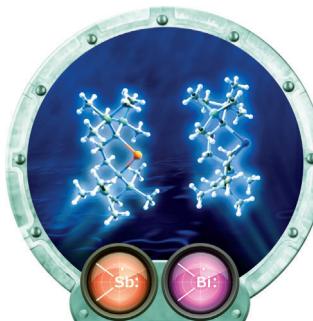


... eines Au@Ag-Kern-Schale-Nanopartikels offenbaren die Atomanordnung im Partikel. Das Titelbild zeigt die Verteilung von Au- (gelb) und Ag-Atomen (grau) in einem 15 nm großen Nanopartikel, wie von T. Maschmeyer und Mitarbeitern in ihrer Zuschrift auf S. 11372 ff. annähernd atomgenau bestimmt. Die Elemente sind nicht gleichmäßig über die Oberfläche verteilt; Ursachen hierfür sind die Oberflächenmorphologie sowie Rückstände aus der Partikelsynthese.

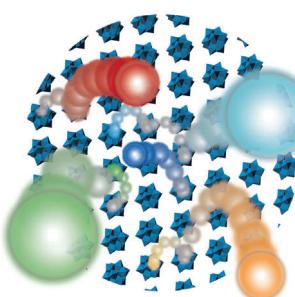
Stabile Sb- und Bi-Radikale

Die Synthese und spektroskopische Charakterisierung stabiler Stibinyl- und Bismutinylradikale in Lösung wird von S. Ishida, T. Iwamoto et al. in ihrer Zuschrift auf S. 11354 ff. beschrieben.



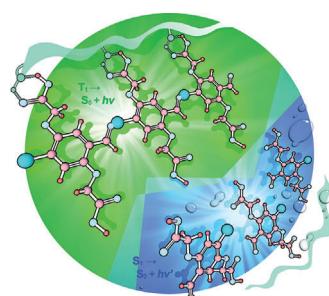
Elektronentransport

Durch Verknüpfen von Polyoxometallatclustern mit π -Molekül-Drähten bewirken R. Tsunashima et al. in ihrer Zuschrift auf S. 11410 ff. einen Elektronentransport zwischen einzelnen Clustern.



Phosphoreszenz

J. Kim et al. zeigen in der Zuschrift auf S. 11359 ff., dass durch Modulation der Stärke der Halogen- und Wasserstoffbrücken in einem organischen Luminophor-Polyvinylalkohol-System mit Wasser reversibel zwischen Phosphoreszenz und Fluoreszenz geschaltet werden kann.



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

jpiess@wiley-vch.de

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



Erhältlich im
App Store

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

- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.



Editorial



„... Moleküle mit mechanischen Bindungen, als deren archetypische Beispiele Catenane und Rotaxane zu nennen sind, haben sich im Laufe ihres 50-jährigen Daseins – nach einer nahezu zwei Jahrzehnte dauernden Induktionsperiode – immer öfter von rein intellektuellen Kuriositäten zu einem der Eckpfeiler der molekularen Nanotechnologie gemausert ...“

Lesen Sie mehr im Editorial von J. Fraser Stoddart.

J. F. Stoddart* — **11282 – 11284**

Mechanisch verzahnte Moleküle (MIMs)
für die Welt von morgen

Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

11301 – 11303

Autoren-Profile



„Mein schlimmster Albtraum ist von einem hohen Berg zu stürzen.“

Ich verliere mein Zeitgefühl, wenn ich meine Lieblingsromane lese ...“

Dies und mehr von und über He Tian finden Sie auf Seite 11308.

He Tian — **11308**

Nachrichten



W. Leitner



J. Klankermayer



T. F. Hofmann



F. Diederich

Europäischer Preis für nachhaltige Chemie:

W. Leitner und J. Klankermayer — **11309**

Preis für Fortschritte in der Anwendung der Agro- und Lebensmittelchemie:

T. F. Hofmann — **11309**

Bohlmann-Vorlesung:

F. Diederich — **11309**

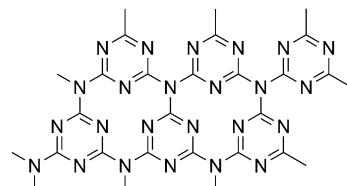
Bücher

Intelligent Stimuli-Responsive Materials

Quan Li

rezensiert von A. P. H. J. Schenning 11310

Vor 25 Jahren wurde eine diamantartige C_3N_4 -Phase postuliert. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist nun die Synthese einer s-Triazin-basierten Modifikation gelungen, die ähnlich wie Graphen und graphitische C/N/H-Phasen sehr interessante elektronische und katalytische Eigenschaften haben soll.



Die selektive Aktivierung von Methan und seine direkte Umwandlung in leichte Olefine und Arene bleibt eine anspruchsvolle Aufgabe. Wie neueste Arbeiten zeigen, erweist sich ein Katalysatormaterial, das aus gittergebundenen, einzelnen Eisenatomen besteht, als sehr aktiv und selektiv in der direkten, nichtoxidativen Umwandlung von Methan zu Ethylen, Benzol und Naphthalin, ohne dabei Koksablagerungen zu bilden.

**Highlights****Kohlenstoff(IV)-nitride**

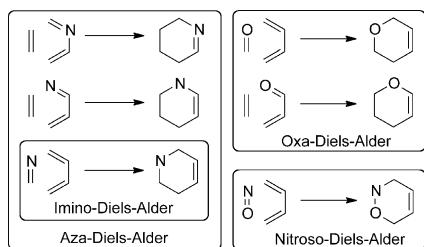
E. Kroke* 11314–11316

gt- C_3N_4 – das erste stabile binäre Kohlenstoff(IV)-nitrid**Heterogene Katalyse**M. Ruitenbeek,*
B. M. Weckhuysen* 11317–11319

Das vielseitige Verhalten von Eisen bei der selektiven Methanaktivierung – eine radikale Wendung



Wie alles anfing: Dieser Essay beschreibt die gemeinsamen Anstrengungen von Stewart Rubenstein und David und Sally Evans bei der Entwicklung des Zeichenprogramms ChemDraw, das 1986 eingeführt wurde. Heute, drei Jahrzehnte später, ist diese Software das am häufigsten benutzte Werkzeug für chemische Strukturzeichnungen in der organischen Chemie.



Die richtigen Werkzeuge: Die Hetero-Diels-Alder-Reaktion ist eine effiziente Methode zum Aufbau sechsgliedriger Aza- und Oxaringsysteme. Der Kurzaufsatzz gibt einen Überblick über die Anwendung dieser Reaktion in der Synthese von Naturstoffen und anderen biologisch wichtigen niedermolekularen Verbindungen.

Essays**ChemDraw**

D. A. Evans* 11320–11325

Die Geschichte des ChemDraw-Projekts

Kurzaufsätze**Asymmetrische Synthese**V. Eschenbrenner-Lux, K. Kumar,*
H. Waldmann* 11326–11337

Die asymmetrische Hetero-Diels-Alder-Reaktion in Synthesen biologisch relevanter Verbindungen

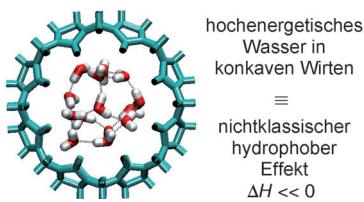
Aufsätze

Hydrophober Effekt

F. Biedermann,* W. M. Nau,*
H.-J. Schneider* **11338–11352**



Neues zum hydrophoben Effekt – Studien mit supramolekularen Komplexen zeigen hochenergetisches Wasser als nichtkovalente Bindungstriebkraft



Phobiebewältigung: Hydrophobe Effekte werden traditionell der Assoziation zweier lipophiler Moleküle zugeschrieben, die dann weniger Wassermoleküle für die Solvatisierung als zwei getrennte Einheiten benötigen; dies führt zu einem Entropie- oder Enthalpiegewinn. Studien mit supramolekularen Komplexen zeigen, dass ein anderer Mechanismus eine entscheidende Rolle spielen kann, bei dem H-Brücken-defizierte, hochenergetische Wassermoleküle in Kavitäten ersetzt werden.

Zuschriften

Radikale

S. Ishida,* F. Hirakawa, K. Furukawa,
K. Yoza, T. Iwamoto* **11354–11358**

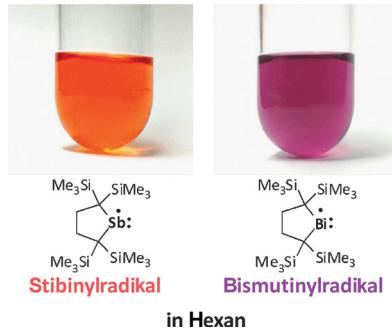


Persistent Antimony- and Bismuth-Centered Radicals in Solution



Frontispiz

Stabil: Die einfache Dissoziation von Distibinen und Dibismutinen mit zwei-zähnigen Alkylgruppen führt zu den entsprechenden stabilen Radikalen in Lösung. Die Stibinyl- und Bismutinylradikale wurden spektroskopisch charakterisiert und die thermodynamischen Parameter ihrer Dissoziationsgleichgewichte berechnet. Die Radikale reagieren mit einem stabilen Nitroxylradikal in guten Ausbeuten zu den Kreuzkupplungsprodukten.



Organische Leuchtmstoffe

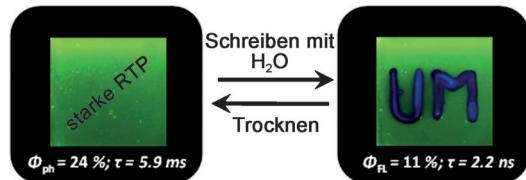
M. S. Kwon, D. Lee, S. Seo, J. Jung,
J. Kim* **11359–11363**



Tailoring Intermolecular Interactions for Efficient Room-Temperature Phosphorescence from Purely Organic Materials in Amorphous Polymer Matrices

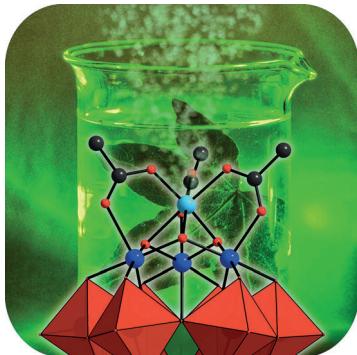


Rücktitelbild



Wasserstoff- und Halogenbrücken zwischen einem neuartigen Leuchtmstoff und einer Polyvinylalkohol(PVA)-Matrix führten zu einer hellen Raumtemperatur-phosphoreszenz mit einer Quantenausbeute von 24%. Die Modulation der

Stärke der Halogen- und Wasserstoffbrücken in dem System aus rein organischem Leuchtmstoff und PVA durch Wasser ermöglichte ein reversibles Schalten zwischen Phosphoreszenz (grün) und Fluoreszenz (blau; siehe Bild).



Künstliche Photosynthese: Ein gemischtvaleenter Tetramanganoxokomplex mit einem anorganischen Polyoxowolframat-Liganden ist ein funktionelles Analogon des sauerstoffentwickelnden Komplexes in Photosystem II. In Gegenwart von $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ($bpy = 2,2'$ -Bipyridin) und $S_2O_8^{2-}$ bewirkt dieser Komplex die Entwicklung von Sauerstoff in einem lichtgetriebenen Katalysezyklus.

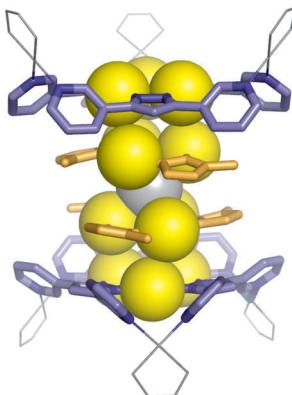
Photosynthese

R. Al-Oweini, A. Sartorel, B. S. Bassil,
M. Natali, S. Berardi, F. Scandola,*
U. Kortz,* M. Bonchio* — **11364–11367**

Photocatalytic Water Oxidation by a Mixed-Valent $Mn^{III}_3Mn^{IV}O_3$ Manganese Oxo Core that Mimics the Natural Oxygen-Evolving Center



Innentitelbild



Gold anhäufen: Ein flacher, konkaver $Pd^{II}_3Au^{I}_3$ -Komplex wurde durch die Pd^{II} -vermittelte Verbindung der peripheren Pyridylgruppen eines planaren Au^{I}_3 -Komplexes erzeugt. Der schalenförmige Wirt nimmt die flachen Au^{I}_3 -Gäste auf und bildet dreidimensionale Au^{I} -Anordnungen. Die Anzahl der Au^{I}_3 -Stapel (n) wurde durch die Änderung des Lösungsmittels und durch die Zugabe von Ag^+ -Ionen systematisch verändert.

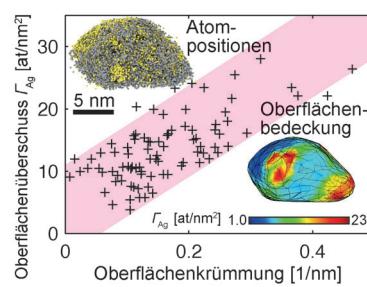
Metallionencluster

T. Osuga, T. Murase, M. Hoshino,
M. Fujita* — **11368–11371**

A Tray-Shaped, Pd^{II} -Clipped Au_3 Complex as a Scaffold for the Modular Assembly of $[3 \times n]$ Au Ion Clusters



Die atomare Struktur von $Au@Ag$ -Nanopartikeln wurde mittels Atomsonden-tomographie bestimmt. Die Anordnung der Atome auf dem Partikel kann mit einer Auflösung von ± 0.5 nm rekonstruiert werden. Dabei zeigt sich, dass Rückstände aus der Synthese die Ag-Oberflächenbedeckung beeinflussen. Darüber hinaus existiert eine Beziehung zwischen der Oberflächenkrümmung des Partikels und der Ag-Oberflächenbedeckung (ausgedrückt durch den Oberflächenüberschuss, Γ_{Ag}).



Nanopartikeloberflächen

P. Felfer, P. Benndorf, A. Masters,
T. Maschmeyer,*
J. M. Cairney — **11372–11375**

Revealing the Distribution of the Atoms within Individual Bimetallic Catalyst Nanoparticles



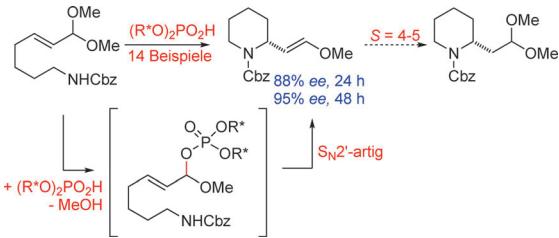
Titelbild



Organokatalyse

Z. Sun, G. A. Winschel,
P. M. Zimmerman,*
P. Nagorny* — **11376–11380**

Enantioselective Synthesis of Piperidines through the Formation of Chiral Mixed Phosphoric Acid Acetals: Experimental and Theoretical Studies



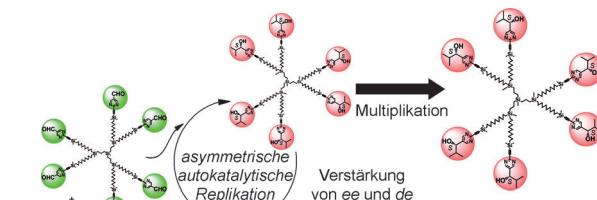
Eine enantioselektive Cyclisierung ungesättigter Acetale mit einem chiralen Phosphorsäurekatalysator führt zu funktionalisierten Piperidinen. Die dabei erhaltenen chiralen Enolether durchlaufen anschließend in situ eine Enantiomeren-

anreicherung. Eine neue Rechenmethode wurde genutzt, um den Mechanismus und die Stereoselektivität dieser Transformation zu beleuchten. Cbz = Benzyl-oxykarbonyl; S = Anreicherungsfaktor.

Asymmetrische Verstärkung

T. Kawasaki, M. Nakaoda, Y. Takahashi,
Y. Kanto, N. Kuruhara, K. Hosoi, I. Sato,
A. Matsumoto, K. Soai* — **11381–11384**

Self-Replication and Amplification of Enantiomeric Excess of Chiral Multifunctionalized Large Molecules by Asymmetric Autocatalysis



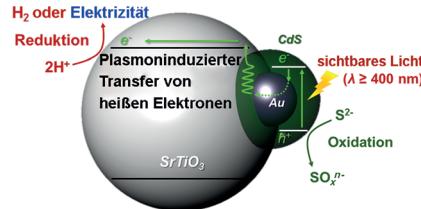
Große chirale Moleküle mit verzweigtem Hexa(alkylsilan)-Gerüst katalysieren die asymmetrische Produktion von Molekülen mit derselben Struktur. Die Chiralität

der großen Moleküle steuert dabei die enantioselektive Einführung mehrerer Kohlenstoffstereozentren in einer einzigen Reaktion.

Heiße Elektronen

S. Yu, Y. H. Kim, S. Y. Lee, H. D. Song,
J. Yi* — **11385–11389**

Hot-Electron-Transfer Enhancement for the Efficient Energy Conversion of Visible Light



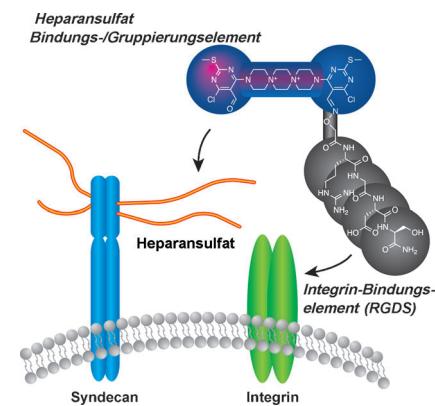
Eine Kern-Schale-Nanostruktur mit drei Bestandteilen ermöglicht die effiziente Produktion von H₂ aus Wasser bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Dies gelingt durch die verbesserte Injektion von heißen Elektronen, die Bildung eines Schottky-Kontakts und leistungsstarkes Elektronenfiltern. Der Verlauf der Elektronenübertragung wurde mit Gleichgewichts- und zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie aufgeklärt.

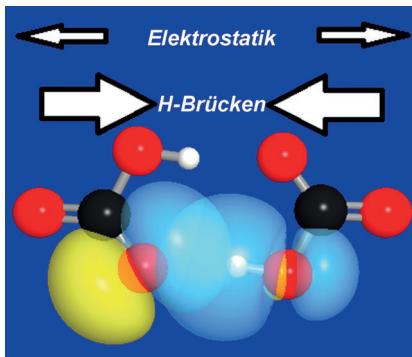
Chemische Biologie

H. L. Frisco-Cabanos, M. Watanabe,
N. Okumura, K. Kusamori, N. Takemoto,
J. Takaya, S. Sato, S. Yamazoe, Y. Takakura,
S. Kinoshita, M. Nishikawa,*
N. Koizumi,* M. Uesugi* — **11390–11395**

Synthetic Molecules that Protect Cells from Anoikis and Their Use in Cell Transplantation

Mehr Erfolg bei Zelltransplantationen: Neue synthetische Moleküle, die Zellen vor der durch Ablösung verursachten Apoptose (Anoikis) schützen und den Erfolg der Zell-Einpflanzung steigern, wurden in einem Mausmodell mit Diabetes Typ 2 und einem Kaninchenmodell mit einer kornealen Endothelerkrankung untersucht. Diese Moleküle sind die ersten künstlich hergestellten, löslichen Zweifachagonisten von Heparansulfat-haltigem Syndecan und Integrin.



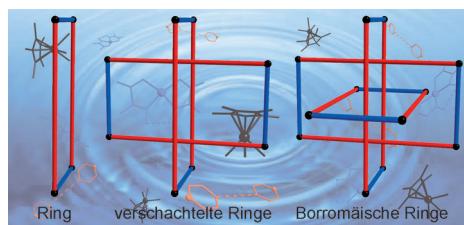


Lehrmeinung hinterfragt: Neuartige wasserstoffverbrückte Anion-Anion- oder Kation-Kation-Komplexe weisen eine hohe kinetische Stabilität und die typischen theoretischen (resonanzartigen $n_O\cdots\sigma^*\text{OH}$), strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften von Wasserstoffbrücken auf, trotz des entgegengesetzten Einflusses von elektrostatischen Coulomb-Kräften, die manchmal als essenziell für die Bildung von H-Brücken angesehen werden.

Bindungstheorie

F. Weinhold,* R. A. Klein 11396–11399

Anti-Electrostatic Hydrogen Bonds



Supramolekulare Chemie

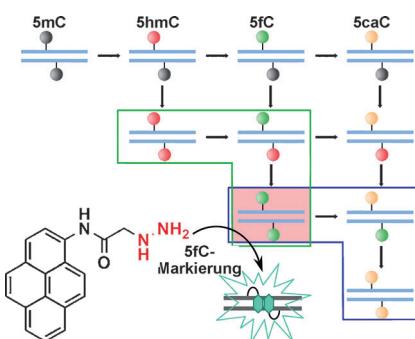
S. L. Huang, Y. J. Lin, Z. H. Li,
G. X. Jin* 11400–11404

Self-Assembly of Molecular Borromean Rings from Bimetallic Coordination Rectangles



Eng umschlungen: Der Aufbau molekularer Borromäischer Ringe stellt Chemiker vor eine große Herausforderung. Als Alternative zu stufenweisen Synthesen unter Anwendung einer definierten Trieb-

kraft wird ein Selbstorganisationsansatz beschrieben, der auf der Bildung molekularer Rechtecke beruht. Dichtefunktionalrechnungen stützen die Bildung der gewünschten Spezies.

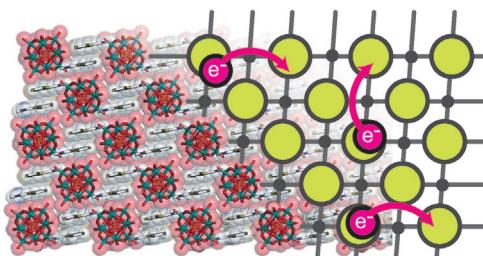


Die einzigartigen Fluoreszenzeigenschaften der Pyrenegruppe bilden die Grundlage einer empfindlichen Fluoreszenzsonde, die nicht nur 5-Formylcytosin(5fC)-Positionen angreift, sondern auch zwischen symmetrischen und unsymmetrischen 5fC-Positionen in Doppelstrang-DNA im Rahmen der TET-abhängigen 5mC-Oxidation *in vitro* unterscheidet. Symmetrisches 5fC machte dabei den größten Teil der 5fC-Positionen aus.

DNA-Demethylierung

L. Xu, Y.-C. Chen, J. Chong, A. Fin,
L. S. McCoy, J. Xu, C. Zhang,
D. Wang* 11405–11409

Pyrene-Based Quantitative Detection of the 5-Formylcytosine Loci Symmetry in the CpG Duplex Content during TET-Dependent Demethylation



Kurzschluss: In gemischtvalenten Polyoxometallaten (POM) sind die Elektronen üblicherweise über das Metallcluster-anion delokalisiert, und es treten kaum Interclusterwechselwirkungen auf. Werden gemischtvalente POMs aber

durch kationische π -konjugierte Tetra-thiafulvalen-Derivate mit Pyridiniumsubstituenten elektrisch leitend miteinander verbunden, so kann dies zu einem Elektronen hüpfen führen.

Molekulare Elektronik

R. Tsunashima,* Y. Iwamoto, Y. Baba,
C. Kato, K. Ichihashi, S. Nishihara,
K. Inoue, K. Ishiguro, Y.-F. Song,
T. Akutagawa 11410–11413

Electrical Network of Single-Crystalline Metal Oxide Nanoclusters Wired by π -Molecules



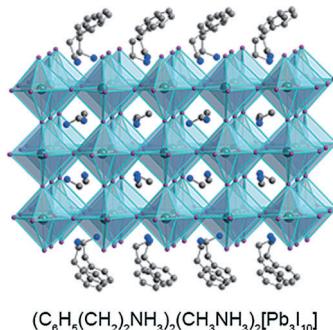
Innen-Rücktitelbild



Perowskit-Solarzellen

I. C. Smith, E. T. Hoke, D. Solis-Ibarra,
M. D. McGehee,
H. I. Karunadasa* — **11414–11417**

 A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability



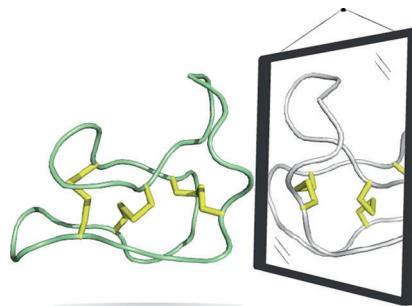
2D-Pb-I-Perowskite (siehe Bild) absorbieren Licht in Solarzellen mit einer Leerlaufspannung von 1.18 V und einem Wirkungsgrad von 4.73 %. Ihre 3D-Analoga sind ebenfalls vielversprechend, allerdings sehr feuchtigkeitsempfindlich. 2D-Perowskite sind in dieser Hinsicht resistent, und die Zellen können in feuchter Umgebung gefertigt werden. Diese Schichtmaterialien könnten bessere Möglichkeiten bei der Materialoptimierung auf molekularer Ebene eröffnen.

Cyclische Peptide

C. K. Wang, G. J. King, S. E. Northfield,
P. G. Ojeda, D. J. Craik* — **11418–11423**

 Racemic and Quasi-Racemic X-ray Structures of Cyclic Disulfide-Rich Peptide Drug Scaffolds

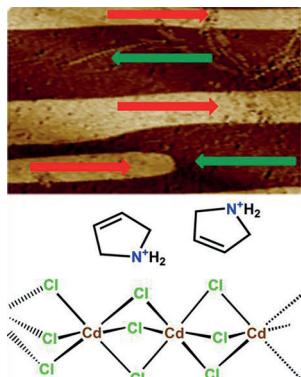
Blick in den Spiegel: Cyclische Disulfidreiche Peptide sind außergewöhnlich stabil und somit vielversprechende Gerüste im Wirkstoffdesign. Andererseits ist die Kristallisation Disulfid-reicher Peptide für gewöhnlich auch schwierig. Um diese Einschränkung zu überwinden, wurden die L- und D-Formen dreier prototypischer cyclischer Disulfid-reicher Peptide synthetisiert und Kristallisationsstudien an den racemischen Mischungen durchgeführt.



Molekulare Ferroelektrizität

H.-Y. Ye, Y. Zhang, D.-W. Fu,
R.-G. Xiong* — **11424–11429**

 An Above-Room-Temperature Ferroelectric Organo–Metal Halide Perovskite: (3-Pyrrolinium)(CdCl₃)



Einfache Zutaten: Das hexagonale schichtförmige Perowskit-artige Material (3-Pyrrolinium)(CdCl₃) ist oberhalb Raumtemperatur ferroelektrisch (Curie-Temperatur: $T_c = 316$ K), zeigt einen anomalen photovoltaischen Effekt mit einer Leerlaufspannung von 32 V und bildet streifenförmige elektrische Domänen als Folge spontaner Polarisation (siehe Piezokraftmikrograph).

Biomimetische Vesikel

R. Tamate, T. Ueki,* M. Shibayama,
R. Yoshida* — **11430–11434**

 Self-Oscillating Vesicles: Spontaneous Cyclic Structural Changes of Synthetic Diblock Copolymers



Wankelmütige Vesikel: Unter Verwendung synthetischer Polymere wurden biomimetische selbstoszillierende Vesikel entwickelt,

die autonome und zyklische Strukturänderungen zwischen Vesikeln und Unimeren ohne externe Stimuli eingehen.

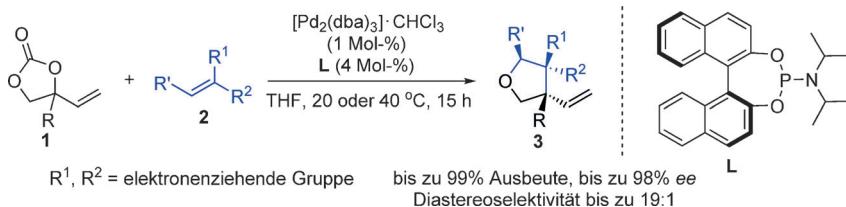


Unter Wasser fest verankert: Ohne äußere Einflüsse erschweren repulsive Hydrationskräfte die Adhäsion in feuchter Umgebung. Die direkte Messung der Hydratationswasser-Dynamik durch NMR-Relaxometrie bei 10 GHz zeigte, dass das hydrophobste Muscheladhäsionsprotein, und nicht das mit der höchsten 3,4-Dihydroxyphenylalanin-Anreicherung, effektiv die Oberfläche trocknet und repulsive Hydrationskräfte überwindet, um spontan an Oberflächen zu adsorbieren und eine Adhäsion vorzubereiten.

Adhäsion in feuchter Umgebung

Y. Akdogan, W. Wei, K.-Y. Huang,
Y. Kageyama, E. W. Danner, D. R. Miller,
N. R. Martinez Rodriguez, J. H. Waite,
S. Han* **11435 – 11438**

Intrinsic Surface-Drying Properties of Bioadhesive Proteins



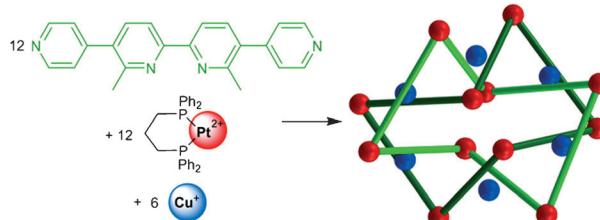
Benachbarte quartäre Stereozentren, die vollständig kohlenstoffsubstituiert sind, werden über eine Pd-katalysierte, decarboxylierende Cycloaddition von Vinylethylene-carbonaten **1** mit Michael-Akzeptoren **2** aufgebaut (siehe Bild). Unter Verwendung eines Palladiumkomplexes, der aus

$[\text{Pd}_2(\text{dab})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ und dem Phosphoramidit **L** erhalten wird, werden die mehrfach funktionalisierten Tetrahydrofurane **3** in hohen Ausbeuten sowie mit hohen Diastereo- und Enantioselektivitäten erhalten.

Asymmetrische Katalyse

A. Khan, L. Yang, J. Xu, L. Y. Jin,
Y. J. Zhang* **11439 – 11442**

Palladium-Catalyzed Asymmetric Decarboxylative Cycloaddition of Vinylethylene Carbonates with Michael Acceptors: Construction of Vicinal Quaternary Stereocenters



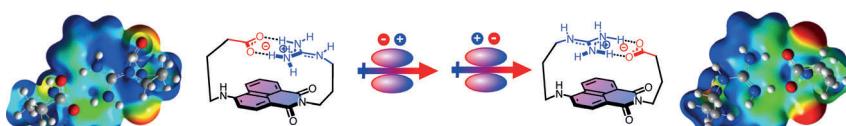
Molekulare Verschlingung: Eine molekulare Salomonische Schlinge wird durch die Selbstorganisation von zwölf *cis*-blockierten Pt^{2+} -Komplexen, sechs Cu^{+} -Ionen und

zwölf starren N-Donorliganden erhalten. Der Komplex stellt eine molekulare Variante eines dreidimensional verschlungenen Sechsecks dar.

Supramolekulare Chemie

C. Schouwey, J. J. Holstein, R. Scopelliti,
K. O. Zhurov, K. O. Nagornov,
Y. O. Tsybin, O. S. Smart, G. Bricogne,
K. Severin* **11443 – 11447**

Self-Assembly of a Giant Molecular Solomon Link from 30 Subcomponents



Es gehören immer zwei dazu: Theoretische und experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass Anion- π - und Kation- π -Wechselwirkungen gleichzeitig auf derselben aromatischen Oberfläche auftreten

können. Die resultierende Ionenpaar- π -Wechselwirkung verschiebt die Absorption von Push-pull-Chromophoren in den roten Bereich.

π -Wechselwirkungen

K. Fujisawa, C. Beuchat,
M. Humbert-Droz, A. Wilson,
T. A. Wesolowski, J. Mareda, N. Sakai,
S. Matile* **11448 – 11451**

Anion- π and Cation- π Interactions on the Same Surface

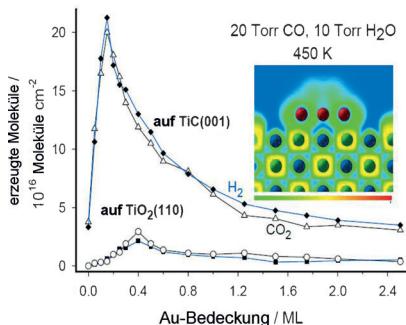


Wasserstofferzeugung

J. A. Rodriguez,* P. J. Ramírez,
G.-G. Asara, F. Viñes, J. Evans, P. Liu,
J. M. Ricart, F. Illas — 11452–11456



Charge Polarization at a Au–TiC Interface and the Generation of Highly Active and Selective Catalysts for the Low-Temperature Water–Gas Shift Reaction



In Kontakt mit TiC(001) gehen Au-Atome eine signifikante Ladungspolarisation ein. Durch die starken Metall-Träger-Wechselwirkungen ist Au/TiC(001) ein ausgezeichneter Katalysator für die Wassergas-Shift(WGS)-Reaktion bei niedrigen Temperaturen, dessen Umsatzfrequenz um Größenordnungen über Werten für herkömmliche Metall-Oxid-Katalysatoren liegt (siehe Bild). DFT-Rechnungen deuten auf einen assoziativen WGS-Mechanismus hin, bei dem HOOC als wichtiges Intermediat auftritt.

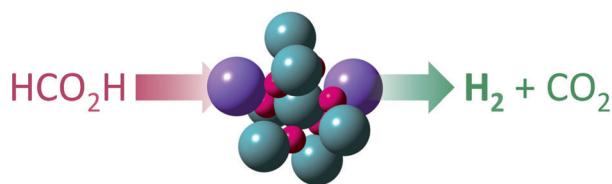


Dehydrierung von Ameisensäure

R. I. J. Amos,* F. Heinroth, B. Chan,*
S. Zheng, B. S. Haynes, C. J. Easton,
A. F. Masters,* L. Radom,*
T. Maschmeyer* — 11457–11461



Hydrogen from Formic Acid through Its Selective Disproportionation over Sodium Germanate—A Non-Transition-Metal Catalysis System



Am Computer entworfen wurde ein robuster Katalysator für die selektive Dehydrierung von Ameisensäure unter Freisetzung von Wasserstoff, der sich im Experiment bewährte. Diese Entwicklung stellt

einen wichtigen Schritt in Richtung der Anwendung des erneuerbaren Rohstoffs Ameisensäure als Speicher- und Transportform von Wasserstoff dar.

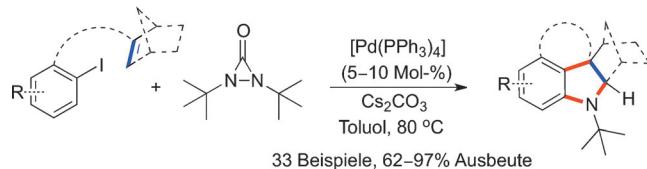


Heterocyclen

H. Zheng, Y. Zhu, Y. Shi* — 11462–11466



Palladium(0)-Catalyzed Heck Reaction/C–H Activation/Amination Sequence with Diaziridinone: A Facile Approach to Indolines



Ein Ring führt zum anderen: Indoline – wichtige Bestandteile verschiedener biologisch signifikanter Verbindungen – werden über die Titelreaktionssequenz unter Verwendung von Di-*tert*-butyldiazi-

ridinon aufgebaut. Der Prozess verläuft wahrscheinlich über einen Pallada(II)-Cyclus, der nach oxidativer Addition an das Diaziridinon und zwei darauf folgenden C-N-Kupplungen das Indolin freisetzt.

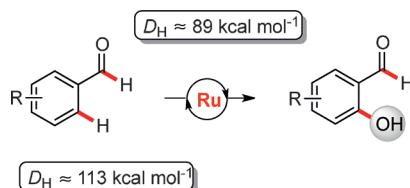


C–H-Aktivierung

F. Yang, K. Rauch, K. Kettenhoit,
L. Ackermann* — 11467–11470



Aldehyde-Assisted Ruthenium(II)-Catalyzed C–H Oxygenations

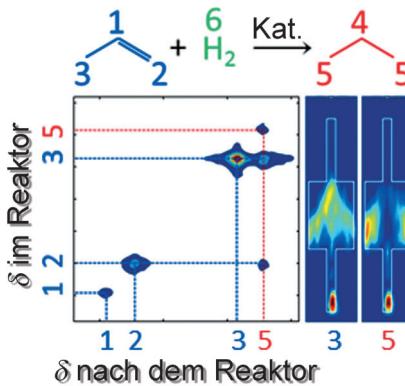


- ausgezeichnete Chemoselektivität
- schwach koordinierende Aldehyde
- synthetisch nützliche Formylgruppe
- milde Reaktionsbedingungen

Die schwächste Bindung: Anspruchsvolle Aryl-C–H-Oxygenierungen von schwach koordinierenden Aldehyden verlaufen in Gegenwart von vielseitigen Ruthenium(II)-Katalysatoren und unter milden Reakti-

onsbedingungen mit hoher Chemoselektivität. Diese Umsetzung zeichnet sich zudem durch eine große Substratbreite und eine ausgezeichnete Positionsselektivität aus.

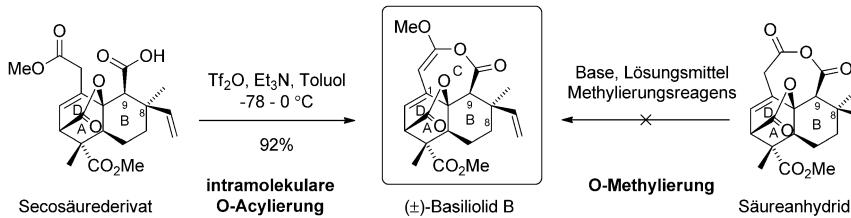
Erhöhte NMR-Empfindlichkeit: Mithilfe von RD-EXSY (remote detection exchange NMR spectroscopy) und indirekten räumlichen Informationen, die aus Flugzeitdaten erhalten werden, können Informationen über die aktiven Regionen, Reaktionswege und Zwischenprodukte in einem Mikrochip-Reaktor gewonnen werden. Eine direkte räumliche Auflösung lässt sich erreichen, indem man die Prinzipien der Hadamard-Spektroskopie auf RD-EXSY anwendet.



Bildgebung im Mikroreaktor

V.-V. Telkki,* V. V. Zhivonitko, A. Selent, G. Scotti, J. Leppäniemi, S. Franssila, I. V. Koptyug ————— 11471–11475

Lab-on-a-Chip Reactor Imaging with Unprecedented Chemical Resolution by Hadamard-Encoded Remote Detection NMR



Totalsynthese

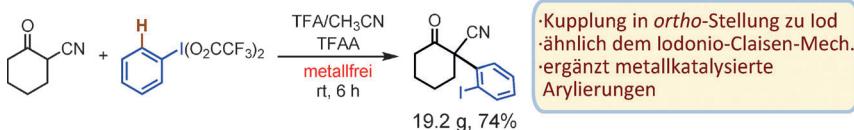
L. Min, Y. Zhang, X. Liang, J. Huang, W. Bao, C.-S. Lee* ————— 11476–11479

A Biomimetic Synthesis of (±)-Basilolid B



O-Acylierung oder O-Methylierung? Der biosynthetische Ursprung des C-Ringes des Basilolid/Transtananolid-Gerüsts wurde durch Untersuchung der vorgeschlagenen Biosynthesewege (O-Acylierung und O-Methylierung) aufgeklärt. Die

intramolekulare O-Acylierung des Secosäurederivats lieferte (±)-Basilolid B in 92% Ausbeute. Das zeigt, dass das Secosäurederivat wahrscheinlich ein Vorfänger von Basilolid B und keine biosynthetische Sackgasse ist.



[3,3]-Iodoniumenolat-Umlagerung: Aktivierte Ketonderivate, einschließlich β-Dicarbonyl- und α-Cyanketonen, reagieren mit $\text{ArI}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ -Reagentien zu α-arylierten Produkten, in denen das Iodatom in *ortho*-Stellung zur neuen C-C-Bindung steht. Die Reaktion findet unter sauren

Bedingungen statt. Diese formale C-H-Funktionalisierung verläuft vermutlich über eine [3,3]-Umlagerung eines Iodoniumenolats. Die resultierenden α-(2-Iodaryl)-Ketone sind vielseitige Synthesebausteine.

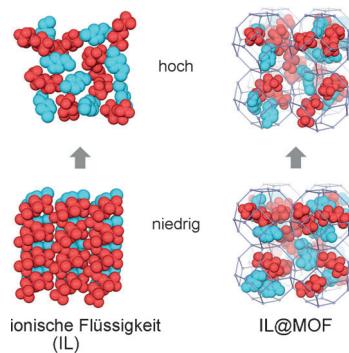
Synthesemethoden

Z. Jia, E. Gálvez, R. M. Sebastián, R. Pleixats, Á. Álvarez-Larena, E. Martín, A. Vallribera,* A. Shafir* ————— 11480–11483

An Alternative to the Classical α -Arylation: The Transfer of an Intact 2-Iodoaryl from $\text{ArI}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$



Ionen in Poren: Eine ionische Flüssigkeit wurde in die Mikroporen einer Metallorganischen Gerüstverbindung (MOF) eingelagert, und das Phasenverhalten der eingeschlossenen IL wurde mithilfe von dynamischer Differenzkalorimetrie und Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Die IL im Innern der Mikroporen zeigte keinen ausgeprägten Gefrierübergang bis hin zu der niedrigen Temperatur, bei der die IL als Volumenphase gefriert.



Metall-organische Gerüstverbindungen

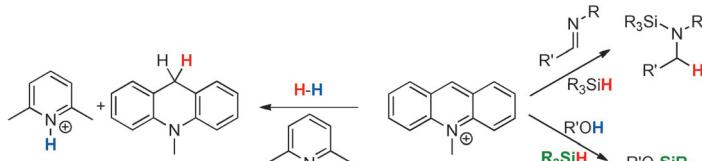
K. Fujie,* T. Yamada, R. Ikeda, H. Kitagawa* ————— 11484–11487

Introduction of an Ionic Liquid into the Micropores of a Metal–Organic Framework and Its Anomalous Phase Behavior



Synthesemethoden

E. R. Clark,
M. J. Ingleson* **11488–11491**



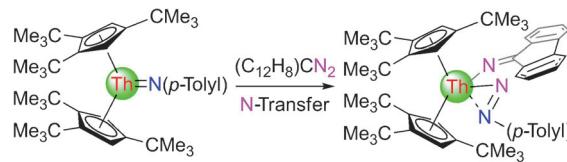
N-Methylacridinium Salts: Carbon Lewis Acids in Frustrated Lewis Pairs for σ-Bond Activation and Catalytic Reductions

Weiche Lewis-Säuren: *N*-Methylacridinium-Salze sind vielseitige Lewis-Säuren im Kontext frustrierter Lewis-Paare

für stöchiometrische und katalytische Umwandlungen unter H_2 -Aktivierung.

Actinoidchemie

W. Ren, E. Zhou, B. Fang, G. Hou, G. Zi,*
D.-C. Fang,*
M. D. Walter* **11492–11496**

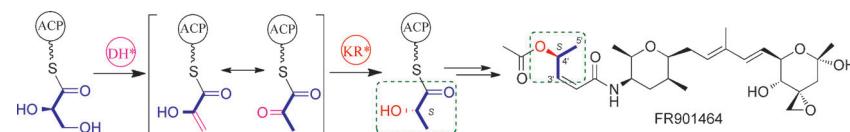


Ein N mehr oder weniger ...: Ein Thoriumimidokomplex reagiert mit 9-Diazo-fluoren unter [2+2]-Cycloaddition zu einem η^2 -Diazenido(iminato)komplex (siehe Schema). Dagegen führt die

Umsetzung desselben Komplexes mit einem organischen Azid über [2+3]-Cycloaddition zu einem Tetraazametalacyclopenten.

Polyketidbiosynthese

H.-Y. He, H. Yuan, M.-C. Tang,
G.-L. Tang* **11497–11501**



An Unusual Dehydratase Acting on Glycerate and a Ketoreducatase Stereoselectively Reducing α-Ketone in Polyketide Starter Unit Biosynthesis

Die biochemische Charakterisierung einer Dehydratase und einer Ketoreduktase-ähnlichen Domäne (DH^* - KR^*) im Lade-modul der FR901464-Polyketid-Synthase ergab, dass DH^* die Dehydratisierung eines an das Acyl-Carrier-Protein (ACP)

gebundenen Glycerats zu einem ACP-verknüpften Pyruvat katalysiert. Die KR^* -Domäne führt dann die α -Ketonreduktion aus, wobei sich L-Lactyl-S-ACP bildet, das als Startereinheit für die Polyketid-Biosynthese fungiert.

Chemische Ökologie

F. C. Wouters, M. Reichelt, G. Glauser,
E. Bauer, M. Erb, J. Gershenson,
D. G. Vassão* **11502–11506**



Reglucosylation of the Benzoxazinoid DIMBOA with Inversion of Stereochemical Configuration is a Detoxification Strategy in Lepidopteran Herbivores

Die Abwehr ausgeschaltet: Gräser produzieren Benzoxazinoid(BXD)-Glucoside als chemische Abwehr gegen Herbivore. (2R)-DIMBOA-Glc, das wichtigste BXD in Mais, wird nach dem Verzehr durch Glucosidasen zu dem giftigen Aglycon

DIMBOA hydrolysiert. Die Raupen einiger *Spodoptera*-Spezies desaktivieren dieses Toxin aber elegant durch stereospezifische Reglucosylierung zu (2S)-DIMBOA-Glc, einem Epimer der pflanzlichen Substanz, das inert gegen Mais-Glucosidasen ist.



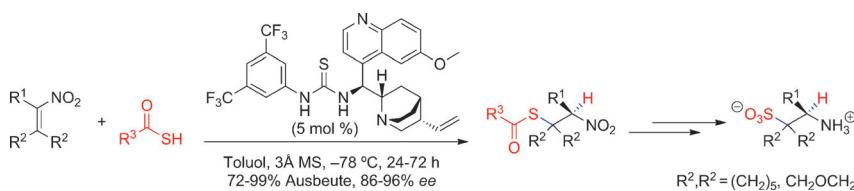
Einfach, aber leistungsstark: Die Titelreaktion führt mit hoher Substratbreite und Toleranz für funktionelle Gruppen zu 1,4-Dihydronaphthalinen. Mechanistische Untersuchungen deuten auf eine Benzyl-

Cobaltierung des Alkins anstelle einer klassischen Diels-Alder-Reaktion von *ortho*-Chinodimethanen hin. Die Methode liefert einen direkten Zugang zu linear erweiterten π -konjugierten Aromaten.

[4+2]-Cycloaddition

K. Komeyama,* Y. Okamoto,
K. Takaki ————— 11507–11510

Cobalt-Catalyzed Formal [4+2]
Cycloaddition of α,α' -Dichloro-*ortho*-Xylenes with Alkynes



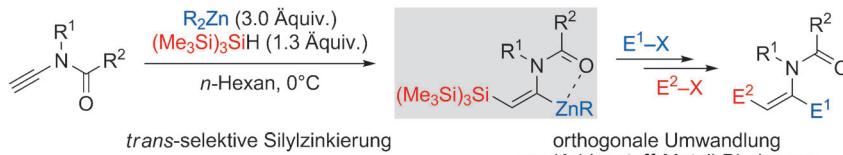
Hohe Enantioselektivitäten und gute Ausbeuten werden in einer Sequenz aus katalytischer enantioselektiver Addition von Thiosäuren an dreifach substituierte Nitroalkene und Nitronatprotonierung erhalten, bei der ein vierfach substituier-

tes Kohlenstoffatom entsteht. Die resultierenden 1,2-Nitrothioacetate können ohne Verlust an Enantiomerenreinheit in zwei Schritten in biomedizinisch relevante 1,2-Aminosulfonsäuren umgewandelt werden.

Organokatalyse

J. P. Phelan, E. J. Patel,
J. A. Ellman* ————— 11511–11514

Catalytic Enantioselective Addition of Thioacids to Trisubstituted Nitroalkenes



Eine radikale *trans*-Formation: Z-konfigurierte α,β -disubstituierte Enamide werden durch eine regio- und stereoselektive Silylzinkierung von endständigen Inamiden und anschließende sequenzielle Funktionalisierung der C_{sp^2} -Zn- und C_{sp^2} -

Si-Bindungen erzeugt (siehe Schema). Die *trans*-selektive Silylzinkierung verläuft über eine Kombination aus einer Organosilylradikal- und einer radikalischen Zn-Atom-Übertragungsreaktion.

Radikalchemie

E. Romain, C. Fopp, F. Chemla, F. Ferreira,
O. Jackowski, M. Oestreich,*
A. Perez-Luna* ————— 11515–11519

Trans-Selective Radical Silylzincation of Ynamides



39 Beispiele, Ausbeuten bis 82%; auch im Gramm-Maßstab

Spirobinding: Eine neue [3+2]-Anellierungsroute führt über $C(sp^2)$ -H-Funktionalisierung, Alkininsertion, Addition einer $C=C$ -Bindung und Protonolyse zu Spiro-

[inden-1,2'-pyrrolidinen]. Die Methode ist hoch regioselektiv, breit anwendbar und gut mit funktionellen Gruppen verträglich. Ts = 4-Toluolsulfonyl.

Heterocyclensynthese

M.-B. Zhou, R. Pi, M. Hu, Y. Yang,
R.-J. Song, Y. Xia,*
J.-H. Li* ————— 11520–11523

Rhodium(III)-Catalyzed [3+2] Annulation of 5-Aryl-2,3-dihydro-1*H*-pyrroles with Internal Alkynes through $C(sp^2)$ -H/Alkene Functionalization

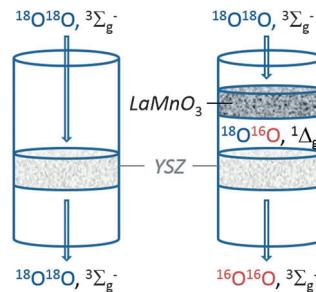


Heterogene Katalyse

M. Richard, F. Can, D. Duprez, S. Gil,
A. Giroir-Fendler,
N. Bion* **11524–11527**

Remarkable Enhancement of O₂ Activation on Yttrium-Stabilized Zirconia Surface in a Dual Catalyst Bed

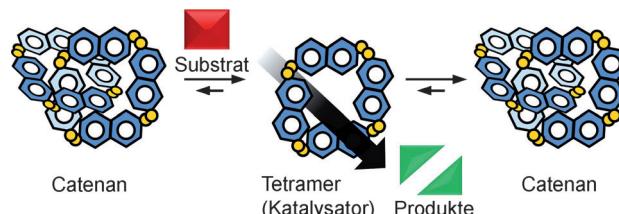
Der O₂-Austausch über einem LaMnO₃-Katalysatorbett verstärkt dessen aktivierende Wirkung auf eine YSZ-Oberfläche (yttriumstabilisiertes ZrO₂). Die O-Atome des YSZ-Gitters können unterhalb 823 K nicht gegen O₂ aus der Gasphase ausgetauscht werden, dies gelingt aber für den LaMnO₃-YSZ-Aufbau schon bei 533 K. Deshalb ist ein dualer LaMnO₃-Pd/YSZ-Katalysator hoch aktiv in der Verbrennung und partiellen Oxidation von CH₄ bei moderaten Temperaturen.



Systemkatalyse

H. Fanlo-Virgós, A.-N. R. Alba, S. Hamieh,
M. Colomb-Delsuc,
S. Otto* **11528–11532**

Transient Substrate-Induced Catalyst Formation in a Dynamic Molecular Network



Substratinduzierte Katalysatorbildung

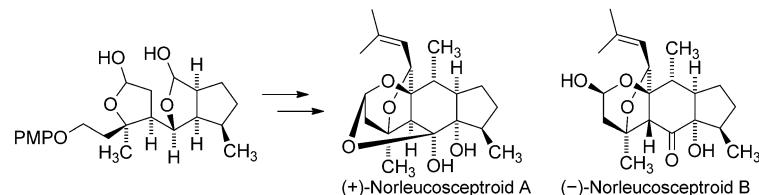
gelang in Analogie zur kontinuierlichen Regulierung von Enzymen in der Biologie. Das dynamische molekulare Netzwerk reagiert auf ein Substrat mit der Bildung des Katalysators, der für die Umsetzung

benötigt wird. Sobald das Substrat verbraucht ist, wird der Katalysator wieder abgebaut. Diese Ergebnisse eröffnen neue Möglichkeiten, die Katalyse in synthetischen chemischen Systemen zu kontrollieren.

Terpenoidsynthese

C. L. Hugelshofer,
T. Magauer* **11533–11537**

A General Entry to Antifeedant Sesterterpenoids: Total Synthesis of (+)-Norleucosceptroid A, (-)-Norleucosceptroid B, and (-)-Leucosceptroid K



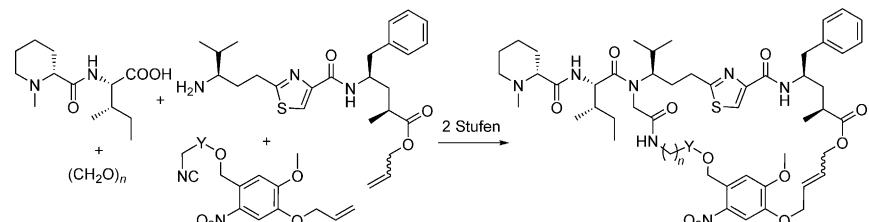
Schlüsselschritte einer neu entwickelten asymmetrischen Synthese von fraßhemmenden Leucosceptroiden sind eine stereoselektive Anellierung und eine bei-spiellose intramolekulare Dilactol-Kondensation zum Aufbau des tricyclischen

Kohlenstoffgerüsts. Der konvergente Ansatz lieferte mehrere Gramm einer fortgeschrittenen Zwischenstufe, die in (+)-Norleucosceptroid A, (-)-Norleucosceptroid B und (-)-Leucosceptroid K umgewandelt werden kann.

Photoaktivierbare Wirkstoffe

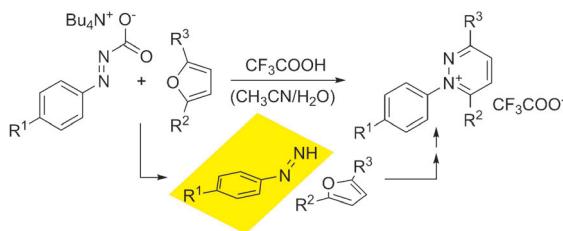
J. Hoffmann,
U. Kazmaier* **11538–11542**

Ein einfacher Zugang zu cyclischen photoaktivierbaren Tubulysin-Derivaten



Ausgehend von Vanillin erhält man in wenigen Stufen photospaltbare Isocyanide, die sich durch Ugi-Reaktion mit anschließender Ringschlussmetathese in

cyclische photospaltbare Naturstoffderivate umwandeln lassen, wie am Beispiel von Tubulysin-Derivaten illustriert.



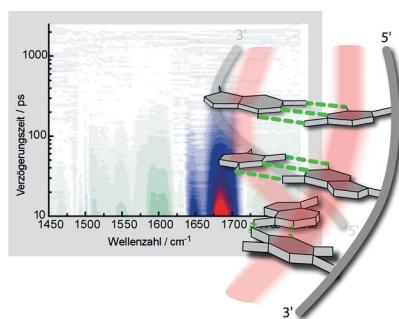
Fang mich, wenn du kannst! Phenylidiazene wurden in den späten 1960er Jahren des letzten Jahrhunderts intensiv untersucht, allerdings dauerte es bis heute,

dass diese reaktiven Intermediate in Cycloadditionsreaktionen unter Bildung von Pyridaziniumsalzen abgefangen werden konnten (siehe Schema).

Cycloaddition

S. K. Fehler, G. Pratsch,
M. R. Heinrich* — **11543 – 11548**

Phenyldiazene – abgefangen in Cycloadditionsreaktionen



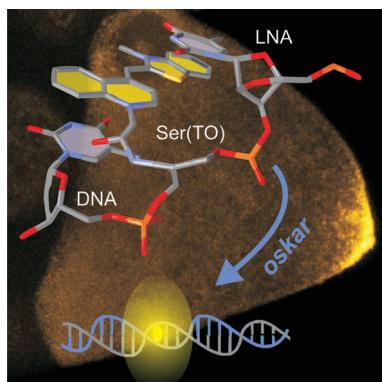
DNA-Photostabilität: Die Dynamik des angeregten Zustands von DNA-Basen konnte mithilfe von Femtosekunden-IR-Spektroskopie in natürlicher Kalbsthymus-DNA bestimmt werden. Watson-Crick-Basenpaarung in doppelsträngiger DNA eröffnet einen neuen Zerfallskanal, der ladungsgesetzte Zustände löscht.

DNA-Photochemie



D. B. Bucher, A. Schlueter, T. Carell,*
W. Zinth* — **11549 – 11552**

In natürlicher DNA wird der Zerfall des angeregten Zustands durch Watson-Crick-Basenpaarung bestimmt



Es werde Licht: Die lokale Fixierung der DNA-Struktur durch den Einbau konformativ fixierter Nukleinsäuren (LNA) schließt Fluoreszenzabklingkanäle des umgebungsempfindlichen Farbstoffs Thiazolorange in DNA-Hybridisierungssonden. Zwei einfach markierte, LNA-verstärkte Sonden mit erzwungener Interkalation (FIT) reichten aus, um Ribonukleotidpartikel in lebenden Geweben zu verfolgen.

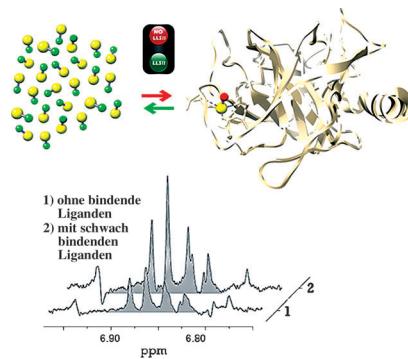
Fluoreszenzbildgebung



F. Hövelmann, I. Gaspar, S. Loibl,
E. A. Ermilov, B. Röder, J. Wengel,
A. Ephrussi, O. Seitz* — **11553 – 11558**

Helligkeit durch lokale Rigidifizierung – LNA-verstärkte FIT-Sonden zur bildgebenden Darstellung von Ribonukleotidpartikeln in vivo

Langlebige Zustände (LLS) in der NMR-Spektroskopie lassen sich effizient für das Affinitätscreening nutzen. Dieser Ansatz ermöglicht es, Liganden über einen außergewöhnlich weiten Bereich von Affinitäten ($10 \text{ nM} < K_D < 10 \text{ mM}$) zu charakterisieren. In einem LLS-detektierten Konkurrenzexperiment konnten die Bindungskonstanten von Fragmenten an die ATP-Bindungsstelle des Hitzeschockproteins 90, einem therapeutischen Ansatzpunkt in der Krebstherapie, präzise bestimmt werden.



Fragmentbasierte Wirkstoff-Findung



R. Buratto,* D. Mammoli, E. Chiarparin,
G. Williams,
G. Bodenhausen — **11559 – 11564**

Untersuchung schwacher Protein-Ligand-Wechselwirkungen mithilfe langlebiger NMR-Zustände: verbesselter Kontrast für das fragmentbasierte Wirkstoffscreening





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



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



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



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

Angewandte Berichtigung



Ultrafast Energy Transfer to Liquid Water by Sub-Picosecond High-Intensity Terahertz Pulses: An Ab Initio Molecular Dynamics Study

P. K. Mishra, O. Vendrell,*

R. Santra **13930–13932**

Angew. Chem. **2013**, *125*

DOI: [10.1002/ange.201305991](https://doi.org/10.1002/ange.201305991)

Die Anwendung eines externen elektrischen Felds bei den in dieser Zuschrift beschriebenen Berechnungen beruhte auf dem gewöhnlichen „Position-Gauge“-Formalismus, der nur für nichtperiodische Systeme geeignet ist. Im vorliegenden Fall ergeben sich zu hohe Werte für den Energietransfer vom elektrischen Feld auf die Flüssigkeit bei allen Feldintensitäten.

Dieses Problem wurde durch Anwendung des korrekten Berry-Phasenformalismus für elektrische Felder mit periodischen Randbedingungen gelöst, wie in dem Programm CP2K implementiert. Der Temperatursprung erfolgt nun bei einer Intensität von 5×10^{12} W cm $^{-2}$ anstelle von 10^{10} W cm $^{-2}$, wie in der Zuschrift angegeben. Da bei dieser Intensität während des Pulses keine Ionisierung auftritt, hat dies keine Auswirkungen auf die Schlussfolgerungen.

Mit dieser Berichtigung verknüpft sind Hintergrundinformationen, die neue Versionen der Abbildungen 1 und 3 mit korrekten mittleren Energien sowie entsprechende Verteilungen der Wassermonomere und radiale Verteilungsfunktionen enthalten.

Die Autoren entschuldigen sich für diesen Fehler, der an den wichtigsten Schlussfolgerungen der Arbeit nichts ändert.

Weitere Informationen zu:

**CHEMISTRY
AN ASIAN JOURNAL**
www.chemasianj.org

www.chemasianj.org

CHEMCATCHEM
Heterogeneous & Homogeneous & Bio- & Nano-CATALYSIS
www.chemcatchem.org

www.chemcatchem.org

CHEMPLUSCHEM
A GENUINE MULTIDISCIPLINARY JOURNAL
CENTERING ON CHEMISTRY
9/2014
www.chempluschem.org

www.chempluschem.org

ChemViews
Magazine of ChemPubSoc Europe
www.ChemViews.org

www.ChemViews.org