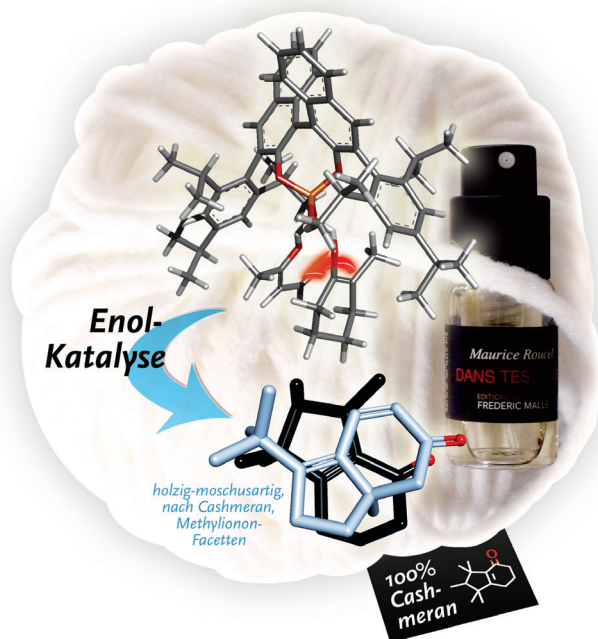
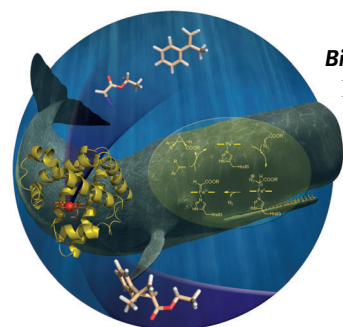
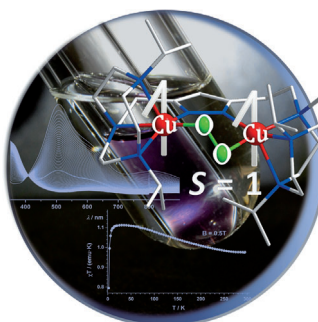




... ist die Assoziation beim Riechen von Cashmeran, das zu fast 25 % in Parfums wie „Dans Tes Bras“ enthalten ist – und genau diesen Effekt bewirkt auch ein Enantiomer der Zielmoleküle, die B. List, P. Kraft und Mitarbeiter in ihrer Zuschrift auf S. 1983 ff. entworfen und „in den Armen von TRIP“ durch Enol-Katalyse hoch stereoselektiv synthetisiert haben. Dieser erste Vertreter einer neuen Klasse bicyclischer Cashmeran-Riechstoffe bietet Einblicke in Struktur-Geruchs-Beziehungen.

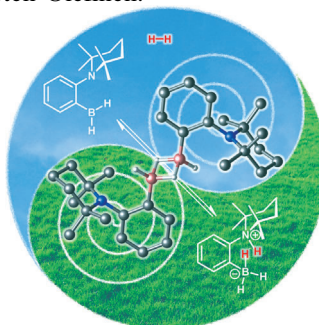
Biomimetische Kupferkomplexe

In ihrer Zuschrift auf S. 1758 ff. synthetisieren F. Meyer und Mitarbeiter einen Kupferperoxokomplex. Durch Festlegen des Cu-O-O-Cu-Torsionswinkels auf ungefähr 90° liefert dieser Komplex eine Momentaufnahme der O₂-Bindung an biologische Typ-III-Dikupferzentren.



Biokatalyse

R. Fasan et al. beschreiben in der Zuschrift auf S. 1764 ff. einen rational entworfenen Myoglobinkatalysator für die hoch effiziente diastereo- und enantioselective Cyclopropanierung von arylsubstituierten Olefinen.



Wasserstoffspaltung

Die Reaktivität eines Ansa-Aminoborans, eines intramolekularen frustrierten Lewis-Paars (FLP) mit einer sehr kleinen sauren Boryleinheit (BH₂), gegenüber H₂ wird von I. Pápai, T. Repo et al. in ihrer Zuschrift auf S. 1769 ff. beschrieben.

So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-331
Telefon: (+49) 62 01-606-315

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner
E-Mail: chem-reprints@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-331
Telefon: (+49) 62 01-606-327

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke
E-Mail: rights-and-licences@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-332
Telefon: (+49) 62 01-606-280

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner
E-Mail: angewandte@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-331
Telefon: (+49) 62 01-606-315

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com
Telefax: (+49) 62 01-606-184
Telefon: 0800 1800536
(innerhalb Deutschlands)
+44(0) 1865476721
(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz
E-Mail: mschulz@wiley-vch.de
jspiess@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-550
Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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

Erhältlich im
App Store

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

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



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

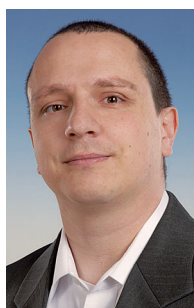
1720 – 1723



„Ich bewundere Leute, die handeln statt zu reden.
Wenn ich für einen Tag jemand anders sein könnte, wäre
ich ein Bauer und würde grünes Gemüse anpflanzen ...“
Dies und mehr von und über Jingsong You finden Sie
auf Seite 1724.

Autoren-Profil

Jingsong You _____ 1724



M. H. G. Precht



F. Rosei



T. Gunnlaugsson

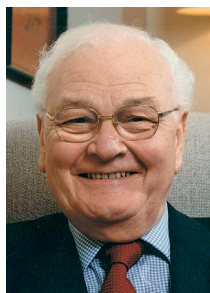
Nachrichten

Ernst-Haage-Preis:
M. H. G. Precht _____ 1725

José-Vasconcelos-Weltpreis für
Erziehung: F. Rosei _____ 1725

Chemiepreis der irischen chemischen
Gesellschaft: T. Gunnlaugsson _____ 1725

Nachrufe



Jack Lewis ist im Alter von 86 Jahren am 17. Juli 2014
verstorben. Er wird als eine der Vaterfiguren der
modernen anorganischen Chemie und wegen seiner
Pionierleistungen auf dem Gebiet der Komplexe mit
Metall-Metall-Bindungen in Erinnerung bleiben. Er
legte die Grundlagen für das Gebiet der Metallcarbonyl-
cluster, einschließlich der Chemie von Ruthenium-
und Osmiumcarbonyl-Verbindungen und anderen ge-
mischtmolekularen Clustersystemen.

Jack Lewis, Professor the Lord Lewis of
Newnham (1928–2014)

P. R. Raithby* _____ 1726

Bücher

Separation of Enantiomers

Matthew H. Todd

rezensiert von R. Kellogg 1727

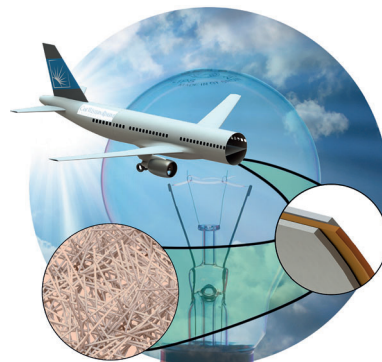
Kurzaufsätze

Thermoelektrische Polymere

B. T. McGrail, A. Sehirlioglu,
E. Pentzer* 1730–1743

Polymerkomposite für thermoelektrische
Anwendungen

Energiehaushalt: Dieser Kurzaufsatz diskutiert aktuelle Ergebnisse zu Polymerkompositen für potenzielle Anwendungen als thermoelektrische (TE) Generatoren und Peltier-Kühler. Komposite mit anorganischen und organischen Additiven in konjugierten und nichtleitenden Polymermatrizes werden behandelt, dazu wird ein kritischer Überblick über mögliche Fehlerquellen bei der Charakterisierung ihrer Eigenschaften gegeben.



Aufsätze

Seltenerdmetallhydride

W. Fegler, A. Venugopal, M. Kramer,
J. Okuda* 1744–1757

Molekulare Seltenerdmetallhydride in
Nicht-Cyclopentadienyl-Umgebungen

Jenseits von Cp: Molekulare Hydride der Seltenerdmetalle spielen eine wichtige Rolle als homogene Katalysatoren und als Modelle für Einlagerungshydride im Festkörper. Der Aufsatz gibt einen Überblick über Seltenerdmetall-Hydridkomplexe (ohne Cyclopentadienyl-Liganden), mit Schwerpunkt auf den Strukturmotiven und dem Einfluss kationischer Ladungen auf die Reaktivität.



Zuschriften

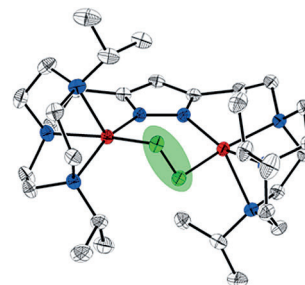
Biomimetische Kupfer-O₂-Chemie

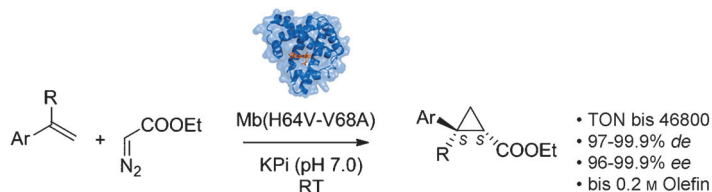
N. Kindermann, E. Bill, S. Dechert,
S. Demeshko, E. J. Reijerse,
F. Meyer* 1758–1763

A Ferromagnetically Coupled ($S=1$)
Peroxicopper(II) Complex

Frontispiz

Rechter Winkel: Rationales Ligandendesign führte zu einem μ - $\eta^1:\eta^1$ -Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex, dessen Cu-O-O-Cu-Einheit eine Torsion um etwa 90° aufweist, sodass eine beträchtliche ferromagnetische Kopplung zwischen den Cu^{II}-Ionen und ein Triplettgrundzustand resultieren. Der Komplex ist eine Momentaufnahme des Anfangsstadiums bei der O₂-Bindung an biologische Typ-III-Dikupferzentren (Cu rot, O grün).





Von der Natur geprüft: Ein gezielt entworfenen Myoglobin(Mb)-Katalysator vermittelt die Cyclopropanierung von Arylolefinen mit hervorragender Diastereo-

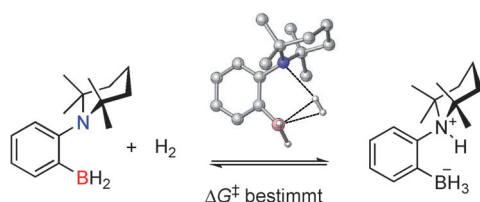
und Enantioselektivität. Die Ergebnisse belegen, dass Myoglobin ein vielversprechendes und robustes Katalysatorgerüst für Carbentransferreaktionen darstellt.

Biokatalyse

M. Bordeaux, V. Tyagi,
R. Fasan* 1764–1768

Highly Diastereoselective and Enantioselective Olefin Cyclopropanation Using Engineered Myoglobin-Based Catalysts

Innen-Rücktitelbild



Einfach, aber gut: Ein intramolekulares frustriertes Lewis-Paar, das sich aus einer sehr einfachen sauren Boryleinheit (BH_2) und einer sterisch anspruchsvollen Amingruppe zusammensetzt, spaltet

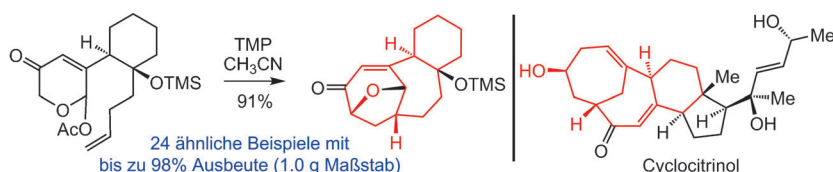
Wasserstoff in einem schnellen und reversiblen Prozess. Mittels Sättigungs-NMR-Spektroskopie wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten und genaue kinetische Parameter bestimmt.

Wasserstoffspaltung

K. Chernichenko, B. Kótai, I. Pápai,*
V. Zhivonitko, M. Nieger, M. Leskelä,
T. Repo* 1769–1773

Intramolecular Frustrated Lewis Pair with the Smallest Boryl Site: Reversible H_2 Addition and Kinetic Analysis

Rücktitelbild



Verbrückt: Die Titelreaktion verläuft über ein Oxidopyryliumylid und ermöglicht den diastereoselektiven Aufbau hochfunktionalisierter verbrückter 7-gliedriger Ringsysteme. Diese direkte Umwandlung hat eine hohe Substratbreite und eine einzig-

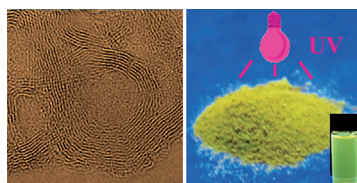
artige *endo*-Selektivität und liefert die Ringsysteme einschließlich der hoch gespannten tricyclischen Kernmotive von Ingenol und Cyclocitrinol in hohen Ausbeuten. TMP=2,2,6,6-Tetramethylpiperidin.

Cycloadditionen

G. Mei, X. Liu, C. Qiao, W. Chen,
C.-c. Li* 1774–1778

Type II Intramolecular [5+2]
Cycloaddition: Facile Synthesis of Highly Functionalized Bridged Ring Systems

Innentitelbild



Fluoreszierende Nanomaterialien: Eine einstufige Hydrothermalsynthese von miteinander verschlungenen Kohlenstoffnanoringen (siehe Bild) mit relativ reinen Hydroxyoberflächen wird vorgestellt. Die Hydroxygruppen verhindern eine aggregationsinduzierte Lumineszenzlöschung und bewirken eine seltene gelb-orange Lumineszenz im kolloidalen und festen Zustand.

Kohlenstoffnanoringe

X. Li, Y. Liu, X. Song, H. Wang, H. Gu,
H. Zeng* 1779–1784

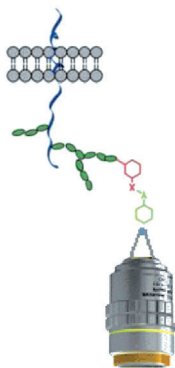
Intercrossed Carbon Nanorings with Pure Surface States as Low-Cost and Environment-Friendly Phosphors for White-Light-Emitting Diodes

Glykane

H. Jiang, B. P. English, R. B. Hazan,
P. Wu,* B. Ovrn* 1785 – 1789



Tracking Surface Glycans on Live Cancer Cells with Single-Molecule Sensitivity



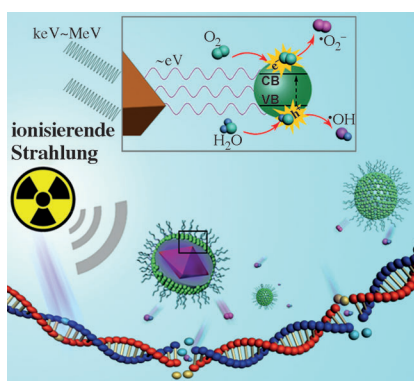
Die dynamische Verfolgung einzelner Moleküle von N-verknüpften Sialinsäuren und O-verknüpftem *N*-Acetylgalactosamin (GalNAc) auf der Membran lebender Zellen wurde durch die Verwendung von metabolisch markierten Glykanen und einer bioorthogonalen Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition ermöglicht. Eine Analyse der Trajektorien der farbstoffmarkierten Glykane in Brustkrebszellen offenbarte die eingeschränkte Diffusion der N- und O-verknüpften Glykane.

Krebstherapie

C. Zhang, K. Zhao, W. Bu,* D. Ni, Y. Liu,
J. Feng, J. Shi* 1790 – 1794



Marriage of Scintillator and Semiconductor for Synchronous Radiotherapy and Deep Photodynamic Therapy with Diminished Oxygen Dependence



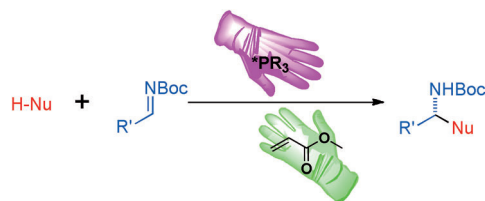
Schwere Geschütze: Ein Szintillator und ein Halbleiter bilden ein photodynamisches Therapeutikum mit Ce^{III} -dotierter $\text{LiYF}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ -Kern-Schale-Struktur. Bei Behandlung mit ionisierender Strahlung erzeugt die herunterkonvertierte UV-Fluoreszenz Elektron-Loch-Paare in den ZnO-Nanopartikeln, was seinerseits gewebebeschädigende Hydroxylradikale liefert.

Organokatalyse

H.-Y. Wang, K. Zhang, C.-W. Zheng,
Z. Chai, D.-D. Cao, J.-X. Zhang,
G. Zhao* 1795 – 1799



Asymmetric Dual-Reagent Catalysis: Mannich-type Reactions Catalyzed by Ion Pair



Hand in Hand: Ein chirales Phosphan aktiviert Methylacrylat durch Bildung eines Ionenpaares. Diese Vorgehensweise erwies sich als erfolgreich in Mannich-

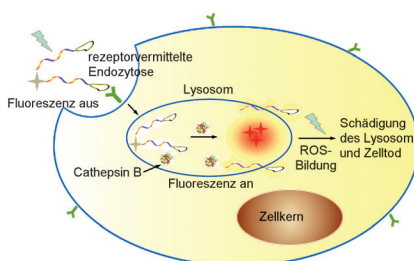
Reaktionen, die hoch enantioselektiv und in hohen Ausbeuten eine Vielzahl fluo-rierter Aminosäurederivate liefern.

Biologische Fluoreszenzsonden

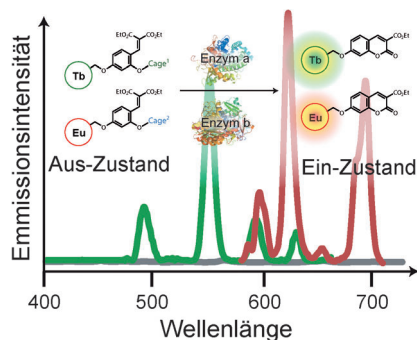
Y. Yuan, C. Zhang, M. Gao, R. Zhang,
B. Z. Tang, B. Liu* 1800 – 1806



Specific Light-Up Bioprobe with Aggregation-Induced Emission and Activatable Photoactivity for the Targeted and Image-Guided Photodynamic Ablation of Cancer Cells



Zielgenau: Eine enzymatisch aktivierbare Biosonde wurde entwickelt, die zur aggregationsinduzierten Emission und aggregationsverstärkten Phototoxizität befähigt ist (siehe Bild; ROS = reaktive Sauerstoffspezies). Die Sonde ermöglicht die simultane Fluoreszenzbildung und photodynamische Ablation von spezifischen Krebszellen und kommt ohne Löscher oder Energieakzeptor aus.

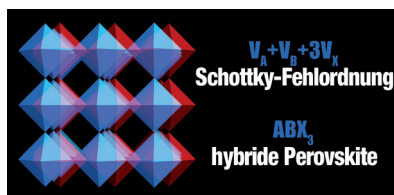


In Echtzeit und parallel können zwei Enzyme oder ein Enzym und eine niedermolekulare Substanz durch zeitauflösende Lumineszenzspektroskopie mit responsiven Lanthanoidsonden detektiert werden. Zwei unterschiedliche emittierende Lanthanoide ergeben gut getrennte Signale (siehe Bild), und eine Dreifarben-detektion ohne Überlappung gelingt durch Kombination mit einer Sonde auf Basis eines organischen Fluorophors.

Fluoreszenzsonden

E. Pershagen, K. E. Borbas* **1807 – 1810**

Multiplex Detection of Enzymatic Activity with Responsive Lanthanide-Based Luminescent Probes

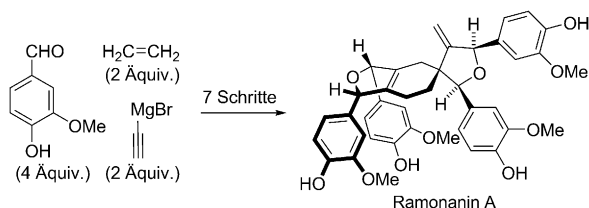


Ionenkompensation: In dem Photovoltaikmaterial $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ werden Schottky-Defekte als die vorherrschende Form der stöchiometrischen Fehlordnung im Gleichgewicht identifiziert. Dieses Verhalten kann den früheren Befund erklären, dass die Verbindung eine intensive Farbe hat, aber keine signifikante Leitfähigkeit zeigt.

Schottky-Fehlordnung

A. Walsh,* D. O. Scanlon,* S. Chen, X. G. Gong, S.-H. Wei **1811 – 1814**

Self-Regulation Mechanism for Charged Point Defects in Hybrid Halide Perovskites



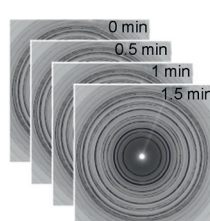
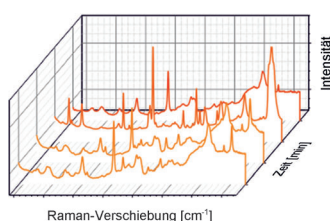
Dimere von Dimeren: Die erste Totalsynthese der Ramonanin-Naturstoffe wurde mit einer kurzen Reaktionssequenz realisiert. Diese natürlichen Phenylpropanoid-tetramere werden in sieben Schritten aus

den Ausgangsverbindungen Vanillin, Ethylen und Ethynyl-Grignard-Reagens erzeugt. Computerstudien offenbaren eine überraschend einfache Diels-Alder-Dimerisierung.

Totalsynthese

R. S. Harvey, E. G. Mackay, L. Roger, M. N. Paddon-Row,* M. S. Sherburn,* A. L. Lawrence* **1815 – 1818**

Total Synthesis of Ramonanins A–D



Mechanochemie

L. Batzdorf, F. Fischer, M. Wilke, K.-J. Wenzel, F. Emmerling* **1819 – 1822**

Direct In Situ Investigation of Milling Reactions Using Combined X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy



Mechanochemie im Rampenlicht: Die Reaktionsmechanismen von Mahlreaktionen wurden in situ und in Echtzeit mit einer Kombination aus Röntgenbeugung und Raman-Spektroskopie untersucht

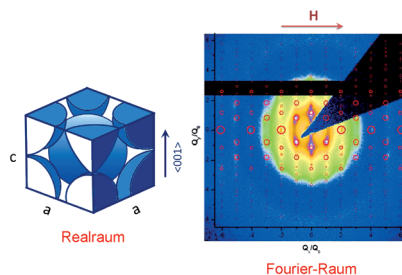
(siehe Bild). Die Methode liefert ein vollständiges Bild der zugrundeliegenden Prozesse, was zu einem breiteren Verständnis der Mahlreaktionen führt.

Kolloidkristalle

A. Pal, V. Malik, L. He, B. H. Ern , Y. Yin,
W. K. Kegel, A. V. Petukhov* 1823 – 1827



Tuning the Colloidal Crystal Structure of
Magnetic Particles by External Field



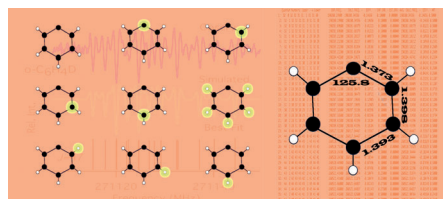
Ein externes Magnetfeld fördert die Selbstorganisation von Kern-Schale-Nanopartikeln aus Magnetit und Siliciumdioxid in eine raumzentriert-tetragonale kristalline Struktur. Ohne Magnetfeld wird die Selbstorganisation durch die physikalische Partikelabsto ung und eine Kombination aus elektrostatischer Abstoßung und Van-der-Waals-Anziehung bestimmt, wodurch eine hexagonal dicht gepackte Struktur entsteht.

Molekülstruktur

O. Martinez, Jr., K. N. Crabtree,
C. A. Gottlieb, J. F. Stanton,
M. C. McCarthy* 1828 – 1831



An Accurate Molecular Structure of
Phenyl, the Simplest Aryl Radical



Radikalstruktur: Mit einer Kombination aus Rotationsspektroskopie und berechneten Schwingungskorrekturen wurde die Molekülstruktur des Phenylradikals sehr genau bestimmt. Das Phenylradikal hat einen deutlich gr o eren C-C_{ipso}-C-Bin-

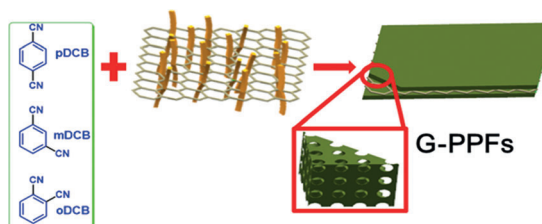
dungswinkel (125.8(3) ) gegenüber 120  und einen kleineren Abstand (2.713(3)   gegenüber 2.783(2)  ) zwischen dem *ipso*- und dem *para*-Kohlenstoffatom als Benzol.

Nanostrukturen

Y. Su, Y. Liu, P. Liu,* D. Wu, X. Zhuang,
F. Zhang, X. Feng* 1832 – 1836



Compact Coupled Graphene and Porous
Polyaryltriazine-Derived Frameworks as
High Performance Cathodes for Lithium-
Ion Batteries



Ma geschnederte zweidimensionale Polyaryltriazin-Graphen-Gerüste (G-PPFs) mit einstellbarer Porosität werden mithilfe verschiedener Dicyanbenzole in ZnCl₂-Schmelzen bei unterschiedlichen Tempe-

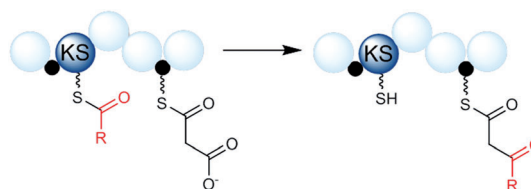
raturen erhalten. Die porösen Nanobl tter zeichnen sich durch Zyklusstabilit ten von 395 mA h g⁻¹ bei 5 Ag⁻¹ über mehr als 5100 Zyklen und Raten von 135 mA h g⁻¹ bei 15 Ag⁻¹ aus.

Biosynthese

M. Jenner, J. P. Afonso, H. R. Bailey,
S. Frank, A. Kampa, J. Piel,*
N. J. Oldham* 1837 – 1841

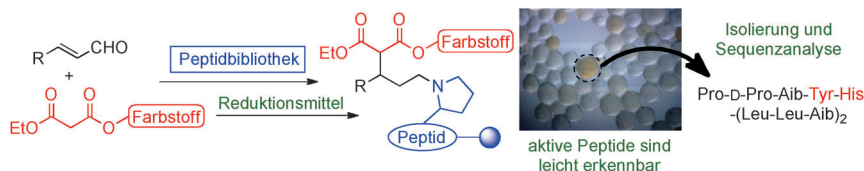


Acyl-Chain Elongation Drives
Ketosynthase Substrate Selectivity in
trans-Acyltransferase Polyketide Synthases



Verlängerung! Bei In-vitro-Studien an Ketosynthase(KS)-Domänen von *trans*-Acyltransferase-Polyketid-Synthasen wurde die R-Gruppe des Substrats variiert und die Produktbildung massenspektrometrisch analysiert. Die beobachtete

Substratspezifität für den Kettenverl ngerungsschritt bestätigt Vorhersagen aus einer phylogenetischen Analyse. Substrattoleranzprofile liefern wertvolle Informationen für das biologische Engineering von Polyketidsynthesemaschinen.



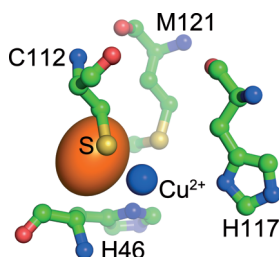
Katalytisch aktive Peptide wurden durch ein einfaches Screening einer Peptidbibliothek identifiziert. Reaktive Aminosäurekatalysatoren können durch Anbindung eines farbstoffmarkierten Produktes

sichtbar gemacht werden. Es wurde gezeigt, dass Histidin-haltige Peptide die enantioselektive Michael-Addition von Malonaten und Enalen effektiv katalysieren.

Peptidkatalyse

K. Akagawa, N. Sakai,
K. Kudo* 1842 – 1846

Histidine-Containing Peptide Catalysts
Developed by a Facile Library Screening
Method

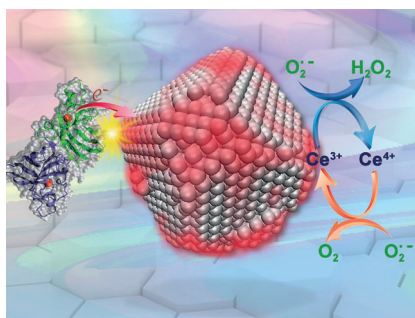


Ein Trilaterationsansatz zur Positionsbestimmung von Metallionen in Biomakromolekülen wird vorgestellt. Solche Metallionen sind wichtig im Hinblick auf die Faltungseigenschaften und Katalyse von Biomolekülen. Die Methode nutzt EPR-basierte Messungen großer Abstände und wurde am Beispiel des Cu^{2+} -Zentrums in Azurin getestet. Faktoren, die die Genauigkeit der Methode beeinflussen, werden diskutiert.

EPR-basierte Positionsbestimmung

D. Abdullin, N. Florin, G. Hagelueken,
O. Schieman* 1847 – 1851

EPR-Based Approach for the Localization
of Paramagnetic Metal Ions in
Biomolecules

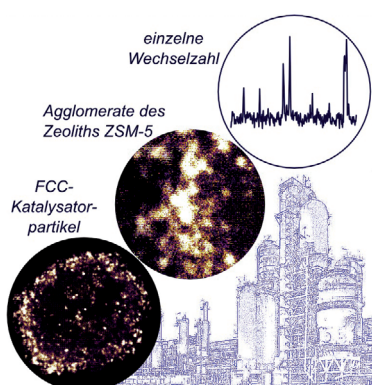


Die Form wahren: Nanoceroxid mit vernachlässigbarer Superoxiddismutase-artiger Aktivität wirkt in humanen Bronchialepithelzellen viel stärker antioxidativ als erwartet. Der zugrundeliegende Mechanismus kann Nanoceroxid mit definierter Größe, Form und Oberflächeneigenschaften eine bemerkenswerte Fähigkeit zum Abfangen von Superoxid verleihen.

Oberflächenchemie

Y. Li, X. He,* J.-J. Yin, Y. Ma, P. Zhang, J. Li,
Y. Ding, J. Zhang, Y. Zhao, Z. Chai,
Z. Zhang* 1852 – 1855

Acquired Superoxide-Scavenging Ability of
Ceria Nanoparticles



Katalysatorpartikel für katalytisches Flüssigcracken (FCC) wurden unter realistischen Bedingungen mit Einzelmolekülfluoreszenznanoskopie und stochastischer optischer Fluktuationsbildung untersucht. Aggregate des Zeoliths ZSM-5 und ihre Reaktivität wurden mit beispielloser raumzeitlicher Auflösung und Empfindlichkeit abgebildet, wodurch Unterschiede in den Wechselzahlen individueller Zeolithpartikel beobachtet werden konnten.

Heterogene Katalyse

Z. Ristanović, M. M. Keressens,
A. V. Kubarev, F. C. Hendriks, P. Dedecker,
J. Hofkens, M. B. J. Roeflaers,*
B. M. Weckhuysen* 1856 – 1860

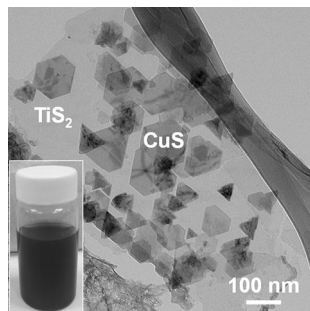
High-Resolution Single-Molecule
Fluorescence Imaging of Zeolite
Aggregates within Real-Life Fluid Catalytic
Cracking Particles





2D-Heteronanostrukturen

C. L. Tan, Z. Y. Zeng, X. Huang, X. H. Rui,
X.-J. Wu, B. Li, Z. M. Luo, J. Z. Chen,
B. Chen, Q. Y. Yan,
H. Zhang* ————— 1861 – 1865



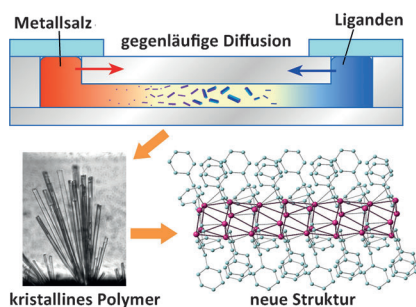
Das epitaxiale Wachstum von Metallsulfid-Nanoplättchen (CuS , ZnS , Ni_3S_2) auf TiS_2 -Nanoblättern gelingt auf elektrochemischem Weg. 50–120 nm dünne drei-/sechseckige CuS -Nanoplättchen wachsen auf TiS_2 -Nanoblättern in perfekter Ausrichtung. Der zweidimensionale CuS-TiS_2 -Komposit wurde als Anode in einer leistungsstarken und stabilen Lithiumionen-batterie eingesetzt.



Liquid-Phase Epitaxial Growth of Two-Dimensional Semiconductor Heteronanostructures

Festkörperstrukturen

X. Liu, Q. Yi, Y. Z. Han, Z. N. Liang,
C. H. Shen, Z. Y. Zhou, J. L. Sun, Y. Z. Li,
W. Du,* R. Cao* ————— 1866 – 1870



A Robust Microfluidic Device for the Synthesis and Crystal Growth of Organometallic Polymers with Highly Organized Structures

Reaktion hinter Glas: Eine gläserne Mikroflusseinheit liefert Einkristalle organischer, anorganischer und polymerer Koordinationskomplexe, die mit herkömmlichen Methoden nicht kristallin erhalten werden können. Das System ist bemerkenswert durch seine Verträglichkeit mit organischen Lösungsmitteln, einfache Kristallentnahme, kontrollierte Umsetzung und Kristallisation sowie durch seine leichte Herstellung und Handhabung.

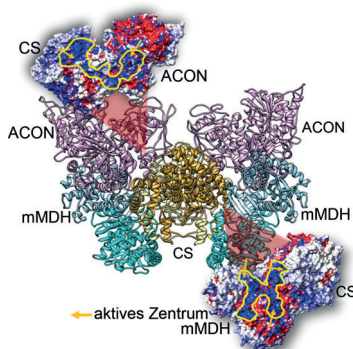


Substrattransport

F. Wu, S. D. Minter* ————— 1871 – 1874



Krebs Cycle Metabolon: Structural Evidence of Substrate Channeling Revealed by Cross-Linking and Mass Spectrometry



Ein Teil der Struktur des Metabolons des Krebs-Zyklus wurde massenspektrometrisch untersucht. Anhand von Protein-Docking-Studien wird ein Oktamer mit Zweifachsymmetrie vorgeschlagen, das aus zwei mMDH-Dimeren und zwei ACON-Monomeren, gebunden an einen CS-Dimerkern, aufgebaut ist. Die durch die Enzymassoziation gebildeten elektrostatischen Kanäle sind günstig für den direkten Transport von Intermediaten zwischen aktiven Zentren.



Bildgebung in lebenden Zellen

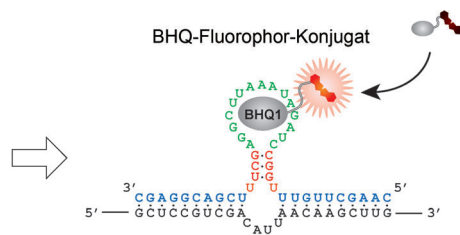
S. Sato,* M. Watanabe, Y. Katsuda,
A. Murata, D. O. Wang,
M. Uesugi* ————— 1875 – 1878



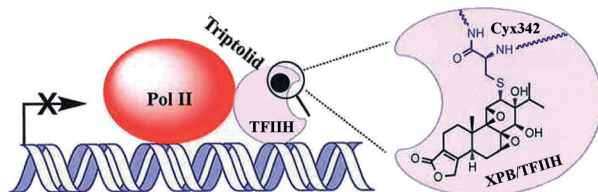
Live-Cell Imaging of Endogenous mRNAs with a Small Molecule



Spezifische, nicht technisch veränderte RNA-Moleküle werden mit räumlicher und zeitlicher Auflösung in lebenden Zellen abgebildet. Die verwendete Methode kombiniert ein genspezifisches



RNA-Aptamer mit einem zellgängigen synthetischen kleinen Molekül, dessen Fluoreszenz nur wiederhergestellt wird, wenn das RNA-Aptamer mit seiner kognitiven Ziel-RNA hybridisiert.



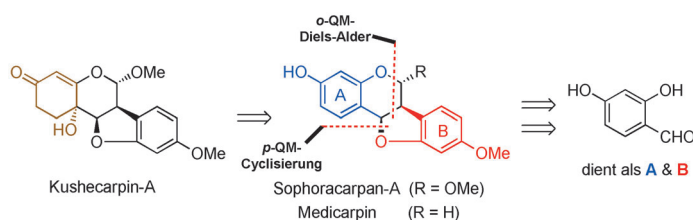
Der pflanzliche Sekundärmetabolit Triptolid, mit starker Antikrebs- und immunsuppressiver Aktivität, hemmt irreversibel die Transkription durch die RNA-Polymerase II (Pol II) in Eukaryoten. XPB, eine Untereinheit des allgemeinen Transkriptionsfaktors TFIIF, wurde als primäres zelluläres Angriffsziel identifiziert, und der Wirkmechanismus wurde über eine kovalente Modifizierung von Cys342 an XPB durch die 12,13-Epoxidgruppe von Triptolid bestätigt.

tionsfaktors TFIIF, wurde als primäres zelluläres Angriffsziel identifiziert, und der Wirkmechanismus wurde über eine kovalente Modifizierung von Cys342 an XPB durch die 12,13-Epoxidgruppe von Triptolid bestätigt.

Kovalente Inhibitoren

Q.-L. He, D. V. Titov, J. Li, M. Tan, Z. Ye, Y. Zhao, D. Romo, J. O. Liu* **1879–1883**

Covalent Modification of a Cysteine Residue in the XPB Subunit of the General Transcription Factor TFIIF Through Single Epoxide Cleavage of the Transcription Inhibitor Triptolide



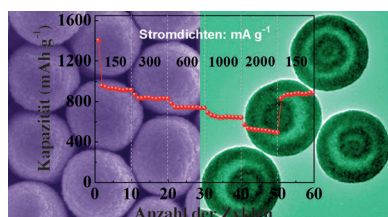
Ortho- und para-Chinonmethid-Chemie ermöglichte die Totalsynthesen von Medicarpin, Sophoracarpin A und Kushecarpin A ausgehend von einer

gemeinsamen Vorstufe. Darüber hinaus wurde die relative Stereochemie von Sophoracarpin A und B neu zugeordnet. QM = Chinonmethid.

Totalsynthese Synthesis

Z. Feng, W. Bai, T. R. R. Pettus* **1884–1887**

Unified Total Syntheses of (–)-Medicarpin, (–)-Sophoracarpin A, and (±)-Kushecarpin A with Some Structural Revisions

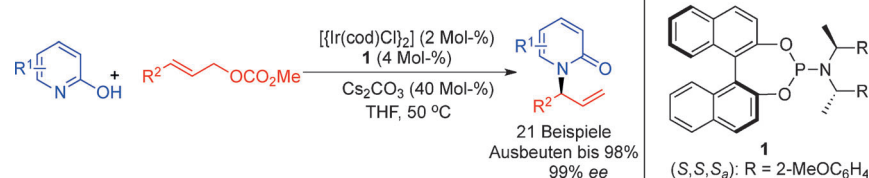


Komplexe Hohlkugeln: Hohle Metall-oxid-Kugeln mit komplexen Innenstrukturen wurden durch Synthese von festen Metallglyceratkugeln und anschließende thermische Behandlung an Luft erhalten. Das Bild zeigt hohle NiCo₂O₄-Kugeln. Ihre besonderen Struktureigenschaften führen zu sehr guten elektrochemischen Leistungen als Elektrodenmaterialien für Li-Ionen-Batterien und Superkondensatoren.

Gemischte Metalloxide

L. F. Shen, L. Yu, X. Y. Yu, X. G. Zhang, X. W. Lou* **1888–1892**

Self-Templated Formation of Uniform NiCo₂O₄ Hollow Spheres with Complex Interior Structures for Lithium-Ion Batteries and Supercapacitors



Leicht zugängliche 2-Hydroxypyridine wurden auf effiziente Weise in enantiomerenangereicherte N-substituierte 2-Pyridone umgewandelt. Die Titelreaktion toleriert etliche funktionelle Gruppen im

Allylcarbonat und im 2-Hydroxypyridin und liefert die mehrfach funktionalisierten heterocyclischen Produkte in Ausbeuten bis 98% und mit 99% ee. cod = 1,5-Cyclooctadien.

Asymmetrische Katalyse

X. Zhang, Z.-P. Yang, L. Huang, S.-L. You* **1893–1896**

Highly Regio- and Enantioselective Synthesis of N-Substituted 2-Pyridones: Iridium-Catalyzed Intermolecular Asymmetric Allylic Amination

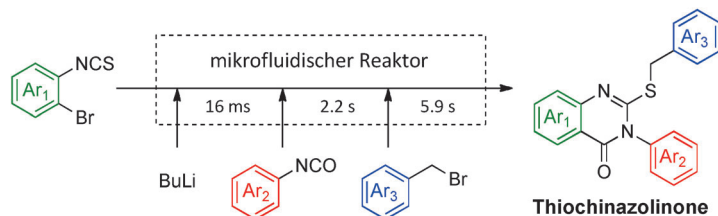


Mikroreaktorsynthese

H. Kim, H.-J. Lee,
D.-P. Kim* 1897 – 1900



Integrated One-Flow Synthesis of Heterocyclic Thioquinazolinones through Serial Microreactions with Two Organolithium Intermediates



Hohe Ausbeute und Produktivität in der Synthese von heterocyclischen Thiochinazolinonen werden durch sequenzielle Reaktionen in einem Durchflussmikrore-

aktor erhalten. Diese Methode ermöglicht es, die Verweilzeit von reaktiven Zwischenstufen zu steuern und verringert die Reaktionszeiten deutlich.

Hypervalente Reagentien

H. Huang, K. Jia, Y. Chen* 1901 – 1904



Hypervalent Iodine Reagents Enable Chemoselective Deboronative/Decarboxylative Alkenylation by Photoredox Catalysis



Sichtbares Licht löst eine chemoselektive deborierende/decarboxylierende Alkenylierung aus. Die Reaktion nutzt ein hypervalentes Iodreagens und verläuft als Radikalprozess über eine Benziodoxolvi-

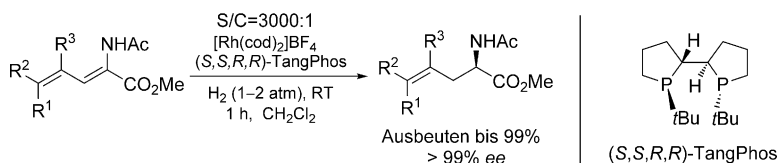
nylcarbonsäure (rechts). Aryl- und acyl-substituierte Alkene mit empfindlichen funktionellen Gruppen werden in guten Ausbeuten erhalten.

Synthesemethoden

M. Gao, J. Meng, H. Lv,*
X. Zhang* 1905 – 1907



Highly Regio- and Enantioselective Synthesis of γ,δ -Unsaturated Amido Esters by Catalytic Hydrogenation of Conjugated Enamides



Viel Substrat, wenig Kat.: Die Titelreaktion liefert die Produkte ausgehend von α,γ -Dienamidoestern mit hohem Substrat/Katalysator(S/C)-Verhältnis mit über

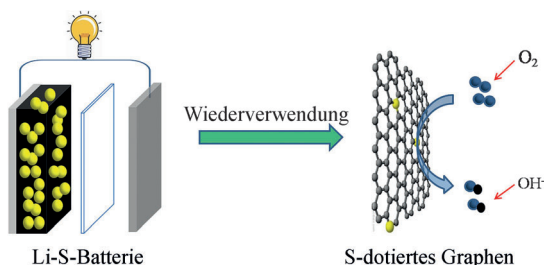
99% ee. Das Verfahren wurde zur asymmetrischen Synthese einer Vorstufe des ACE-Hemmstoffs Ramipril eingesetzt. cod = 1,5-Cyclooctadien.

Sauerstoffreduktion

Z. Ma, S. Dou, A. Shen, L. Tao, L. Dai,*
S. Wang* 1908 – 1912

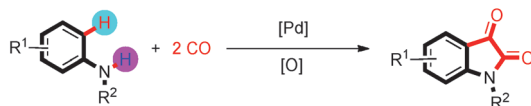


Sulfur-Doped Graphene Derived from Cycled Lithium–Sulfur Batteries as a Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction



Zweitverwertung: Schwefeldotiertes Graphen wurde durch Recycling von Graphen aus dem Lade/Entlade-Zyklus von Li-S-

Batterien erhalten. Das Material wurde als metallfreier Elektrokatalysator für die Sauerstoffreduktionsreaktion genutzt.



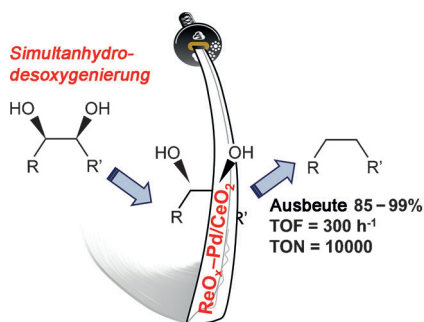
CO hoch zwei: Eine palladiumkatalysierte doppelte C-H-Carbonylierung führt zwei benachbarte Carbonylgruppen ein und ermöglicht die Synthese von Isatinen ausgehend von leicht zugänglichen Anilinen. Die Reaktion läuft unter 1 atm CO

hoch regioselektiv ab und benötigt keinerlei Additive. Dichtefunktionalrechnungen zufolge ist ein Katalysezyklus mit palladiumkatalysierter doppelter Carbonylierung plausibel.

Heterocyclensynthese

W. Li, Z. Duan, X. Zhang, H. Zhang, M. Wang, R. Jiang, H. Zeng, C. Liu, A. Lei* 1913–1916

From Anilines to Isatins: Oxidative Palladium-Catalyzed Double Carbonylation of C–H Bonds

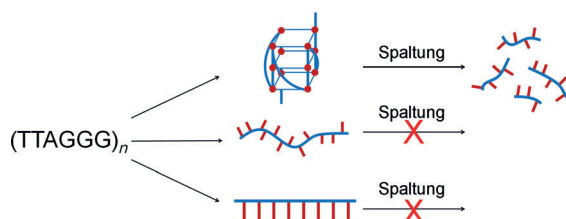


Schnelle Doppeldesoxygenierung: In der Simultanhydrodesoxygenierung von 1,4-Anhydroerythritol zu Tetrahydrofuran mit einem $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ -Heterogenkatalysator werden hohe Ausbeuten (> 99 %), Umsatzfrequenzen (TOF, 300 h^{-1}) und Umsatzzahlen (TON, 10000) erreicht. Dieser Katalysator kann für die Umsetzung von Zuckeralkoholen verwendet werden und liefert die entsprechenden Monoalkohole und Diole in hohen Ausbeuten ($\geq 85 \%$).

Hydrodesoxygenierung

N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa,* K. Okumura, K. Tomishige* 1917–1920

Hydrodeoxygenation of Vicinal OH Groups over Heterogeneous Rhenium Catalyst Promoted by Palladium and Ceria Support



Ein Kupfer-Acridin-ATCUN-Komplex bindet und spaltet die G-Quadruplex-Sequenz telomerer DNA. Der Spaltungsmechanismus wurde mithilfe von MALDI-TOF-Massenspektrometrie untersucht.

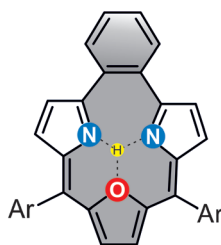
Der Komplex hemmt das Zellwachstum und fördert die Telomerverkürzung deutlich, was bei der MCF7-Krebszelllinie sowohl zur Alterung als auch Apoptose führt.

Katalytischer metallhaltiger Wirkstoff

Z. Yu, M. Han, J. A. Cowan* 1921–1925

Toward the Design of a Catalytic Metallo-drug: Selective Cleavage of G-Quadruplex Telomeric DNA by an Anticancer Copper–Acridine–ATCUN Complex

Eng beisammen: Der Einbau einer *ortho*-Phenylen-Einheit in Oxatriphyrin (2.1.1) ergibt eine aromatische Verbindung, in der das Benzolfragment an der π -Delokalisation teilnimmt. Durch die Nähe der Heteroatome (N,O,N) zueinander kommt es zu einer starken intramolekularen Drei-Zentren-Wasserstoffbrücke. Komplexierung einer Bor(III)-Gruppe hat einen paratropen Ringstrom zur Folge.



Aromatizität

M. Pawlicki,* M. Garbicz, L. Szterenberg, L. Latos-Grażyński* 1926–1929

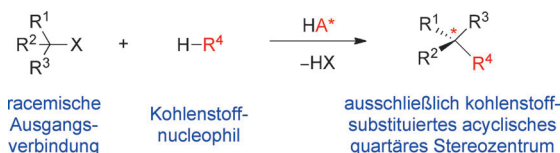
Oxatriphyrins (2.1.1) Incorporating an *ortho*-Phenylene Motif

Asymmetrische Katalyse

W. Zhao, Z. Wang, B. Chu,
J. Sun* 1930 – 1933



Enantioselective Formation of All-Carbon Quaternary Stereocenters from Indoles and Tertiary Alcohols Bearing A Directing Group



Ausgehend von racemischen tertiären Alkoholen führt ein katalytisches asymmetrisches intermolekulares C-C-Kupplungsverfahren effizient zu Produkten mit vollständig kohlenstoffsubstituierten quartären Stereozentren in acyclischer

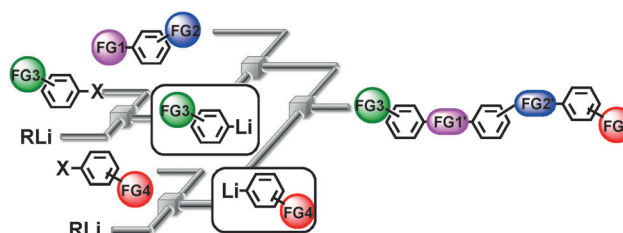
Umgebung. Die enantiomerenangereicherten Indolprodukte und ihre Derivate sind interessant in Hinblick auf Naturstoffe und biologisch aktive Verbindungen.

Mikroreaktoren

A. Nagaki, K. Imai, S. Ishiuchi,
J.-i. Yoshida* 1934 – 1938



Reactions of Difunctional Electrophiles with Functionalized Aryllithium Compounds: Remarkable Chemoselectivity by Flash Chemistry

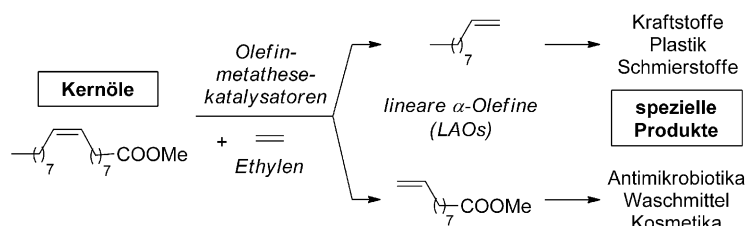


Flash-Chemie in Mikroströmungsreaktoren ermöglicht hoch chemoselektive Reaktionen difunktioneller Elektrophile mit funktionalisierten Aryllithiumverbindungen durch extrem schnelles

Mikromischen. Der Ansatz dient als leistungsfähige Methode für die schutzgruppenfreie Synthese unter Verwendung von Organolithiumverbindungen.

Erneuerbare Kohlenstoffquellen

V. M. Marx, A. H. Sullivan, M. Melaimi,
S. C. Virgil,* B. K. Keitz, D. S. Weinberger,
G. Bertrand,*
R. H. Grubbs* 1939 – 1943



Cyclic Alkyl Amino Carbene (CAAC) Ruthenium Complexes as Remarkably Active Catalysts for Ethenolysis

Eine neue Serie von Olefinmetathesekatalysatoren mit cyclischen Alkylaminocarben-Liganden zeigt beispiellose Aktivität in der Ethenolyse von Methyloleat. Die

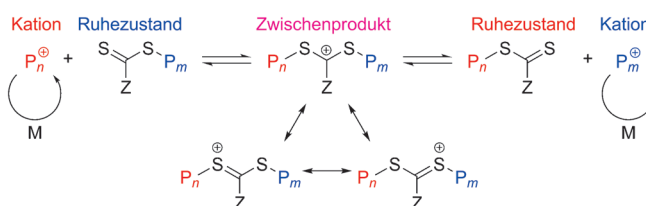
Ergebnisse setzen einen neuen Standard für die moderne Ethenolyse und dürften vor allem für großtechnische Anwendungen von Bedeutung sein.

Polymerisation

M. Uchiyama, K. Satoh,*
M. Kamigaito* 1944 – 1948

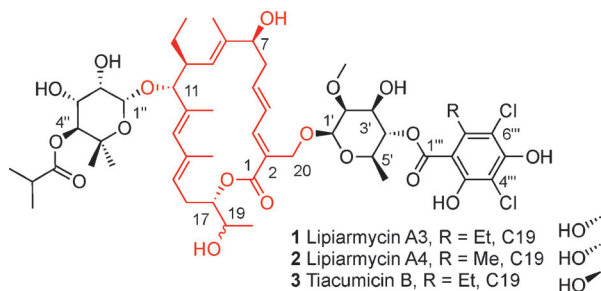


Cationic RAFT Polymerization Using ppm Concentrations of Organic Acid



Kationisches RAFTing: Die kationische reversible Additions-Fragmentierung-Kettenübertragungspolymerisation (RAFT) mit Thiocarbonylthioverbindungen wird durch kleine Mengen $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ vermittelt. Verschiedene Monomere, einschließlich Vinyl ether, Alkoxy- und Hydro-

xystyrol, können verwendet werden. Der Wechsel von der kationischen zu einer radikalischen RAFT-Polymerisation ermöglicht die Synthese von Blockcopolymeren zwischen kationisch und radikalisch polymerisierbaren Monomeren.



Naturstoffsynthese

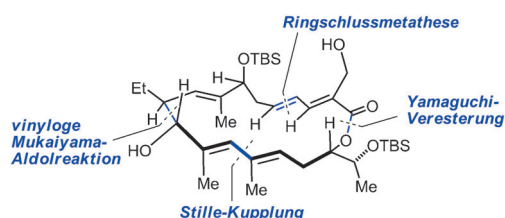
W. Erb, J.-M. Grassot, D. Linder,
L. Neuville, J. Zhu* — 1949 – 1952

Enantioselective Synthesis of Putative
Lipiarmycin Aglycon Related to
Fidaxomicin/Tiacumicin B



Ketten-Reaktion: Die Synthese der Titelverbindungen wird beschrieben. Eine En-Dien-Ringschlussmetathese wurde für die Bildung des 18-gliedrigen Makrolactons genutzt, und die Stereozentren des Moleküls wurden durch Alkoxyallylborie-

rung nach Brown, Allylierung und eine Evans-Aldolreaktion eingeführt. Iterative Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen wurden für die Kettenverlängerung verwendet.



Naturstoffsynthese

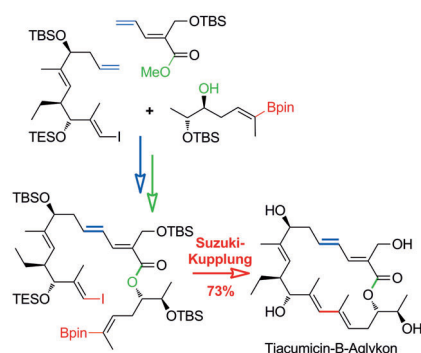
H. Miyatake-Onozabal, E. Kaufmann,
K. Gademann* — 1953 – 1956

Totalsynthese des geschützten Aglykons
von Fidaxomicin (Tiacumicin B,
Lipiarmycin A3)



Herausforderung Makrocyclus: Der zentrale 18-gliedrige Makrocyclus des klinisch genutzten Antibiotikums Fidaxomicin wurde über eine Ringschlussmetathese hergestellt. Durch eine diastereoselektive

vinyllog Mukaiyama-Aldolreaktion, eine Yamaguchi-Veresterung sowie eine Stille-Kupplung sterisch anspruchsvoller Substrate wurde eine hoch konvergente Synthese erreicht.



Eine intramolekulare Suzuki-Kupplung bewirkt den Ringschluss in einer Totalsynthese des Aglykons von Tiacumicins B und von partiell geschützten Varianten. Die Schlüsselschritte beim Aufbau des linearen Makrocyclisierungssubstrats sind eine hochselektive modifizierte Corey-Peterson-Olefinierung, bei der die $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung eines α,β -ungesättigten Aldimins mithilfe von Thiophenol erfolgt, und eine En-Dien-Kreuzmetathese.

Naturstoffsynthese

F. Glaus, K.-H. Altmann* — 1957 – 1961

Totalsynthese des Aglykons von
Tiacumicin B (Lipiarmycin A3/
Fidaxomicin)





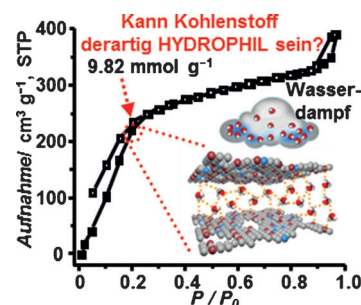
Poröser Kohlenstoff

G.-P. Hao, G. Mondin, Z. Zheng,
T. Biemelt, S. Klosz, R. Schubel,
A. Eychmüller, S. Kaskel* — 1962 – 1967



Ultrahydrophile poröse
Kohlenstoffmaterialien mit
quaderförmiger Morphologie und hoher
Wasseraufnahmekapazität

Wasserschwamm aus Kohlenstoff: Eine neue Klasse sehr hydrophiler poröser Kohlenstoffquader, mit der bisher besten Aufnahme von Atmosphärenwasser unter den porösen Kohlenstoffmaterialien, ist eine mögliche Modellschubstanz für grundlegende Fragestellungen der Kohlenstoffchemie, die Weiterentwicklung von Materialien zur Wasserspeicherung sowie andere Anwendungen, die eine Kombination aus hoher Oberflächenhydrophilie, Porosität und Stabilität erfordern.



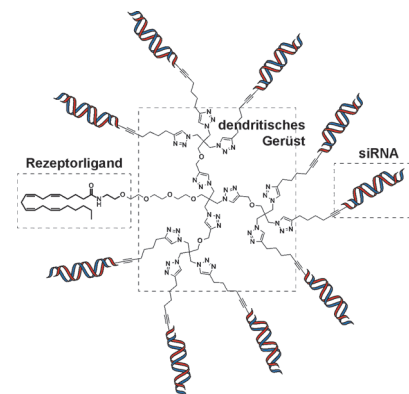
siRNA-Transport

K. Brunner, J. Harder, T. Halbach,
J. Willibald, F. Spada, F. Gnerlich,
K. Sparrer, A. Beil, L. Möckl, C. Bräuchle,
K.-K. Conzelmann,
T. Carell* — 1968 – 1971



Dendritische Nanostrukturen zur
rezeptorvermittelten Aufnahme von
siRNA in neurale Zellen

Mit einem Anandamid-Rezeptor-Liganden versehene siRNA-Dendrimere, die selbst von empfindlichen neuronalen Zellen aufgenommen werden, sind mittels Klick-Chemie zugänglich. Regulation der Expression zweier Schlüsselproteine des Tollwutvirus wurde erreicht, wodurch der Virustiter in infizierten Neuronen unter die Nachweisgrenze gesenkt wurde.

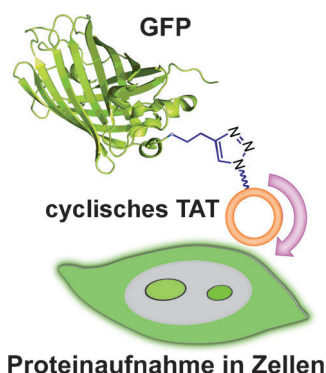


Peptidtransport

N. Nischan, H. D. Herce, F. Natale,
N. Bohlke, N. Budisa, M. C. Cardoso,*
C. P. R. Hackenberger* — 1972 – 1976



Kovalente Verknüpfung cyclischer TAT-Peptide mit GFP resultiert in der direkten Aufnahme in lebende Zellen mit sofortiger biologischer Verfügbarkeit



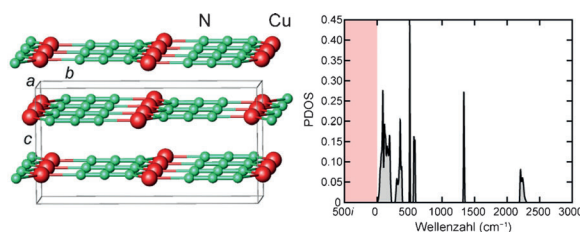
Die Zellwand muss weg! Die Konjugation von cyclischen zellpenetrierenden Peptiden (CPPs) an GFP führt zum direkten Transport von Proteinen in Zellen. Cyclische CPP-GFP-Kongugate werden mit sofortiger Bioverfügbarkeit in Zytosol und Nukleoli von lebenden Zellen aufgenommen, während lineare CPP-Analoga keine Transduktion von GFP ermöglichen. Diese Methode erweitert die Anwendung cyclischer CPPs um den Transport ganzer, funktionaler Proteine in lebende Zellen.

Schichtverbindungen

X. Liu, J. George, S. Maintz,
R. Dronskowski* — 1977 – 1982



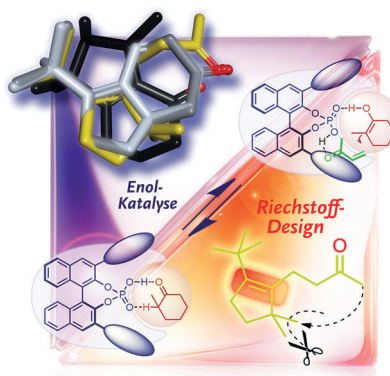
β -CuN₃: die übersehene
Grundzustandsmodifikation des
Kupferazids mit heterographenartigen
Schichten



Überraschender Fund: Eine neue CuN₃-Modifikation mit heterographenartigem Motiv wurde synthetisiert und charakterisiert. Experimentelle und theoretische Untersuchungen erlauben Einblicke in ihre Thermochemie und ihre elektroni-

schen und vibronischen Eigenschaften. β -CuN₃ wird nicht nur als Grundzustand identifiziert, die Verbindung weist auch negative thermische Ausdehnung in der *ab*-Ebene auf, ähnlich dem Graphit, aber noch stärker ausgeprägt.

Mit **Kaschmirholz** wird in der Parfümerie der typische Geruch von Cashmeran umschrieben. Neuartige Vertreter dieser Duftfamilie wurden entworfen und mithilfe einer Enol-Aktivierung stereoselektiv synthetisiert. Schlüsselschritt ist eine neue, durch chirale Phosphorsäuren katalysierte Michael-Addition von Enonen an α -substituierte Ketone zum Aufbau quartärer Stereozentren. Die geruchliche Auswertung der Verbindungen gewährt Einblicke in die strukturellen Anforderungen an Cashmeran-Riechstoffe.



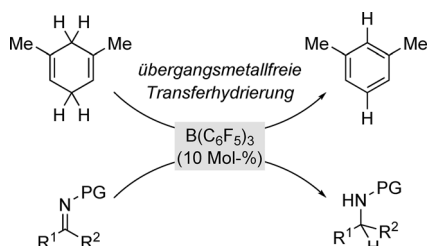
Enol-Aktivierung

I. Felker, G. Pupo, P. Kraft,*

B. List* 1983 – 1987

Design und enantioselektive Synthese von Cashmeran-Riechstoffen mithilfe der „Enol-Katalyse“

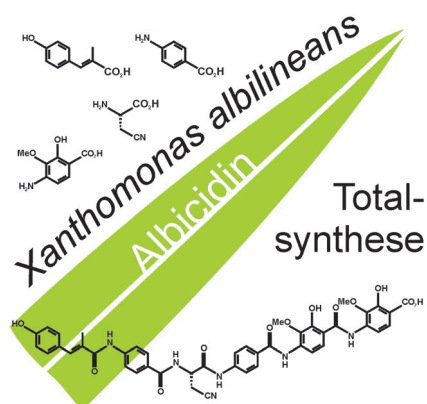
Titelbild



Lewis und Brønsted beim Spielen: Einfache Cyclohexa-1,4-diene mit passenden Donorsubstituenten in den 1,5-Positionen dienen als Reduktionsmittel in der $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten Transferhydrierung von iminartigen funktionellen Gruppen (siehe Schema). $B(C_6F_5)_3$ ist ausreichend Lewis-sauer, um ein Hydrid der bisallylischen Methylengruppe in C3 des Cyclohexa-1,4-diens zu abstrahieren, was eine energiereiche Wheland-Zwischenstufe, d. h. eine starke Brønsted-Säure, freisetzt. Hydrid und Proton werden dann beide schrittweise auf den Akzeptor übertragen.

Transferhydrierung

I. Chatterjee, M. Oestreich* 1988 – 1991

 $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Transferhydrierung von Iminen und verwandten Heteroaromaten mit Cyclohexa-1,4-dienen als Wasserstoffquelle


Die bakterielle Resistenzentwicklung gegenüber bekannten Wirkstoffen erfordert die dringende Suche nach neuen Antibiotika. Albicidin zeigt eine hohe Aktivität gegen Gram-negative Bakterien, was es zu einer potentiellen Leitstruktur für die Wirkstoffentwicklung macht. Die erste Totalsynthese von Albicidin gelang nun mit einem konvergenten Ansatz, der Zugang zu Derivaten für Struktur-Aktivitäts-Beziehungen bietet.

Naturstoffsynthese

J. Kretz, D. Kerwat, V. Schubert, S. Grätz, A. Pesic, S. Semsary, S. Cociancich, M. Royer, R. D. Süssmuth* 1992 – 1996

Totalsynthese von Albicidin – eine Leitstruktur aus *Xanthomonas albilineans* für potente antibakterielle Gyrase-Inhibitoren

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


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


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


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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

Angewandte Berichtigung

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

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

Angew. Chem. **2014**, 126

DOI: 10.1002/ange.201405955

In dieser Zuschrift enthält die vorletzte Struktur in Schema 1 zwei Fehler: Der OBn-Substituent muss durch eine OH-Gruppe und die CO₂H- durch eine CO₂R-Gruppe ersetzt werden.

Angewandte Berichtigung

On the Molecular Structure and Bonding in a Lithium Bismuth Porphyrin Complex: LiBi(TPP)₂

V. Balasanthiran, M. H. Chisholm,*
C. B. Durr ————— 1620–1623

Angew. Chem. **2014**, 126

DOI: 10.1002/ange.201308672

Bei den N2-Bi-Abständen in Abbildung 3 dieser Zuschrift kam es zu einem Druckfehler. Diese Abstände betragen nicht wie angegeben 2.255(3) Å, sondern 2.355(3) Å (siehe die korrigierte Version von Abbildung 3). Dieser Fehler ändert nichts an den Schlussfolgerungen des Manuskripts.

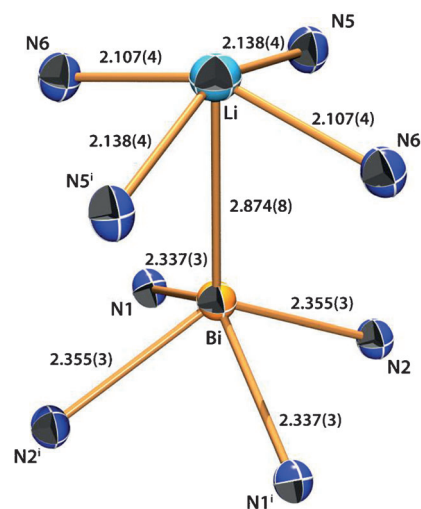


Abbildung 3. Bond distances in Å surrounding the Bi–Li core.