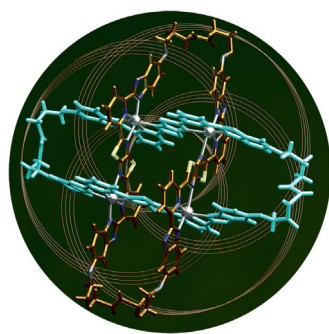
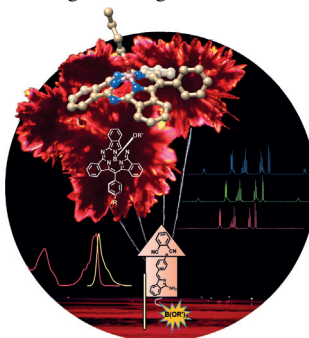


... über die Struktur von Cerammoniumnitrat (CAN) in Lösung wird in Frage gestellt. In der Zuschrift auf S. 7644 ff. zeigen R. J. Ellis et al., dass CAN in  $\text{HNO}_3$  ein zweikerniger Ce-O-Ce-Komplex ist. Das verbrückende Sauerstoffatom (der Kerl mit Hut) würde normalerweise von den  $\text{HNO}_3$ -Haien angegriffen und verschlungen. Doch die Ce-„Rettungsringe“ auf beiden Seiten schützen ihn, sodass er sicher ist. Wegen dieser Struktur könnte CAN als Zweielektronentransferreagens statt wie meist angenommen als Einelektronentransferreagens fungieren.

## Porphyrinoide

In der Zuschrift auf S. 7620 ff. beschreiben A. N. Cammidge et al. die Synthese der ersten Subphthalocyanin-Subporphyrin-Hybridstrukturen und deren Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallographie.

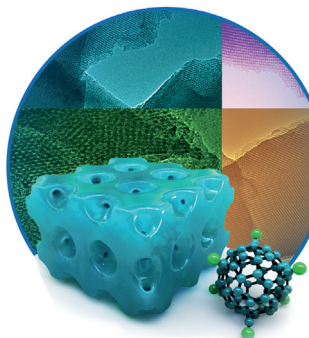


## Molekulare Salomonische Knoten

In der Zuschrift auf S. 7665 ff. beschreiben D. A. Leigh et al. die Selbstorganisation von vier Thiazolliganden und vier Übergangsmetallkationen, gefolgt von einer Ringschlussmetathese zum molekularen Salomonischen Knoten.

## Fullerenbasierte Materialien

In der Zuschrift auf S. 7687 ff. berichten T. Bein et al. über ein hoch geordnetes kovalentes 3D-Fullerengerüst auf der Grundlage sechsfach funktionalisierter Fullereinheiten. Die Mesoporensität der Struktur wird durch Selbstorganisation mit einem Blockcopolymer kontrolliert.



## So erreichen Sie uns:

### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-331  
Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner  
E-Mail: [chem-reprints@wiley-vch.de](mailto:chem-reprints@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-331  
Telefon: (+49) 62 01-606-327

### Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke  
E-Mail: [rights-and-licences@wiley-vch.de](mailto:rights-and-licences@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-332  
Telefon: (+49) 62 01-606-280

### Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner  
E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-331  
Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://www.wileycustomerhelp.com)  
Telefax: (+49) 62 01-606-184  
Telefon: 0800 1800536  
(innerhalb Deutschlands)  
+44(0) 1865476721  
(außerhalb Deutschlands)

### Anzeigen:

Marion Schulz  
E-Mail: [mschulz@wiley-vch.de](mailto:mschulz@wiley-vch.de)  
[jspiess@wiley-vch.de](mailto:jspiess@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-550  
Telefon: (+49) 62 01-606-565

### Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

### Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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

GDCh

GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**  
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im  
**App Store**

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

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



## Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

7580 – 7583

## Autoren-Profil



„Meine liebste Tageszeit ist der frühe Morgen.  
Ich bewundere Menschen, die sich jeder Form von Gewalt  
entgegenstellen ...“  
Dies und mehr von und über Ralf Ludwig finden Sie auf  
Seite 7584.

Ralf Ludwig — 7584 – 7585

## Nachrichten



R. G. Cooks



S. Granick



T. Ha



M. Head-  
Gordon



S. Mukamel



C. J. Murphy

Neue Mitglieder der National  
Academy of Sciences  
Neue Fellows der Royal Society — 7586



D. M. Neumark



J. A. Rogers



A. I. Cooper



B. G. Davis



R. A. Sheldon



H. J. Snaith

## Bücher

Metal–Organic Framework Materials

Leonard R. MacGillivray, Charles M.  
Lukehart

rezensiert von D. Farrusseng\* — 7588

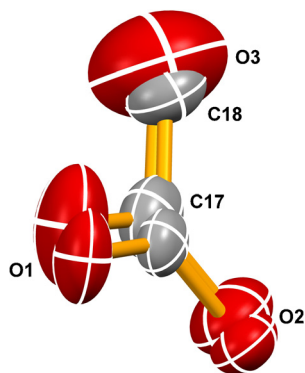
## Korrespondenz

### Strukturaufklärung

J. Hurmalainen, M. A. Land,  
K. N. Robertson, C. J. Roberts,  
I. S. Morgan, H. M. Tuononen,\*  
J. A. C. Clyburne\* — 7592 – 7595



Comment on „Crystallographic Snapshot of an Arrested Intermediate in the Biomimetic Activation of CO<sub>2</sub>“



**Unschärf:** In einer kürzlich erschienenen Zuschrift wird die Synthese von [nBu<sub>4</sub>N]HCO<sub>3</sub> beschrieben. Eine Einkristallstrukturanalyse spricht nach Meinung der Autoren für eine Spezies, in der ein unvollständig vorliegendes Hydroxidion eine lange und wahrscheinlich schwache Wechselwirkung mit CO<sub>2</sub> eingeht. Unsere Arbeiten zur Koordination von CO<sub>2</sub> durch kleine Ionen veranlassen uns, eine so außergewöhnliche Bindungssituation für unwahrscheinlich zu halten. Wir behaupten, dass die Struktur die von [nBu<sub>4</sub>N]O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub> ist und daher nicht das Hauptprodukt der Synthese repräsentiert.

## Highlights

### Nickel(IV)-Chemie

R. Mitra, K.-R. Pörschke\* — 7596 – 7598

Organonickel(IV)-Chemie: ein neuer Katalysator?

Mit Skorpionat-Liganden ergibt sich die Möglichkeit, die bisher noch spärliche Organonickel(IV)-Chemie zu erweitern. Werden sich schnelle C-X-Kupplungsreaktionen zu einer Domäne von Nickel in einer hohen Oxidationsstufe entwickeln?



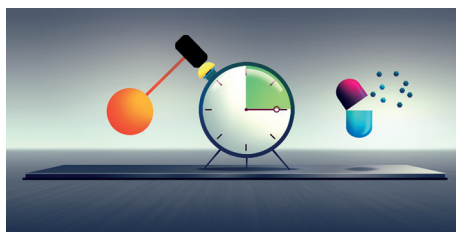
## Aufsätze

### Wirkstoff-Freisetzung

A. Alouane, R. Labruère, T. Le Saux,  
F. Schmidt,\* L. Jullien\* — 7600 – 7619



Selbsterlegende Spacer: kinetische Aspekte, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und Anwendungen



**Die Zeit läuft ab:** Selbsterlegende Spacer sind kovalente Anordnungen, deren maßgeschneiderter Aufbau die Spaltung von zwei chemischen Bindungen korreliert, nachdem die geschützte Einheit in einer Vorstufe aktiviert wurde. In diesem

Aufsatz wird auf die kinetischen Aspekte der Selbsterlegung eingegangen, um Leitlinien zur Anpassung eines selbsterlegenden Strukturmotivs an eine spezielle Anforderung aufzuzeigen.

## Zuschriften

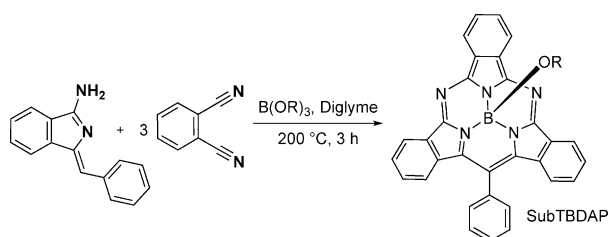
### Porphyrinoide

S. Remiro-Buenamañana,  
A. Díaz-Moscoso, D. L. Hughes,  
M. Bochmann, G. J. Tizzard, S. J. Coles,  
A. N. Cammidge\* **7620–7624**

Synthesis of Meso-Substituted  
Subphthalocyanine–Subporphyrin  
Hybrids: Boron Subtribenzo-  
diazaporphyrins



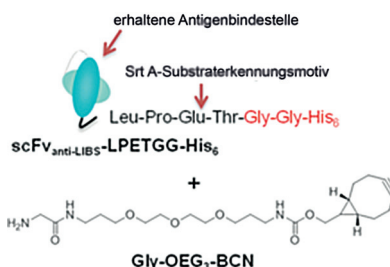
Frontispiz



**Bor bringt Farbe ins Spiel:** Die ersten Synthesen von Subphthalocyanin-Subporphyrin-Hybridstrukturen werden beschrieben. Die neuen Hybride wurden als robuste, reine Materialien isoliert und

absorbieren und emittieren im mittleren sichtbaren Bereich. Sie wurden in Lösung und im Festkörper durch NMR-Spektroskopie bzw. Röntgenkristallographie charakterisiert.

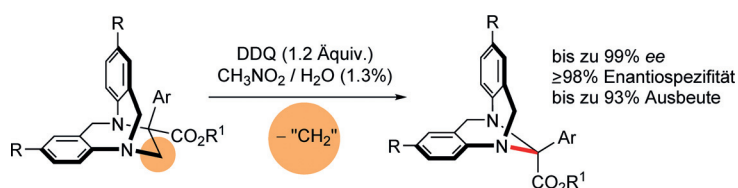
**Ein zweistufiges modulares System** für die ortsspezifische Modifizierung und Konjugation von Antikörpern nutzt im ersten Schritt die enzymatische Biokonjugation mit der Transpeptidase Sortase A, um gespannte Cyclooctingruppen ortsspezifisch in Antikörper einzuführen. Im zweiten Schritt folgt dann eine kupferfreie Azid-Alkin-Cycloaddition (Klick-Reaktion).



### Antikörper-Modifizierung

K. Alt,\* B. M. Paterson, E. Westein,  
S. E. Rudd, S. S. Poniger, S. Jagdale,  
K. Ardipradja, T. U. Connell,  
G. Y. Krippner, A. K. N. Nair, X. Wang,  
H. J. Tochon-Danguy, P. S. Donnelly,\*  
K. Peter, C. E. Hagemeyer\* **7625–7629**

A Versatile Approach for the Site-Specific  
Modification of Recombinant Antibodies  
Using a Combination of Enzyme-  
Mediated Bioconjugation and Click  
Chemistry



**Eine CH<sub>2</sub>-Extrusionsreaktion** wird durch Behandlung von Ethano-Träger-Basen mit DDQ in wasserhaltigem Nitromethan hervorgerufen. Zweifach substituierte Methanoderivate werden in hoher Ausbeute und Enantiospezifität erzeugt,

obwohl zwei Bindungsbrüche an den stereogenen Stickstoff- und Kohlenstoffzentren sowie ein vorübergehender Bruch der bicyclischen Struktur auftreten. DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzoquinon.

### Asymmetrische Synthese

S. A. Pujari, C. Besnard, T. Bürgi,  
J. Lacour\* **7630–7633**

A Mild and Efficient CH<sub>2</sub>-Extrusion  
Reaction for the Enantiospecific Synthesis  
of Highly Configurationally Stable Träger  
Bases



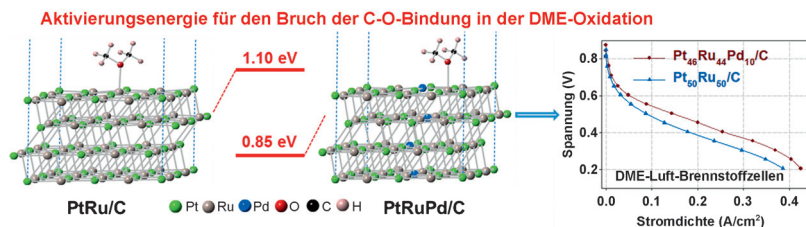


## Heterogene Katalyse

Q. Li, X. Wen, G. Wu, H. T. Chung, R. Gao,  
P. Zelenay\* — 7634–7638



High-Activity PtRuPd/C Catalyst for Direct  
Dimethyl Ether Fuel Cells



**DME-Oxidation:** Basierend auf DFT-Rechnungen wurde ein ternärer PtRuPd-Katalysator mit Kohlenstoffträger für die Elektrooxidation von Dimethylether (DME) entwickelt. Eingesetzt in einer direkten DME-Brennstoffzelle (DDMEFC)

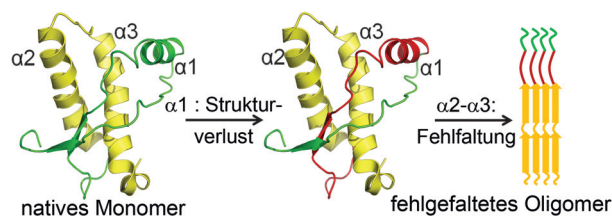
ergibt der neue Pt<sub>46</sub>Ru<sub>44</sub>Pd<sub>10</sub>/C-Katalysator eine zweifach verbesserte Leistung, die sogar die Leistung der derzeit modernsten direkten Methanolbrennstoffzelle (DMFC) leicht übertrifft.

## Proteinfehlfaltung

J. Singh, J. B. Udgaonkar\* — 7639–7643



Structural Effects of Multiple Pathogenic  
Mutations Suggest a Model for the  
Initiation of Misfolding of the Prion  
Protein



**Um Prionenkrankheiten** auf molekularer Ebene zu verstehen, muss die Fehlfaltung des Prionproteins beschrieben werden. Massenspektrometrie unter Wasserstoff-Deuterium-Austausch ergab für mehrere krankheitsbezogene Mutationen einen

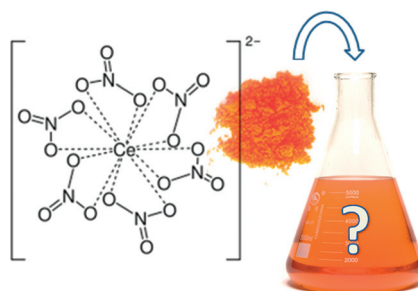
gemeinsamen Strukturfehler im nativen Zustand. Zwei zur Fehlfaltung führende Schritte wurden identifiziert: Strukturverlust von Helix 1 und anschließende Bildung von  $\beta$ -Faltblättern der Helices 2 und 3 (siehe Bild).

## Cerammoniumnitrat (CAN)

T. J. Demars, M. K. Bera, S. Seifert,  
M. R. Antonio, R. J. Ellis\* — 7644–7648

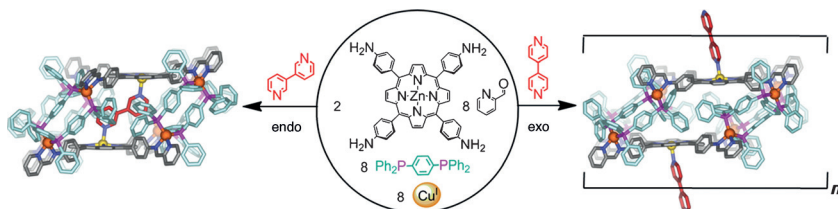


Revisiting the Solution Structure of Ceric  
Ammonium Nitrate



**In Frage gestellt** wird eine 50 Jahre alte Behauptung durch die Ergebnisse der hier vorgestellten Untersuchung der Lösungsstruktur von Cerammoniumnitrat (CAN), einer wichtigen Grundchemikalie in der organischen Synthese. In Salpetersäure wird eine zweikernige Oxo-verbrückte Struktur gefunden, was darauf hindeutet, dass CAN als Zwei-Elektronen-Transferreagens wirken kann, statt wie allgemein angenommen als Ein-Elektronen-Transferreagens.

Titelbild



**Eine Frage der Stellung:** Ein versetzt-kofaziales rhomboedrisches Diporphyrinprisma wurde aus gemischten tetratopen Iminopyridyl- und ditopen Phosphanliganden synthetisiert. Dieser Rezeptor zeigt selektive *endo*- und *exo*-Bindungseigenschaften bezüglich der Regioiso-

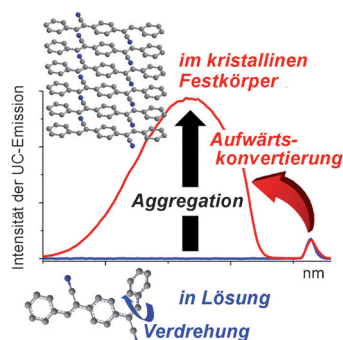
mere von Bipyridin (2,2', 3,3' und 4,4') und Chinuclidin. Die Unterschiede in Bindungsart und -stärke zwischen verschiedenen Liganden ermöglichten die Demonstration von Netzwerkumwandlungen.

### Wirt-Gast-Systeme

G. Jayamurugan, D. A. Roberts, T. K. Ronson, J. R. Nitschke\* 7649 – 7653

Selective *Endo* and *Exo* Binding of Mono- and Ditopic Ligands to a Rhomboidal Diporphyrin Prism

**Eine Frage des Zustands:** Das cyanosubstituierte 1,4-Distyrylbenzol-Derivat zeigt in Lösung keine aufwärtskonvertierte (UC) Emission, im Kristall hingegen schon (siehe Bild). Der Unterschied wird mit dem sofortigen Zerfall angeregter Triplettzustände durch eine konformative Verdrehung und Isomerisierung erklärt, die im Festkörper unmöglich ist.

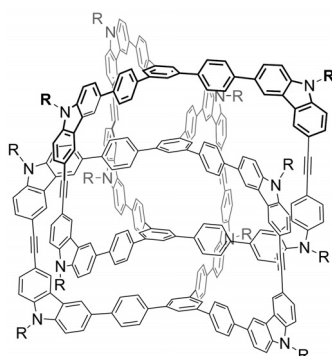


### Aggregationsinduzierte Emission

P. F. Duan, N. Yanai,\* Y. Kurashige, N. Kimizuka\* 7654 – 7659

Aggregation-Induced Photon Upconversion through Control of the Triplet Energy Landscapes of the Solution and Solid States

**Zusammenhalt:** Permanent mechanisch verknüpfte Arylenethinyl-Käfige wurden durch thermodynamisch kontrollierte Alkinmetathese aus einfachen Monomeren in Lösung aufgebaut. Bei diesem templatfreien Ansatz werden im Gleichgewicht die mechanisch verknüpften Komplexe (siehe Bild) bevorzugt gegenüber den einzelnen Käfigen gebildet, obwohl die Verkettung einen ungünstigen Entropieverlust erfordert.

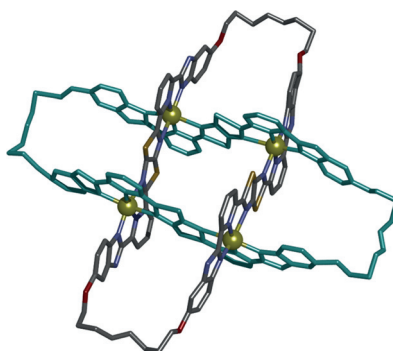


### Dynamische kovalente Systeme

Q. Wang, C. Yu, H. Long, Y. Du, Y. Jin, W. Zhang\* 7660 – 7664

Solution-Phase Dynamic Assembly of Permanently Interlocked Aryleneethynylene Cages through Alkyne Metathesis

**Verflochten und verknotet:** Ein molekularer Salomonischer Knoten wurde durch die Selbstorganisation eines 2×2-verflochtenen Gitters aus vier Thiazol-Liganden und vier Übergangsmetallkationen und anschließende Ringschlussmetathese in 72% Ausbeute hergestellt. Verflochtene Gitter sollten sich als nützliche Intermediate für die Synthese molekularer Knoten und Verknüpfungen höherer Ordnung erweisen.



### Catenane

J. E. Beves, J. J. Danon, D. A. Leigh,\* J.-F. Lemonnier, I. J. Vitorica-Yrezabal 7665 – 7669

A Solomon Link through an Interwoven Molecular Grid

Innen-Rücktitelbild

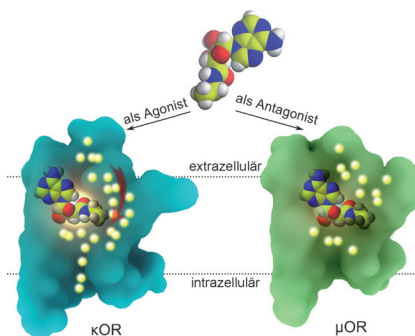


## Strukturbiologie

S. Yuan,\* K. Palczewski, Q. Peng,  
M. Kolinski, H. Vogel,\*  
S. Filipek\* ————— 7670–7673



The Mechanism of Ligand-Induced  
Activation or Inhibition of  $\mu$ - and  $\kappa$ -Opioid  
Receptors



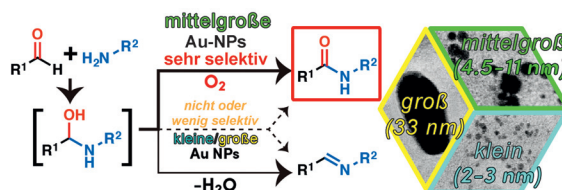
**Mal so, mal so:** Derselbe Ligand kann als Agonist des  $\kappa$ -Opioidrezeptors ( $\kappa$ OR) und als Antagonist des  $\mu$ -Opioidrezeptors ( $\mu$ OR) wirken. Langzeit-MD-Simulationen zeigen, dass die Bindung als Antagonist die lösungsmittelzugängliche Oberfläche (SASA) der Bindetasche verkleinert, wodurch der Eintritt von Wasser in den Rezeptor blockiert wird. Die Bindung als Agonist führt hingegen zu vergleichsweise größeren SASA-Werten.

## Heterogene Katalyse

H. Miyamura, H. Min, J.-F. Soulé,  
S. Kobayashi\* ————— 7674–7677



Size of Gold Nanoparticles Driving  
Selective Amide Synthesis through  
Aerobic Condensation of Aldehydes and  
Amines



**Hohe Aktivität und Selektivität** wird für mittelgroße Goldnanopartikel (Au-NPs; 4.5–11 nm) in der direkten aeroben oxidativen Amidsynthese aus verschiedenen Aldehyden und Aminen beobachtet. Dies

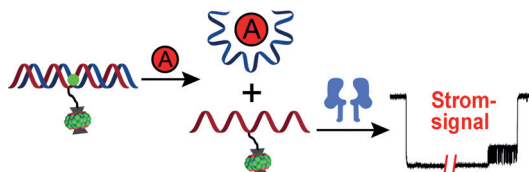
ist ein Beispiel für eine ungewöhnliche Korrelation zwischen Nanopartikelgröße und Aktivität/Selektivität. Die Katalysatoren können ohne Aktivitätsverlust mehrere Male wiederverwendet werden.

## Wirt-Gast-Systeme

T. Li, L. Liu, Y. Li, J. Xie,  
H.-C. Wu\* ————— 7678–7681



A Universal Strategy for Aptamer-Based  
Nanopore Sensing through Host-Guest  
Interactions inside  $\alpha$ -Hemolysin



**Ein Aptamer-Sonde-Doppelstrang** wird in Gegenwart eines Analyten aufgewunden, wodurch die DNA-Sonde freigesetzt wird und bei Translokation in die  $\alpha$ -Hämolsin-

Nanopore charakteristische Ströme verursacht. Dies könnte eine allgemeine Strategie für den Nachweis verschiedener Analyte mit Nanoporensensoren sein.

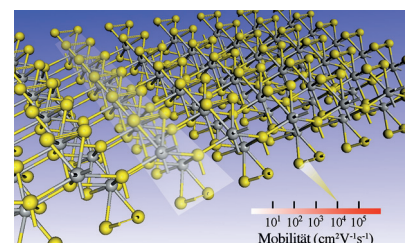
## Halbleiter

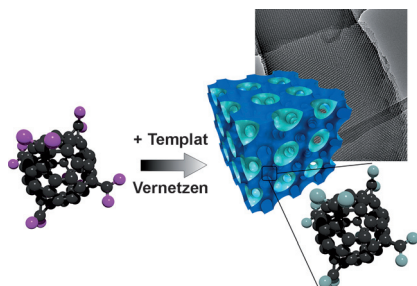
J. Dai, X. C. Zeng\* ————— 7682–7686



Titanium Trisulfide Monolayer:  
Theoretical Prediction of a New Direct-  
Gap Semiconductor with High and  
Anisotropic Carrier Mobility

**Neuer Halbleiter:** Nach theoretischen Studien ist eine Titantrisulfid-Monolage ein Halbleiter mit direkter Bandlücke und einer sehr hohen Elektronenbeweglichkeit von ca.  $10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  – höher als die Werte von  $\text{MoS}_2$  und Phosphoren. Die Monolage kann aufgrund der niedrigeren Exfoliationsenergie im Vergleich zu Graphit von der Hauptphase abgehoben werden.





**C<sub>60</sub>-Selbstorganisation:** Ein hoch geordnetes 3D-Netzwerk wurde hergestellt, dessen Struktur auf oktaedrisch funktionalisierten Fulleren-Bausteinen beruht. Die C<sub>60</sub>-Baueinheiten bilden gemeinsam mit einem flüssigkristallinen Blockcopolymer ein kovalentes Gerüst mit orthorhombischer *Fmmm*-Symmetrie und 7.5 nm großen Poren.

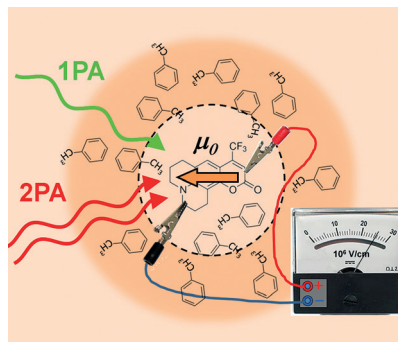
### Fulleren-basierte Materialien

N. K. Minar, K. Hou, C. Westermeier, M. Döblinger, J. Schuster, F. C. Hanusch, B. Nickel, G. A. Ozin, T. Bein\* **7687 – 7691**

A Highly-Ordered 3D Covalent Fullerene Framework

Rücktitelbild

**Lösungsmittelleffekte:** Die Stärke des durch einen dipolaren Soluten induzierten Reaktionsfelds, die elektrostatischen Dipolmomente im Grund- ( $\mu_0$ ) und im angeregten Zustand und die Polarisierbarkeit eines gelösten Chromophors wurden mit Einphotonen(1PA)- und Zweiphotonen(2PA)-Absorptionsmessungen bestimmt. Der Ansatz wurde anhand der zwei Chromophore *N,N*-Dimethyl-6-propionyl-2-naphthylamin und Coumarin-153 überprüft.

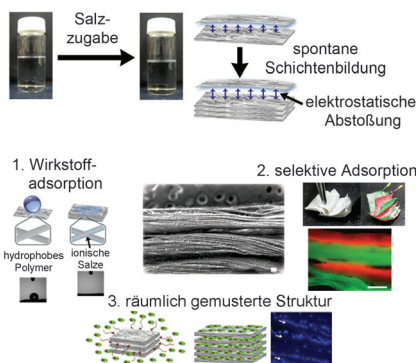


### Solvatochromie

A. Rebane,\* G. Wicks, M. Drobizhev, T. Cooper, A. Trummel, M. Uudsemaa **7692 – 7696**

Two-Photon Voltmeter for Measuring a Molecular Electric Field

**Vielschichtige,** selbstorganisierte und voluminöse Nanofaserstrukturen können mithilfe eines neuen Prozesses, der spontanen Erzeugung von vielen Schichten durch Elektrospay (SpONGE), erhalten werden. Die SpONGE-Matrix kann individuelle Faserschichten trennen und Biomoleküle räumlich positionieren.



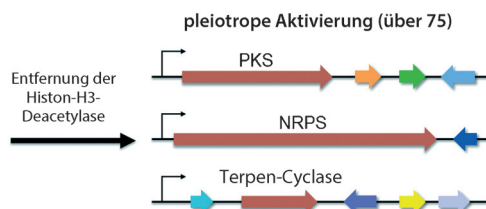
### Selbstorganisation von Nanofasern

G. Jin, M. Shin, S. Kim, H. Lee,\* J. H. Jang\* **7697 – 7701**

SpONGE: Spontaneous Organization of Numerous-Layer Generation by Electrospay



*Calcarisporium arbuscula*  
endophytischer Pilz



**Der endophytische Pilz *Calcarisporium arbuscula*** enthält viele kryptische Gen-Cluster für die Biosynthese von Naturstoffen. Die Entfernung des globalen epigenetischen Repressors HdaA, die

Histon-H3-Deacetylase, aktiviert die Expression von über 75 % der stillgelegten Gen-Cluster und ermöglicht so die Isolierung neuer Naturstoffe.

### Epigenetik

X. M. Mao, W. Xu, D. Li, W. B. Yin, Y. H. Chooi, Y. Q. Li, Y. Tang,\* Y. Hu\* **7702 – 7706**

Epigenetic Genome Mining of an Endophytic Fungus Leads to the Pleiotropic Biosynthesis of Natural Products



## Synthesemethoden

K. Nakajima, S. Takata, K. Sakata,\*  
Y. Nishibayashi\* — 7707 – 7711



Synthesis of Phosphabenzene by an Iron-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition Reaction of Diynes with Phosphaalkynes



**Erfolg mit Eisen:** Anders als Komplexe anderer Übergangsmetalle ermöglichte ein Eisenkatalysator die Synthese von Phosphabenzolen aus 1,6-Diinen und Phosphaalkinen (siehe Schema). Eine

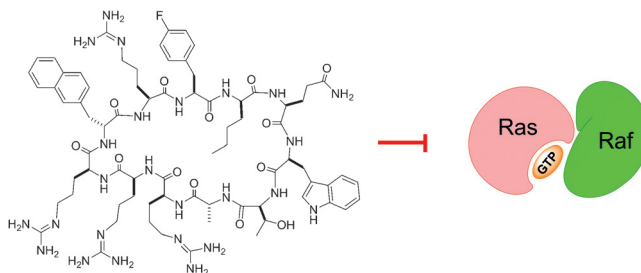
Vielzahl von Phosphabenzolderivaten wurde in guten bis hohen Ausbeuten durch  $\text{FeI}_2$ -katalysierte [2+2+2]-Cycloadditionsreaktionen dieser Substrate in *m*-Xylol erhalten.

## Wirkstoffentwicklung

P. Upadhyaya, Z. Qian, N. G. Selner,  
S. R. Clippinger, Z. Wu, R. Briesewitz,\*  
D. Pei\* — 7712 – 7716



Inhibition of Ras Signaling by Blocking Ras–Effector Interactions with Cyclic Peptides



**Rund ist gesund:** Zellgängige cyclische Peptide wurden entwickelt, die über eine Blockierung der Ras-Effektorprotein-Wechselwirkung als direkte Ras-Inhibito-

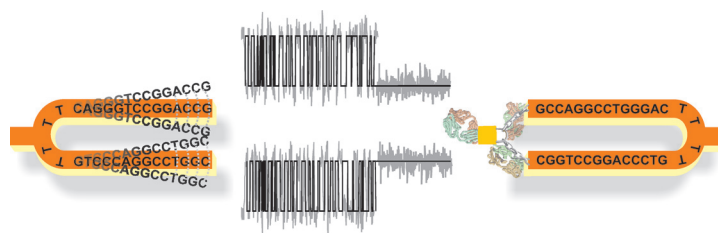
ren fungieren. Diese als Cyclorazine bezeichneten Peptide hemmen das Wachstum von Krebszellen und lösen deren Apoptose aus.

## Mechanochemischer Sensor

S. Mandal, D. Koirala, S. Selvam,  
C. Ghimire, H. Mao\* — 7717 – 7721



A Molecular Tuning Fork in Single-Molecule Mechanochemical Sensing



**Wie die Schwingung einer Stimmgabel:** Eine DNA-Haarnadel fungiert als molekulare Stimmgabel (MTF), indem sie schnell zwischen entfalteten und gefalteten Zuständen wechselt (Mechanoesenz). Ähnlich der Fluoreszenz, die einen

Fluorophor braucht, erfordert die Mechanoesenz einen MTF-Mechanophor. Die Nachweisgrenze dieses Biosensors für Antikörper in humanem Serum liegt im pikomolaren Bereich.

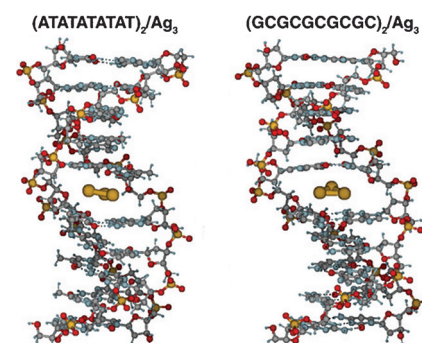
## Silbercluster

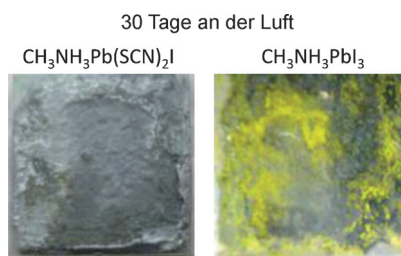
D. Buceta, N. Busto, G. Barone, J. M. Leal,  
F. Domínguez, L. J. Giovanetti,  
F. G. Requejo, B. García,\*  
M. A. López-Quintela\* — 7722 – 7726



$\text{Ag}_2$  and  $\text{Ag}_3$  Clusters: Synthesis, Characterization, and Interaction with DNA

**DNA-Silber-Sandwich:** Silber-Subnanometercluster ( $\text{Ag}_2$  und  $\text{Ag}_3$ ) wurden unter kinetischer Kontrolle synthetisiert. Studien zur Wechselwirkung zwischen den Clustern und DNA zeigen, dass  $\text{Ag}_2$ -Cluster ausschließlich kovalente Bindungen eingehen, während  $\text{Ag}_3$ -Cluster sich zwischen die Basenpaare der DNA einschieben (siehe Bild) und starke Konformationsänderungen bewirken.



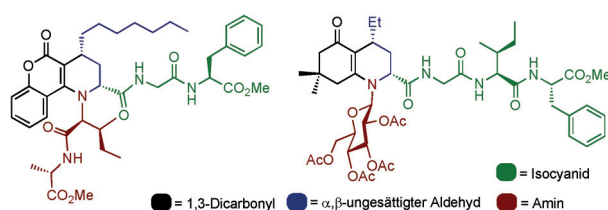


**Der Austausch** von zwei Iodiden durch zwei Thiocyanat-Pseudohalogenidionen in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  resultiert in einem Perowskit mit verbesserter Feuchtigkeitstoleranz, wenn dieses als aktives Material einer Solarzelle verwendet wird. Die  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}$ -Perowskitfilme hatten sich nach vier Stunden in Luft mit einer relativen Feuchtigkeit von 95 % kaum zersetzt, während die  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Filme sich bereits innerhalb von weniger als anderthalb Stunden zersetzten.

## Solarzellen

Q. Jiang, D. Rebolgar, J. Gong,  
E. L. Piacentino, C. Zheng,  
T. Xu\* — 7727 – 7730

Pseudohalide-Induced Moisture  
Tolerance in Perovskite  
 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}$  Thin Films



**Ein Spritzer Komplexität:** Die Kombination einer organokatalytischen konjugierten Addition mit einer stereoselektiven Mehrkomponentenreaktion ermöglicht die Eintopfsynthese enantiomerenreiner

Naturstoffhybride. Ein solches Zusammenspiel zwischen Organokatalyse und Mehrkomponentenreaktion ermöglicht die Verknüpfung von bis zu vier Strukturelementen.

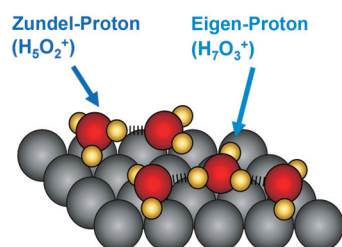
## Synthesemethoden

R. Echemendía, A. F. de La Torre,  
J. L. Monteiro, M. Pila, A. G. Corrêa,  
B. Westermann, D. G. Rivera,\*  
M. W. Paixão\* — 7731 – 7735

Highly Stereoselective Synthesis of  
Natural-Product-Like Hybrids by an  
Organocatalytic/Multicomponent  
Reaction Sequence



$\text{H}_2\text{O} + \text{H}$  auf Pt(111) bei 150 K

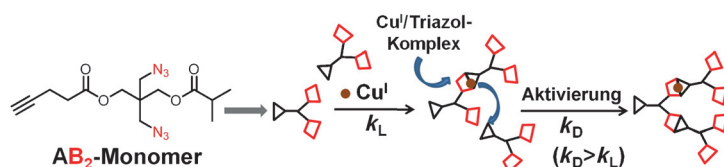


**Hydratisierte Protonen auf einer Pt-Oberfläche:** Adsorbierter atomarer Wasserstoff auf einer Pt(111)-Oberfläche wird in Gegenwart von adsorbiertem Wasser zu Protonen ionisiert, wodurch protonierte Wassercluster der Form  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  oder  $\text{H}_7\text{O}_3^+$  entstehen. Diese oberflächengebundenen Ionen könnten eine wichtige Rolle bei Reaktionen an Pt-Elektroden spielen.

## Oberflächenchemie

Y. Kim, S. Shin, H. Kang\* — 7736 – 7740

Zundel-like and Eigen-like Hydrated  
Protons on a Platinum Surface



**Ein Kettenwachstumsmethode,** die kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloadditionen (CuAAC) von trifunktionellen  $\text{AB}_2$ -Monomeren nutzt, führt in einem lösungs-basierten Eintopfprozess zu hochverzweig-

ten Polymeren. Die Produkte zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht, niedrige Polydispersität und eine hohe Verzweigung aus.

## Hochverzweigte Polymere

Y. Shi, R. W. Graff, X. Cao, X. Wang,  
H. Gao\* — 7741 – 7745

Chain-Growth Click Polymerization of  $\text{AB}_2$   
Monomers for the Formation of  
Hyperbranched Polymers with Low  
Polydispersities in a One-Pot Process



Innentitelbild

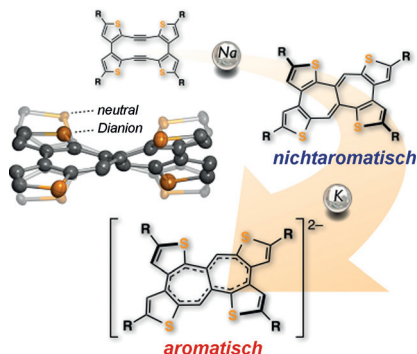


## Aromatische Systeme

H. Oshima, A. Fukazawa,\* T. Sasamori,  
S. Yamaguchi\* 7746–7749



A Nonaromatic Thiophene-Fused  
Heptalene and Its Aromatic Dianion



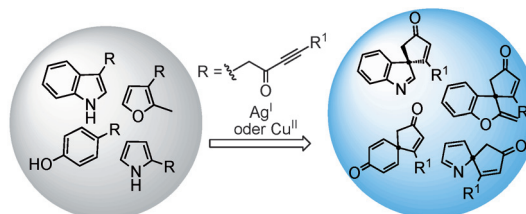
**Eingeebnet:** Die reduktive transannulare Cyclisierung eines Bisdehydro[12]-annulen-Derivats liefert ein vierfach thiophencondensiertes Heptalenderivat mit stark verdrehter, nichtaromatischer Sattel-Struktur. Chemische Reduktion überführt dieses nichtplanare  $\pi$ -System in ein eher planares Heptalen-Dianion mit weniger stark ausgeprägter Bindungslängenalternanz und einem hohen Ausmaß an Hückel-Aromatizität.

## Spirocyclen

M. J. James, J. D. Cuthbertson, P. O'Brien,  
R. J. K. Taylor,\*  
W. P. Unsworth\* 7750–7753



Silver(I)- or Copper(II)-Mediated  
Dearomatization of Aromatic Ynones:  
Direct Access to Spirocyclic Scaffolds



**Dearomatisierung:** Einfache achirale aromatische Verbindungen mit Inon-Substituenten, wie Indol-, Anisol-, Pyrrol- und Benzofuranderivate, können in komplexe chirale spirocyclische Gerüste überführt

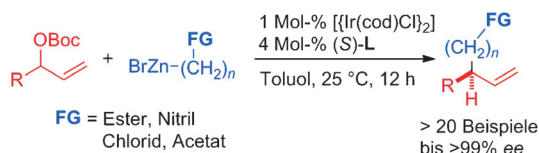
werden. Die Silber(I)-katalysierte dearomatisierende Spirocyclisierung liefert die Produkte in mehr als 95 % Ausbeute und mit bis zu 89:11 e.r.

## Synthesemethoden

J. Y. Hamilton, D. Sarlah,  
E. M. Carreira\* 7754–7757

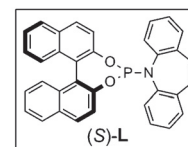


Iridium-Catalyzed Enantioselective Allylic  
Alkylation with Functionalized  
Organozinc Bromides



**Ein Ir-(P,Olefin)-Komplex** katalysiert die Titelreaktion, die hoch regio- und stereo-selektiv vielfältige allylierte Produkte liefert. Dieses Kupplungsverfahren stellte seinen Nutzen in einer katalytischen

enantioselectiven Synthese des Wirkstoffkandidaten (–)-Preclamol unter Beweis. Boc = *tert*-Butyloxycarbonyl, cod = 1,5-Cyclooctadien.

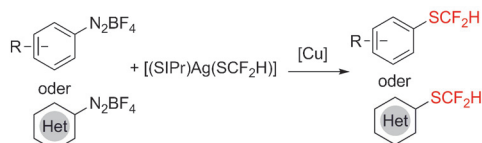


## Synthesemethoden

J. Wu, Y. Gu, X.-B. Leng,  
Q. Shen\* 7758–7762

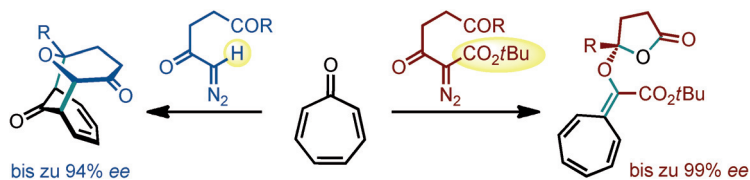


Copper-Promoted Sandmeyer  
Difluoromethylthiolation of Aryl and  
Heteroaryl Diazonium Salts



**Eine Prise Salz:** Die Titelreaktion wird unter milden Reaktionsbedingungen durchgeführt und ist mit verschiedenen funktionellen Gruppen kompatibel. (Hetero)Aryl-Diazoniumsalze reagieren

leicht zu medizinisch relevanten difluor-methylthiolierten (Hetero)Arenen. Für Anilinderivate wurde eine praktische Eintopfsynthese aus direkter Diazotierung und Difluormethylthiolierung entwickelt.



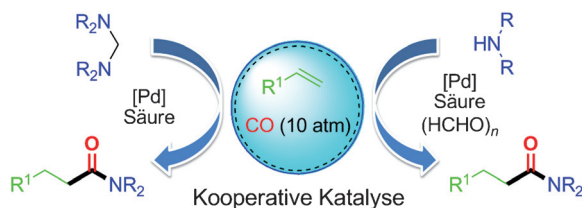
**Entscheidende Dipole:** In der Rh<sup>II</sup>-katalysierten asymmetrischen 1,3-dipolaren Cycloaddition von Tropon mit Carbonyl-yliden kontrolliert das Substrat die programmierbare chemoselektive Reaktion

mit der Ketogruppe oder dem 6 $\pi$ -System des Tropons (siehe Schema). Die entwickelte Methode ermöglicht die Synthese von komplexen Produkten in hoch enantiomerenangereicherter Form.

### Asymmetrische Cycloaddition

S. Murarka, Z.-J. Jia, C. Merten,  
C.-G. Daniliuc, A. P. Antonchick,\*  
H. Waldmann\* 7763 – 7766

Rhodium(II)-Catalyzed Enantioselective  
Synthesis of Troponoids



**Die Basizität aliphatischer Amine** erschwert ihren Einsatz in palladiumkatalysierten Hydroaminocarbonylierungen. Mit Aminen als Surrogate für aliphatische Amine und einem kooperativen Palla-

dium-Säure-Paraformaldehyd-Katalysesystem gelingt die Hydroaminocarbonylierung von Alkenen mit sowohl aromatischen als auch aliphatischen Aminen.

### Synthesemethoden

G. Zhang, B. Gao,  
H. Huang\* 7767 – 7771

Palladium-Catalyzed  
Hydroaminocarbonylation of Alkenes with  
Amines: A Strategy to Overcome the  
Basicity Barrier Imparted by Aliphatic  
Amines



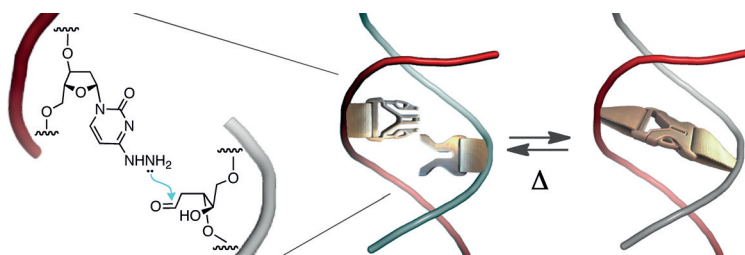
**Käfig mit Dekoration:** Die Kreuzkupplung der hypervalenten Kohlenstoffatome einer Käfigverbindung mit sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffzentren unter Nickelkatalyse liefert eine Reihe von 1-Aryl- und 1,2-

Diaryl-o-carboranen. Die Methode bietet auch die Möglichkeit zur direkten Einführung einer o-Carboran-Einheit in konjugierte  $\pi$ -Systeme.

### Carborane

C. Tang, Z. Xie\* 7772 – 7775

Nickel-Catalyzed Cross-Coupling  
Reactions of o-Carboranyl with Aryl  
Iodides: Facile Synthesis of 1-Aryl-o-  
Carboranes and 1,2-Diaryl-o-Carboranes



**Reversibel verknüpft:** Eine einfache post-synthetische Modifikation kommerziell erhältlicher 2'-Desoxyoligonukleotide diente dem Aufbau kovalenter, aber thermisch spaltbarer Vernetzungen zwischen

zwei Strängen. Die Hydrazon-Verknüpfung wurde in hohen Ausbeuten an einer einzigen Stelle der Doppelstrang-DNA gebildet.

### DNA-Verknüpfungen

J. Gamboa Varela,  
K. S. Gates\* 7776 – 7779

A Simple, High-Yield Synthesis of DNA  
Duplexes Containing a Covalent,  
Thermally Cleavable Interstrand Cross-  
Link at a Defined Location



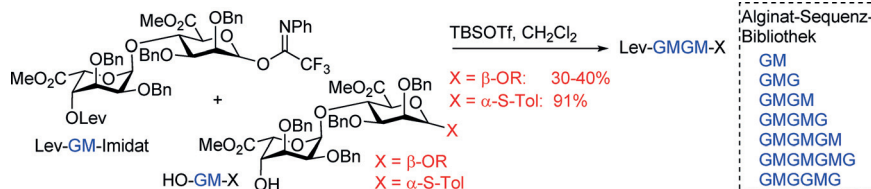


## Oligosaccharide

Q. Zhang, E. R. van Rijssel,  
M. T. C. Walvoort, H. S. Overkleef,  
G. A. van der Marel,  
J. D. C. Codée\* 7780–7783



Acceptor Reactivity in the Total Synthesis of Alginate Fragments Containing  $\alpha$ -L-Guluronic Acid and  $\beta$ -D-Mannuronic Acid



**Jetzt wird's gemischt:** Die erste komplett stereoselektive Synthese einer kleinen Bibliothek gemischter Alginat-Sequenzen, mit sowohl  $\alpha$ -L-Guluronsäure- als auch  $\beta$ -D-Mannuronsäure-Einheiten, wird vorge-

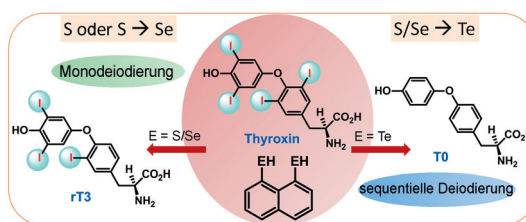
stellt. Entscheidend für den erfolgreichen Aufbau der Oligomere ist der Einsatz von Disaccharidakzeptor-Bausteinen mit flexibler Konformation. TBSOTf = (*tert*-butyldimethylsilyl)trifluormethansulfonat.

## Bioorganische Chemie

K. Raja, G. Mugesh\* 7784–7788



Remarkable Effect of Chalcogen Substitution on an Enzyme Mimetic for Deiodination of Thyroid Hormones



**Der Austausch** von Schwefel-/Selenatomen in Deiodase-Mimetika durch Telluratome verändert sowohl die Reaktivität als auch die Regioselektivität gegenüber

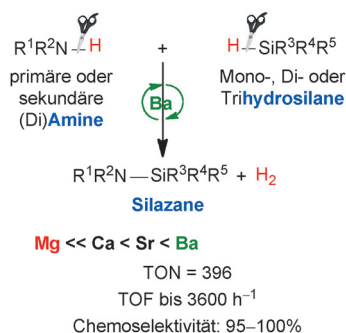
Thyroxin (T4) erheblich. Aufeinanderfolgende Deiodierungen von T4 durch Tellurverbindungen erzeugen alle Thyroid-Hormonderivate.

## Synthesemethoden

C. Bellini, J.-F. Carpentier,\* S. Tobisch,\*  
Y. Sarazin\* 7789–7793



Barium-Mediated Cross-Dehydrocoupling of Hydrosilanes with Amines: A Theoretical and Experimental Approach



**Schwere Jungs für schwere Aufgaben:** Erdalkalimetall(Ae)-Komplexe der Typen  $[Ae\{N(SiMe_3)_2\}_2 \cdot (THF)_x]$  und  $[N^+Ae\{N(SiMe_3)_2\} \cdot (THF)_x]$  sind hoch aktive, produktive und chemoselektive Präkatalysatoren in der dehydrierenden N-H/H-Si-Kreuzkupplung zwischen (Di)Aminen und (Di)Hydrosilanen. Der Reaktionsmechanismus wurde mithilfe von DFT-Rechnungen und experimentellen Daten aufgeklärt. TOF = Umsatzfrequenz, TON = Umsatzzahl.

## Asymmetrische Katalyse

W. Shao, H. Li, C. Liu, C.-J. Liu,\*  
S.-L. You\* 7794–7797

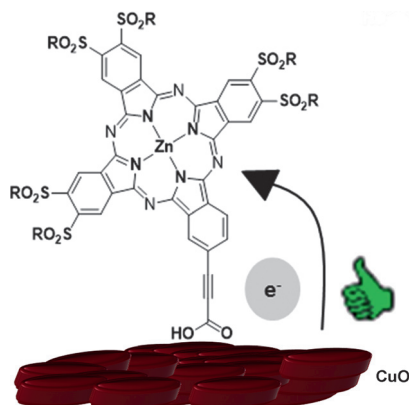


Copper-Catalyzed Intermolecular Asymmetric Propargylic Dearomatization of Indoles



**Vielseitige Furoindolin- und Pyrroloindolin-Derivate** resultieren bei der Titelreaktion aus einer hoch effizienten asymmetrischen propargylichen Substitution. Die

Produkte, die ein quartäres Kohlenstoffstereozentrum und eine terminale Alkin-einheit enthalten, werden in Ausbeuten bis 86% und mit bis zu 98% ee erhalten.



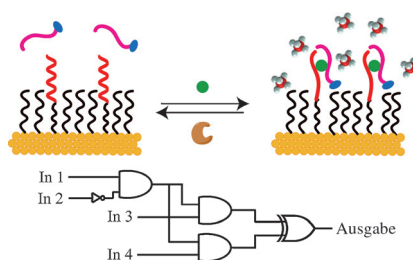
**Abstand bewahren:** Neuartige Elektrodenakzeptor-Zinkphthalocyanine mit unterschiedlichen Linkerlängen zeigten in Kombination mit stabförmigen CuO-Elektroden gute Eigenschaften in farbstoffsensibilisierten Solarzellen vom p-Typ. Ein besonders hoher Wirkungsgrad von 0.191 % wurde mit einer Carboxyethyl-Ankergruppe im Photosensibilisator erreicht (siehe Bild; R ist eine verzweigte Alkylgruppe).

### Photosensibilisatoren

O. Langmar, C. R. Ganivet, A. Lennert, R. D. Costa,\* G. de la Torre, T. Torres,\* D. M. Guldi\* — 7798 – 7802

Combining Electron-Accepting Phthalocyanines and Nanorod-like CuO Electrodes for p-Type Dye-Sensitized Solar Cells

**Ja oder nein?** Ein neuartiges, Aptamer-basiertes Mehrschrittgatter wird vorgestellt, für das INHIBIT- und AND-Gatter kombiniert werden und das eine Netto-XOR-Analyse ausführt. Diese Arbeit zeigt eine neue Strategie auf, um komplexe Diagnosen auf Basis mehrerer Sensorsignale durch bioelektronische, logische Mehrschrittoperationen in eine Ja- oder Nein-Entscheidung zu vereinfachen.



### Logikgatter

L. Feng, Z. Lyu, A. Offenhäuser, D. Mayer\* — 7803 – 7808

Logisches Mehrschrittgatter auf Basis eines Aptamersensors mit verstärktem Sensorsignal

**Ungenießbar:** Der Schneefloh *Ceratophylla sigillata* ist Produzent von einzigartigen polychlorierten Isocumarinen. Diese Sigilline dienen als Abschreckungsmittel gegen arthropodische Räuber wie Ameisen. Die Struktur des Hauptvertreters Sigillin A wurde durch Spektroskopie, Spektrometrie und Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Eine Synthese des polychlorierten Bicyclus wurde entwickelt, welche die  $\alpha$ -Vinylisierung eines Lactons und Ringschlussmetathese als Schlüsselschritte hat. (Photo: F. Kohl)

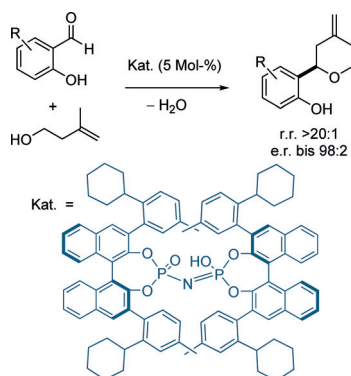


### Chlorierte Abwehrsubstanzen

W. Schmidt, T. M. Schulze, G. Brasse, E. Nagrodzka, M. Maczka, J. Zettel, P. G. Jones, J. Grunenberg, M. Hilker, U. Trauer-Kizilelma, U. Braun, S. Schulz\* — 7809 – 7813

Sigillin A, eine einzigartige polychlorierte Wehrsubstanz gegen Arthropoden aus dem Schneefloh *Ceratophylla sigillata*

**Raumgreifend:** Eine organokatalytische asymmetrische Prins-Cyclisierung zwischen Salicylaldehyden und 3-Methyl-3-buten-1-ol in Anwesenheit katalytischer Mengen sperriger chiraler Imidodiphosphorsäuren ergibt hoch funktionalisierte 4-Methylentetrahydropyran in exzellenter Regio- und Enantioselektivität (siehe Schema).



### Organokatalyse

G. C. Tsui, L. Liu, B. List\* — 7814 – 7818

Die organokatalytische asymmetrische Prins-Cyclisierung

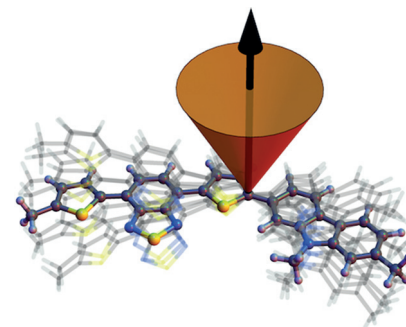
## Molekülordnung im Festkörper

T. Biskup,\* M. Sommer, S. Rein,  
D. L. Meyer, M. Kohlstädt, U. Würfel,  
S. Weber ————— **7819–7822**



Zeitaufgelöste Elektronenspinresonanz-Spektroskopie an Triplett-Exzitonen deckt Ordnung von PCDTBT auf

**Untersuchung der Polymer-Morphologie durch Triplett-Exzitonen:** Kontrolle der Morphologie ist zentral für effiziente organische Solarzellen. PCDTBT, ein vielversprechendes konjugiertes Polymer in der organischen Photovoltaik, ist in dünnen Schichten auf PET-Folie mit seinem aromatischen System parallel zum Substrat orientiert. Zeitaufgelöste Elektronenspinresonanz-Spektroskopie seiner Triplett-Exzitonen zeigt sowohl die Orientierung als auch den Ordnungsgrad (siehe Bild).

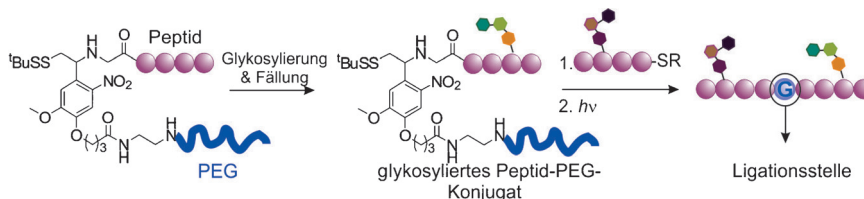


## Peptidverknüpfung

C. Bello, S. Wang, L. Meng,  
K. W. Moremen,  
C. F. W. Becker\* ————— **7823–7828**



Ein PEGyliertes, lichtspaltbares Auxiliar für die sequenzielle enzymatische Glykosylierung und native chemische Ligation von Peptiden



**Zwei in einem:** Eine generelle Methode für die Herstellung modifizierter Peptide wird für die Synthese O-glykosylierter MUC1-Repeats verwendet. Dabei vermittelt ein

PEGyliertes, lichtspaltbares Auxiliar die sequenziellen enzymatischen Glykosylierungsschritte und die Ligation der MUC1-Peptide.



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://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](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

## Angewandte Berichtigung

Crystallographic Snapshot of an Arrested Intermediate in the Biomimetic Activation of CO<sub>2</sub>

S. L. Ackermann, D. J. Wolstenholme,\*  
C. Frazee, G. Deslongchamps,  
S. H. M. Riley, A. Decken,  
G. S. McGrady\* ————— **166–170**

Angew. Chem. **2015**, 127

DOI: 10.1002/ange.201407165

Die Autoren dieser Zuschrift sind zu der Auffassung gelangt, dass ein Einkristall von [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>−</sup> als Verunreinigung ihrer Probe fälschlicherweise in ihrem Beitrag als [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[O<sub>2</sub>C...OH]<sup>−</sup> identifiziert wurde. Auf dieser Grundlage wurde eine abgefangene Zwischenstufe der basevermittelten CO<sub>2</sub>-Aktivierung postuliert; die ungewöhnlich lange C-O(H)-Bindung ist jedoch in Wirklichkeit die C-C-Bindung des [CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>−</sup>-Salzes. Davon abgesehen bietet die biomimetische Natur der hydrophoben Taschen in [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>−</sup> wichtige Einblicke in die Substratbindestellen der humanen Carboanhydrase II, weil die schwachen Wasserstoffbrücken geometrisch identisch zu denjenigen Wechselwirkungen sind, die CO<sub>2</sub> in den Taschen dieses Metalloenzym binden. Unabhängig von der experimentellen Strukturstudie beschreibt der theoretische Teil dieser Arbeit außerdem einen dreistufigen Prozess der basevermittelten CO<sub>2</sub>-Aktivierung.