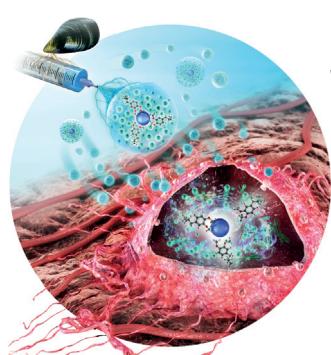
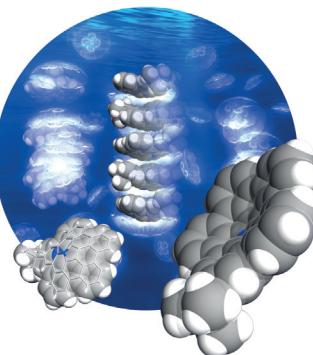


... von Porphyrineinheiten auf funktionalisierten Substraten können in Solarzellen mit bemerkenswerter Effizienz verwendet werden. In ihrer Zuschrift auf S. 7549 ff. zeigen J. Liu, C. Wöll und Mitarbeiter durch Berechnungen der elektronischen Struktur, dass solche Porphyrin-Anordnungen eine geringe Dispersion besetzter und nichtbesetzter Bänder aufweisen, woraus eine kleine indirekte Bandlücke folgt. Die geordneten Metall-organischen Gerüste mit Porphyringruppen wurden mithilfe von Flüssigphasenepitaxie hergestellt.

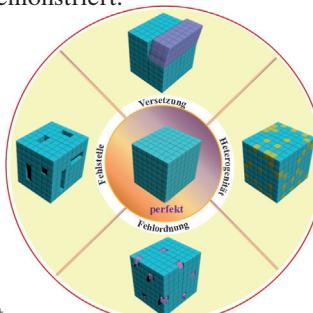
Corannulene

S. Ito, K. Nozaki und Y. Tokimaru beschreiben in ihrer Zuschrift auf S. 7364 ff. die Synthese eines stickstoffdotierten Corannulen-Derivats, das einzigartige strukturelle und physikalische Eigenschaften sowie eine gegenüber dem Stamm-Corannulen erweiterte π -Konjugation aufweist.



Wirkstofftransport

Muschel-inspirierte Protein-Nanopartikel, die sich durch pH-regulierbare Wirkstofffreisetzung auszeichnen, werden von H. J. Chan et al. in ihrer Zuschrift auf S. 7426 ff. beschrieben. Die Transportfunktion der Partikel wurde durch Beladung mit Doxorubicin demonstriert.



Metall-organische Gerüste

Im Aufsatz auf S. 7340 ff. geben Z. L. Fang, B. Bueken, R. A. Fischer et al. einen Überblick über Defekte in Koordinationsnetzwerken (CNCs). Anwendungen defekthaltiger CNCs werden vorgestellt.

So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

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

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

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

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

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

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

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

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

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

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



Erhältlich im
App Store

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

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



Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der *Angewandten*

7326 – 7329

Autoren-Profile



„Mein Lieblingsort auf der Welt ist der Yosemite National Park.
Mein Lieblingsmusikstück ist das Auftrittslied des Torero aus Carmen (Bizet) ...“
Dies und mehr von und über Xingwei Li finden Sie auf Seite 7330.

Xingwei Li _____ 7330

Nachrichten

Preise 2015 der Canadian Society for Chemistry _____ 7331



M. A. Kerr



D. F. Perepichka



A. K. Yudin



A. Beauchemin



L. L. Schafer



J. Mauzeroll



D. A. Pratt



C.-J. Li



M. Murugesu



D. M. Perrin

Bücher

Comets and their Origin

Uwe Meierhenrich

rezensiert von G. M. Muñoz Caro* _____ 7333

Highlights

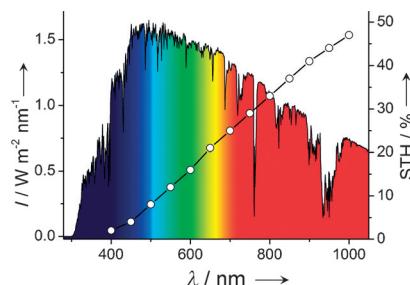
Wasserspaltung

J. Zhang, X. Wang* ————— 7336–7338

Solare Wasserspaltung bei $\lambda = 600$ nm: ein weiterer Schritt hin zu nachhaltiger Wasserstofferzeugung

Die photokatalytische Wasserspaltung

durch Licht im sichtbaren Bereich unter Verwendung eines Halbleiters gilt als ein Wunschtraum von Chemikern. Die Entwicklung eines Photokatalysators, der die solare Wasserspaltung ab einer Wellenlänge von 600 nm ermöglicht, ist nicht nur ein bedeutender Meilenstein für die nachhaltige Wasserstofferzeugung, sondern bietet auch einen neuen Ausgangspunkt für die künstliche Photosynthese.

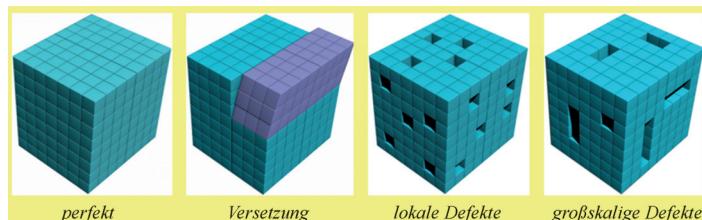


Aufsätze

Defektmanipulierte CNCs

Z. L. Fang,* B. Bueken,* D. E. De Vos,
R. A. Fischer* ————— 7340–7362

Defektmanipulierte Metall-organische
Gerüste



Gut gerüstet: Defekte in Koordinationsnetzwerk-Verbindungen (CNCs) sind definiert als „Stellen, die lokal das reguläre periodische Arrangement der Atome oder Ionen des statischen kristallinen Ursprungsrüstes durch fehlende oder

versetzte Atome oder Ionen unterbrechen“. Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über Defekte in CNCs (zusammen mit ihrer Klassifizierung und Charakterisierung) sowie Anwendungen defekthaltiger CNCs.

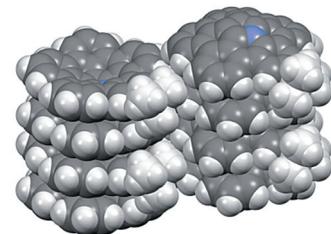
Zuschriften

Corannulene

S. Ito,* Y. Tokimaru,
K. Nozaki* ————— 7364–7368

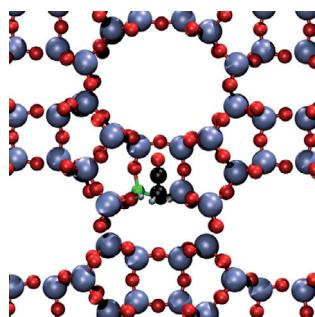


Benzene-Fused Azacorannulene Bearing
an Internal Nitrogen Atom



Ordnung wie im Küchenschrank: Ein neuartiges benzolkondensiertes Azacorannulen (links) wurde über 1,3-dipolare Cycloaddition eines polycyclischen aromatischen Azomethin-Ylids mit Diarylethin und anschließende palladiumkata-

lysierte intramolekulare Cyclisierung synthetisiert. Die schalenförmigen Moleküle dieses ersten heteroatomdotierten Corannulen-Derivats zeigen im Festkörper eine kolumnare π -Stapelung (rechts).



Keten gesichtet: Die theoretische Vorhersage und experimentelle Beobachtung des Ketens als Zwischenstufe der Carbonylierung von Dimethylether mit Mordenit wird beschrieben. Die Ketenbildung wird durch DFT-Rechnungen vorhergesagt und experimentell durch Beobachtung einer doppelt deuterierten Essigsäure (CH_2DCOOD) bestätigt, die durch Zugabe von D_2O zur Carbonylierungsreaktion gebildet wird.

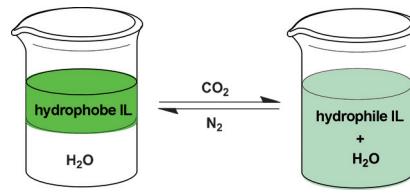
Reaktionsmechanismen

D. B. Rasmussen, J. M. Christensen,*
B. Temel, F. Studt, P. G. Moses,
J. Rossmeisl, A. Riisager,
A. D. Jensen* **7369–7372**

Ketene as a Reaction Intermediate in the Carbonylation of Dimethyl Ether to Methyl Acetate over Mordenite



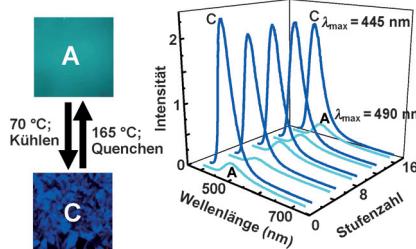
Drei auf einen Streich: Hoch hydrophobe ILs wurden entwickelt. Deren reversibler Hydrophob-hydrophil-Übergang, der durch das Einblasen und Entfernen von CO_2 bei Umgebungsbedingungen ausgelöst wird, ist durch die reversible Reaktion zwischen CO_2 und dem Anion zu hydrophilen Ammoniumsalzen verursacht. Homogene Synthese und heterogene Abtrennung poröser Au-Filme und das Rückgewinnen der ILs wurden für nachhaltige chemische Prozesse genutzt.



Ionische Flüssigkeiten

D. Xiong, G. Cui, J. Wang,* H. Wang, Z. Li,
K. Yao, S. Zhang **7373–7377**

Reversible Hydrophobic–Hydrophilic Transition of Ionic Liquids Driven by Carbon Dioxide

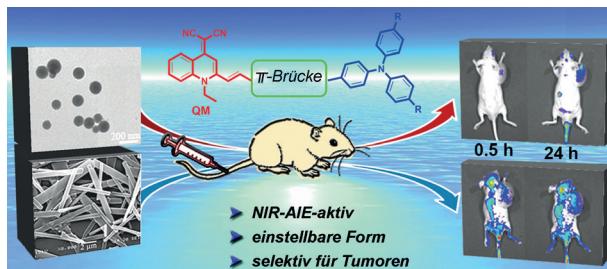


Gut aufeinander abgestimmt sind die robuste supramolekulare Aggregation und flexible Konformation eines funktionalen molekularen Phasenübergangsmaterials, das thermisch induziert und reversibel zwischen amorphem (A) und kristallinem Zustand (C) wechselt. Der Prozess geht mit einer deutlichen Änderung der Fluoreszenzfarbe und -intensität einher.

Phasenübergangsmaterialien

P. Srujana,
T. P. Radhakrishnan* **7378–7382**

Extensively Reversible Thermal Transformations of a Bistable, Fluorescence-Switchable Molecular Solid: Entry into Functional Molecular Phase-Change Materials



Formsache: Moleküle mit aggregationsinduzierter Emission (AIE) bei großen Wellenlängen können so maßgeschneidert werden, dass organische Nanoaggregate mit einer gewünschten Mor-

phologie entstehen. Neben stabförmigen sind auch sphärische Strukturen möglich, die sich gut für die In-vivo-Tumorbildgebung eignen.

Aggregationsinduzierte Emission

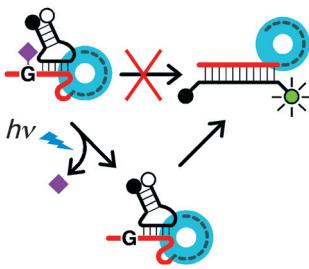
A. Shao, Y. Xie, S. Zhu, Z. Guo,* S. Zhu,
J. Guo, P. Shi, T. D. James, H. Tian,
W. Zhu* **7383–7388**

Far-Red and Near-IR AIE-Active Fluorescent Organic Nanoprobes with Enhanced Tumor-Targeting Efficacy: Shape-Specific Effects



RNA-Chaperone

S. Panja, R. Paul, M. M. Greenberg,*
S. A. Woodson* **7389–7392**



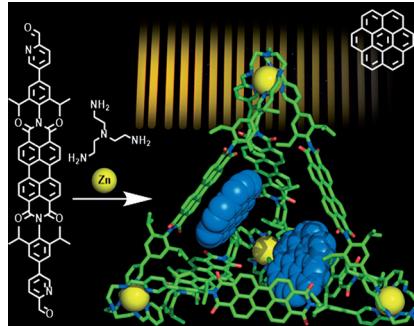
Light-Triggered RNA Annealing by an RNA Chaperone

Chaperon bei der Arbeit: Nichtkodierende RNAs finden ihre Ziele in Bakterien mithilfe des Chaperons Hfq. Die Hfq-katalysierte Basenpaarung ist ein schneller, schwer kontrollierbarer Prozess. Ein neues photoaktivierbares Guanosinderivat kann diese RNA-Basenpaarung aber steuern, indem es Hfq bei der Bildung einer Doppelhelix abfängt. Demzufolge hält Hfq die ursprünglichen Basenpaare in ihren Positionen, sodass die restlichen Basen paaren können.

Lumineszierende Würfe

P. D. Frischmann, V. Kunz,
F. Würthner* **7393–7397**

Bright Fluorescence and Host–Guest Sensing with a Nanoscale M_4L_6 Tetrahedron Accessed by Self-Assembly of Zinc–Imine Chelate Vertices and Perylene Bisimide Edges

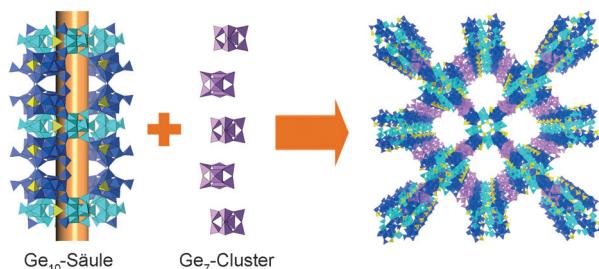


Fe^{II}-frei und fluoreszierend: Ein stark lumineszierender ($\Phi_{\text{em}} = 0.67$) Zn_4L_6 -Tetraeder mit Perylenbisimid-Kanten und sechsähnlichen Zink–Imin-Chelatkomplexen in den Ecken ist durch dynamische Imin-Metall-Selbstorganisation zugänglich. Die Verkapselung von mehreren Perylen- oder Coronen-Gastmolekülen wird anhand der Lösung der Wirt-Emission nachgewiesen. Diese supramolekulare Strategie könnte einen allgemeinen Zugang zu lumineszierenden metall-supramolekularen Käfigen ermöglichen.

Zeolith-Analoga

J. Liang, J. Su, X. Luo, Y. Wang,* H. Zheng,
H. Chen, X. Zou, J. Lin,*
J. Sun* **7398–7402**

A Crystalline Mesoporous Germanate with 48-Ring Channels for CO_2 Separation



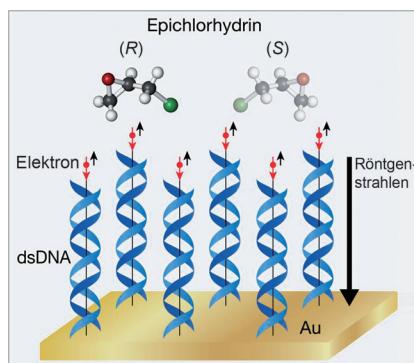
Kanäle für CO_2 : Das mesoporöse Germanat PKU-17 mit dreidimensionaler Struktur und $48 \times 16 \times 16$ -Ring-Kanälen wurde durch Integration zweier großer Bausteine (Ge_{10}^- und Ge_7 -Cluster) in dasselbe

Gerüst entworfen. PKU-17 hat die größten Poren aller Germanate, und als erstes Germanat zeigt es seine gute Selektivität für CO_2 gegenüber N_2 und CH_4 .

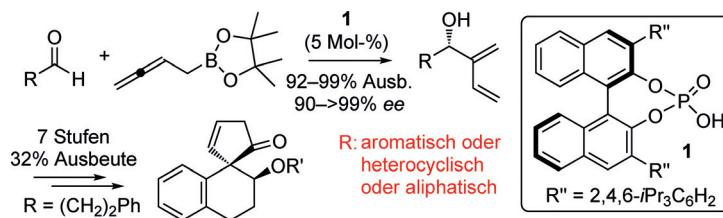
Selektivität auf Oberflächen

R. A. Rosenberg,* D. Mishra,
R. Naaman **7403–7406**

Chiral Selective Chemistry Induced by Natural Selection of Spin-Polarized Electrons



Sekundärelektronen, von einem Substrat durch eine aufliegende chirale Schicht geschickt, erzeugen Enantiomerenselektivität in einer Adsorbatschicht. Für die Dissoziation von adsorbiertem (R)- und (S)-Epichlorhydrin auf einer chiralen selbstaggregierten DNA-Schicht auf Gold und auf reinem Goldsubstrat werden die Quantenausbeuten verglichen. Diese sind für die beiden Enantiomere bei Adsorption auf DNA signifikant verschieden, nicht aber bei Adsorption auf Au.



Der wichtige erste Schritt: Die Eigenschaft chiraler Phosphorsäuren, gleichzeitig mit einem 2,3-Dienylboronsäureester und einem Aldehyd über Wasserstoffbrücken wechselzuwirken, ermöglichte die enantioselektive $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Kupplung zur Bildung vielseitiger Synthesewischenstufen.

fen. Ein chirales Alkylbutadienyladdukt, das auf diese Weise in Gramm-Mengen gebildet wurde, konnte in ein optisch aktives benzoanellierte spirocyclisches Cyclopentenon überführt werden (siehe Schema).

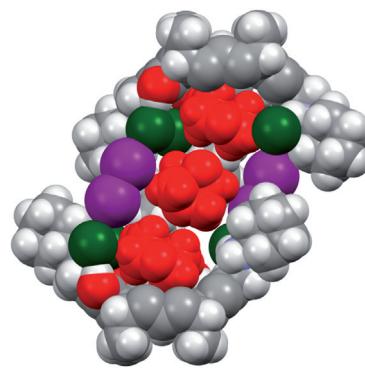
Organokatalyse

Y.-Y. Huang,* X. Yang, Z. Lv, C. Cai, C. Kai, Y. Pei,* Y. Feng ————— 7407–7410

Asymmetric Synthesis of 1,3-Butadienyl-2-carbinols by the Homoallylboration of Aldehydes with a Chiral Phosphoric Acid Catalyst



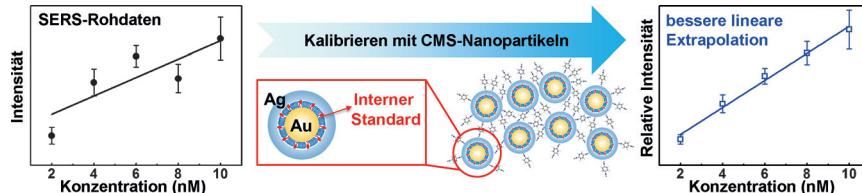
Über Iod verknüpft: Eine ausschließlich halogenverbrückte dimere Kapsel wurde nach Vereinigung von I_2 als zweifachem Halogenbrückendoron und *N*-Cyclohexylammoniumresorcinarencchlorid als vierfachem Halogenbrückenakzeptor isoliert. In dem einzigen großen Hohlraum sind drei 1,4-Dioxan-Moleküle eingeschlossen (rote Moleküle in der Bildmitte; Kapsel: C grau, H weiß, Cl grün, I violett, O rot).



Supramolekulare Chemie

N. K. Beyeh,* F. Pan, K. Rissanen* ————— 7411–7415

A Halogen-Bonded Dimeric Resorcinarene Capsule



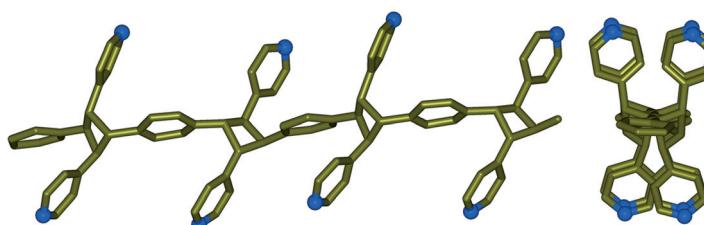
Kern-Molekül-Schale(CMS)-Nanopartikel mit verkapseltem internem Standard ermöglichen quantitative Analysen mit oberflächenverstärkter Raman-Streuung (SERS). Zielmoleküle, die auf der Schale

mit unterschiedlichen Affinitäten adsorbieren, lassen sich quantifizieren, weil der interne Standard durch verschiedene Proben und Messbedingungen erzeugte Signalfluktuationen ausgleicht.

Analytische Methoden

W. Shen, X. Lin, C. Y. Jiang, C. Y. Li, H. X. Lin, J. T. Huang, S. Wang, G. K. Liu, X. M. Yan, Q. L. Zhong, B. Ren* ————— 7416–7420

Reliable Quantitative SERS Analysis Facilitated by Core–Shell Nanoparticles with Embedded Internal Standards



Durch Hebelbewegungen von Platzhalterliganden vor Ablauf einer Festphasen-[2+2]-Cycloaddition wird ein syndiotakti-

sches Polymer in einem Metall-organischen Gerüst eingeschlossen.

Metall-organische Gerüste

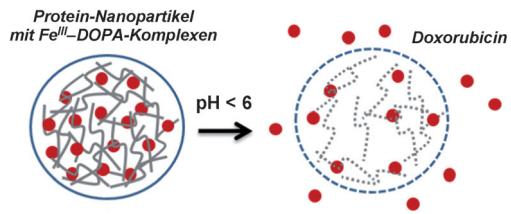
I.-H. Park, R. Medishetty, H.-H. Lee, C. E. Mulijanto, H. S. Quah, S. S. Lee,* J. J. Vittal* ————— 7421–7425

Formation of a Syndiotactic Organic Polymer Inside a MOF by a [2+2] Photo-Polymerization Reaction



Wirkstofftransport

B. J. Kim, H. Cheong, B. H. Hwang,
H. J. Cha* **7426–7430**



Mussel-Inspired Protein Nanoparticles Containing Iron(III)-DOPA Complexes for pH-Responsive Drug Delivery



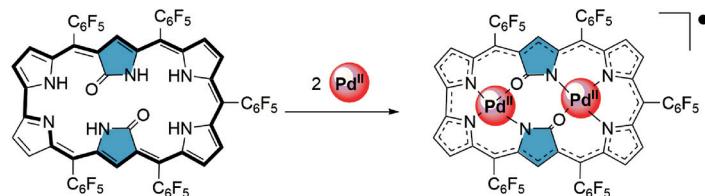
Innen-Rücktitelbild

Expandierte Porphyrine

Y. Hisamune, K. Nishimura, K. Isakari, M. Ishida, S. Mori, S. Karasawa, T. Kato, S. Lee, D. Kim,* H. Furuta* **7431–7435**



Stable π Radical from a Contracted Doubly N-Confused Hexaphyrin by Double Palladium Metalation



Gar nicht wasserscheu: Ein kontrahiertes, doppelt N-invertiertes Dioxohexaphyrinderivat diente als Ligand für eine unsymmetrische zweikernige Metallkoordination. Die Komplexierung von zwei Pd^{II}-Kationen führte zur Bildung einer π -Radikalspezies, die an feuchter Luft stabil war (siehe Schema). Ein Grund für die chemische Stabilität ist vermutlich die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das Hexaphyringerüst.

zeigen. Mit Doxorubicin beladene Nanopartikel wurden in einem Elektrosprayprozess synthetisiert und setzten in saurer Lösung Doxorubicin frei. DOPA = 3,4-Dihydroxyphenylalanin.

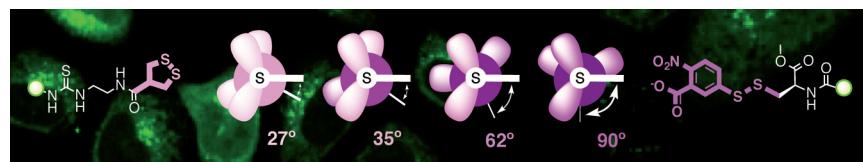


Zellaufnahme

G. Gasparini, G. Sargsyan, E.-K. Bang, N. Sakai, S. Matile* **7436–7439**



Ring Tension Applied to Thiol-Mediated Cellular Uptake



Mit Spannkraft in die Zelle: Ringspannung dient in vielfältiger Weise zur Modifizierung biologischer Systeme, nicht zuletzt durch Klick-Chemie. Das Konzept wurde nun auf die thiolvermittelte Zellaufnahme angewendet. Fluoreszenzson-

den wurden an cyclische Disulfide mit verschieden großer Ringspannung geknüpft und in menschliche Zellen eingeschleust. Eine stärkere Spannung führte zu einer besseren Aufnahme.



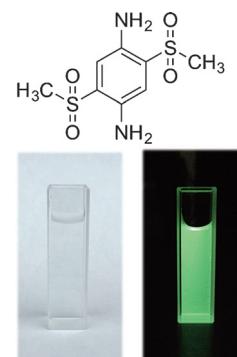
Fluoreszenz

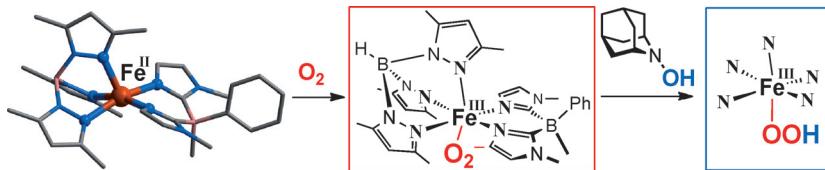
T. Beppu, K. Tomiguchi, A. Masuhara, Y.-J. Pu, H. Katagiri* **7440–7443**



Single Benzene Green Fluorophore: Solid-State Emissive, Water-Soluble, and Solvent- and pH-Independent Fluorescence with Large Stokes Shifts

Immergrün: Ein durch intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen Amino- und Sulfonylgruppen stabilisiertes Push-Pull-System mit nur einem einzigen Benzolkern weist starke Fluoreszenzeigenschaften auf (siehe Bild). Der Fluorophor zeigt unabhängig von den Umgebungsbedingungen, wie Lösungsmittelpolarität und pH-Wert, eine stabile grüne Fluoreszenz sowie außergewöhnlich große Stokes-Verschiebungen von bis zu 140 nm.

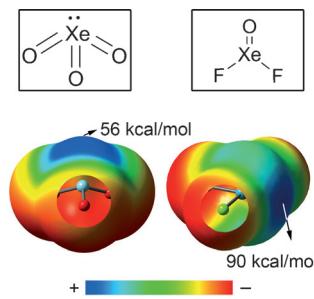




O₂ reagiert mit einem einkernigen High-spin-Eisen(II)-Komplex, der fünf Azol-Donorgruppen enthält, unter Bildung der entsprechenden einkernigen Low-spin-

Eisen(III)-Superoxo-Spezies. Dieser Nicht-Häm-Komplex wird von Wasserstoffatomdonoren in eine Low-spin-Eisen(III)-Hydroperoxy-Spezies umgewandelt.

Eine Aerogenbindung ist eine nichtkovalente Wechselwirkung zwischen einem kovalent gebundenen Atom der Gruppe 18 und einer negativen Stelle, z. B. einem freien Elektronenpaar einer Lewis-Base oder eines Anions. Sie umfasst eine Region mit positivem elektrostatischen Potential (σ -Loch). Energetisch betrachtet sind Aerogenbindungen mit Wasserstoffbrücken und anderen σ -Loch-basierten Wechselwirkungen vergleichbar, aber weniger gerichtet.



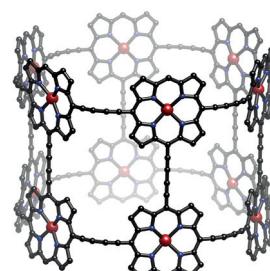
Bioanorganische Chemie

F. Oddon, Y. Chiba, J. Nakazawa,* T. Ohta, T. Ogura, S. Hikichi* — 7444–7447

Characterization of Mononuclear Non-heme Iron(III)-Superoxo Complex with a Five-Azole Ligand Set



Das Verbinden von sechs Sprossen führt zu einer trommelförmigen Nanoröhre bestehend aus zwölf Porphyrin-Einheiten mit ununterbrochener zylindrischer π -Konjugation. Fluoreszenzmessungen zeigen eine ultraschnelle Migration der elektronischen Anregung zwischen den verschiedenen Struktureinheiten der Nanoröhre.



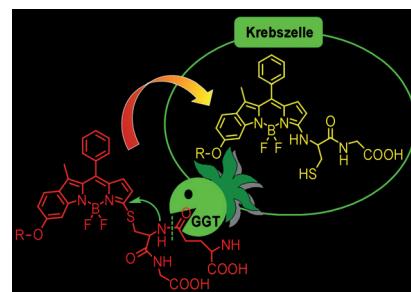
Aerogenbindungen

A. Bauzá, A. Frontera* — 7448–7451

Aerogen Bonding Interaction: A New Supramolecular Force?



Lokalisierung von Krebs: Neue Fluoreszenzsonden (FIST) wurden zur gezielten Beobachtung der γ -Glutamyltranspeptidase (GGT)-Aktivität hergestellt. Der enzymvermittelte Transfer aromatischer Kohlenwasserstoffe zwischen den S- und N-Atomen (siehe Bild) führt zu photo-physikalischen Rückantworten auf die GGT-Aktivität, die es den FIST-Sonden ermöglichen, zwischen Krebszellen und normalen Zellen zu unterscheiden.



Porphyrin-Röhren

P. Neuhaus, A. Crossen, J. Q. Gong, L. M. Herz, H. L. Anderson* — 7452–7456

A Molecular Nanotube with Three-Dimensional π -Conjugation



Krebsdiagnostik

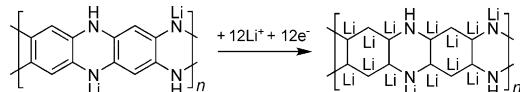
F. Wang, Y. Zhu, L. Zhou, L. Pan, Z. Cui, Q. Fei, S. Luo, D. Pan, Q. Huang, R. Wang, C. Zhao,* H. Tian, C. Fan* — 7457–7461

Fluorescent In Situ Targeting Probes for Rapid Imaging of Ovarian-Cancer-Specific γ -Glutamyltranspeptidase



Lithiumionen-Batterien

J. Wu, X. Rui, G. Long, W. Chen, Q. Yan,*
Q. Zhang* **7462–7466**

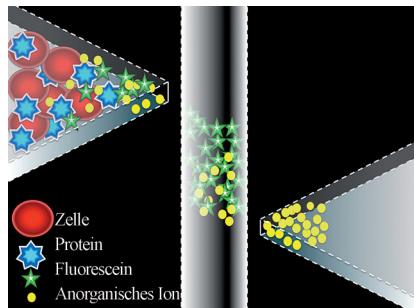


Nanopartikel des konjugierten Leiterpolymers Poly(1,6-dihydropyrazino-[2,3g]chinoxalin-2,3,8-triyl-7-(2H)-yilden-7,8-dimethyliden) (PQL) wurden mit einer Umfällungsmethode hergestellt. PQL

wurde als Anodenmaterial für Lithiumionen-Batterien getestet und zeigte besonders bei hohen Temperaturen von 50°C eine hohe Kapazität, gute Leistung und sehr gute Lebensdauer.

Mikrofluidik

A. I. Shallan, R. M. Guijt,
M. C. Breadmore* **7467–7470**

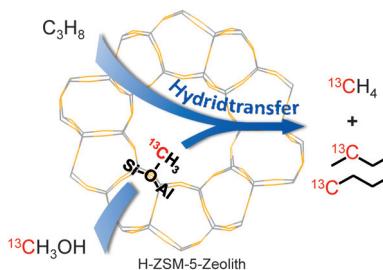


In der Falle: Die elektrokinetische Extraktion, Aufkonzentration und Reinigung kleiner Moleküle aus biologischen Proben wurde durch Größen- und Mobilitätsfallen ermöglicht. Die Fallen bestehen aus zwei Nanoknotenpunkten, wobei der Extraktionsknoten größere Poren hat als der Reinigungsknoten. Die direkte Analyse des Ampicillin-Spiegels in einer Blutprobe gelang mit dieser Methode in 5 min.

Innentitelbild

Reaktionsmechanismen

S.-M. Yu, J.-F. Wu, C. Liu, W. Liu, S. Bai,
J. Huang, W. Wang* **7471–7474**

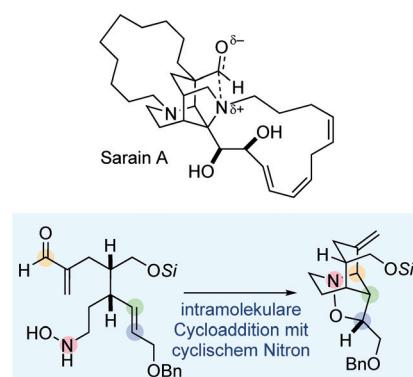


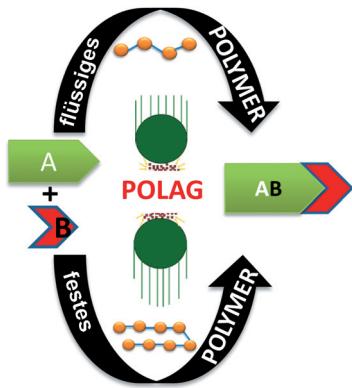
13C-markiertes Methan und einfach **13C**-markierte *n*-Butane wurden als Primärprodukte der Umsetzung von Propan mit **13CH₃OH** über H-ZSM-5-Zeolith identifiziert. Somit wurde der vorgeschlagene Hydridtransfer zwischen Alkanen und Alkoxysspezies auf der Oberfläche azider Zeolithe experimentell nachgewiesen. Auf den Ergebnissen könnte ein neuer Weg für Umwandlungen von Alkanen bei niedrigen Temperaturen aufbauen.

Alkaloide

T. Higo, T. Ukegawa, S. Yokoshima,*
T. Fukuyama* **7475–7478**

Gerüstbau: Ein enantioselektiver Weg zu dem tetracyclischen Gerüst von Sarain A nutzt die intramolekulare Cycloaddition eines achtgliedrigen cyclischen Nitrons zur Bildung einer 2-Azabicyclo-[3.3.1]nonan-Struktur. Einführung des 13-gliedrigen Rings und des Pyrrolidinrings durch Ringschlussmetathese bzw. Iodamidierung führt zu einer bekannten fortgeschrittenen tetracyclischen Zwischenstufe.





Mehrkomponentenkristalle können durch polymergestützte Vermahlung (POLAG) erzeugt werden. Dies ist eine neue Methode für die Entwicklung funktionaler Materialien durch Mechochemie und könnte das Verständnis der Mechanismen und Reaktionswege der mechanochemischen Cokristallbildung und der Polymorphie verbessern.

Mechanochemie

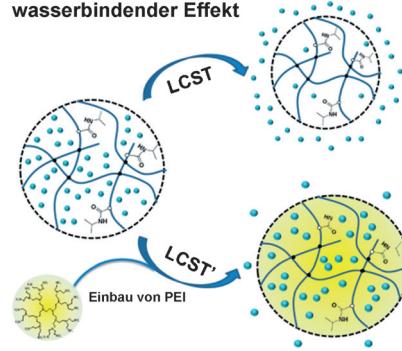
D. Hasa, G. Schneider Rauber,
D. Voinovich, W. Jones* — 7479–7483

Cocrystal Formation through
Mechanochemistry: from Neat and
Liquid-Assisted Grinding to Polymer-
Assisted Grinding



Ein allgemeines Wirkstoffträgermodell mit einstellbaren Freisetzungsraten wurde durch den Einbau von Polyethylenimin (PEI) in ein thermoresponsives Poly(*N*-isopropylacrylamid)-Hydrogel erzeugt. PEI spielt eine wichtige Rolle für die gezielte Einstellung des Wassergehalts des Hydrogels und steuert dessen Wasserfreisetzungsrate unterhalb der kritischen Lösungstemperatur (LCST; siehe Bild).

wasserbindender Effekt



Hybridhydrogele

C. Ma, Y. Shi, D. A. Pena, L. Peng,
G. Yu* — 7484–7488

Thermally Responsive Hydrogel Blends: A General Drug Carrier Model for Controlled Drug Release



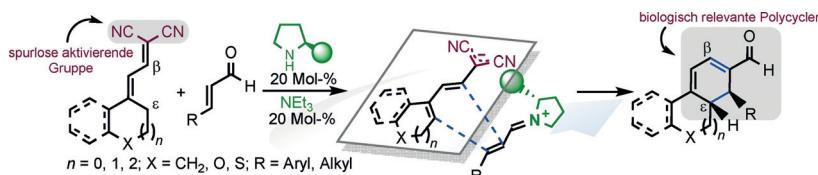
Vier C: Das chirale sekundäre Aminphosphoramid **A** dient als leistungsfähiger Katalysator für die Michael-Addition von fluorinierten Enolsilylthern an vierfach substituierte Olefine. Die Produkte

werden mit hoher Enantioselektivität erhalten und weisen ein quartäres Kohlenstoffstereozentrum auf, das entweder eine Difluoralkyl- oder eine Monofluoralkylkette trägt. TMS = Trimethylsilyl.

Asymmetrische Katalyse

J.-S. Yu, F.-M. Liao, W.-M. Gao, K. Liao,
R.-L. Zuo, J. Zhou* — 7489–7493

Michael Addition Catalyzed by Chiral Secondary Amine Phosphoramides Using Fluorinated Silyl Enol Ethers: Formation of Quaternary Carbon Stereocenters



Chemisches Heinzelmännchen: Die kovalente Aktivierung α,β -ungesättigter Aldehydes mit Malononitril liefert an einer entfernten Position enolisierbare Allylid-malononitrile. Diese reagieren unter Eliminierung in einer hoch diastereo- und

enantioselektiven aminkatalysierten [4+2]-Cycloaddition mit Enalen zu Polycyclen mit Cyclohexadien-Einheit. Das Malononitril übernimmt dabei die Rolle einer spürlosen, aber unerlässlichen aktiverenden Gruppe.

Organokatalyse

N. Brindani, G. Rassu,* L. Dell'Amico,
V. Zambrano, L. Pinna, C. Curti, A. Sartori,
L. Battistini, G. Casiraghi, G. Pelosi,
D. Greco, F. Zanardi* — 7494–7498

Organocatalytic, Asymmetric Eliminative [4+2] Cycloaddition of Allylidene Malononitriles with Enals: Rapid Entry to Cyclohexadiene-Embedding Linear and Angular Polycycles

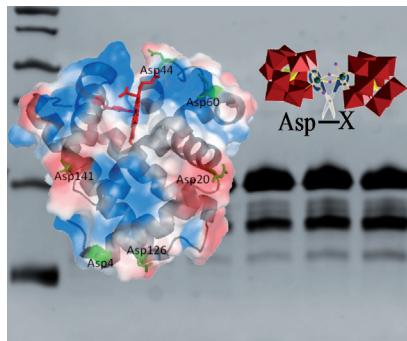


Protein-Hydrolyse

H. G. T. Ly, G. Absillis, R. Janssens,
P. Proost, T. N. Parac-Vogt* **7499 – 7502**



Highly Amino Acid Selective Hydrolysis of Myoglobin at Aspartate Residues as Promoted by Zirconium(IV)-Substituted Polyoxometalates



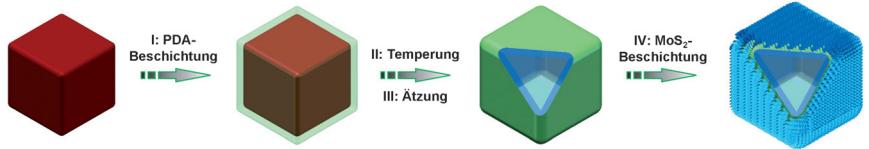
Klarer Schnitt: Zirconium(IV)-substituierte Polyoxometallate (POMs) katalysieren die Asp-gerichtete ortsselektive Hydrolyse von Pferdeherz-Myoglobin unter milden sauren und neutralen Bedingungen (siehe Bild; Asp-Reste im hydrolysierbaren Peptid sind grün dargestellt). Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den negativ geladenen POMs und positiv geladenen Oberflächenflecken (blaue Bereiche) nahe der Spaltungsstellen fördern die Hydrolyse.

Nanostrukturen

X. Y. Yu, H. Hu, Y. W. Wang, H. Y. Chen,
X. W. Lou* **7503 – 7506**



Ultrathin MoS₂ Nanosheets Supported on N-doped Carbon Nanoboxes with Enhanced Lithium Storage and Electrocatalytic Properties



Eine Hybridstruktur aus dünnen MoS₂-Nanoscheiben auf N-dotierten Kohlenstoffnanoboxen wurde erzeugt. Aufgrund ihrer besonderen Struktur zeigen diese wohldefinierten C@MoS₂-Nanoboxen

hervorragende elektrochemische Aktivitäten als Elektrodenmaterial sowohl für Lithiumionenbatterien als auch für die Wasserstoffentwicklungsreaktion.

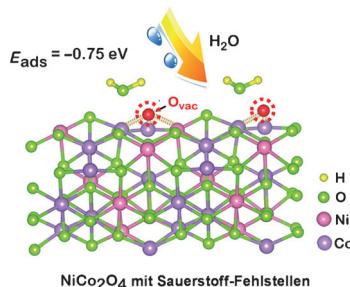


Sauerstoffentwicklung

J. Bao, X. D. Zhang,* B. Fan, J. J. Zhang,
M. Zhou, W. L. Yang, X. Hu, H. Wang,
B. C. Pan, Y. Xie* **7507 – 7512**



Ultrathin Spinel-Structured Nanosheets Rich in Oxygen Deficiencies for Enhanced Electrocatalytic Water Oxidation



Richtige Fehlstellen: Ultradünne Spinell-Nanoblätter mit Sauerstoff-Fehlstellen (O_{vac}) wurden erstmals synthetisiert. Diese Materialeigenschaften führen zu einer erhöhten Zahl an aktiven Zentren und einer höheren Aktivität in der Wasserstoffentwicklung, wie durch experimentelle und theoretische Studien belegt wird.

DOI: 10.1002/ange.201582514

Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Konzentrierte Elektrolytlösungen sind das Thema des Aufsatzes von Rolf Haase von der RWTH Aachen, in dem er unter anderem zeigt, dass sich die Beziehungen für verdünnte Lösungen als Spezialfälle aus den von ihm zusammengefassten Erkenntnissen ergeben.

Wohl noch nicht abzusehen war, dass Phosphor im Mittelpunkt der Forschung

von Reinhard Schmutzler bis zum Schluss stehen und bis in das Jahr 2011 hinein zu einem wissenschaftlichen Werk von über 500 Publikationen führen würde, als er – damals noch eine Rarität – als deutscher Nachwuchsforscher aus dem englischen Cambridge einen Aufsatz über Fluorophosphorane bei der *Angewandten Chemie* veröffentlichte.

Den Zuschrifteinzel des Heftes dominieren Arbeiten zu Heterocyclen wie den Thiazolidinonen, Pyrrolidonen, Dizetinen, Pyronen und Oxaziridinen. Daneben fällt eine Arbeit von P. Renz aus Stuttgart über die mikrobielle Umwandlung von Cobalamin-Analoga in Vitamin B₁₂ auf.

Lesen Sie mehr in Heft 12/1965.



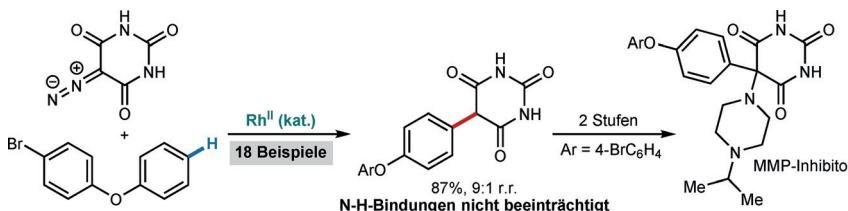
Jede Menge Bindungen: Diaryliodoniumsalze wurden zum ersten Mal aus elektronenarmen Arenen hergestellt. Die Diaryliodoniumionen reagieren leicht und

mit hoher Chemoselektivität unter C-C-, C-S-, C-N-, C-P- und C-Br-Bindungsbildung mit Nukleophilen. $Cp^* = C_5Me_5$, DG = dirigierende Gruppe, Ts = 4-Toluolsulfonyl.

Hypervalente Verbindungen

F. Xie, Z. Zhang, X. Yu, G. Tang,
X. Li* ————— 7513–7517

Diaryliodoniums by Rhodium(III)-Catalyzed C–H Activation: Mild Synthesis and Diversified Functionalizations



Ein kommerziell erhältlicher Rhodium(II)-Komplex katalysiert die direkte Arylierung von 5-Diazobarbitursäuren mit Arenen und liefert so 5-Arylbarbitursäuren. Freie N-H-Gruppen an der Barbitursäure werden toleriert, ohne dass es zu Kom-

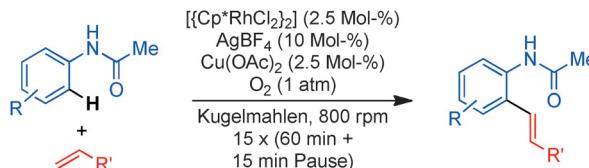
plicationen aufgrund von N-H-Insertionsreaktionen kommt. Die Methode wurde zur Synthese eines wirksamen Matrix-Metalloproteinase(MMP)-Inhibitors verwendet.

Arylierungen

D. Best, D. J. Burns,
H. W. Lam* ————— 7518–7521



Direct Synthesis of 5-Aryl Barbituric Acids by Rhodium(II)-Catalyzed Reactions of Arenes with Diazo Compounds



Eine oxidative Heck-Olefinitierung von Acetoniliden in einer Planetenkugelmühle lieferte die Produkte in mittleren bis guten Ausbeuten mit hoher Selektivität für die Monosubstitution (siehe Schema; $Cp^* = C_5Me_5$). Mechanochimische Induktion

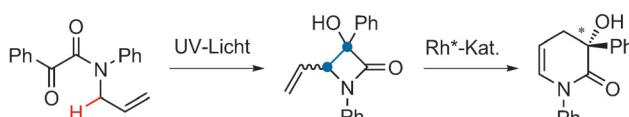
ermöglichte die C–H-Aktivierung in Abwesenheit eines Lösungsmittels sowie die Verwendung einer katalytischen Menge eines Kupfer-Oxidationsmittels in einer Disauerstoff-Atmosphäre. Zusätzliches Erhitzen war nicht nötig.

Lösungsmittelfreie Kreuzkupplung

G. N. Hermann, P. Becker,
C. Bolm* ————— 7522–7525



Mechanochemical Rhodium(III)-Catalyzed C–H Bond Functionalization of Acetonilides under Solventless Conditions in a Ball Mill



Über den Vierring: 3-Hydroxypiperidin-Gerüste sind enantioselektiv und in atomökonomischer Weise über die Titelreaktion zugänglich. Dabei wird die allyl-

ische C–H-Bindung formal selektiv gespalten und unter Doppelbindungsverschiebung an die Keto-Carbonylgruppe addiert.

Asymmetrische Synthesen

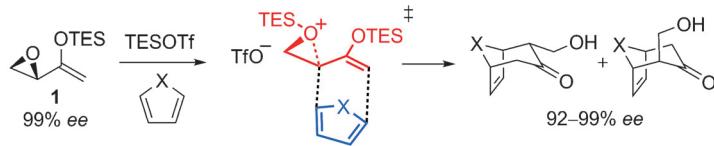
N. Ishida, D. Nečas, Y. Masuda,
M. Murakami* ————— 7526–7529



Enantioselective Construction of 3-Hydroxypiperidine Scaffolds by Sequential Action of Light and Rhodium upon N-Allylglyoxylamides

Reaktionsmechanismen

E. H. Krenske,* S. Lam, J. P. L. Ng, B. Lo,
S. K. Lam, P. Chiu,*
K. N. Houk* — 7530–7533



Concerted Ring Opening and Cycloaddition of Chiral Epoxy Enolsilanes with Dienes

Nicht immer dasselbe: Rechnungen zufolge verlaufen Silyl triflat-katalysierte (4+3)-Cycloadditionen des Epoxyenolsilans **1** nicht grundsätzlich über ein intermediäres Oxyallyl-Kation. Eine Alternative

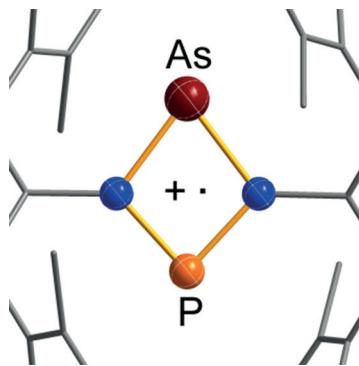
besteht in einer S_N2 -artigen Öffnung des Epoxidrings mit C-C-Bindungsbildung an einer entfernten Position. TES = Triethylsilyl, TfO = Trifluormethansulfonat.

Hauptgruppenradikale

A. Brückner, A. Hinz, J. B. Priebe,
A. Schulz,* A. Villinger — 7534–7538



Cyclische Gruppe-15-Radikalkationen



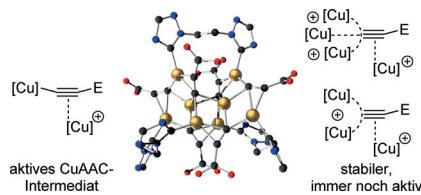
Radikal positiv: Neue Radikalkationen des Typs $[E^1(\mu\text{-NTer})_2E^2]^+$ ($E^1 = \text{P}$, $E^2 = \text{As}$) wurden durch Ein-Elektronen-Oxidation von Gruppe-15-Biradikaloiden mit Silbersalzen erhalten. Die Strukturparameter bleiben bei der Oxidation annähernd unverändert. EPR- und DFT-Studien zeigen, dass das ungepaarte Elektron hauptsächlich auf den schweren Pnictogenen P und As lokalisiert ist, im Fall der gemischten Spezies (siehe Abbildung) aber mit größerem Anteil auf dem As-Atom.

Klick-Mechanismus

A. Makarem, R. Berg, F. Rominger,
B. F. Straub* — 7539–7543



Fluktuierender Kupferacetylid-Cluster in der CuAAC-Katalyse



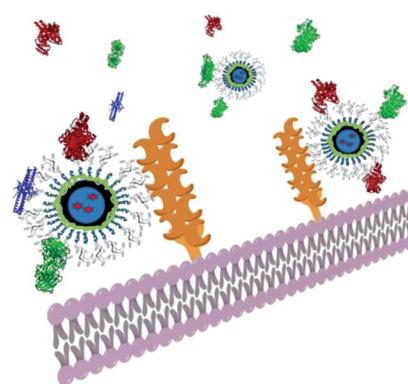
Eine neue Komplexitätsebene in der Klickchemie: Acetylidkomplexe sind die zentralen Intermediate der Kupfer-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC). Ein katalytisch aktives Octakupfer(I)-Hexaacetylid-Salz wird aus einem zweikernigen Kupferkomplex und Ethylpropiolat gebildet und gewährt neue Einsichten zum Einfluss des Acetylid-Koordinationsmodus auf die Stabilität und katalytische Reaktivität.

Nanocarrier

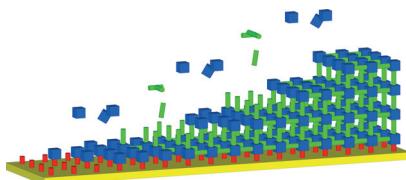
B. Kang, P. Okwieka, S. Schöttler,
S. Winzen, J. Langhanki, K. Mohr,
T. Opatz, V. Mailänder, K. Landfester,*
F. R. Wurm* — 7544–7548



Kohlenhydrat-basierte Nanocarrier mit spezifischem Zell-Targeting und minimalem Einfluss durch die Proteinkorona



Wirkstoffträger mit Tarnkappe: Die Wechselwirkungen von PEGylierten und Mannose-funktionalisierten Hydroxyethylstarch (HES)-Nanocarriern mit Humanplasma wurden untersucht. Die Nanocarrier zeigen kolloidale Stabilität im Plasma, eine geringe Proteinadsorption mit einem individuellen Proteinmuster und hohe spezifische Zellaufnahme in dendritische Zellen vor und nach Plasminkubation.



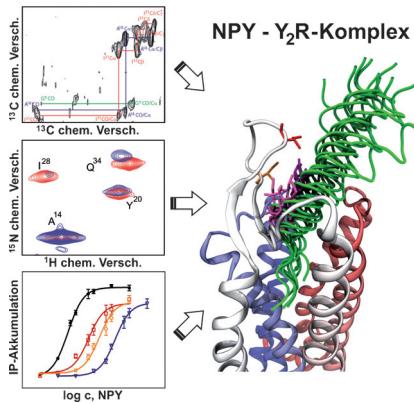
Mut zur Lücke: Gemäß Rechnungen zeigen geordnete Porphyrinstrukturen eine geringe Dispersion besetzter und nichtbesetzter Bänder, woraus eine kleine indirekte Bandlücke folgt. Entsprechende kristalline organische Halbleiter wurden über Flüssigphasenepitaxie hergestellt (siehe Bild) und zeichnen sich durch verbesserte photophysikalische Eigenchaften aus. Ihr Potenzial wird anhand eines effizienten organischen Photovoltaiksystems demonstriert.

MOF-Dünnsschicht

J. Liu,* W. Zhou, J. Liu, I. Howard, G. Kilibarda, S. Schlabach, D. Coupty, M. Addicoat, S. Yoneda, Y. Tsutsui, T. Sakurai, S. Seki, Z. Wang, P. Lindemann, E. Redel, T. Heine, C. Wöll* **7549–7553**

Photoinduzierte Erzeugung von Ladungsträgern in epitaktischen MOF-Dünnsschichten: hohe Leistung aufgrund einer indirekten elektronischen Bandlücke?

Titelbild



Die bioaktive Struktur des Neuropeptids Y (NPY) wurde auf Grundlage von Festkörper-NMR-Messungen des Peptids im Komplex mit seinem in vitro gefalteten und in Phospholipid-Bizellen rekonstituierten Rezeptor Y₂R modelliert und offenbart eine Entfaltung der C-terminalen α -Helix. Zusätzliche Lösungs-NMR-Studien und komplementäre Mutagenesedaten ermöglichen ein detailliertes Modell der NPY/Y₂R-Interaktionen.

Peptid-Rezeptor-Wechselwirkungen

A. Kaiser, P. Müller, T. Zellmann, H. A. Scheidt, L. Thomas, M. Bosse, R. Meier, J. Meiler, D. Huster, A. G. Beck-Sickinger, P. Schmidt* **7554–7558**

Die Entfaltung der C-terminalen α -Helix des Neuropeptids Y ist entscheidend für die Bindung und Aktivierung des Y₂-Rezeptors



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



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



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

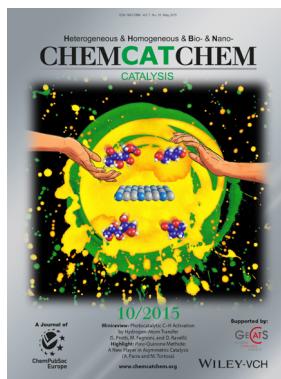


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

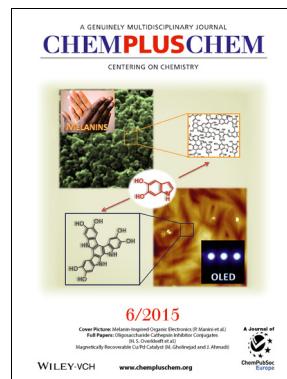
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.ChemViews.org

Visible-Light-Mediated 1,2-Acyl
Migration: The Reaction of Secondary
Enamino Ketones with Singlet Oxygen

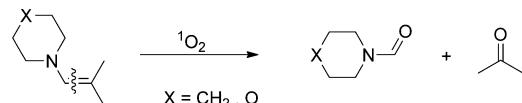
W. Fan, P. Li* 12397–12400

Angew. Chem. 2014, 126

DOI: 10.1002/ange.201407413

In dieser Zuschrift muss der Satz, der in Zeile 8 des ersten Textabsatzes auf S. 12397 beginnt, durch die folgenden zwei Sätze ersetzt werden: „The reactions of singlet oxygen with enamines were firstly disclosed by Foote and Lin^[8a] and Huber^[8b] in 1968 (Scheme 1 a). And the similar double bond cleavage reaction of enaminones by singlet oxygen was reported by Wasserman and Ives^[9] in 1976 (Scheme 1 b).“ Schema 1a und Lit. [8] sind entsprechend zu ändern.

a) Foote and Huber's work



Scheme 1. Selected examples involving oxidation of enamines or enaminones.

[8] a) C. S. Foote, J. W.-P. Lin, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 3267; b) J. E. Huber, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 3271.