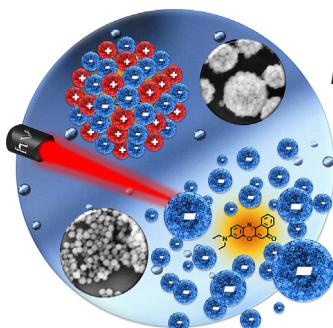


... können in einem tiefeutektischen Lösungsmittel bestehend aus Glycerol und Cholinchlorid („Glycholin“) gefaltet werden. In ihrer Zuschrift auf S. 6869 ff. beschreiben N. Hud et al., wie durch das Falten der DNA in Glycholin kinetische Fallen, die typisch für wässrige Puffer sind, vermieden werden und so ein isothermes Falten bei Raumtemperatur möglich wird. Die Illustration zeigt das Energieprofil der Faltung eines DNA-Origamis.

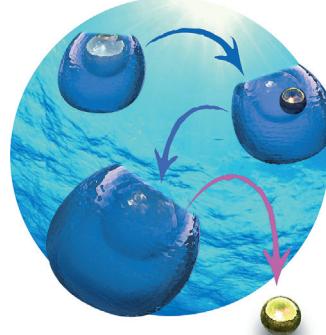
Wirt-Gast-Komplexe

In ihrer Zuschrift auf S. 6834 ff. schildern P. Fischer et al. die Synthese von dynamischen Wirt-Gast-Einschlusskomplexen, die aus metallischen Nanopartikeln in Oxid-Nanokörbchen bestehen, über reaktive doppelte Janus-Nanopartikel.



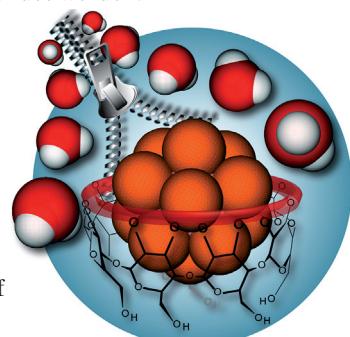
Wirt-Gast-Komplexe

Ein supramolekulares Ankermotiv aus Dodecaborat-Dianionen ($B_{12}X_{12}^{2-}$; X=H, Cl, Br, I) als anorganische Gastspezies und γ -Cyclodextrin als makrocyclischem Wirt wird von K. Rissanen, D. Gabel, W. M. Nau et al. in ihrer Zuschrift auf S. 6956 ff. vorgestellt.



Kolloidosome

In ihrer Zuschrift auf Seite 6908 ff., berichten N. Khashab et al. über Kolloidosome, die aus entgegengesetzt geladenen Organosiliciumoxid-Nanopartikeln bestehen und als hohle Träger für große Gäste verwendet werden.



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

jpiess@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

**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

6774 – 6777

„Ich verliere mein Zeitgefühl, wenn ich gute Musik (vor allem live) höre.
Mein Lieblingssprichwort ist: „Anfangen ist leicht, beharren eine Kunst“ ...“
Dies und mehr von und über Knut Rurack finden Sie auf Seite 6778.

Autoren-ProfileKnut Rurack _____ **6778**

R. Herges



H. Kessler



R. B. Silverman



U. T. Bornscheuer



P. T. Anastas

Nachrichten

Kieler Wissenschaftspris:

R. Herges _____ **6779**

R. Bruce Merrifield Award:

H. Kessler _____ **6779**

MCS-ICS Award in Memory of Barry

Cohen: R. B. Silverman _____ **6779**

Stephen S. Chang Award:

U. T. Bornscheuer _____ **6779**

Emanuel-Merck-Vorlesung:

P. T. Anastas _____ **6779****Bücher**

rezensiert von J. Pérez-Ramírez,*

S. Mitchell _____ **6780**

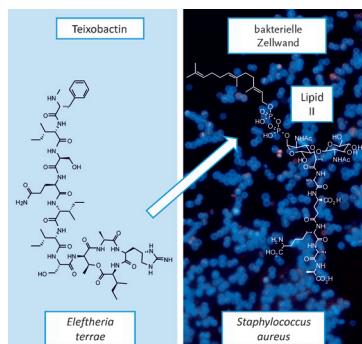
Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis John M. Thomas, W. J. Thomas

Highlights

Antibiotika

F. von Nussbaum,*
R. D. Süssmuth* **6784–6786**

Multipler Angriff auf Bakterien durch das neue Antibiotikum Teixobactin



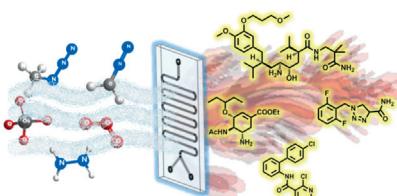
Neues von der Antibiotikaforschung: Die Entdeckung eines neuen depsipeptischen Lipid-II-Binders, der aus einem bisher unbekannten Bakterium gewonnen wurde, weckt neue Hoffnungen im Kampf gegen multiresistente Staphylokokken.

Aufsätze

Durchflusschemie

B. Gutmann, D. Cantillo,
C. O. Kappe* **6788–6832**

Kontinuierliche Durchflussverfahren: ein Werkzeug für die sichere Synthese von pharmazeutischen Wirkstoffen



Sicherheit im Fluss: Der kontinuierliche Durchflussbetrieb gewinnt in der organischen Synthesechemie zunehmend an Bedeutung. Der hohe Wärme- und Stoffübergang, das sehr schnelle Vermischen und die kleinen Reaktorvolumina ermöglichen die sichere Durchführung von Reaktionen unter harschen Bedingungen und bei Bildung gefährlicher Zwischenprodukte, wie hier anhand einer Auswahl von Beispielen erörtert wird.

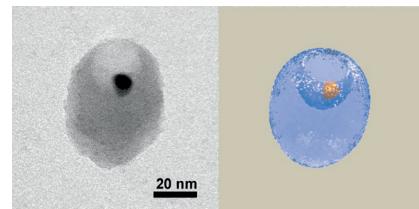
Zuschriften

Wirt-Gast-Systeme

M. Alarcón-Correa, T.-C. Lee,*
P. Fischer* **6834–6838**

Dynamic Inclusion Complexes of Metal Nanoparticles Inside Nanocups

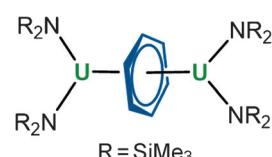
Nanokorb mit Nanopartikel: Dynamische 1:1-Wirt-Gast-Einschluskomplexe, die aus metallischen Nanopartikeln in einem Oxid-Nanokorb bestehen, werden in einem kinetisch kontrollierten Prozess über reaktive doppelte Janus-Nanopartikelintermediate hergestellt. Die Freisetzung des Nanopartikels aus dem Nanokorb kann durch einen äußeren Reiz effizient ausgelöst werden.



Frontispiz

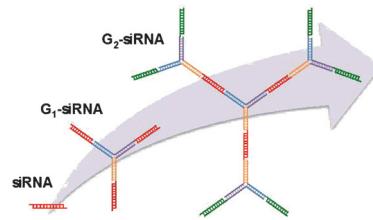
Agostische Wechselwirkungen

P. L. Arnold,* A. Prescimone,
J. H. Farnaby, S. M. Mansell, S. Parsons,*
N. Kaltsoyanis* **6839–6843**



Uran unter Druck: Rechnungen und Hochdruck-Röntgenkristallographie wurden in einer Studie der U^{III} -Verbindung $[\text{UN}^{\text{II}}]_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ kombiniert ($\text{N}^{\text{II}} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$). Mit zunehmendem Druck verringert sich der U-U-Abstand, und Kontakte zwischen U und den C-H-Gruppen des Liganden werden merklich kürzer. Den Rechnungen zufolge können diese stärkeren U...H-Wechselwirkungen als agostisch eingestuft werden.

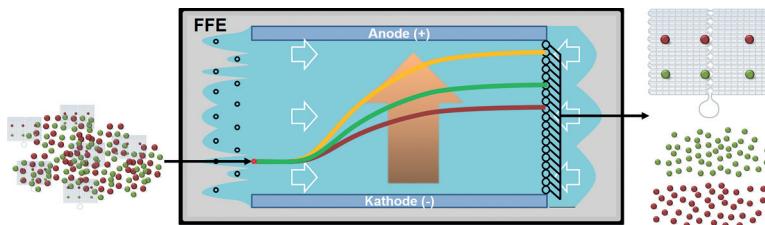
Die Selbstorganisation von siRNA-Molekülen ermöglicht die kontrollierte Bildung von dendrimeren siRNA-Nanostrukturen. Die Dendrimere zweiter Generation können mit einem niedermolekularen kationischen Polymer (PBAE) komplexiert werden und liefern stabile Nanostrukturen mit ca. 160 nm Durchmesser. Die Genstummschaltungseffizienzen steigen mit ansteigender Generation der siRNA-Dendrimere als Folge höherer Ladungsdichte und Strukturflexibilität.



Dendrimere siRNA

C. A. Hong, A. A. Eltoukhy, H. Lee,
R. Langer, D. G. Anderson,*
Y. S. Nam* ————— **6844–6848**

Dendrimeric siRNA for Efficient Gene Silencing



Eine funktionelle Kunstform: Die effiziente Trennung einer enzymdekorierten DNA-Origamistruktur von ungebundenen Proteinen durch trägerfreie Elektrophorese (FFE; siehe Bild) ermöglicht eine

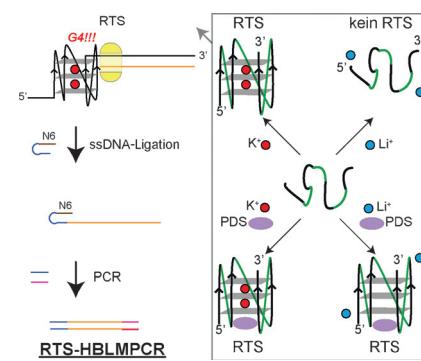
differenzierte Bestimmung der Aktivität Origami-gebundener und freier Enzyme. Es wurde gefunden, dass auf Origamistrukturen angeordnete Enzyme aktiver als die freien Enzyme sind.

DNA-Nanostrukturen

C. Timm, C. M. Niemeyer* ————— **6849–6854**
Assembly and Purification of Enzyme-Functionalized DNA Origami Structures



Auf der Jagd nach G4s: Die Detektion und Zuordnung von RNA-G-Quadruplexen (G4) in selten vorkommenden, zellulären Transkripten ist durch die Kupplung von Blockierung der Reversen Transkriptase (RTS) und einer Amplifikationsstrategie (HBLMPCR) möglich. Die Kontrolle von RNA-G4-vermittelter RTS kann sowohl mithilfe von RNA-G4-Kationen- und RNA-G4-Ligand-Wechselwirkungen als auch durch die Verwendung einer selektiven Reversen Transkriptase erreicht werden.



RNA-Strukturen

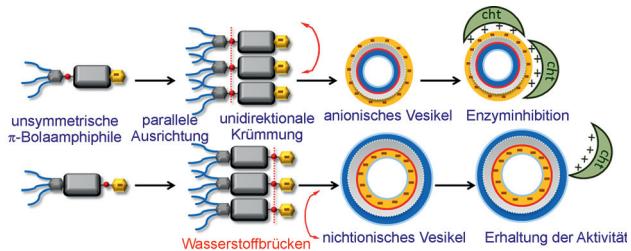
C. K. Kwok,
S. Balasubramanian* ————— **6855–6858**
Targeted Detection of G-Quadruplexes in Cellular RNAs



Bolaamphiphile

A. Sikder, A. Das, S. Ghosh* 6859–6864

Hydrogen-Bond-Regulated Distinct Functional-Group Display at the Inner and Outer Wall of Vesicles



Wasserstoffbrückenbildung ermöglicht die unidirektionale Selbstorganisation von zwei nichtsymmetrischen π -Bolaamphiphilen mit einem Naphthalindiiimid-Chromophor, der an entgegengesetzten Armen nichtionische und anionische Kopfgruppen trägt. Die H-Brücken kompensieren

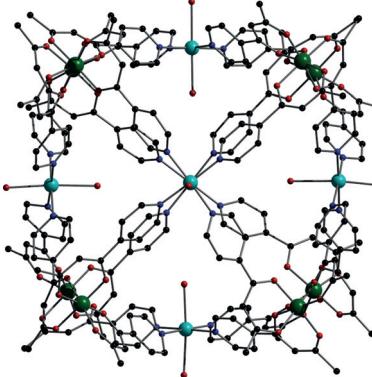
die elektrostatische Abstoßung und führen zur Krümmung der Bolaamphiphile, wodurch einlagige Vesikel mit unterschiedlichen Oberflächenfunktionalitäten und Enzymhemmungsaktivitäten entstehen.

Heterometallkäfige

S. Sanz, H. M. O'Connor, E. M. Pineda, K. S. Pedersen, G. S. Nichol, O. Mørnsted, H. Weihe, S. Piligkos,* E. J. L. McInnes,* P. J. Lusby,* E. K. Brechin* – 6865–6868

[Cr^{III}₈M^{II}₆]¹²⁺ Coordination Cubes (M^{II}=Cu, Co)

Wie die Würfel fallen: [Cr^{III}₈M^{II}₆]¹²⁺-Würfel (M=Cu, Co) wurden aus einem einfachen [Cr^{III}L₃]-Metalloliganden und einem „nackten“ M^{II}-Salz hergestellt. Die physikalischen Eigenschaften lassen sich ohne daraus resultierende Strukturänderung durch Austausch aller Käfigbestandteile beeinflussen. Statistische und EPR-Spektroskopie wurden für die Interpretation des magnetischen Verhaltens verwendet.



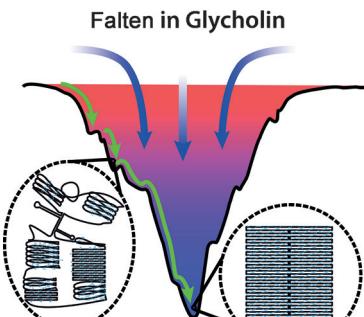
DNA-Nanotechnologie

I. Gállego, M. A. Grover, N. V. Hud* 6869–6873

Folding and Imaging of DNA Nanostructures in Anhydrous and Hydrated Deep-Eutectic Solvents



Titelbild

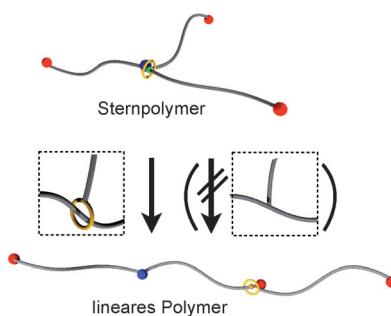


Wer braucht schon Wasser? DNA-Strukturen, etwa ein zweidimensionales DNA-Origami, werden in einem wasserfreien tiefeutektischen Lösungsmittel, das aus Glycerol und Cholinchlorid („Glycholin“) besteht, gefaltet. In wasserhaltigem Glycholin wird das Falten beschleunigt, und komplexere Nanostrukturen können gefaltet werden, was zeigt, dass die Kinetik der DNA-Selbstorganisation durch Veränderungen der Lösungsmittelviskosität eingestellt werden kann.

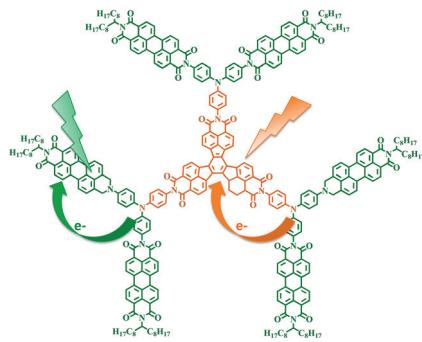
Topologiemwandlung

D. Aoki, S. Uchida, T. Takata* 6874–6878

Star/Linear Polymer Topology Transformation Facilitated by Mechanical Linking of Polymer Chains



Gerade gerückt: Ein Rotaxan-verknüpftes Sternpolymer, das durch die Anziehung zwischen Ammonium- und Kronenethergruppen gebildet wird, geht in ein lineares Polymer über, wenn man die Wechselwirkung durch N-Acetylierung der Ammoniumgruppe abstellt. Die mit dem Rotaxanlinker verknüpfte Polymerkette schiebt sich zur Urethan-Einheit und bewirkt so die Topologiemwandlung.



Schnell wie der Blitz: Neue Polyimid-Dendrimere mit vielfältigen photophysikalischen Eigenschaften wurden synthetisiert. So können in einer der neuen Spezies zwei unterschiedliche ladungsgtrennte Zustände auf der Femtosekundenzeitskala erreicht werden. Solche ladungsgtrennten Zustände klingen unabhängig voneinander innerhalb von Pikosekunden ab.

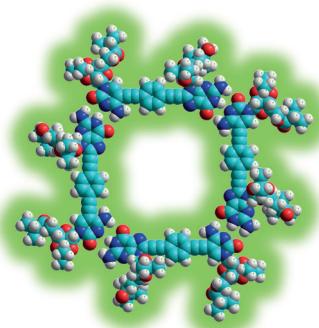
Donor-Akzeptor-Systeme

F. M. Toma, F. Puntoriero, T. V. Pho,
M. La Rosa, Y.-S. Jun,
B. J. Tremolet de Villers, J. Pavlovich,
G. D. Stucky, S. Campagna,*
F. Wudl* — **6879 – 6883**



Polyimide Dendrimers Containing Multiple Electron Donor–Acceptor Units and Their Unique Photophysical Properties

Das feine Design eines Dinucleosidmonomers führt zu wasserstoff-verbrückten makrocyclischen Tetrameren mit hohen effektiven Molaritäten und bemerkenswerter thermodynamischer und kinetischer Stabilität. Das Verhalten dieser Aggregate in einer Reihe von Lösungsmitteln wurde untersucht.



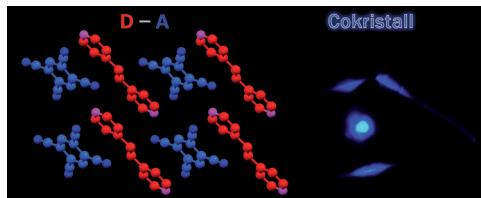
Supramolekulare Chemie



C. Montoro-García, J. Camacho-García,
A. M. López-Pérez, N. Bilbao,
S. Romero-Pérez, M. J. Mayoral,
D. González-Rodríguez* — **6884 – 6888**



High-Fidelity Noncovalent Synthesis of Hydrogen-Bonded Macrocyclic Assemblies



Kristallklar: Ein Donor-Akzeptor(D-A)-Komplex wurde in zweidimensionaler Morphologie kristallisiert und eingehend bezüglich des Ladungstransfers untersucht. Der organische Cokristall verfügt

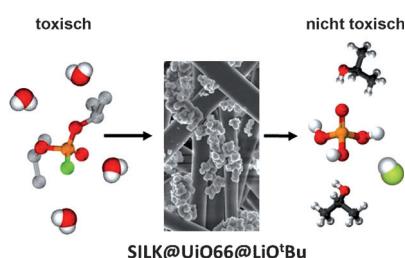
über einzigartige zweidimensionale optische Welleneigenschaften und könnte sich für Anwendungen in neuartigen optoelektronischen Kommunikationssystemen eignen.

Donor-Akzeptor-Systeme

W. G. Zhu, R. H. Zheng, X. L. Fu, H. B. Fu,
Q. Shi, Y. G. Zhen, H. L. Dong,
W. P. Hu* — **6889 – 6893**



Revealing the Charge-Transfer Interactions in Self-Assembled Organic Cocrystals: Two-Dimensional Photonic Applications



MOF-Filter: Die Insertion von Lithium-alkoxiden in Zirconium-haltige Metall-organische Gerüste (MOF) und deren Abscheidung auf Seidenfasern führt zu Sicherheitsstoffen, die in der Lage sind, chemische Kampfmittel zu entgiften. Die Stoffe kombinieren die luftdurchlässige Eigenschaft der Textilien mit der katalytischen Phosphotriesteraseaktivität des MOF für die Hydrolyse von P-F-, P-O- und C-Cl-Bindungen.

MOF-Katalysatoren



E. López-Maya, C. Montoro,
L. M. Rodríguez-Albelo,
S. D. Aznar Cervantes,
A. A. Lozano-Pérez, J. L. Cenís, E. Barea,*
J. A. R. Navarro* — **6894 – 6898**



Textile/Metal–Organic-Framework Composites as Self-Detoxifying Filters for Chemical-Warfare Agents

Innentitelbild

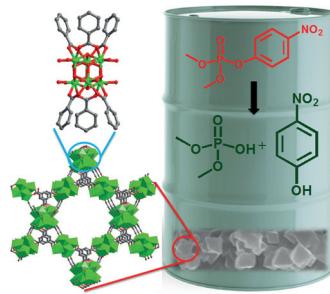


MOF-Katalysatoren

S. Y. Moon, Y. Liu, J. T. Hupp,*
O. K. Farha* **6899–6903**

- Instantaneous Hydrolysis of Nerve-Agent Simulants with a Six-Connected Zirconium-Based Metal–Organic Framework

Schnelle Entgiftung: Eine Zirconium-basierte Metall-organische Gerüststruktur (MOF) kann ein Nervenkampfstoffsimulans innerhalb von 30 s hydrolysierten, schneller als jeder andere beschriebene Katalysator. Es ist ein viel-versprechendes Material für Schutzausrüstung und zur Beseitigung großer Lagerbestände an Nervenkampfstoffen.

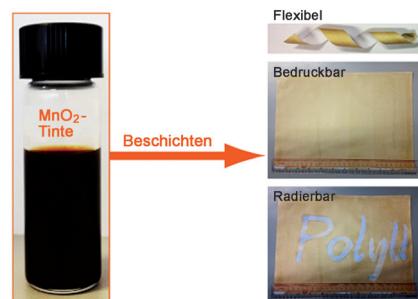


Energiespeicherung

J. Qian, H. Jin, B. Chen, M. Lin, W. Lu,
W. M. Tang, W. Xiong, L. W. H. Chan,
S. P. Lau, J. Yuan* **6904–6907**

- Aqueous Manganese Dioxide Ink for Paper-Based Capacitive Energy Storage Devices

Der Druck der Zukunft: Eine einfache chemische Reduktionsmethode liefert wässrige MnO_2 -Tinte, die über lange Zeit stabil ist und ohne Zusatz von Bindemitteln dünne Filme auf verschiedenen Substraten bildet. Direktes Aufbringen der MnO_2 -Tinte auf leitfähiges A4-Papier führt zu kapazitiven Energiespeichern.



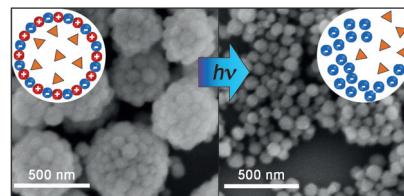
Kolloidosome

S. Li, B. A. Moosa, J. G. Croissant,
N. M. Khashab* **6908–6912**



- Electrostatic Assembly/Disassembly of Nanoscaled Colloidosomes for Light-Triggered Cargo Release

Nanokapseln für große Fracht: Nanoskalige Kolloidosome wurden durch elektrostatische Assemblierung von Organo-silica-Nanopartikeln (NPs) mit entgegengesetzten geladenen Oberflächen hergestellt, verursacht durch den unterschiedlichen Gehalt eines Nitrophenylenalkoxysilan-Derivats im Silicat. Bei Lichteinstrahlung kehrt sich die positive Ladung aufgrund der Photoreaktion der Nitrophenyleinheiten um.



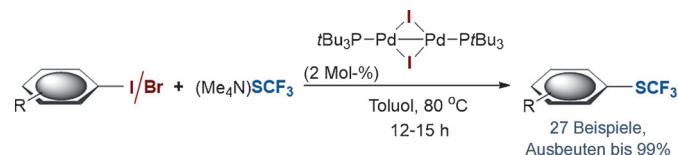
Innen-Rücktitelbild



Kreuzkupplungen

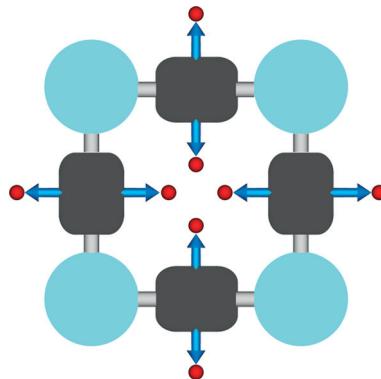
G. Yin, I. Kalvet,
F. Schoenebeck* **6913–6917**

- Trifluoromethylthiolation of Aryl Iodides and Bromides Enabled by a Bench-Stable and Easy-To-Recover Dinuclear Palladium(I) Catalyst



Nimm zwei: Kreuzkupplungen mithilfe eines luft-, feuchtigkeits- und temperatur-beständigen Pd^I-Zweikernkomplexes wurden untersucht. Nach hoch effizienten C-SCF₃-Kupplungen von Aryliodiden und -bromiden wurde der Katalysator säulen-

chromatographisch zurückgewonnen, was für seine Robustheit und mögliche Wiederverwendung spricht. Kinetische Daten und Rechnungen deuten auf einen zweikernigen Pd^I-Katalysemodus hin.



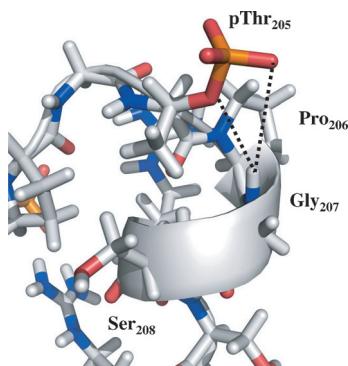
Eine einfache Strategie für die Umwandlung eines herkömmlichen kovalenten organischen Gerüsts in ein hervorragendes Energiespeichermaterial wird beschrieben. Die Kanalwände werden in kontrollierter Weise mit organischen Radikalen versehen. So werden offen zugängliche Polyyradikale erhalten. Das Resultat sind leistungsfähige elektrochemische Energiespeichermaterialien.

Radikalische Gerüste

F. Xu, H. Xu, X. Chen, D. Wu, Y. Wu,
H. Liu, C. Gu, R. Fu,
D. Jiang* — 6918–6922



Radical Covalent Organic Frameworks:
A General Strategy to Immobilize Open-
Accessible Polyyradicals for High-
Performance Capacitive Energy Storage



Das AT8-Epitop des phosphorylierten Tau-Proteins wurde mittels NMR-Spektroskopie kartiert, und seine charakteristischen Strukturmerkmale wurden durch eine Kombination aus NMR-Analysen und Moleküldynamik erhalten. Eine spezielle gewundene Konformation wird durch eine Wasserstoffbrücke zwischen dem phosphorylierten Thr₂₀₅-Rest (pThr₂₀₅) und dem Amidproton des Gly₂₀₇-Rests stabilisiert.

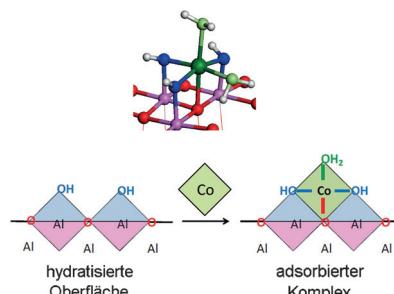
Epitop-Mapping

N. S. Gandhi, I. Landrieu, C. Byrne,
P. Kukic, L. Amniai, J.-F. Cantrelle,
J.-M. Wieruszewski, R. L. Mancera,
Y. Jacquot, G. Lippens* — 6923–6927



A Phosphorylation-Induced Turn Defines
the Alzheimer's Disease AT8 Antibody
Epitope on the Tau Protein

Die Wechselwirkung von Cobalt-Katalysatorvorstufen mit γ -Aluminiumoxid und amorphen Aluminiumsilicatoberflächen wurde in Dichtefunktionalrechnungen untersucht. Zwischen der Oberfläche und der Vorstufe konnte eine strukturelle Erkennung nachgewiesen werden. Auf der Grundlage dieser Rechnungen wurde ein Modell für das Wachstum von experimentell beobachtetem $\beta\text{-Co(OH)}_2$ auf der Oberfläche vorgeschlagen.

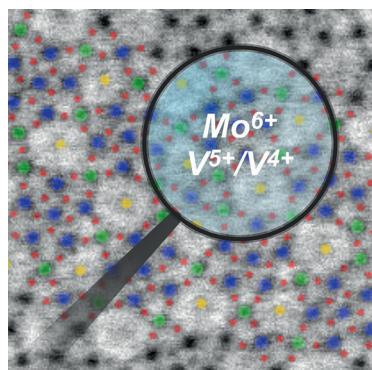


Grenzflächenchemie

K. Larmier, C. Chizallet,*
P. Raybaud — 6928–6931



Tuning the Metal–Support Interaction by
Structural Recognition of Cobalt-Based
Catalyst Precursors



ABF-STEM (Hellfeld-Rastertransmissionselektronenmikroskopie mit ringförmigem Detektor) wurde zur Untersuchung eines strahlungsempfindlichen (Mo,V)-Mischoxids verwendet. Die Bilder zeigen das Sauerstoffuntergitter und die lokale Verzerrung in den Metall-Sauerstoff-Octaedern. Aus dieser beobachteten Verzerrung lassen sich alleine durch das Betrachten der Atomanordnung Schlüsse auf den Oxidationszustand jedes Metallatoms ziehen.

Elektronenmikroskopie

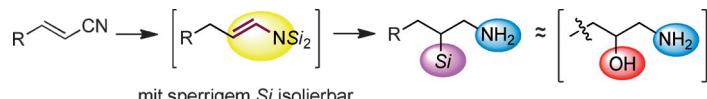
T. Lunkenbein, F. Girgsdies,
A. Wernbacher, J. Noack, G. Auffermann,
A. Yasuhara, A. Klein-Hoffmann, W. Ueda,
M. Eichelbaum, A. Trunschke, R. Schlägl,
M. G. Willinger* — 6932–6935



Direct Imaging of Octahedral Distortion
in a Complex Molybdenum Vanadium
Mixed Oxide

Hydrosilylierungen

N. Gandhamsetty, J. Park, J. Jeong,
S.-W. Park, S. Park,
S. Chang* **6936–6940**



mit sperrigem Si isolierbar

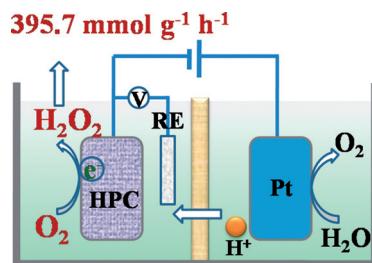
Aller guten Dinge... Die $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte silylierende Reduktion konjugierter Nitrile ergibt nützliche β -Silylamine. Gestützt auf mechanistische Studien wurde durch den Einsatz sperriger Silane außerdem eine Route zu Enaminen aus-

gearbeitet. Die Reaktion verläuft unter milden Bedingungen und ist chemoselektiv und breit anwendbar. Der Mechanismus dieser dreifachen Hydrosilylierung wird diskutiert.

Elektrochemie

Y. M. Liu, X. Quan,* X. F. Fan, H. Wang,
S. Chen **6941–6945**

High-Yield Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide from Oxygen Reduction by Hierarchically Porous Carbon

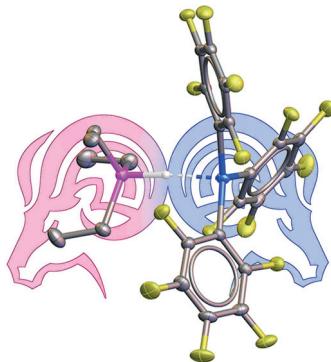


Die Elektroreduktion von O_2 mit hierarchisch aufgebautem, porösem Kohlenstoff (HPC) liefert H_2O_2 . Die Reaktion zeigt sowohl gute Selektivität als auch hohe Produktionsgeschwindigkeit und Stromausbeute für die Elektrosynthese von H_2O_2 in einem breiten pH-Bereich. Der Zusammenhang zwischen H_2O_2 -Produktionsgeschwindigkeit und den sp^3 -C-Atomen und Defekten ermöglicht die Einstellung der Aktivität der Kohlenstoffmaterialien. RE = Referenzelektrode.

Lewis-Paare

J. Chen, E. Y.-X. Chen* **6946–6950**

Elusive Silane–Alane Complex [Si–H···Al]: Isolation, Characterization, and Multifaceted Frustrated Lewis Pair Type Catalysis

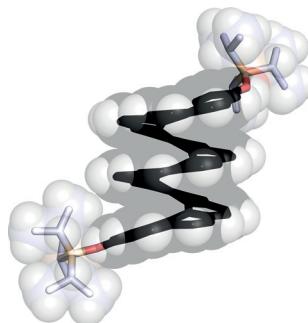


Vielseitiges Paar: Der schwer zugängliche Silan-Alan-Komplex [Si–H···Al] wurde isoliert und durch spektroskopische und röntgenographische Methoden charakterisiert. Der Janus-Charakter dieses frustrierten Lewis-Paars bewirkt im Verbund mit der starken Silan-Aktivierung vielfältige Katalyse-eigenschaften. Die Verwendung des Komplexes in vier verschiedenen Reaktionen wird beschrieben.

VIP Helicale Strukturen

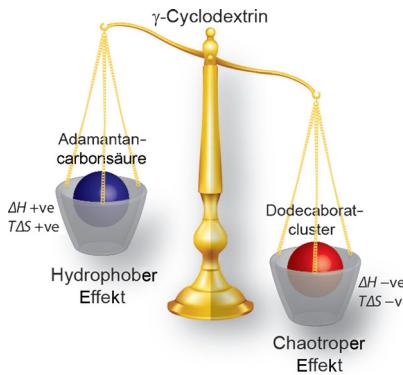
K. Mori, T. Murase,*
M. Fujita* **6951–6955**

One-Step Synthesis of [16]Helicene



Eine aromatische Spiralschicht: Ein [16]Helicen wurde durch sechsfache Photocyclisierung einer einsträngigen Arylen-Vinylen-Vorstufe mit vier Phenyl- und drei Naphthylen-Einheiten, die über sechs Vinylen-Linker verknüpft sind, in einem einzigen Schritt hergestellt. Eine röntgenographische Analyse offenbarte die dreifach geschichtete Struktur des Helicens, bei dem es sich um das längste bisher synthetisierte $[n]$ Helicen handelt.

Ein supramolekulares Ankermotiv wurde entdeckt, das aus Dodecaborat-Dianionen ($B_{12}X_{12}^{2-}$; X = H, Cl, Br, I) als anorganische Gastspezies und γ -Cyclodextrin als makrocyclischer Wirt besteht. Die Affinität dieses organisch-anorganischen Wirt-Gast-Komplexes im hohen mikromolaren Bereich wird mit der chaotropen Natur der kugelförmigen Cluster, ihrer komplementären Form und hohen Polarisierbarkeit erklärt.

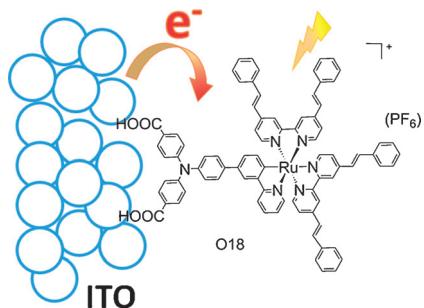


Wirt-Gast-Komplexe

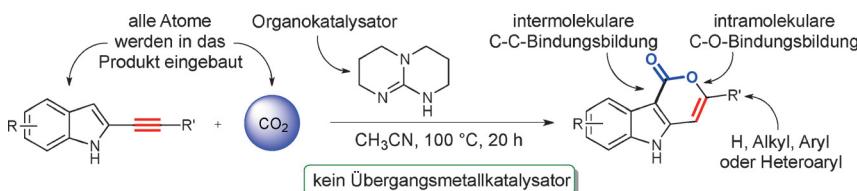
K. I. Assaf, M. S. Ural, F. Pan, T. Georgiev, S. Simova, K. Rissanen,* D. Gabel,* W. M. Nau* **6956–6960**

Water Structure Recovery in Chaotropic Anion Recognition: High-Affinity Binding of Dodecaborate Clusters to γ -Cyclodextrin

Rücktitelbild



ITO als Photokathode: Mangels eines optimalen p-Halbleiters konnten keine effizienten Photokathoden für Farbstoff-solarzellen und Photoelektrosynthesezellen entwickelt werden. Mesoporöses Indiumzinnoxid (ITO), ein degenerierter n-Halbleiter, kann bemerkenswerte Kathodenströme erzeugen, wenn es durch energetisch abgestimmte cyclometallierte Ru^{II}-Komplexe sensibilisiert wird. Mechanistische Studien weisen auf eine Lochinjektion durch den angeregten Farbstoff hin.



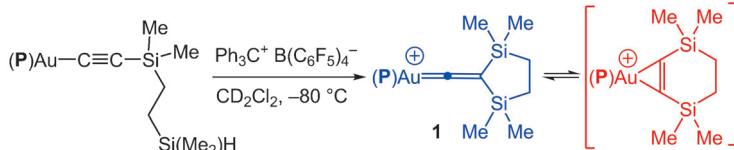
In der Falle: Der erste CO₂-Einfang durch organokatalysierte C-C- und C-O-Bindungsbildung wird mit nur 5 Mol-% der einfachen organischen Base 1,5,7-Triaza-bicyclo-[4.4.0]dec-5-en als Organokatalysator erreicht. Die Verwendung von

Alkinylindolen öffnet den Zugang zu neuartigen Indollactonderivaten mit hervorragender Atomeffizienz und einer großen Substratbreite, die aromatische, heteroaromatische und aliphatische 2-Alkinyl-indole einschließt.

Energieumwandlung

Z. Huang, M. He, M. Yu, K. Click, D. Beauchamp, Y. Wu* **6961–6965**

Dye-Controlled Interfacial Electron Transfer for High-Current Indium Tin Oxide Photocathodes



Platztausch: Der kationische Gold-(β,β -Disilyl)vinyldene-Komplex **1** entsteht durch Addition eines angeknüpften Silyliumions an die C=C-Bindung eines Goldacetylidkomplexes (siehe Schema, P = PrBu₂(o-Biphenyl)). Die Vinyliden-C-

Atome tauschen in **1** leicht die Plätze, vermutlich über eine π -Disilacyclohexin-Zwischenstufe. Eine ²⁹Si-NMR-Analyse zeigt eine Delokalisierung der positiven Ladung über beide β -Silyl-Gruppen und das (P)Au-Fragment von **1**.

Heterocyclen

Z. Xin, C. Lescot, S. D. Friis, K. Daasbjerg, T. Skrydstrup* **6966–6970**

Organocatalyzed CO₂ Trapping Using Alkynyl Indoles



Goldkomplexe

R. J. Harris, R. A. Widenhoefer* **6971–6973**

Synthesis and Characterization of a Gold Vinylidene Complex Lacking π -Conjugated Heteroatoms

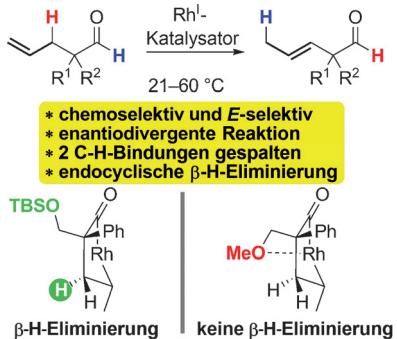


C–H-Aktivierung

S. Y. Y. Yip, C. Aissa* ————— 6974–6977



Isomerization of Olefins Triggered by Rhodium-Catalyzed C–H Bond Activation: Control of Endocyclic β-Hydrogen Elimination



Kontrollierte endocyclische β-H-Eliminierung aus einem fünfgliedrigen Metallacyclus ermöglicht die rhodiumkatalysierte Isomerisierung von 4-Pentenal zu 3-Penten-2-one ohne Decarbonylierung und liefert selektiv die *trans*-Olefine. Andere Olefine, die ebenfalls isomerisieren könnten, bleiben intakt. Wird die endocyclische β-H-Eliminierung verhindert, so erfolgt eine enantiodivergente Reaktion des racemischen Substrats.

Organokatalyse

X. Su, W. Zhou, Y. Li,
J. Zhang* ————— 6978–6981



Design, Synthesis, and Application of a Chiral Sulfinamide Phosphine Catalyst for the Enantioselective Intramolecular Rauhut–Currier Reaction



Xiao-Phos: Eine neue Klasse von chiralen Sulfinamidphosphinan-Katalysatoren wurde entwickelt. Diese Xiao-Phos-Katalysatoren können aus preiswerten Ausgangsverbindungen hergestellt werden und zeigen gute Eigenschaften in der enantioselektiven

ven intramolekularen Rauhut–Currier-Reaktion unter milden Bedingungen. Mit zwei substituierten racemischen Vorstufen wurde außerdem kinetische Racematspaltung beobachtet.

DOI: 10.1002/ange.201582314

Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

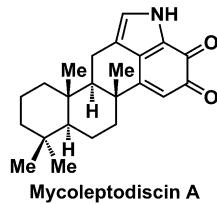
Hans Bock bringt Farbe in die *Angewandte*: In seinem Aufsatz berichtet er über die *Farbe und Konstitution bei Azoverbindungen*. Mithilfe von Spektroskopie und Orbitalmodellbetrachtungen will er verstehen, woraus die violette Farbe von Azobis(phosphorsäure)-Derivaten, $\text{Y}_2\text{OP}-\text{N}=\text{N}-\text{POY}_2$, resultiert, die durch langwellige $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge bedingt wird. Bocks Aufsatz zeichnet sich durch eine Rarität in der damaligen *Angewandten Chemie* aus: eine Farbabbildung, und zwar in Form einer lichtmikroskopischen Aufnahme von violetten Azobis(phosphorsäure)phenylester-Kristallen.

Von einem entscheidenden Fortschritt bei der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse berichtet Walter Hoppe vom damaligen MPI für Eiweiß- und Lederforschung, das 1973 im MPI für Biochemie in Martinsried bei München aufgegangen ist. Hatte man mit herkömmlichen Röntgendiffraktometern noch Monate für die Vermessung eines organischen Moleküls benötigt, war es nun möglich, diese Zeit mit automatischen Zählrohrdiffraktometern auf einige Tage zu verringern. Heute lassen sich solche Messungen mithilfe moderner Flächendetektoren in manchen Fällen binnen weniger Minuten oder gar Sekunden durchführen.

Ivar Ugi, in den 1960er Jahren bei der Bayer AG in Leverkusen tätig, stellt im vierten Teil einer Aufsatzerie über neue Methoden der präparativen organischen Chemie Ansätze zur Synthese von Isocyaniden vor, insbesondere durch Wasserabspaltung aus N-monosubstituierten Formamiden mithilfe von Acylhalogeniden in Gegenwart von Basen. Isocyanide sind eine wesentliche Komponente von Ugis Mehrkomponentenreaktion von Ketonen/Aldehyden, Aminen, Isocyaniden und Carbonsäuren zu Bisaminen.

Lesen Sie mehr in Heft 11/1965

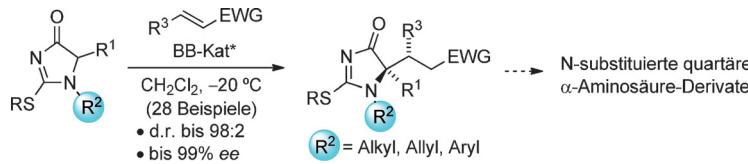
Auf Anhieb enantioselektiv gelang die Totalsynthese des Indolosesquiterpenoids Mycoleptodiscin A (siehe Bild). Eine iridiumkatalysierte Polyen-Cyclisierung und eine kupfervermittelte C-N-Kupplung bilden die Schlüsselschritte auf dem Weg zur ungewöhnlichen Struktur des Naturstoffs.



Naturstoffsynthese

S. Zhou, H. Chen, Y. Luo, W. Zhang,
A. Li* — **6982–6986**

Asymmetric Total Synthesis of
Mycoleptodiscin A



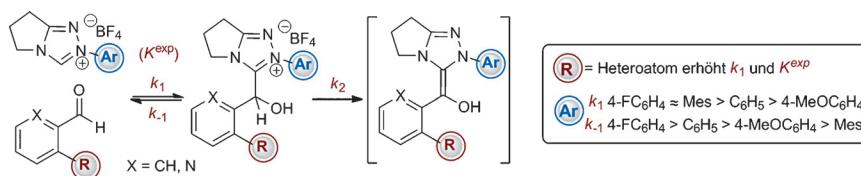
B & B: $1H$ -Imidazol-4(5H)-one sind effektive und leicht erhältliche α -Aminosäure-Surrogate für den direkten, hoch diastereo- und enantioselektiven katalytischen Aufbau von N-substituierten quar-

tären α -Aminosäuren. Unter Katalyse durch eine Brønsted-Base (BB) gelingt die Reaktion mit verschiedenen Michael-Akzeptoren. EWG = elektronenziehende Gruppe.

Asymmetrische Katalyse

J. Etxabe, J. Izquierdo, A. Landa,
M. Oiarbide, C. Palomo* — **6987–6990**

Catalytic Enantioselective Synthesis of N,C^{α},C^{α} -Trisubstituted α -Amino Acid Derivatives Using $1H$ -Imidazol-4(5H)-ones as Key Templates



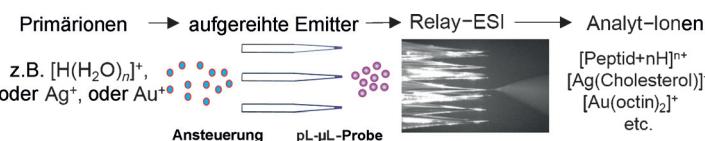
2-Stellung entscheidet: Messungen der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten von Reaktionen zwischen N -Aryltriazolium-NHC-Präkatalysatoren und substituierten Benzaldehyden bei katalytischem und stöchiometrischem

Verhältnis zeigen einen bemerkenswerten kinetischen und thermodynamischen Effekt des 2-Substituenten am Benzaldehyd. Daraus könnten sich Einblicke in die Chemoselektivität gekreuzter Benzoin-Reaktionen ergeben.

Reaktionsmechanismen

C. J. Collett, R. S. Massey, J. E. Taylor,
O. R. Maguire, A. C. O'Donoghue,*
A. D. Smith* — **6991–6996**

Rate and Equilibrium Constants for the Addition of N-Heterocyclic Carbenes into Benzaldehydes: A Remarkable 2-Substituent Effect



Relay-Electrosprayionisierung (rESI) aus einer probengefüllten Kapillare oder einer Anordnung mehrerer solcher Kapillaren wird durch Ladungsabscheidung auf die Kapillare ausgelöst. Ohne physikalischen Kontakt können Proben im Hochdurch-

satzverfahren untersucht werden, indem schnell individuelle Sekundärkapillaren angesprochen werden können. Die Probenvolumen können kleiner als ein Picoliter sein.

Massenspektrometrie

A. Li,* A. Hollerbach, Q. Luo,
R. G. Cooks* — **6997–6999**

On-Demand Ambient Ionization of Picoliter Samples Using Charge Pulses



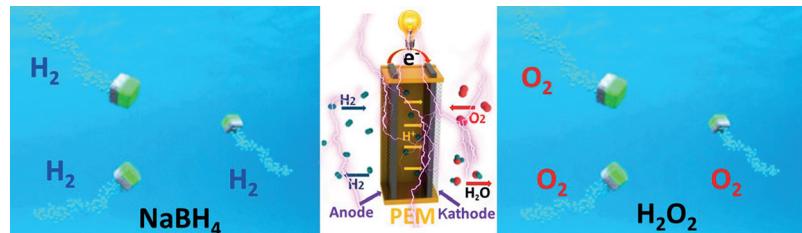


Wasserstofferzeugung

V. V. Singh, F. Soto, K. Kaufmann,
J. Wang* **7000 – 7003**



Micromotor-Based Energy Generation



Aufgemischt: Die Bewegung von Platin-schwarz-Titan-Janus-Mikropartikeln steigert die Energieerzeugung in flüssiger Phase. Die selbständige Bewegung dieser Mikromotoren verstärkt die Durchmischung und den Transport des Brennstoffs NaBH_4 gegenüber statischen

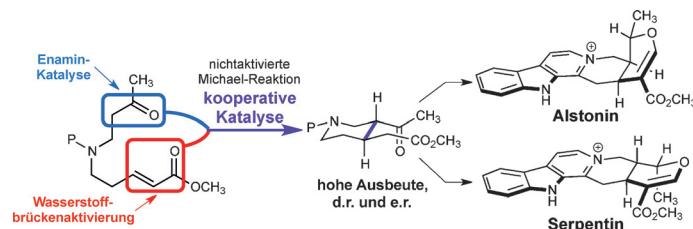
Mikropartikeln oder Filmen, was eine deutlich schnellere Wasserstofferzeugung zur Folge hat. Praktisch wurde dies am Beispiel eines Fahrzeugs mit Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzellenantrieb illustriert. PER = Protonenaustauschmembran.

Kooperative Katalyse

A. Younai, B.-S. Zeng, H. Y. Meltzer,
K. A. Scheidt* **7004 – 7008**



Enantioselective Syntheses of Heteroyohimbine Natural Products: A Unified Approach through Cooperative Catalysis



Die enantioselektiven Totalsynthesen der Naturstoffe Alstonin und Serpentin werden beschrieben. Der Schlüsselschritt

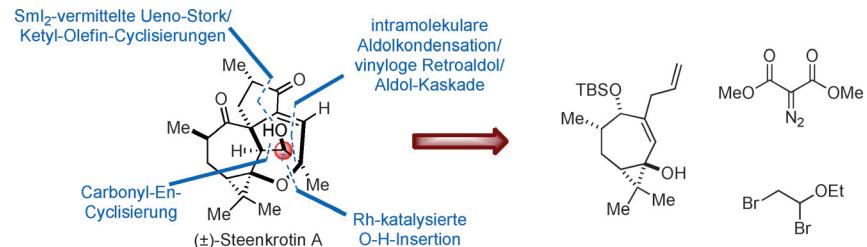
ist eine kooperative Wasserstoffbrücken-/Enamin-katalysierte Michael-Addition.

Naturstoffsynthese

S. Pan, J. Xuan, B. Gao, A. Zhu,
H. Ding* **7009 – 7012**



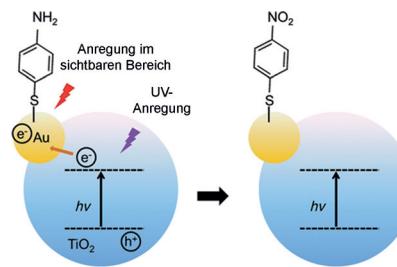
Total Synthesis of Diterpenoid Steenkrotin A



Pflanzlicher Wirkstoff: Eine kurze und diastereoselektive Totalsynthese des Diterpenoids (\pm)-Steenkrotin A wird vorgestellt. Die Schlüsselschritte sind eine Rh-katalysierte O-H-Insertion, eine intra-

molekulare Carbonyl-En-Reaktion, sequenzielle Sml_2 -vermittelte Ueno-Stork- und Ketyl-Olefins-Cyclisierungen und eine Kaskade aus Aldolkondensation, vinyloger Retroaldol- und Aldolreaktion.

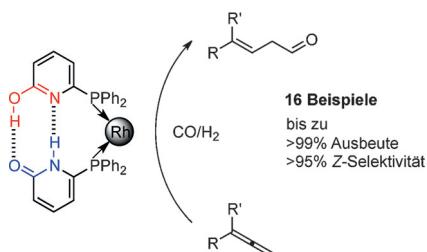
Selektivitätssteuerung: Die Selektivität der durch Oberflächenplasmonresonanzen (SPR) vermittelten Oxidation von *p*-Aminothiophenol wurde durch die Wahl des Katalysators (Au- oder TiO₂-Au-Nanopartikel; NPs) und die Modulation des Ladungstransfers zwischen UV-angeregtem TiO₂ und Au gesteuert. Während *p,p*-Dimercaptobenzol mit einem Au-NP-Katalysator erhalten wurde, ergab ein TiO₂-Au-NP-Katalysator unter UV-Einstrahlung und SPR-Anregung *p*-Nitrophenol.



Photokatalyse

J. Wang, R. A. Ando,
P. H. C. Camargo* **7013–7016**

Controlling the Selectivity of the Surface Plasmon Resonance Mediated Oxidation of *p*-Aminothiophenol on Au Nanoparticles by Charge Transfer from UV-excited TiO₂

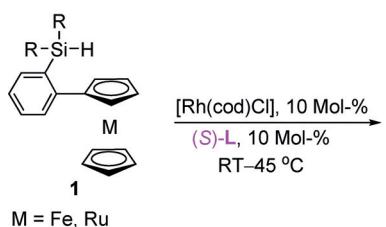


β,γ -Ungesättigte Aldehyde werden durch rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1,1-disubstituierten Allenen erhalten. Bei unsymmetrisch 1,1-disubstituierten Allenen wird das Z-konfigurierte Produkt mit bis zu > 95 % Selektivität gebildet. Dies ist die erste Synthese solcher Bau- steine durch Hydroformylierung von Alle- nen. Der Nutzen dieser Methode wurde durch Folgechemie eines der erhaltenen Produkte demonstriert.

Synthesemethoden

A. Köpfer, B. Breit* 7017–7021

Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of 1,1-Disubstituted Allenes Employing the Self-Assembling 6-DPPon System



The figure shows the chemical structures of chiral silane **2** and its enantiomeric catalyst **(S)-L**. Silane **2** is a green hexagonal molecule with two R groups at the top and one phenyl ring at the bottom. The catalyst **(S)-L** is a complex network of grey and red spheres representing atoms, showing a highly branched and interconnected structure.

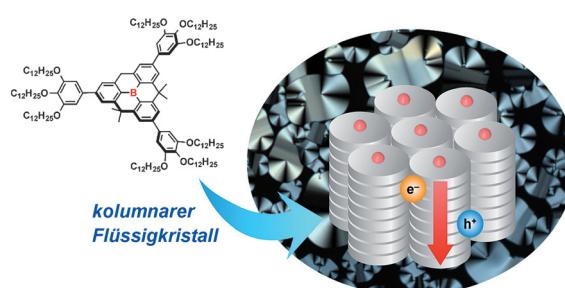
Die enantioselektive Silylierung der C-H-Bindung von Cyclopentadien(Cp)-Ringen in Fe- und Ru-Metallocenen wird durch Rh katalysiert. Die Feineinstellung des sterischen Anspruches der Diphosphanliganden führte zur Identifizierung des

(S)-TMS-Segphos[(S)-L]-Liganden, der die effiziente, enantioselektive C-H-Silylierung der Cp-Ringe von Metallocenen unter milden Reaktionsbedingungen ermöglicht. cod = 1,5-Cyclooctadien, TMS = Trimethylsilyl.

C-H-Aktivierung

Q.-W. Zhang, K. An, L.-C. Liu, Y. Yue,
W. He* 7022–7025

Rhodium-Catalyzed Enantioselective Intramolecular C–H Silylation for the Syntheses of Planar-Chiral Metallocene Siloles



B-Stapel: Ein planarisches Triphenylboran mit drei 3,4,5-Tridodecyloxyphenyl-Gruppen bildet bei Raumtemperatur eine hexagonal-kolumnare Flüssigkristallphase. Es verfügt über eine Säulenstruktur

mit π -Stapelung und zeigt einen ambipolaren Ladungstransport mit Loch- und Elektronenbeweglichkeiten von $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ bzw. $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

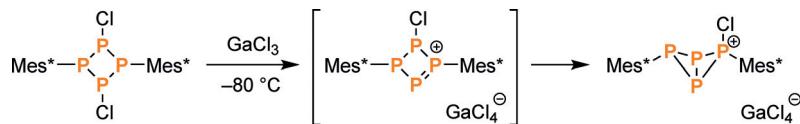
Flüssigkristalle

T. Kushida, A. Shuto, M. Yoshio,* T. Kato,
S. Yamaguchi* 7026–7029

A Planarized Triphenylborane Mesogen: Discotic Liquid Crystals with Ambipolar Charge-Carrier Transport Properties

Phosphorringssysteme

J. Bresien, K. Faust, A. Schulz,*
A. Villinger _____ 7030–7034



Tieftemperatur-Isolierung des bicyclischen Phosphinophosphonium-salzes $[\text{Mes}^*_2\text{P}_4\text{Cl}][\text{GaCl}_4]$

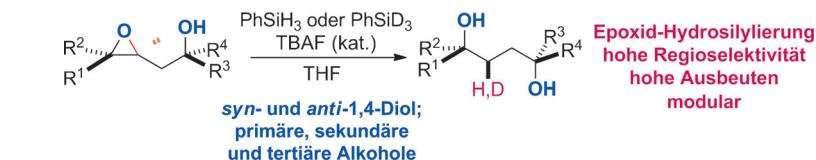
P₄-Rückgrat: Das erste bicyclische Triphosphinophosphonium-Kation wurde aus dem Cyclotetraphosphphan $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)_2]$ und der Lewis-Säure GaCl_3 bei tiefen Temperaturen hergestellt

(siehe Schema). Die Reaktion verläuft über ein hochreaktives Tetraphosphphenium-Intermediat, das durch Reaktion mit Dimethylbutadien (dmb) abgefangen wurde.

Synthesemethoden

Y.-Q. Zhang, N. Funken, P. Winterscheid,
A. Gansäuer* _____ 7035–7038

Hydroxy-dirigierte, Fluorid-katalysierte Epoxid-Hydrosilylierung zur Synthese von 1,4-Diolen



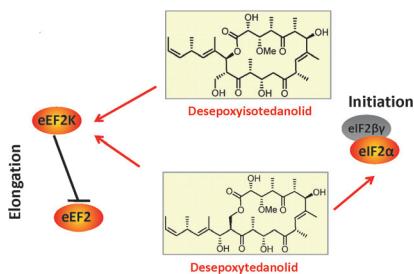
Eine modulare, konvergente und stereo-selektive Synthese von 1,4-Diolen mittels Epoxid-Hydrosilylierung wurde entwickelt. Die Reaktion verläuft unter Fluoridkataly-

se, ergibt hohe Ausbeuten und Regioselektivitäten und ist auch im großen Maßstab einfach durchführbar.

Chemische Biologie

A. Naini, Y. Muthukumar, A. Raja,
R. Franke, I. Harrier, A. B. Smith, III,
D. Lee, R. E. Taylor, F. Sasse,
M. Kalesse* _____ 7039–7043

Die Synthese und biologische Validierung von Desepoxyisotetedanolid und dessen Vergleich mit Desepoxytedanolid



Der hypothetische Biosynthesevorläufer des Desepoxytedanolids, Desepoxyiso-tetedanolid, wurde synthetisiert. Biologische Studien an beiden Makrolaktonen deckten ein zweites Zielprotein für Desepoxytedanolid auf und erbrachten Hinweise, dass die vorgeschlagene Isomerisierung des Vorläufers dem produzierenden Mikroorganismus einen evolutionären Vorteil erbringt.

Hintergrundinformationen sind unter www.angewandte.de erhältlich (siehe Beitrag).

Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

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.

Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

**Angewandte
Berichtigung**

Auf S. 1906 in dieser Zuschrift werden die Banden bei ca. 3600 cm^{-1} im IR-Spektrum von $[(\equiv\text{SiO})_6\text{Cr}_2]$ nach Kontakt mit Ethylen auf ein Silanol zurückgeführt, das mit einem Cr^{III}-Zentrum wechselwirkt und das im Manuskript als Si-(μ -OH)-Cr bezeichnet wird. Solche Banden treten allerdings auch im Spektrum von Polyethylen auf, wo sie als Kombinationsbanden von C-H-Schwingungen interpretiert werden. Daher ist eine eindeutige Beobachtung von Si-(μ -OH)-Cr-Spezies in diesen Proben mithilfe von IR-Spektroskopie nicht möglich.

Die Autoren danken einem Gutachter, der sie im Zuge des Begutachtungsprozesses für Lit. [1] auf Literaturzitate zum FTIR-Spektrum von Polyethylen hingewiesen hat.

- [1] M. P. Conley, M. F. Delley, F. Nunez-Zarur, A. Comas-Vives, C. Copéret, *Inorg. Chem.* **2015**, Article ASAP, DOI: 10.1021/ic502696n.

Polymerization of Ethylene by Silica-Supported Dinuclear Cr^{III} Sites through an Initiation Step Involving C–H Bond Activation

M. P. Conley, M. F. Delley, G. Siddiqi, G. Lapadula, S. Norsic, V. Monteil, O. V. Safonova, C. Copéret* **1903–1907**

Angew. Chem. **2014**, 126

DOI: 10.1002/ange.201308983

**Angewandte
Berichtigung**

In dieser Zuschrift wurde die Adresse der Autoren falsch angegeben. Die korrekte Adresse lautet: College of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang University, 866 Yuhangtang Road, Hangzhou 310058 (China).

Antitumor Drug Delivery Modulated by A Polymeric Micelle Having Upper Critical Solution Temperature

W. S. Li, L. W. Huang, X. Ying, J. You, H. Yuan, F. Q. Hu, Y. Z. Du* **3169–3174**

Angew. Chem. **2015**, 127

DOI: 10.1002/ange.201411524

**Angewandte
Berichtigung**

Die Absolutkonfiguration von Maximiscin (**1**) wurde revidiert wie hier gezeigt. Die Autoren ermittelten, dass ein isomeres Produkt entsteht, wenn **1** unter experimentellen Bedingungen für die VCD-Spektroskopie in $[\text{D}_2]\text{DMSO}$ aufbewahrt wurde. Das resultierende Artefakt führte zur Fehlinterpretation der experimentellen VCD-Daten und zur falschen Absolutkonfiguration für **1**. Die Revision stützt sich auf eine erneute Prüfung der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen $^3J_{\text{H–H}}$ -Daten, Informationen über verschiedene selektiv ^{13}C -markierte Positionen in dem von Shikimat abgeleiteten Teil von **1** und einen Vergleich des experimentellen ECD-Spektrums von **1** mit DFT-berechneten Daten für einige seiner Diastereomere.

Crowdsourcing Natural Products Discovery to Access Uncharted Dimensions of Fungal Metabolite Diversity

L. Du, A. J. Robles, J. B. King, D. R. Powell, A. N. Miller, S. L. Mooberry,* R. H. Cichewicz* **823–828**

Angew. Chem. **2014**, 126

DOI: 10.1002/ange.201306549

