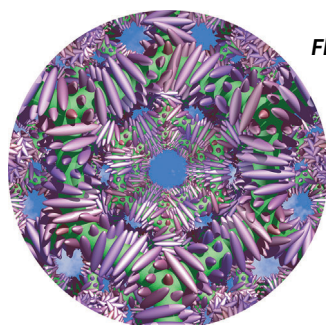
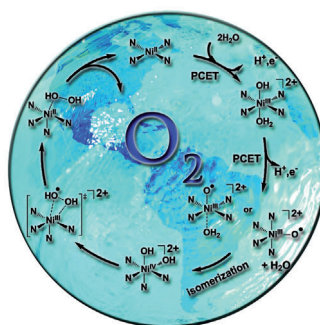


... werden von G. Kim und Mitarbeitern in ihrer Zuschrift auf S. 13280 ff. als eine neue Klasse von Kathodenmaterialien für Festoxid-Brennstoffzellen vorgestellt. Die verbesserte Stabilität von  $\text{NdBa}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  beruht auf der erhöhten Elektronenaffinität der beweglichen Sauerstoffspezies sowie der höheren Redoxstabilität, die durch Ca-Dotierung an den A-Positionen von  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  erreicht wird.

## Wasseroxidation

In der Zuschrift auf S. 13258 ff. stellen Z.-F. Ke, T.-B. Lu et al. einen nickelbasierten homogenen Katalysator für die Wasseroxidation vor. Er elektrokatalysiert die Wasseroxidation bei neutralem pH-Wert in einem Phosphatpuffer.

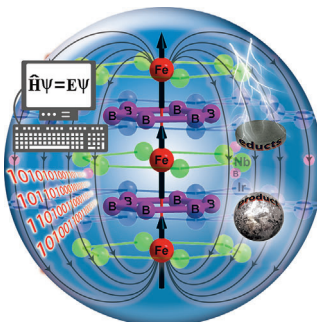


## Flüssigkristalle

Zwei Arten von Flüssigkristallphasen, die aus zwei oder drei Gittern aufgebaut sind, beschreiben X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske et al. in der Zuschrift auf S. 13331 ff. Die aus drei Gittern aufgebaute Phase zeigt permanente Chiralität, obwohl die Moleküle achiral sind.

## Boridmagnete

Das neue ferromagnetische Material  $\text{Nb}_6\text{Fe}_{1-x}\text{Ir}_{6+x}\text{B}_8$  wird von B. P. T. Fokwa et al. in der Zuschrift auf S. 13390 ff. vorgestellt. In dem Material beeinflussen sich die Eigenschaften von ferromagnetischen Eisenketten und gestapelten  $\text{B}_6$ -Ringen wechselseitig.



## So erreichen Sie uns:

### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

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

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

### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://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](mailto:mschulz@wiley-vch.de)

[jspiess@wiley-vch.de](mailto: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](http://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.



## Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

13208–13211

## Autoren-Profil



„Mein Lieblingsmolekül ist  $C_{60}$ .  
Mein Lieblingsspruch ist: ‚Nicht veröffentlichte Ergebnisse  
heißt nicht gemachte Experimente‘ ...“  
Dies und mehr von und über Lai-Sheng Wang finden  
Sie auf Seite 13212.

Lai-Sheng Wang — 13212

## Nachrichten



F. Lloret



P. Samorì



C. Moberg



G. Férey



L. A. Oro



A. M. Bond

In die Academia Europaea gewählt:  
F. Lloret und P. Samorì — 13213

EuCheMS-Vortrag:  
C. Moberg und G. Férey — 13213

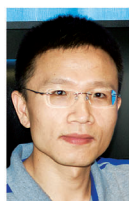
Preis für Verdienste um die EuCheMS:  
L. A. Oro — 13213



J. F. Rusling



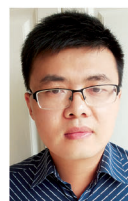
M. Osawa



Y.-G. Guo



F. La Mantia



Y. Wang

Preise der International Society of  
Electrochemistry: A. M. Bond,  
J. Rusling, M. Osawa, Y.-G. Guo,  
F. La Mantia und Y. Wang — 13213

## Bücher

Metal-Catalyzed Cross-Coupling  
Reactions and More

Armin de Meijere, Stefan Bräse, Martin  
Oestreich

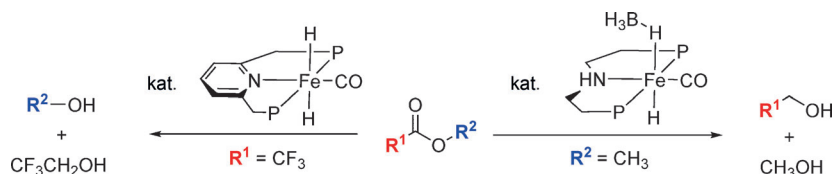
rezensiert von I. J. S. Fairlamb — 13215

## Highlights

### Homogene Katalyse

P. Dupau,\* M.-L. Tran Do, S. Gaillard,  
J.-L. Renaud\* — 13218 – 13220

Eisenkatalysierte Hydrierung von Estern  
zu Alkoholen



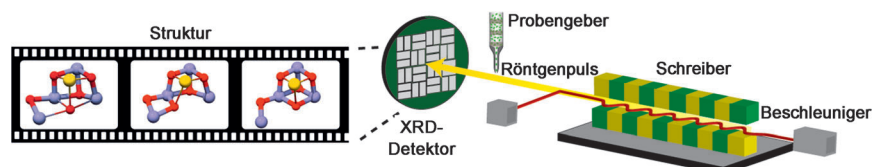
**Neues aus der Eisenzeit:** Eisen-Pinzettenkomplexe wurden als Katalysatoren für die homogene Hydrierung von Estern zu Alkoholen vorgestellt. Sie zeigen eine viel-

versprechende Effizienz und Selektivität, sind preiswert und können unter milden Bedingungen eingesetzt werden.

### Enzymkatalyse

H. Ogata, W. Lubitz\* — 13221 – 13222

Proteinkristallographie mit Freielektronen-Lasern: Wasseroxidation in der Photosynthese



**Neuer Blick auf Enzyme:** Freielektronen-Laser werden zunehmend genutzt, um Strukturen von Nanokristallen interessanter Enzyme wie dem Photosystem II

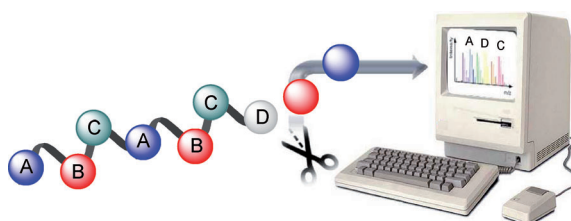
bei Raumtemperatur aufzuklären, Strahlungsschäden zu vermeiden und Strukturunterschiede spezifischer Zustände während der Katalyse zu detektieren.

## Kurzaufsätze

### Polymersequenzierung

H. Mutlu, J.-F. Lutz\* — 13224 – 13233

„Lesen“ von Polymeren: Die Sequenzierung natürlicher und synthetischer Makromoleküle



**Das Kleingedruckte lesen:** Hochentwickelte Sequenzierungsmethoden stehen für die Entschlüsselung der Sequenzen von Proteinen und Nukleinsäuren zur Verfügung. Können diese Methoden auch

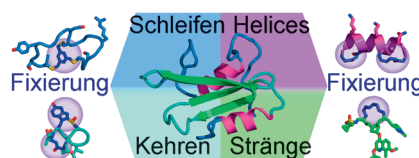
auf die Charakterisierung der Monomersequenzen in synthetischen Polymeren übertragen werden? Die in beiden Bereichen eingesetzten Techniken werden gegenübergestellt und kritisch analysiert.

## Aufsätze

### Fixierte cyclische Peptide

T. A. Hill, N. E. Shepherd, F. Diness,  
D. P. Fairlie\* — 13234 – 13257

Fixierung cyclischer Peptide: Mimetika von Proteinstrukturmotiven

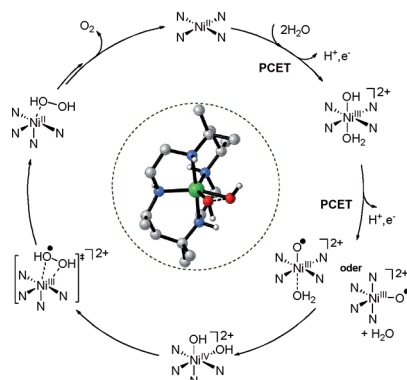


**Kurze Peptide** können durch Cyclisierung in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt werden, um die Faltung von Kernelementen der Proteinstruktur wie  $\beta$ -Stränge und  $\beta$ -Faltblätter,  $\alpha$ -Helices und Kehren nachzubilden. In Verbindung mit internen molekularen Verstrebungen konnten auf diese Weise proteaseresistente, wirksame und targetselektive biologisch aktive Verbindungen für Anwendungen in der Biologie und Medizin erzeugt werden.



## Zuschriften

**Der erste homogene Nickel-Katalysator** für die Wasseroxidation wird beschrieben. Der Komplex elektrokatalysiert die Wasseroxidation bei neutralem pH, und das *cis*-Konformer ist die aktive Zwischenstufe im Katalysezyklus (siehe Schema; PCET = protonengekoppelter Elektronentransfer).

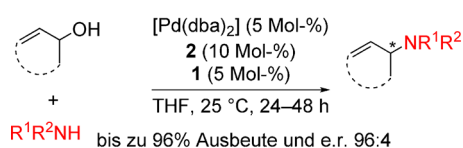


### Wasseroxidation

M. Zhang, M.-T. Zhang, C. Hou, Z.-F. Ke,\*  
T.-B. Lu\* 13258–13264

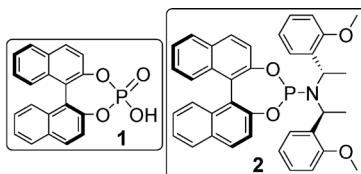
Homogeneous Electrocatalytic Water  
Oxidation at Neutral pH by a Robust  
Macrocyclic Nickel(II) Complex

Frontispiz



**Teamwork:** Eine asymmetrische Aminierung von racemischen Allylalkoholen mit vielfältig funktionalisierten Aminen verläuft mit hohen Regio- und Enantioselektivitäten unter kooperativer Katalyse durch die chirale Phosphorsäure **1** und einen

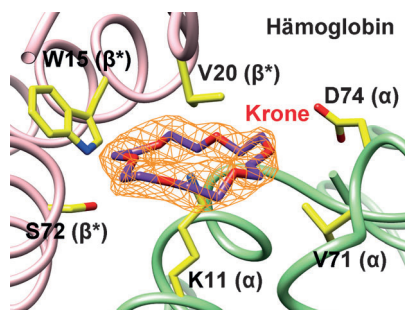
Palladiumkomplex mit dem Phosphoramidit-Liganden **2** (siehe Schema; R<sup>1</sup> = Aryl, R<sup>2</sup> = Alkyl oder H; dba = Dibenzylidenacetone). Die Umsetzung gelingt auch mit weniger reaktiven Alkylallylalkoholen.



### Asymmetrische allylische Aminierung

D. Banerjee, K. Junge,  
M. Beller\* 13265–13269

Cooperative Catalysis by Palladium and  
a Chiral Phosphoric Acid: Enantioselective  
Amination of Racemic Allylic Alcohols



**Dem Protein die Krone aufgesetzt:** Eine Kombination strukturanalytischer und biophysikalischer Methoden bestätigt, dass Kronenether Proteinoberflächen drastisch modifizieren können. Daher könnten Kronenether verwendet werden, um das Verhalten von Proteinen zu modulieren, etwa bezüglich Oligomerisierung, Wechselwirkungen zwischen Domänen und Kristallisation.

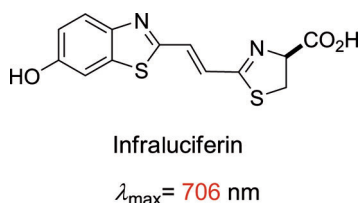
### Protein-Engineering

C.-C. Lee, M. Maestre-Reyna, K.-C. Hsu,  
H.-C. Wang, C.-I. Liu W.-Y. Jeng, L.-L. Lin,  
R. Wood, C.-C. Chou, J.-M. Yang,  
A. H.-J. Wang\* 13270–13274

Crowning Proteins: Modulating the  
Protein Surface Properties using Crown  
Ethers



**Im roten Bereich:** Synthetisches Infraluciferin ist ein Analogon von Luciferin mit dualer Emission im Fernrot- bis Nahinfrarot(NIR)-Bereich. Wie bei nativem Luciferin ergeben sich verschiedene Emissionsmaxima (bis  $\lambda_{\text{max}} = 706 \text{ nm}$ ) mit verschiedenen Glühwürmchen-Luciferase-Mutanten. Die rotverschobene Biolumineszenz ist nützlich für die Bildgebung, denn die Abschwächung ist geringer als bei Luciferin.



### Nahinfrarot-Biolumineszenz

A. P. Jathoul, H. Grounds,  
J. C. Anderson,\*  
M. A. Pule\* 13275–13279

A Dual-Color Far-Red to Near-Infrared  
Firefly Luciferin Analogue Designed for  
Multiparametric Bioluminescence  
Imaging

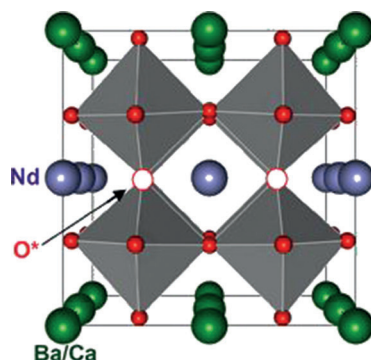


## Perovskite

S. Yoo, A. Jun, Y.-W. Ju, D. Odhhuu,  
J. Hyodo, H. Y. Jeong, N. Park, J. Shin,  
T. Ishihara, G. Kim\* — 13280–13283



Development of Double-Perovskite  
Compounds as Cathode Materials for  
Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells



**Ca-Dotierung** an den A-Positionen von  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (NBCO) führt zu  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  (NBCaCO), einer neuen Klasse von Doppelperowskit-Verbindungen. Diese sind sowohl an der Luft als auch unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre sehr stabil und zeichnen sich durch schnelle Sauerstoffionen-Diffusion und hohe katalytische Aktivität in der Sauerstoffreduktion, aber auch durch eine hohe Kompatibilität mit dem Elektrolyten aus.

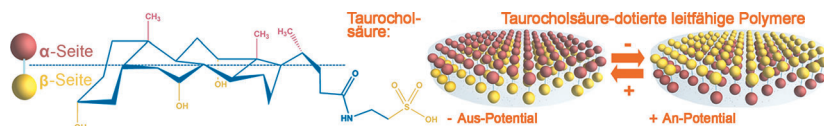
## Titelbild

## Proteinadsorption

J. Liao, Y. Zhu, Z. Zhou, J. Chen, G. Tan,\*  
C. Ning,\* C. Mao\* — 13284–13288



Reversibly Controlling Preferential Protein  
Adsorption on Bone Implants by Using an  
Applied Weak Potential as a Switch



**Die Gallensäure** Taurocholsäure (TCA) dient als Dotierstoff in leitfähigen 1D-Nanopolymeren, die den Zellbewuchs von Knochenimplantaten fördern sollen. Die Orientierung der hydrophoben  $\alpha$ -Seite und der hydrophilen  $\beta$ -Seite von TCA in

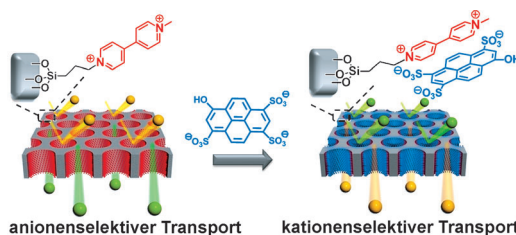
der Polymermatrix lässt sich durch Anlegen eines elektrischen Potentials ändern. Dieses Schalten bewirkt außerdem eine reversible Änderung der Benetzbarkeit und Verbreitung von Osteoblasten auf der Polymeroberfläche.

## Ionenselektive Kanäle

B. V. V. S. P. Kumar, K. V. Rao, S. Sampath,  
S. J. George,\*  
M. Eswaramoorthy\* — 13289–13293



Supramolecular Gating of Ion Transport in  
Nanochannels



**Die Charge-Transfer-Wechselwirkungen** zwischen dikationischem Viologen (Akzeptor) und trianionischem Pyranin (Donor) wurden genutzt, um eine Ladungsumkehr in Nanokanälen zu bewirken. Der Ionentransport wird von anionenselektiv über ambipolar zu katio-

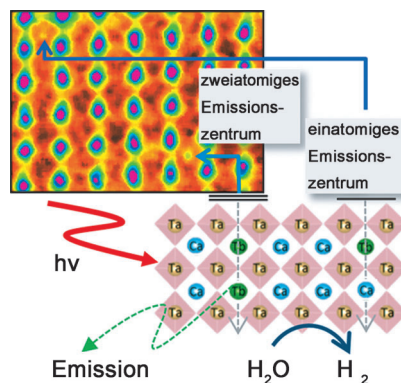
nenselektiv geschaltet, indem die Menge von Pyranin-gebundenem Viologen reguliert wird. Eine pH-abhängige Regulation wurde erreicht, indem ein Donor mit pH-responsiven funktionellen Gruppen verwendet wurde.

## Photokatalyse

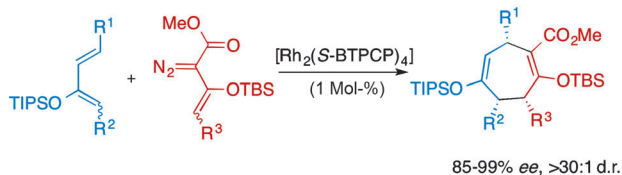
S. Ida,\* S. Koga, T. Daio, H. Hagiwara,  
T. Ishihara — 13294–13298



Direct Imaging of Light Emission Centers in  
Two-Dimensional Crystals and Their  
Luminescence and Photocatalytic  
Properties

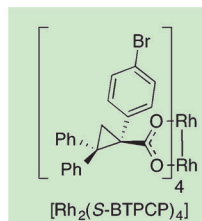


**Leuchtende Materialien:** In einem zwei-dimensionalen  $\text{Ca}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ -Nanokristall wurde die Gegenwart von Emissionszentren aus einem und zwei Tb-Atomen nachgewiesen. Obwohl die  $\text{Tb}^{3+}$ -Zentren nahe beieinander liegen, wurde keine konzentrationsbedingte Löschung beobachtet. Die  $\text{Tb}^{3+}$ -dotierten Nanoblätter zeigten eine höhere katalytische Aktivität als undotierte Kristalle.



**Der Dirhodiumtetracarboxylat-Katalysator**  $[\text{Rh}_2(\text{S-BTPCP})_4]$  bewirkt eine regio-, diastereo- und enantioselektive [4+3]-Cycloaddition zwischen Vinylcarbenen und Dienen. Die dabei erhaltenen 1,4-Cycloheptadiene sind Regioisomere der

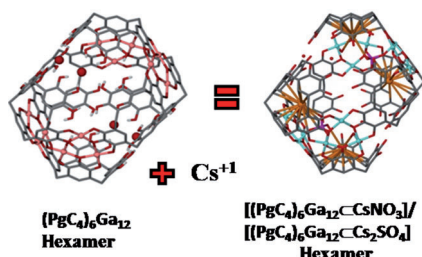
Produkte einer Tandemsequenz aus Cyclopropanierung und Cope-Umlagerung mit Vinylcarbenen und Dienen. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl, TIPS = Triisopropylsilyl.



## Carbenoide

P. E. Guzmán, Y. Lian,  
H. M. L. Davies\* 13299 – 13303

Reversal of the Regiochemistry in the Rhodium-Catalyzed [4+3] Cycloaddition between Vinyl diazoacetates and Dienes

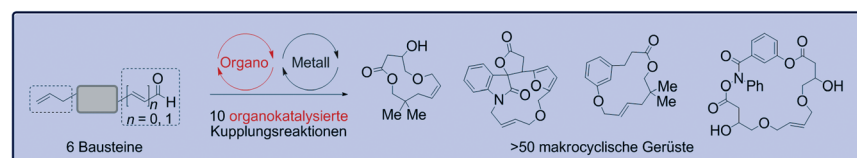


**Anionen spielen eine wichtige Rolle** bei der Bindung von Alkalimetallen im Inneren von Metall-organischen Kapseln, die strukturelle Wassersperren aufweisen. Dies wird weiterhin bestätigt, wenn der Kapselsaum verschlossen wird, wodurch in Abhängigkeit des verwendeten Anions entweder eine Verdrängung oder der Einschluss von Cäsiumionen resultiert.

## Calixarene

H. Kumari, P. Jin, S. J. Teat, C. L. Barnes,  
S. J. Dalgarno,  
J. L. Atwood\* 13304 – 13308

Entrapment of Elusive Guests within Metal-Seamed Nanocapsules



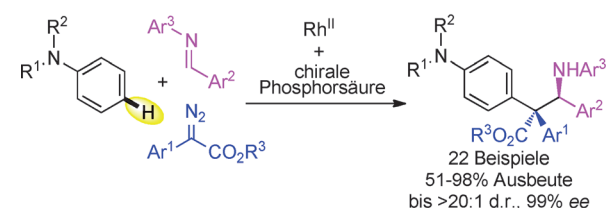
**Hand in Hand:** Die beschriebene diversitätsorientierte Synthese einer Makrocyclenbibliothek basiert auf der orthogonalen Kombination mehrerer organokatalytischer Schritte mit Alkenmetathese. Insgesamt wurden so 51 makrocyclische

Strukturen mit 48 unterschiedlichen Gerüsten, wirkstoffartigen chemophysikalischen Eigenschaften und mit Naturstoffen vergleichbarer Formdiversität in nur 2 bis 4 Schritten ohne die Notwendigkeit von Schutzgruppen erhalten.

## Synthesemethoden

A. Grossmann, S. Bartlett, M. Janecek,  
J. T. Hodgkinson,  
D. R. Spring\* 13309 – 13313

Diversity-Oriented Synthesis of Drug-Like Macrocyclic Scaffolds Using an Orthogonal Organo- and Metal Catalysis Strategy



**Die Falle schnappt zu:** Die hoch diastereo- und enantioselektive Titelreaktion zwischen *N,N*-disubstituierten Anilinen, Diazoverbindungen und Iminen führt in guten Ausbeuten zu Produkten mit quaternären  $\alpha,\alpha$ -Diarylbenzyl-Stereozentren. Bei

der Cokatalyse mit  $\text{Rh}^{\text{II}}$  und einer chiralen Phosphorsäure entsteht unter dem Einfluss eines Metallcarbens ein intermediäres Zwitterion, dessen effizienter Abgang entscheidend für die Enantioselektivität ist.

## Asymmetrische Katalyse

S. Jia, D. Xing,\* D. Zhang,  
W. Hu\* 13314 – 13317

Catalytic Asymmetric Functionalization of Aromatic C–H Bonds by Electrophilic Trapping of Metal-Carbene-Induced Zwitterionic Intermediates

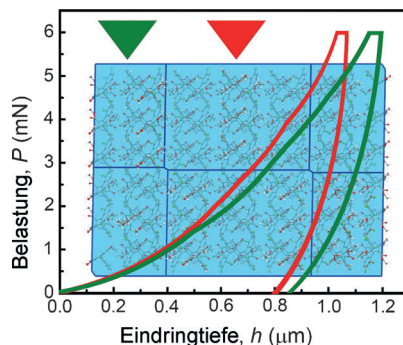
Innentitelbild

## Polymorphie

M. K. Mishra, G. R. Desiraju,  
U. Ramamurty,\*  
A. D. Bond\* 13318–13321



Studying Microstructure in Molecular  
Crystals With Nanoindentation:  
Intergrowth Polymorphism in Felodipine



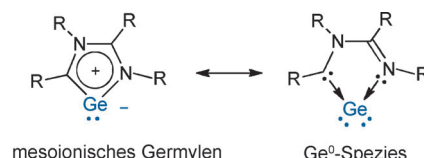
**Zwei in einem:** Verwachsungspolymorphie beruht auf dem Vorliegen individueller Strukturdomänen in einem Einkristall einer Verbindung. Für die Form II von Felodipin gibt sich dieses Phänomen durch eine bimodale Antwort spezifischer Einkristalloberflächen bei Nanoindentierung zu erkennen. Die zugehörige Mikrostruktur ist ein Merkmal der Verbindung mit Auswirkungen auf die Struktur-Eigenschafts-Korrelationen der Molekülkristalle.

## Hauptgruppenelemente

B. Su, R. Ganguly, Y. Li,  
R. Kinjo\* 13322–13325



Isolation of an Imino-N-heterocyclic  
Carbene/Germanium(0) Adduct: A  
Mesoionic Germylene Equivalent



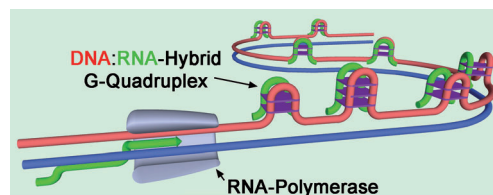
**Die Reduktion** eines Chlorogermylumylidens, das von einem Imino-NHC-Liganden chelatisiert wird, mit Kaliumgraphit lieferte eine neuartige cyclische Germaniumspezies, die sowohl als Germanium(0)-Spezies als auch als mesoionisches Germylene aufgefasst werden kann. Röntgenbeugungsanalysen und Computerstudien ergaben, dass eines der freien Elektronenpaare am Ge-Atom am  $\pi$ -System des fünfgliedrigen  $\text{GeC}_2\text{N}_2$ -Rings beteiligt ist.

## DNA-Strukturen

S. Xiao, J.-y. Zhang, J. Wu, R.-y. Wu, Y. Xia,  
K.-w. Zheng, Y.-h. Hao, X. Zhou,  
Z. Tan\* 13326–13330



Formation of DNA:RNA Hybrid  
G-Quadruplexes of Two G-Quartet Layers  
in Transcription: Expansion of the  
Prevalence and Diversity of  
G-Quadruplexes in Genomes



**Die Transkription von G-reicher DNA** ergibt G-reiche RNA-Transkripte. Es wurde gefunden, dass G-Trakte aus DNA und RNA hybride G-Quadruplexe (HQs) aus zwei oder mehr G-Quartetts (siehe Bild) mit einer möglichen Rolle in der Trans-

kriptionsregulation bilden. DNA:RNA-HQs aus zwei G-Quartetts waren instabiler und flexibler als HQs aus drei G-Quartetts, und ihre Faltung und Entfaltung sprachen stärker auf Transkriptionsaktivität an.



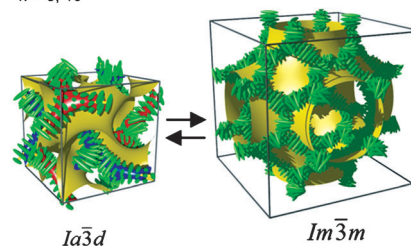
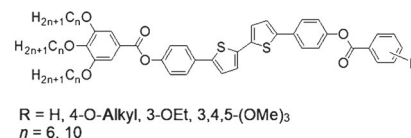
## Chirale Induktion

C. Dressel, F. Liu, M. Prehm, X. Zeng,\*  
G. Ungar,\* C. Tschierske\* 13331–13336



Dynamic Mirror-Symmetry Breaking in  
Bicontinuous Cubic Phases

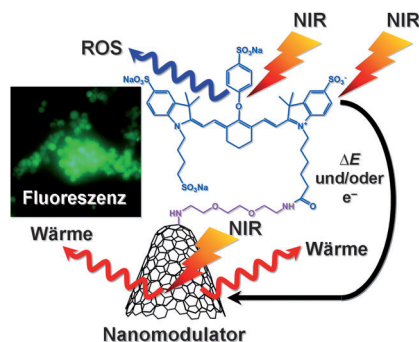
**Würfel mit Dreh:** Polycatenare 5,5'-Diphenyl-2,2'-bithiophene (siehe Bild) bilden zwei Arten von bikontinuierlichen kubischen Phasen. Obwohl die Moleküle achiral sind, ist die kubische  $Im\bar{3}m$ -Phase immer chiral, während die  $Ia\bar{3}d$ -Phase achiral ist. Die Erklärung ist, dass sich in der  $Ia\bar{3}d$ -Phase die gegensätzlichen Chiralitäten der beiden enantiomorphen Gitter aufheben, nicht so aber in der aus drei Gittern aufgebauten  $Im\bar{3}m$ -Phase.



## Innen-Rücktitelbild



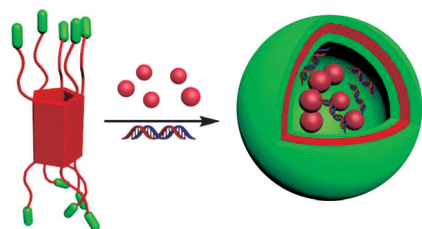
**Kohlenstoff-Nanohörner** wurden mit einem Farbstoff funktionalisiert, um einen lichtgesteuerten Nanomodulator zu entwickeln. Das System erzeugt unter einem Nahinfrarot(NIR)-Laser, der biologisches Material durchdringen kann, Wärme und reaktive Sauerstoffspezies (ROS). Diese Eigenschaften können für die Einzelzellanalyse und für innovative Zelltherapien genutzt werden.



## Nanotechnologie

E. Miyako,\* J. Russier, M. Mauro, C. Cebrian, H. Yawo, C. Ménard-Moyon, J. A. Hutchison, M. Yudasaka, S. Iijima, L. De Cola, A. Bianco\* — **13337 – 13341**

Photofunctional Nanomodulators for Bioexcitation



Der **gleichzeitige Transport** eines Krebswirkstoffs und siRNA wird mit kationischen Vesikeln erreicht, die durch die Selbstorganisation eines neuen Ferrocenium-funktionalisierten amphiphilen Pillar[5]arens entstehen. Diese Systeme wirken wenig toxisch auf gesunde Zellen und reagieren auf die Gegenwart von Oxidations-/Reduktionsmitteln.

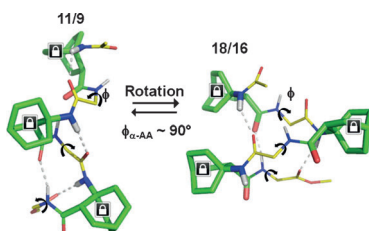
## Wirkstoff-/siRNA-Transport

Y. Chang, K. Yang, P. Wei, S. Huang, Y. Pei,\* W. Zhao, Z. Pei\* — **13342 – 13346**

Cationic Vesicles Based on Amphiphilic Pillar[5]arene Capped with Ferrocenium: A Redox-Responsive System for Drug/siRNA Co-Delivery



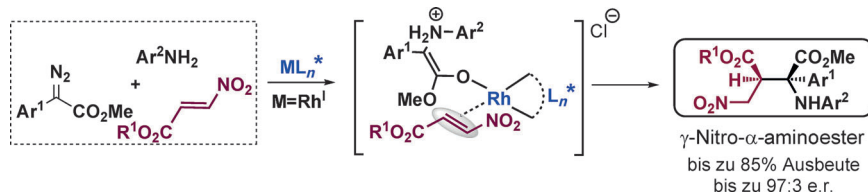
Die **Kettenlänge bestimmt**, ob  $\alpha,\beta$ -Hybridoligomere mit sterisch anspruchsvollen (*S*)-1-Aminobicyclo[2.2.2]octan-2-carbonsäure-Resten die 11/9- oder die 18/16-Helixkonformation bevorzugen. Der Übergang zwischen diesen beiden Helices erfordert nur eine einzige  $\phi$ -Winkelrotation des  $\alpha$ -Restes.



## Hybridpeptide

B. Legrand, C. André, L. Moulat, E. Wenger, C. Didierjean, E. Aubert, M. C. Averlant-Petit, J. Martinez, M. Calmes,\* M. Amblard\* — **13347 – 13351**

Unprecedented Chain-Length-Dependent Conformational Conversion Between 11/9 and 18/16 Helix in  $\alpha/\beta$ -Hybrid Peptides



**Enantioselektives Einfangen:** Die asymmetrische Dreikomponentenreaktion von Aryldiazoacetaten, aromatischen Aminen und  $\beta$ -Nitroacrylaten liefert  $\gamma$ -Nitro- $\alpha$ -aminosuccinate in guten Ausbeuten und mit hoher Diastereo- und Enantioselektivität.

Die Reaktion verläuft vermutlich über das enantioselektive Einfangen von  $Rh^I$ -gebundenen Ammoniumyliden durch Nitroacrylate und stellt das erste Beispiel einer  $Rh^I$ -Carben-vermittelten Ylid-Umsetzung dar.

## Mehrkomponentenreaktionen

X. Ma, J. Jiang, S. Lv, W. Yao, Y. Yang, S. Liu,\* F. Xia, W. Hu\* — **13352 – 13355**

An Ylide Transformation of Rhodium(I) Carbene: Enantioselective Three-Component Reaction through Trapping of Rhodium(I)-Associated Ammonium Ylides by  $\beta$ -Nitroacrylates



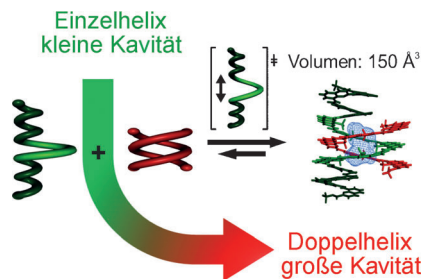


## Foldamere

M. L. Singleton, G. Pirotte, B. Kauffmann,  
Y. Ferrand, I. Huc\* — 13356–13360



Increasing the Size of an Aromatic Helical Foldamer Cavity by Strand Intercalation



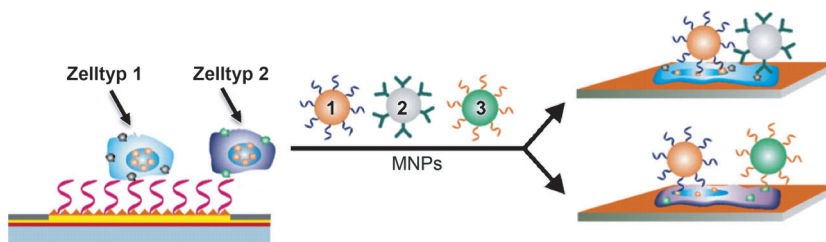
**Mehr Platz für Gäste:** Durch gezielte Heterodimerisierung von helical gefalteten Oligomeren kann die Größe der Foldamercavität nach Bedarf verdoppelt werden. Diese Art der Modifikation von Kapseln bestehend aus helicalen aromatischen Oligoamidfoldameren könnte genutzt werden, um deren Rezeptoreigenschaften zu steuern, ohne die ursprünglichen Monomersequenzen zu ändern.

## Elektrochemische Biosensoren

Y. Wan, Y.-G. Zhou, M. Poudineh,  
T. S. Safaei, R. M. Mohamadi,  
E. H. Sargent,  
S. O. Kelley\* — 13361–13365



Highly Specific Electrochemical Analysis of Cancer Cells using Multi-Nanoparticle Labeling



**Mit wenig zufrieden:** Ein elektrochemischer Assay nutzt Metallnanopartikel (MNPs, siehe Bild) auf einem Chip für die parallele Detektion vieler verschiedener Biomarkierungen auf der Oberfläche von

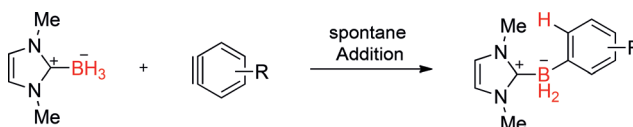
Krebszellen, die dadurch von normalen Blutzellen unterschieden werden können. Schon zwei Zellen pro Elektrode genügen für einen Nachweis.

## Hydroborierung

T. Taniguchi,\*  
D. P. Curran\* — 13366–13370



Hydroboration of Arynes with N-Heterocyclic Carbene Boranes



**Eine neue Partnerschaft:** NHC-Borane (NHC = N-heterocyclisches Carben) kuppeln in einer Hydroborierungsreaktion mit Arinen und bilden stabile, vielseitig verwendbare B-Aryl-substituierte NHC-Borane (siehe Schema). Für die Hydro-

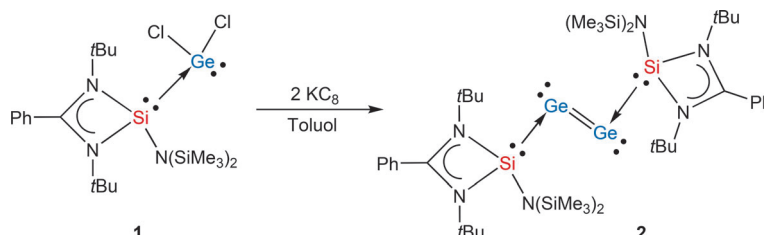
borierung von Arinen mit elektronenziehenden Substituenten wird *ortho*-Regioselektivität beobachtet, was auf einen Hydridtransfermechanismus hinweist.

## Gruppe-14-Verbindungen

Y.-L. Shan, W.-L. Yim,\*  
C.-W. So\* — 13371–13374

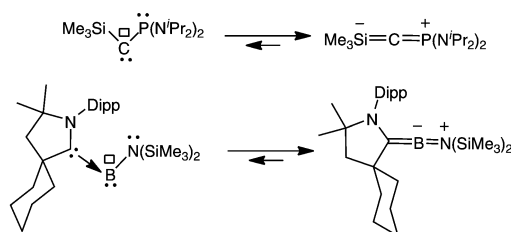


An N-Heterocyclic Silylene-Stabilized Digermanium(0) Complex



**Silicium stabilisiert:** Die Reaktion des Si<sup>II</sup>-Ge<sup>II</sup>-Addukts **1** mit KC<sub>8</sub> ergibt den Digermanium(0)-Komplex **2** mit N-heterocyclischen Silylenliganden. Röntgenkristallographie und theoretische Studien

belegen übereinstimmend, dass die Silylenliganden die Singulett-Digermanium(0)-Einheit durch schwache synergistische Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen stabilisieren.



Bei Raumtemperatur stabil ist ein Carben mit pseudoallischer Struktur, das dank seiner hohen Flexibilität dennoch die klassische Carbenreaktivität zeigt. Eine zu

Singulettcarbenen isoelektronische stabile Borverbindung mit analoger Struktur kann CO und  $\text{H}_2$  aktivieren.

### Bor-Carben-Addukte

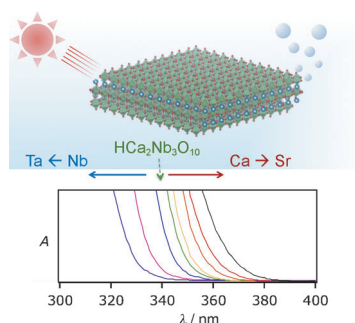
F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan,\*  
G. Bertrand\* 13375 – 13379

Synthesis and Reactivity of a CAAC–Aminoborylene Adduct: A Hetero-Allene or an Organoboron Isoelectronic with Singlet Carbenes



### Sonnige Aussichten für Schichten:

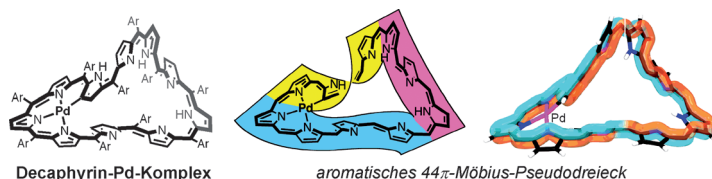
Perowskit-Nanoschichten aus  $\text{HfCa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  und  $\text{HfCa}_2\text{Nb}_{3-y}\text{Ta}_y\text{O}_{10}$  mit einstellbarem Bandkantenpotential sind hoch effiziente Heterogenkatalysatoren der photochemischen Wasserstoffentwicklung aus Wasser. Mit apparenten Quantenausbeuten bis 80% bei 300 nm zählen sie zu den leistungsfähigsten Nanoschicht-Photokatalysatoren.



### Wasserspaltung

K. Maeda,\* M. Eguchi,  
T. Oshima 13380 – 13384

Perovskite Oxide Nanosheets with Tunable Band-Edge Potentials and High Photocatalytic Hydrogen-Evolution Activity



**Aromatisch verdreht:** Die reduktive Metallierung von [44]Decaphyrin mit  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (dba = Dibenzylidenacetone) führt zu einem Hückel-aromatischen [46]Decaphyrin-Pd<sup>II</sup>-Komplex, der durch 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon schnell zu einem Hückel-antiaromati-

schen [44]Decaphyrin-Pd<sup>II</sup>-Komplex oxidiert wird. Gelöst in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tautomerisiert dieser Komplex langsam unter Bildung einer Gleichgewichtsmischung mit dem Möbius-aromatischen [44]Decaphyrin-Pd<sup>II</sup>-Komplex.

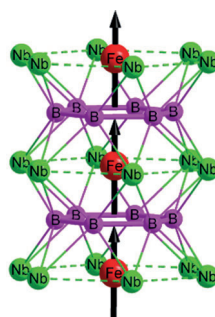
### Expandierte Porphyrine

T. Yoneda, Y. M. Sung, J. M. Lim, D. Kim,\*  
A. Osuka\* 13385 – 13389

Pd<sup>II</sup> Complexes of [44]- and [46]Decaphyrins: The Largest Hückel Aromatic and Antiaromatic, and Möbius Aromatic Macrocycles



**Eine gegenseitige Abhängigkeit** von ferromagnetischen Eisenketten und gestapelten  $\text{B}_6$ -Ringen (siehe Bild) wird in dem neuen ferromagnetischen Material  $\text{Nb}_6\text{Fe}_{1-x}\text{Ir}_{6+x}\text{B}_8$  ( $T_c = 350$  K) durch Experimente und Dichtefunktionaltheorie gefunden. Starke magnetische Fe-Fe-Wechselwirkungen in den Eisenketten induzieren eine unerwartete Verstärkung der B-B-Wechselwirkungen in den  $\text{B}_6$ -Ringen.



### Boridmagnete

M. Mbarki, R. St. Touzani,  
B. P. T. Fokwa\* 13390 – 13393

Unexpected Synergy between Magnetic Iron Chains and Stacked  $\text{B}_6$  Rings in  $\text{Nb}_6\text{Fe}_{1-x}\text{Ir}_{6+x}\text{B}_8$



Rücktitelbild

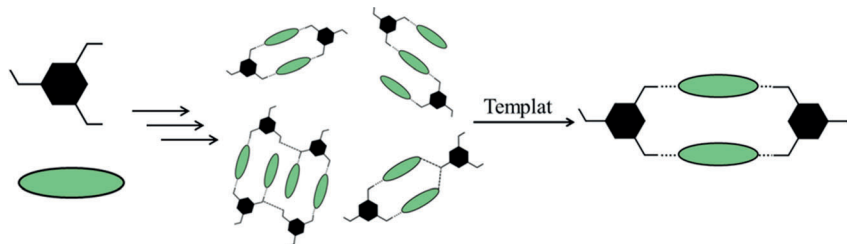


## Polymorphie

R. Dubey, G. R. Desiraju\* 13394–13398



Combinatorial Crystal Synthesis:  
Structural Landscape of  
Phloroglucinol:1,2-bis(4-pyridyl)ethylene  
and Phloroglucinol:Phenazine



Laut einer Studie der (Pseudo)Polymor-  
phe von Cokristallen in binären und  
ternären Systemen aus Phloroglucin,  
Dipyridylethylen und Phenazin ist Poly-  
morphie für Mehrkomponentenkristalle  
weniger wahrscheinlich als für Einkom-

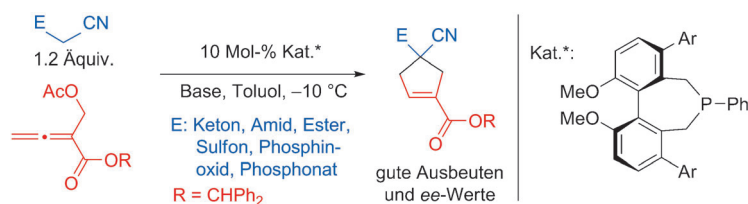
ponentenkristalle. Die Bildung verschiede-  
ner Kristallformen während der Kristal-  
lisation eines Mehrkomponentensystems  
entspricht einer kombinatorischen Kris-  
tallsynthese mit Synthonen aus einer  
Lösungsbibliothek.

## Organokatalyse

D. T. Ziegler, L. Riesgo, T. Ikeda,  
Y. Fujiwara, G. C. Fu\* 13399–13403



Biphenyl-Derived Phosphepines as Chiral  
Nucleophilic Catalysts: Enantioselective  
[4+1] Annulations To Form  
Functionalized Cyclopentenes



Eine ganze Familie neuer chiraler nucleo-  
philer Katalysatoren – Phosphepine mit  
Biphenylrückgrat – wurde in der Titel-  
reaktion eingesetzt. Umsetzungen einer

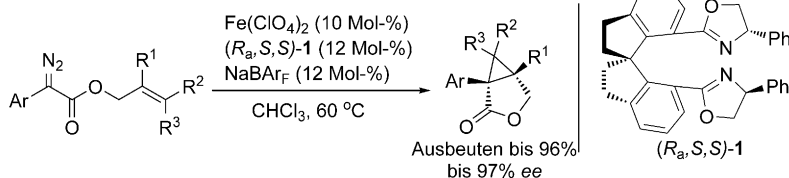
Reihe von C<sub>1</sub>-Kupplungspartnern ergaben  
Cyclopentene mit einem vollständig sub-  
stituierten Stereozentrum. Erste mecha-  
nistische Studien werden beschrieben.

## Asymmetrische Katalyse

J.-J. Shen, S.-F. Zhu,\* Y. Cai, H. Xu,  
X.-L. Xie, Q.-L. Zhou 13404–13407



Enantioselective Iron-Catalyzed  
Intramolecular Cyclopropanation  
Reactions



Doppelter Ringschluss: Eisenkomplexe  
mit chiralen Spirobis(oxazolin)-Liganden  
wurden genutzt, um die Titelreaktion zu  
katalysieren. Die Reaktion liefert hohe

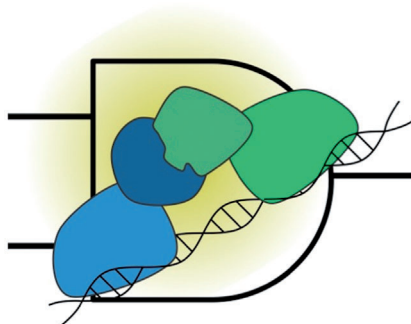
Enantioselektivitäten und Ausbeuten.  
NaBARF = Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluor-  
methyl)phenyl]borat.

## DNA-Rechner

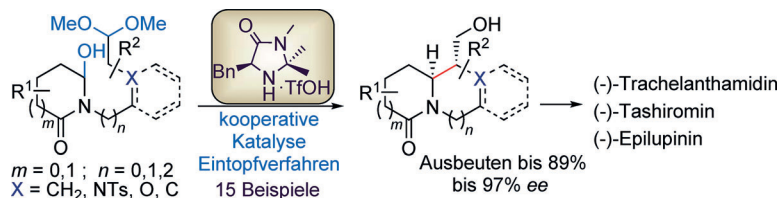
A. Prokup, A. Deiters\* 13408–13411



Interfacing Synthetic DNA Logic  
Operations with Protein Outputs



Zinkfinger-Proteine bilden die Grundlage  
für AND-, OR- und NOR-Logikgatter,  
wobei kurze Oligonucleotide als Eingabe  
die Aktivierung oder Desaktivierung einer  
geteilten Luciferase bewirken. Die Gatter  
sind einfach und modular aufgebaut,  
sodass mehrere von ihnen in größere  
Schaltkreise integriert werden können. Bei  
Verwendung übersetzender Schaltkreise  
wurden Antworten auf MikroRNA-Einga-  
ben erhalten.



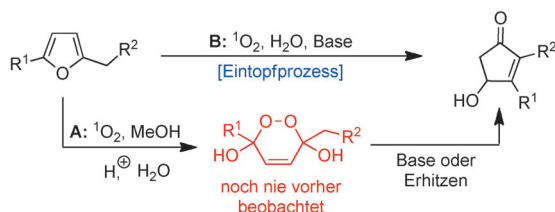
**Naturstoffgerüste:** Die Titelreaktion in Gegenwart eines Imidazolidinon-Katalysators ergibt bicyclische Alkaloide mit [3.3.0]-, [3.4.0]-, [4.4.0]- und [4.5.0]-

Gerüsten und N-Brückenköpfen. Das Verfahren kam in Totalsynthesen von (-)-Epilupinin, (-)-Tashiromin und (-)-Trachelanthamidin zum Einsatz.

## Organokatalyse

D. Koley,\* Y. Krishna, K. Srinivas,  
A. A. Khan, R. Kant — 13412–13416

Organocatalytic Asymmetric Mannich Cyclization of Hydroxylactams with Acetals: Total Syntheses of (-)-Epilupinine, (-)-Tashiromine, and (-)-Trachelanthamidine



**Grüne Chemie:** Eine hocheffiziente wässrige Eintopfumwandlung von leicht zugänglichen Furanen in 4-Hydroxy-2-

cyclopentenone konnte entwickelt werden (siehe Bild), bei der Singulett-Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet wurde.

## Oxidation von Furanen

D. Kalaitzakis, M. Triantafyllakis,  
I. Alexopoulou, M. Sofiadis,  
G. Vassilikogiannakis\* — 13417–13421

One-Pot Transformation of Simple Furans into 4-Hydroxy-2-cyclopentenones in Water



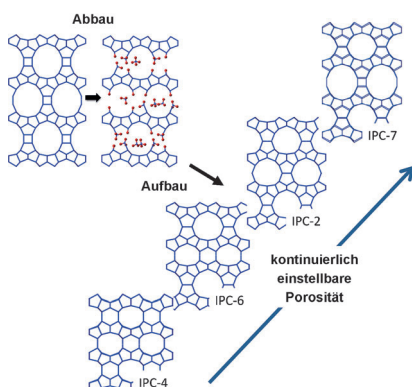
**Allroundtalent:** Viele klassische Flavin-abhängige Alkohol-Oxidasen, wie Alditol-Oxidase (AldO), die für ihre Aktivität gegenüber C-O- und C-N-Bindungen bekannt sind, können auch die

Oxidation von Thiolen katalysieren (siehe Bild). Diese Methode bietet eine potenzielle biokatalytische Route zu reaktiven Thiocarbonylverbindungen.

## Biokatalyse

T. A. Ewing, W. P. Dijkman, J. M. Vervoort,  
M. W. Fraaije,  
W. J. H. van Berkel\* — 13422–13425

The Oxidation of Thiols by Flavoprotein Oxidases: a Biocatalytic Route to Reactive Thiocarbonyls



**Klein bis extragroß:** Eine Reihe von Zeolithen mit kontinuierlich einstellbaren Porositäten wurde mit der ADOR-Methode hergestellt. Die Porengrößen der Zeolithe, die mit dieser Methode zugänglich sind, decken die gesamte nutzbare Bandbreite ab: von klein bis extragroß. (ADOR = assembly-disassembly-organization-reassembly.)

## Germanosilicate

P. S. Wheatley,\* P. Chlubná-Eliášová,  
H. Greer, W. Zhou, V. R. Seymour,  
D. M. Dawson, S. E. Ashbrook, A. B. Pinar,  
L. B. McCusker, M. Opanasenko, J. Čejka,  
R. E. Morris\* — 13426–13430

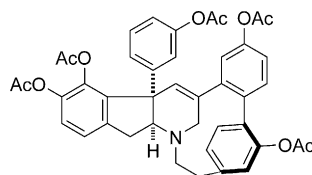
Zeolites with Continuously Tuneable Porosity





## Naturstoffsynthese

Y. Momoi, K.-i. Okuyama, H. Toya,  
K. Sugimoto, K. Okano,  
H. Tokuyama\* ————— **13431 – 13435**



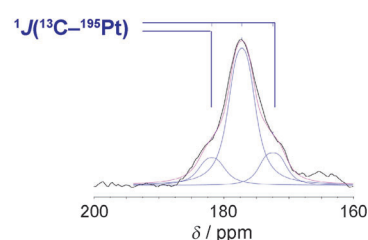
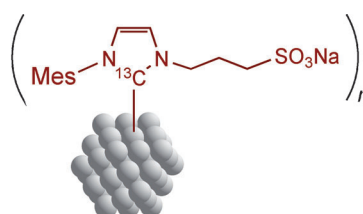
**Revision:** Schlüsselschritte der Totalsynthese des Pentaacetats von (–)-Haouamine B (siehe Struktur) sind der enantio-kontrollierte Aufbau eines Indan-kondensierten Tetrahydropyridins durch diastereoselektive Mannich-Reaktion nach Ellman sowie eine neu entwickelte milde Friedel-Crafts-Alkylierung. Die Synthese führte zu der von Trauner und Zubía bereits vorgeschlagenen Revision der Struktur des Naturstoffs.



Total Synthesis of (–)-Haouamine B Pentaacetate and Structural Revision of Haouamine B

## Wasserlösliche Nanopartikel

E. A. Baquero, S. Tricard, J. C. Flores,\*  
E. de Jesús,\*  
B. Chaudret\* ————— **13436 – 13440**



Highly Stable Water-Soluble Platinum Nanoparticles Stabilized by Hydrophilic N-Heterocyclic Carbenes

**Anhänglicher Ligand:** Die thermische Zersetzung von metallorganischen Komplexen mit N-heterocyclischen Carbenliganden ergibt Pt-Nanopartikel, die in Wasser löslich und unbegrenzt lange

stabil sind. Eine  $^{13}\text{C}$ - $^{195}\text{Pt}$ -Kopplung im Festkörper-NMR-Spektrum bestätigt die Koordination der Carbene an die Oberfläche der Nanopartikel.

DOI: 10.1002/ange.201484814

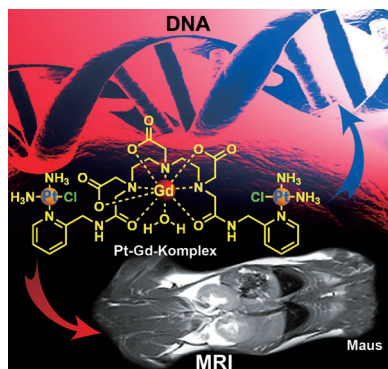
# Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Mit einem Aufsatz über „Äthinierungsreaktionen“ von W. Ried beginnt Heft 23/1964. Hierbei reagieren metallorganische Alkinverbindungen mit Carbonylderivaten; die Dreifachbindung bleibt erhalten, und ein Alkohol wird gebildet. Im Besonderen werden Ethinierungen von Chinonderivaten erläutert; da diese Moleküle zwei Carbonylgruppen aufweisen, können sowohl Mono- als auch Diaddukte entstehen. Der Aufsatz schließt – heute eher ungewöhnlich – mit Arbeitsvorschriften für diese Umsetzungen.

Im zweiten Aufsatz des Heftes beschäftigen sich H. Hoffmann und H. J. Diehr mit der „Phosphoniumsalz-Bildung zweiter Art“. Wenn organische Verbindungen mit positiviertem Halogensubstituenten mit tertiären Phosphinen reagieren, kann dies in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen entweder zu einer Enthaloogenierung oder zur Bildung von Phosphoniumsalzen oder Quasi-Phosphoniumsalzen führen. Durch den Angriff des Phosphins am Halogensubstituenten entstehen ein Halogenophosphonium-Ion und ein

Carbanion. Diese reagieren zu einem Halogenophosphoran, aus dem schließlich durch Dissoziation des Halogenids das gewünschte Phosphoniumsalz entsteht. Diese Phosphoniumsalz-Bildung zweiter Art führt somit zum gleichen Ergebnis wie die  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution eines Alkylhalogenids durch direkten Angriff eines Phosphins am Kohlenstoffatom.

*Lesen Sie mehr in Heft 23/1964*

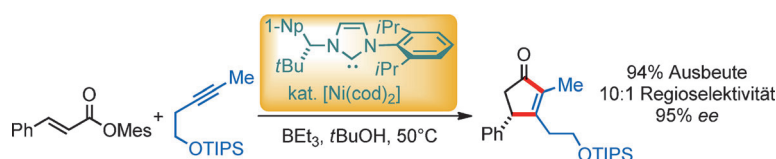


**Multitalentierte Reagentien:** Zytotoxisches  $\text{cis-[Pt(NH}_3)_2(\text{py})\text{Cl}]^+$  ( $\text{py}$  = Pyridyl) wurde an das MRI-Kontrastmittel Gd-DTPA (DTPA = Diethylentriamin-pentaacetat) konjugiert, um Gd-Pt-Komplexe wie den gezeigten zu erhalten. Die Konjugate erfüllen die Anforderungen an eine Tumorthherapie und Bildgebung bei gleichen Dosen und stellen daher vielversprechende Theranostika für die Krebsbehandlung dar.

### Antitumor-Komplexe

Z. Zhu, X. Wang,\* T. Li, S. Aime, P. J. Sadler, Z. Guo\* — 13441 – 13444

Platinum(II)–Gadolinium(III) Complexes as Potential Single-Molecular Theranostic Agents for Cancer Treatment



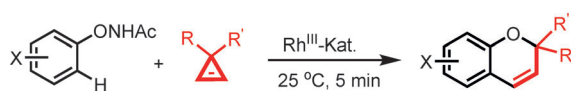
**Cyclisierung:** Nickel(0)-Katalysatoren mit einem chiralen, sperrigen  $\text{C}_1$ -symmetrischen N-heterocyclischen Carben als Liganden ermöglichten die Titelreaktion von Enoaten und Alkinen zu substituierten Cyclopentenonen unter milden Bedingungen. Das System liefert die Produkte mit hoher Enantioselektivität und führt zum regioselektiven Einbau unsymmetrisch substituierter Alkine.

ten Cyclopentenonen unter milden Bedingungen. Das System liefert die Produkte mit hoher Enantioselektivität und führt zum regioselektiven Einbau unsymmetrisch substituierter Alkine.

### Asymmetrische Katalyse

J. S. E. Ahlin, P. A. Donets, N. Cramer\* — 13445 – 13449

Nickel(0)-Catalyzed Enantioselective Annulations of Alkynes and Arylenoates Enabled by a Chiral NHC Ligand: Efficient Access to Cyclopentenones



25 Beispiele, bis 96% Ausbeute

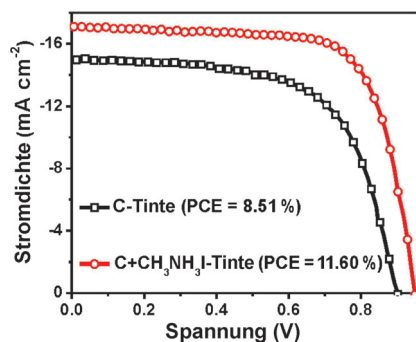
**Drei C zusätzlich:** Eine effiziente Rhodium(III)-katalysierte Synthese von 2H-Chromenen aus N-Phenoxyacetamiden und Cyclopropenen wurde entwickelt. Dabei dienen die Cyclopropene

erstmalig als Drei-Kohlenstoff-Baustein in einer Rhodium(III)-katalysierten  $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H-Aktivierung. Erste mechanistische Untersuchungen werden vorgestellt.

### Carbene

H. Zhang, K. Wang, B. Wang, H. Yi, F. Hu, C. Li, Y. Zhang, J. Wang\* — 13450 – 13454

Rhodium(III)-Catalyzed Transannulation of Cyclopropenes with N-Phenoxyacetamides through C–H Activation



**Solarzellen aus dem Drucker:** Eine Tinte aus Kohlenstoff und  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  überführt  $\text{PbI}_2$  in situ in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  und erzeugt dabei direkt eine nahtlose Grenzfläche zwischen der aktiven  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Schicht und der lochextrahierenden C-Elektrode. Als Produkt entsteht eine planare Perowskit-Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 11.60%.

### Nanotechnologie

Z. Wei, H. Chen, K. Yan, S. Yang\* — 13455 – 13459

Inkjet Printing and Instant Chemical Transformation of a  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Nanocarbon Electrode and Interface for Planar Perovskite Solar Cells

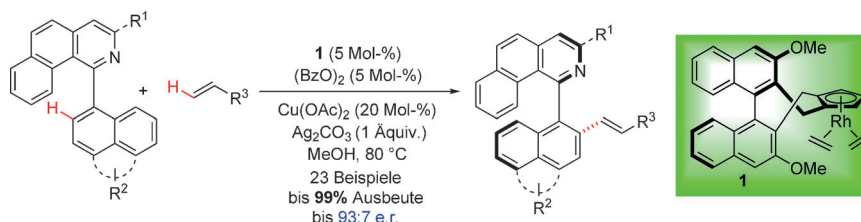


## C-H-Aktivierung

J. Zheng, S.-L. You\* 13460–13463



Construction of Axial Chirality by Rhodium-Catalyzed Asymmetric Dehydrogenative Heck Coupling of Biaryl Compounds with Alkenes



**Kupplung mit Dreh:** Ein chiraler  $[\text{Cp}^*\text{Rh}^{\text{III}}]$ -Katalysator (**1**) wurde genutzt, um neuartige axial-chirale Biaryle durch direkte Olefinierung von Biaryl-C-H-Bindungen zu synthetisieren. Die Reaktion verläuft mit

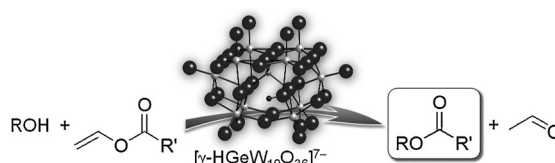
guten bis exzellenten Ausbeuten und Enantioselektivitäten, und die Biaryle erwiesen sich als geeignete Liganden für Rhodium-katalysierte asymmetrische konjugierte Additionen.

## Polyoxometallate

K. Sugahara, N. Satake, K. Kamata, T. Nakajima, N. Mizuno\* 13464–13468



A Basic Germanodecatungstate with a  $-7$  Charge: Efficient Chemoselective Acylation of Primary Alcohols



**Aufgeladen:** Das Germanodecawolfram  $[\gamma\text{-HGeW}_{10}\text{O}_{36}]^{7-}$  wurde unter Wasserausschluss synthetisiert. Die Aktivität von Germanodecawolframaten in basenkatalysierten Reaktionen steigt stark bei der Erhöhung der negativen Ladung von  $-6$  auf

$-7$ . Mit  $[\gamma\text{-HGeW}_{10}\text{O}_{36}]^{7-}$  ergab eine Reihe von Kombinationen aus Acylierungsmitteln und primären Alkoholen chemoselektiv und in hohen Ausbeuten die gewünschten acylierten Produkte.

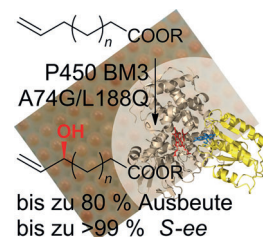
## C-H-Oxidationen

K. Neufeld, B. Henßen, J. Pietruszka\* 13469–13473



Enantioselective allylic Hydroxylierung von  $\omega$ -Alkensäuren und -estern mittels der P450-BM3-Monooxygenase

**Biokatalysatoren machen es möglich:** Die A74G/L188Q-Mutante der P450-BM3-Monooxygenase ermöglicht eine enantioselective allyliche Hydroxylierung von  $\omega$ -Alkensäuren und den entsprechenden Estern unter milden Bedingungen mit  $\text{O}_2$  als Oxidationsmittel. Diese Umsetzung gewährleistet den Zugang zu wichtigen chiralen Bausteinen für die Synthese biologisch aktiver Verbindungen, wobei die bislang höchste Chemo- und Enantioselectivität für die C-H-Oxidation acyclischer terminaler Olefine erreicht wurde.

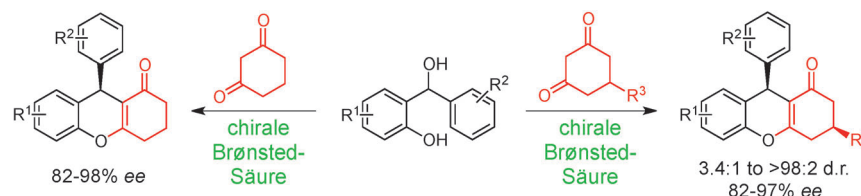


## Organokatalyse

C.-C. Hsiao, H.-H. Liao, M. Rueping\* 13474–13479

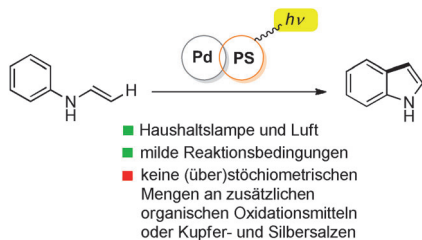


Enantio- und Diastereoselective Access to Distant Stereocenters Embedded within Tetrahydroanthrenes: Utilizing *ortho*-Quinone Methides as Reactive Intermediates in Asymmetric Brønsted Acid Catalysis



**9-Substituierte Tetrahydroanthrenone** und 3,9-disubstituierte Tetrahydroanthrenon-Derivate können unter Brønsted-Säure-Katalyse synthetisiert werden. Dazu werden *ortho*-Chinonmethide in situ

erzeugt und mit 1,3-Dicarbonylverbindungen umgesetzt. Die Produkte entstehen mit einem hohen Maß an asymmetrischer Induktion.



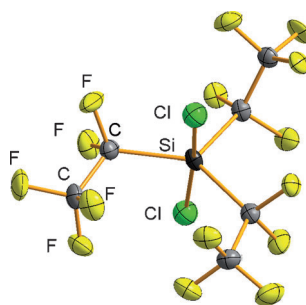
**Kupplung ohne Münzmetalle:** Eine kombinierte Palladium- und Photoredox-katalysierte C-H-Olefinierung ermöglicht die Synthese von Indolen. Mithilfe von sichtbarem Licht gelingt die direkte C-H-Aktivierung von aromatischen Enaminen, wobei eine Vielzahl von Indolderivaten in guten Ausbeuten unter milden Reaktionsbedingungen zugänglich wird.

### Kombinierte Katalyse

J. Zoller, D. C. Fabry, M. A. Ronge, M. Rueping\* **13480–13484**

Synthese von Indolen mithilfe von sichtbarem Licht: Photoredoxkatalyse für die Palladium-katalysierte C-H-Aktivierung

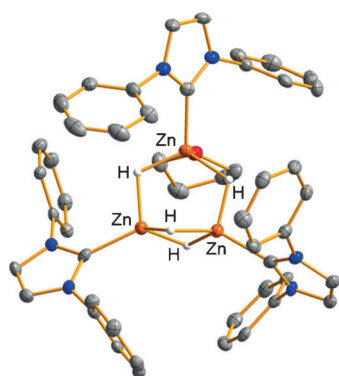
**Pentakoordinierte Chlorosilicate** sind als reaktive Zwischenstufen bekannt. Sie können durch Einführung von mindestens zwei elektronenziehenden Pentafluor-ethylgruppen soweit stabilisiert werden, dass eine Reihe von (Pentafluor-ethyl)chlorosilicaten (siehe Beispiel) sowohl in Lösung als auch im Festkörper charakterisiert werden konnte.



### Stabile Chlorosilicate

S. Steinhauer, T. Böttcher, N. Schwarze, B. Neumann, H.-G. Stammler, B. Hoge\* **13485–13488**

Synthese von Chlorosilicaten

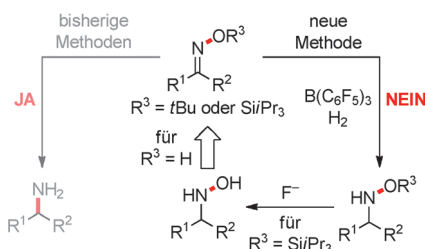


**Konkurrenz für Übergangsmetalle:** Ein kationischer dreikerniger Zinkhydridcluster mit einem  $Zn_3H_4$ -Kern (siehe Bild) katalysiert effizient die Hydrosilylierung von Aldehyden, Ketonen und Nitrilen und bemerkenswerterweise auch von Kohlendioxid.

### Zinkkatalyse

A. Rit, A. Zanardi, T. P. Spaniol, L. Maron,\* J. Okuda\* **13489–13493**

Ein kationischer Zinkhydridcluster, stabilisiert durch ein N-heterocyclisches Carben: Synthese, Reaktivität und Hydrosilylierungskatalyse



**Klares Nein gewünscht!** Die übergangsmetallfreie Hydrierung von Oximethern mit sperrigen Gruppen am Sauerstoffatom ( $R^3 = tBu$  und  $SiPr_3$ ) wird bei milden Temperaturen mit der elektronenarmen Bor-Lewis-Säure  $B(C_6F_5)_3$  als Katalysator erzielt. Die Reduktion ist hochgradig chemoselektiv, die N-O-Bindung bleibt intakt. Eine nachgeschaltete fluoridvermittelte Spaltung der Si-O-Bindung (für  $R^3 = SiPr_3$ ) bietet Zugang zu den freien Hydroxylaminen (siehe Schema).

### Hydrierungen

J. Mohr, M. Oestreich\* **13494–13497**

$B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Hydrierung von Oximethern ohne Spaltung der N-O-Bindung

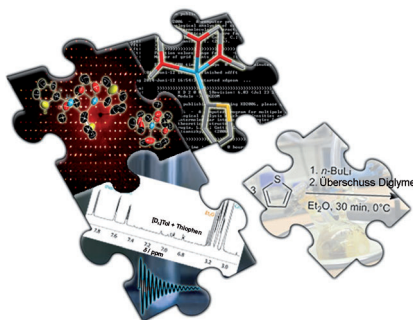


### Lithiumlithate

A.-C. Pöpler, M. Granitzka,  
R. Herbst-Irmer, Y.-S. Chen, B. B. Iversen,  
M. John, R. A. Mata,  
D. Stalke\* ————— **13498 – 13503**



Charakterisierung eines  
Mehrkomponenten-Lithiumlithats  
durch eine Kombination von  
Röntgenstrukturanalyse, NMR-  
Spektroskopie und theoretischen Studien



**Aggregation ist mehr als die Summe der Einzelteile!** Ein ungewöhnliches Lithiumlithat aus drei Carbanionen, zwei Lithiumkationen und einer einzelnen Lewis-Base als komplexem Anion sowie einem Monolithiumkation mit zwei Lewis-Basen wurde mit Röntgenbeugung, NMR-Spektroskopie sowie Rechnungen im Festkörper und in Lösung untersucht. Nur mithilfe dieser Methodenvielfalt war eine umfassende Charakterisierung möglich.

### Natürliche Antioxidantien

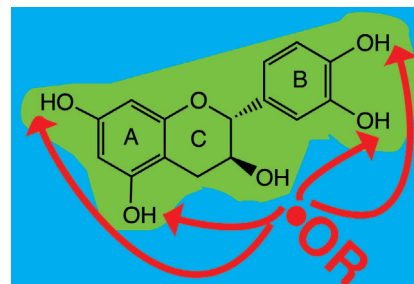
D. Neshchadin, S. N. Batchelor, I. Bilkis,  
G. Gescheidt\* ————— **13504 – 13508**



Kurzlebige Phenoxyradikale aus  
Polyphenolen des Grünen Tees und  
hochreaktiven Sauerstoffspezies:  
Detektion mittels zeitauflösender EPR-  
Spektroskopie

#### Wie bekämpft Tee gefährliche Radikale?

Die H-Abstraktion von Katechin und Polyphenolen in grünem Tee mittels hochreaktiver sauerstoffzentrierter Spezies wurden mittels zeitauflösender EPR-Spektroskopie in Echtzeit und auf molekularer Ebene untersucht. Die Ergebnisse weisen eine identische Reaktivität für alle phenolischen OH-Gruppen nach. Frühe antioxidative Vorgänge laufen also im Wesentlichen unter statistischer (entropischer) Kontrolle ab.



Hintergrundinformationen  
sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de)  
erhältlich (siehe Beitrag).



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



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation  
unter [www.angewandte.de](http://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 Addendum

Nach der kürzlichen Besprechung in *Chemical & Engineering News* (22. September, 2014, S. 10) wurden die Autoren dieser Zuschrift von Prof. Ibon Alkorta (Madrid, Spanien) und Prof. Steven R. Kass (Minneapolis, USA) auf frühere experimentelle<sup>[1,2]</sup> und theoretische<sup>[3,4]</sup> Arbeiten zu doppelionischen H-verbrückten Spezies in der Gasphase aufmerksam gemacht. Diese Studien beschäftigten sich mit etwas anderen Spezies (z. B. großen Peptidclustern), und der theoretische Schwerpunkt liegt nicht wie hier auf der Frage „What is H-bonding?“. Dennoch sind diese Arbeiten (ebenso wie ein bereits erwähnter kristallographischer Beweis für das Bicarbonat-Dimer<sup>[5]</sup>) relevant als Versuch einer experimentellen und theoretischen Detektion und Charakterisierung von paradoxen „anti-electrostatic“ (oder „electrostatics-defying“<sup>[3]</sup>) H-verbrückten Spezies, die bestehende empirische Modellierungsverfahren und Lehrmeinungen auf die Probe stellen.

Anti-Electrostatic Hydrogen Bonds

F. Weinhold,\*

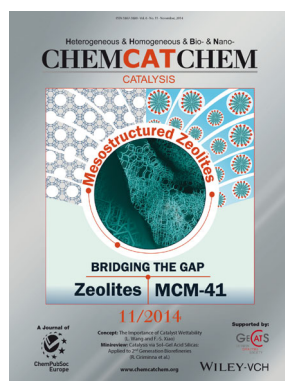
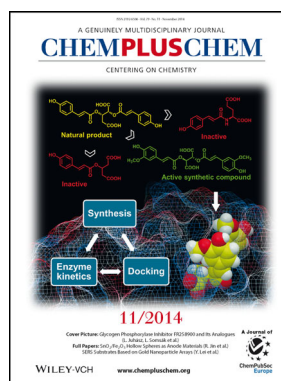
R. A. Klein \_\_\_\_\_ 11396–11399

*Angew. Chem.* 2014, 126

DOI: 10.1002/ange.201405812

- [1] S. W. Lee, J. L. Beauchamp, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1999**, 10, 347–351.  
 [2] L. Feketeova, R. A. J. O'Hair, *Chem. Commun.* **2008**, 4942–4944.  
 [3] S. R. Kass, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13098–13099; A. Shokri, M. Ramezani, A. Fattahi, S. R. Kass, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117, 9252–9258.  
 [4] I. Mata, I. Alkorta, E. Molins, E. Espinosa, *ChemPhysChem* **2012**, 13, 1421–1424.  
 [5] D. Braga, F. Grepioni, J. J. Novoa, *Chem. Commun.* **1998**, 1959–1960. Siehe auch die nachfolgenden Diskussionen: T. Steiner, *Chem. Commun.* **1999**, 2299–2300; M. Mascal, C. E. Marjo, A. J. Blake, *Chem. Commun.* **2000**, 1591–1592; P. Macchi, B. B. Iversen, A. Sironi, B. C. Chakoumakos, F. K. Larsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2719–2722; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2831–2834.

## Weitere Informationen zu:


[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)

[www.chemcatchem.org](http://www.chemcatchem.org)

[www.chempluschem.org](http://www.chempluschem.org)

[www.chemviews.org](http://www.chemviews.org)