



... schützt die Hülle von Kern/Schale-Kapseln eingeschlossene Aromen und Duftstoffe gegen vorzeitige Zersetzung. Um das Aroma freizusetzen, muss in beiden Fällen die Schale mechanisch entfernt werden. In der Zuschrift auf S. 2303 ff. berichten D. L. Berthier, A. Herrmann et al., dass die Mitverkapselung von 2-Oxoacetaten die lichtgesteuerte Freisetzung von Duftstoffen durch photochemisch induzierte Bildung eines Gasüberdrucks ermöglicht, der ohne zusätzliche mechanische Kraft die Kapselwand zum Bersten bringt.

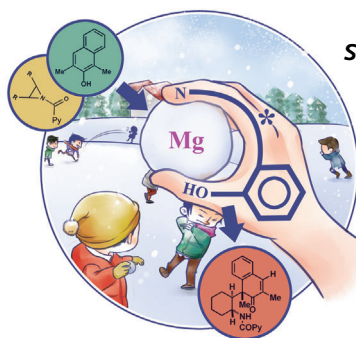
Isotopeneffekte

In der Zuschrift auf S. 2080 ff. beleuchten W. Ma, J. Zhao et al. einen protoneninduzierten Pfad der TiO_2 -vermittelten photochemischen Dehalogenierung nichtadsorbierender Arylbromide mit inversem kinetischem Isotopeneffekt des Lösungsmittels.



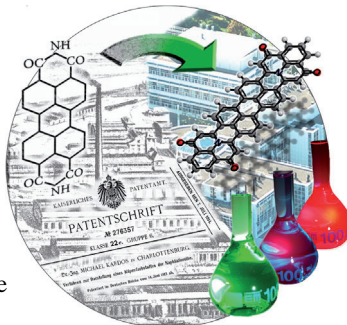
Synthesemethoden

Die intermolekulare Dearomatisierung von β -Naphtholen mit Aziridinen unter Verwendung eines chiralen Magnesiumkatalysators ist das Thema der Zuschrift von R. Wang et al. auf S. 2213 ff. Die Produkte wurden in ein polycyclisches Molekülgerüst und eine Polyhydroxyverbindung überführt.



Chromophore

In der Zuschrift auf S. 2314 ff. beschreiben K. Müllen et al. vielseitige Synthesemethoden, mit deren Hilfe der altbewährte Farbstoff Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (PDI) in neuartige Chromophore umgewandelt werden kann.



So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

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

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

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

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

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

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

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

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

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

Telefon: 0800 1800536
(innerhalb Deutschlands)
+44(0) 1865476721
(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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

Erhältlich im
App Store

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

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



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

2020 – 2023

Autoren-Profil



„Meine Lieblingsmusik ist Tschaikowskys Ballettmusik.
Das Spannendste an meiner Forschung ist, das Verhalten
meiner Lieblingsmoleküle direkt beobachten zu
können ...“
Dies und mehr von und über Masayuki Endo finden Sie
auf Seite 2024.

Masayuki Endo _____ 2024

News



T. Bach



R. A. Shenvi



D. J. Weix



E. Giralt



H. Schwarz

Honda–Fujishima Lectureship Award:
T. Bach _____ 2025

Novartis Early Career Award:
R. A. Shenvi und D. J. Weix _____ 2025

Max-Bergmann-Medaille: E. Giralt . 2025

Schrödinger-Medaille: H. Schwarz 2025

Nachrufe



Nico Nibbering, einer der Pioniere der Gasphasen-Ionenchemie und Massenspektrometrie in Europa ist am 22. August 2014 gestorben. Er war eine der Führungsfiguren in der Community, die sich mit uni- und bimolekularen Ion-Molekül-Reaktionen in der Gasphase beschäftigt, und sein Geschick beim Aufklären von Reaktionsmechanismen wurde nur von wenigen erreicht. Nibbering und seine Gruppe waren auch Pioniere bei der Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometrie.

Nico M. M. Nibbering (1938–2014)

A. J. R. Heck* _____ 2026

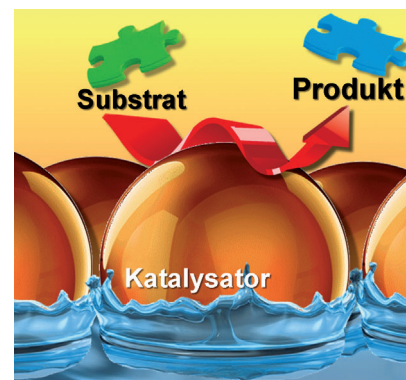
Kurzaufsätze

Zweiphasenkatalyse

M. Pera-Titus,* L. Leclercq, J.-M. Clacens, F. De Campo, V. Nardello-Rataj* — 2028 – 2044

Grenzflächenkatalyse in Pickering-Zweiphasensystemen: vom Emulsionsdesign zu grünen Reaktionen

Tensidfreie Dispersionen von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, die durch Kolloidpartikel stabilisiert sind, das sind Pickering-Emulsionen. Hier werden neue amphiphile Hybridmaterialien und Komposite für Grenzflächenkatalysatoren in Pickering-Emulsionen beschrieben. Solche Katalysatorsysteme können in industrierelevanten Zweiphasenreaktionen zur Synthese von Feinchemikalien, Biokraftstoffveredlung und Dekontamination verwendet werden.

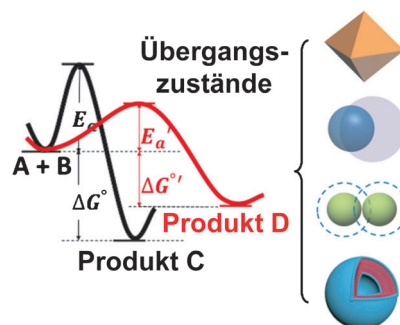


Aufsätze

Nanopartikelsynthese

Y. Wang, J. He, C. Liu, W. H. Chong, H. Chen* — 2046 – 2079

Thermodynamik und Kinetik in der Nanosynthese



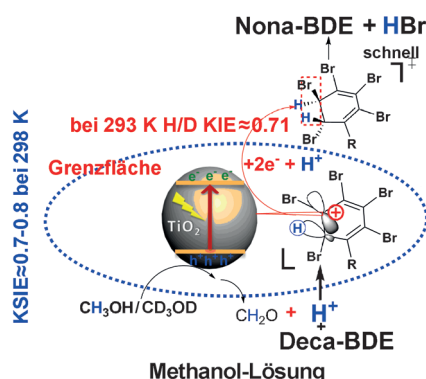
Vor dem Verstehen steht das Unterscheiden: Bei der Analyse von komplexen Phänomenen der Nanosynthese, wie etwa Wachstum von Nanopartikeln, deren Aggregation oder die Formentwicklung von polymeren Nanostrukturen, ist es von entscheidender Bedeutung, zwischen thermodynamisch und kinetisch kontrollierten Szenarien zu unterscheiden. Die Prozesse werden im Detail untersucht, und mechanistische Vorschläge werden diskutiert.

Zuschriften

Oberflächenchemie

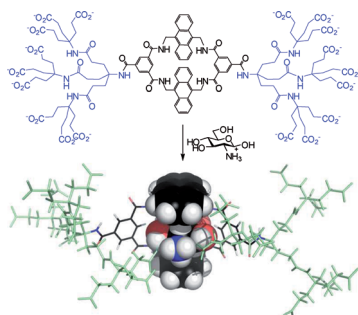
W. Chang, C. Sun, X. Pang, H. Sheng, Y. Li, H. Ji, W. Song, C. Chen, W. Ma,* J. Zhao* — 2080 – 2084

Inverse Kinetic Solvent Isotope Effect in TiO_2 Photocatalytic Dehalogenation of Non-adsorbable Aromatic Halides: A Proton-Induced Pathway



Erst Proton, dann Elektron: Ein inverser kinetischer Solvensisotopeneffekt (KSIE) wurde für eine reduktive Dehalogenierung von Decabromdiphenylethern (deca-BDEs) mit einem TiO_2 -Photokatalysator beobachtet. Die Umwandlung verläuft über ein protoniertes Intermediat, in dem die Hybridisierung eines der C-Atome im aromatischen System von sp^2 zu sp^3 wechselt. Die Protonierung führt zur Adsorption der Halogenarene an TiO_2 und dann über Elektronentransfer zu dehalogenierten Produkten.

Frontispiz

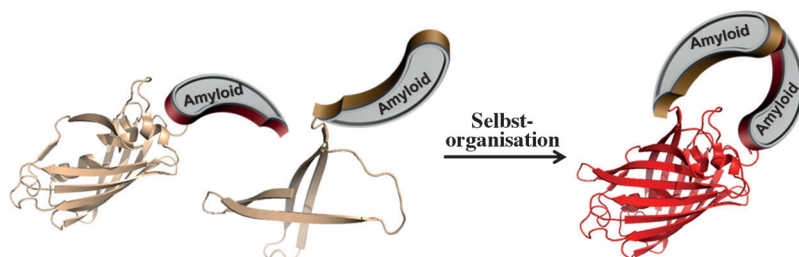


Klebrige Zweige: Die Carboxylat-terminierten Seitenketten in einer Serie von Kohlenhydrat-Rezeptoren mit einem amphiphilen Hohlraum tragen zum Erkennungs- und Bindungsprozess bei, wenn sie die richtige Länge haben, um mit polaren Gruppen am Substrat wechselzuwirken. Sind sie hingegen zu lang, blockieren sie den Hohlraum.

Molekulare Erkennung

H. Destecroix, C. M. Renney, T. J. Mooibroek, T. S. Carter, P. F. N. Stewart, M. P. Crump, A. P. Davis* 2085 – 2089

Affinity Enhancement by Dendritic Side Chains in Synthetic Carbohydrate Receptors



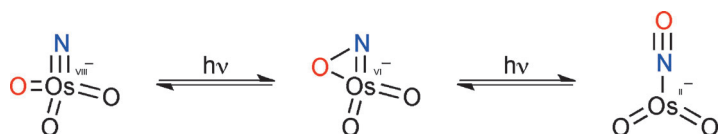
Ein bimolekulares Fluoreszenzkomplementierungsassay erkennt, verfolgt und quantifiziert die initialen intermolekularen Wechselwirkungen in der Amyloid-Selbstorganisationskaskade. Mehrere Verbindungen wurden identifiziert, die der

Dimerisierung des Insel-Amyloid-Polypeptids (Typ-2-Diabetes) entgegenwirken. Sie hemmen die Aggregation, begünstigen monomere Spezies und mindern die Zelltoxizität des Insel-Amyloid-Polypeptids.

Amyloid-Selbstorganisation

Y. Bram, A. Lampel, R. Shaltiel-Karyo, A. Ezer, R. Scherzer-Attali, D. Segal, E. Gazit* 2090 – 2095

Monitoring and Targeting the Initial Dimerization Stage of Amyloid Self-Assembly



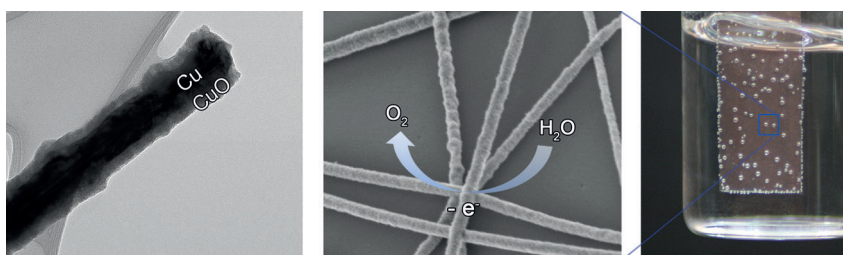
Die UV-Photolyse des Nitridoosmat(VIII)-Anions OsO_3N^- in einer Niedertemperaturmatrix führt über eine Nitroxyl-Os^{VI}-Zwischenstufe ($\text{OsO}_2(\eta^2\text{-NO})^-$) zur vollständig reversiblen Bildung des Os^{II}-Nitrosylkomplexes $\text{OsO}_2(\text{NO})^-$. Formal

handelt es sich um eine reduktive Eliminierung und oxidative Addition mit der Beteiligung von sechs Elektronen – das erste Beispiel einer solchen intramolekularen Transformation.

Photochemie

W. A. Thornley, T. E. Bitterwolf* 2096 – 2100

Photochemically Induced Intramolecular Six-Electron Reductive Elimination and Oxidative Addition of Nitric Oxide by the Nitridoosmate(VIII) Anion



Elementares Wissen: In konzentrierten Carbonatlösungen kann Kupfer als robuster und transparenter Elektrokatalysator der Wasseroxidation wirken. Die intermediäre Bildung einer kompak-

ten CuO-Schicht schützt das darunterliegende Kupfer vor schwerer anodischer Korrosion und ermöglicht dadurch die dauerhafte katalytische Wasseroxidation.

Wasseroxidation

J.-L. Du, Z.-F. Chen,* S.-R. Ye, B. J. Wiley, T. J. Meyer 2101 – 2106

Copper as a Robust and Transparent Electrocatalyst for Water Oxidation



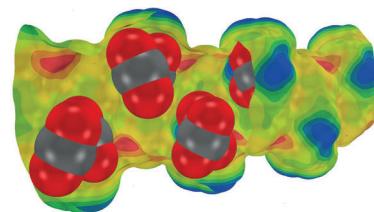
Kohlendioxidsorption

C. X. Bezuidenhout, V. J. Smith,
P. M. Bhatt, C. Esterhuysen,
L. J. Barbour* 2107–2111



Extreme Carbon Dioxide Sorption
Hysteresis in Open-Channel Rigid
Metal–Organic Frameworks

Extreme Hysterese: Eine systematische Studie zur CO₂-Aufnahme durch drei bekannte starre und homöotype Metall-organische Gerüstverbindungen offenbart eine extreme Hysterese der CO₂-Sorption/Desorption. Erklärt wird diese Beobachtung anhand der elektrostatischen und sterischen Topologie.

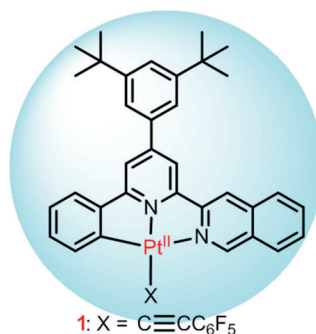


Funktionelle Materialien

P.-K. Chow, G. Cheng, G. S. M. Tong,
W.-P. To, W.-L. Kwong, K.-H. Low,
C.-C. Kwok, C. Ma,
C.-M. Che* 2112–2117



Luminescent Pincer Platinum(II)
Complexes with Emission Quantum
Yields up to Almost Unity: Photophysics,
Photoreductive C–C Bond Formation, and
Materials Applications



Vielseitiger Platinkomplex: Der stark phosphoreszierende Pt^{II}-Komplex **1** (Emissionsquantenausbeute: 0.99) fungiert als Katalysator für die reduktive C–C-Kupplung unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht und kann zur Dotierung organischer Leuchtdioden (externe Quanteneffizienz: 22.8%) eingesetzt werden. Als Einschlusskomplex in mesoporösem SiO₂ dient **1** außerdem zur Zellbildung unter Zweiphotonenanregung.

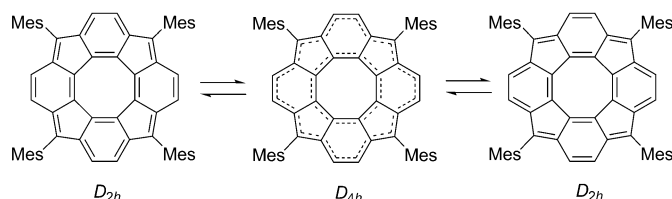


Antiaromatizität

S. Nobusue, H. Miyoshi, A. Shimizu,
I. Hisaki, K. Fukuda, M. Nakano,
Y. Tobe* 2118–2122



Tetracyclopenta[defjkl,pqr,vwx]tetra-
phenylene: A Potential Tetraradicaloid
Hydrocarbon



Aromatisch? Ein Tetramesitylderivat des bisher unbekannten Tetracyclopenta-[defjkl,pqr,vwx]tetraphenylens (ein potentieller tetraradikalischer Kohlenwasserstoff) wurde synthetisiert. Die außergewöhnliche Antiaromatizität des Derivats

ist auf das periphere 20π-Elektronensystem zurückzuführen. In Lösung existiert es in D_{2h}-Strukturen, die über eine D_{4h}-Struktur äquilibrieren, im Kristall liegt die D_{2h}-Struktur vor.

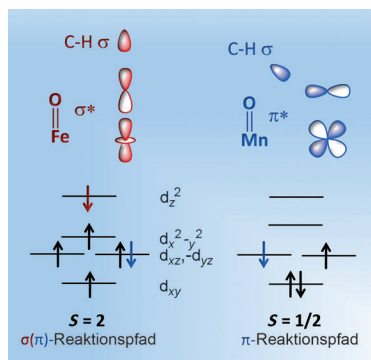
Innentitelbild

Reaktive Zwischenstufen

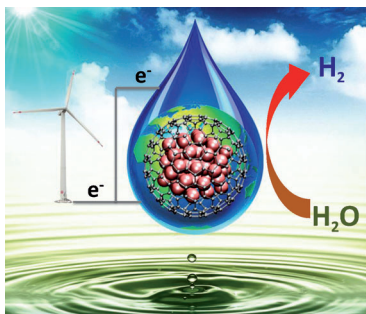
P. Barman, A. K. Vardhaman, B. Martin,
S. J. Wörner, C. V. Sastri,*
P. Comba* 2123–2127



Influence of Ligand Architecture on
Oxidation Reactions by High-Valent
Nonheme Manganese Oxo Complexes
Using Water as a Source of Oxygen



Am Scheideweg: Zwei Isomere eines Nicht-Häm-Mn^{IV}=O-Einkernkomplexes wurden synthetisiert und charakterisiert. Ein Isomer ist deutlich reaktiver als das andere, doch beim Vergleich mit entsprechenden Fe^{IV}=O-basierten Oxidationen wird die entgegengesetzte Reaktivitätsabfolge beobachtet. Rechnungen erklären dieses Ergebnis anhand eines Wechsels des Reaktionspfades (siehe Bild) und der zugehörigen sterischen Effekte.



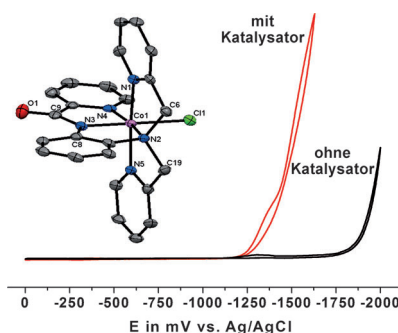
Ein Elektrokatalysator bestehend aus einer CoNi-Nanolegierung und einer sehr dünnen Graphenschicht (1–3 Lagen) zeichnet sich durch hohe Aktivität und Stabilität in der Wasserstoffentwicklung (HER) in saurem Medium aus. Diese Studie ebnet den Weg für die Entwicklung von effizienten und günstigen HER-Elektrokatalysatoren und anderen Katalysatoren, die unter harschen Bedingungen eingesetzt werden können.

Wasserstoffentwicklung

J. Deng, P. Ren, D. Deng,*
X. Bao* 2128–2132

Enhanced Electron Penetration through an Ultrathin Graphene Layer for Highly Efficient Catalysis of the Hydrogen Evolution Reaction

Pyridin und Cobalt: Verschiedene Cobaltkomplexe mit pyridinreichen Liganden wurden sowohl im Hinblick auf Ligandenumwandlungen als auch bezüglich ihrer katalytischen Aktivität in der Protonen- und Wasserreduktion untersucht. Nach 18 h wurden Umsatzzahlen bis zu 7000 erreicht.

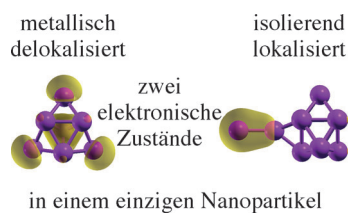


Wasserreduktion

D. Basu, S. Mazumder, X. Shi,
H. Baydoun, J. Niklas, O. Poluektov,
H. B. Schlegel,*
C. N. Verani* 2133–2138

Ligand Transformations and Efficient Proton/Water Reduction with Cobalt Catalysts Based on Pentadentate Pyridine-Rich Environments

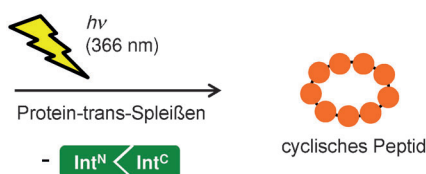
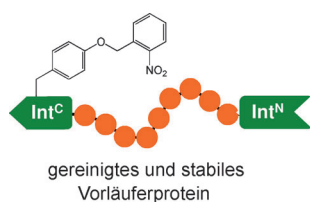
Zinkcluster bestimmter Größe können metallische und isolierende elektronische Zustände in einzelnen Nanopartikeln vereinen, für andere wird ein Nebeneinander zweier schwach wechselwirkender lokalisierter metallischer Phasen in Schale und Kern gefunden. Wegen eines ungewöhnlich großen Kern-Schale-Abstands können solche Bereiche weitgehend unabhängige strukturelle, thermische und Schwingungseigenschaften aufweisen.



Metallischer Zustand

A. Aguado,* A. Vega, A. Lebon,
B. von Issendorff 2139–2143

Insulating or Metallic: Coexistence of Different Electronic Phases in Zinc Clusters



Protein-Engineering

J. K. Böcker, K. Friedel, J. C. J. Matern,
A.-L. Bachmann,
H. D. Mootz* 2144–2148

Generation of a Genetically Encoded, Photoactivatable Intein for the Controlled Production of Cyclic Peptides

Split-Inteine bieten einen wichtigen Ansatz zur Herstellung von cyclischen Peptiden und Peptidbibliotheken, aber der spontane Charakter der Proteinspleißreaktion verhindert ihre einfache Aufreinigung aus Zellextrakten. Ein neues photoaktivierbares Intein wurde nun generiert und konnte aus *E. coli*-Zellen isoliert werden, um das cyclische Produkt kontrolliert herzustellen; es sollte Screening und Target-Identifizierung vereinfachen.

toaktivierbares Intein wurde nun generiert und konnte aus *E. coli*-Zellen isoliert werden, um das cyclische Produkt kontrolliert herzustellen; es sollte Screening und Target-Identifizierung vereinfachen.



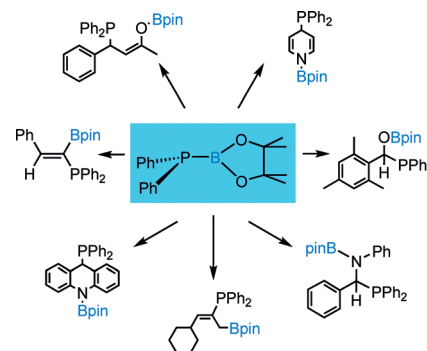
Synthesemethoden

E. N. Daley, C. M. Vogels, S. J. Geier,
A. Decken, S. Doherty,*
S. A. Westcott* ————— 2149–2153



The Phosphinoboration Reaction

Phosphinoboronsäureester, die eine reaktive P-B-Bindung enthalten, wurden synthetisiert. Diese Verbindungen addieren an Aldehyde, Ketone, Aldimine und α,β -ungesättigte Ketone, ohne hierfür einen Katalysator oder eine starke Base zu benötigen. Ihre Additionen an C-C-Mehrfachbindungen sind die ersten Beispiele von Übergangsmetall-katalysierten Phosphinoborierungen.



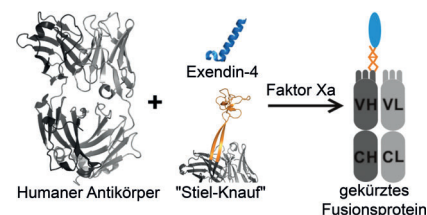
Protein-Engineering

Y. Zhang, H. Zou, Y. Wang, D. Caballero,
J. Gonzalez, E. Chao, G. Welzel, W. Shen,
D. Wang, P. G. Schultz,*
F. Wang* ————— 2154–2158



Rational Design of a Humanized
Glucagon-Like Peptide-1 Receptor Agonist
Antibody

Chimärenbildung: Ein Antikörper gegen den GLP-1-Rezeptoragonisten (GLP-1 = glucagon-like peptide-1) wurde durch genetische Fusion von Exendin-4 mit der CDR3H-Region des humanisierten monoklonalen Antikörpers Herceptin mit einem heterodimeren Coiled-Coil-„Stiel“ erzeugt. Das resultierende gekürzte Herceptin-Ex-4-Fusionsprotein zeichnet sich durch gute biologische und pharmakologische Eigenschaften aus.

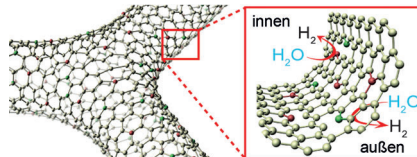


Wasserstoffentwicklungsreaktion

Y. Ito, W. Cong, T. Fujita, Z. Tang,
M. W. Chen* ————— 2159–2164



High Catalytic Activity of Nitrogen and
Sulfur Co-Doped Nanoporous Graphene
in the Hydrogen Evolution Reaction



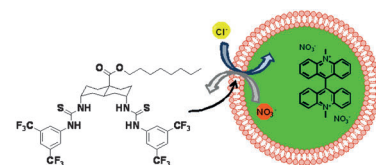
Gemeinsam sind sie stark: Entscheidend für die verbesserte Katalyse der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) durch das Titelsystem bei niedriger Arbeitsspannung ist das Wechselspiel zwischen den Dotanden und geometrischen Gitterfehlern im Graphen, das die Gibbs-Energie der H^* -Absorption minimiert.

Ionentransport

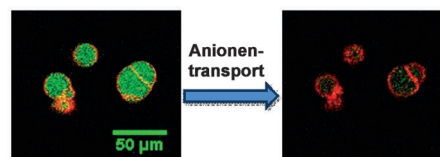
H. Valkenier, N. López Mora, A. Kros,*
A. P. Davis* ————— 2165–2169



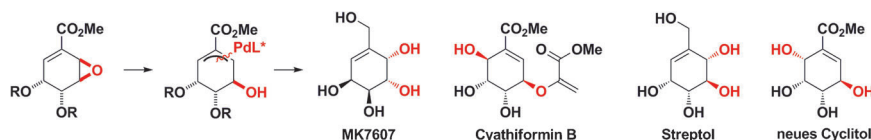
Visualization and Quantification of
Transmembrane Ion Transport into Giant
Unilamellar Vesicles



Wahre Größe: Der Ionentransport durch Membranen wird üblicherweise an Vesikeln studiert, die zu klein für eine Beobachtung mit Routinemikroskopie sind. Der Einsatz riesiger unilamellarer Vesikel ermöglicht nun eine solche direkte



Visualisierung. Bei einer Untersuchung des Chlorid-Nitrat-Austauschs mithilfe eines starken Anionophors konnte der Anionentransport in zellgroße Membrankompartimente quantifiziert werden.



Der Katalysator hat es in der Hand:

Chirale Palladium- π -Allyl-Komplexe ermöglichen die regiodivergierende Racematspaltung allylischer Oxide. Komplexe, vollständig substituierte Cyclohexenoate

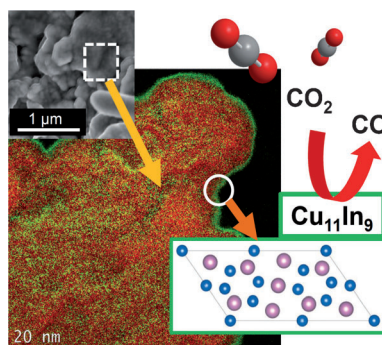
können so in Enantiomere von Carbazucker-Naturstoffen überführt werden, wie die Totalsynthesen von MK7607, dem Cyathiformin-B-Typ, Streptol und einem neuen Cyclitol beweisen.

Carbazucker

M. J. Moschitto, D. N. Vaccarello, C. A. Lewis* 2170–2173

Regiodivergent Addition of Phenols to Allylic Oxides: Control of 1,2- and 1,4-Additions for Cyclitol Synthesis

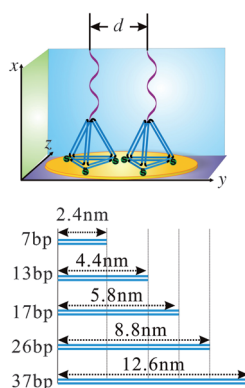
Sine nobilitate: Ein edelmetallfreier Elektrokatalysator auf der Grundlage einer Kupfer-Indium-Legierung wandelt CO_2 mit niedrigem Überpotential selektiv in CO um. Eine experimentelle und theoretische Studie zur elektronischen und geometrischen Struktur der Katalysatoroberfläche leitet das Design von Oberflächen für eine wirksamere elektrochemische Energieumwandlung.



Elektrokatalyse

S. Rasul, D. H. Anjum, A. Jedidi, Y. Minenkov, L. Cavallo, K. Takane* 2174–2178

A Highly Selective Copper–Indium Bimetallic Electrocatalyst for the Electrochemical Reduction of Aqueous CO_2 to CO



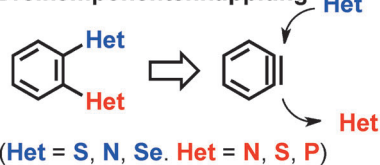
Ein weiches Lithographieverfahren wurde entwickelt, mit dem die Grenzflächen elektrochemischer DNA-Sensoren gezielt manipuliert werden können. Goldelektroden wurden mit unterschiedlichen tetraedrischen DNA-Strukturen verschiedener Größe modifiziert, und es wurde gefunden, dass die Ausführung der Grenzfläche sowohl die Kinetik als auch die Thermodynamik der DNA-Hybridisierung stark beeinflusst.

Oberflächenchemie

M. Lin, J. Wang, G. B. Zhou, J. Wang, N. Wu, J. Lu, J. Gao, X. Q. Chen, J. Shi, X. Zuo,* C. Fan* 2179–2183

Programmable Engineering of a Biosensing Interface with Tetrahedral DNA Nanostructures for Ultrasensitive DNA Detection

Dreikomponentenkupplung



Drei Komponenten, zwei C-X-Bindungen: Magnesium-funktionalisierte Heteroatom-Nukleophile addieren leicht an die gespannte Dreifachbindung von Benzin und bilden so eine Grignard-Verbindung.

Im gleichen Reaktionsgefäß kann diese unter Kupfer(I)-Katalyse durch ein elektrophiles N-, S- oder P-Reagenz abgefangen werden, wodurch eine Reihe 1,2-difunktionalisierter Arene erhalten wird.



Mehrkomponentenreaktionen

J.-A. García-López, M. Çetin, M. F. Greaney* 2184–2187

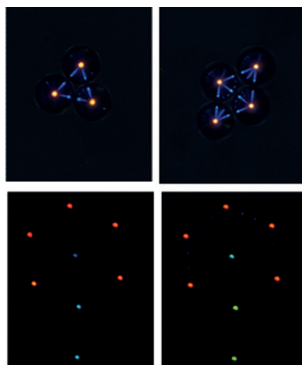
Double Heteroatom Functionalization of Arenes Using Benzyne Three-Component Coupling

Reflexionsfarben

J. Fan, Y. Li, H. K. Bisoyi, R. S. Zola,
D. Yang, T. J. Bunning, D. A. Weitz,
Q. Li* 2188–2197



Light-Directing Omnidirectional Circularly Polarized Reflection from Liquid-Crystal Droplets



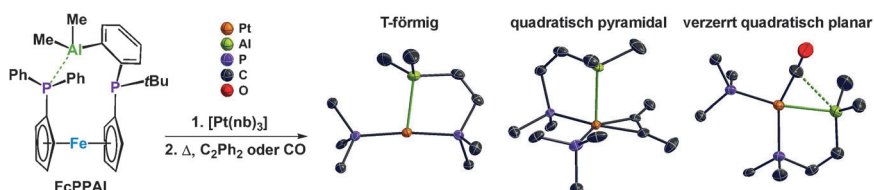
Blue Rays: Die Bestrahlung selbstorganisierter photonischer 3D-Überstrukturen aus monodispersen Tröpfchen eines cholesterischen Flüssigkristalls mit chiralem molekularem Photoschalter erzeugt dynamische Reflexionsfarben. Diese Farben lassen sich reversibel variieren, und blaue Strahlenmuster entstehen durch photonische Kommunikation zwischen benachbarten Tröpfchen.

Koordinationschemie

B. E. Cowie, F.-A. Tsao,
D. J. H. Emslie* 2193–2197



Synthesis and Platinum Complexes of an Alane-Appended 1,1'-Bis(phosphino)-ferrocene Ligand



$[\text{Pt}(\text{FcPPAl})_2]$, $[\text{PtL}_x(\text{FcPPAl})]$ ($\text{L}_x = \text{Norbornen}(\text{nb})$, C_2H_4 , C_2Ph_2 und H_2) und $[\text{Pt}(\text{CO})(\text{FcPPAl})]$ mit T-förmiger, quadratisch pyramidal oder verzerrt quadratisch planarer Geometrie wurden aus dem Alane-haltigen Bis(phosphino)ferrocen-Liganden FcPPAl hergestellt. Der FcPPAl-

Ligand koordiniert jeweils über zwei Phosphandonoren und das Alan. Die Hydrid- und Carbonylkomplexe weisen ungewöhnliche Mehrzentrenbindungen zwischen Pt, Al und einem H- oder CO-Liganden auf.

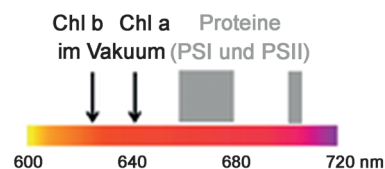
Photosynthese

B. F. Milne,* Y. Toker, A. Rubio,
S. B. Nielsen* 2198–2201



Unraveling the Intrinsic Color of Chlorophyll

Farbe bekennen: Die eigentlichen Farben von Chlorophyll a und b treten in einer Kombination von Gasphasenspektroskopie und theoretischen Rechnungen zutage. Die Beobachtung, dass die isolierten Moleküle im Vakuum näher am blauen Bereich absorbieren als in Lösung oder in der Proteintasche eines Photosynthesesystems, belegt eine Rotverschiebung durch die Mikroumgebung.

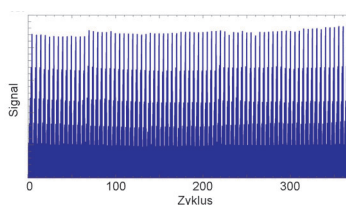


Reversible Biosensoren

R. A. Potyrailo,* A. J. Murray, N. Nagraj,
A. D. Pris, J. M. Ashe,
M. Todorovic 2202–2206



Towards Maintenance-Free Biosensors for Hundreds of Bind/Release Cycles



Reversible Biosensoren basierend auf einer einzelnen immobilisierten Aptamerschicht wurden entwickelt und für 100–365 Bindungs-Freisetzung-Zyklen mit weniger als 5% Abweichung in der Bindungsaffinität eingesetzt. Diese Biosensoren, die über multiple Sensorzyklen operieren, könnten in dezentralisierten Sensornetzwerken, unter ressourcenknappen Bedingungen und als tragbarer Sensor Anwendung finden.



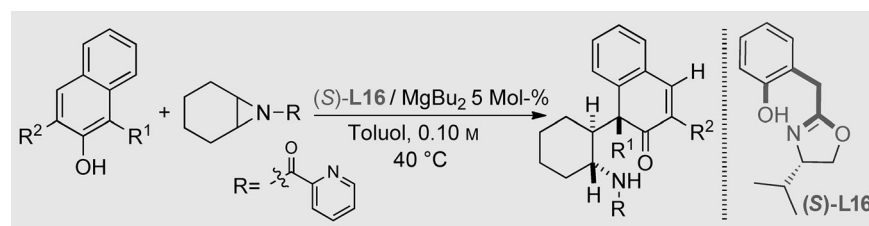
Kampfansage: DsbA ist ein Oxidoreduktase-Enzym und von zentraler Bedeutung für die Virulenzentwicklung in *E. coli*. Ein Fragment-basiertes Screening lieferte Verbindungen, welche die DsbA-Aktivität

in vitro und die *E. coli*-Motilität in einem zellbasierten Assay hemmen. Kristallstrukturen dieser Verbindungen im Komplex mit DsbA liefern eine Erklärung für ihre Aktivität.

Wirkstoff-Forschung

L. A. Adams, P. Sharma, B. Mohanty, O. V. Ilyichova, M. D. Mulcair, M. L. Williams, E. C. Gleeson, M. Totsika, B. C. Doak, S. Caria, K. Rimmer, J. Horne, S. R. Shouldice, M. Vazirani, S. J. Headey, B. R. Plumb, J. L. Martin, B. Heras,* J. S. Simpson,*
M. J. Scanlon* ————— 2207 – 2212

Application of Fragment-Based Screening to the Design of Inhibitors of *Escherichia coli* DsbA



Box-Ringe: Intermolekulare Dearomatisierungen von β -Naphtholen mit Aziridinen wurden mithilfe des Titelkatalysators mit einem neuartigen Box-OH-Liganden,

(*S*)-L16, realisiert. Die Dearomatisierungsprodukte wurden in eine polycyclische Kernstruktur und eine polyhydroxylierte Verbindung überführt.

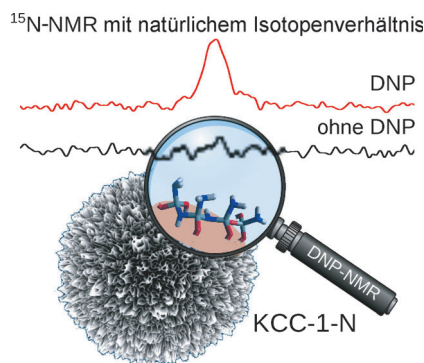
Synthesemethoden

D. Yang, L. Wang, F. Han, D. Li, D. Zhao, R. Wang* ————— 2213 – 2217

Intermolecular Enantioselective Dearomatization Reaction of β -Naphthol Using *meso*-Aziridine: A Bifunctional In Situ Generated Magnesium Catalyst

Innen-Rücktitelbild

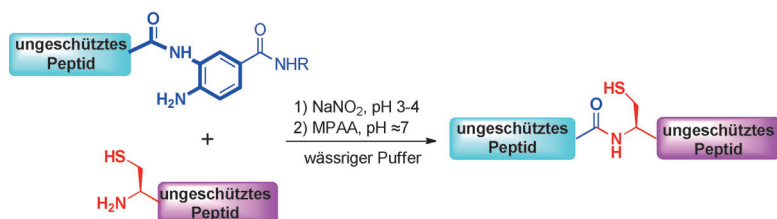
Wärme und Wirkung: Festkörper-NMR-Spektroskopie mit Verstärkung durch dynamische Kernpolarisation wurde in einer mechanistischen Untersuchung zur Nitridierung von Siliciumdioxid eingesetzt. Experimente an Oxynitriden, die ausgehend von faserigen Siliciumnanokügelchen (KCC-1) hergestellt wurden, liefern detaillierte Informationen über die Oberflächenstruktur und -modifizierung dieser basischen Nanokatalysatoren in Abhängigkeit von der Nitridierungstemperatur.



Nanokatalyse

A. S. Lilly Thankamony, C. Lion, F. Pourpoint, B. Singh, A. J. Perez Linde, D. Carnevale, G. Bodenhausen, H. Vezin, O. Lafon,* V. Polshettiwar* 2218 – 2221

Insights into the Catalytic Activity of Nitridated Fibrous Silica (KCC-1) Nanocatalysts from ^{15}N and ^{29}Si NMR Spectroscopy Enhanced by Dynamic Nuclear Polarization



Einfacher verknüpft: Die Reaktivität von gänzlich ungeschützten Peptid-*o*-aminoaniliden mit NaNO_2 in einem wässrigen Puffer ermöglichte deren Verwendung als Krypto-Thioester in der nativen chemi-

schen Ligation (siehe Schema; MPAA = 4-Mercaptophenyllessigsäure). Die Vorzüge dieser Methode wurden in der Totalsynthese des Histons H2B und von Lactocyclin Q demonstriert.

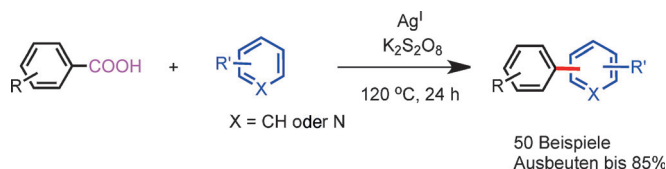
Native chemische Ligation

J.-X. Wang, G.-M. Fang, Y. He, D.-L. Qu, M. Yu, Z.-Y. Hong, L. Liu* — 2222 – 2226

Peptide *o*-Aminoanilides as Crypto-Thioesters for Protein Chemical Synthesis

Kreuzkupplungen

J. Kan, S. Huang, J. Lin, M. Zhang,
W. Su* 2227–2231



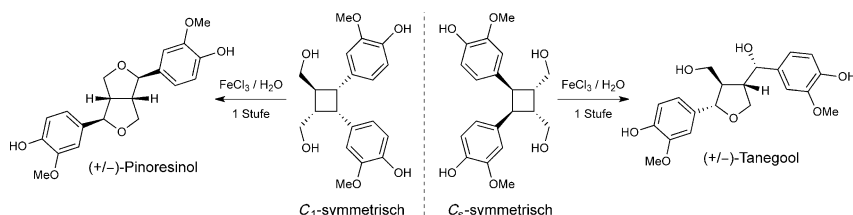
Silver-Catalyzed Arylation of (Hetero)-
arenes by Oxidative Decarboxylation of
Aromatic Carboxylic Acids

Decarboxylieren ersetzt dirigieren: Eine silberkatalysierte decarboxylierende Arylierung elektronenarmer (Hetero-) Arene wurde entwickelt. Bei den meisten aromatischen Carbonsäuren genügten

bereits 5 Mol-% des Silber(I)-Salzes, und man benötigt keinen *ortho*-Substituenten, um diese decarboxylierende Kreuzkupplung durchzuführen.

Totalsynthese

A. K. F. Albertson,
J.-P. Lumb* 2232–2236



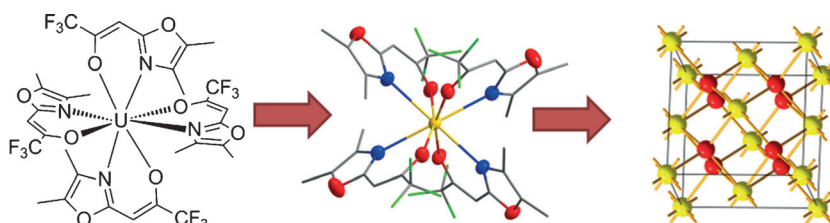
A Bio-Inspired Total Synthesis of
Tetrahydrofuran Lignans

Die oxidative Ringöffnung von Diaryl-cyclobutandiolen ist der Schlüsselschritt einer biologisch inspirierten Synthese von Furanolignan-Naturstoffen. Die entstehenden Bis-*para*-chinonmethide reagieren in einer komplexen Kaskade, die die erste

Totalsynthese von Tanegool abschließt. Modifizieren des Cyclobutans vor der Oxidation bietet Zugang zu dem strukturell eigenständigen Lignan Pinoresinol, was die Flexibilität der Synthesestrategie demonstriert.

Nanomaterialien

L. Appel, J. Leduc, C. L. Webster,
J. W. Ziller, W. J. Evans,*
S. Mathur* 2237–2241



Synthesis of Air-Stable, Volatile
Uranium(IV) and (VI) Compounds and
Their Gas-Phase Conversion To Uranium
Oxide Films

Leichtflüchtige und luftstabile Uran(IV)-Komplexe wurden durch geschickte Ligandenentwicklung erhalten. Einer dieser Komplexe wurde als Vorläufer für die chemische Gasphasenabscheidung

von dünnen Uranoxidfilmen verwendet. Die dünnen Filme wurden durch Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenbeugung und Röntgenphotoelektronenspektroskopie vollständig charakterisiert.

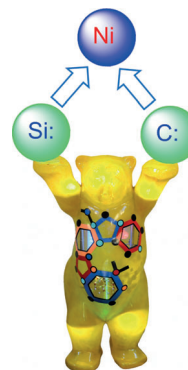
Carbenkomplexe

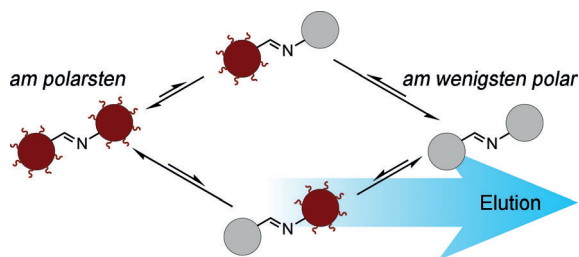
G. Tan, S. Enthaler, S. Inoue, B. Blom,
M. Driess* 2242–2246



Synthesis of Mixed Silylene–Carbene
Chelate Ligands from N-Heterocyclic
Silylcarbenes Mediated by Nickel

Ungleiches Paar: Ein Chelatligand mit N-heterocyclischer Silylen- (NHSi) und N-heterocyclischer Carben-Donoreinheit (NHC) wurde durch Ni^{II}-vermittelte Tautomerisierungen eines Hydrosilyl-substituierten NHC erhalten. Das überraschende Koordinationsverhalten der beiden Liganden führte zur Isolierung beispielloser Ni^{II}- und Ni⁰-Komplexe, darunter auch ein Komplex mit agostischer Si-H→Ni-Wechselwirkung.





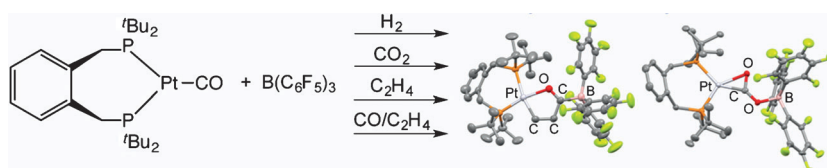
Extreme Imine: Komplexe dynamische Imin-Bibliotheken mit n^2 Bestandteilen können durch Kieselgel-Säulenchromatographie sortiert werden, sodass nur n Endprodukte resultieren. Eine Kaskade

von Disproportionierungen führt zur verstärkten Bildung der polarsten und am wenigsten polaren Imine im Gemisch zulasten der übrigen Produkte.

Dynamische kombinatorische Chemie

C.-W. Hsu, O. Š. Miljanić* — 2247–2250

Adsorption-Driven Self-Sorting of Dynamic Imine Libraries



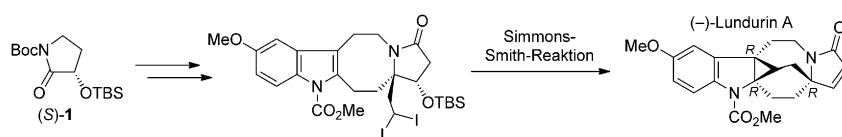
Besser gemeinsam: Die Kombination eines Platin(0)-Diphosphan-Komplexes mit $B(C_6F_5)_3$ bewirkt eine kooperative Aktivierung und Kupplung kleiner Moleküle wie H_2 , CO , CO_2 und Ethen. Das

Verhalten erinnert an die Chemie frustrierter Lewis-Paare, wobei der Pt^0 -Komplex als Übergangsmetall-Lewis-Base wirkt.

Frustrierte Lewis-Paare

S. J. K. Forrest, J. Clifton, N. Fey, P. G. Pringle,* H. A. Sparkes, D. F. Wass* — 2251–2255

Cooperative Lewis Pairs Based on Late Transition Metals: Activation of Small Molecules by Platinum(0) and $B(C_6F_5)_3$



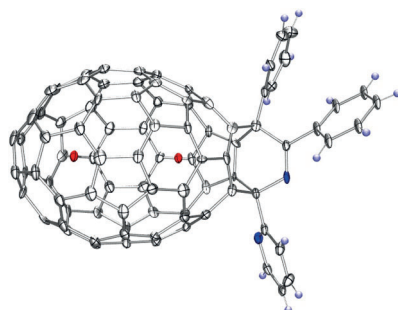
Fünf auf einen Streich: Die Totalsynthese von (-)-Lundurin A (1) gelang in 15 Schritten aus dem einfach zugänglichen (S)-Pyrrolidinon 1. Eine Simmons-Smith-Reaktion ermöglicht den effektiven

simultanen Aufbau des Cyclopropyl-C-Rings, des sechsgliedrigen D-Rings, des siebengliedrigen E-Rings und der quartären Kohlenstoff-Stereozentren an C2 und C7.

Totalsynthese

S.-J. Jin, J. Gong, Y. Qin* — 2256–2259

Total Synthesis of (-)-Lundurine A and Determination of its Absolute Configuration



Fullerene im OP: Die thermische Reaktion des endohedralen Metallofullerens $La_2@D_2(10611)-C_{72}$ mit 5,6-Diphenyl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazin liefert selektiv nur zwei Bisfulleroid-Isomere. Die Röntgenkristallographische Analyse eines Isomers (siehe Bild) belegt die Bildung eines geöffneten Derivats mit drei siebengliedrigen Ringen und länglichem Käfig.

Metallofullerene

M. Yamada, Y. Muto, H. Kurihara, Z. Slanina, M. Suzuki, Y. Maeda, Y. Rubin,* M. M. Olmstead,* A. L. Balch,* S. Nagase,* X. Lu, T. Akasaka* — 2260–2263

Regioselective Cage Opening of $La_2@D_2(10611)-C_{72}$ with 5,6-Diphenyl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazine



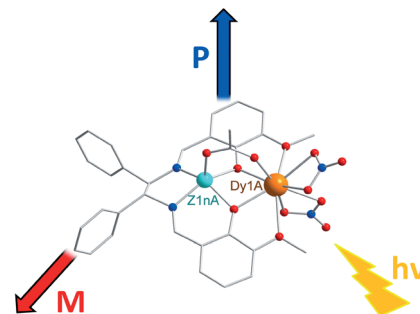
Molekulare Ferroelektrika

J. Long,* J. Rouquette, J.-M. Thibaud,
R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos,
B. Donnadieu, V. Vieru, L. F. Chibotaru,
L. Konczewicz, J. Haines, Y. Guari,
J. Lariouva ————— **2264 – 2268**



A High-Temperature Molecular
Ferroelectric Zn/Dy Complex Exhibiting
Single-Ion-Magnet Behavior and
Lanthanide Luminescence

Multitalent: Ein Material auf der Grundlage eines chiralen $\text{Zn}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ -Komplexes verfügt über Dy^{3+} -Lumineszenz, optische Aktivität und Magnetismus. Das molekulare Material bleibt auch in einer polaren Struktur kristallin, sodass es auch das Verhalten eines molekularen Hochtemperatur-Ferroelektrikums aufweist.

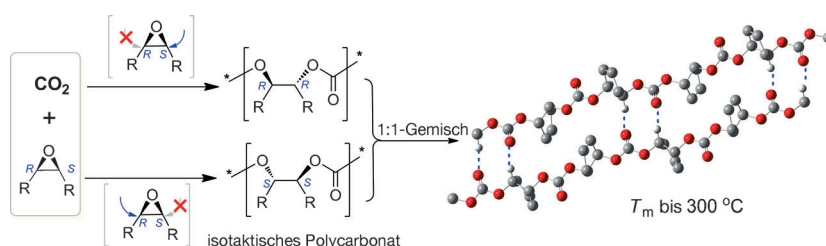


Polymerstereokomplexe

Y. Liu, W.-M. Ren, M. Wang, C. Liu,
X.-B. Lu* ————— **2269 – 2272**



Crystalline Stereocomplexed
Polycarbonates: Hydrogen-Bond-Driven
Interlocked Orderly Assembly of the
Opposite Enantiomers



Die Mischung macht's: Werden kristalline oder amorphe isotaktische R- und S-Polycarbonate gemischt, so resultieren kristalline Polymerstereokomplexe mit

hohen Schmelztemperaturen (bis 300 °C). Dieser Ansatz liefert CO_2 -basierte Polycarbonatmaterialien mit verbesserten thermischen Eigenschaften.

DOI: 10.1002/ange.201580714

Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Ein Nobelpreisträger – Giulio Natta – eröffnet den Reigen von drei Aufsätzen des vierten Heftes dieses Jahrgangs, und zwar mit einem Beitrag über cyclische Verbindungen als konfigurative Modelle sterisch regelmäßiger Polymere. Das damals definierte „diasterische Zentrum“ als Atom, bei dem durch Austausch zweier seiner Substituenten das Molekül, dessen Teil das betrachtete Atom ist, in ein Diastereomer übergeht, hat sich nicht durchgesetzt. Eine Google-Suche liefert außer Nattas Aufsatz nur noch eine Quelle von 1922,

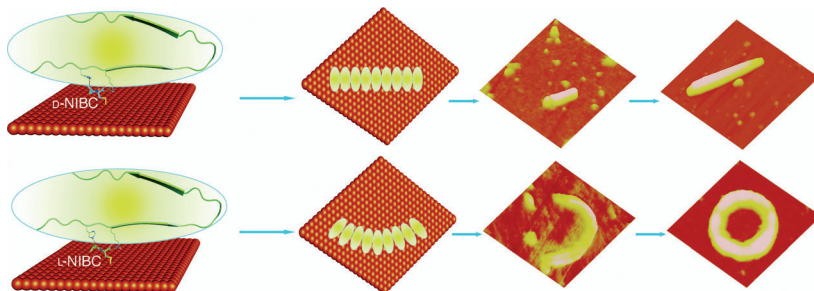
wobei unklar ist, ob damals die Definition dieselbe war.

Elektrophile Substitutionen an metallkoordiniertem Acetylacetonat sind das zentrale Thema des zweiten Aufsatzes, dessen Autor, James P. Collman, damals noch in Chapel Hill war. Seit Ende der 1960er Jahre ist er an der Stanford University, und aus seiner Schule stammen viele berühmte Chemiker, z. B. Robert H. Grubbs und K. Barry Sharpless. W. Schlenk von der BASF behandelt in seinem Beitrag über Konfigurationsfor-

schung unter anderem die asymmetrische Synthese, den Cotton-Effekt und die Einschlußmethode als Ansatzpunkte für die Konfigurationsbestimmung.

Im Zuschriftenteil fallen drei kurze Mitteilungen von H. Schmidbaur, damals Privatdozent in Marburg, über Verbindungen mit Ga-O-Si- und In-O-Si-Struktureinheiten, Dichlorgallan bzw. Hexamethylaluminiumphosphoroxid und-galliumarsenoxid auf.

Lesen Sie mehr in Heft 4/1965



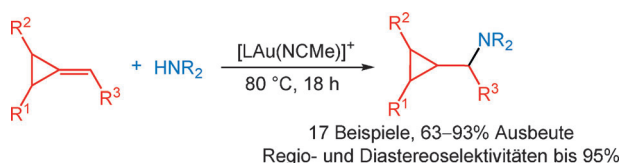
Stereoselektive Oberflächen: Amyloid Aβ(1–40) bildet auf mit *N*-Isobutryl-L-cystein (L-NIBC) modifizierten Goldoberflächen bei niedriger Konzentration ringförmige Aggregate, auf D-NIBC-modifizierten Oberflächen hingegen stabförmige

Aggregate. Die unterschiedliche Ausrichtung der β-Haarnadelstruktur ist das Resultat der stereoselektiven Erkennung durch die chirale Oberfläche, verstärkt durch elektrostatische Wechselwirkungen.

Chiralitätsgesteuerte Aggregation

G. Gao, M. Zhang, P. Lu, G. Guo, D. Wang, T. Sun* — 2273 – 2278

Chirality-Assisted Ring-Like Aggregation of Aβ(1–40) at Liquid–Solid Interfaces: A Stereoselective Two-Step Assembly Process



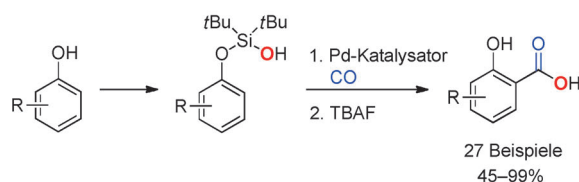
Mit Gold bestickt: 1-Cyclopropylalkylamin-Derivate werden hoch regio- und diastereoselektiv und in guten Ausbeuten durch die goldkatalysierte Hydroaminierung von Alkylidencyclopropanen (ACPs)

erhalten. Einer NMR-spektroskopischen Analyse zufolge kontrolliert die sp-Hybridisierung des internen ACP-Alkenkohlenstoffatoms den regiochemischen Verlauf der Reaktion.

Goldkatalyse

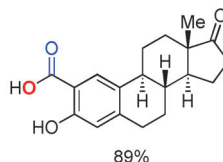
J. C. Timmerman, B. D. Robertson, R. A. Widenhoefer* — 2279 – 2282

Gold-Catalyzed Intermolecular Anti-Markovnikov Hydroamination of Alkylidenecyclopropanes



Ein strenger Dirigent: Die Titelreaktion lieferte mit hoher Ausbeute und Selektivität ein breites Spektrum an Salicylsäure-Derivaten. Die Vielseitigkeit der Methode wurde anhand der Carboxylierung von

Estron (siehe Schema; TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid) und der unsymmetrischen Difunktionalisierung einer phenolischen Verbindung durch sequenzielle C–H-Funktionalisierungen demonstriert.



C–H-Aktivierung

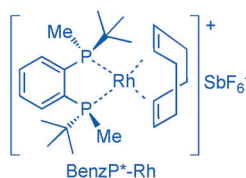
Y. Wang, V. Gevorgyan* — 2283 – 2287

General Method for the Synthesis of Salicylic Acids from Phenols through Palladium-Catalyzed Silanol-Directed C–H Carboxylation



Konkurrierende Koordination: Chirale sekundäre γ-Aminoalkohole sind hoch enantioselektiv und in hohen Ausbeuten durch die Hydrierung entsprechender sekundärer β-Aminoketone zugänglich.

NMR-Spektroskopie und hochauflösende Massenspektrometrie geben Aufschluss über den Mechanismus der Aktivierung des Diphosphan-Rhodium-Katalysators durch ZnCl₂.



Asymmetrische Katalyse

Q. Hu, Z. Zhang, Y. Liu, T. Imamoto, W. Zhang* — 2288 – 2292

ZnCl₂-Promoted Asymmetric Hydrogenation of β-Secondary-Amino Ketones Catalyzed by a P-Chiral Rh–Bisphosphine Complex

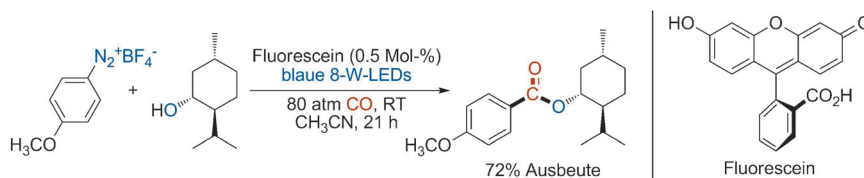


Synthesemethoden

W. Guo, L.-Q. Lu,* Y. Wang, Y.-N. Wang,
J.-R. Chen, W.-J. Xiao* — 2293 – 2297



Metal-Free, Room-Temperature, Radical Alkoxycarbonylation of Aryldiazonium Salts through Visible-Light Photoredox Catalysis



Lichterloh: Die radikalische Alkoxycarbonylierung von Aryldiazoniumsalzen mit CO-Gas gelingt unter Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht. Die metallfreie Reaktion läuft bei Raumtemperatur in Gegenwart geringer Mengen eines orga-

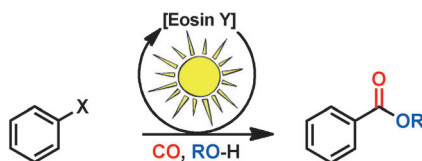
nischen Photokatalysators ab. Vielfältige Ester wurden in mäßigen bis guten Ausbeuten synthetisiert. Das Verfahren kann auch auf andere Carboxylierungen angewendet werden.

Photokatalyse

M. Majek,
A. Jacobi von Wangelin* — 2298 – 2302



Metallfreie Carbonylierung durch Photoredoxkatalyse



*metallfrei, ligandfrei, basenfrei
preiswerter Organokatalysator
vermittelt durch sichtbares Licht
liefert prim., sek., tert. Ester
neuer Photoredox-Mechanismus*

Eine metall- und basenfreie Carbonylierung zur Synthese von primären, sekundären und tertiären Benzoessäurealkylestern durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht und in Gegenwart von Eosin Y als Photokatalysator wurde entwickelt. Der

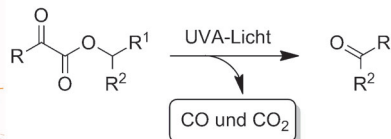
Mechanismus scheint das Vorliegen von Aryl- und Aroyl-Radikal-Zwischenstufen und einen lichtgetriebenen Einelektronen-Redoxprozess ohne Redoxsubstrate zu beinhalten.

Reiz-Reaktionssysteme

N. Paret, A. Trachsel, D. L. Berthier,*
A. Herrmann* — 2303 – 2308



Kontrollierte Freisetzung von verkapselten flüchtigen bioaktiven Verbindungen durch Brechen der Kapselwand als Folge einer lichtinduzierten Gasbildung



Ein Ausbruch von Aromen: Bioaktive Verbindungen, wie beispielsweise Duftstoffe, können effizient durch eine lichtinduzierte Zersetzung verkapselter 2-Oxoacetate aus Kern-Schale-Mikrokapseln freigesetzt

werden, wobei ein Gasüberdruck in Inneren der Kapseln erzeugt wird, der die Kapselwand ausdehnt oder zum Bersten bringt.

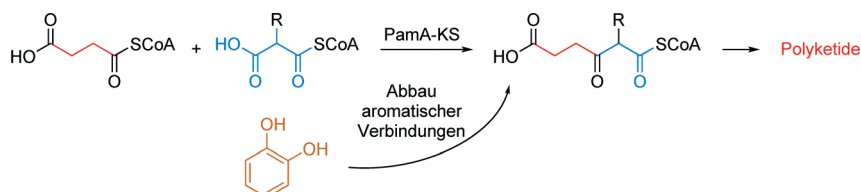
Titelbild

Polyketid-Biosynthese

Y. Rebets, E. Brötz, N. Manderscheid,
B. Tokovenko, M. Myronovskiy, P. Metz,*
L. Petzke,* A. Luzhetskyy* — 2309 – 2313

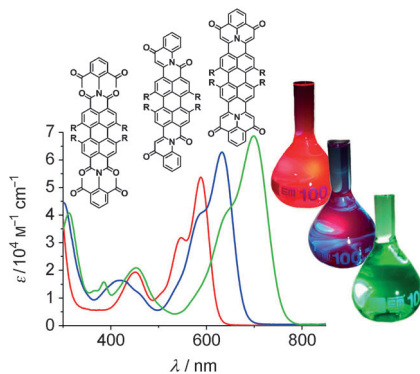


Einblicke in die Pamamycin-Biosynthese



Ein Gencluster der Pamamycin-Biosynthese wurde durch Genomvergleich zweier Pamamycin produzierender Stämme identifiziert. Genetische und biochemische Studien ermöglichten die vollständige Beschreibung der Pamamy-

cin-Biosynthese. Diese verläuft über 3-Oxoadiptyl-CoA, ein Schlüsselintermediat im Primärstoffwechsel des Abbaus aromatischer Verbindungen, das beim Pamamycin-Aufbau den Einbau von Succinat in das Polyketid erleichtert.



Farbsteuerung: Neuartige, durch 3a-Aza-1,6-phenalendion, 4-Oxochinolin oder 4-Hydroxychinolin erweiterte Naphthalene und Perylene wurden über die Imidierung von Anhydriden mit Acetylanilinen und anschließende intramolekulare Aldolkondensation synthetisiert. Sie zeigen eine starke Rotverschiebung der Absorptionsbanden gegenüber denen der ursprünglichen Imide sowie Fluoreszenz im Übergang zwischen sichtbarem Licht und nahem Infrarot.

Farbstoffe

D. Jänsch, C. Li, L. Chen, M. Wagner, K. Müllen* 2314–2319

Vielleitige Farbstoffsynthesen durch mehrfache Kondensationsreaktionen von Acetylanilinen mit Perylenanhydriden

Rücktitelbild



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).



Rotavapor® R-100 Für das Wesentliche

Die BÜCHI Lösung für die wesentlichen Bedürfnisse in der Verdampfung – weil Qualität den Unterschied macht.

- Ökonomisch: Kosten- und Energieeinsparungen
- Effizient: Optimales Zusammenspiel aller Komponenten
- Komfortabel: Digitale Einstellung des Vakuums

www.buchi.com/laboratory-evaporation

Quality in your hands

