

... Cyclobutadien (CBD) und Pentalen, werden durch Einführung eines Metallkomplexfragments über eine [2+2]-Cycloaddition von Osmapentalin mit Alkinen stabilisiert. Wie J. Zhu, H. Xia, et al. in der Zuschrift auf S. 6279 ff. berichten, absorbieren die metallaaromatischen Moleküle in einem breiten Spektralbereich vom UV bis ins Nah-IR, und sie zeigen photoakustische und photothermische Effekte. Rechnungen belegen eine abgeschwächte Antiaromatizität für sowohl CBD als auch Pentalen.

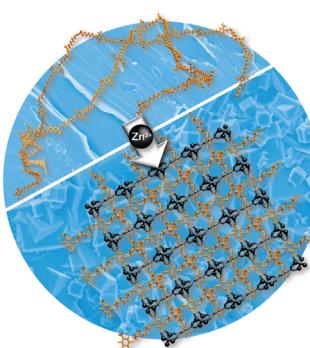
Hybridmaterialien

In der Zuschrift auf S. 6250 ff. beschreiben S. M. Cohen et al. die Umwandlung von nichtporösen, eindimensionalen, amorphen Polymeren in kristalline polymerbasierte Metall-organische Gerüstmaterialien.



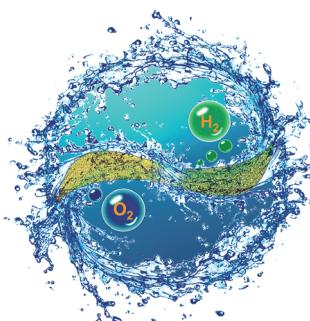
Wasserspaltung (1)

Heterostrukturen aus p-Si-Mikrodrähten und Nanstäben aus orthorhombischem CoSe_2 wirken als effiziente Photokathode für ein solares Wasserspaltungssystem, wie S. F. Hu, R. S. Liu et al. in der Zuschrift auf S. 6309 ff. zeigen.



Wasserspaltung (2)

In der Zuschrift auf S. 6349 ff. stellen Y. Sun et al. difunktionelle Katalysatoren aus elektroabgeschiedenen Cobalt-Phosphor-Filmen vor. Diese zeigen eine hohe Leistung bei der Elektrokatalyse der Wasserstoff- (HER) und der Sauerstoffentwicklung (OER).



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 Schwesternzeitschriften der Angewandten

6186–6189

Autoren-Profile

„Das Geheimnis, ein erfolgreicher Wissenschaftler zu sein, ist, Exzellenz und nicht Erfolg zum Ziel zu haben. Die Begabung, die ich gerne hätte, ist Urdu-Gedichte verfassen zu können ...“
Dies und mehr von und über Kamal Kumar finden Sie auf Seite 6190.

Kamal Kumar 6190

Nachrichten

P. H. Seeberger



A. Seidel-Morgenstern



T. J. Colacot



Y. Xie



C. V. Robinson

Humanity in Science Award:

P. H. Seeberger und
A. Seidel-Morgenstern 6191

Henry J. Albert Award: T. J. Colacot 6191

L'Oréal-UNESCO For Women
in Science Awards:

Y. Xie und C. V. Robinson 6191

Bücher

C-1 Building Blocks in Organic Synthesis Piet W. N. M. van Leeuwen

rezensiert von A. T. Lindhardt* 6192

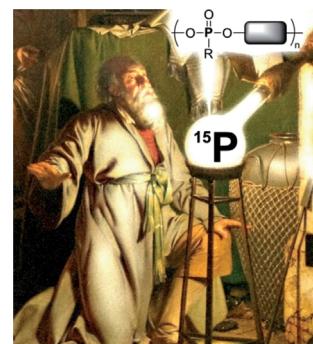
Kurzaufsätze

Abbaubare Polymere

T. Steinbach, F. R. Wurm* — **6196–6207**

Polyphosphoester: eine neue Plattform für abbaubare Polymere

Polymere mit Potenzial: Polyphosphoester (PPEs) spielen eine wichtige Rolle in der Natur (DNA, RNA, Pyrophosphate), anders als die verbreiteten Polyester werden sie bis dato aber kaum für Alltagskunststoffe genutzt. Jüngste Entwicklungen werden aufgezeigt, die aus phosphorbasierten Polymeren attraktive Materialien für zukünftige Anwendungen machen könnten.

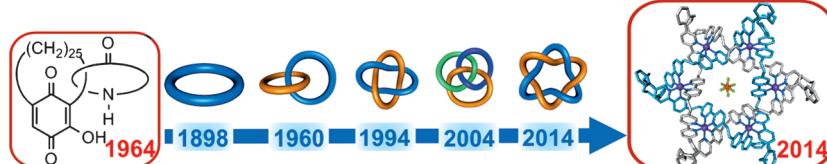


Aufsätze

Catenane

G. Gil-Ramírez, D. A. Leigh,*
A. J. Stephens — **6208–6249**

Catenane: fünfzig Jahre molekulare Verschlingungen



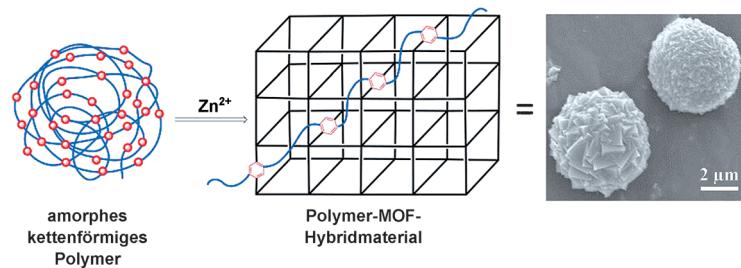
Ein halbes Jahrhundert nach der ersten gerichteten Synthese eines [2]Catenanes durch Schill und Lüttringhaus existiert nun eine Fülle von Strategien für den Aufbau von verschlungenen molekularen Ringen. Effektive Templantsynthesen öffneten den Zugang zu komplexen Systemen

höherer Ordnung. Dieser Aufsatz beschreibt die verschiedenen Strategien und deren Anwendungen und untersucht die Herausforderungen, die auf dem Gebiet der chemischen Topologie verbleiben.

Zuschriften

Hybridmaterialien

Z. Zhang, H. T. H. Nguyen, S. A. Miller,
S. M. Cohen* — **6250–6255**



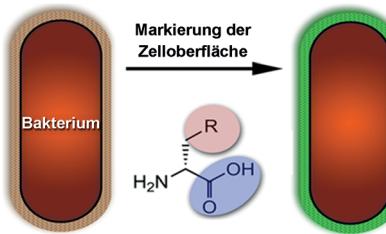
Eine „Bottom-up“-Strategie überführt nichtporöse eindimensionale amorphe Polymermaterialien in poröse kristalline PolyMOF-Materialien. Die Produkte verbinden die Vorteile der Porosität und

Kristallinität von MOFs mit polymer-typischen Eigenschaften wie einer leichten Filmbildung und hoher chemischer Beständigkeit.

Frontispiz



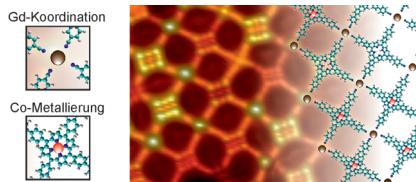
Transpeptidasedomänen von Penicillin-bindenden Proteinen katalysieren den Einbau exogener α -Aminosäuren in die Oberfläche von Bakterienzellen. Die Substrate können unterschiedliche Seitenketten (siehe Bild, rosa) haben, und dieses promiskuitive Enzym kommt auch mit Veränderungen am C-Terminus klar (blau). Am wichtigsten ist, dass Unterschiede in der Fluoreszenzmarkierung innerhalb und zwischen Bakterienspezies vermessen werden konnten.



Markierung mit Aminosäuren

S. E. Pidgeon, J. M. Fura, W. Leon,
M. Birabaharan, D. Vezenov,
M. M. Pires* **6256–6260**

Metabolic Profiling of Bacteria by
Unnatural C-terminated α -Amino Acids



Oberflächengebundene zweidimensionale d-f-Dimetall-Koordinationsnanosysteme wurden in einer dreistufigen Prozedur unter Nutzung orthogonaler koordinativer Wechselwirkungen ausgehend von CN-funktionalisierten Porphyrinen, Seltenerd- und Übergangsmetallzentren aufgebaut. Mittels Rastersondenmikroskopie wurden das Assemblage-Protokoll entwickelt und die resultierenden Nanoarchitekturen direkt charakterisiert.

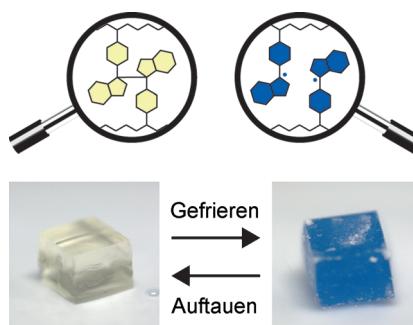
Oberflächenarchitekturen

J. I. Urgel, D. Ecija,* W. Auwärter,*
D. Stassen, D. Bonifazi,*
J. V. Barth **6261–6265**

Orthogonal Insertion of Lanthanide and
Transition-Metal Atoms in Metal–Organic
Networks on Surfaces



Total blaugefroren: Ein neuer Mechano- phor auf Basis von Diarylbibenzofuranon wechselt als Antwort auf äußere Kräfte reversibel seine Farbe über einen Radikalmechanismus. Durch Einbau des Mechano- phors in Polymerketten konnte gezeigt werden, dass gefrierende Gele eine mechanische Kraft entlang der Ketten induzieren, die aber nicht stark genug ist, um übliche kovalente Bindungen zu brechen.



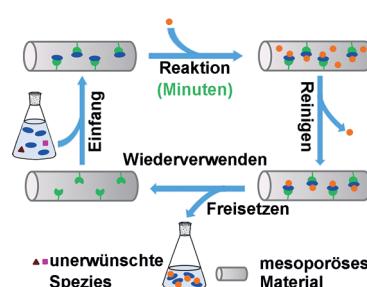
Mechanochemie

K. Imato, A. Irie, T. Kosuge, T. Ohishi,
M. Nishihara, A. Takahara,*
H. Otsuka* **6266–6270**

Mechano- phores with a Reversible Radical System and Freezing-Induced
Mechanochemistry in Polymer Solutions
and Gels



Ein Festphasenansatz zur hoch effizienten Markierung (siehe Bild, orange) von Sacchariden (blau) nutzt Boronsäure (grün)-funktionalisierte mesoporöse Silicium-dioxidnanopartikel als Nanoreaktoren. Beim Vergleich mit herkömmlicher Flüssigphasenmarkierung besticht der Festphasenansatz durch schnellere Reaktionen (innerhalb 2 min), hochreine Produkte und die Eignung für deutlich niedrigere Saccharidkonzentrationen (10^{-9} M).



Festphasenmarkierung

X. Pan, Y. Chen, P. Zhao, D. Li,
Z. Liu* **6271–6274**

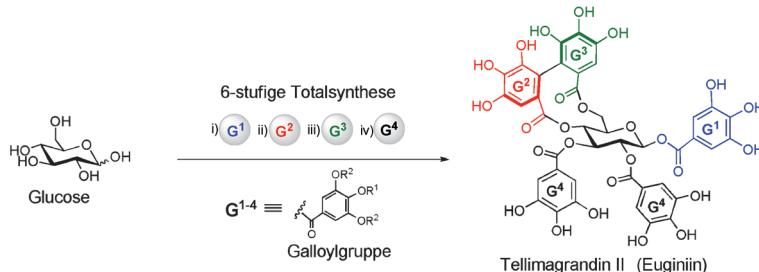
Highly Efficient Solid-Phase Labeling of
Saccharides within Boronic Acid
Functionalized Mesoporous Silica
Nanoparticles



Regioselektive Katalyse

H. Takeuchi, K. Mishiro, Y. Ueda,
Y. Fujimori, T. Furuta,
T. Kawabata* **6275–6278**

 Total Synthesis of Ellagitannins through Regioselective Sequential Functionalization of Unprotected Glucose



Kurz und süß: Wenige Stufen umfassende Totalsynthesen von Ellagitanninen wurden entwickelt. Sie basieren auf der sequen-

ziellen und regioselektiven Funktionalisierung der Hydroxygruppen von nichtgeschützter Glucose.

Metallacyclen

C. Zhu, Y. Yang, M. Luo, C. Yang, J. Wu,
L. Chen, G. Liu, T. Wen, J. Zhu,*
H. Xia* **6279–6283**

 Stabilizing Two Classical Antiaromatic Frameworks: Demonstration of Photo-acoustic Imaging and the Photothermal Effect in Metalla-aromatics



Zwei klassische antiaromatische Moleküle, Cyclobutadien und Pentalen, wurden durch Einführen eines Metallfragments stabilisiert. Die [2+2]-Cycloaddition eines Osmapentalins mit Alkinen ergab metall-

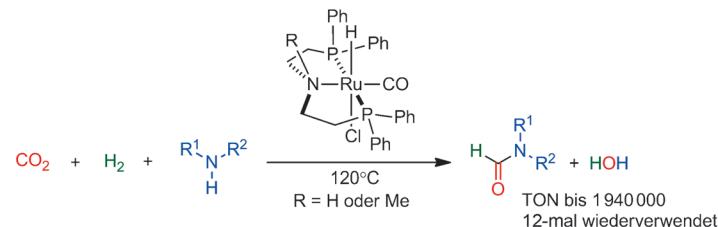
aromatische Verbindungen mit breiter Lichtabsorption vom UV- bis in den Nah-IR-Bereich, die überdies signifikante photoakustische und photothermische Effekte aufweisen.

Titelbild

Hydrierungen

L. Zhang, Z. Han, X. Zhao, Z. Wang,
K. Ding* **6284–6287**

 Highly Efficient Ruthenium-Catalyzed N-Formylation of Amines with H₂ and CO₂



Amide aus CO₂: Ein Ruthenium-„Pincetten“-Katalysator hydriert CO₂ für die effiziente N-Formylierung verschiedener Amine und liefert die entsprechenden Formamide mit sehr hohen Umsatzzahlen

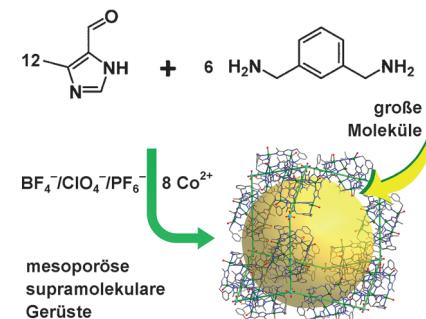
(TONs). Dass der Katalysator 12-mal ohne signifikanten Aktivitätsverlust zur Herstellung von N,N-Dimethylformamid wiederverwendet werden konnte, lässt ein praktisches Anwendungspotenzial erkennen.

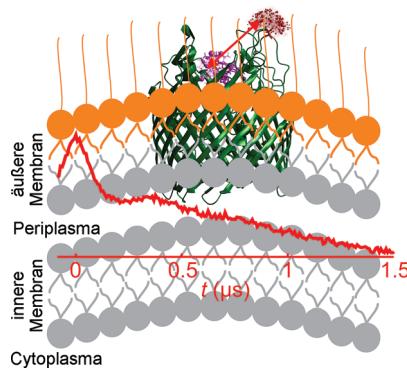
Selbstorganisation

D. Luo, X.-P. Zhou,* D. Li* **6288–6293**

 Beyond Molecules: Mesoporous Supramolecular Frameworks Self-Assembled from Coordination Cages and Inorganic Anions

Großer Hohlräum: Eine Reihe rautenförmiger supramolekularer Gerüste mit Mesoporen wurde mithilfe mehrerer Arten von Wechselwirkungen (kovalente und dative Bindungen sowie schwache C–H...X-Wasserstoffbrücken (X = O, F und π)) zwischen Metall-Imidazolat-Koordinationskäfigen und verschiedenen Anionen aufgebaut. Die Hohlräume sind so groß, dass sie organische Farbstoffmoleküle, Koordinationskäfige oder Vitamin B₁₂ aufnehmen können.



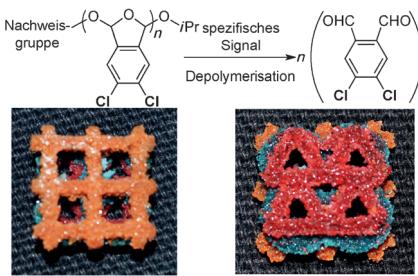


Genaue Abstände in einem äußeren Membranprotein in ganzen *E. coli*-Zellen und isolierten äußeren Membranen wurden mit einer neuen Methode gemessen. Diese macht es auf elegante Weise möglich, Konformationsänderungen und Protein-Protein/Liganden-Wechselwirkungen unter natürlichen Bedingungen zu untersuchen, und liefert eine Methode, mit der hochauflöste Membranproteinstrukturen in ihrer natürlichen Umgebung validiert werden können.

EPR-Spektroskopie

B. Joseph, A. Sikora, E. Bordignon, G. Jeschke, D. S. Cafiso,* T. F. Prisner* **6294–6297**

Distance Measurement on an Endogenous Membrane Transporter in *E. coli* Cells and Native Membranes Using EPR Spectroscopy

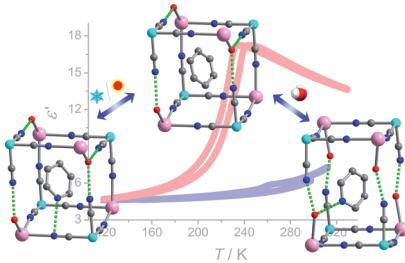


Selektives Lasersintern ergibt neuartige selbstzerstörende Polymere. Diese synthetischen Materialien verstärken selbstständig makroskopische und nichtlokalierte Veränderungen des Materials als Antwort auf spezifische molekulare Eingaben. Das Verhalten des Materials variiert in Abhängigkeit vom angewendeten Signal.

Polymere

A. M. DiLauro, G. G. Lewis, S. T. Phillips* **6298–6303**

Self-Immulative Poly(4,5-dichlorophthalaldehyde) and its Applications in Multi-Stimuli-Responsive Macroscopic Plastics



Ein Wechsel der Dielektrizitätskonstante wird für $(\text{HPy})_2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{CN})_6]$ (HPy = Pyridinium) beobachtet. Wird dieser Übergang durch Wasser chemisch ausgelöst (rechts im Bild), so erfolgt er als Einkristall-Einkristall-Umwandlung. Thermisches Schalten (links) resultiert in einem strukturellen Phasenübergang.

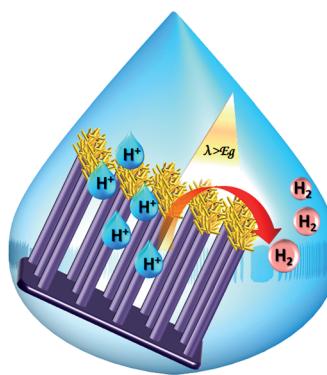
Phasenübergänge

C. Shi, X. Zhang, Y. Cai, Y.-F. Yao,* W. Zhang* **6304–6308**

A Chemically Triggered and Thermally Switched Dielectric Constant Transition in a Metal Cyanide Based Crystal



Heterostrukturen aus CoSe_2 -Nanostäben und p-Si-Mikrodrähten sind effiziente Photokathoden für die Wasserstofferzeugung mithilfe von Sonnenlicht. Bei 0 V gegen die reversible Wasserstoffelektrode wurden hohe Photoströme bis 9 mA cm^{-2} erzielt, die durch einen geringen Ladungstransferwiderstand an den Grenzflächen zwischen Si und CoSe_2 sowie zwischen CoSe_2 und dem Elektrolyt erklärbar sind.



Wasserspaltung

M. Basu, Z. W. Zhang, C. J. Chen, P. T. Chen, K. C. Yang, C.-G. Ma, C. C. Lin, S. F. Hu,* R. S. Liu* **6309–6314**

Heterostructure of Si and CoSe_2 : A Promising Photocathode Based on a Non-noble Metal Catalyst for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution



Innen-Rücktitelbild





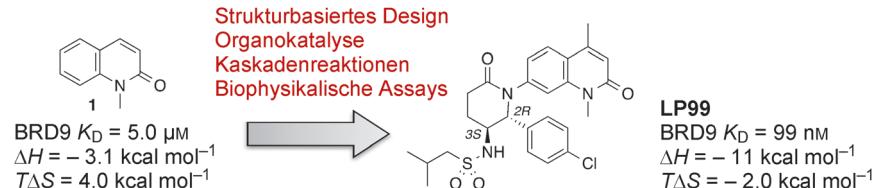
Inhibitoren



P. G. K. Clark, L. C. C. Vieira, C. Tallant, O. Fedorov, D. C. Singleton, C. M. Rogers, O. P. Monteiro, J. M. Bennett, R. Baronio, S. Müller, D. L. Daniels, J. Méndez, S. Knapp, P. E. Brennan,*
D. J. Dixon* **6315–6319**



LP99: Discovery and Synthesis of the First Selective BRD7/9 Bromodomain Inhibitor



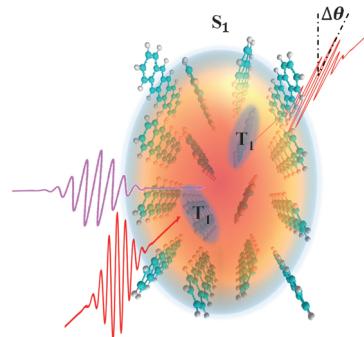
BRD7 und BRD9 enthalten Bromodomänen und sind Bestandteil von einigen Chromatin-Umbaukomplexen. Eine Leitsubstanz wurde durch strukturbasiertes Design und den Einsatz einer Kaskadenreaktion aus stereoselektiver Nitro-Man-

nich-Reaktion und Lactamisierung optimiert, woraus der erste wirksame und selektive BRD7/9-Inhibitor, **LP99**, erhalten wurde. **LP99** verdrängt BRD7 und BRD9 am Chromatin und reguliert das proinflammatorische Cytokin IL-6 herunter.

Nichtlineare Optik



Y. Liu, C. Zhang,* R. Wang, B. Zhang, Z. Tan, X. Wang, M. Xiao* **6320–6324**

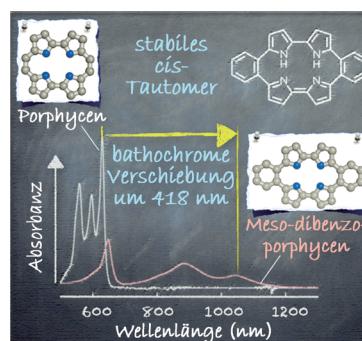


In **Pentacenfilmen** kann eine durch Singulettspaltung induzierte nichtlineare optische Antwort mit einer nichtlinearen Suszeptibilitätsgröße von bis zu 10^{-9} esu beobachtet werden. Diese effiziente nichtlineare optische Antwort wurde erfolgreich genutzt, um ultraschnelles optisches Schalten zu demonstrieren.

Porphycene



K. Oohora, A. Ogawa, T. Fukuda, A. Onoda, J. Hasegawa,* T. Hayashi* **6325–6328**



Ankondensieren zweier Benzolringe an den Meso-Positionen eines Porphycen-Gerüsts führt zu Meso-Dibenzoporphycen (mDBPc), einer Verbindung mit kleinem elektrochemischem HOMO-LUMO-Abstand (0.81 eV) und einer NIR-Absorptionsbande bei 1047 nm. Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Rechnungen deuten darauf hin, dass das *cis*-Tautomer des Porphycen-Gerüsts stabiler ist als die *trans*-Form – anders als sonst bei Porphycenen.

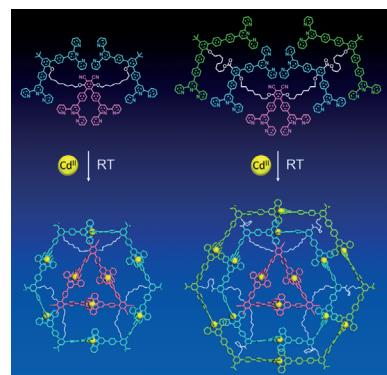
Supramolekulare Chemie

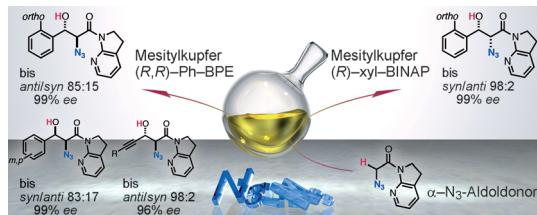


J.-H. Fu, Y.-H. Lee, Y.-J. He, Y.-T. Chan* **6329–6333**

Facile Self-Assembly of Metallo-Supramolecular Ring-in-Ring and Spiderweb Structures Using Multivalent Terpyridine Ligands

Nano-Spinnennetz: Die Komplexierung multivalenter Terpyridinliganden mit Cd^{II} -Ionen führt in Abhängigkeit vom Linker zu verschiedenen Ring-in-Ring-Strukturen. Die zweistufige Selbstorganisation über eine tetratope Zwischenstufe wurde mechanistisch untersucht. Mithilfe dieser Liganden-Designstrategie wurde ein dreilagiges metallosupramolekulares Spinnennetz aufgebaut.





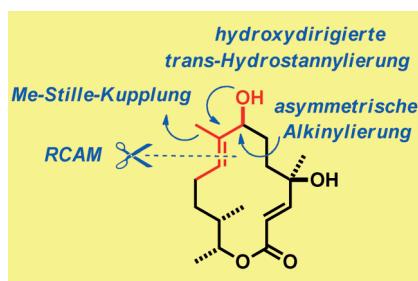
Die Diastereoselektivität der Cu-katalysierten Aldolreaktion eines α -Azido-7-azaindolinylamids mit aromatischen *ortho*-substituierten Aldehyden kann über den chiralen Liganden gesteuert werden.

Eine vicinaler Azidoalkohol führte zum Aziridin, und die Hydrolyse des 7-Azaindolinylamids lieferte enantiomerenreiche β -Hydroxy- α -azidocarbonsäuren.

Asymmetrische Katalyse

K. Weidner, Z. Sun, N. Kumagai,*
M. Shibasaki* **6334–6338**

Direct Catalytic Asymmetric Aldol Reaction of an α -Azido Amide



Indirekt, aber dirigiert: Das Antibiotikum Dihydrocineromycin B ist einer von zahllosen Naturstoffen mit *E*-konfiguriertem 2-Methylbut-2-en-1-ol-Strukturmotiv (siehe Bild, RCAM = Alkin-Ringschluss-metathese). Der Schlüsselschritt seiner Synthese war eine rutheniumkatalysierte hydroxydirigierte *trans*-Hydrostannylie rung eines Alkins. Die Methode ist effizient, breit anwendbar und für Diversifizierungen im späten Stadium geeignet.

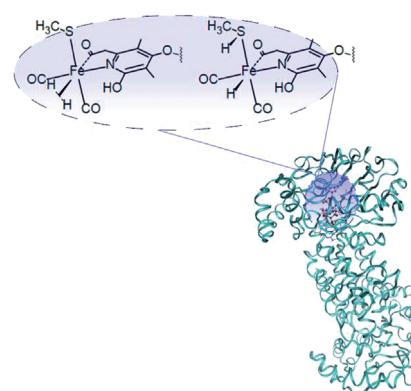
Alkinmetathese

S. M. Rummelt, J. Preindl, H. Sommer,
A. Fürstner* **6339–6343**

Selective Formation of a Trisubstituted Alkene Motif by *trans*-Hydrostannation/ Still Coupling: Application to the Total Synthesis and Late-Stage Modification of 5,6-Dihydrocineromycin B



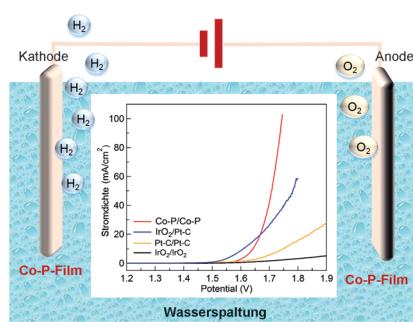
Hydrogenasen vermitteln die Umwandlung von H_2 in Hydrid und Protonen. Zwischenstufen und Übergangszustandsstrukturen für H_2 -Aktivierung und Hydridtransfer in [Fe]-Hydrogenase wurden untersucht (siehe Bild, seitlich gebundenes H_2 und eine Hydrid-Zwischenstufe). Das gesamte Protein muss mit QM/MM eingeschlossen werden, weil es starke elektrostatische Effekte ausübt, die nicht durch Vakuum-Rechnungen oder Kontinuumsmodelle erfassbar sind.



H_2 -Aktivierung durch Hydrogenasen

E. D. Hedegård,* J. Kongsted,
U. Ryde **6344–6348**

Multiscale Modeling of the Active Site of [Fe] Hydrogenase: The H₂ Binding Site in Open and Closed Protein Conformations



Doppelfunktion: Durch Elektroabscheidung hergestellte Cobalt-Phosphor-Filme (Co-P) wirken als exzellente anodische und zugleich kathodische Katalysatoren für die Wasserspaltung. Der difunktionelle Katalysator kann mit dem IrO₂/Pt-Paar in alkalischen Medien konkurrieren.

Wasserspaltung

N. Jiang, B. You, M. Sheng,
Y. Sun* **6349–6352**

Electrodeposited Cobalt-Phosphorous-Derived Films as Competent Bifunctional Catalysts for Overall Water Splitting

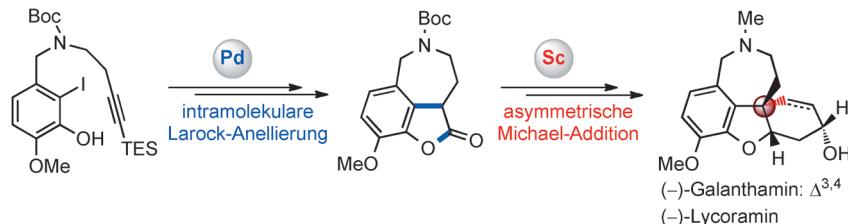


Rücktitelbild



Alkaloide

L. Li, Q. Yang, Y. Wang,
Y. Jia* ————— 6353–6357



█ Catalytic Asymmetric Total Synthesis of
(-)-Galanthamine and
(-)-Lycoramine

Ein neues Konzept für die katalytische asymmetrische Totalsynthese von (-)-Galanthamin und (-)-Lycoramin wurde entwickelt. Die Schlüsselschritte sind zwei metallkatalysierte Reaktionen: eine palladiumkatalysierte intramoleku-

lare Larock-Anellierung und eine enantioselektive konjugierte Addition mit einem Scandium(III)-N,N'-Dioxid-Komplex als Katalysator. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, TES = Triethylsilyl.

Materialien mit hoher Energiedichte

C. He, J. M. Shreeve* ————— 6358–6362

█ Energetic Materials with Promising Properties: Synthesis and Characterization of 4,4'-Bis(5-nitro-1,2,3-2H-triazole) Derivatives

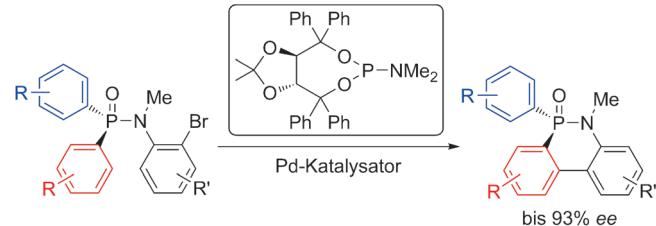
Energierich: Derivate von 4,4'-Bi(5-nitro-1,2,3-2H-triazol) wurden mithilfe verschiedener Funktionalisierungsstrategien synthetisiert. Die Explosioneigenschaften der Produkte und bekannter analoger, an allen Kohlenstoffatomen nitrierter Bi-azole wurden verglichen.



C-H-Aktivierung

Z.-Q. Lin, W.-Z. Wang, S.-B. Yan,
W.-L. Duan* ————— 6363–6367

█ Palladium-Catalyzed Enantioselective C–H Arylation for the Synthesis of P-Stereogenic Compounds



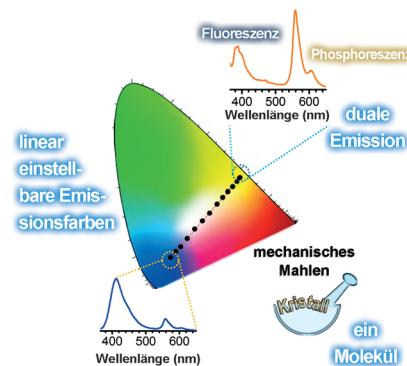
Chiral am Phosphor: Die Titelreaktion von *N*-(*o*-Bromaryl)diarylphosphinsäureamiden liefert Verbindungen mit einem stereogenen Phosphorzentrum mit guten

Enantioselektivitäten und in hohen Ausbeuten. Die Produkte lassen sich leicht in P-chirale Biphenylmonophosphan-Liganden umwandeln.

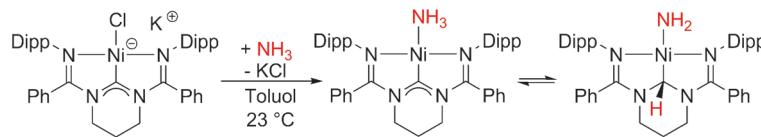
Mechanochromic Materialien

Z. Mao, Z. Yang, Y. Mu, Y. Zhang,*
Y. Wang, Z. Chi,* C. Lo, S. Liu, A. Lien,
J. Xu* ————— 6368–6371

█ Linearly Tunable Emission Colors Obtained from a Fluorescent–Phosphorescent Dual-Emission Compound by Mechanical Stimuli



Mahl' mir einen Regenbogen: Eine organische Verbindung zeigt ausgezeichnete duale Fluoreszenz und Phosphoreszenz bei Raumtemperatur als Folge von mechanischem Mahlen. Nach dem Farbmischungsprinzip lässt sich die Emissionsfarbe linear entlang einer geraden Linie durch die weiße Zone der Farbtafel einstellen.



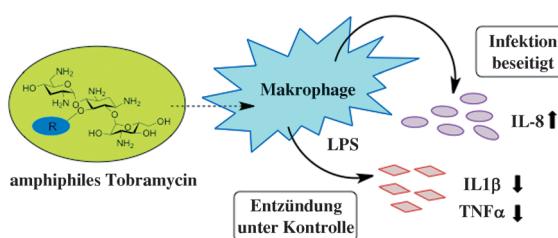
Nicht unschuldig ist die N-heterocyclische Carbeneinheit des NCN-Liganden in einem Nickel-„Pinzetten“-Komplex. Bei der ligandunterstützten Ammoniak-Aktivierung durch diesen Komplex resultiert eine lösungsmittelabhängige Gleichge-

wichtsmischung von Ammin- und Amido-Komplexen (siehe Schema; Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl), die in Lösung in vergleichbarem Ausmaß vorliegen. EXSY-NMR- und ND₃-Austauschexperimente bestätigen das Gleichgewicht.

Ammoniak-Aktivierung

R. M. Brown, J. Boraú García, J. Valjus, C. J. Roberts, H. M. Tuononen, M. Parvez, R. Roesler* **6372–6375**

Ammonia Activation by a Nickel NCN-Pincer Complex featuring a Non-Innocent N-Heterocyclic Carbene: Ammine and Amido Complexes in Equilibrium



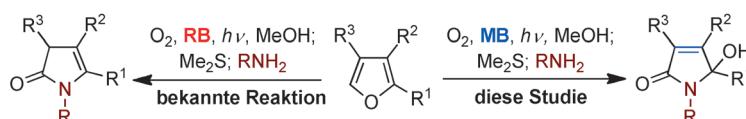
Doppelte Wirkung: Amphiphile antibakterielle Aminoglycoside, die zudem ähnlich Verteidigungspeptiden immunmodulierend wirken, werden durch Anhängen einer lipophilen Gruppe R (blaue Ellipse)

an Tobramycin erhalten. Die amphiphilen Tobramycin-Analoga verstärken die angeborene Immunantwort und bekämpfen Entzündungen als Folge eines septischen Schocks.

Antiinfektiva

G. Guchhait, A. Altieri, B. Gorityala, X. Yang, B. Findlay, G. G. Zhanal, N. Mookherjee, F. Schweizer* **6376–6380**

Amphiphilic Tobramycins with Immunomodulatory Properties



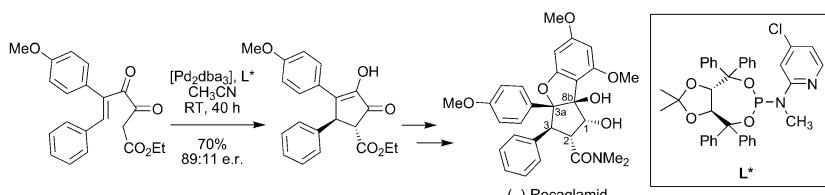
Sensibler Unterschied: Eine effiziente, durch Singulett-Sauerstoff ausgelöste Umwandlung von Furanen in 5-Hydroxy-1H-pyrrol-2(5H)-one wurde entwickelt (siehe Schema, rechts) und auf die Synthese wertvoller α,β -ungesättigter γ -Lac-

tame ausgedehnt. Diese nützliche Methode profitiert von den Photosensibilisator-Eigenschaften und dem Redoxverhalten von Methylenblau (MB), das sich in seiner Reaktivität vom Bengalrot (RB) unterscheidet.

Synthesemethoden

D. Kalaitzakis, A. Kouridaki, D. Noutsias, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis* **6381–6385**

Methylene Blue as a Photosensitizer and Redox Agent: Synthesis of 5-Hydroxy-1H-pyrrol-2(5H)-ones from Furan



Stereoselektiver Kreisverkehr: Eine Pd⁰-katalysierte asymmetrische Nazarov-Cyclisierung erzeugt einzelne Diastereomere von Cyclopentenonen mit zwei benachbarten Stereozentren mit hoher

optischer Reinheit und Ausbeute. Der Ligand der Wahl, L, vereint einen schwach koordinierenden Pyridinring mit einem TADDOL-Phosphoramidit. dba = Dibenzylidenaceton. MS = Molekularsieb.

Asymmetrische Synthese

K. Kitamura, N. Shimada, C. Stewart, A. C. Atesin, T. A. Atesin,* M. A. Tius* **6386–6389**

Enantioselective Palladium(0)-Catalyzed Nazarov-Type Cyclization



Elektronentransport

C. Wang, J. Zhang, G. Long, N. Aratani,
H. Yamada, Y. Zhao,
Q. Zhang* **6390–6394**



Großes Heteroacen: Das große π -konjugierte N-Heterochinon 6,10,17,21-tetra[(trisopropylsilyl)ethinyl]-5,7,9,11,16,18,20,22-octaazanonacene-8,19-dion (OANQ; siehe Bild; OTS = Octadecyltrichlorsilan) wurde synthetisiert und charakterisiert. Ein Feldeffekttransistor auf der Grundlage von OANQ-Einkristallen zeigt unter Umgebungsbedingungen Elektronenbeweglichkeiten bis $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Sol-Gel-Prozesse

J. Zhang, M. Zhang, L. Lin,
X. Wang* **6395–6399**

Icon: Sol Processing of Conjugated Carbon Nitride Powders for Thin-Film Fabrication

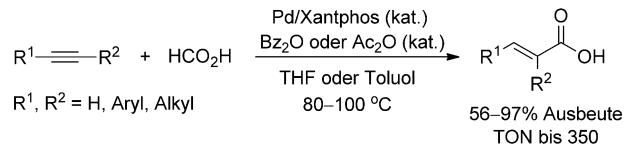
Starker Tobak: Sol-Engineering von graphitischen Kohlenstoffnitrid-Feststoffen mit stark oxidierenden Säuren wie HNO_3 ergibt stabile kolloidale Suspensionen, aus denen mithilfe von Eintauch-Beschichtungs-Techniken dünne Filme hergestellt werden können. Eine Polymermatrix und reversible Wasserstoffbrücken resultierten in Dünnschichtelektroden mit hoher mechanischer Stabilität und verbessertem Ladungstransport.



Synthesemethoden

J. Hou, J.-H. Xie,
Q.-L. Zhou* **6400–6403**

Icon: Palladium-Catalyzed Hydrocarboxylation of Alkynes with Formic Acid



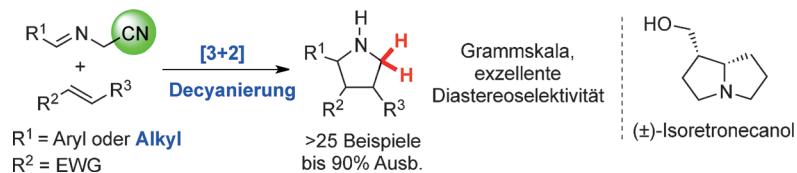
Nicht toxisch: Acrylsäuren sind wichtige chemische Grundstoffe. Die Titelreaktion liefert Acrylsäure und ihre Derivate ohne Einsatz von giftigem CO-Gas in guten

Ausbeuten und mit hohen Regioselektivitäten. Ac_2O = Essigsäureanhydrid, Bz_2O = Benzoesäureanhydrid, TON = Wechselzahl.

Heterocyclen-Synthese

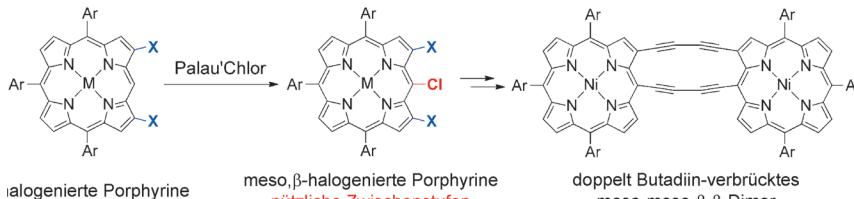
J. Li, H. Zhao, X. Jiang, X. Wang, H. Hu,
L. Yu, Y. Zhang* **6404–6408**

Icon: The Cyano Group as a Traceless Activation Group for the Intermolecular [3+2] Cycloaddition of Azomethine Ylides: A Five-Step Synthesis of (\pm) -Isoretronecanol



Spurlos verschwunden: Eine stereo-selektive Cycloadditionsstrategie bietet effizienten Zugang zu einer Vielzahl von 5-unsubstituierten Pyrrolidinen und ermöglichte eine fünfstufige Totalsynthese von

Isoretronecanol (siehe Schema). Eine neuartige Rolle von Natriumborhydrid bei der reduktiven Decyanierung wurde beobachtet.



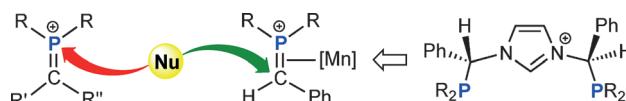
Die Chlorierung β -halogenierter Porphyrine mit 2-Chlor-1,3-bis(methoxy-carbonyl)guanidin (Palau's Chlor) erfolgt selektiv an der freien benachbarten Meso-Position. Die resultierenden meso,β-halogenierten Porphyrine sind nützliche

Zwischenstufen auf dem Weg zu porphyrinbasierten ausgedehnten π -Systemen. So wurde Meso-chlor- β -iodporphyrin schrittweise in ein effizient konjugiertes doppelt Butadiin-verbrücktes meso-meso- β - β -Porphyrindimer überführt.

Porphyrinoide

N. Fukui, H. Yorimitsu,*
A. Osuka* **6409–6412**

meso,β-Oligohaloporphyrins as Useful Synthetic Intermediates of Diphenylamine-Fused Porphyrin and meso-to-meso β -to- β Doubly Butadiyne-Bridged Diporphyrin



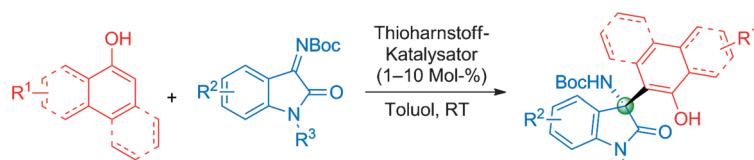
Rolle rückwärts: Methylenephosphoniumsalze, die an ein Manganzentrum koordiniert sind, reagieren „Iminium-artig“ mit Nukleophilen (Nu; siehe Schema). Diese ungewöhnliche Umpolung ermöglicht die direkte Bildung von Kohlenstoff-

Heteroatom-Bindungen. Der Nutzen der Reaktion wurde durch die Synthese von neuartigen chiralen Pinzetten-artigen Phosphan-NHC-Phosphan-Liganden demonstriert (NHC = N-heterocyclisches Carben).

Mangan-Komplexe

D. A. Valyaev,* O. A. Filippov, N. Lugan,*
G. Lavigne, N. A. Ustynyuk **6413–6417**

Umpolung of Methylenephosphonium Ions in Their Manganese Half-Sandwich Complexes and Application to the Synthesis of Chiral Phosphorus-Containing Ligand Scaffolds



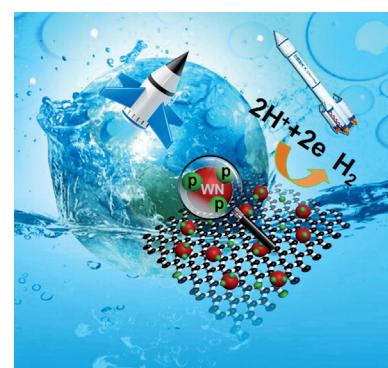
Auf die sanfte Tour: Ein von Chinin abgeleiteter Thioharnstoff-Organokatalysator bewirkt die asymmetrische Addition von Naphtholen und aktivierten Phenolen an Isatin-Ketimine (siehe Schema; Boc = *tert*-Butoxycarbonyl). Unter milden Bedin-

gungen resultieren chirale 3-Amino-2-oxindole mit einem quartären Stereozentrum in hohen Ausbeuten (bis zu 99 %) und mit exzellenter Enantioselektivität (bis zu 99 % ee).

Asymmetrische Katalyse

M. Montesinos-Magraner, C. Vila,
R. Cantón, G. Blay, I. Fernández,
M. C. Muñoz, J. R. Pedro* **6418–6422**

Organocatalytic Asymmetric Addition of Naphthols and Electron-Rich Phenols to Isatin-Derived Ketimines: Highly Enantioselective Construction of Tetrasubstituted Stereocenters



Eine Aktivitätssteigerung durch Modifizierung von Wolframnitrid auf reduziertem Graphenoxid mit Phosphor ergibt einen billigen und leistungsstarken edelmetallfreien Elektrokatalysator für die Wasserstoffentwicklung. Der Katalysator beginnt bei einem sehr niedrigen Überpotential, hat eine kleine Tafel-Steigung und eine große Austauschstromdichte in Säure und war in beschleunigten Ausdauertests stabil.

Elektrokatalyse

H. Yan, C. Tian,* L. Wang, A. Wu,
M. Meng, L. Zhao, H. Fu* **6423–6427**

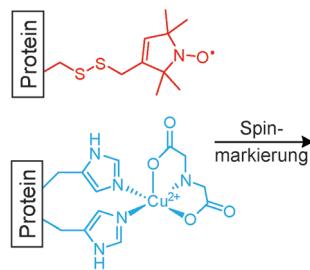
Phosphorus-Modified Tungsten Nitride/Reduced Graphene Oxide as a High-Performance, Non-Noble-Metal Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction



Proteinstrukturen

T. F. Cunningham, M. R. Puttermann,
A. Desai, W. S. Horne,*
S. Saxena* **6428–6432**

 The Double-Histidine Cu²⁺-Binding Motif: A Highly Rigid, Site-Specific Spin Probe for Electron Spin Resonance Distance Measurements



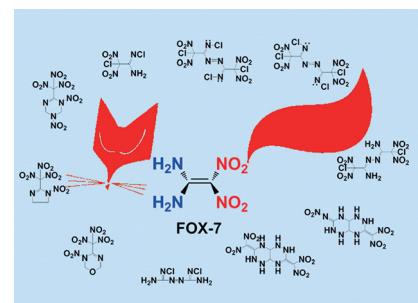
Abstandsmessung: Ein Dihistidin-Cu²⁺-Bindungsmotiv (im Bild blau) wurde als starre Spinsonde für Abstandsmessungen mittels Elektron-Elektron-Doppelresonanz (DEER) genutzt und lieferte deutlich engere und besser interpretierbare Abstandsverteilungen als eine gewöhnliche flexible Spinmarkierung (rot). Molekulare Modellierung eines unmarkierten Proteins ergab einen Abstand, der bis auf 0.5 Å dem experimentellen Wert entsprach.

Energetische Materialien

H. Gao,* J. M. Shreeve* **6433–6436**

 The Many Faces of FOX-7: A Precursor to High-Performance Energetic Materials

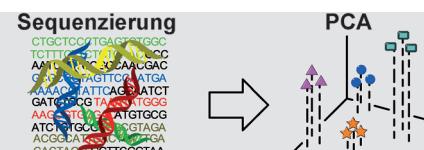
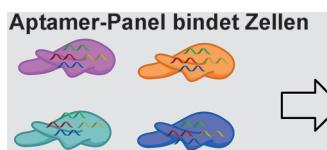
Feuriger Fuchs: Derivate von 1,1-Diamino-2,2-dinitroethen (FOX-7) sind thermisch stabil und von hoher Dichte, sie haben positive Bildungswärmen und eine akzeptable Sauerstoffbalance, und sie verfügen über ausgezeichnete Detonationseigenschaften. FOX-7 ist daher eine ausgezeichnete Vorstufe für energetische Materialien.



Sensoren

S. Goodwin, A. M. Gade, M. Byrom,
B. Herrera, C. Spears, E. V. Anslyn,*
A. D. Ellington* **6437–6440**

 Next-Generation Sequencing as Input for Chemometrics in Differential Sensing Routines



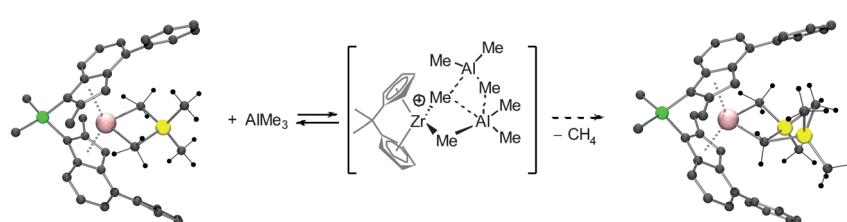
Aufgedröselt: Nukleinsäuresequenzen und Sequenzähler bilden multivariable Daten, die nicht räumlich aufgetragen werden müssen. Aptamere dienen als halbspezifische Rezeptoren für die Differenzierung der Zelllinien, deren Kreuzre-

aktivität beobachtet wurde. Eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) liefert hochdimensionale Ergebnisdiagramme, die eine Unterscheidung komplexer und kaum verschiedener Analyte in einer Mischung gestatten.

Polymerisationskatalysatoren

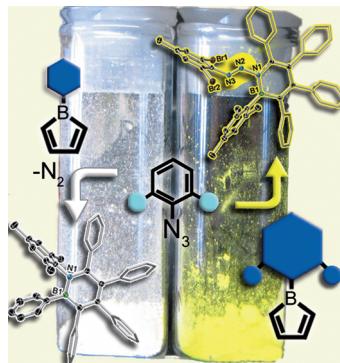
G. Theurkauff, A. Bondon, V. Dorcet,
J.-F. Carpentier,* E. Kirillov* **6441–6444**

 Heterobi- and -trimetallic Ion Pairs of Zirconocene-Based Isolelective Olefin Polymerization Catalysts with AlMe₃



Zirconocen-AlMe₃-Addukte binden reversibel ein zusätzliches AlMe₃-Moleköl unter Bildung von Heterodreikernspezies. Ein solches AlMe₃-Addukt zerstetzt sich

langsam unter C-H-Aktivierung in einer Methylbrücke unter Bildung des dreikernigen Produkts $\{Zr(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Me})AlMe(\mu\text{-Me})AlMe_2\}$.



BuNt mit großem B und N: 1,2-Azaborinin-substituierte Azofarbstoffe wurden durch Reaktion sterisch anspruchsvoller Borole mit organischen Aziden hergestellt. Der Ringerweiterungsmechanismus der unerwarteten Bildung der leuchtend gelben Chromophore wurde mit Dichtefunktionalrechnungen untersucht.

B,N-Azofarbstoffe

H. Braunschweig,* M. A. Celik, F. Hupp,
I. Krummenacher,
L. Mailänder _____ **6445–6449**

Synthese BN-isosterer Verbindungen von Azofarbstoffen durch Ringerweiterung von Borolen mit Aziden



Durch kostengünstige Cobalt-Katalyse unter Verwendung von Enolderivaten konnte die C-H-Alkenylierung von nicht-aktivierten (Hetero)Arenen erreicht werden. Der vielseitige Cobalt-Katalysator

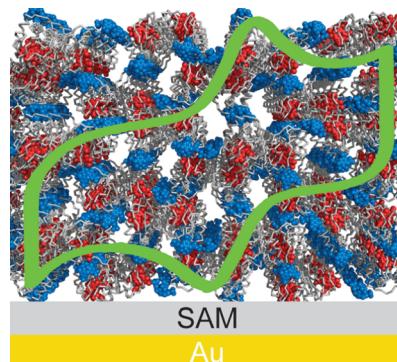
ermöglichte anspruchsvolle C-H-/C-O-Funktionalisierungen mit Alkenylacetaten, -carbamaten, -carbonaten und -phosphaten in einer stereokonvergenten Reaktion bei Umgebungstemperatur.

C-H-Aktivierung

M. Moselage, N. Sauermann,
S. C. Richter,
L. Ackermann* _____ **6450–6453**

C-H-Alkenylierungen mit Alkenylacetaten, -phosphaten, -carbonaten und -carbamaten durch Cobalt-Katalyse bei 23 °C

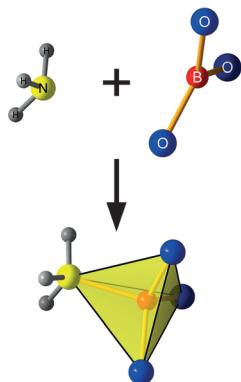
Kristallkontakt: Calixarene kann als „molekularer Klebstoff“ für das Wachstum von Cyt-c-Kristallen auf SAM-modifizierten Goldelektroden genutzt werden. Die Charakterisierung mittels Cyclovoltammetrie ergab eine bemerkenswerte Menge an elektroaktiven Cyt-c-Molekülen. Die über die Elektrode ansprechbare Proteinmenge ist um Größenordnungen höher als in gewöhnlichen Multischichtsystemen.



Protein-Elektrochemie

R. E. McGovern, S. C. Feifel, F. Lisdat,*
P. B. Crowley* _____ **6454–6457**

Cytochrom-c-Calixaren-Kristalle auf Elektroden: intermolekularer Elektronentransfer zwischen definiert lokalisierten Redoxzentren



Neues Amminationsprogramm: Die erste Verbindung im Bereich der Amminborate wurde mithilfe eines Multianvil-Hochdruck-/Hochtemperatur-Experiments synthetisiert. Das zuvor unbekannte Addukt von Ammoniak mit der anorganischen BO_3 -Gruppe eines Borats kann mit diesem Verfahren stabilisiert werden, was ein $\text{BO}_3(\text{NH}_3)_2$ -Tetraeder als neues Strukturelement zur Folge hat.

Amminborate

G. Sohr, N. Ciaghi, M. Schauperl,
K. Wurst, K. R. Liedl,
H. Huppertz* _____ **6458–6461**

Hochdrucksynthese von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2[\text{B}_3\text{O}_5(\text{NH}_3)_2]$: ein grundlegender Weg in die Substanzklasse der Amminborate

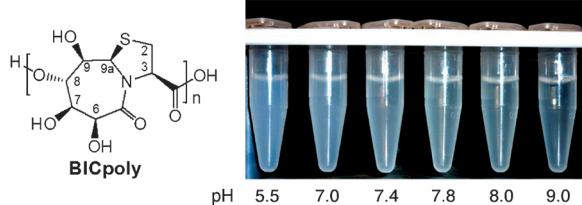
Innentitelbild

Wirkstoffträger

A. Ewe, A. Jansen de Salazar,
K. Lemmnitzer, M. Marsch, A. Aigner,*
A. Geyer* **6462–6467**



Regioselektive Ringöffnungspolymerisation einer Polyhydroxycarbonsäure zu einem nanoskaligen Trägermaterial mit pH-abhängiger Stabilität und verzögter Wirkstofffreisetzung



Polyhydroxycarbonsäure als Nanocarrier:

Durch Ringöffnungspolymerisation mit hoher Regioselektivität wird ein Polyester (BICpoly) erhalten, der in wässriger Phase als Nanopartikel oder dünner Film ausfällt werden kann. Seine bei niedrigen

pH-Werten völlige Stabilität und bei höherem pH rückstandslose Hydrolyse in biokompatible Monomere sowie die Beladbarkeit mit Wirkstoffen machen **BICpoly** zu einem attraktiven Trägermaterial für medizinische 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.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

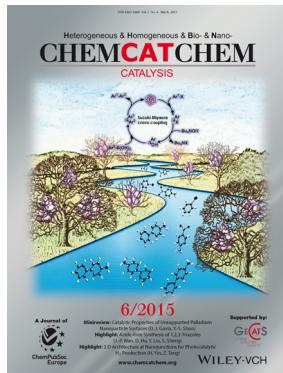


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

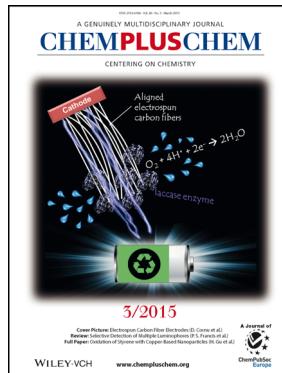
Weitere Informationen zu:



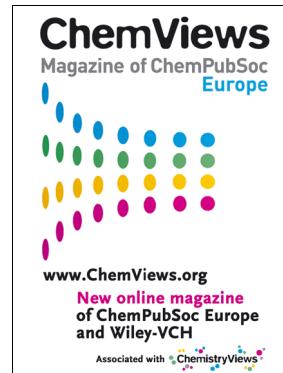
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org