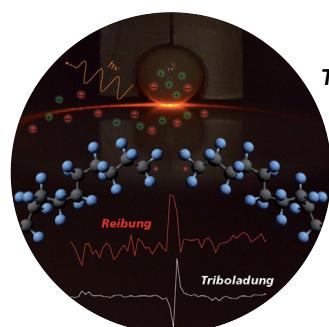
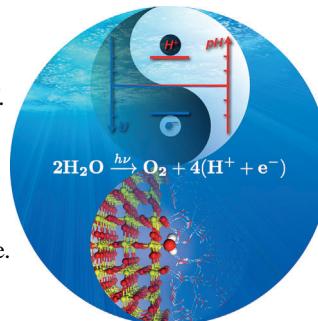




... für Ceroxid in heterogenen Reaktionen werden von J. Pérez-Ramírez, A. Trovarelli et al. in ihrer Zuschrift auf S. 12265 ff. vorgestellt. Die in herkömmlichen polyedrischen CeO_2 -Partikeln übliche (111)-Oberfläche ist besser für Hydrierungen, die von Nanowürfeln präsentierte (100)-Oberfläche besser für Oxidationen. Bildgestaltung: Amalia Gallardo (ArteLi) und Marcel Reich.

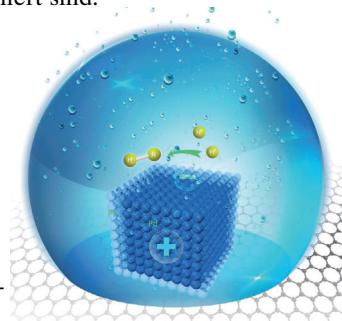
Protongekoppelter Elektronentransfer

J. Cheng et al. nutzen in der Zuschrift auf S. 12242 ff. protonische Energieniveaus zur Beschreibung der Thermodynamik des protongekoppelten Elektronentransfers und veranschaulichen so die elektronischen und protonischen Beiträge zu thermodynamischen Überpotentialen in der Photokatalyse.



Triboelektrifizierung

In ihrer Zuschrift auf S. 12297 ff. beschreiben T. A. L. Burgo und A. Erdemir, dass Reibungskraftfluktuationen und Triboelektrifizierung an Metall-Isolator-Grenzflächen bei Schleifkontakteen stark korreliert sind.



Wasserstoffentwicklung

In der Zuschrift auf S. 12316 ff. erklären Y. Xiong et al., wie ein Polarisierungseffekt auf Pt-Oberflächen induziert werden kann. Mit abnehmender Dicke einer Pt-Schicht steigt die Oberflächenpolarisierung die Aktivität in der Wasserstoffentwicklung.

So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

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

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

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

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

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

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

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

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

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

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die Angewandte App

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

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

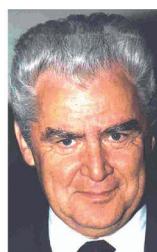
- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.

**Service****Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten****12204 – 12207****Autoren-Profile**

„In einer freien Stunde lese ich einen guten Science-Fiction-Roman.
Mein Lieblingsspruch ist: „besser spät als nie“ ...“
Dies und mehr von und über Kari Rissanen finden Sie auf Seite 11208.

Kari Rissanen **12208****Nachrichten**

J. M. Thomas



H. Schmidbaur



D. B. Werz



F. Schoenebeck



S. J. Rowan

Blaise-Pascal-Medailen: J. M. Thomas und H. Schmidbaur **12209**ORCHEM-Preis: D. B. Werz und F. Schoenebeck **12209**Morley-Medaille: S. J. Rowan **12209****Bücher**

Multicomponent Reactions

Thomas J. J. Müller

rezensiert von R. V. A. Orru **12210**

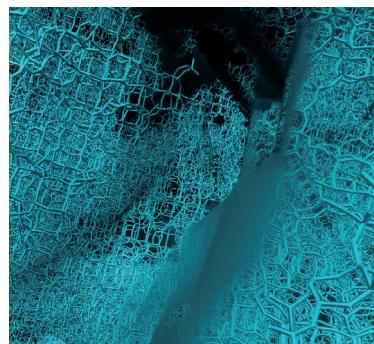
Highlights

Nanoporöse Materialien

J. M. Thomas,*
R. K. Leary _____ **12214–12215**

Ein Meilenstein in der Strukturaufklärung nanoporöser Festkörper: Kombination dreier komplementärer Methoden

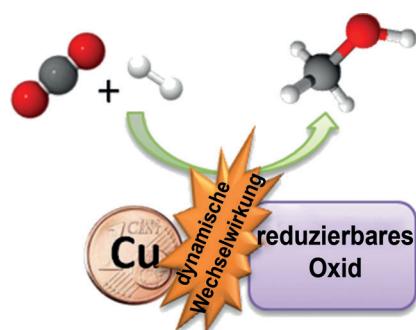
Ein Dreierlei komplementärer Untersuchungsmethoden – hochauflösende Gasadsorption gekoppelt mit Dichtefunktionaltheorie, Rotationselektronenbeugung und Elektronentomographie – lieferte Einblicke in die Struktur und Konnektivität der Mesoporen in Zeolith-Y mit bislang unerreichter Detailschärfe. Dieser Ansatz stellt einen beträchtlichen Fortschritt in der Strukturaufklärung von nanoporösen Feststoffen dar.



Heterogene Katalyse

M. Behrens* _____ **12216–12218**

CO₂-Umsetzung zu Methanol über Kupferkatalysatoren



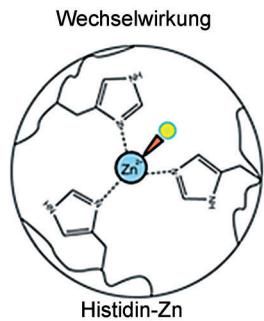
Kombinierte experimentelle und theoretische Modellansätze führten zu neuen Erkenntnissen über die Hydrierung von CO₂ zu Methanol auf Kupfer-basierten Katalysatoren und zu einem besseren Verständnis dieser Reaktion. Die Ergebnisse unterstreichen die wichtige Rolle der reduzierbaren Oxid-Promotoren für die CO₂-Aktivierung.

Aufsätze

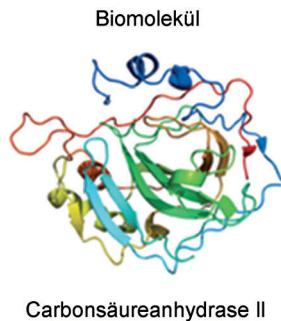
Biomaterialien

E. Degtyar, M. J. Harrington, Y. Politi,
P. Fratzl* _____ **12220–12240**

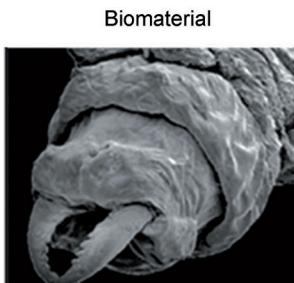
Die Bedeutung von Metallionen für die mechanischen Eigenschaften von Biomaterialien auf Proteinbasis



Protein-Metall-Wechselwirkungen wurden bisher vor allem hinsichtlich ihrer Bedeutung in Stoffwechselprozessen betrachtet. Aktuelle Forschungsergebnisse zeigen, dass sie auch die mechanischen Eigen-

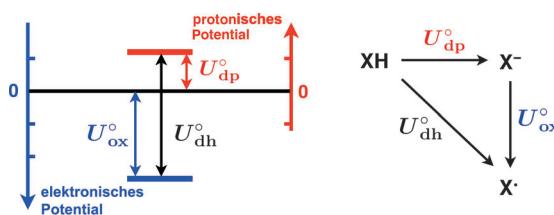


Carbonsäureanhydrase II



Mandibel

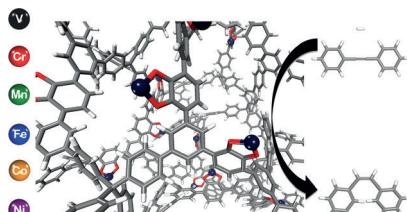
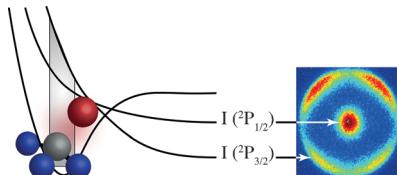
schaften von Biomaterialien verbessern können, wie z. B. Härte, Zähigkeit, Haf- tung und die Fähigkeit zur Selbstheilung. Die zugrundeliegenden Prinzipien werden hier besprochen.

Zuschriften

Bei der Berechnung der Thermochemie des protonengetakteten Elektronentransfers (PCET) an Grenzflächen können analog zu elektronischen Energieniveaus auch protonische Energieniveaus genutzt werden, um die PCET-Thermodynamik zu

beschreiben. Die resultierenden Diagramme veranschaulichen die elektronischen und protonischen Beiträge zu thermodynamischen Überpotentialen in der Photokatalyse.

Pfad-Finder: „Velocity-Slice“-Bildgebung wurde genutzt, um die Dynamik der elektroneninduzierten Dissoziation des Plasmagases CF_3I zu untersuchen (siehe Bild). Der geänderte Spinzustand des Anions verglichen mit dem neutralen Molekül führt dazu, dass der diabatische Reaktionspfad im neutralen Molekül zu einem adiabatischen Pfad im Anion wechselt, indem sich eine konische Durchschneidung öffnet, die durch einen notwendigen Spinflip im neutralen Molekül unterdrückt ist.



Sechs Elemente aus der ersten Übergangsmetallperiode ergeben aktive und selektive Alkinhydrierkatalysatoren, wenn sie in poröse organische Polymere (POPs) mit Catecholfunktionen eingeführt werden. Hier zeigen sich die Vorteile von POPs bei der Entwicklung neuer Katalysatoren, die durch übliche heterogene oder homogene Ansätze schwer zugänglich sind.

Thermodynamik

- J. Cheng,* X. Liu, J. A. Kattirtzi,
J. VandeVondele,
M. Sprik _____ **12242 – 12246**

Aligning Electronic and Protonic Energy Levels of Proton-Coupled Electron Transfer in Water Oxidation on Aqueous TiO_2

Frontispiz**Dissoziationsdynamik**

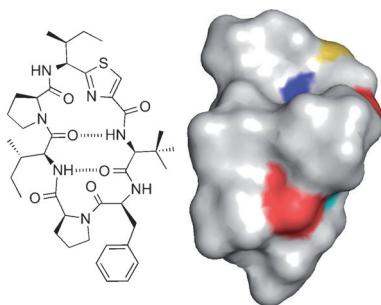
- F. H. Ómarsson, N. J. Mason,*
E. Krishnakumar,*
O. Ingólfsson* _____ **12247 – 12250**

State Selectivity and Dynamics in Dissociative Electron Attachment to CF_3I Revealed through Velocity Slice Imaging

**Heterogene Katalyse**

- K. K. Tanabe, M. S. Ferrandon,
N. A. Siladke, S. J. Kraft, G. Zhang,
J. Niklas, O. G. Poluektov, S. J. Lopykinski,
E. E. Bunel, T. R. Krause, J. T. Miller,*
A. S. Hock,*
S. T. Nguyen* _____ **12251 – 12254**

Discovery of Highly Selective Alkyne Semihydrogenation Catalysts Based on First-Row Transition-Metallated Porous Organic Polymers



Die orale Aufnahme und Bioverfügbarkeit eines cyclischen Heptapeptids wurde durch eine Kombination von Heterocycleneinbau, intramolekularen Wasserstoffbrücken und verzweigten Aminosäureseitenketten zur Abschirmung des polaren Rückgrats optimiert. Diese Verbesserungen wurden lediglich aus den Amid-H-D-Austauschraten, NMR-Strukturen und lösungsmittelexponierten polaren Oberflächen abgeleitet.

Oral bioverfügbare Peptide

- D. S. Nielsen, H. N. Hoang, R. J. Lohman,
T. A. Hill, A. J. Lucke, D. J. Craik,
D. J. Edmonds, D. A. Griffith, C. J. Rotter,
R. B. Ruggeri, D. A. Price, S. Liras,
D. P. Fairlie* _____ **12255 – 12259**

Improving on Nature: Making a Cyclic Heptapeptide Orally Bioavailable





Photochemie

E. Arceo, E. Montroni,
P. Melchiorre* **12260–12264**

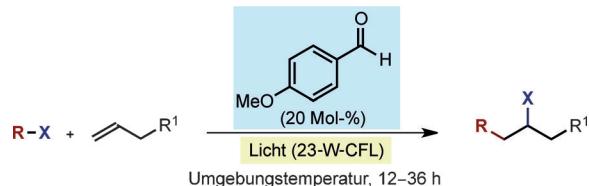


Photo-Organocatalysis of Atom-Transfer Radical Additions to Alkenes

Einfache organische Verbindungen wie *p*-Anisaldehyd können die intermolekulare radikalische Atomtransferaddition vielfältiger Halogenalkane an Olefine katalysie-

ren. Das Licht einer haushaltsüblichen 23-W-Fluoreszenzlampe (CFL) und Umgebungstemperatur reichen für die Funktionalisierung von Olefinen bereits aus.

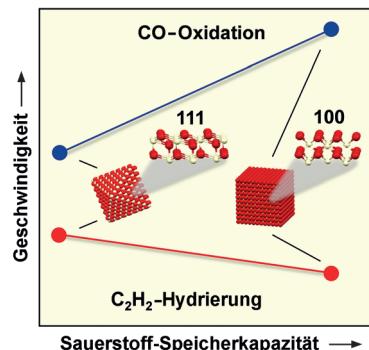
Kristallmorphologie

G. Vilé, S. Colussi, F. Krumeich,
A. Trovarelli,*
J. Pérez-Ramírez* **12265–12268**

Opposite Face Sensitivity of CeO₂ in Hydrogenation and Oxidation Catalysis

Titelbild

Formsache: Bei der Entwicklung von Ceroxid-Katalysatoren für Oxidationen und Hydrierungen ist auf entgegengesetzte Merkmale zu achten. Während die Sauerstoff-Fehlstellen, in maximaler Zahl auf (100)-Nanowürfeln zu finden, die Oxidation begünstigen, sollte ihre Zahl für Hydrierungen minimal sein, wie es auf polyedrischen Partikeln mit (111)-Flächen der Fall ist.

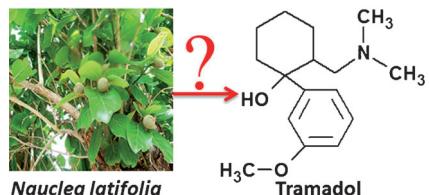


Anthropogene Kontamination

S. Kusari, S. J. N. Tatsimo, S. Zühlke,
F. M. Talontsi, S. F. Kouam,
M. Spitteler* **12269–12272**

Tramadol—A True Natural Product?

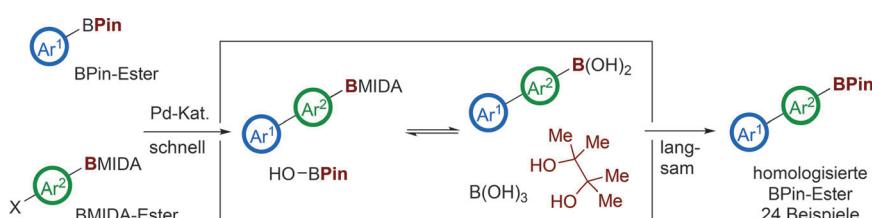
Die Wurzel des Problems: Das synthetische Schmerzmittel Tramadol wurde kürzlich in den Wurzeln der kamerunischen Heilpflanze *Nauclea latifolia* nachgewiesen. Dadurch ist Tramadol aber noch kein Naturstoff: Das Auftreten der Substanz und ihrer wichtigsten Sägermetaboliten in den Wurzeln von *N. latifolia* und anderen Pflanzen sowie im Boden und Wasser im Norden Kameruns sind eine Folge anthropogener Kontamination.



Kreuzkupplung

J. W. B. Fyfe, C. P. Seath,
A. J. B. Watson* **12273–12276**

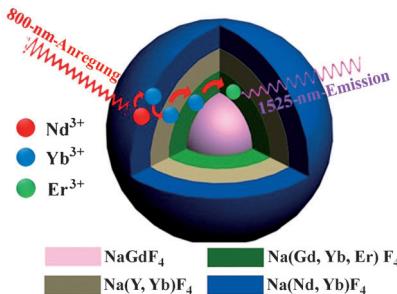
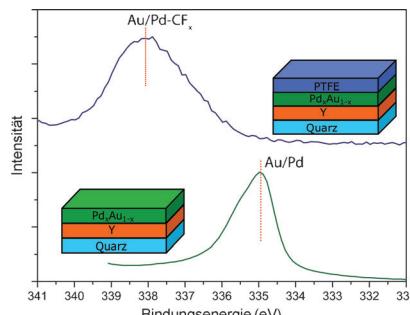
Chemoselective Boronic Ester Synthesis by Controlled Speciation



Die in Lösung vorliegende Borspezies steuert die chemoselektive Synthese funktionalisierter Boronsäurepinakolester. Dabei ermöglicht eine schnelle Suzuki-Miyaura-Reaktion mit anschließender kontrollierter Pinakol-Wiederverwendung

die formale Homologisierung von sp²-Boronsäurepinakolestern. Die Reaktion eignet sich auch für die kontrollierte Oligomerisierung von sp²-hybridisierten Boronsäureestern. MIDA = N-Methyl-iminodiacetic acid, Pin = Pinakol.

Das PTFE-Wunder: Die Sputterabscheidung von wenigen Nanometer dicken Polymerfilmen auf dünnen Schichten einer Pd-Au-Legierung verändert die chemischen Eigenschaften der Pd-Atome an und unter der Oberfläche. Daraus resultiert eine deutliche Verbesserung der katalytischen Eigenschaften für Pd-basierte Wasserstoffssensoren und Anwendungen in der Wasserstoffspeicherung.

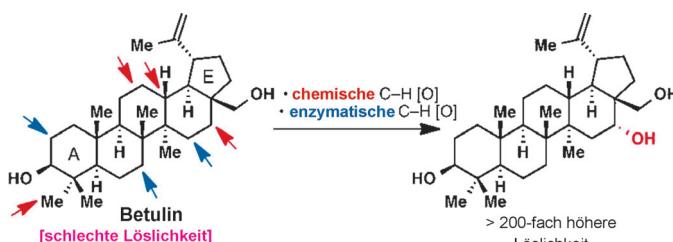


Ein mehrschaliger Nanokristall wurde synthetisiert und als Sonde zur In-vivo-Bildgebung eingesetzt. Da die Imaging-Substanz im kurzweligen Infrarotbereich bei 1525 nm emittiert, ist sie in Geweben in Tiefen von bis zu 18 mm bei einer niedrigen Nachweisgrenze feststellbar.

Oberflächenmodifizierung

P. Ngene,* R. J. Westerwaal, S. Sachdeva, W. Haije, L. C. P. M. de Smet, B. Dam **12277 – 12281**

Polymer-Induced Surface Modifications of Pd-based Thin Films Leading to Improved Kinetics in Hydrogen Sensing and Energy Storage Applications



Oxidationen nach Wunsch: Verschiedene C-H-Oxidationsmethoden wurden am Betulin-Gerüst ausprobiert, um die Löslichkeit dieses biologisch aktiven, aber schlecht wasserlöslichen Naturstoffs zu verbessern. Die immanente Reaktivität

des Moleküls sowie das Vorliegen mehrerer funktionalisierbarer Stellen am Strukturkern ermöglichen Oxidationen an unterschiedlichen Stellen der Struktur. Viele der synthetisierten Verbindungen zeigten eine verbesserte Löslichkeit.

Biologische Bildgebung



R. Wang, X. M. Li, L. Zhou, F. Zhang* **12282 – 12286**

Epitaxial Seeded Growth of Rare-Earth Nanocrystals with Efficient 800 nm Near-Infrared to 1525 nm Short-Wavelength Infrared Downconversion Photoluminescence for In Vivo Bioimaging



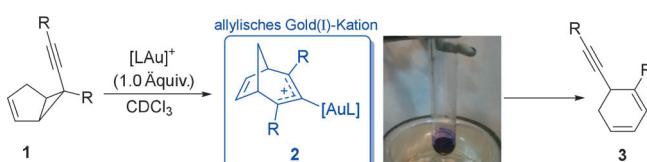
Innentitelbild



Terpenoide

Q. Michaudel, G. Journot, A. Regueiro-Ren, A. Goswami, Z. Guo, T. P. Tully, L. Zou, R. O. Ramabhadran, K. N. Houk, P. S. Baran* **12287 – 12292**

Improving Physical Properties via C–H Oxidation: Chemical and Enzymatic Approaches



Flüchtiger gefasst: Das allylische Gold(I)-Kation **2**, das als Zwischenstufe bei der Umlagerung von Alkinylcyclopropanen (**1**) in Alkinylcyclohexadiene (**3**) vorgeschlagen wurde, wurde durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen und charakterisiert.

Die Beteiligung von **2** wurde experimentell und theoretisch bestätigt, ferner führten diese Studien zur Isolierung und Charakterisierung eines stabilen homo-antiaromaticischen Carbocations.

Reaktive Zwischenstufen

E. Tudela, J. González, R. Vicente, J. Santamaría, M. A. Rodríguez, A. Ballesteros* **12293 – 12296**

Mechanistic Studies on the Rearrangement of 1-Alkenyl-2-alkynylcyclopropanes: From Allylic Gold(I) Cations to Stable Carbocations





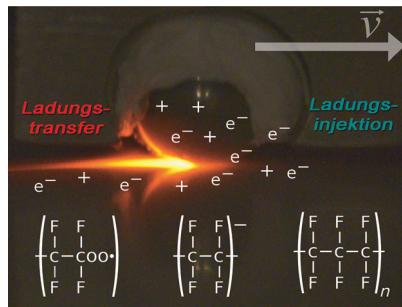
Triboelektrifizierung

T. A. L. Burgo,*
A. Erdemir _____ **12297–12301**



Bipolar Tribocharging Signal During Friction Force Fluctuations at Metal–Insulator Interfaces

Reibungskraftfluktuationen und Triboelektrifizierung an Metall–Isolator-Grenzflächen sind bei Schleifkontakteen stark korreliert. Neue Ergebnisse lassen vermuten, dass diese Phänomene einen gemeinsamen Ursprung haben, der mit den starken elektrostatischen Wechselwirkungen an der Grenzfläche zusammenhängt.



Innen-Rücktitelbild

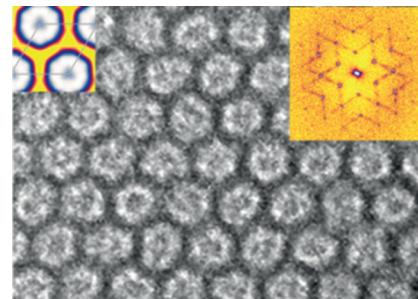
Templatsynthese

C. J. Bueno-Alejo, L. A. Villaescusa,*
A. E. Garcia-Bennett* _____ **12302–12306**



Supramolecular Transcription of Guanosine Monophosphate into Mesostructured Silica

Template mit Dreh: Das chirale Guanosinmonophosphat (GMP) wurde als supramolekulares Templat für die Synthese hoch geordneter mesoporöser Siliciumoxidmaterialien mit trigonaler Symmetrie und anisotropen Kanälen genutzt. Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung werden diffuse Streumuster erhalten (siehe Bild), die Siliciumoxidmodulationen entsprechen, die mit der chiralen Verdrehung der GMP-Tetramere verknüpft sind.

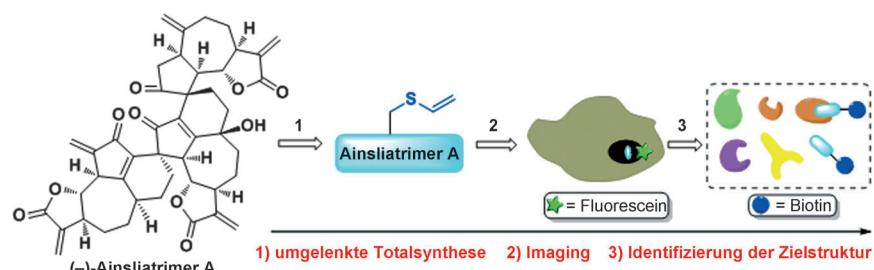


Zielstruktur-Identifizierung

C. Li, T. Dong, Q. Li,
X. Lei* _____ **12307–12311**



Probing the Anticancer Mechanism of (–)-Ainsliatrimere A through Diverted Total Synthesis and Bioorthogonal Ligation



Die Zielstruktur des komplexen Naturstoffs (–)-Ainsliatrimere A wurde mithilfe eines systematischen Verfahrens unter Anwendung einer umgelenkten Totalsynthese und bioorthogonaler Ligation identifiziert. Die Methode ermöglichte die

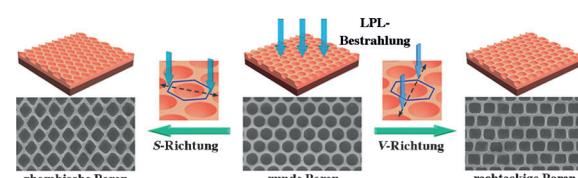
Visualisierung der subzellulären Lokalisation des Naturstoffs in lebenden Zellen und deckte auf, dass die Aktivierung von PPAR γ ursächlich für die Antitumorwirkung von Ainsliatrimere A ist.

Poröse Polymerfilme

W. Wang, C. Du, X. Wang, X. He,* J. Lin,
L. Li,* S. Lin* _____ **12312–12315**



Directional Photomanipulation of Breath Figure Arrays



Die gerichtete Photofluidisierung von Azobenzolgruppen bewirkt eine Formveränderung der runden Poren eines geordneten porösen Polymerfilms. In Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit und

Polarisationsrichtung des einfallenden polarisierten Lichts, können rechteckige, rhombische oder parallelogrammförmige Poren erhalten werden.



Weniger ist mehr: Pt-Pd-Graphen-Stapelstrukturen (siehe Bild) werden nach einer neuen Methode hergestellt, bei der sich die Dicke der Pt-Schale einstellen lässt – ein Faktor, der die Leistungsfähigkeit in

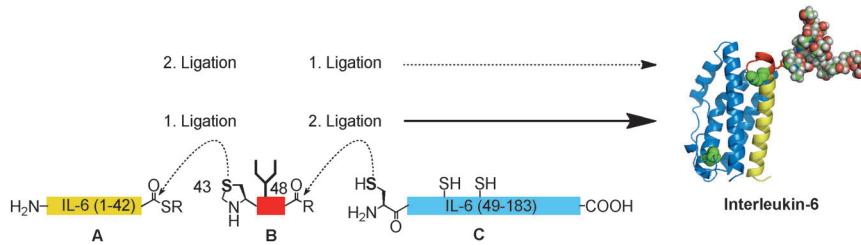
der Wasserstoffentwicklung (HER) bestimmt. Als Folge einer Oberflächenpolarisierung steigt die HER-Aktivität mit abnehmender Pt-Dicke, sodass Pt eingespart werden kann.

Nanostrukturen

S. Bai, C. Wang, M. Deng, M. Gong, Y. Bai, J. Jiang, Y. Xiong* ————— 12316–12320

Surface Polarization Matters: Enhancing the Hydrogen-Evolution Reaction by Shrinking Pt Shells in Pt–Pd–Graphene Stack Structures

Rücktitelbild



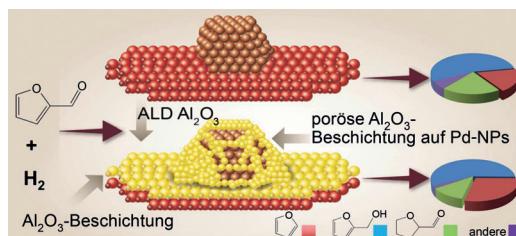
Auf die Sequenz kommt es an: Das menschliche Zytokin Interleukin-6 (IL-6) wurde in zwei Glykoformen durch sequenzielle native chemische Ligation aus zwei rekombinanten Fragmenten (**A**, **C**) und einem synthetischen Glykopeptid

(**B**) hergestellt. Aufgrund der Empfindlichkeit der Peptidketten und des gefalteten Proteins gegenüber nichtphysiologischen Bedingungen führte nur eine der möglichen Ligationsreihenfolgen zu den IL-Glykoformen.

Native chemische Ligation

A. Reif, S. Siebenhaar, A. Tröster, M. Schmälzlein, C. Lechner, P. Velisetty, K. Gottwald, C. Pöhner, I. Boos, V. Schubert, S. Rose-John, C. Unverzagt* ————— 12321–12327

Semisynthesis of Biologically Active Glycoforms of the Human Cytokine Interleukin 6



Stufen und Terrassen: Mittels Atomlagenabscheidung (ALD) können die Stufen von Pd-Nanopartikeln (Pd-NPs) mit Aluminiumoxid bedeckt werden, während die Terrassenstellen für die Furfuralhydrierung freibleiben. Der modifi-

zierte Katalysator hat eine erhöhte Selektivität für Furan, was zeigt, dass die Methode zur Einstellung der katalytischen Aktivität von Pd-Nanopartikeln geeignet ist.

Selektive Hydrierung

H. Zhang, X.-K. Gu, C. Canlas, A. J. Kropf, P. Aich, J. P. Greeley, J. W. Elam, R. J. Meyers, J. A. Dumesic, P. C. Stair, C. L. Marshall* ————— 12328–12332

Atomic Layer Deposition Overcoating: Tuning Catalyst Selectivity for Biomass Conversion

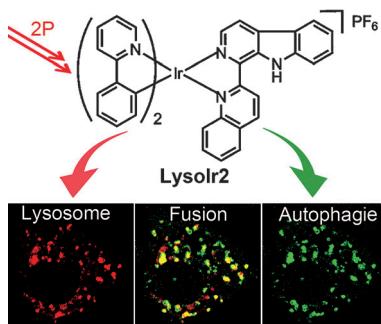


Theranostische Ir-Komplexe

L. He, C.-P. Tan,* R.-R. Ye, Y.-Z. Zhao,
Y.-H. Liu, Q. Zhao, L.-N. Ji,
Z.-W. Mao* — 12333–12337



Theranostic Iridium(III) Complexes as One- and Two-Photon Phosphorescent Trackers to Monitor Autophagic Lysosomes



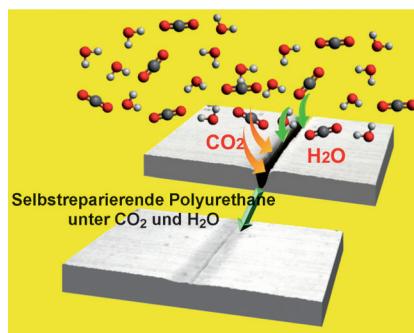
Zwei Fliegen mit einer Klappe: Zwei Ir^{III}-Komplexe können spezifisch Lysosome sichtbar machen und induzieren in lebenden Zellen eine Autophagiereaktion. Die Kombination dieser Eigenschaften resultiert in idealen Theranostikwirkstoffen zur Verfolgung lysosomaler Veränderungen während Autophagieprozessen. Zusätzlich zeigen diese Komplexe eine starke Zweiphotonenfluoreszenz, die für die Bildgebung lebender Zellen und In-vivo-Anwendungen vorteilhaft ist.

Selbstreparierende Materialien

Y. Yang, M. W. Urban* — 12338–12343



Self-Repairable Polyurethane Networks by Atmospheric Carbon Dioxide and Water



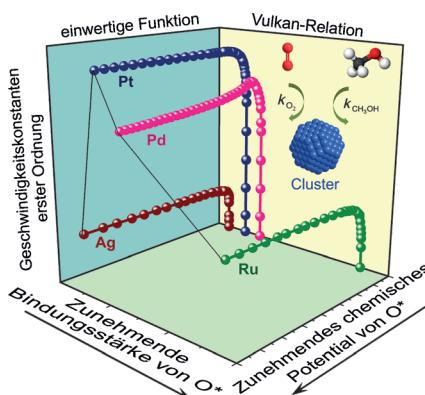
Selbstreparierende Materialien wurden erhalten, wenn Zuckereinheiten mit Hexamethylendiisocyanat-Trimer und Polyethylen glycol zu MGP-Polyurethan-Netzwerken umgesetzt wurden. Der Reparaturprozess benötigt atmosphärische Mengen an CO₂ und H₂O und erinnert damit an die Kohlenstofffixierung von Pflanzen bei der Photosynthese.

Oxidationskatalyse

W. Tu, Y.-H. Chin* — 12344–12348



Catalytic Consequences of the Thermodynamic Activities at Metal Cluster Surfaces and Their Periodic Reactivity Trend for Methanol Oxidation



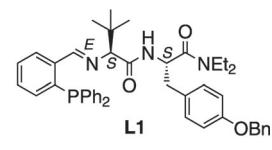
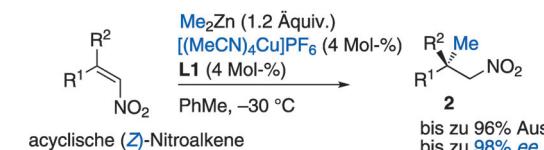
Oxidative Dehydrierung: Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die oxidative Dehydrierung von Methanol auf Metallclusteroberflächen sind eine einwertige Funktion des O₂/CH₃OH-Verhältnisses (siehe Bild). Die Häufigkeit reaktiver Stöße zur Aktivierung von CH₃OH auf mit O^{*} bedeckten Oberflächen ändert sich mit der Sauerstoff-Bindungsstärke und folgt einer klassischen Vulkankurve.

Asymmetrische Katalyse

X. Zeng,* J. J. Gao, J. J. Song, S. Ma,
J.-N. Desrosiers, J. A. Mulder,
S. Rodriguez, M. A. Herbage, N. Haddad,
B. Qu, K. R. Fandrick, N. Grinberg, H. Lee,
X. Wei, N. K. Yee,
C. H. Senanayake — 12349–12353

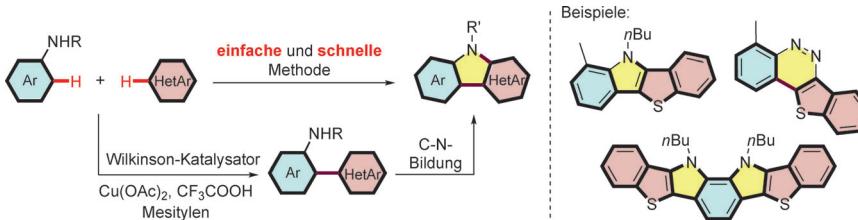


Remarkable Enhancement of Enantioselectivity in the Asymmetric Conjugate Addition of Dimethylzinc to (Z)-Nitroalkenes with a Catalytic [(MeCN)₄Cu]PF₆–Hoveyda Ligand Complex



Anspruchsvolle methylsubstituierte quartäre Kohlenstoff-Stereozentren wurden mit hoher Stereoselektivität durch eine Kupfer-katalysierte asymmetrische konjugierte Addition von Me₂Zn an (Z)-Nitroalkene erzeugt (siehe Schema; Bn =

Benzyl). Schlüsselaspekt der Synthese ist die ungewöhnliche Verwendung von [(MeCN)₄Cu]PF₆ in Verbindungen mit dem Liganden L1, wodurch die ungewünschte Nitroalkenisomerisierung zurückgedrängt wird.



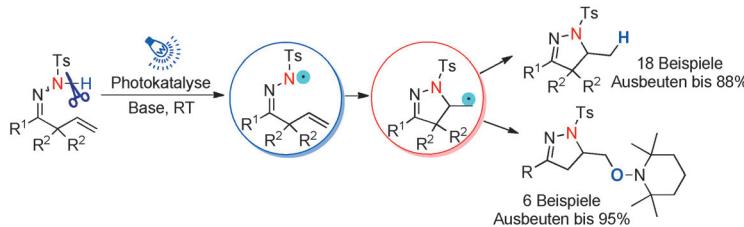
Ein Klassiker in neuem Gewand: Ein innovatives System aus dem Wilkinson-Katalysator $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ und CF_3COOH ermöglichte die regioselektive oxidative C-H/C-H-Kreuzkupplung von aromatischen Aminen mit Heteroarenen (siehe

Schema). Die Produkte konnten in ausgedehnte π -konjugierte Heteroacene mit großen HOMO-LUMO-Lücken und niedrigen HOMO-Energien überführt werden, die vielversprechende organische Halbleiter sind.

C-H-Aktivierung

Y. Huang, D. Wu, J. Huang, Q. Guo, J. Li, J. You* — 12354–12358

Use of the Wilkinson Catalyst for the *ortho*-C–H Heteroarylation of Aromatic Amines: Facile Access to Highly Extended π -Conjugated Heteroacenes for Organic Semiconductors



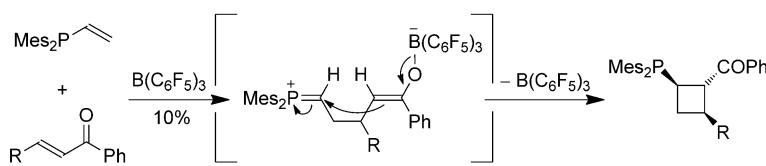
Durch sichtbares Licht wurden erstmals N-zentrierte Hydrazonylradikale photokatalytisch erzeugt. Die intramolekulare Addition dieser Radikale an terminale Alkene über eine direkte N-H-Oxidation

lieferte unter milden Bedingungen die Hydroaminierungs- und Oxyaminierungsprodukte in guten Ausbeuten. Ts = 4-Toluolsulfonyl.

Heterocyclensynthese

X.-Q. Hu, J.-R. Chen,* Q. Wei, F.-L. Liu, Q.-H. Deng, A. M. Beauchemin, W.-J. Xiao* — 12359–12363

Photocatalytic Generation of N-Centered Hydrazonyl Radicals: A Strategy for Hydroamination of β,γ -Unsaturated Hydrazones



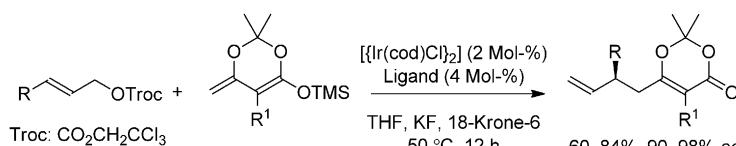
Vinylphosphane (En-Phosphane) gehen in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit organischen Carbonylverbindungen eine Phosphaph-Stork-Reaktion ein, wenn die Bedingun-

gen für frustrierte Lewis-Paare vorliegen. Die Reaktionen verlaufen über Methylenphosphonium-Zwischenstufen. Mes = Mesityl.

Frustrierte Lewis-Paare

Y. Hasegawa, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker* — 12364–12367

Developing Phospha-Stork Chemistry Induced by a Borane Lewis Acid



Troc geht ab: Die Titelreaktion führt zur asymmetrischen Allylierung einer Vielzahl von allylischen Trichlorethylcarbonaten mit Silyldienolaten. Die γ -allylierten Pro-

dkte werden selektiv in 60–84% Ausbeute und mit 90–98% ee gebildet. cod = 1,5-Cyclooctadien, THF = Tetrahydrofuran, TMS = Trimethylsilyl.

Asymmetrische Katalyse

M. Chen, J. F. Hartwig* — 12368–12372

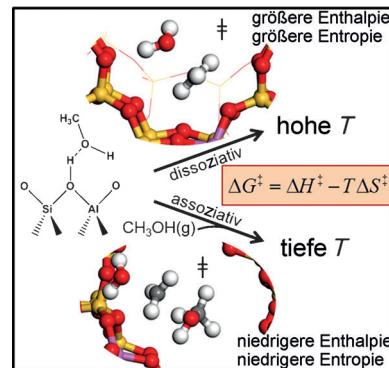
Iridium-Catalyzed Regio- and Enantioselective Allylic Substitution of Silyl Dienolates Derived from Dioxinones

Reaktionsmechanismen

A. J. Jones, E. Iglesia* — **12373 – 12377**

Kinetic, Spectroscopic, and Theoretical Assessment of Associative and Dissociative Methanol Dehydration Routes in Zeolites

Bei der Reaktion von MeOH zu Me₂O auf zeolithischen Säuren herrschen bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken assoziative Reaktionspfade vor, da diese von größeren Übergangszuständen niedriger Enthalpie und Entropie vermittelt werden. Aus Kinetik- und IR-Daten wurde eine plausible Sequenz von Elementarschritten abgeleitet, die durch DFT-Rechnungen unter Berücksichtigung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen und Formalismen der Theorie des Übergangszustandes bestätigt wurde.

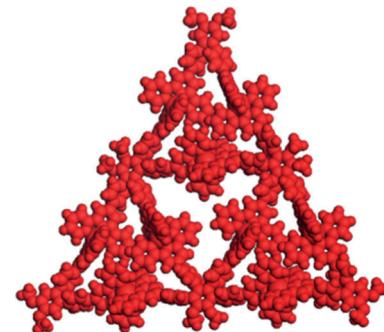


Sierpiński-Dreiecke

R. Sarkar, K. Guo, C. N. Moorefield, M. J. Saunders, C. Wesdemiotis,* G. R. Newkome* — **12378 – 12381**

One-Step Multicomponent Self-Assembly of a First-Generation Sierpiński Triangle: From Fractal Design to Chemical Reality

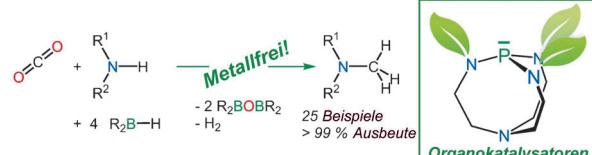
Mathematische Mimikry führt zur Synthese eines Sierpiński-Dreiecks, welches durch Mehrkomponenten-Selbstorganisation erhalten wurde und ein Terpyridin-Cd^{II}-Terpyridin-Motiv aufweist. Komplementäre Ligandenstrukturen und die Labilität der Metallkomplexe wirken synergistisch in der Synthese der erwünschten Struktur.



Kohlendioxid-Reduktion

E. Blondiaux, J. Pouessel, T. Cantat* — **12382 – 12386**

Carbon Dioxide Reduction to Methylamines under Metal-Free Conditions



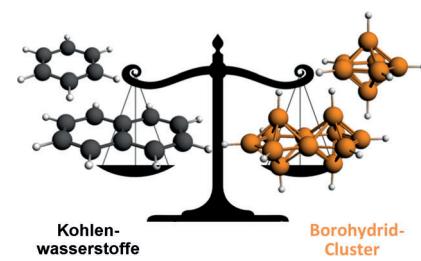
Organokatalyse: Proazaphosphatran-Superbasen erweisen sich als hochaktive Katalysatoren für die reduktive Funktionalisierung von CO₂ in Gegenwart von Hydroboranen. Die Methode ermöglicht die chemoselektive Methylierung der N-H-Bindung in einer Vielzahl von Aminen, einschließlich sekundärer Amine (siehe Bild).

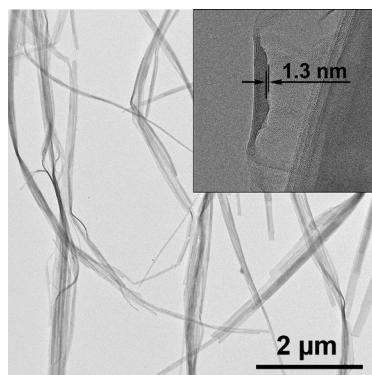
Clusterverbindungen

J. Poater, M. Solà,* C. Viñas, F. Teixidor* — **12387 – 12391**

π Aromaticity and Three-Dimensional Aromaticity: Two sides of the Same Coin?

Regeln für alles: Die Wade-Mingos-(4n+2)-Regel für dreidimensionale *closo*-Borane ist gleichbedeutend mit der Hückel-(4n+2)π-Regel für zweidimensionale polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe.





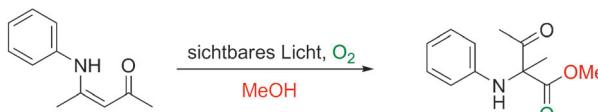
Vereinte Kräfte: Ligandenstabilisierte Kupfer-Nanocluster bilden bandartige Überstrukturen von Einzelclusterdicke. Der Selbstorganisationsprozess wird über das Zusammenwirken der dipolaren Wechselwirkung zwischen den Nanoclustern und der Van-der-Waals-Anziehung zwischen den Liganden gesteuert. Die selbstorganisierten Strukturen zeigen exzellente katalytische Aktivitäten in der Sauerstoffreduktion.

Nanocluster-Überstrukturen

Z. N. Wu, Y. C. Li, J. L. Liu, Z. Y. Lu,
H. Zhang,* B. Yang — 12392–12396



Colloidal Self-Assembly of Catalytic Copper Nanoclusters into Ultrathin Ribbons



Sekundäre Enaminone wurden durch photochemisch erzeugten Singulett-sauerstoff oxidiert, woraufhin die nucleophile Addition eines Alkohols und eine 1,2-Acylverschiebung zu quartären Aminosäurederivaten führten. Es wird ein

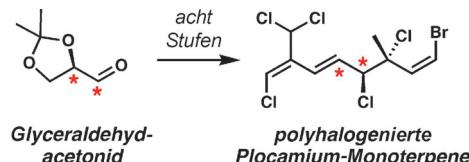
der En-Reaktion ähnlicher Pfad vorgeschlagen, der sich deutlich von der typischen [2+2]-Addition von Singulett-sauerstoff an C-C-Doppelbindungen abhebt.

Synthesemethoden

W. Fan, P. Li* — 12397–12400



Visible-Light-Mediated 1,2-Acyl Migration: The Reaction of Secondary Enamino Ketones with Singlet Oxygen



Glyceraldehydacetonid dient als chirales Glyoxal-Äquivalent und als Herzstück der enantioselektiven Synthese von mehreren acyclischen polyhalogenierten Monoterpopen aus der Rotalge *Plocamium*. Einige dieser Verbindungen zeigen selektive

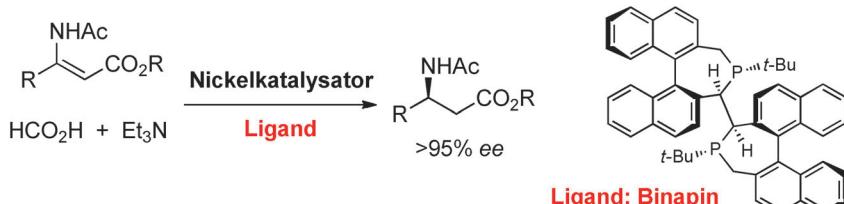
Toxizität gegen Zelllinien von soliden Tumoren gegenüber Leukämie-Zelllinien sowie Zytotoxizität im niedrigen mikromolaren Bereich gegen die humane Darmkrebs-Zelllinie HCT-116.

Naturstoffsynthese

C. V. Vogel, H. Pietraszkiewicz,
O. M. Sabry, W. H. Gerwick,
F. A. Valeriote,
C. D. Vanderwal* — 12401–12405



Enantioselective Divergent Syntheses of Several Polyhalogenated *Plocamium* Monoterpenes and Evaluation of Their Selectivity for Solid Tumors



Hohe Enantioselektivität: Die asymmetrische Transferhydrierung prochiraler Olefine mithilfe eines Nickelkatalysators

erzeugt α - und β -Aminosäuren. Dabei wird Ameisensäure als Wasserstoffquelle eingesetzt.

Asymmetrische Hydrierung

P. Yang, H. Xu,
J. (S.) Zhou* — 12406–12409



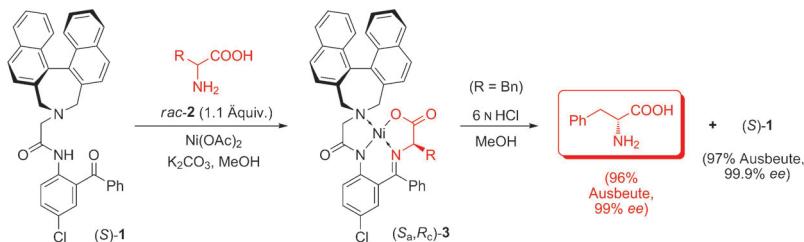
Nickel-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Olefins for the Synthesis of α - and β -Amino Acids

Diastereoselektivität

R. Takeda, A. Kawamura, A. Kawashima,
T. Sato, H. Moriwaki,* K. Izawa, K. Akaji,
S. Wang, H. Liu,* J. L. Aceña,
V. A. Soloshonok* ————— **12410–12413**



Chemical Dynamic Kinetic Resolution and
S/R Interconversion of Unprotected
 α -Amino Acids



Neuer Rivale in der DKR: Die dynamische kinetische Racematspaltung (DKR) von α -Aminosäuren gelang durch Komplexbildung an einen Nickel(II)-Komplex mit einem chiralen Bis(naphthyl)amin-Ligan-

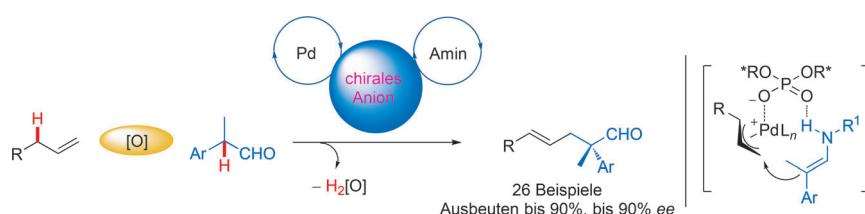
den unter thermodynamischer Kontrolle. Der Prozess liefert exzellente Diastereoselektivitäten und chemische Ausbeuten. Die wechselseitige Umwandlung von *S*- in *R*-Säuren wird ebenfalls beschrieben.

Synthesemethoden

P.-S. Wang, H.-C. Lin, Y.-J. Zhai, Z.-Y. Han,
L.-Z. Gong* ————— **12414–12417**



Chiral Counteranion Strategy for
Asymmetric Oxidative C(sp³)—H/C(sp³)—
H Coupling: Enantioselective α -Allylation
of Aldehydes with Terminal Alkenes



Methoden-Mix: Die Titelreaktion gelingt durch eine Kombination aus Katalyse mit chiralem Gegenanion und palladiumkatalysierter allylischer C-H-Aktivierung. Ein großes Spektrum von α -verzweigten

Aldehyden und terminalen Alkenen liefert die Allylierungsprodukte in hohen Ausbeuten und mit guter bis ausgezeichneter Enantioselektivität.

DOI: 10.1002/ange.201409664

Rückblick: Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert. Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Einschnitte bringt der Erste Weltkrieg nicht nur in Form handfester militärischer Auseinandersetzungen, sondern auch auf dem Gebiet der Patente, Warenzeichen und Schutzzettel. Die Auswirkungen eines Handelskriegs mit England thematisiert Patentanwalt Dr. Lewino im ersten Beitrag der Angewandten Chemie vom 16. Oktober 1914. Er ist zwar guter Dinge, dass selbst eine Nichtrigerklärung englischer Patente für ihre deutschen Halter nach der „Wiederherstellung geregelter Verhältnisse“ rückgängig gemacht werden könnte, solche Gedankenspiele zeigen aber, dass die

politische Lage als sehr bedrohlich wahrgenommen wird.

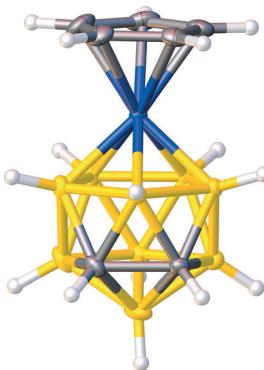
Lesen Sie mehr in Heft 82/1914

Schwarze: Er vermutet eine Ähnlichkeit zum Isocantharidin mit cyclischer Anhydrideinheit, während heute eine symmetrische tricyclische Spirostruktur mit zentralem Cyclobutanring als gesichert gilt.

Nicht zuletzt um seine gefallenen Fachgenossen zu betrauern, hat der Verein deutscher Chemiker seit Mitte September am Ende jedes Wirtschaftsteils der Angewandten Chemie die Kolumne „Der Große Krieg“ eingerichtet. In diesem Heft sind neun Opfer zu beklagen, im vorigen waren es zehn.

Lesen Sie mehr in Heft 84/1914

Die kristallographische Charakterisierung
dreier neuer Beispiele von Metalla-carboranen mit 8,1,2-*closo*-MC₂B₉-Struktur wird beschrieben. Unter Berücksichtigung der Nebenprodukte und der Reaktionen, in denen sie gebildet werden, wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen. Dieser wurde erfolgreich in der Synthese von (η -C₅H₅)-8,1,2-*closo*-CoC₂B₉H₁₁ getestet.



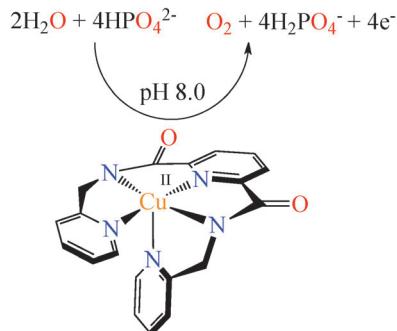
Metallacarborane

W. Y. Man, S. Zlatogorsky, H. Tricas,
D. Ellis, G. M. Rosair,
A. J. Welch* — 12418–12421

How to Make 8,1,2-*closo*-MC₂B₉-Metallacarboranes



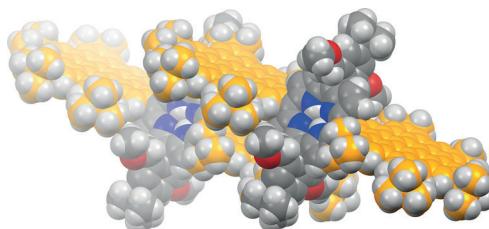
Metall-katalysierte Wasseroxidation: [Cu^{II}(Py₃P)] (**1**) ist ein in wässrigen H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻-Lösungen gepufferter Elektrokatalysator für die Wasseroxidation (siehe Bild). Elektrolyse-Experimente von **1** bei einem pH-Wert von 8.0 und einem gegen die Normalwasserstoffelektrode gemessenen Potential von 1.40 V führen nach mehreren Katalysatorumsätzen und bei minimaler Katalysatordesaktivierung zur Bildung von Disauerstoff (84 % faradaysche Ausbeute).



Elektrokatalyse

M. K. Coggins, M.-T. Zhang, Z. Chen,
N. Song, T. J. Meyer* — 12422–12426

Single-Site Copper(II) Water Oxidation Electrocatalysis: Rate Enhancements with HPO₄²⁻ as a Proton Acceptor at pH 8



Super size me! Das erste Porphyrinkonjugat mit zwei Superbenzoleinheiten zeigt Eigenschaften vom Superbenzol wie vom Porphyrin, aber auch Verhalten, das stark von dem der individuellen Bausteine abweicht. Das Molekül wurde mittels spek-

trokopischer Standardmethoden und moderner Massenspektrometrie charakterisiert. Zudem wird die erste Röntgenstrukturanalyse eines solchen Konjugats vorgestellt.

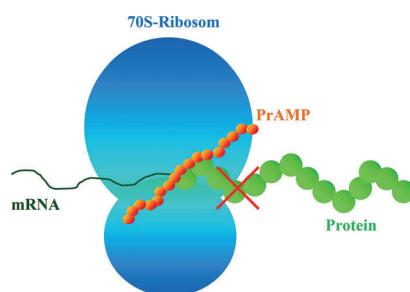
Kohlenstoffreiche Porphyrine

D. Lungerich, J. F. Hitzenberger,
M. Marcia, F. Hampel, T. Drewello,*
N. Jux* — 12427–12431

Superbenzol-Porphyrin-Konjugate



Alle Räder stehen still: Prolinreiche antimikrobielle Peptide (AMPs) inhibieren die bakterielle Proteinbiosynthese, indem sie an das 70S-Ribosom Gram-negativer Bakterien binden. Dieser Vorgang stellt einen neuen Wirkmechanismus für Genkodierte AMPs dar. Alanin-Substitutionen innerhalb der Peptide zeigten zusätzlich, dass bestimmte basische und hydrophobe Reste wichtige Interaktionsstellen sind, was eine weitere Optimierung der Verbindungen ermöglicht.



Antimikrobielle Peptide

A. Krizsan, D. Volke, S. Weinert, N. Sträter,
D. Knappe,
R. Hoffmann* — 12432–12436

Prolinreiche antimikrobielle Peptide aus Insekten töten Bakterien durch Hemmung der Proteinbiosynthese am 70S-Ribosom

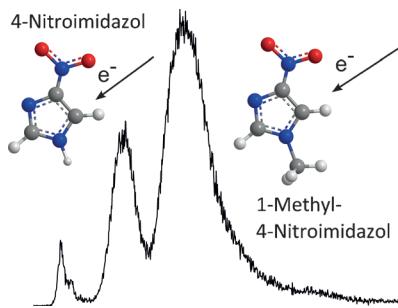


Elektroneninduzierte Spaltung



K. Tanzer, L. Feketeová,* B. Puschnigg,
P. Scheier, E. Illenberger,
S. Denifl* **12437 – 12440**

Reaktionen in Nitroimidazol, ausgelöst durch niederenergetische (0–2 eV) Elektronen: Methylierung an N1-H blockiert die Reaktivität



Durch dissoziative Elektronenanzlagerung zersetzen niedrigerenergetische Elektronen (NEEs) mit Energien < 2 eV effizient 4-Nitroimidazol. Dabei wird eine Vielfalt an Zerfallskanälen beobachtet, darunter einzelne Bindungsbrüche sowie komplexe Reaktionen mit mehrfachen Bindungsbrüchen und Bildung neuer Moleküle. Diese bemerkenswerte NEE-Chemie wird beim methylierten Molekül im Energiebereich unter 2 eV komplett unterdrückt.



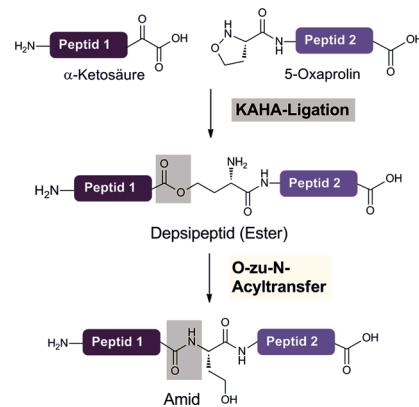
Esterligation

T. G. Wucherpfennig, F. Rohrbacher,
V. R. Pattabiraman,
J. W. Bode* **12441 – 12444**



Bildung und Umlagerung von Homoserin-Depsipeptiden und -proteinen durch α -Ketosäure-Hydroxylamin-Ligation mit 5-Oxaprolin

Die Hauptprodukte der chemischen Ligations von α -Ketosäuren und 5-Oxaprolin sind Ester und nicht – wie zuvor berichtet – Amide (siehe Schema). Durch die schnell ablaufende Umlagerung in basischen Puffern lässt sich das Depsipeptidprodukt in das Amid überführen. Die Esterbildung ermöglicht Rückschlüsse auf den möglichen Mechanismus von Typ-II-KAHA-Ligationen und eröffnet einen Weg zur chemischen Synthese von Depsiproteinen.

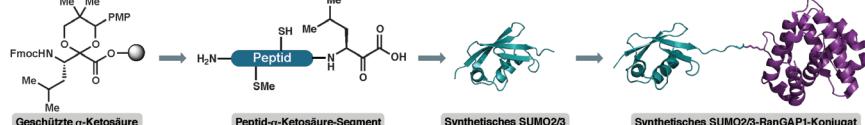


Festkörper-NMR-Spektroskopie

V. Agarwal, S. Penzel, K. Szekely,
R. Cadalbert, E. Testori, A. Oss, J. Past,
A. Samoson,* M. Ernst,* A. Böckmann,*
B. H. Meier* **12450 – 12453**

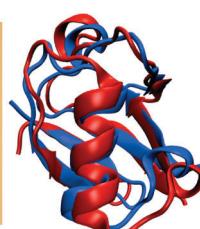


De-novo-3D-Strukturaufklärung mit Proteinmengen unter einem Milligramm mittels 100-kHz-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie



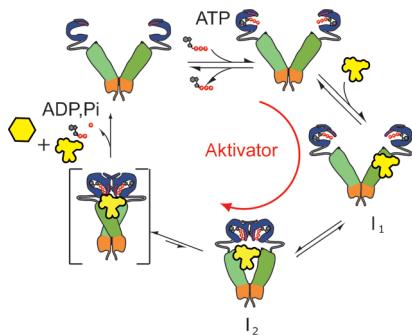
SUMO-Match! Eine geschützte α -Ketosäure-Festphase liefert direkt C-terminale Peptid- α -Ketosäuren und ermöglicht den Einbau aller kanonischen Aminosäuren, einschließlich Cystein und Methionin. SUMO2- und SUMO3-Proteine wurden

mittels dieses Ansatzes und sequenzieller KAHA-Ligationen mit 5-Oxaprolin synthetisiert. Die synthetischen SUMO-Proteine wurden *in vitro* von den SUMOlierungs-enzymen erkannt und an RanGAP1 konjugiert.



Kleiner und schneller: Die 3D-Strukturaufklärung eines Modellproteins mit einem Vierzigstel der üblichen Protein-

menge ist möglich dank NMR-Spektroskopie bei Rotationsfrequenzen um den magischen Winkel von 100 kHz.



Wirksame Intervention: Neuartige niedermolekulare Modulatoren des Chaperons Hsp90 wurden identifiziert und charakterisiert, welche die Wirkungen von Protein-Cofaktoren zur Beschleunigung der Konformationsänderung im Hsp90-Zyklus nachahmen. Dies eröffnet neue Perspektiven für eine Beeinflussung von Hsp90 bei Krankheiten wie Krebs und Virusinfektionen.

Chaperone

B. K. Zierer, M. Weiwig, M. Rübelke,
L. Freiburger, G. Fischer, O. R. Lorenz,
M. Sattler, K. Richter,*
J. Buchner* **12454–12459**

Aktivatoren des molekularen Chaperons Hsp90 erleichtern geschwindigkeitsbestimmende Konformationsänderungen



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

In dieser Zuschrift müssen zwei Sätze berichtet werden.

Der Satz auf Seite 6056, 2. Spalte, Zeile 4, muss lauten: „An Fe^{III}-superoxide intermediate in a mutated form of homoprotocatechuate 2,3-dioxygenase was recently trapped and spectroscopically characterized,^[9] however, rather than display electrophilic HAA or nucleophilic reactivity, this species decayed through electron transfer.“

Und der Satz auf Seite 6058, 1. Spalte, Zeile 18, muss wie folgt beginnen: „The only model complex that displayed higher deformylation rates than **1** is [Fe^{III}(η¹-OO⁻)-(TMCS)] (TMCS = 1-(2-mercaptoethyl)-4,8,11-trimethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane), ...“

Nucleophilic Reactivity of a Copper(II)-Superoxide Complex

P. Pirovano, A. M. Magherusan,
C. McGlynn, A. Ure, A. Lynes,
A. R. McDonald* **6056–6060**

Angew. Chem. **2014**, *126*

DOI: 10.1002/ange.201311152

Angewandte Berichtigung

In dieser Zuschrift wurde die Struktur von Salinosporamid A in Abbildung 1 falsch dargestellt. Die richtige Struktur ist wie folgt.

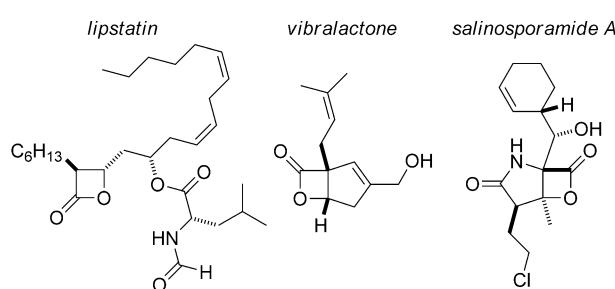


Abbildung 1. Biologically active β-lactones.

Asymmetric Synthesis of Highly Substituted β-Lactones through Oxidative Carbene Catalysis with LiCl as Cooperative Lewis Acid

S. Bera, R. C. Samanta, C. G. Daniliuc,
A. Studer* **9776–9780**

Angew. Chem. **2014**, *126*

DOI: 10.1002/ange.201405200

Angewandte Berichtigung

Chemical Protein Synthesis by
Chemosselective α -Ketoacid–
Hydroxylamine (KAHA) Ligations with
5-Oxaproline

V. R. Pattabiraman, A. O. Ogunkoya,
J. W. Bode* **5204–5208**

Angew. Chem. **2012**, *124*

DOI: 10.1002/ange.201200907

Nach neuerlicher Untersuchung der KAHA-Ligationen mit 5-Oxaprolin haben die Autoren dieser Zuschrift festgestellt, dass Ester statt der Amide als Hauptprodukte gebildet werden. Die Ester lassen sich in basischer Pufferlösung leicht in die Amidprodukte umlagern. Weitere Details und die aktualisierten Charakterisierungsdaten der beschriebenen Ligationsprodukte können in der Zuschrift in Lit. [1] gefunden werden.

[1] T. G. Wucherpfennig, F. Rohrbacher, V. R. Pattabiraman, J. W. Bode, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12244; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12441.

Angewandte Berichtigung

Sequentielle α -Ketosäurehydroxylamin-
(KAHA)-Ligationen: Synthese
C-terminaler Varianten des
Modifikationsproteins UFM1

A. O. Ogunkoya, V. R. Pattabiraman,
J. W. Bode* **9831–9835**

Angew. Chem. **2012**, *124*

DOI: 10.1002/ange.201204144

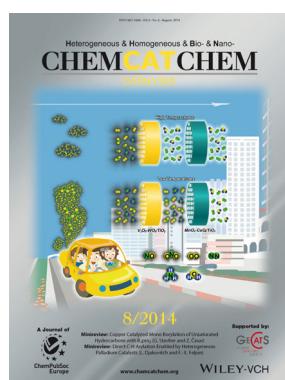
Nach neuerlicher Untersuchung der KAHA-Ligationen mit 5-Oxaprolin haben die Autoren dieser Zuschrift festgestellt, dass Ester statt der Amide als Hauptprodukte gebildet werden. Die Ester lassen sich in basischer Pufferlösung leicht in die Amidprodukte umlagern. Weitere Details und die aktualisierten Charakterisierungsdaten der beschriebenen Ligationsprodukte können in der Zuschrift in Lit. [1] gefunden werden.

[1] T. G. Wucherpfennig, F. Rohrbacher, V. R. Pattabiraman, J. W. Bode, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12244; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12441.

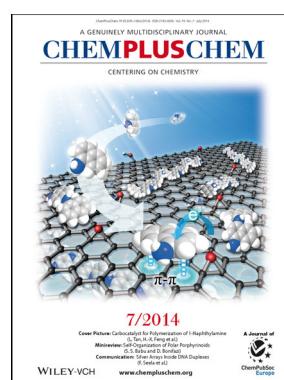
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org