

... 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 Cu^{I} -Polymerisationskatalysators auf dem Substrat zur Folge hat. Die Polymerbürsten können in dreidimensionaler Form mit definierter Dicke, Steilheit und behandelter Fläche hergestellt werden.

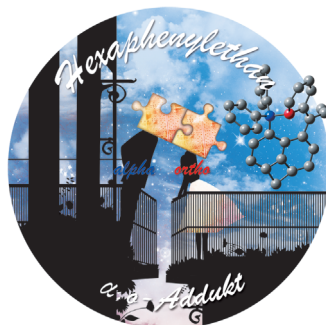
Quantenpunkte

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 $\beta\text{-C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -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 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*

3920 – 3923



„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.

Autoren-Profil

Tamio Hayashi — 3924 – 3925

Bücher

Olefin Metathesis: Theory and Practice

rezensiert von V. César, G. Lavigne — 3926



Klassische Schule: Kristallwachstum ist ein komplexer Vorgang, und es gibt unzählige 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.

Highlights

Kristallwachstum

L. M. Liz-Marzán* — 3930 – 3932

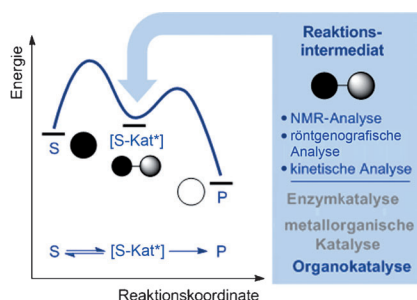
Nanokristallwachstum: mehr Komplexität bei gleichbleibend hoher Symmetrie

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.

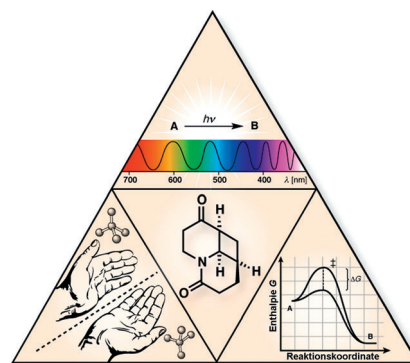
Aufsätze

Enantioselektive Photokatalyse

R. Brimiouille, 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

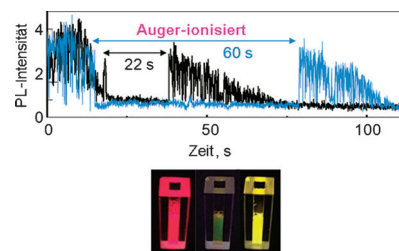
Photochemie

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

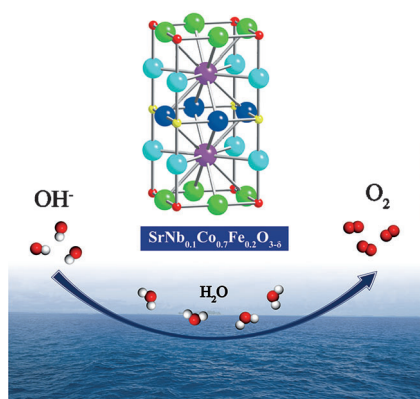


Auger Ionization Beats Photo-Oxidation
of Semiconductor Quantum Dots:
Extended Stability of Single-Molecule
Photoluminescence

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, O grün/blau/türkis.

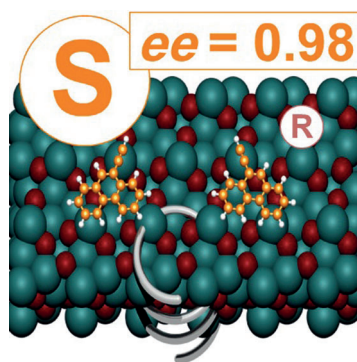
Elektrokatalyse

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

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



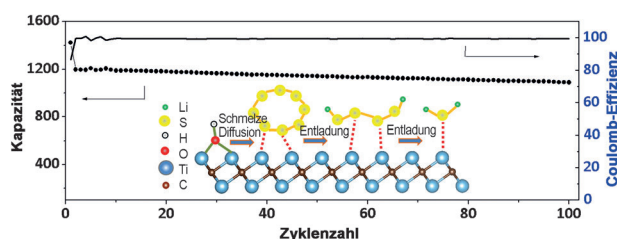
Intermetallverbindungen als chirale Template: Die Adsorption prochiraler Moleküle auf Einkristalloberflächen von PdGa, das eine chirale Kristallstruktur hat, liefert bei Raumtemperatur nur einen der beiden möglichen enantiomeren Komplexe – ein vielversprechendes Resultat hinsichtlich einer Anwendung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



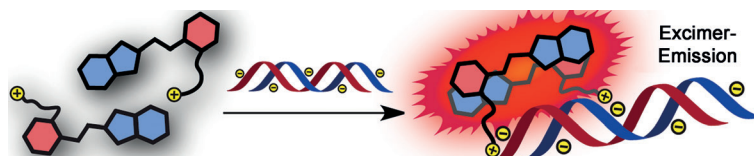
Effiziente Energiespeicherung: Phasen aus zweidimensionalen Carbiden der frühen Übergangsmetalle (MXene) sind hervorragende Wirte für Schwefel in Schwefel-Titancarbid-Komposite mit einem Schwefelgehalt von

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: Cyanvinylen-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



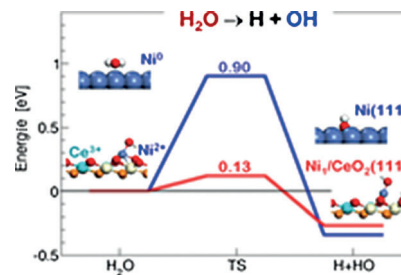
Metall-Träger-Wechselwirkungen

J. Carrasco, D. López-Durán, Z. Liu, T. Duchoň, 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.



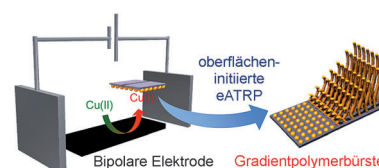
Elektrochemie

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 behandelter Fläche hergestellt werden.



Titelbild



Verschlüsselte Substanzbibliotheken

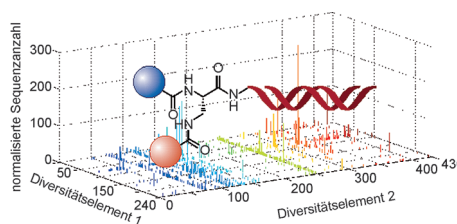
R. M. Franzini, T. Ekblad, N. Zhong, M. Wichert, W. Decurtins, A. Nauer, M. Zimmermann, F. Samain, J. Scheuermann, P. J. Brown, J. Hall, S. Gräslund, H. Schüler, D. Neri* — 3999–4003



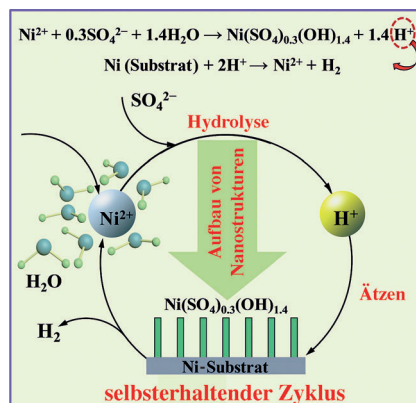
Identification of Structure–Activity Relationships from Screening a Structurally Compact DNA-Encoded Chemical Library

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.



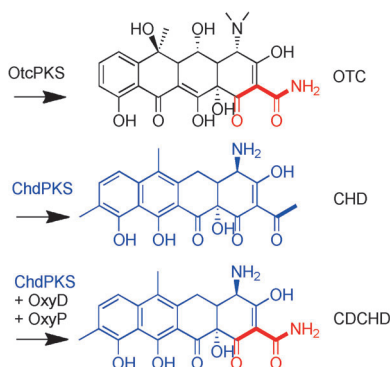
Elektrodenmaterialien: Über einen Hydrolyse-Ätz-Zyklus wurde eine Reihe von Metalloxidanordnungen auf vielen Metallsubstraten aufgebracht. Diese systematische Route führt zu mikro-/nanostrukturierten Metalloxid-Metallträger-Materialien, die nicht nur für Lithiumionenbatterien, sondern auch für andere 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

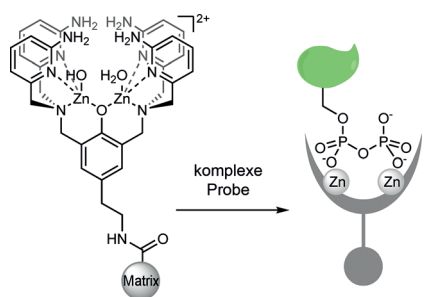


Die Mischung macht's: Die Carboxamido-Einheit ist wichtig für die biologische Aktivität der Tetracycline. Biosynthesegene (OxyD, OxyP) der Oxytetracyclin-(OTC)-Polyketid-Synthase (PKS) aus *Streptomyces rimosus* wurden gezielt in *Amycolatopsis sulphurea*, dem Produzenten des untypischen Tetracyclins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

Kombinatorische Biosynthese

U. Lešnik, T. Lukežič, A. Podgoršek, J. Horvat, T. Polak, M. Šala, B. Jenko, K. Harmrolfs, A. Ocampo-Sosa, L. Martínez-Martínez, P. R. Herron, Š. Fujs, G. Kosec, I. S. Hunter, R. Müller,* H. Petković* _____ 4009 – 4012

Construction of a New Class of Tetracycline Lead Structures with Potent Antibacterial Activity through Biosynthetic Engineering



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.

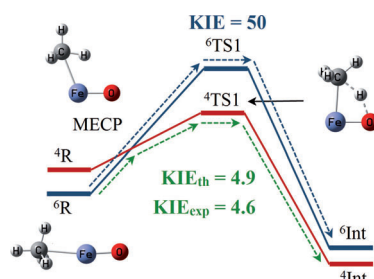
Proteomik

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

An Affinity Reagent for the Recognition of Pyrophosphorylated Peptides



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.



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

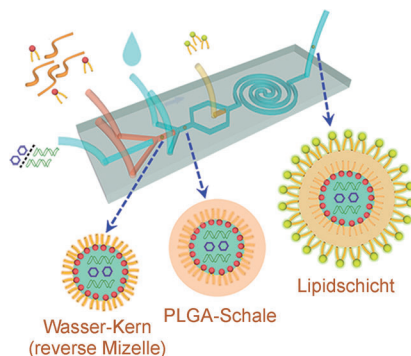


Nanotransportsysteme

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 hydrophilen Reagentien zu beladen. Bei simultaner Verabreichung von siMDR1 und Dox in Tumormodelle mittels RNVs wird eine erhöhte Antitumorwirkung beobachtet.

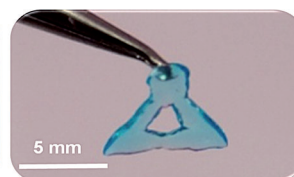
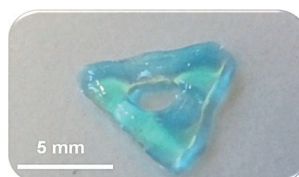
Innentitelbild

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

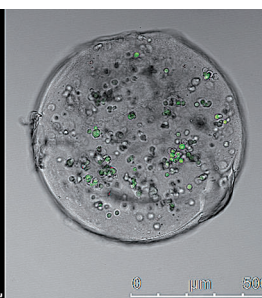
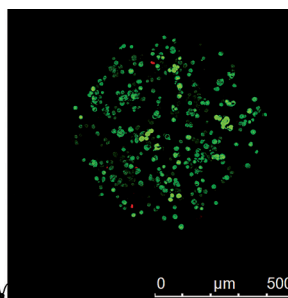
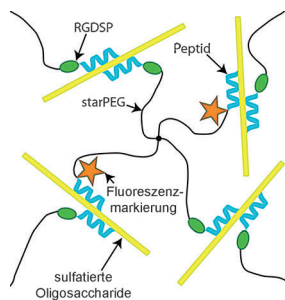
mehrlagiges dreidimensionales In-situ-Prägen zum Aufbau von Strukturen aus funktionsfähigen Zellen verwendet und kann durch Proteasen oder Nukleasen biologisch abgebaut werden.

Verkapselung von Zellen

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

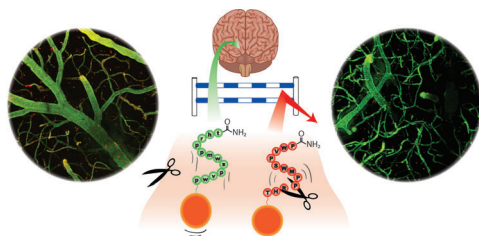


Noncovalent Hydrogel Beads as
Microcarriers for Cell Culture



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

können in diesen Polymerkügelchen 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



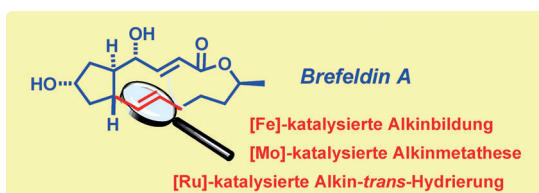
L-Ala [GELOST]	L-Arg [GELOST]	L-Asn [GELOST]	L-Asp [GELOST]
L-Cys [GELOST]	L-Gln [GELOST]	L-Glu [GELOST]	Gly [GELOST]
L-His [GELOST]	L-Ile [GELOST]	L-Leu [GELOST]	L-Lys [GELOST]
L-Met [GELOST]	L-Phe [GELOST]	L-Pro [GELOST]	L-Ser [GELOST]
L-Thr [GELOST]	L-Trp [GELOST]	L-Tyr [GELOST]	L-Val [GELOST]

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.

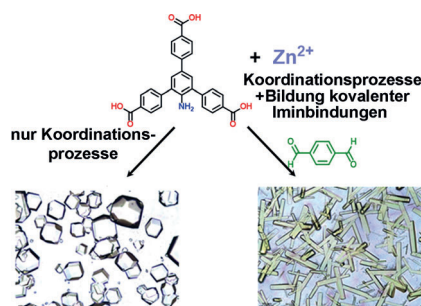
Totalsynthese

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

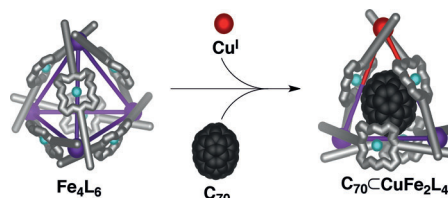


Supramolekulare Chemie

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)-Porphyrins als doppelt zweizähliger Ligand mit Fe^{II} ergab ein $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{L}_6$ -Käfig, der in Gegenwart verschiedener Fullerene 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 Fulleren erhält man einen beispiellosen gemischten $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{L}_4$ -Wirt-Gast-Komplex.

Photothermalreaktionen

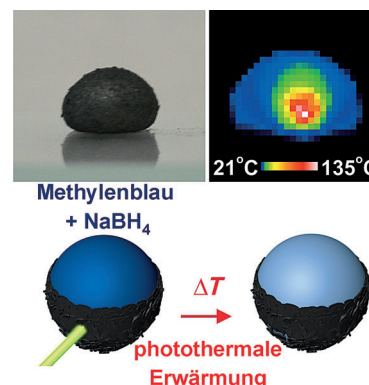
W. Gao, H. K. Lee, J. Hobley, T. Liu,*
I. Y. Phang,* X. Y. Ling* — 4065 – 4068



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.

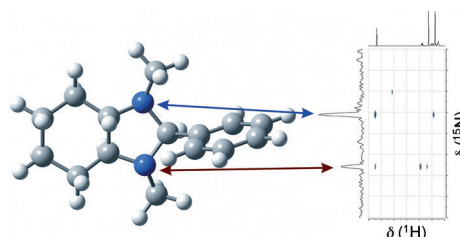


Analysemethoden

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 Diastereotopie beruht, wird beschrieben. Racemisches 1,3-Dimethyl-2-phenyloctahydro-1H-benzimidazol wurde hergestellt und ^1H -, ^{13}C -

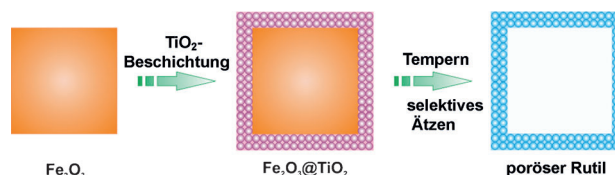
und ^{15}N -NMR-spektroskopisch untersucht. Unter günstigen Bedingungen wurden zwei ^{15}N -NMR-Signale beobachtet, die den diastereotopen Atomen zugeordnet werden können.

Lithiumspeichermaterialien

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



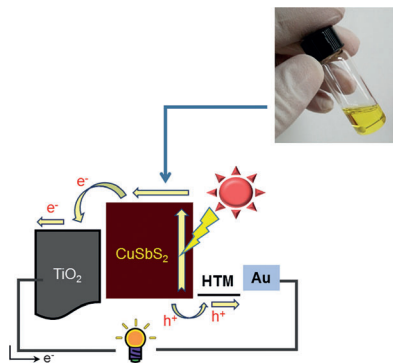
Rutile TiO_2 Submicroboxes with Superior
Lithium Storage Properties



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 Rutil-Phase übergeht. Die Submikrokästchen übertreffen andere Rutil- TiO_2 -Materialien bezüglich spezifischer Lithiumspeicherkapazität und Belastbarkeit als Elektrodenmaterial.

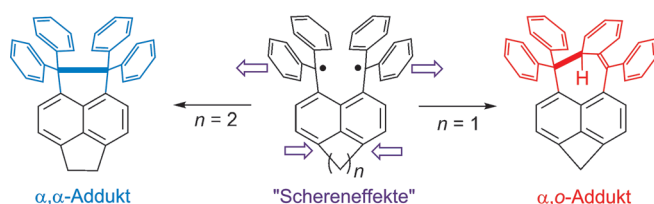
Durch ternäres CuSbS₂ sensibilisierte Solarzellen mit organisch-anorganischem Heteroübergang und Wirkungsgraden bis 3.12% wurden hergestellt. CuSbS₂ wird dabei ausgehend von einem Cu-Sb-Thioharnstoff-Komplex (gelbe Lösung; siehe Photo) gemäß dem Schema F-dotiertes SnO₂-Substrat/TiO₂-Sperrschicht/mesopöres TiO₂/CuSbS₂/Lochtransportmaterial (HTM)/Au-Elektrode abgeschieden. Unter AM-1.5 G-Standardbedingungen wurde eine Photostromdichte von 21.5 mAcm⁻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-diylbis(diarylmethyl) ($n=2$) leicht in das entsprechende Tetraarylpyracen (das α,α -Addukt) mit einer sehr langen C-C-Bindung überführt werden kann, sind die zwei C _{α} -Atome im Cyclobutanaphthalen-

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

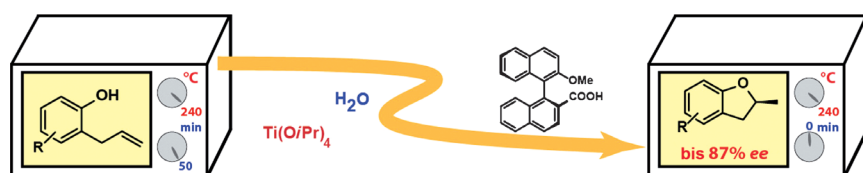
Radikale

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

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



Innen-Rücktitelbild



Heiß und schnell serviert: Die metallkatalysierte asymmetrische Hydroalkoxylierung nichtaktivierter Alkene wurde durch einen chiralen Titan-Carboxylat-Komplex katalysiert, der erst mit einer kokatalytischen 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.

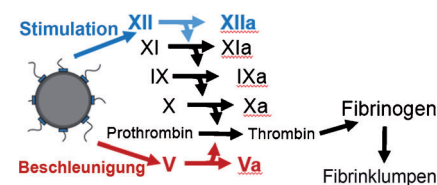
Asymmetrische Katalyse

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

Asymmetric Hydroalkoxylation 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

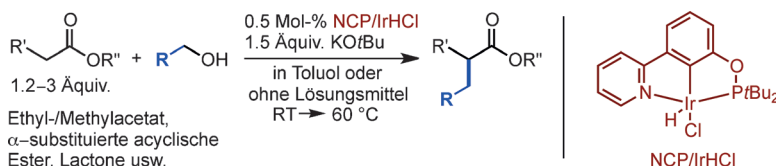


Homogene Katalyse

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

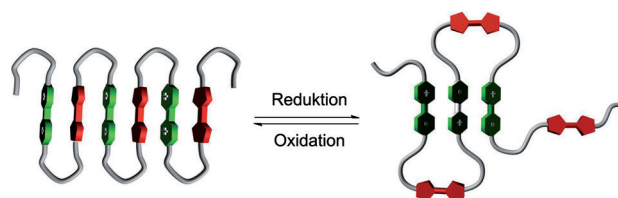
Reaktion ist einfach, kann im 1- bis 10-mmol-Maßstab ausgeführt werden und lässt sich auf viele Ester anwenden.

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

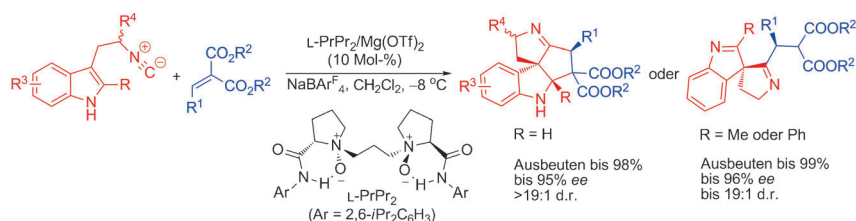
auftreten. Diese nichtkovalenten Kräfte wurden genutzt, um zwei Tetrathiafulvalen-Bipyridinium-Polymere auf vier Wegen reversibel zu falten und zu entfalten.

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 Desaromatisierung von 2-Isocyanethylindol-Derivaten mit Alkylidenmalonaten führt unter Katalyse durch leicht zugängliche chirale *N,N'*-Dioxid-Magnesium(II)-Kom-

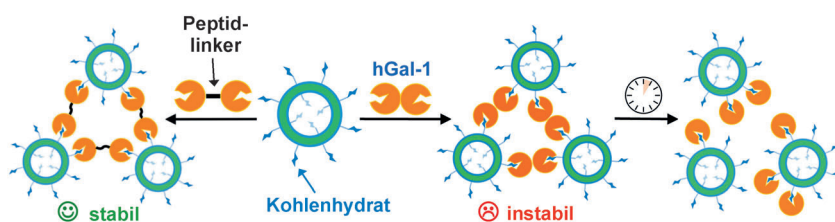
plexe hoch diastereo- und enantioselektiv zu anellierten polycyclischen Indolinen und Spiroindolinen. Die Produkte werden in mäßigen bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Tf = Trifluormethansulfonyl.

Supramolekulare Chemie

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

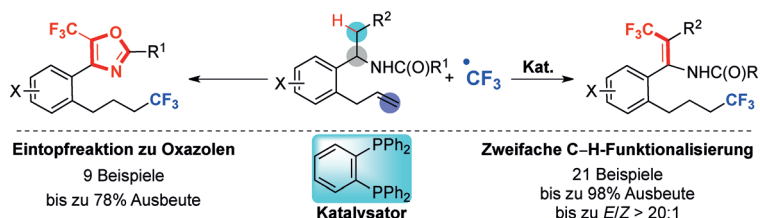


Dissecting Molecular Aspects of Cell
Interactions Using Glycodendrimersomes
with Programmable Glycan Presentation
and Engineered Human Lectins



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 β -C_{sp³}-H-Bindung von Aminderivaten wird durch Phosphankatalyse ermöglicht.

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

Radikalchemie

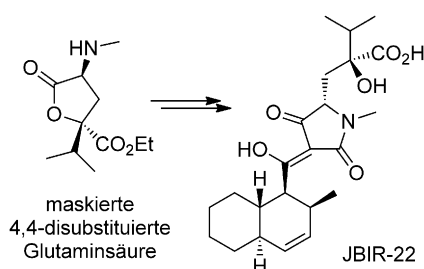
P. Yu, S.-C. Zheng, N.-Y. Yang, B. Tan,*
X.-Y. Liu* 4113–4117

Phosphine-Catalyzed Remote β -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.



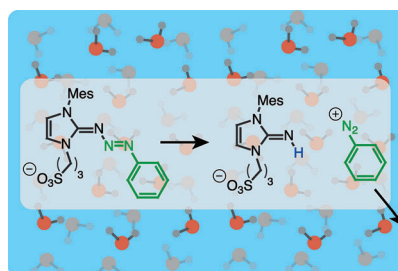
Totalsynthese

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



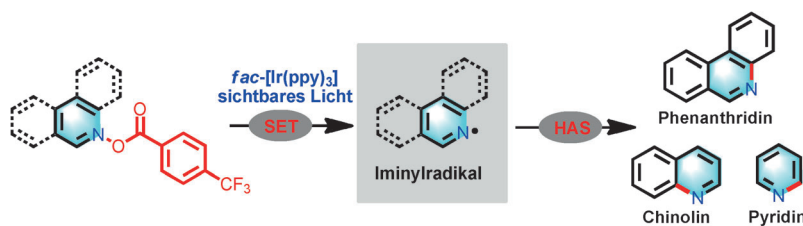
Nur in Wasser: Triazabutadiene setzen in Pufferlösungen, die einen ähnlichen pH-Bereich wie lebende Systeme haben, pH-abhängig Diazonium-Verbindungen frei. Diese Zersetzungsreaktionen bieten einen sehr milden Weg zur Erzeugung von Diazonium-Verbindungen in wässrigen Lösungen.



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 = Eielektronentransfer). 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



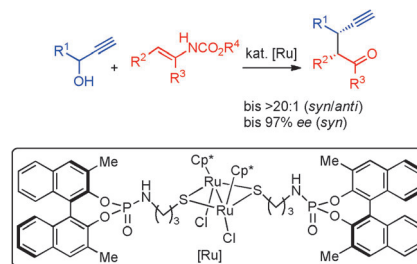
Synthesemethoden

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



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

Doppelt und produktiv: Die diastereo- und enantioselective propargyliche Alkylierung von Propargylalkoholen mit *E*-Encarbamaten in Gegenwart eines thio- latverbrückten Dirutheniumkomplexes mit optisch aktiven Phosphoramid-Einheiten ergibt die propargylichen Alkylierungsprodukte. Der Hybridkatalysator erzielt dabei hohe Diastereo- und Enantioselectivitäten. $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$.

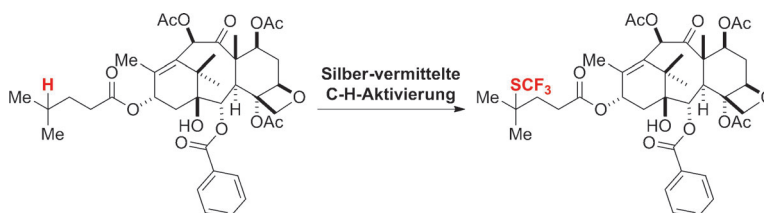


Trifluormethylthiolierung

S. Guo, X. Zhang, P. Tang* 4137–4141



Silver-Mediated Oxidative Aliphatic C–H Trifluoromethylthiolation



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

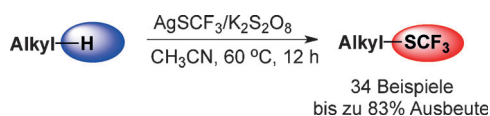
für größere Mengen geeignet und kann zur späten Trifluormethylthiolierung komplexer kleiner Moleküle eingesetzt werden.

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 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ Using Silver(I) Trifluoromethanethiolate and Potassium Persulfate



Direkt und mild: Die effiziente Synthese von Alkyltrifluormethylthioethern gelang durch die direkte Trifluormethylthiolierung nichtaktivierter $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindungen unter milden Reaktionsbedingungen. Als Reagentien dienten AgSCF_3 und $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,

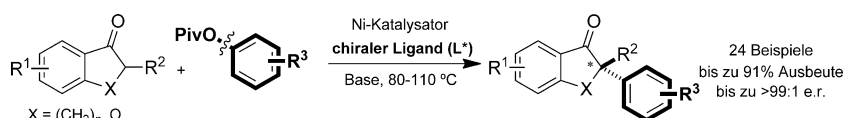
wobei $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sowohl die $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindung aktiviert als auch AgSCF_3 oxidiert. Die Reaktion toleriert zahlreiche funktionelle Gruppen und gewährt gute Selektivität.

Synthesemethoden

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

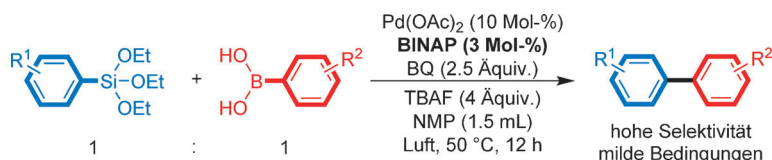


Nickel-Catalyzed Enantioselective C–C Bond Formation through $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$ Cleavage in Aryl Esters



Arylester-Elektrophile werden in einer enantioselectiven C-C-Kupplung verwendet, die über eine C-O-Bindungsspaltung abläuft. Die Reaktion verläuft unter Nickelkatalyse mithilfe eines axial-chiralen zweizähligen 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

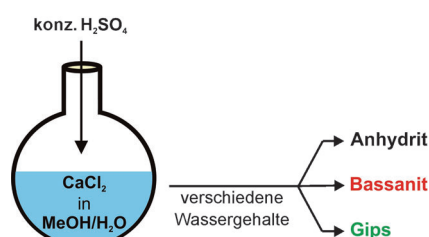
von Biarylen. Mit dem einfachen Liganden BINAP wurde die Bildung der Homokupplungsprodukte vermieden, um selektiv die gewünschten Kreuzkupplungsprodukte zu erhalten.

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.

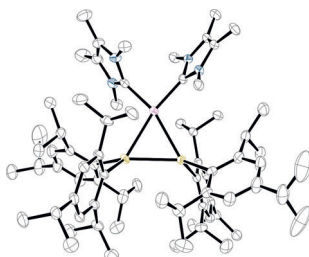


Materialchemie

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

Selektive Kontrolle der Bildung von Calciumsulfat-Polymorphen bei Raumtemperatur

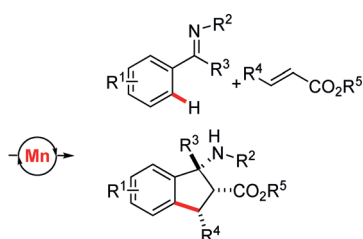
Ungleiche Homologe: Bei der Umsetzung der Stannylene-Carbenaddukte [Trip₂Sn-(NHC)] (Trip = 2,4,6-Triisopropylphenyl) mit Komplexen der nullwertigen Metalle der Gruppe 10 wurden Komplexe eines symmetrisch „side-on“ koordinierenden Distannens [Trip₄Sn₂] erhalten. Strukturen und spektroskopische Eigenschaften dieser Nickel-, Palladium- und Platin-komplexe werden beschrieben.



Zinnliganden

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

Distannenenkomplexe 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 Ketimin. 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

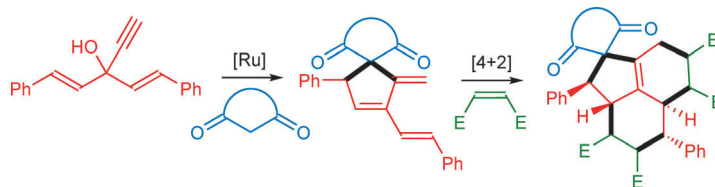
Mangankatalysierte Synthese von *cis*-β-Aminosäureestern mittels metallorganischer C-H-Aktivierung von Ketimin

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

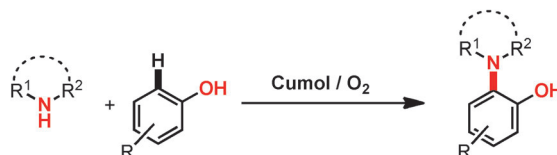
der über 2,3-Cyclo[3]dendralene verlaufenden atomökonomischen Reaktionssequenz werden 6 neue Bindungen und bis zu 9 Stereozentren gebildet.

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-

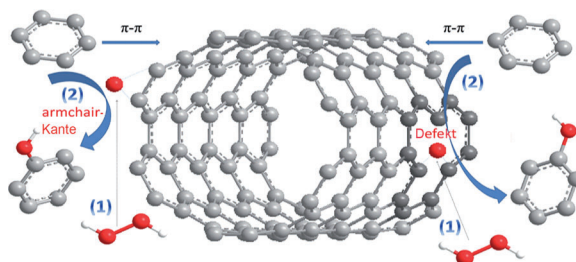
tionsmittel verwendet. Die Methode ist atomökonomisch und toleriert etliche funktionelle Gruppen.

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-Massenspektroskopie, Raman-, ATR- und UV-Spektroskopie konnte Einblick in den Mechanismus der direkten Oxidation von Benzol durch H₂O₂ zu Phenol an Kohlen-

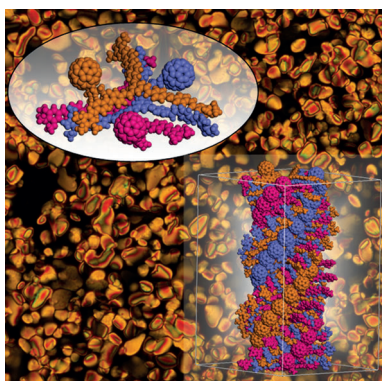
stoffmaterialien wie Kohlenstoff-Nanoröhren gewonnen werden. Das aktive Zentrum zeichnet sich durch die Bildung aktiver Sauerstoffspezies aus und liegt in Armchair-Konfiguration vor (siehe Bild).

Flüssigkristalle

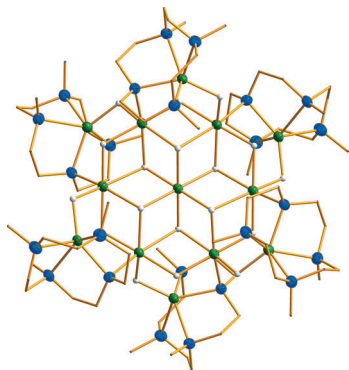
M. Lehmann,* M. Hügel — 4183–4187



Perfekte Raumfüllung – Fullerengäste in sternförmigen Oligophenylvinyl-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 Fulleren-Tripelhelix.

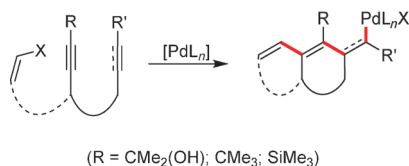


Leicht & groß: Ein ausgedehnter Magnesiumhydrid-Cluster mit $[\text{Mg}_{13}\text{H}_{18}]$ -Kern wird durch einen NNNN-Liganden stabilisiert (Mg grün, N blau, H weiß). Die Struktur des zentralen $[\text{Mg}_7\text{H}_{12}]^{2+}$ -Fragments leitet sich formal von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Brucit) ab und unterscheidet sich daher stark von derjenigen des salzartigen MgH_2 .

Nanocluster

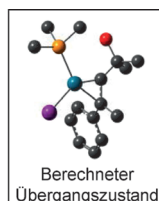
D. Martin, K. Beckerle, S. Schnitzler, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda* _____ **4188–4191**

Diskrete Magnesiumhydrid-Aggregate: ein kationischer $\text{Mg}_{13}\text{H}_{18}$ -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 Alkine: 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.



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

Angewandte Berichtigung

In Lit. [2a] dieser Zeitschrift 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 ^1H -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