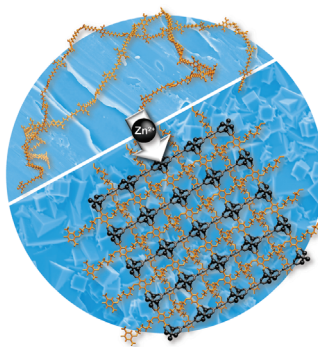


... Cyclobutadien (CBD) und Pentalen, werden durch Einführung eines Metallkomplexfragments über eine [2+2]-Cycloaddition von Osmapentalin mit Alkinen stabilisiert. Wie J. Zhu, H. Xia, et al. in der Zuschrift auf S. 6279 ff. berichten, absorbieren die metallaaromatischen Moleküle in einem breiten Spektralbereich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

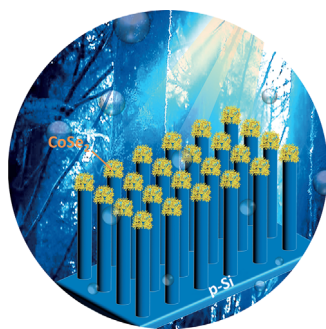
## Hybridmaterialien

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.



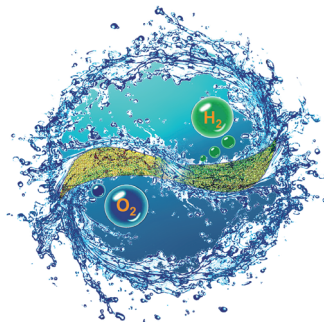
## Wasserspaltung (1)

Heterostrukturen aus p-Si-Mikrodrähten und Nanostäben aus orthorhombischem CoSe<sub>2</sub> 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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

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

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

### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://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](mailto:mschulz@wiley-vch.de)

[jspiess@wiley-vch.de](mailto: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](http://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*

6186 – 6189

## Autoren-Profil



„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

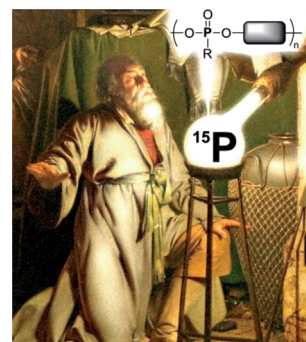
## Kurzaufsätze

### 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 phosphorasierten Polymeren attraktive Materialien für zukünftige Anwendungen machen könnten.

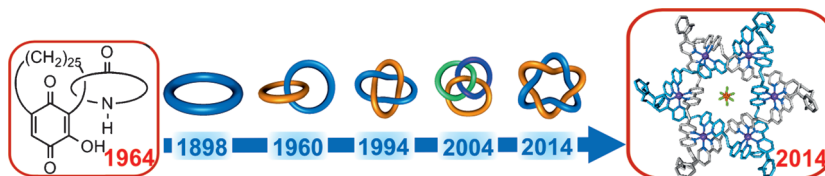


## Aufsätze

### 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 Templatsynthesen öffneten den Zugang zu komplexen Systeme-

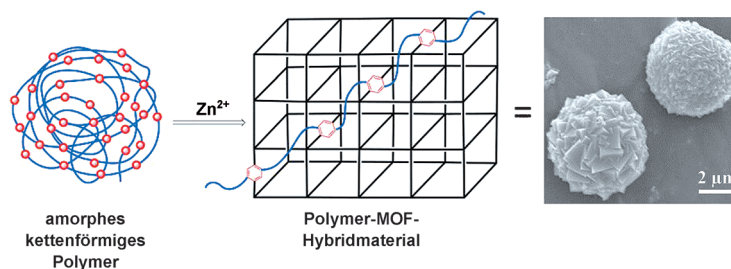
men höherer Ordnung. Dieser Aufsatz beschreibt die verschiedenen Strategien und deren Anwendungen und untersucht die Herausforderungen, die auf dem Gebiet der chemischen Topologie verbleiben.

## Zuschriften

### Hybridmaterialien

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

polyMOFs: A Class of Interconvertible Polymer-Metal-Organic-Framework Hybrid Materials



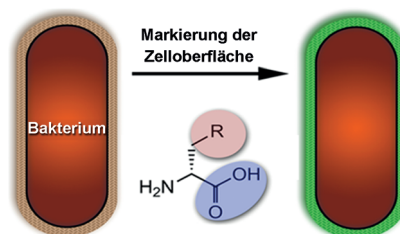
Eine „Bottom-up“-Strategie überführt nichtporöse eindimensionale amorphe Polymermaterialien in poröse kristalline PolyMOF-Materialien. Die Produkte verbinden die Vorteile der Porosität und

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

### Frontispiz



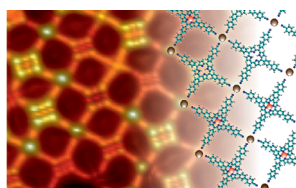
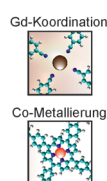
**Transpeptidasedomänen** von Penicillin-bindenden Proteinen katalysieren den Einbau exogener D-Aminosäuren in die Oberfläche von Bakterienzellen. Die Substrate können unterschiedliche Seitenketten (siehe Bild, rosa) haben, und dieses promiskuitive Enzym kommt auch mit Veränderungen am C-Terminus klar (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. Birabakaran, D. Vezenov, M. M. Pires\* 6256 – 6260

Metabolic Profiling of Bacteria by Unnatural C-terminated D-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.

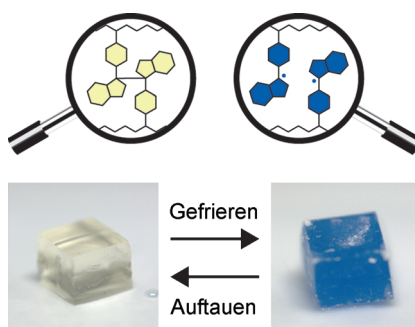
### Oberflächenarchitekturen

J. I. Urgel, D. Eciya,\* 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.



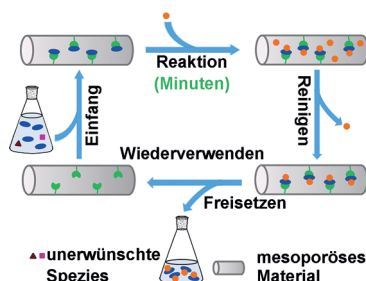
### Mechanochemie

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

Mechanophores 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 Siliciumdioxidnanopartikel als Nanoreaktoren. Beim Vergleich mit herkömmlicher Flüssigphasenmarkierung besticht der Festphasenansatz durch schnellere Reaktionen (binnen 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



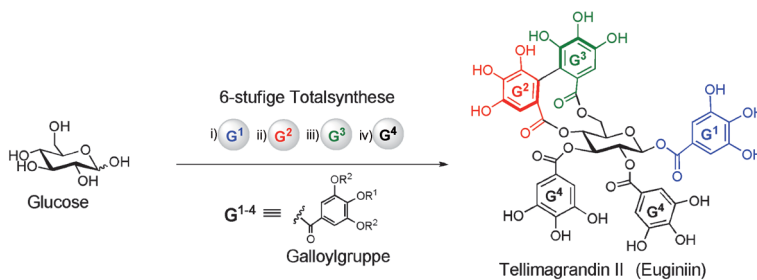


## Regioselektive Katalyse

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



Total Synthesis of Ellagitannins through  
Regioselective Sequential Functionaliza-  
tion of Unprotected Glucose



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

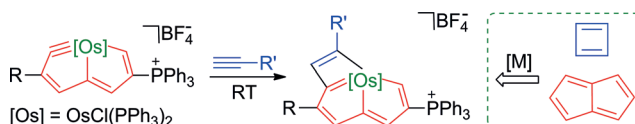
ziellen und regioselektiven Funktionali-  
sierung der Hydroxygruppen von nicht-  
geschützter Glucose.

## Metallacyklen

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 Mole-  
küle,** Cyclobutadien und Pentalen, wurden  
durch Einführen eines Metallfragments  
stabilisiert. Die [2+2]-Cycloaddition eines  
Osmopentalins mit Alkinen ergab metall-

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

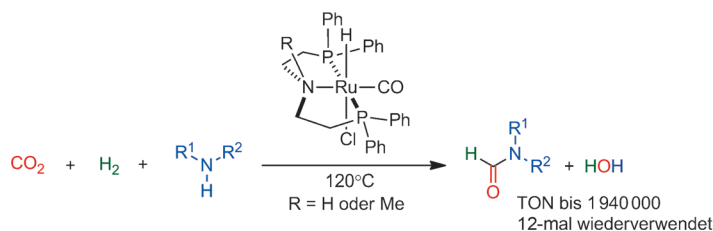
## Titelbild

## Hydrierungen

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



Highly Efficient Ruthenium-Catalyzed N-  
Formylation of Amines with  $H_2$  and  $CO_2$



**Amide aus  $CO_2$ :** Ein Ruthenium-„Pinzet-  
ten“-Katalysator hydriert  $CO_2$  für die effi-  
ziente 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 erken-  
nen.

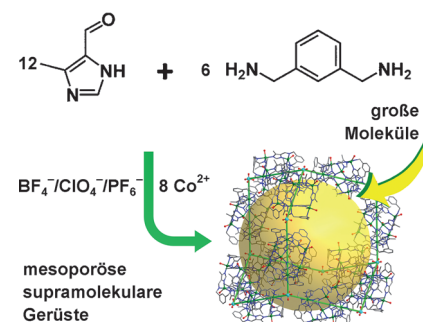
## Selbstorganisation

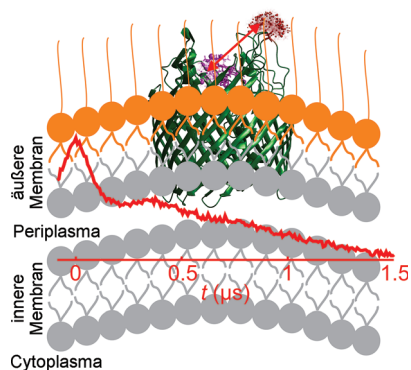
D. Luo, X.-P. Zhou,\* D. Li\* 6288–6293



Beyond Molecules: Mesoporous  
Supramolecular Frameworks Self-Assem-  
bled from Coordination Cages and Inor-  
ganic Anions

**Großer Hohlraum:** Eine Reihe rautenför-  
miger supramolekularer Gerüste mit  
Mesoporen wurde mithilfe mehrerer Arten  
von Wechselwirkungen (kovalente und  
dative Bindungen sowie schwache C-  
H...X-Wasserstoffbrücken (X = O, F und  
 $\pi$ )) zwischen Metall-Imidazolat-Koordi-  
nationskäfigen und verschiedenen An-  
ionen aufgebaut. Die Hohlräume sind so  
groß, dass sie organische Farbstoff-  
moleküle, Koordinationskäfige oder Vita-  
min  $B_{12}$  aufnehmen können.



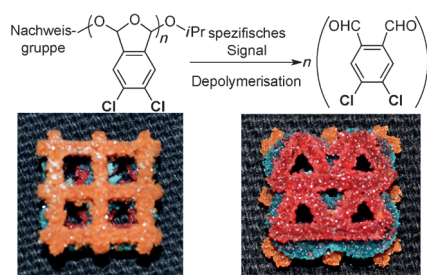


**Genaue Abstände** in einem äußeren Membranprotein in ganzen *E. coli*-Zellen und isolierten äußeren Membranen wurden mit einer neuen Methode gemessen. Diese macht es auf elegante Weise möglich, Konformationsänderungen und Protein-Protein/Liganden-Wechselwirkungen unter natürlichen Bedingungen zu untersuchen,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

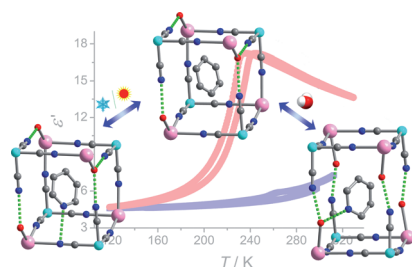


**Selektives Lasersintern** ergibt neuartige selbstzerstörende Polymere. Diese synthetischen Materialien verstärken selbstständig makroskopische und nichtlokalierte Veränderungen des Materials als Antwort auf spezifische molekulare Eingaben. Das Verhalten des Materials variiert in Abhängigkeit vom angewendeten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

### Polymere

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

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



**Ein Wechsel der Dielektrizitätskonstante** wird für (HPy)<sub>2</sub>[Na(H<sub>2</sub>O)Co(CN)<sub>6</sub>] (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.

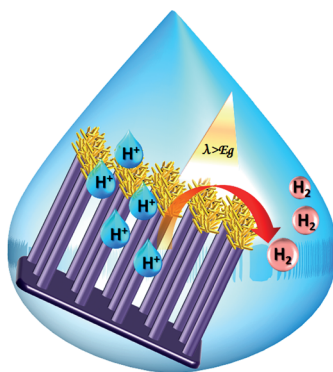
### Phasenübergänge

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<sub>2</sub>-Nanostäben und p-Si-Mikrodrähten sind effiziente Photokathoden für die Wasserstoffherzeugung mithilfe von Sonnenlicht. Bei 0 V gegen die reversible Wasserstoffelektrode wurden hohe Photoströme bis 9 mA cm<sup>-2</sup> erzielt, die durch einen geringen Ladungstransferwiderstand an den Grenzflächen zwischen Si und CoSe<sub>2</sub> sowie zwischen CoSe<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>:  
A Promising Photocathode Based on a  
Non-noble Metal Catalyst for Photo-  
electrochemical Hydrogen Evolution



**Innen-Rücktitelbild**





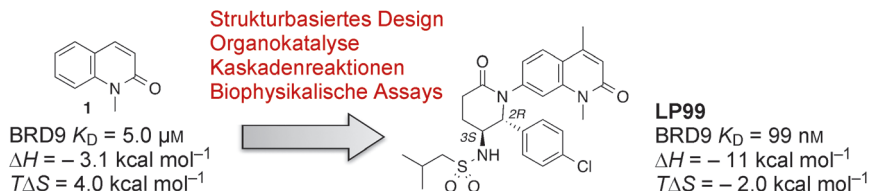
## Inhibitoren



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

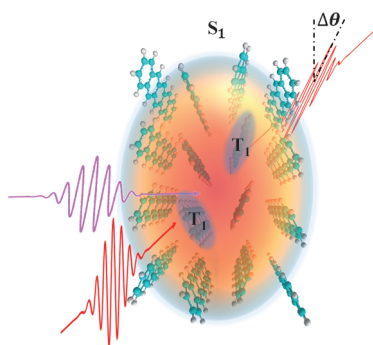


## Nichtlineare Optik

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



Large Optical Nonlinearity Induced by Singlet Fission in Pentacene Films



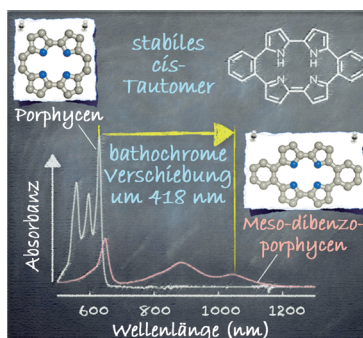
In **Pentacenefilmen** kann eine durch Singulettspaltung induzierte nichtlineare optische Antwort mit einer nichtlinearen Suszeptibilitätsgröße von bis zu  $10^{-9}$  esu beobachtet werden. Diese effiziente nichtlineare optische Antwort wurde erfolgreich genutzt, um ultraschnelles optisches Schalten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

## Porphycene

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



meso-Dibenzoporphycene has a Large Bathochromic Shift and a Porphycene Framework with an Unusual *cis* Tautomeric Form



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.

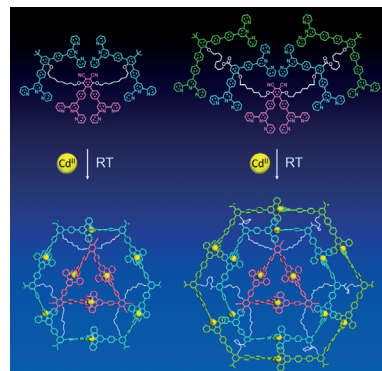
## Supramolekulare Chemie

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

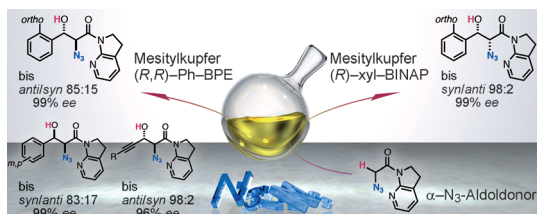


Facile Self-Assembly of Metallo-Supramolecular Ring-in-Ring and Spiderweb Structures Using Multivalent Terpyridine Ligands

**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 tetraope Zwischenstufe wurde mechanistisch untersucht. Mithilfe dieser Liganden-Designstrategie wurde ein dreilagiges metallasupramolekulares Spinnennetz aufgebaut.







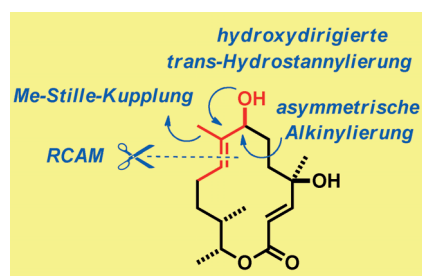
**Die Diastereoselektivität** der Cu-katalysierten Aldolreaktion eines  $\alpha$ -Azido-7-azaindolinyllamids mit aromatischen *ortho*-substituierten Aldehyden kann über den chiralen Liganden gesteuert werden.

Eine vicinaler Azidoalkohol führte zum Aziridin, und die Hydrolyse des 7-Azaindolinyllamids lieferte enantiomerenangereicherte  $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ -azidocarbonsäuren.

## Asymmetrische Katalyse

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

Direct Catalytic Asymmetric Aldol  
Reaction of an  $\alpha$ -Azido Amide



**Indirekt, aber dirigiert:** Das Antibiotikum Dihydrocineromyin B ist einer von zahlreichen 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*-Hydrostannylierung eines Alkins. Die Methode ist effizient, breit anwendbar und für Diversifizierungen im späten Stadium geeignet.

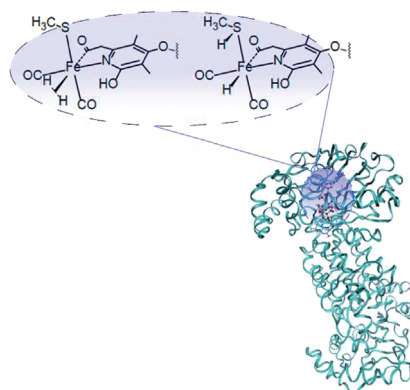
## Alkinmetathese

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

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



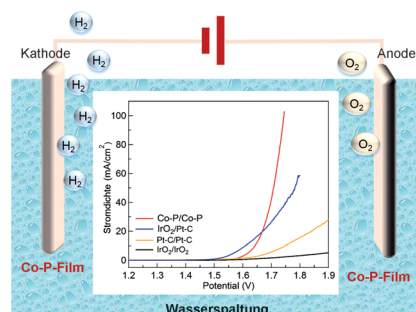
**Hydrogenasen vermitteln** die Umwandlung von  $H_2$  in Hydrid und Protonen. Zwischenstufen und Übergangszustandsstrukturen für  $H_2$ -Aktivierung und Hydridtransfer in [Fe]-Hydrogenase wurden untersucht (siehe Bild, seitlich gebundenes  $H_2$  und eine Hydrid-Zwischenstufe). Das gesamte Protein muss 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  $H_2$  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  $IrO_2$ /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**

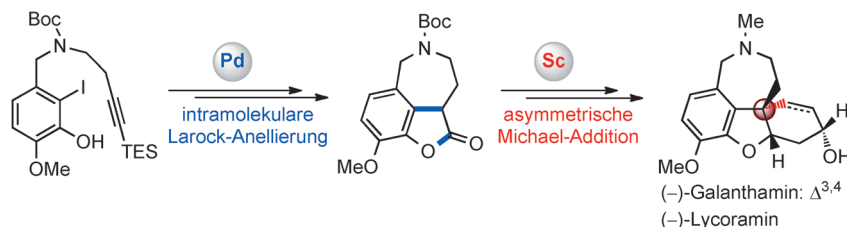


## Alkaloide

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 enantio-selektive 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 Characteriza-  
tion of 4,4'-Bis(5-nitro-1,2,3-*H*-triazole)  
Derivatives

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

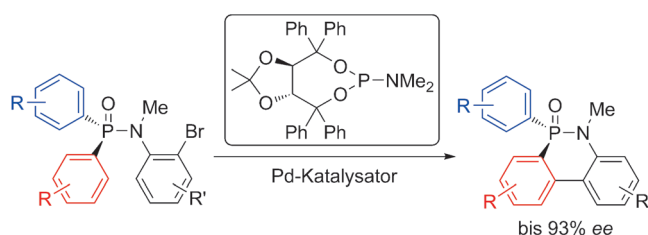


## C-H-Aktivierung

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)diarylphosphinsäure-amiden liefert Verbindungen mit einem stereogenen Phosphorzentrum mit guten

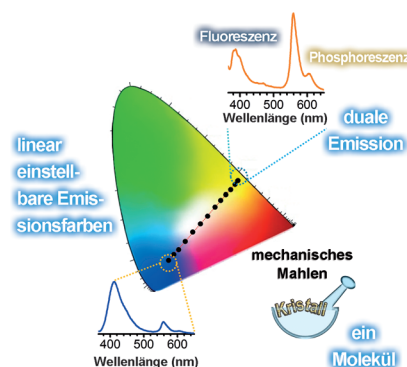
Enantioselektivitäten und in hohen Ausbeuten. Die Produkte lassen sich leicht in P-chirale Biphenylmonophosphan-Liganden umwandeln.

## Mechanochrome Materialien

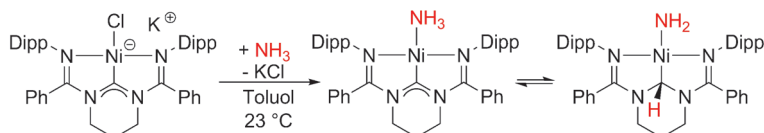
Z. Mao, Z. Yang, Y. Mu, Y. Zhang,\*  
Y. Wang, Z. Chi,\* C. Lo, S. Liu, A. Lien,  
J. Xu\* — 6368 – 6371



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 Farbtabelle einstellen.



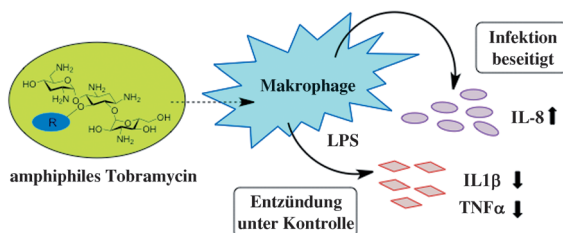
**Nicht unschuldig** ist die N-heterocyclische Carbeneinheit des NCN-Liganden in einem Nickel-„Pinzetten“-Komplex. Bei der ligandunterstützten Ammoniak-Aktivierung durch diesen Komplex resultiert eine lösungsmittelabhängige Gleichge-

wichtsmischung von Ammin- und Amidkomplexen (siehe Schema; Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl), die in Lösung in vergleichbarem Ausmaß vorliegen. EXSY-NMR- und  $\text{ND}_3$ -Austauschexperimente bestätigen das Gleichgewicht.

## Ammoniak-Aktivierung

R. M. Brown, J. Borau Garcia, 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



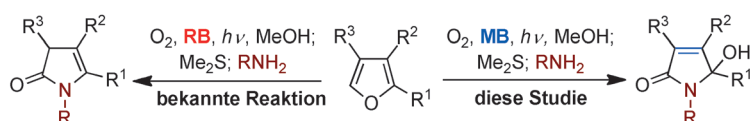
**Doppelte Wirkung:** Amphiphile antibakterielle Aminoglycoside, die zudem ähnlich Verteidigungspeptiden immunmodulierend wirken, werden durch Anhängen einer lipophilen Gruppe R (blaue Ellipse)

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. Zhanel, N. Mookherjee, F. Schweizer\* 6376–6380

Amphiphilic Tobramycins with Immunomodulatory Properties



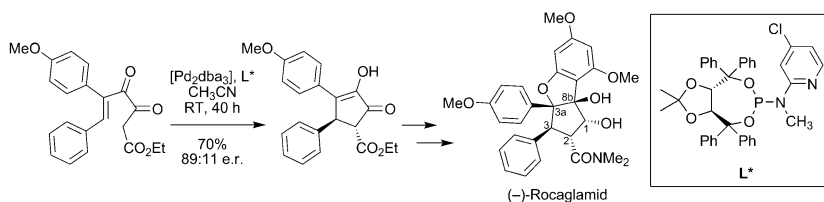
**Sensibler Unterschied:** Eine effiziente, durch Singulett-Sauerstoff ausgelöste Umwandlung von Furanen in 5-Hydroxy-1H-pyrrol-2(5H)-one wurde entwickelt (siehe Schema, rechts) und auf die Synthese wertvoller  $\alpha,\beta$ -ungesättigter  $\gamma$ -Lac-

tame ausgedehnt. Diese nützliche Methode profitiert von den Photosensibilisator-Eigenschaften und dem Redoxverhalten von Methyleneblau (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 Furans



**Stereoselektiver Kreisverkehr:** Eine  $\text{Pd}^0$ -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 = Dibenzylidenacetone. MS = Molekularsieb.

## Asymmetrische Synthese

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

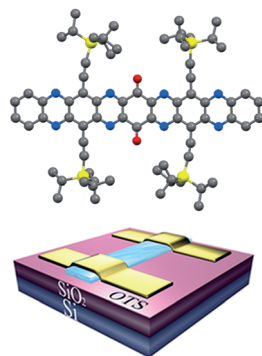
Enantioselective Palladium(0)-Catalyzed Nazarov-Type Cyclization





## Elektronentransport

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



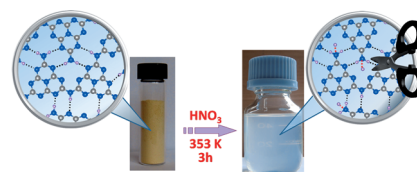
**Großes Heteroacene:** Das große  $\pi$ -konjugierte N-Heteroquinon 6,10,17,21-tetra[triisopropylsilyl]ethynyl-5,7,9,11,16,18,20,22-octaazanonacene-8,19-dion (OANQ; siehe Bild; OTS = Octadecyltrichlorsilan) wurde synthetisiert und charakterisiert. Ein Feldeffekttransistor auf der Grundlage von OANQ-Einkristallen 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

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

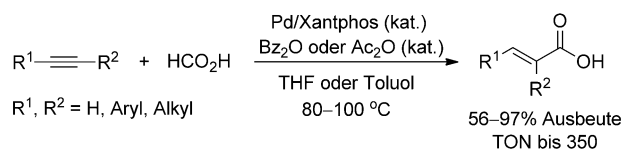
**Starker Tobak:** Sol-Engineering von graphitischen Kohlenstoffnitrid-Feststoffen mit stark oxidierenden Säuren wie  $\text{HNO}_3$  ergibt stabile kolloidale Suspensionen, aus denen mithilfe von Eintauch-Beschichtungs-Techniken dünne Filme hergestellt werden können. Eine Polymermatrix und reversible Wasserstoffbrücken resultierten in Dünnschichtelektroden mit hoher mechanischer Stabilität und verbessertem Ladungstransport.



## Synthesemethoden

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

Palladium-Catalyzed Hydrocarboxylation of Alkynes with Formic Acid



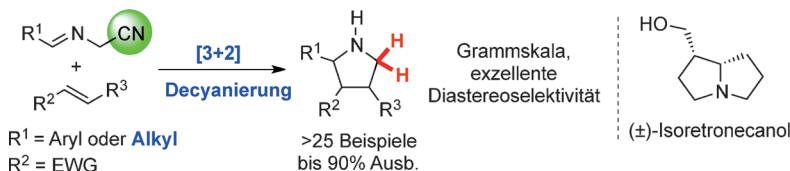
**Nicht toxisch:** Acrylsäuren sind wichtige chemische Grundstoffe. Die Titelreaktion liefert Acrylsäure und ihre Derivate ohne Einsatz von giftigem CO-Gas in guten

Ausbeuten und mit hohen Regioselektivitäten.  $\text{Ac}_2\text{O}$  = Essigsäureanhydrid,  $\text{Bz}_2\text{O}$  = Benzoesäureanhydrid, TON = Wechselzahl.

## Heterocyclen-Synthese

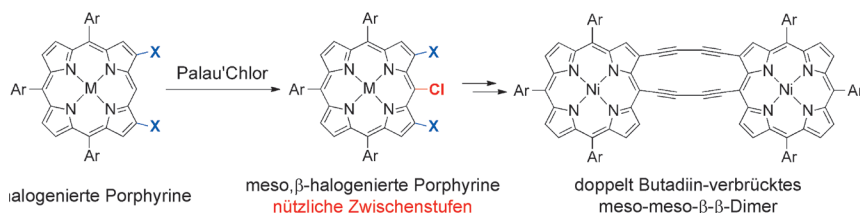
J. Li, H. Zhao, X. Jiang, X. Wang, H. Hu,  
L. Yu, Y. Zhang\* 6404 – 6408

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 stereoselektive 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.



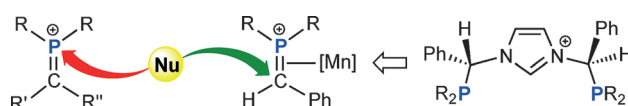
**Die Chlorierung** β-halogenierter Porphyrine mit 2-Chlor-1,3-bis(methoxycarbonyl)guanidin (Palau'Chlor) erfolgt selektiv an der freien benachbarten Meso-Position. Die resultierenden meso,β-halogenierten Porphyrine sind nützliche

Zwischenstufen auf dem Weg zu porphyrinbasierten ausgedehnten π-Systemen. So wurde Meso-chlor-β-iodporphyrin schrittweise in ein effizient konjugiertes doppelt Butadien-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 Butadiene-Bridged Diporphyrin



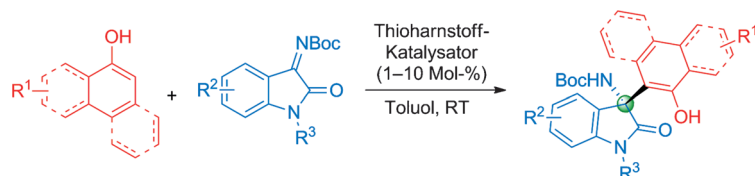
**Rolle rückwärts:** Methylenphosphoniumsalze, die an ein Manganzentrum koordiniert sind, reagieren „Iminium-artig“ mit Nukleophilen (Nu; siehe Schema). Diese ungewöhnliche Umpolung ermöglicht die direkte Bildung von Kohlenstoff-

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. Luga,\*  
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).

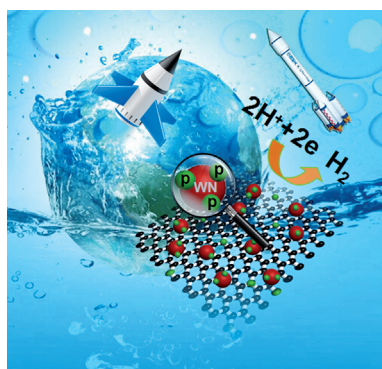
## Asymmetrische Katalyse

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 Wolframnitridd 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 Ausdauer-Tests 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

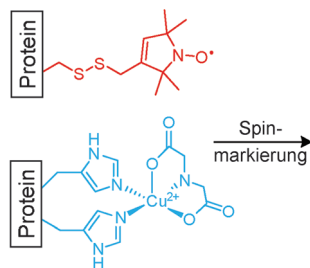


## Proteinstrukturen

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



The Double-Histidine Cu<sup>2+</sup>-Binding Motif:  
A Highly Rigid, Site-Specific Spin Probe  
for Electron Spin Resonance Distance  
Measurements



**Abstandsmessung:** Ein Dihistidin-Cu<sup>2+</sup>-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.

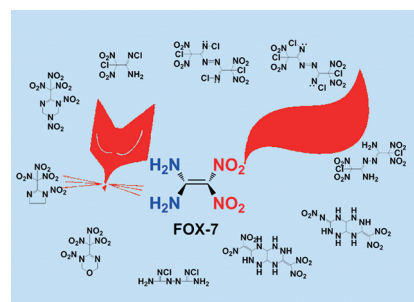
## Energetische Materialien

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 Detonationsseigenschaften. FOX-7 ist daher eine ausgezeichnete Vorstufe für energetische Materialien.



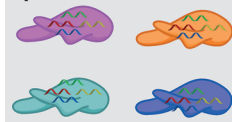
## Sensoren

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

### Aptamer-Panel bindet Zellen



### Sequenzierung



### PCA



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

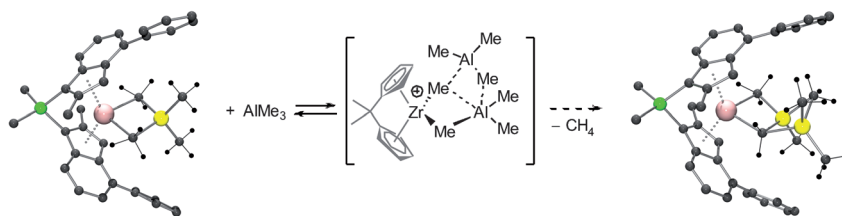
aktivität beobachtet wurde. Eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) liefert hochdimensionale Ergebnisdigramme, die eine Unterscheidung komplexer und kaum verschiedener Analyte in einer Mischung gestatten.

## Polymerisationskatalysatoren

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



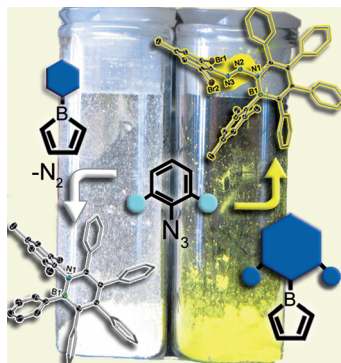
Heterobi- und -trimetallic Ion Pairs of  
Zirconocene-Based Ioselective Olefin  
Polymerization Catalysts with AlMe<sub>3</sub>



**Zirconocen-AlMe<sub>3</sub>-Addukte** binden reversibel ein zusätzliches AlMe<sub>3</sub>-Molekül unter Bildung von Heterodreikernspezies. Ein solches AlMe<sub>3</sub>-Addukt zersetzt sich

langsam unter C-H-Aktivierung in einer Methylbrücke unter Bildung des dreikernigen Produkts {Zr(μ-CH<sub>2</sub>)(μ-Me)AlMe<sub>2</sub>(μ-Me)AlMe<sub>2</sub>}.



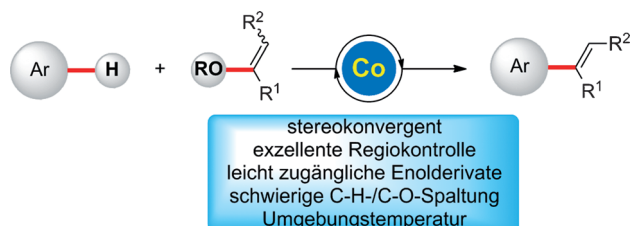


**BuNt mit großem B und N:** 1,2-Azaborin-substituierte Azofarbstoffe wurden durch Reaktion sterisch anspruchsvoller Borole mit organischen Aziden hergestellt. Der Ringerweiterungsmechanismus der unerwarteten Bildung der leuchtend gelben Chromophore wurde mit Dichtefunktionalrechnungen untersucht.

### 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

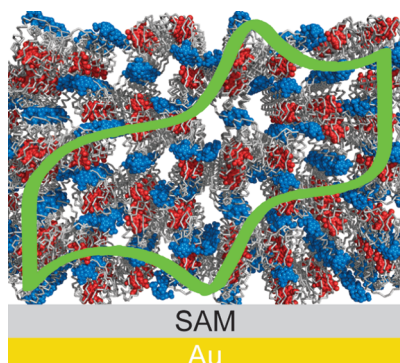
ermöglichte anspruchsvolle C-H-/C-O-Funktionalisierungen mit Alkenylacetaten, -carbamaten, -carbonaten und -phosphaten in einer stereokonvergenten Reaktion bei Umgebungstemperatur.

### 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

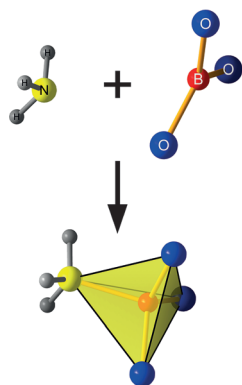
**Kristallkontakt:** Calixaren kann als „molekularer Klebstoff“ für das Wachstum von Cyt-*c*-Kristallen auf SAM-modifizierten Goldelektroden genutzt werden. Die Charakterisierung mittels Cyclovoltammetrie ergab eine bemerkenswerte Menge an elektroaktiven Cyt-*c*-Molekülen. Die über die Elektrode ansprechbare 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<sub>3</sub>-Gruppe eines Borats kann mit diesem Verfahren stabilisiert werden, was ein BO<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)-Tetraeder als neues Strukturelement zur Folge hat.

### Amminborate

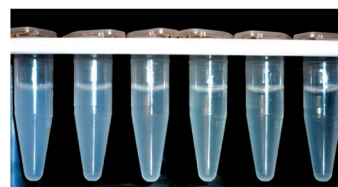
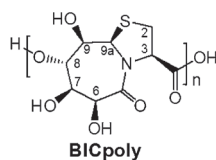
G. Sohr, N. Ciaghi, M. Schaperl, K. Wurst, K. R. Liedl, H. Huppertz\* \_\_\_\_\_ 6458 – 6461

Hochdrucksynthese von Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[B<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: 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



pH 5.5 7.0 7.4 7.8 8.0 9.0



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

**Polyhydroxycarbonsäure als Nanocarrier:** Durch Ringöffnungspolymerisation mit hoher Regioselektivität wird ein Polyester (BICpoly) erhalten, der in wässriger Phase als Nanopartikel oder dünner Film ausgefällt 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](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



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



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

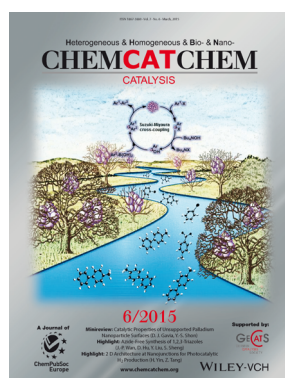


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

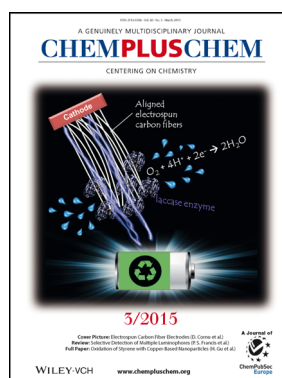
## Weitere Informationen zu:



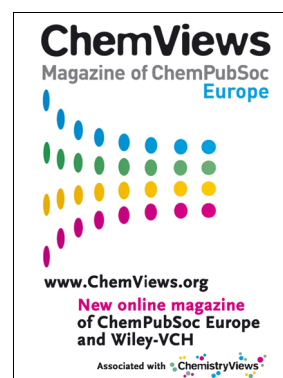
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



[www.chemcatchem.org](http://www.chemcatchem.org)



[www.chempluschem.org](http://www.chempluschem.org)



[www.chemviews.org](http://www.chemviews.org)