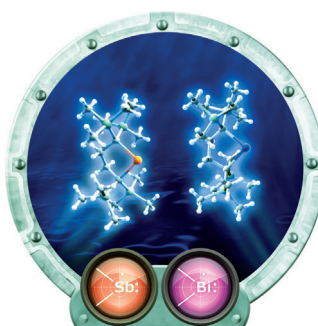


... eines Au@Ag-Kern-Schale-Nanopartikels offenbaren die Atomanordnung im Partikel. Das Titelbild zeigt die Verteilung von Au- (gelb) und Ag-Atomen (grau) in einem 15 nm großen Nanopartikel, wie von T. Maschmeyer und Mitarbeitern in ihrer Zuschrift auf S. 11372 ff. annähernd atomgenau bestimmt. Die Elemente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

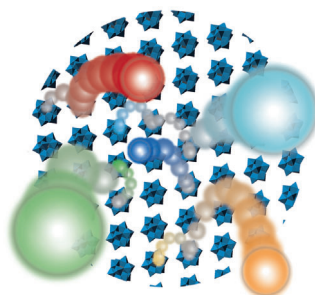
Stabile Sb- und Bi-Radikale

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



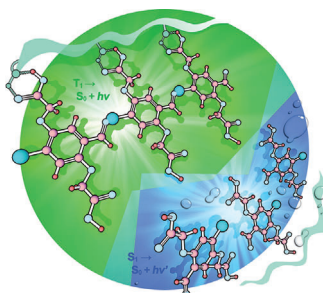
Elektronentransport

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

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.



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-Profil



„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

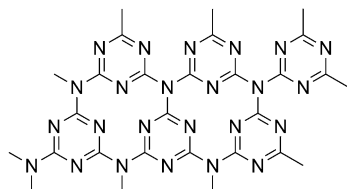
Bohlmann-Vorlesung:

F. Diederich ————— 11309

Bücher

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.



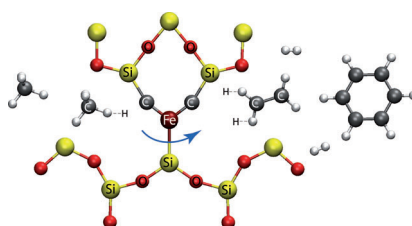
Highlights

Kohlenstoff(IV)-nitride

E. Kroke* 11314–11316

gt- C_3N_4 – das erste stabile binäre Kohlenstoff(IV)-nitrid

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.



Heterogene Katalyse

M. Ruitenbeek,*
B. M. Weckhuysen* 11317–11319

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



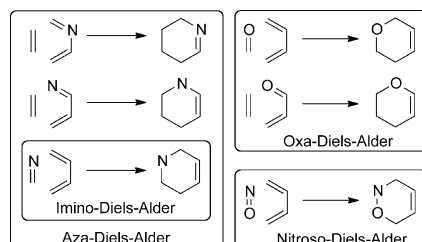
Wie alles anfing: Dieser Essay beschreibt die gemeinsamen Anstrengungen von Stewart Rubenstein und David und Sally Evans bei der Entwicklung des Zeichenprogramms ChemDraw, das 1986 eingeführt wurde. Heute, drei Jahrzehnte später, ist diese Software das am häufigsten benutzte Werkzeug für chemische Strukturzeichnungen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

Essays

ChemDraw

D. A. Evans* 11320–11325

Die Geschichte des ChemDraw-Projekts



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

Kurzaufsätze

Asymmetrische Synthese

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

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

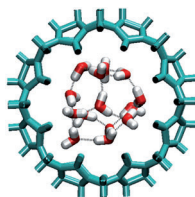
Aufsätze

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



hochenergetisches
Wasser in
konkaven Wirten
≡
nichtklassischer
hydrophober
Effekt
 $\Delta H < 0$

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-defiziente, hochenergetische Wassermoleküle in Kavitäten ersetzt werden.

Zuschriften

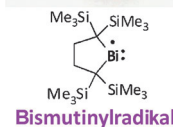
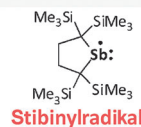
Radikale

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



Persistent Antimony- and Bismuth-Centered Radicals in Solution

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



in Hexan

Frontispiz



Organische Leuchtstoffe

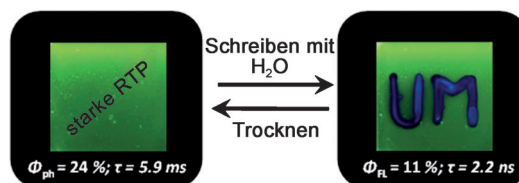
M. S. Kwon, D. Lee, S. Seo, J. Jung,
J. Kim* — 11359–11363



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

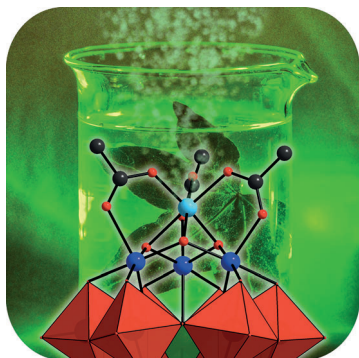


Rücktitelbild



Wasserstoff- und Halogenbrücken zwischen einem neuartigen Leuchtstoff und einer Polyvinylalkohol(PVA)-Matrix führen zu einer hellen Raumtemperaturphosphoreszenz mit einer Quantenausbeute von 24%. Die Modulation der

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



Künstliche Photosynthese: Ein gemischt-valenter Tetramanganoxokomplex mit einem anorganischen Polyoxowolframat-Liganden ist ein funktionelles Analogon des sauerstoffentwickelnden Komplexes in Photosystem II. In Gegenwart von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin) und $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ bewirkt dieser Komplex die Entwicklung von Sauerstoff in einem lichtgetriebenen Katalysezyklus.

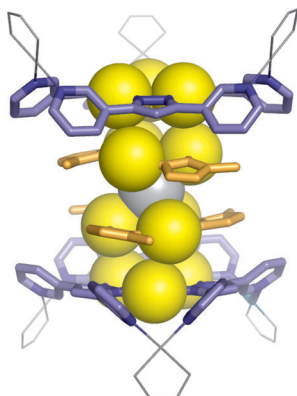
Photosynthese

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 $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3$ Manganese Oxo Core that Mimics the Natural Oxygen-Evolving Center



Innentitelbild



Gold anhäufen: Ein flacher, konkaver $\text{Pd}^{\text{II}}_3\text{Au}^{\text{I}}_3$ -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^{I} -Ionen systematisch verändert.

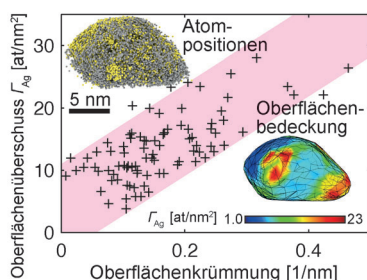
Metallionencluster

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 $\text{Au}@\text{Ag}$ -Nanopartikeln wurde mittels Atomsondentomographie 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



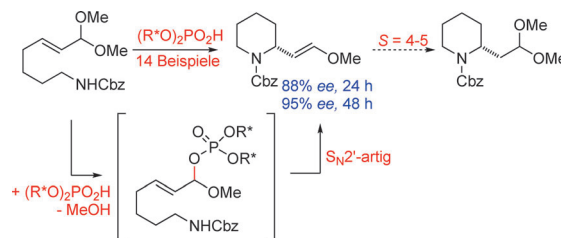


Organokatalyse

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 enantioselective Cyclisierung unge-
sättigter Acetale mit einem chiralen
Phosphorsäurekatalysator führt zu funk-
tionalisierten Piperidinen. Die dabei
erhaltenen chiralen Enolether durchlaufen
anschließend in situ eine Enantiomeren-

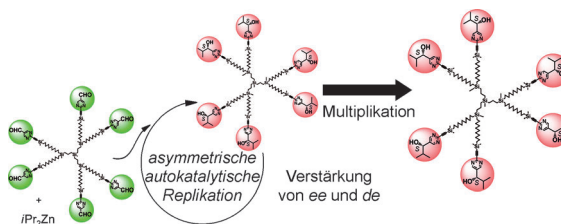
anreicherung. Eine neue Rechenmethode
wurde genutzt, um den Mechanismus
und die Stereoselektivität dieser Trans-
formation zu beleuchten. Cbz = Benzyl-
oxycarbonyl; S = Anreicherungsfaktor.

Asymmetrische Verstärkung

T. Kawasaki, M. Nakaoda, Y. Takahashi,
Y. Kanto, N. Kuruha, 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 Molekü-
len mit derselben Struktur. Die Chiralität

der großen Moleküle steuert dabei die
enantioselective Einführung mehrerer
Kohlenstoffstereozentren in einer einzi-
gen Reaktion.

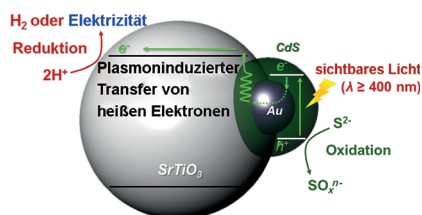


Heiße Elektronen

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 Elektro-
nenübertragung wurde mit Gleichge-
wichts- und zeitaufgelöster Photo-
lumineszenzspektroskopie aufgeklärt.

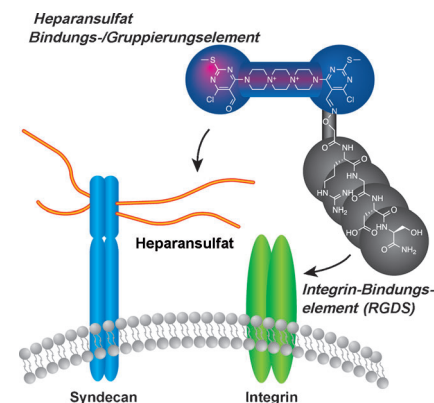
Chemische Biologie

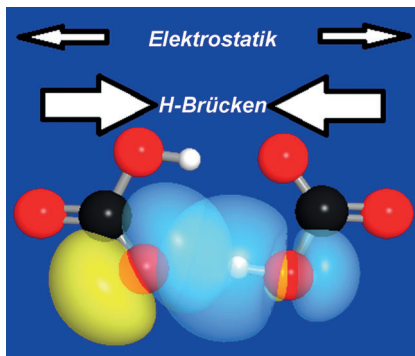
H. L. Frisco-Cabanos, M. Watanabe,
N. Okumura, K. Kusamori, N. Takemoto,
J. Takaya, S. Sato, S. Yamazoe, Y. Takakura,
S. Kinoshita, M. Nishikawa,*
N. Koizumi,* M. Uesugi* — 11390–11395



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 Dia-
betes 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.



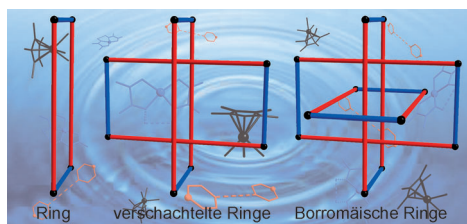


Lehrmeinung hinterfragt: Neuartige wasserstoffverbrückte Anion-Anion- oder Kation-Kation-Komplexe weisen eine hohe kinetische Stabilität und die typischen theoretischen (resonanzartigen $n_{\text{O}}-\sigma^*_{\text{OH}}$), strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften von Wasserstoffbrücken auf, 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



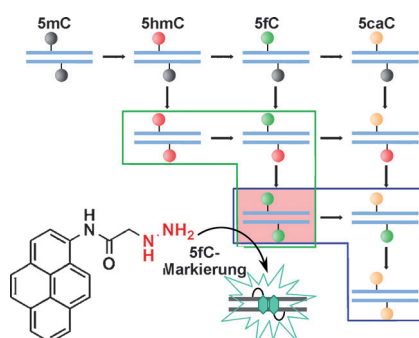
Eng umschlungen: Der Aufbau molekularer Borromäischer Ringe stellt Chemiker vor eine große Herausforderung. Als Alternative zu stufenweisen Synthesen unter Anwendung einer definierten Trieb-

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

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

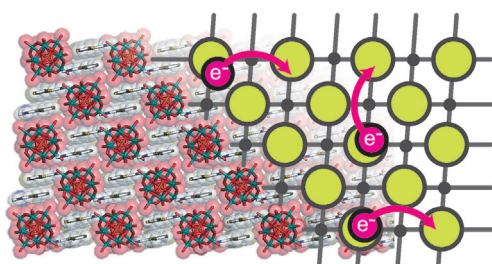


Die einzigartigen Fluoreszenzeigenschaften der Pyrengruppe bilden die Grundlage einer empfindlichen Fluoreszenzsonde, die nicht nur 5-Formylcytosin(5fC)-Positionen angreift, sondern auch zwischen symmetrischen und unsymmetrischen 5fC-Positionen in Doppelstrang-DNA im Rahmen der TET-abhängigen 5mC-Oxidation 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 Polyoxyometallaten (POM) sind die Elektronen üblicherweise über das Metallclusteranion 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 Elektronenhüpfen 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

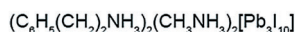
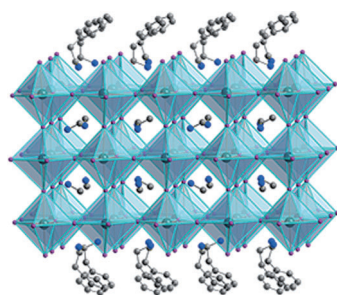


Perowskit-Solarzellen

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 resistenter, und die Zellen können in feuchter Umgebung gefertigt werden. Diese Schichtmaterialien könnten bessere Möglichkeiten bei der Materialoptimierung auf molekularer Ebene eröffnen.

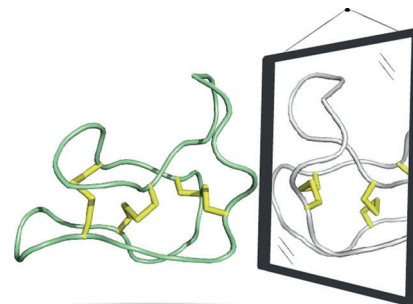
Cyclische Peptide

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 Disulfid-reiche 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.

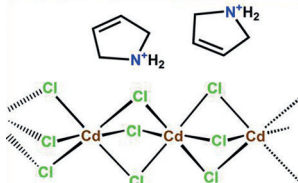
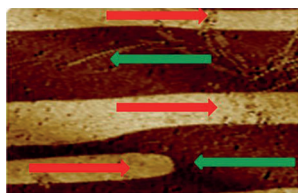


Molekulare Ferroelektrizität

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.

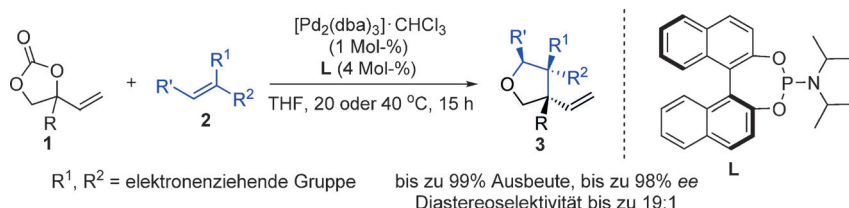


Unter Wasser fest verankert: Ohne äußere Einflüsse erschweren repulsive Hydratationskräfte die Adhäsion in feuchter Umgebung. Die direkte Messung der Hydratationswasser-Dynamik durch NMR-Relaxometrie bei 10 GHz zeigte, dass das hydrophobste Muschel-adhäsionsprotein, und nicht das mit der höchsten 3,4-Dihydroxyphenylalanin-Anreicherung, effektiv die Oberfläche trocknet und repulsive Hydratationskräfte 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



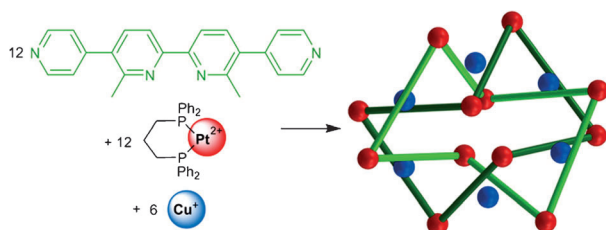
Benachbarte quartäre Stereozentren, die vollständig kohlenstoffsubstituiert sind, werden über eine Pd-katalysierte, decarboxylierende Cycloaddition von Vinylethylencarbonaten **1** mit Michael-Akzeptoren **2** aufgebaut (siehe Bild). Unter Verwendung eines Palladiumkomplexes, der aus

$[Pd_2(dab)_3] \cdot CHCl_3$ 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



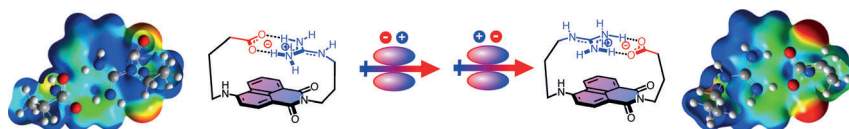
Molekulare Verschlingung: Eine molekulare Salomonische Schlinge wird durch die Selbstorganisation von zwölf *cis*-blockierten Pt^{2+} -Komplexen, sechs Cu^+ -Ionen und

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

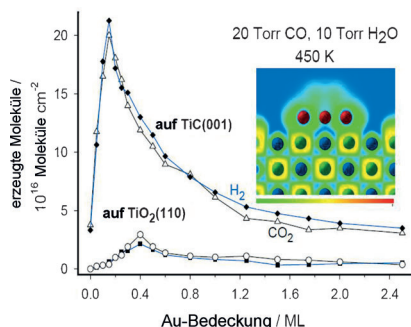


Wasserstoffherzeugung

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



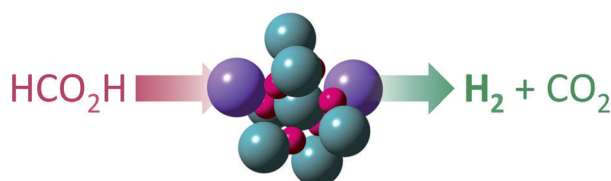
In Kontakt mit TiC(001) gehen Au-Atome eine signifikante Ladungspolarisation ein. Durch die starken Metall-Träger-Wechselwirkungen ist Au/TiC(001) ein ausgezeichneter Katalysator für die Wassergas-Shift(WGS)-Reaktion bei niedrigen Temperaturen, dessen Umsatzfrequenz um Größenordnungen über Werten für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

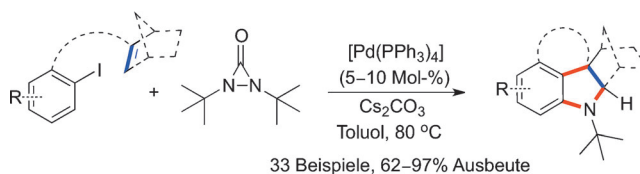
einen wichtigen Schritt in Richtung der Anwendung des erneuerbaren Rohstoffs Ameisensäure als Speicher- und Transportform von Wasserstoff dar.

Heterocyklen

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-

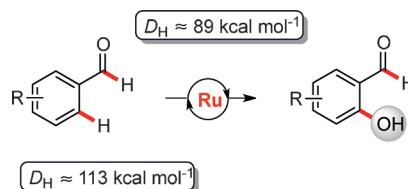
ridinon aufgebaut. Der Prozess verläuft wahrscheinlich über einen Pallada(II)-Cyclus, der nach oxidativer Addition an das Diaziridinon und zwei darauf folgenden C–N-Kupplungen das Indolin freisetzt.

C–H-Aktivierung

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



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

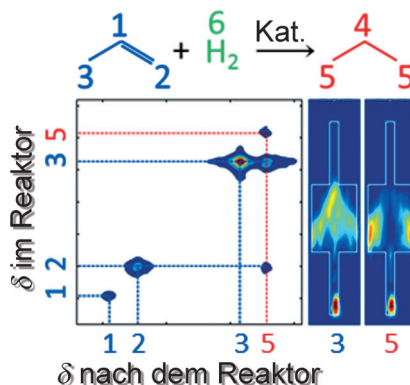


- ausgezeichnete Chemoselektivität
- schwach koordinierende Aldehyde
- synthetisch nützliche Formylgruppe
- milde Reaktionsbedingungen

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 Positionselektivität aus.

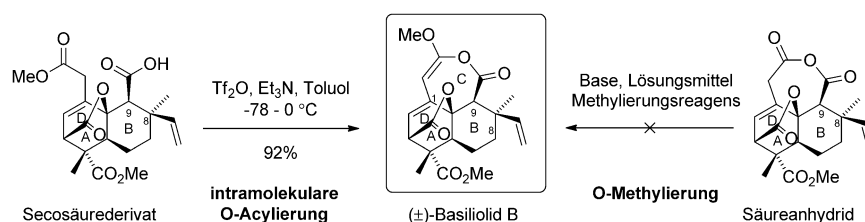
Erhöhte NMR-Empfindlichkeit: Mithilfe von RD-EXSY (remote detection exchange NMR spectroscopy) und indirekten räumlichen Informationen, die aus Flugzeitdaten erhalten werden, können Informationen über die aktiven Regionen, Reaktionswege und Zwischenprodukte in einem Mikrochip-Reaktor gewonnen werden. 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. Koptiyug — 11471–11475

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



Totalsynthese

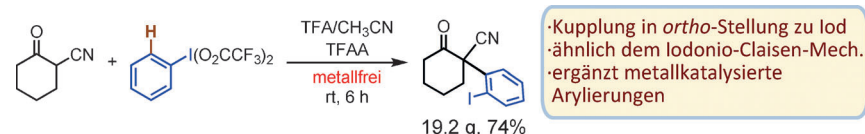
L. Min, Y. Zhang, X. Liang, J. Huang, W. Bao, C.-S. Lee* — 11476–11479

A Biomimetic Synthesis of (±)-Basiliolide B



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

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



•Kupplung in *ortho*-Stellung zu Iod
•ähnlich dem Iodonio-Claisen-Mech.
•ergänzt metallkatalysierte Arylierungen

Synthesemethoden

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

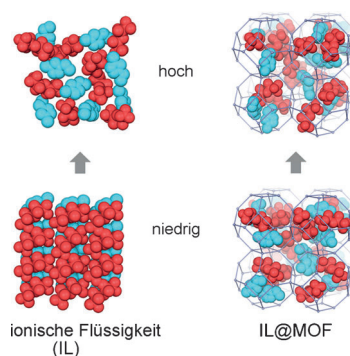
An Alternative to the Classical α -Arylation: The Transfer of an Intact 2-Iodoaryl from ArI(O₂CCF₃)₂



[3,3]-Iodoniumenolat-Umlagerung: Aktivierte Ketonderivate, einschließlich β -Dicarbonyl- und α -Cyanketonen, reagieren mit ArI(O₂CCF₃)₂-Reagentien zu α -arylierten Produkten, in denen das Iodatome 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.

Ionen in Poren: Eine ionische Flüssigkeit wurde in die Mikroporen einer Metall-organischen 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.

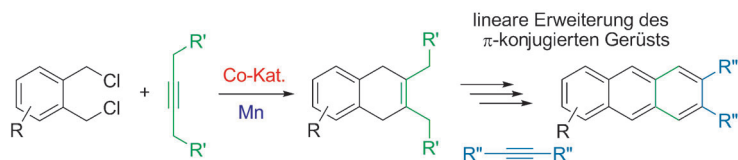


Metall-organische Gerüstverbindungen

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





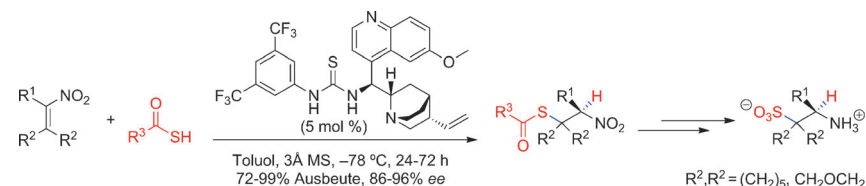
Einfach, aber leistungsstark: Die Titelreaktion führt mit hoher Substratbreite und Toleranz für funktionelle Gruppen zu 1,4-Dihydronaphthalinen. Mechanistische Untersuchungen deuten auf eine Benzyl-

Cobaltierung des Alkyls 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



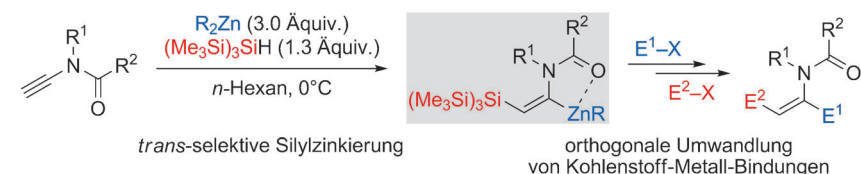
Hohe Enantioselektivitäten und gute Ausbeuten werden in einer Sequenz aus katalytischer enantioselektiver Addition von Thiosäuren an dreifach substituierte Nitroalkene und Nitronatprotonierung erhalten, bei der ein vierfach substituier-

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



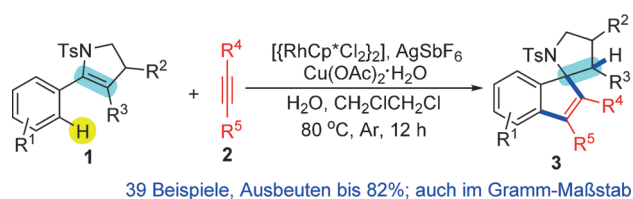
Eine radikale *trans*-Formation: Z-konfigurierte α,β -disubstituierte Enamide werden durch eine regio- und stereoselektive Silylzinkierung von endständigen Inamiden und anschließende sequenzielle Funktionalisierung der C_{sp^2} -Zn- und C_{sp^2} -

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

Spirobindung: Eine neue [3+2]-Anellierungsroute führt über $C(sp^2)$ -H-Funktionalisierung, Alkininsertion, Addition einer $C\equiv C$ -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-1H-pyrroles with
Internal Alkynes through $C(sp^2)$ -H/
Alkene Functionalization

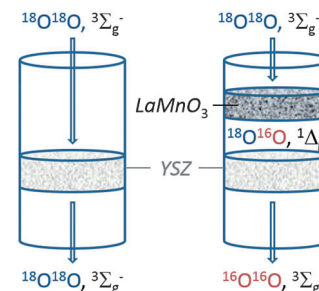
Heterogene Katalyse

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.

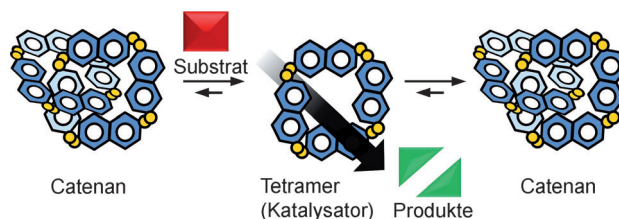


Systemkatalyse

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

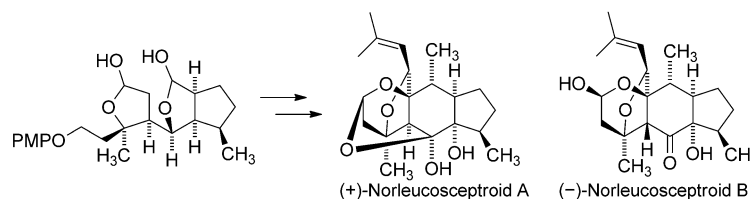
benötigt wird. Sobald das Substrat verbraucht ist, wird der Katalysator wieder abgebaut. Diese Ergebnisse eröffnen neue Möglichkeiten, die Katalyse in synthetischen chemischen Systemen zu kontrollieren.

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 beispiellose intramolekulare Dilactol-Kondensation zum Aufbau des tricyclischen

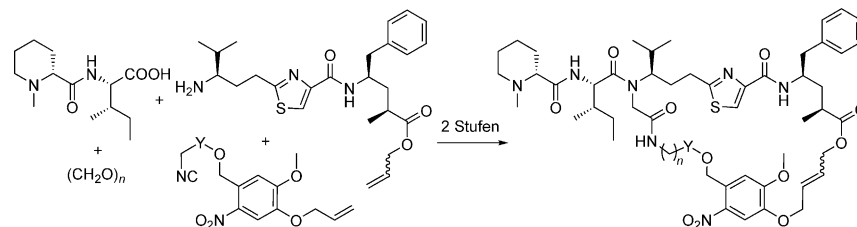
Kohlenstoffgerüsts. Der konvergente Ansatz lieferte mehrere Gramm einer fortgeschrittenen Zwischenstufe, die in (+)-Norleucosceptroid A, (-)-Norleucosceptroid B und (-)-Leucosceptroid K umgewandelt werden kann.

Photoaktivierbare Wirkstoffe

J. Hoffmann,
U. Kazmaier* 11538–11542

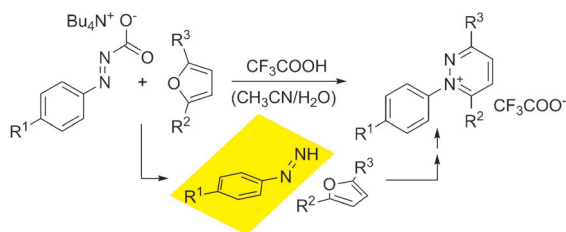


Ein einfacher Zugang zu cyclischen
photoaktivierbaren Tubulysin-Derivaten



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

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



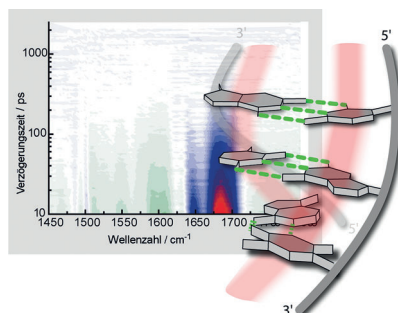
Fang mich, wenn du kannst! Phenyldiazene wurden in den späten 1960er Jahren des letzten Jahrhunderts intensiv untersucht, allerdings dauerte es bis heute,

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

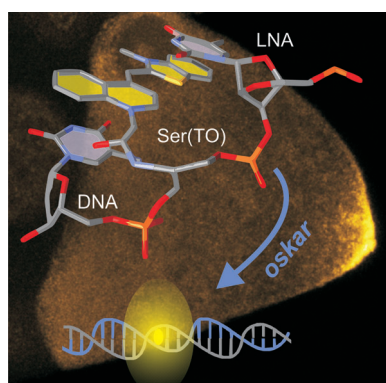


DNA-Photostabilität: Die Dynamik des angeregten Zustands von DNA-Basen konnte mithilfe von Femtosekunden-IR-Spektroskopie in natürlicher Kalbshymus-DNA bestimmt werden. Watson-Crick-Basenpaarung in doppelsträngiger DNA eröffnet einen neuen Zerfallskanal, der ladungstrennte Zustände löscht.

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-Hybridisierungs-sonden. Zwei einfach markierte, LNA-verstärkte Sonden mit erzwungener Interkalation (FIT) reichten aus, um Ribonukleotidpartikel in lebenden Geweben zu verfolgen.

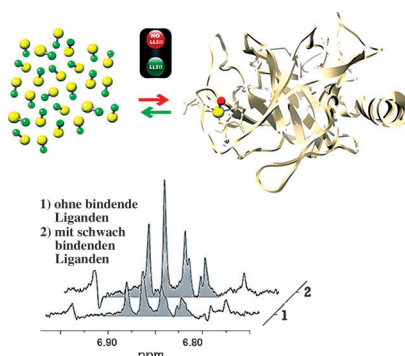
Fluoreszenzbildgebung

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 Affinitätsscreening 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 Krebsterapie, 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: verbesserter 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.



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

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} Wcm⁻² anstelle von 10^{10} Wcm⁻², wie in der Zuschrift angegeben. Da bei dieser Intensität während des Pulses keine Ionisierung auftritt, hat dies keine Auswirkungen auf die Schlussfolgerungen.

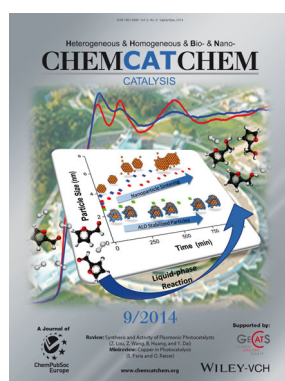
Mit dieser Berichtigung verknüpft sind Hintergrundinformationen, die neue Versionen der Abbildungen 1 und 3 mit korrekten mittleren Energien sowie entsprechende Verteilungen der Wassermomere und radiale Verteilungsfunktionen enthalten.

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

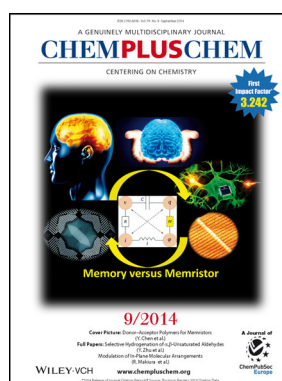
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org