cyclic
Oligomers



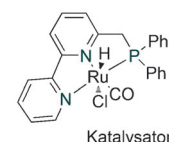
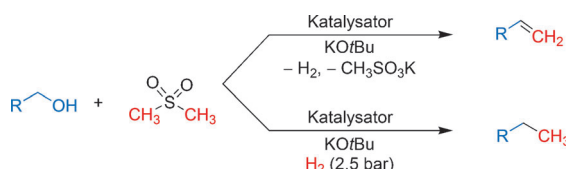
Makrocyclisierung der Makrocyclen: Die im Titel beschriebenen Porphyrintrimere und -pentamere wurden durch Suzuki-Miyaura-Kupplungen von β -Boryl- und β -Bromporphyrinen synthetisiert. Das cyclische Porphyrintrimer, das kleinste direkt verknüpfte cyclische Porphyrin, und das zugehörige Pentamer sind durch kleine HOMO-LUMO-Abstände, breite, nicht aufgespaltene Soret-Banden, rotverschobene Q-Banden und effiziente Übertragung von Anregungsenergie charakterisiert.

Ruthenium-Pinzettenkomplexe

D. Srimani, G. Leitus, Y. Ben-David,
D. Milstein* – 11272–11275



Direct Catalytic Olefination of Alcohols
with Sulfones



Die einstufige Olefinierung von Alkoholen mit Sulfonen zur Synthese von terminalen und internen Olefinen wird durch einen Ruthenium-Pinzettenkomplex katalysiert. Außerdem ermöglicht die Durchführung

dieser Reaktion mit Dimethylsulfon bei niedrigem Wasserstoffdruck die Umwandlung von Alkohol-Hydroxygruppen in Methylgruppen in einem Schritt.



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



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



Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access).



Diesen Artikel begleitet eines der Titel-
bilder dieses Hefts (Front- und Rück-
seite, innen und außen).



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

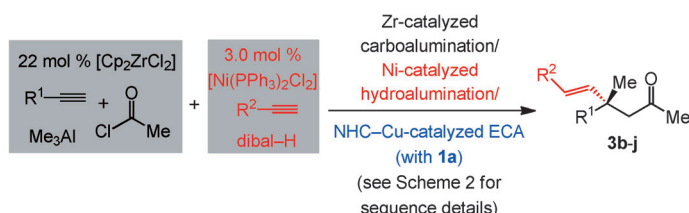


Hot Paper – von der Redaktion auf der
Basis von Gutachten als von großer
Bedeutung für ein besonders intensiv
bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

Angewandte Berichtigung

Einige Fußnoten in den Tabellen 1 und 2 dieser Zuschrift sind falsch zugeordnet. Die Fußnote für „ECA yield“ wurde zu [c] geändert (vormals [d]) und die Fußnote für die e.r.-Werte zu [d] (vormals [e]). Alle Ausbeuteangaben beziehen sich auf isolierte und gereinigte Produkte. Tabelle 1, Nr. 7 und 8, sind die einzigen Reaktionen mit dem Katalysator **1c**. In Tabelle 2, wurde nur bei Nr. 11 und 12 die Katalysatorvorstufe **1a** eingesetzt. Korrekte Versionen von Tabelle 1 und 2 sind hier gezeigt. Außerdem sind mit dieser Berichtigung auch korrigierte Hintergrundinformationen verfügbar.

Tabelle 1: Multicomponent catalytic reactions with β -alkenylaluminum reagents.^[a]



Entry	R ¹ ; R ²	ECA conv. [%] ^[b]	Prod.	Carbomet./acyl. yield [%] ^[c] ECA yield [%] ^[c]	e.r. ^[d]
1	<i>p</i> MeOC ₆ H ₄ ; C₆H₅	> 98	3b	40; 75	98:2
2	<i>p</i> BrC ₆ H ₄ ; C₆H₅	> 98	3c	63; 60	96:4
3	C ₆ H ₅ ; <i>p</i>MeOC₆H₄	> 98	3d	80; 60	96.5:3.5
4	C ₆ H ₅ ; <i>p</i>F₃CC₆H₄	> 98	3e	80; 72	98:2
5	<i>o</i> MeOC ₆ H ₄ ; C₆H₅	> 98	3f	80; 60	98:2
6	C ₆ H ₅ ; 3-thienyl	> 98	3g	80; 54	96.5:3.5
7	Cy; C₆H₅ ^[e]	> 98	3h	61; 51	97:3
8	CH ₂ C ₆ H ₅ ; C₆H₅ ^[e]	> 98	3i	80; 55	90.5:9.5
9	C ₆ H ₅ ; Cy	> 98	3j	80; 60	94.5:5.5

[a] Reactions were performed under N₂ atmosphere; enones generated with > 98% *E* selectivity in all cases. [b] Determined by analysis of 400 MHz ¹H NMR spectra of unpurified mixtures (± 2%). [c] Yield of isolated and purified products (± 5%). [d] Determined by HPLC analysis; see the Supporting Information for details. [e] NHC-Ag complex **1c** was used as catalyst precursor.

Tabelle 2: Multicomponent catalytic reactions with α -alkenylaluminum reagents.^[a]



Entry	R ¹ ; R ²	ECA conv. [%] ^[b]	Prod.	Carbomet./acyl. yield [%] ^[c] ECA yield [%] ^[c]	e.r. ^[d]
1	C ₆ H ₅ ; C₆H₅	> 98	4a	80; 82	99:1
2	<i>p</i> MeOC ₆ H ₄ ; C₆H₅	> 98	4b	40; 95	97.5:2.5
3	<i>m</i> FC ₆ H ₄ ; C₆H₅	> 98	4c	88; 88	99:1
4	<i>o</i> FC ₆ H ₄ ; C₆H₅	88	4d	60; 48	99:1
5	C ₆ H ₅ ; <i>p</i>MeOC₆H₄	> 98	4e	80; 95	98:2
6	C ₆ H ₅ ; <i>p</i>F₃CC₆H₄	> 98	4f	80; 80	97:3
7	C ₆ H ₅ ; <i>m</i>F₃CC₆H₄	> 98	4g	80; 97	98:2
8	C ₆ H ₅ ; <i>o</i>FC₆H₄	> 98	4h	80; 71	99:1
9	<i>p</i> MeOC ₆ H ₄ ; 3-thienyl	> 98	4i	40; 81	98:2
10	<i>p</i> BrC ₆ H ₄ ; C₆H₅	> 98	4j	63; 95	99:1
11	(CH ₂) ₂ OTBS; C₆H₅ ^[e]	> 98	4k	62; 87	95:5
12	CH ₂ C ₆ H ₅ ; C₆H₅ ^[e]	> 98	4l	80; 85	97.5:2.5
13	Cy; C₆H₅	> 98	4m	61; 83	92:8

[a] Reactions were performed under N₂ atmosphere; enones generated with > 98% *E* selectivity in all cases. [b] Determined by analysis of 400 MHz ¹H NMR spectra of unpurified mixtures (± 2%). [c] Yield of isolated and purified products (± 5%). [d] Determined by HPLC analysis; see the Supporting Information for details. [e] NHC-Ag complex **1a** was used as catalyst precursor.

A Multicomponent Ni-, Zr-, and Cu-Catalyzed Strategy for Enantioselective Synthesis of Alkenyl-Substituted Quaternary Carbons

K. P. McGrath,
A. H. Hoveyda* _____ **1941–1945**

Angew. Chem. **2014**, 126

DOI: 10.1002/ange.201309456