

... von Poly(NIPAM)-Bürsten auf einer initiatormodifizierten Substratoberfläche wurde durch elektrochemisch vermittelte radikalische Atomtransferpolymerisation erreicht. In ihrer Zuschrift auf S. 3994 ff. zeigen S. Inagi et al., dass das Ausrichten der Oberfläche in der Nähe einer bipolaren Elektrode zu einem Potentialgradienten führt, der wiederum einen Konzentrationsgradienten des Cu¹-Polymerisationskatalysators auf dem Substrat zur Folge hat. Die Polymerbürsten können in dreidimensionaler Form mit definierter Dicke, Steilheit und behandelter Fläche hergestellt werden.

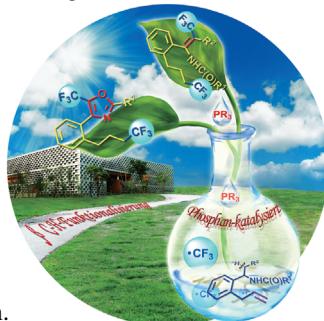
Quantenpunkte

In ihrer Zuschrift auf Seite 3964 ff. berichten V. Biju et al. über Halbleiterquantenpunkte, die durch vorübergehenden Wechsel in den Auger-Rekombinationszyklus die Oxidation vermeiden.



Radikale

Seit der Entdeckung von Triphenylmethyl durch Gomberg im Jahr 1900 wurde die Dimerisierung des Moleküls ausführlich untersucht. In ihrer Zuschrift auf S. 4082 ff. beschreiben T. Suzuki et al. erstmals die Bildung des α,α -Addukts.



Radikalreaktionen

In ihrer Zuschrift auf S. 4113 ff. präsentieren B. Tan, X.-Y. Liu et al. die erste Phosphan-katalysierte radikalische Tandemroute zur gleichzeitigen Funktionalisierung eines Alkens und der unzugänglichen β -C(sp₃)-H-Bindung von Aminderivaten.

So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

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

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

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

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

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

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

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

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

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

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



Erhältlich im
App Store

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

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



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

3920 – 3923

Autoren-Profile



„Mein Lieblingsspruch ist: ‚Neugierde erhält jung‘.
Mein Lieblingsgetränk ist grüner Tee aus Japan, Taiwan
oder China. ...“
Dies und mehr von und über Tamio Hayashi finden Sie
auf Seite 3924.

Tamio Hayashi 3924 – 3925

Bücher

Olefin Metathesis: Theory and Practice

rezensiert von V. César, G. Lavigne 3926

Highlights



Klassische Schule: Kristallwachstum ist ein komplexer Vorgang, und es gibt vielfältige Wege, um von gelösten Ionen zu festen Kristallen zu gelangen. Neueste Studien haben gezeigt, wie klassische Konzepte der Chemie auf die Nanokristallsynthese übertragen werden können, um unter Beibehaltung hoher Symmetrie die Komplexität zu erhöhen.

Kristallwachstum

L. M. Liz-Marzán* 3930 – 3932

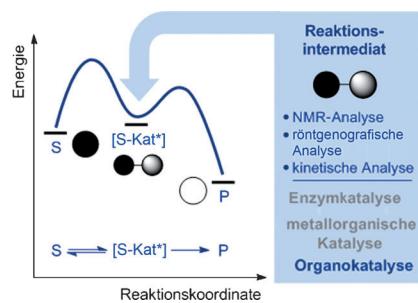
Nanokristallwachstum: mehr Komplexität
bei gleichbleibend hoher Symmetrie

Kurzaufsätze

Organokatalyse

M. C. Holland, R. Gilmour* 3934–3943

Dekonstruktion kovalenter Organokatalyse



Das Interesse an organokatalytischen Intermediaten ist in den letzten Jahren stark gestiegen. Durch ihre Untersuchung wurden verschiedene mechanistische Anomalien aufgeklärt, neue Reaktionsplattformen wurden identifiziert, und die Intermediate selbst haben sich als wertvolle Plattformen für die Untersuchung vieler nichtbindender Wechselwirkungen, die oft in komplexen Biomolekülen vorkommen, erwiesen. Kat = Katalysator, P = Produkt, S = Substrat.

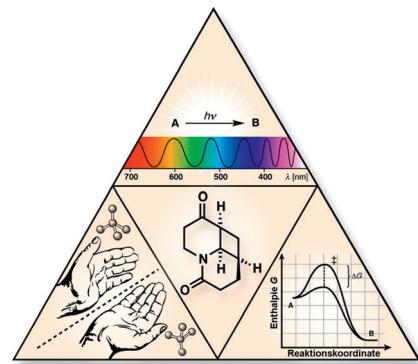
Aufsätze

Enantioselektive Photokatalyse

R. Brimioule, D. Lenhart, M. M. Maturi, T. Bach* 3944–3963

Enantioselektive Katalyse photochemischer Reaktionen

Aller guten Dinge sind drei: Mit der Katalyse, dem Licht und der Chiralität begegnen sich gleich drei der bedeutendsten naturwissenschaftlichen Phänomene auf dem Gebiet der enantioselektiven Katalyse von photochemischen Reaktionen. Dieser Aufsatz stellt die wichtigsten Konzepte vor und gibt einen Überblick über die zentralen Ergebnisse dieses Gebiets.



Zuschriften

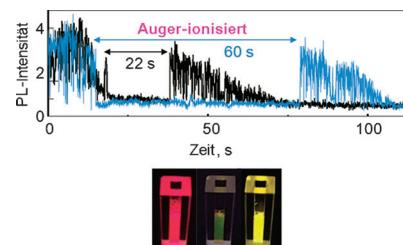
Photochemie

S. Yamashita, M. Hamada, S. Nakanishi, H. Saito, Y. Nosaka, S. Wakida, V. Biju* 3964–3968



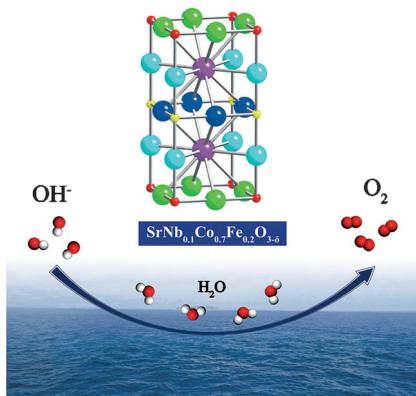
Auger Ionization Beats Photo-Oxidation of Semiconductor Quantum Dots: Extended Stability of Single-Molecule Photoluminescence

Flucht vor Oxidation: Einzelne Halbleiterquantenpunkte vermeiden Photolumineszenzverlust durch selbstsensibilisierte Oxidation mit Singulett-Sauerstoff, indem sie vorübergehend in den Auger-ionisierten Zustand wechseln. Die ultraschnelle nichtstrahlende Rekombination in den Trionzustand legt die zu molekularem Sauerstoff führenden Energietransferwege still.



Frontispiz





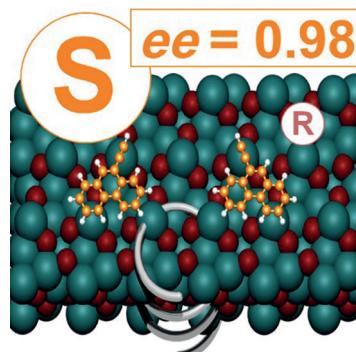
Der Perowskit $\text{SrNb}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ist ein bemerkenswert aktiver Elektrokatalysator für die Sauerstoffentwicklung in alkalischen Lösungen. Er zeigt eine geringere Tafel-Steigung und ist beständiger als der etablierte Edelmetallkatalysator IrO_2 und der bekannte Perowskit BSCF. Masseaktivität und Stabilität lassen sich durch Behandlung in der Kugelmühle weiter verbessern. Sr violett, Co(Fe,Nb) rot/gelb/türkis, O grün/blau/türkis.

Elektrokatalyse

Y. L. Zhu, W. Zhou, Z. G. Chen, Y. B. Chen, C. Su, M. O. Tadé, Z. P. Shao* **3969–3973**

$\text{SrNb}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskites as a Next-Generation Electrocatalyst for Oxygen Evolution in Alkaline Solution

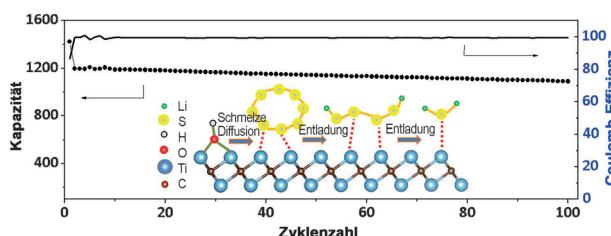
Intermetallverbindungen als chirale Tem-
plate: Die Adsorption prochiraler Moleküle auf Einkristalloberflächen von PdGa, das eine chirale Kristallstruktur hat, liefert bei Raumtemperatur nur einen der beiden möglichen enantiomeren Komplexe – ein vielversprechendes Resultat hinsichtlich einer Anwendung von chiralen Intermetallverbindungen als stabile und enantioselektive Katalysatoren.



Wechselwirkungen auf Oberflächen

J. Prinz, O. Gröning, H. Brune, R. Widmer* **3974–3978**

Highly Enantioselective Adsorption of Small Prochiral Molecules on a Chiral Intermetallic Compound



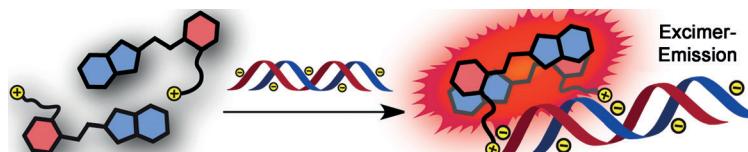
Effiziente Energiespeicherung: Phasen aus zweidimensionalen Carbiden der frühen Übergangsmetalle (MXene) sind hervorragende Wirte für Schwefel in Schwefelbatterien. Schwefel-Titancarbid-Komposite mit einem Schwefelgehalt von

70 Gew.-% zeigten aufgrund starker Wechselwirkungen zwischen den Polysulfid-Spezies und den Oberflächen-Ti-Atomen ein stabiles Zyklisierungsverhalten.

Elektrochemie

X. Liang, A. Garsuch, L. F. Nazar* **3979–3983**

Sulfur Cathodes Based on Conductive MXene Nanosheets for High-Performance Lithium–Sulfur Batteries



Das rote Lämpchen leuchtet: Cyanvinylene-basierte Farbstoffe bilden rotes Licht emittierende Excimere, die Pyren-Excimere als optische Abstandssonden über-

legen sind. Der markierungsfreie DNA-Nachweis und das Anfärben von DNA in der Gelelektrophorese mit einem kationischen Derivat wird beschrieben.

Chromophore

G. Han, D. Kim, Y. Park, J. Bouffard,* Y. Kim* **3984–3988**

Excimers Beyond Pyrene: A Far-Red Optical Proximity Reporter and its Application to the Label-Free Detection of DNA

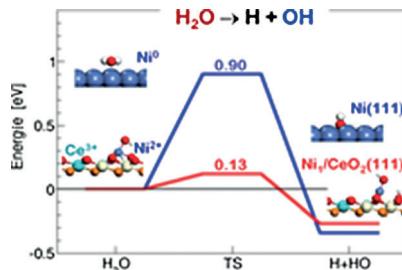
Metall-Träger-Wechselwirkungen

J. Carrasco, D. López-Durán, Z. Liu, T. Duchoř, J. Evans, S. D. Senanayake, E. J. Crumlin, V. Matolín, J. A. Rodríguez, M. V. Ganduglia-Pirovano* – **3989–3993**



In Situ and Theoretical Studies for the Dissociation of Water on an Active Ni/CeO₂ Catalyst: Importance of Strong Metal–Support Interactions for the Cleavage of O–H Bonds

Unterbringung von Elektronen in lokalisierten f-Zuständen von Ceroxid stabilisiert Ni²⁺-Spezies mit einzigartiger Aktivität in der O–H-Bindungsspaltung. Die Spezies spielen eine wichtige Rolle in der Wassergas-Reaktion und der Dampfreformierung von Alkoholen über Ni/CeO₂-Katalysatoren.



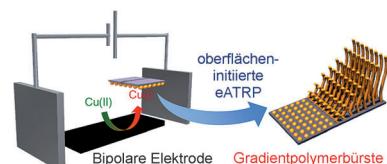
Elektrochemie

N. Shida, Y. Koizumi, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi* – **3994–3998**



Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization from a Substrate Surface Manipulated by Bipolar Electrolysis: Fabrication of Gradient and Patterned Polymer Brushes

Der Potentialgradient einer bipolaren Elektrode ermöglicht durch die Einelektronenreduktion von Cu^{II} die Bildung eines Konzentrationsgradienten eines Cu^I-Polymerisationskatalysators. Das führt zum graduellen Wachstum von Polymerbürsten ausgehend von einer initiator-modifizierten Oberfläche in der Nähe der bipolaren Elektrode. Die Polymerbürsten können in dreidimensionaler Form mit definierter Dicke, Steilheit und behandelten Fläche hergestellt werden.



Titelbild

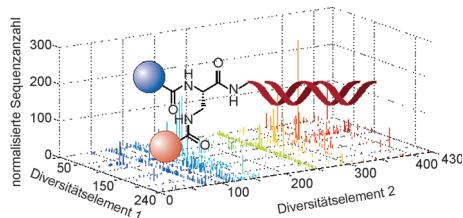


Verschlüsselte Substanzbibliotheken

R. M. Franzini, T. Eklad, N. Zhong, M. Wichert, W. Decurtins, A. Nauer, M. Zimmermann, F. Samain, J. Scheuermann, P. J. Brown, J. Hall, S. Gräslund, H. Schüler, D. Neri* – **3999–4003**



Identification of Structure–Activity Relationships from Screening a Structurally Compact DNA-Encoded Chemical Library



Auf der Suche nach Proteinbindern: Eine neue DNA-kodierte chemische Substanzbibliothek ermöglichte ein schnelles Auffinden von strukturell kompakten Trefferverbindungen für unterschiedliche Proteine. Beim Durchsuchen der Substanz-

bibliothek wurden nanomolare niedermolekulare Liganden für mehrere Zielproteine und Informationen über für die Bindung wichtige Strukturmerkmale gefunden.

Elektrodenmaterialien: Über einen Hydrolyse-Ätz-Zyklus wurde eine Reihe von Metallocidianordnungen auf vielen Metallsubstraten aufgebracht. Diese systematische Route führt zu mikro-/nanostrukturierten Metallocid-Metallträger-Materialien, die nicht nur für Lithiumionenbatterien, sondern auch für andere Systeme zur Energiespeicherung und -umwandlung interessant sind.

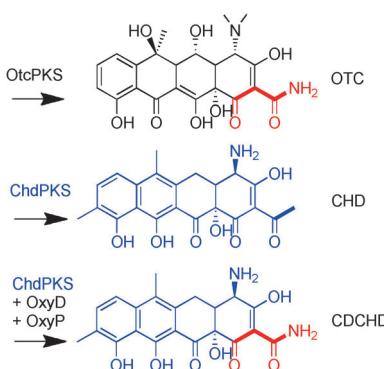


Lithiumionenbatterien

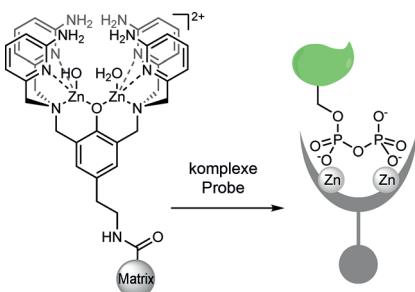
Y. M. Zhang, W. X. Zhang,* Z. H. Yang, H. Y. Gu, Q. Zhu, S. H. Yang,* M. Li _____ 4004–4008



Self-Sustained Cycle of Hydrolysis and Etching at Solution/Solid Interfaces: A General Strategy To Prepare Metal Oxide Micro-/Nanostructured Arrays for High-Performance Electrodes

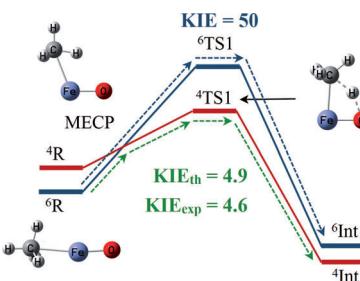


Die Mischung macht's: Die Carboxamido-Einheit ist wichtig für die biologische Aktivität der Tetracycline. Biosynthetogene (OxyD, OxyP) der Oxytetracyclin-(OTC)-Polyketid-Synthase (PKS) aus *Streptomyces rimosus* wurden gezielt in *Amycolatopsis sulphurea*, dem Produzenten des untypischen Tetracyclins Chelocardin (CHD) exprimiert. Das entsprechende Analogon CDCHD, das mit hoher Ausbeute produziert wurde, hat eine deutlich höhere antibakterielle Aktivität.



In der Falle: Ein matrixgebundener zweikerniger Zink(II)-Komplex, der Pyrophosphopeptide (grün) selektiv bindet, wird vorgestellt. Er bindet Diphosphatester in Gegenwart anderer anionischer Gruppen mit hoher Spezifität. Damit hat man ein Affinitätsreagens in Händen, das nanomolare Mengen an Pyrophosphopeptid in Gegenwart eines Zell-Lysats binden kann.

Ein direkter Dynamikansatz liefert Potentialflächen für Sextett- und Quartett-H-Transfers von Übergangsmetall-Oxo-Reagentien. Berechnete Geschwindigkeitskonstanten und kinetische Isotopeneffekte einschließlich eines mehrdimensionalen Tunnelns zeigen, dass die Reaktion aus einem Sextett-Zustand heraus über einen Quartett-Übergangszustand erfolgt. Entlang der intrinsischen Reaktionspfade kommt es zu einem Spin-Crossover.



Proteomik

J. H. Conway, D. Fiedler* _____ 4013–4017



An Affinity Reagent for the Recognition of Pyrophosphorylated Peptides



Spin-Crossover

B. K. Mai, Y. Kim* _____ 4018–4023



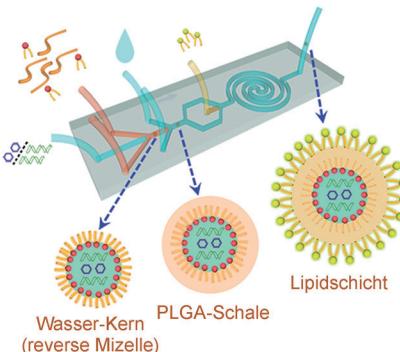
The Kinetic Isotope Effect as a Probe of Spin Crossover in the C–H Activation of Methane by the FeO⁺ Cation

Nanotransportsysteme

L. Zhang, Q. Feng, J. Wang, J. Sun,* X. Shi, X. Jiang* — 4024–4028



Microfluidic Synthesis of Rigid Nanovesicles for Hydrophilic Reagents Delivery



Nanotransporter auf die einfache Tour:

Ein Mikrofluidikchip wurde genutzt, um starre Nanovesikel (RNVs) bestehend aus einem Wasserkern, einer Polymerschale (PLGA) und einer Lipidschicht in einem Schritt zu synthetisieren und mit verschiedenen Arten von hydrophilien Reagentien zu beladen. Bei simultaner Verabreichung von siMDR1 und Dox in Tumormodelle mittels RNVs wird eine erhöhte Antitumorwirkung beobachtet.

Innentitelbild

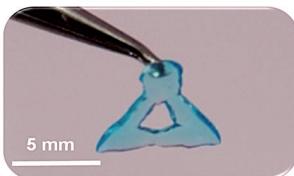
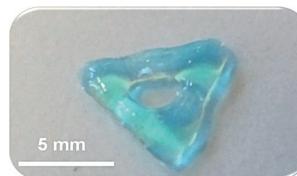


Biofabrikation

C. Li, A. Faulkner-Jones, A. R. Dun, J. Jin, P. Chen, Y. Xing, Z. Yang, Z. Li, W. Shu,* D. Liu,* R. R. Duncan — 4029–4033



Rapid Formation of a Supramolecular Polypeptide–DNA Hydrogel for In Situ Three-Dimensional Multilayer Bioprinting



Geprägtes DNA-Hydrogel: Die Bildung eines supramolekularen Polypeptid-DNA-Hydrogels mit Selbstheilungseigenschaften und hoher mechanischer Festigkeit wird beschrieben. Das Hydrogel wurde für

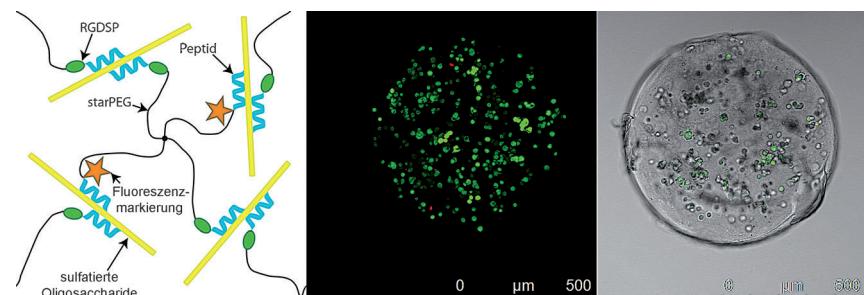
mehrlagiges dreidimensionales In-situ-Prägen zum Aufbau von Strukturen aus funktionsfähigen Zellen verwendet und kann durch Proteasen oder Nukleasen biologisch abgebaut werden.

Verkapselung von Zellen

R. Wieduwild, S. Krishnan, K. Chwalek, A. Boden, M. Nowak, D. Drechsel, C. Werner,* Y. Zhang* — 4034–4038

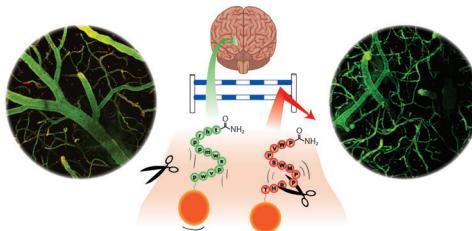


Noncovalent Hydrogel Beads as Microcarriers for Cell Culture



Zellen in Polymerkugelchen: Monodisperse, nichtkovalente Hydrogelkugelchen wurden aus Peptid-Polyethylenglykol-Konjugaten und Oligosacchariden unter milden und zellkompatiblen Bedingungen erzeugt. Zellen

können in diesen Polymerkugelchen mit einer hohen Überlebensrate verkapselt werden. In Abhängigkeit von spezifischen Peptidsequenzen können sie an die Kugeloberfläche angebunden werden und als Proteinproduktionssystem fungieren.



Hürde genommen: Der Retro-Enantio-Ansatz wurde auf ein Peptid angewendet, das auf den Transferrin-Rezeptor abzielt. Die Beständigkeit des Peptids und sein Transport durch die Blut-Hirn-Schranke (BHS) waren deutlich verbessert. Das

neue proteaseresistente Peptid erleichtert den BHS-Transport von Frachten sowohl *in vitro* als auch *in vivo*, wie durch Mikroskopie an lebenden Mäusen bestätigt wurde.

Peptide

R. Prades, B. Oller-Salvia,
S. M. Schwarzmaier, J. Selva, M. Moros,
M. Balbi, V. Grazú, J. M. de La Fuente,
G. Egea, N. Plesnila, M. Teixidó,*
E. Giralt* **4039–4044**



Applying the Retro-Enantio Approach To Obtain a Peptide Capable of Overcoming the Blood–Brain Barrier

L-Ala	L-Arg	L-Asn	L-Asp
GELOST	GELOST	GELOST	GELOST
L-Cys	L-Gln	L-Glu	Gly
GELOST	GELOST	GELOST	GELOST
L-His	L-Ile	L-Leu	L-Lys
GELOST	GELOST	GELOST	GELOST
L-Met	L-Phe	L-Pro	L-Ser
GELOST	GELOST	GELOST	GELOST
L-Thr	L-Trp	L-Tyr	L-Val
GELOST	GELOST	GELOST	GELOST

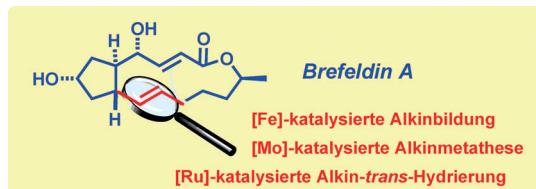
75 Jahre nach Glycin wurde nun L-Lysin als letzte der 20 direkt kodierten proteinogenen Aminosäuren durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Da L-Lysin-Kristalle guter Qualität nicht erhalten werden konnten, erfolgte die Strukturaufklärung mit modernen Pulver-Röntgenbeugungsmethoden.

Strukturaufklärung

P. A. Williams, C. E. Hughes,
K. D. M. Harris* **4045–4049**



L-Lysine: Exploiting Powder X-ray Diffraction to Complete the Set of Crystal Structures of the 20 Directly Encoded Proteinogenic Amino Acids



Im Brennpunkt: Die kürzlich beschriebene rutheniumkatalysierte *trans*-Hydrierung von internen Alkinen zu *E*-Alkenen ist wegen ihres ungewöhnlichen stereochemischen Verlaufs bemerkenswert, aber auch wegen ihrer Verträglichkeit mit anderen reduzierbaren oder empfindli-

chen Gruppen. Diese Vorteile spielte die Methode in einer kurzen Totalsynthese von Brefeldin A aus: Sie kam in einem Stadium zum Einsatz, in dem die übliche *trans*-Reduktion nach Birch nicht mehr möglich wäre.

Totalsynthese

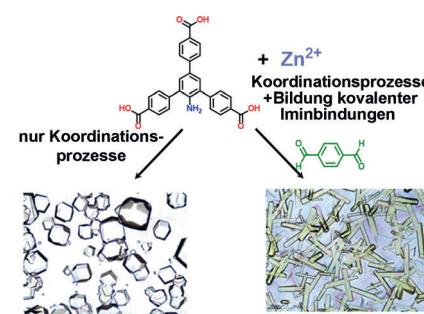
M. Fuchs, A. Fürstner* **4050–4054**



trans-Hydrogenation: Application to a Concise and Scalable Synthesis of Brefeldin A



Auf gute Zusammenarbeit: Koordinationschemie und die Bildung kovalenter Bindungen können im selben Material zur gleichen Zeit auftreten. Ein Gleichgewicht zwischen Inkubationszeit der organischen Verbindungen und Solvenszerfall/Basenbildung steuert die Konkurrenz zwischen den beiden Prozessen und bestimmt die gebildete Phase. Selbst die temporäre Bildung reversibler Verknüpfungen zwischen Komponenten lässt sich zur Herstellung neuer Phasen nutzen.



Mikroporöse Materialien

A. Dutta, K. Koh, A. G. Wong-Foy,
A. J. Matzger* **4055–4059**



Porous Solids Arising from Synergistic and Competing Modes of Assembly: Combining Coordination Chemistry and Covalent Bond Formation

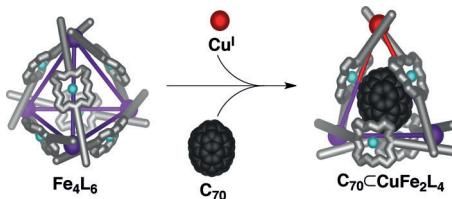


Supramolekulare Chemie

D. M. Wood, W. Meng, T. K. Ronson,
A. R. Stefankiewicz, J. K. M. Sanders,
J. R. Nitschke* **4060 – 4064**



Guest-Induced Transformation of a Porphyrin-Edged $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{L}_6$ Capsule into a $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{L}_4$ Fullerene Receptor



Bequem für Fulleren: Die Kombination eines gebogenen Nickel(II)-Porphyrs als doppelt zweizähniger Ligand mit Fe^{II} ergab einen $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{L}_6$ -Käfig, der in Gegenwart verschiedener Fullereine seine Struktur ändert. Es entsteht ein konisches $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{L}_4$ -

Aggregat, welches das Fullerene in seinem zentralen Hohlraum bindet. Bei gleichzeitigem Zusatz von Cu^{I} und Fullerene erhält man einen beispiellosen gemischten $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{L}_4$ -Wirt-Gast-Komplex.



Photothermalreaktionen

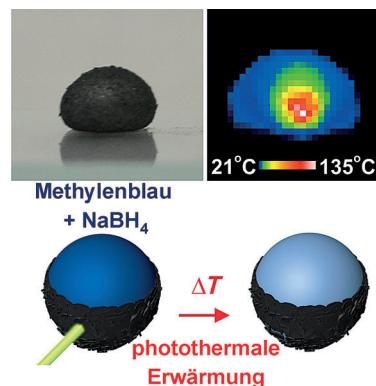
W. Gao, H. K. Lee, J. Hobley, T. Liu,*
I. Y. Phang,* X. Y. Ling* **4065 – 4068**



Graphene Liquid Marbles as Photothermal Miniature Reactors for Reaction Kinetics Modulation

Flüssigkeitsgefüllte Graphenkugeln

wurden als photothermische Miniaturreaktoren mit hoher mechanischer Stabilität eingesetzt. Die Reaktionstemperatur kann durch Anpassung der Laserstärke präzise zwischen 21 und 135 °C eingestellt werden. Das erlaubt die Anwendung dieser Reaktoren für die Modulierung und Beschleunigung von Reaktionen und bietet eine Lösung für die fehlenden Heizoptionen konventioneller Reaktoren aus flüssigkeitsgefüllten Kugeln.

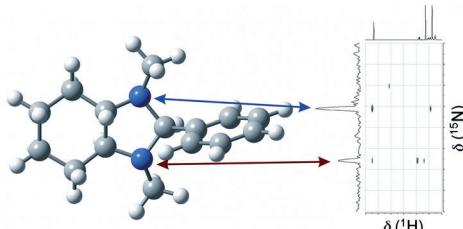


Analysemethoden

I. Alkorta, C. Dardonville,*
J. Elguero **4069 – 4072**



Observation of Diastereotopic Signals in ^{15}N NMR Spectroscopy



Verschiedene Signale: Das erste Beispiel einer Verbindung mit ^{15}N -Atomen, deren Anisochronie auf ihrer Diastereotropie beruht, wird beschrieben. Racemisches 1,3-Dimethyl-2-phenyloctahydro-1*H*-benzimidazol wurde hergestellt und ^1H -, ^{13}C -

und ^{15}N -NMR-spektroskopisch untersucht. Unter günstigen Bedingungen wurden zwei ^{15}N -NMR-Signale beobachtet, die den diastereotopen Atomen zugeordnet werden können.



Lithiumspeichermaterialien

X. Y. Yu, H. B. Wu, L. Yu, F. X. Ma,
X. W. Lou* **4073 – 4076**



Rutile TiO_2 Submicroboxes with Superior Lithium Storage Properties

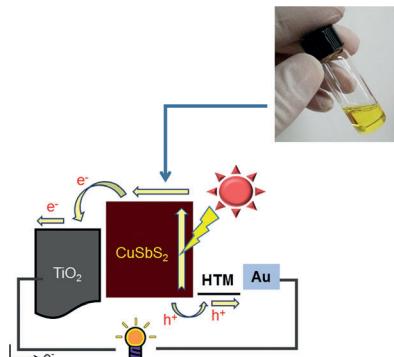


Hohle TiO_2 -Kästchen mit Abmessungen im Submikrometerbereich sind über eine Templatstrategie zugänglich. In einem Solvothermalverfahren wird zunächst eine TiO_2 -Schicht auf Fe_2O_3 -Würfeln als Templat abgeschieden, die beim Tempern

an Luft überraschenderweise in die Rutile-Phase übergeht. Die Submikrokästchen übertreffen andere Rutile- TiO_2 -Materialien bezüglich spezifischer Lithiumspeicherkapazität und Belastbarkeit als Elektrodenmaterial.

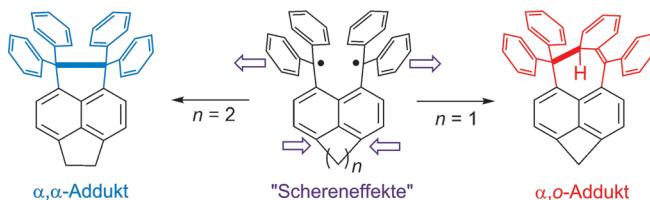
Durch ternäres CuSbS_2 sensibilisierte

Solarzellen mit organisch-anorganischem Heteroübergang und Wirkungsgraden bis 3.12% wurden hergestellt. CuSbS_2 wird dabei ausgehend von einem Cu-Sb-Thioharnstoff-Komplex (gelbe Lösung; siehe Photo) gemäß dem Schema F-dotiertes SnO_2 -Substrat/ TiO_2 -Sperrschicht/mesoporöses $\text{TiO}_2/\text{CuSbS}_2/\text{Lochtransportmaterial (HTM)}/\text{Au-Elektrode}$ abgeschieden. Unter AM-1.5 G-Standardbedingungen wurde eine Photostromdichte von 21.5 mA cm^{-2} erreicht.

**Solarzellen**

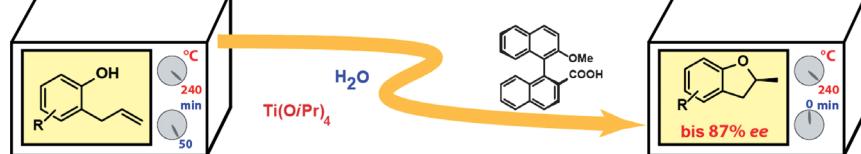
Y. C. Choi, E. J. Yeom, T. K. Ahn,
S. I. Seok* **4077–4081**

CuSbS₂-Sensitized Inorganic–Organic Heterojunction Solar Cells Fabricated Using a Metal–Thiourea Complex Solution



Schereneffekte: Während Acenaphthen-5,6-diylibis(diaryl methyl) ($n=2$) leicht in das entsprechende Tetraarylpyracyen (das α,α -Addukt) mit einer sehr langen C-C-Bindung überführt werden kann, sind die zwei C_α -Atome im Cyclobutanaphthalen-

4,5-diylibradikal ($n=1$) aufgrund verstärkter „Schereneffekte“ so weit voneinander entfernt, dass die Bildung der $\text{C}_\alpha\text{-C}_\alpha$ -Bindung verhindert wird. Stattdessen wird das α,ω -Addukt gebildet.



Heiß und schnell serviert: Die metallkatalysierte asymmetrische Hydroalkoxylierung nichtaktivierter Alkene wurde durch einen chiralen Titan-Carboxylat-Komplex katalysiert, der erst mit einer cokatalytischen Menge Wasser seine volle

Aktivität erreicht. Diese homogene thermische Katalyse (HOT-CAT) findet bei außergewöhnlich hohen Temperaturen statt (über 220°C , typisch 240°C) und liefert 2-Methylcumarane mit bis zu 90% Ausbeute und 87% ee.

Radikale

Y. Uchimura, T. Takeda, R. Katoono,
K. Fujiwara, T. Suzuki* **4082–4085**

New Insights into the Hexaphenylethane Riddle: Formation of an α,ω -Dimer

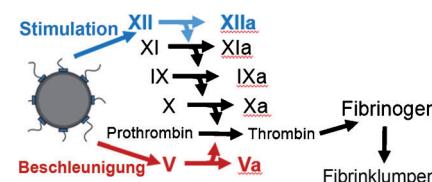
**Innen-Rücktitelbild****Asymmetrische Katalyse**

J. Schlüter, M. Blazejak, F. Boeck,
L. Hintermann* **4086–4089**

Asymmetric Hydroalkylation of Non-Activated Alkenes: Titanium-Catalyzed Cycloisomerization of Allylphenols at High Temperatures



Blutstillende Mittel sind normalerweise so angelegt, dass sie bei Kontakt mit Blut verklumpen, wodurch auch gesunde Blutgefäße in Mitleidenschaft gezogen werden können. Substanzen wie Polyphosphat, die das Verklumpen beschleunigen, nicht jedoch auslösen (siehe Bild), haben das Potenzial für verbesserte Blutgerinnungsmittel.

**Medizinische Chemie**

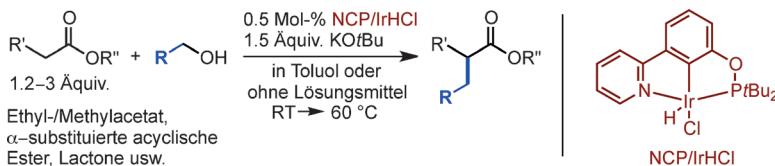
D. Kudela,* S. A. Smith, A. May-Masnou,
G. B. Braun, A. Pallaoro, C. K. Nguyen,
T. T. Chuong, S. Nownes, R. Allen,
N. R. Parker, H. H. Rashidi,
J. H. Morrissey,*
G. D. Stucky* **4090–4094**

Clotting Activity of Polyphosphate-Functionalized Silica Nanoparticles



Homogene Katalyse

L. Guo, X. Ma, H. Fang, X. Jia,
Z. Huang* 4095–4099



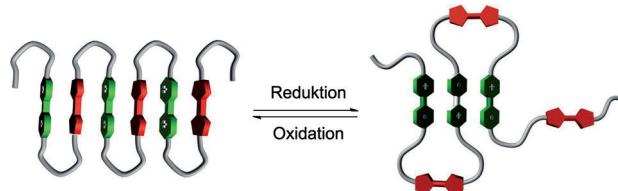
A General and Mild Catalytic α -Alkylation of Unactivated Esters Using Alcohols

Die hoch effiziente α -Alkylierung nicht-aktivierter Ester mit Alkoholen unter milden Bedingungen wird durch einen Iridium-NCP-Komplex katalysiert. Die

Reaktion ist einfach, kann im 1- bis 10-mmol-Maßstab ausgeführt werden und lässt sich auf viele Ester anwenden.

Polymerfaltung

L. Chen, H. Wang, D.-W. Zhang,*
Y. Zhou,* Z.-T. Li* 4100–4103



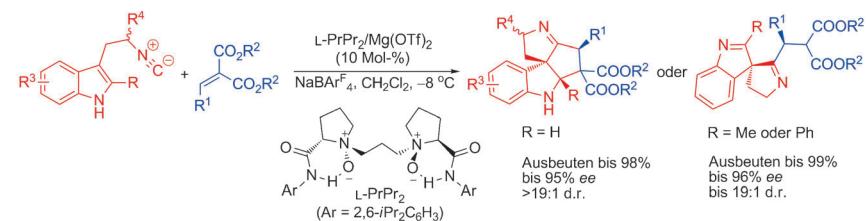
Quadruple Switching of Pleated Foldamers of Tetrathiafulvalene–Bipyridinium Alternating Dynamic Covalent Polymers

Redoxschalter: Tetrathiafulvalen und Bipyridinium können zu Radikalkationen oxidiert bzw. reduziert werden. Abhängig von ihrem Redoxzustand kann eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung oder eine Dimerisierung der Radikalkationen

auftreten. Diese nichtkovalenten Kräfte wurden genutzt, um zwei Tetrathiafulvalen–Bipyridinium-Polymeren auf vier Wegen reversibel zu falten und zu entfalten.

Heterocyclensynthese

X. H. Zhao, X. H. Liu,* H. J. Mei, J. Guo,
L. L. Lin, X. M. Feng* 4104–4107



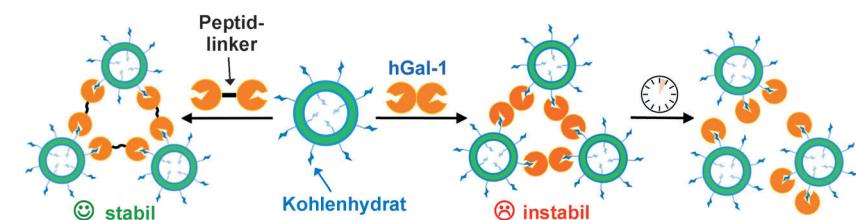
Asymmetric Dearomatization of Indoles through a Michael/Friedel–Crafts-Type Cascade To Construct Polycyclic Spiroindolines

Mehr Ringe: Eine hoch effiziente Des-aromatisierung von 2-Isocyanethylindol-Derivaten mit Alkylidenmalonaten führt unter Katalyse durch leicht zugängliche chirale *N,N*'-Dioxid-Magnesium(II)-Kom-

plexe hoch diastereo- und enantioselektiv zu anellierten polycyclischen Indolinen und Spiroindolinen. Die Produkte werden in mäßigen bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Tf = Trifluormethansulfonyl.

Supramolekulare Chemie

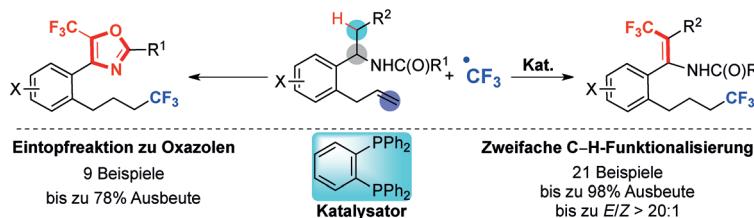
S. Zhang, R.-O. Moussodia, C. Murzeau,
H.-J. Sun, M. L. Klein, S. Vértesy, S. André,
R. Roy, H.-J. Gabius,
V. Percec* 4108–4112



Dissecting Molecular Aspects of Cell Interactions Using Glycodendrimersomes with Programmable Glycan Presentation and Engineered Human Lectins

Die Kombination aus supramolekularen Glyco-Dendrimersomen mit definierter Glycanpräsentation und humanen Galectin-1-Konstrukten gibt Antworten auf fundamentale Fragen zu Struktur-Aktivitäts-

Beziehungen bei Zellwechselwirkungen und liefert Richtlinien für die Entwicklung neuer Hilfsmittel für biomedizinische Anwendungen.



Die radikalische Tandemfunktionalisierung von nichtaktivierten Alkenen und der unzugänglichen $\beta\text{-C}_{\text{sp}}^3\text{-H}$ -Bindung von Aminderivaten wird durch Phosphankata-

lyse ermöglicht. Das Eintopfverfahren bietet einfachen Zugang zu bistrifluormethylierten Enamiden und dreifach substituierten 5-(Trifluormethyl)oxazolen.

Radikalchemie

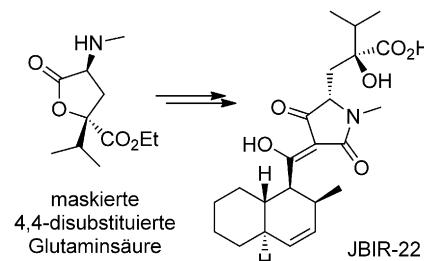
P. Yu, S.-C. Zheng, N.-Y. Yang, B. Tan,*
X.-Y. Liu* **4113–4117**

Phosphine-Catalyzed Remote $\beta\text{-C–H}$ Functionalization of Amines Triggered by Trifluoromethylation of Alkenes: One-Pot Synthesis of Bistrifluoromethylated Enamides and Oxazoles

Rücktitelbild



Mitglieder der Naturstoffklasse der Tetraminsäuren mit einer nichtnatürlichen Aminosäureeinheit wurden bisher noch nicht synthetisiert, obwohl ihre biologischen Aktivitäten beeindruckend sind. Der schnelle Zugang zum gezeigten maskierten 4,4-disubstituierten Glutaminsäurederivat ermöglichte die effiziente Totalsynthese sowie die Ermittlung der relativen und absoluten Konfiguration von JBIR-22.



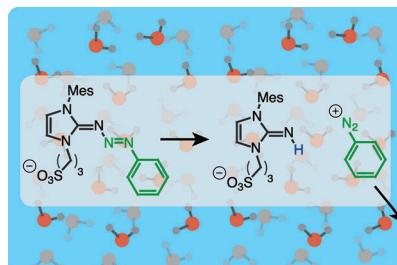
Totalsynthese

A. R. Healy, M. Izumikawa,
A. M. Z. Slawin, K. Shin-ya,
N. J. Westwood* **4118–4122**

Stereochemical Assignment of the Protein–Protein Interaction Inhibitor JBIR-22 by Total Synthesis



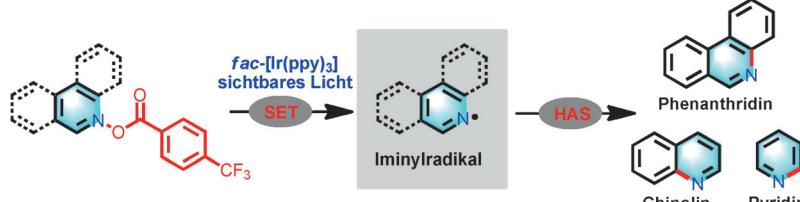
Nur in Wasser: Triazabutadiene setzen in Pufferlösungen, die einen ähnlichen pH-Bereich wie lebende Systeme haben, pH-abhängig Diazonium-Verbindungen frei. Diese Zersetzungsreaktionen bieten einen sehr milden Weg zur Erzeugung von Diazonium-Verbindungen in wässrigen Lösungen.



Diazoniumsalze

F. W. Kimani, J. C. Jewett* **4123–4126**

Water-Soluble Triazabutadienes that Release Diazonium Species upon Protonation under Physiologically Relevant Conditions



Spaltprodukte: Die durch sichtbares Licht induzierte Bildung von Iminylradikalen mit anschließender intramolekularer homolytischer aromatischer Substitution (HAS) wurde als eine allgemeine Strategie für die Synthese von sechsgliedrigen

Stickstoffheteroarenen entwickelt (siehe Schema; ppy = 2-Phenylpyridin, SET = Einelektronentransfer). Die Methode wurde in einer kurzen fünfstufigen Synthese von Benzo[c]phenanthridin-Alkaloiden verwendet.

Photochemie

H. Jiang, X. An, K. Tong, T. Zheng,
Y. Zhang,* S. Yu* **4127–4131**

Visible-Light-Promoted Iminyl-Radical Formation from Acyl Oximes: A Unified Approach to Pyridines, Quinolines, and Phenanthridines

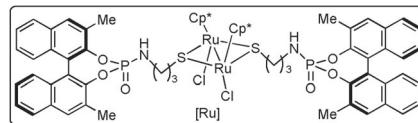
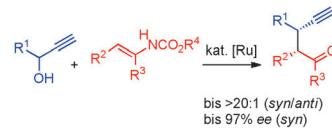


Synthesemethoden

Y. Senda, K. Nakajima,
Y. Nishibayashi* 4132–4136

Cooperative Catalysis: Enantioselective Propargylic Alkylation of Propargylic Alcohols with Enecarbamates Using Ruthenium/Phosphoramid Hybrid Catalysts

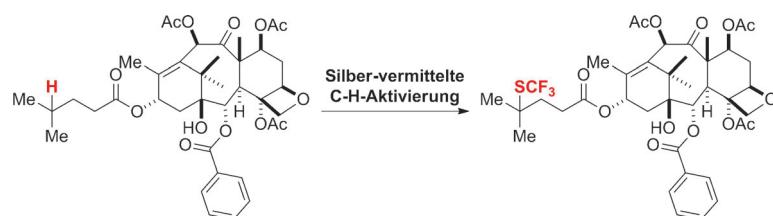
Doppelt und produktiv: Die diastereo- und enantioselektive propargyliche Alkylierung von Propargylalkoholen mit *E*-Encarbamaten in Gegenwart eines thiolatverbrückten Dirutheniumkomplexes mit optisch aktiven Phosphoramid-Einheiten ergibt die propargylenen Alkylierungsprodukte. Der Hybridkatalysator erzielt dabei hohe Diastereo- und Enantioselektivitäten. $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$.



Trifluormethylthiolierung

S. Guo, X. Zhang, P. Tang* 4137–4141

Silver-Mediated Oxidative Aliphatic C–H Trifluoromethylthiolation



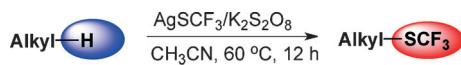
Die Silber-vermittelte Trifluoromethylthiolierung von nichtaktivierten aliphatischen C–H-Bindungen wird beschrieben. Die Reaktion ist leicht durchzuführen, auch

für größere Mengen geeignet und kann zur späten Trifluoromethylthiolierung komplexer kleiner Moleküle eingesetzt werden.

C–H-Aktivierung

H. Wu, Z. Xiao, J. Wu, Y. Guo, J.-C. Xiao,
C. Liu,* Q.-Y. Chen* 4142–4146

Direct Trifluoromethylthiolation of Unactivated C(sp³)–H Using Silver(I) Trifluoromethanethiolate and Potassium Persulfate



34 Beispiele
bis zu 83% Ausbeute

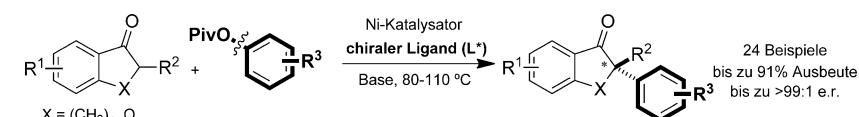
Direkt und mild: Die effiziente Synthese von Alkyltrifluoromethylthioethern gelang durch die direkte Trifluoromethylthiolierung nichtaktivierter C(sp³)–H-Bindungen unter milden Reaktionsbedingungen. Als Reagenzien dienten AgSCF₃ und K₂S₂O₈,

wobei K₂S₂O₈ sowohl die C(sp³)–H-Bindung aktiviert als auch AgSCF₃ oxidiert. Die Reaktion toleriert zahlreiche funktionelle Gruppen und gewährt gute Selektivität.

Synthesemethoden

J. Cornella, E. P. Jackson,
R. Martin* 4147–4150

Nickel-Catalyzed Enantioselective C–C Bond Formation through C_{sp²}–O Cleavage in Aryl Esters



Arylester-Elektrophile werden in einer enantioselektiven C–C-Kupplung verwendet, die über eine C–O-Bindungsspaltung abläuft. Die Reaktion verläuft unter Nickelkatalyse mithilfe eines axial-chiralen zweizähnigen Liganden und ermöglicht die Bildung enantiomerenangereicherter quartärer Stereozentren. Das Protokoll zeichnet sich durch eine hohe asymmetrische Induktion und eine große Bandbreite aus.



Zwei Nukleophile: Die erste Kreuzkupplung zwischen Arylsilanen und Arylboronsäuren ist eines der seltenen Beispiele von Kupplungsreaktionen zwischen zwei nukleophilen metallorganischen Reagentien und ermöglicht die Synthese

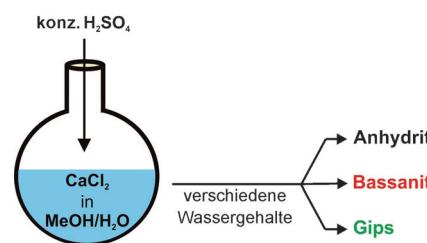
von Biarylen. Mit dem einfachen Liganden BINAP wurde die Bildung der Homokupplungsprodukte vermieden, um selektiv die gewünschten Kreuzkupplungsprodukte zu erhalten.

Kreuzkupplungen

J. Yu, J. Liu, G. Shi, C. Shao,
Y. Zhang* 4151–4154

Ligand-Promoted Oxidative Cross-Coupling of Aryl Boronic Acids and Aryl Silanes by Palladium Catalysis

Phasenreines Anhydrit wurde durch Fällung von Calciumsulfat aus methanolischen Lösungen, die sehr geringe Mengen an Wasser enthielten, erstmals bei Raumtemperatur erzeugt. Durch genaues Einstellen des Wassergehalts konnten darüber hinaus alle drei kristallinen Modifikationen des Calciumsulfats (Anhydrit, Bassanit und Gips) selektiv in reiner Form sowie in binären Gemischen der verschiedenen Phasen erhalten werden.

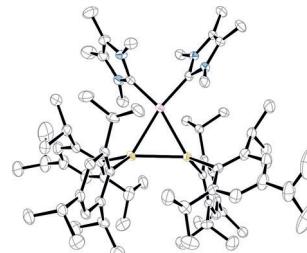


Materialchemie

U. Tritschler, A. E. S. Van Driessche,
A. Kempter, M. Kellermeier,*
H. Cölfen* 4155–4159

Selektive Kontrolle der Bildung von Calciumsulfat-Polymorphen bei Raumtemperatur

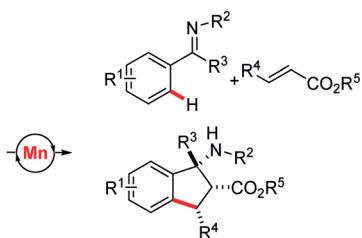
Ungleiche Homologe: Bei der Umsetzung der Stannylen-Carbenaddukte [Trip₂Sn-(NHC)] (Trip = 2,4,6-Triisopropylphenyl) mit Komplexen der nullwertigen Metalle der Gruppe 10 wurden Komplexe eines symmetrisch „side-on“ koordinierenden Distannens [Trip₂Sn₂] erhalten. Strukturen und spektroskopische Eigenschaften dieser Nickel-, Palladium- und Platinkomplexe werden beschrieben.



Zinnliganden

C. P. Sindlinger, S. Weiß, H. Schubert,
L. Wesemann* 4160–4164

Distannenkomplexe der Nickeltriade



- kostengünstiges Mangan
- leicht durchführbar, vielseitig
- Toleranz funktioneller Gruppen, luftunempfindlich
- metallorganische C-H Aktivierung
- nützliche cis-β-Aminosäuren

Eine ganze Reihe von Vorteilen vereint die hier vorgestellte Synthese von Aminosäureestern mithilfe einer mangankatalysierten C-H-Funktionalisierung von Ketiminen. Neben der Untersuchung des Me-

chanismus dieser Reaktion bietet die Arbeit auch den Nachweis ihrer Nützlichkeit, indem die synthetisch wertvollen β-Aminosäureester zu attraktiven Verbindungen weiter modifiziert werden.

C-H-Aktivierung

W. Liu, D. Zell, M. John,
L. Ackermann* 4165–4169

Mangankatalysierte Synthese von cis-β-Aminosäureestern mittels metallorganischer C-H-Aktivierung von Ketiminen

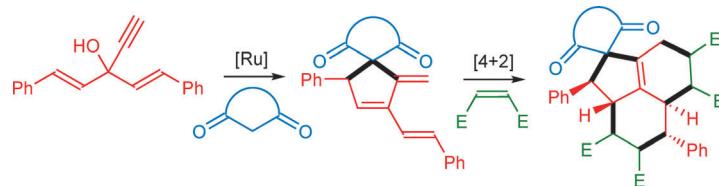


Reaktionskaskaden

N. Thies, E. Haak* — 4170–4174



Rutheniumkatalysierte Synthese von 2,3-Cyclo[3]dendralenen und komplexer Polycyclen aus Propargylalkoholen



Molekulare Komplexität: Rutheniumkatalysierte Mehrkomponenten-Kaskadentransformationen zum Aufbau komplexer Polycyclen aus leicht zugänglichen Propargylalkoholen werden vorgestellt. In

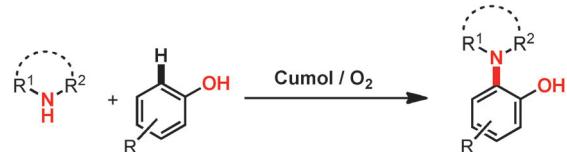
der über 2,3-Cyclo[3]dendralene verlaufenden atomökonomischen Reaktionssequenz werden 6 neue Bindungen und bis zu 9 Stereozentren gebildet.

Metallfreie Synthese

M.-L. Louillat-Habermeyer, R. Jin,
F. W. Patureau* — 4175–4177



O₂-vermittelte dehydrierende Aminierung von Phenolen



O₂ will do: Eine dehydrierende Kupplung von Aminen mit Phenolen wird beschrieben, die ohne Halogenide und Metallsalze auskommt und O₂ als einziges Oxida-

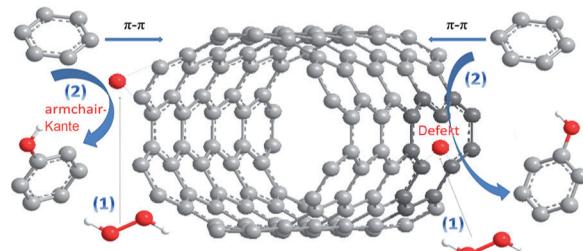
tionsmittel verwendet. Die Methode ist atomökonomisch und toleriert etliche funktionelle Gruppen.

Heterogene Katalyse

G. D. Wen, S. C. Wu, B. Li, C. L. Dai,
D. S. Su* — 4178–4182



Aktive Zentren und Mechanismen der direkten Oxidation von Benzol zu Phenol an Kohlenstoffkatalysatoren



Hilfreiche Defekte: Mithilfe von Modellkatalysatoren, Sekundärionen-Massenpektroskopie, Raman-, ATR- und UV-Spektroskopie konnte Einblick in den Mechanismus der direkten Oxidation von Benzol durch H₂O₂ zu Phenol an Kohlen-

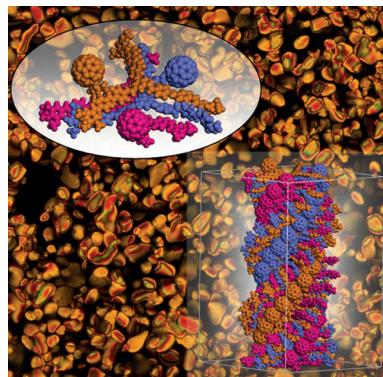
stoffmaterialien wie Kohlenstoff-Nanoröhren gewonnen werden. Das aktive Zentrum zeichnet sich durch die Bildung aktiver Sauerstoffspezies aus und liegt in Armchair-Konfiguration vor (siehe Bild).

Flüssigkristalle

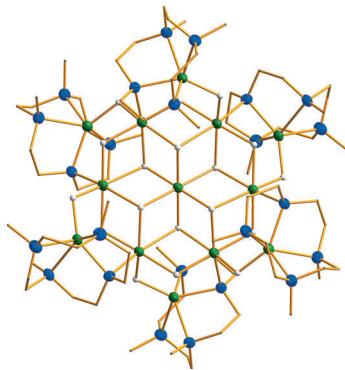
M. Lehmann,* M. Hügel — 4183–4187



Perfekte Raumfüllung – Fullerengäste in sternförmigen Oligophenylenvinylen-Mesogenen



Komm in meine Arme! Stilbenoide sternförmige Mesogene packen dicht an dicht in einer helikalen Struktur mit kleiner Korrelationslänge innerhalb flüssigkristalliner Phasen. Ein an das Innere des Sterngerüsts angebundener Fullerengast füllt den Freiraum zwischen den Armen passgenau, was in einer um ca. 70°C stabilisierten Mesophase resultiert. Dies ist das Ergebnis des Aufbaus einer Fullerene-Tripelhelix.



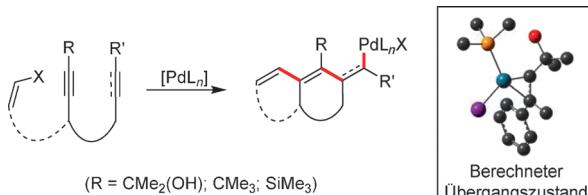
Leicht & groß: Ein ausgedehnter Magnesiumhydrid-Cluster mit $[Mg_{13}H_{18}]$ -Kern wird durch einen NNNN-Liganden stabilisiert (Mg grün, N blau, H weiß). Die Struktur des zentralen $[Mg_7H_{12}]^{2+}$ -Fragments leitet sich formal von $Mg(OH)_2$ (Brucit) ab und unterscheidet sich daher stark von derjenigen des salzartigen MgH_2 .

Nanocluster

D. Martin, K. Beckerle, S. Schnitzler, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda* **4188–4191**



Diskrete Magnesiumhydrid-Aggregate: ein kationischer $Mg_{13}H_{18}$ -Cluster, stabilisiert durch einen NNNN-Makrocyclus



Eingeschränkte Möglichkeiten: Diin- und Eninsysteme wurden konstruiert, die ausschließlich zu formalen *anti*-Carbopalladierungen führen. Voraussetzung ist das Fehlen von Wasserstoffatomen in

β -Stellung zum Palladium, sodass andere Reaktionspfade zugänglich werden. Zur Aufklärung des mechanistischen Geschehens wurden eine Reihe von Experimenten sowie DFT-Studien durchgeführt.

Reaktionsmechanismen

M. Pawliczek, T. F. Schneider, C. Maaß, D. Stalke, D. B. Werz* **4192–4196**



Formale *anti*-Carbopalladierungen nicht-aktivierter Alkene: Voraussetzungen, mechanistische Untersuchungen und Anwendungen



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.



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



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

Angewandte Berichtigung

In Lit. [2a] dieser Zuschrift ist auf Seite 4714 ein verkehrter Zeitschriftenname angegeben. Die korrekte Literaturstelle lautet „O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1–28“. In den Hintergrundinformationen, Seite S3, muss es bei den $^1\text{H-NMR}$ -Daten für Ethyl-2-(3,4-dichlorphenyl)azocarboxylat „7.64 (d, $J=8.6$ Hz, 1 H)“ lauten, anstelle von „7.64 (d, $J=8.6$ Hz, 3 H)“.

Recyclable Mitsunobu Reagents: Catalytic Mitsunobu Reactions with an Iron Catalyst and Atmospheric Oxygen

D. Hirose, T. Taniguchi,* H. Ishibashi **4711–4715**

Angew. Chem. **2013**, *125*

DOI: 10.1002/ange.201300153