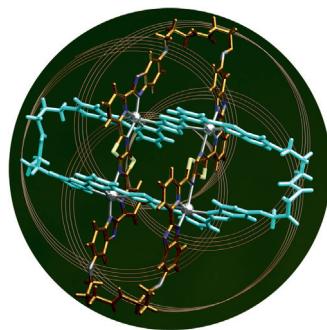
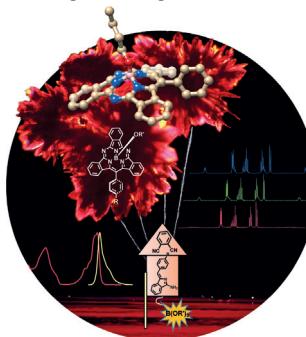


... über die Struktur von Cerammoniumnitrat (CAN) in Lösung wird in Frage gestellt. In der Zuschrift auf S. 7644 ff. zeigen R. J. Ellis et al., dass CAN in HNO_3 ein zweikerneriger Ce-O-Ce-Komplex ist. Das verbrückende Sauerstoffatom (der Kerl mit Hut) würde normalerweise von den HNO_3 -Haie angegriffen 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.

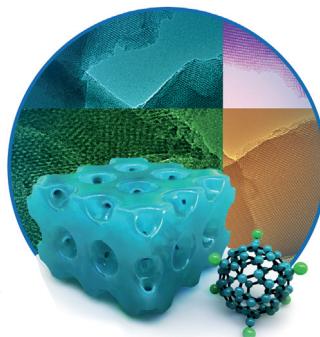
Porphyrinoide

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 Fullereneinheiten. Die Mesoporosität der Struktur wird durch Selbstorganisation mit einem Blockcopolymer kontrolliert.

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*

7580 – 7583

Autoren-Profile



„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



D. M. Neumark



J. A. Rogers



A. I. Cooper



B. G. Davis



R. A. Sheldon



H. J. Snaith

Neue Mitglieder der National Academy of Sciences

Neue Fellows der Royal Society — 7586

Bücher

Metal–Organic Framework Materials

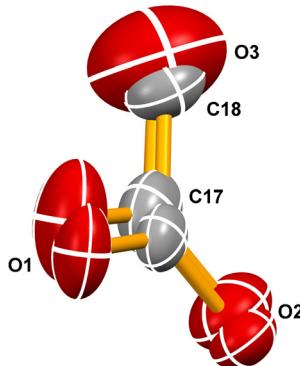
Leonard R. MacGillivray, Charles M. Lukehart

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 CO₂“

Unscharf: In einer kürzlich erschienenen Zuschrift wird die Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{HCO}_3$ beschrieben. Eine Einkristallstrukturanalyse spricht nach Meinung der Autoren für eine Spezies, in der ein unvollständig vorliegendes Hydroxidion eine lange und wahrscheinlich schwache Wechselwirkung mit CO₂ eingeht. Unsere Arbeiten zur Koordination von CO₂ durch kleine Ionen veranlassen uns, eine so außergewöhnliche Bindungssituation für unwahrscheinlich zu halten. Wir behaupten, dass die Struktur die von $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{O}_2\text{CCH}_3$ 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?

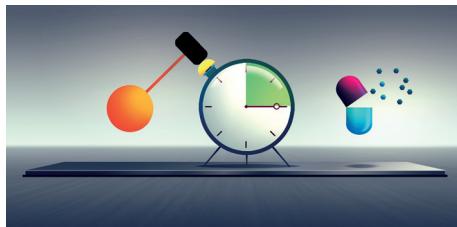


Aufsätze

Wirkstoff-Freisetzung

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

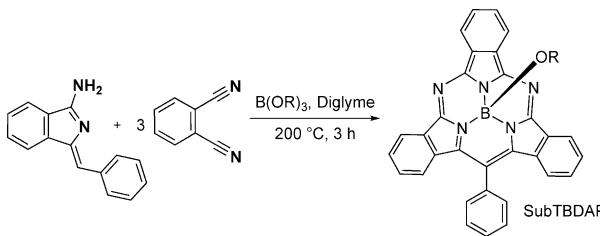
Selbstzerlegende Spacer: kinetische Aspekte, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und Anwendungen



Die Zeit läuft ab: Selbstzerlegende 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 Selbstzerlegung eingegangen, um Leitlinien zur Anpassung eines selbstzerlegenden Strukturmotivs an eine spezielle Anforderung aufzuzeigen.

Zuschriften



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.

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

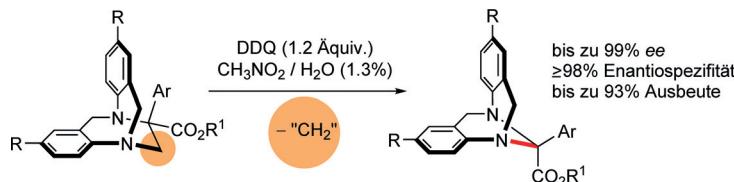
Ein zweistufiges modulares System für die ortsspezifische Modifizierung und Konjugation von Antikörpern nutzt im ersten Schritt die enzymatische Biokonjugation mit der Transpeptidase Sortase A, um gespannte Cyclooctingruppen ortsspezifisch in Antikörper einzuführen. Im zweiten Schritt folgt dann eine 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 CH₂-Extrusionsreaktion wird durch Behandlung von Ethano-Tröger-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**

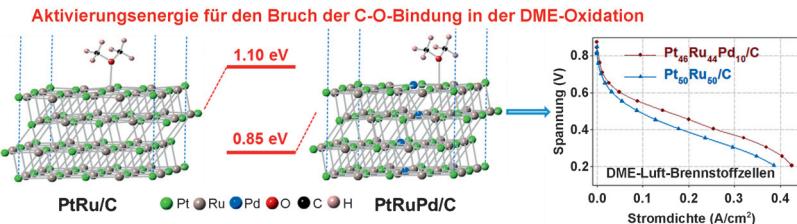
A Mild and Efficient CH₂-Extrusion Reaction for the Enantiospecific Synthesis of Highly Configurationally Stable Tröger Bases

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)

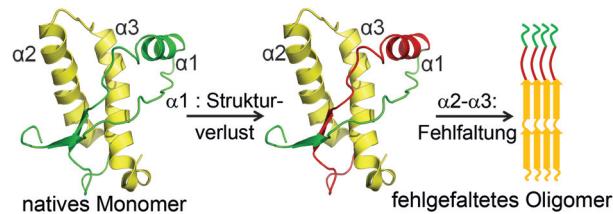
ergibt der neue Pt₄₆Ru₄₄Pd₁₀/C-Katalysator eine zweifach verbesserte Leistung, die sogar die Leistung der derzeit modernsten direkten Methanolbrennstoffzelle (DMFC) leicht übertrifft.

Proteinfehlfaltung

J. Singh, J. B. Udgaoonkar* — **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

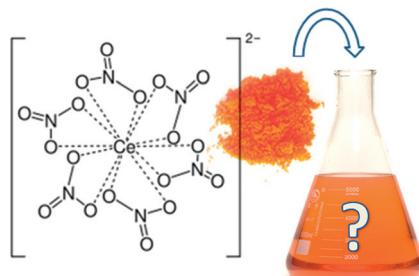
gemeinsamen Strukturfehler im nativen Zustand. Zwei zur Fehlfaltung führende Schritte wurden identifiziert: Strukturverlust von Helix 1 und anschließende Bildung von β -Faltblättern der Helices 2 und 3 (siehe Bild).

Cerammoniumnitrat (CAN)

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



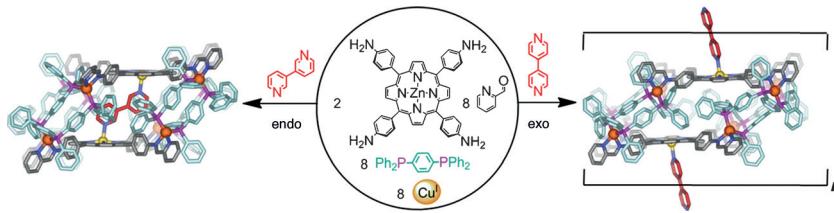
Revisiting the Solution Structure of Ceric Ammonium Nitrate



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

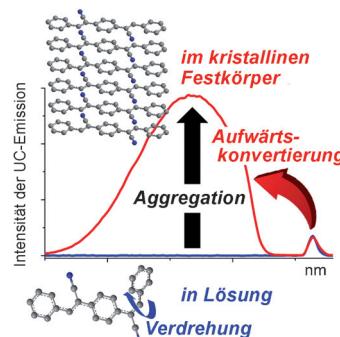




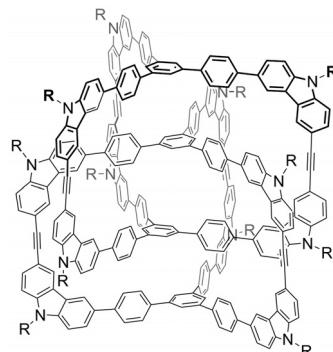
Eine Frage der Stellung: Ein versetztkofaziales rhomboedrisches Diporphyrinprisma wurde aus gemischten tetratopen Iminopyridyl- und ditopen Phosphanliganden synthetisiert. Dieser Rezeptor zeigt selektive *endo*- und *exo*-Bindungseigenschaften bezüglich der Regioiso-

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

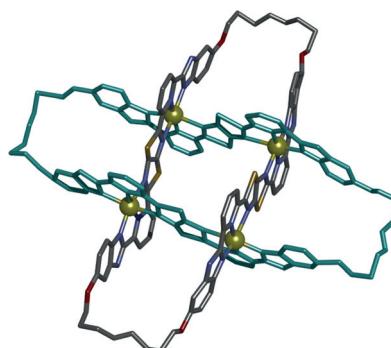
Eine Frage des Zustands: Das cyanosubstituierte 1,4-Distyrylbenzol-Derivat zeigt in Lösung keine aufwärtskonvertierte (UC) Emission, im Kristall hingegen schon (siehe Bild). Der Unterschied wird mit dem sofortigen Zerfall angeregter Triplettzustände durch eine konformative Verdrehung und Isomerisierung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



Zusammenhalt: Permanent mechanisch verknüpfte Arylenethinylen-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.



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.



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



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



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



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



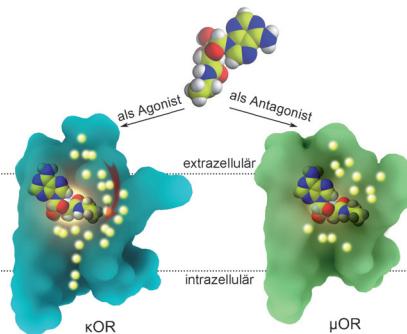


Strukturbiologie

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



The Mechanism of Ligand-Induced Activation or Inhibition of μ - and κ -Opioid Receptors



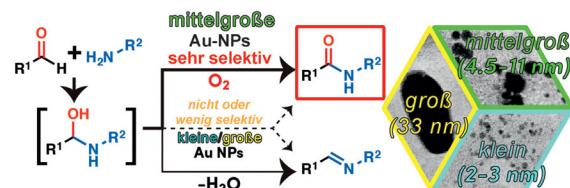
Mal so, mal so: Derselbe Ligand kann als Agonist des κ -Opioidrezeptors (κ OR) und als Antagonist des μ -Opioidrezeptors (μ OR) wirken. Langzeit-MD-Simulationen zeigen, dass die Bindung als Antagonist die lösungsmittelzugängliche Oberfläche (SASA) der Bindetasche verkleinert, wodurch der Eintritt von 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

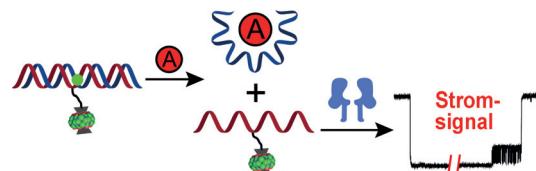
ist ein Beispiel für eine ungewöhnliche Korrelation zwischen Nanopartikelgröße und Aktivität/Selektivität. Die Katalysatoren können ohne Aktivitätsverlust mehrere Male wiederverwendet werden.

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 α -Hemolysin



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

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

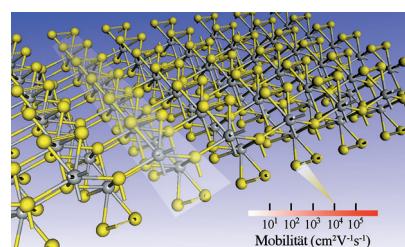
Halbleiter

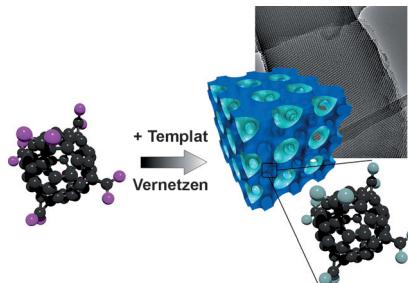
J. Dai, X. C. Zeng* **7682–7686**



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 MoS_2 und Phosphoren. Die Monolage kann aufgrund der niedrigeren Exfoliationsenergie im Vergleich zu Graphit von der Hauptphase abgehoben werden.





C₆₀-Selbstorganisation: Ein hoch geordnetes 3D-Netzwerk wurde hergestellt, dessen Struktur auf oktaedrisch funktionalisierten Fulleren-Bausteinen beruht. Die C₆₀-Baueinheiten bilden gemeinsam mit einem flüssigkristallinen Blockcopolymer ein kovalentes Gerüst mit orthorhombischer *Fmmm*-Symmetrie und 7.5 nm großen Poren.

Fulleren-basierte Materialien

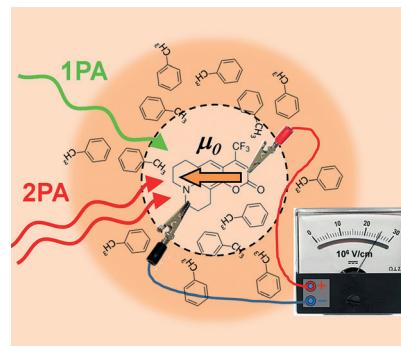
N. K. Minar, K. Hou, C. Westermeier, M. Döblinger, J. Schuster, F. C. Hanusch, B. Nickel, G. A. Ozin, T. Bein* **7687–7691**

A Highly-Ordered 3D Covalent Fullerene Framework



Rücktitelbild

Lösungsmittelleffekte: Die Stärke des durch einen dipolaren Soluten induzierten Reaktionsfelds, die elektrostatischen Dipolmomente im Grund- (μ_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.



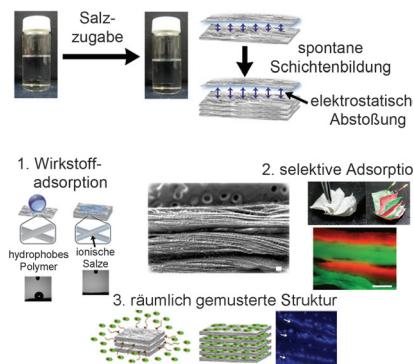
Solvatochromie

A. Rebane,* G. Wicks, M. Drobizhev, T. Cooper, A. Trummal, 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 Elektrospray (SpONGE), erhalten werden. Die SpONGE-Matrix kann individuelle Faserschichten trennen und Biomoleküle räumlich positionieren.



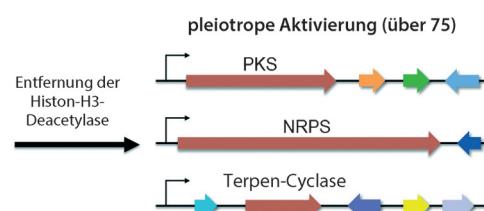
Selbstorganisation von Nanofasern

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

SpONGE: Spontaneous Organization of Numerous-Layer Generation by Electrospray



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



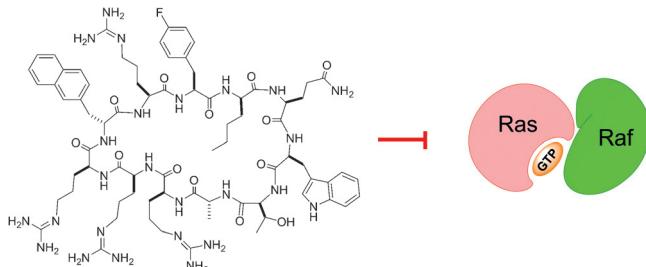
Erfolg mit Eisen: Anders als Komplexe anderer Übergangsmetalle ermöglichte ein Eisenkatalysator die Synthese von Phosphabenzolen aus 1,6-Diinen und Phosphaalkinen (siehe Schema). Eine

Vielzahl von Phosphabenzolderivaten wurde in guten bis hohen Ausbeuten durch Fe_2 -katalysierte [2+2+2]-Cycloadditionsreaktionen dieser Substrate in *m*-Xylool 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



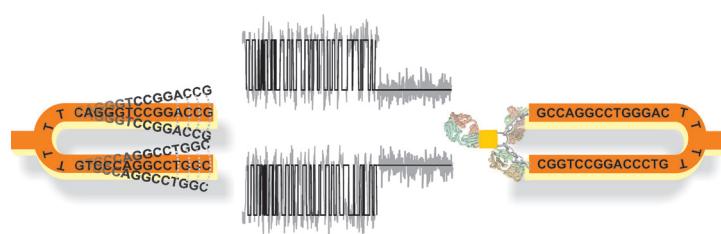
Rund ist gesund: Zellgängige cyclische Peptide wurden entwickelt, die über eine Blockierung der Ras-Effektorprotein-Wechselwirkung als direkte Ras-Inhibito-

ren fungieren. Diese als Cyclorasine 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 Stimmgabe: Eine DNA-Haarnadel fungiert als molekulare Stimmgabe (MTF), indem sie schnell zwischen entfalteten und gefalteten Zuständen wechselt (Mechanoeszenz). Ähnlich der Fluoreszenz, die einen

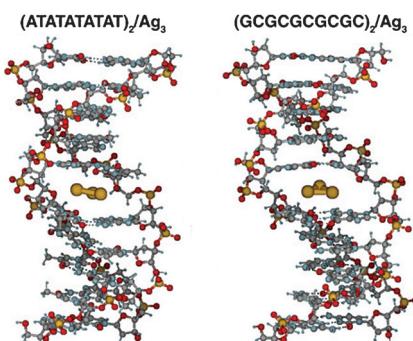
Fluorophor braucht, erfordert die Mechanoeszenz einen MTF-Mechanophor. Die Nachweisgrenze dieses Biosensos für Antikörper in humanem Serum liegt im pikomolaren Bereich.

Silbercluster

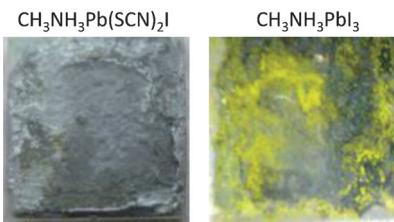
D. Buceta, N. Busto, G. Barone, J. M. Leal,
F. Domínguez, L. J. Giovanetti,
F. G. Requejo, B. García,*
M. A. López-Quintela* **7722–7726**

 Ag_2 and Ag_3 Clusters: Synthesis, Characterization, and Interaction with DNA

DNA-Silber-Sandwich: Silber-Subnanometercluster (Ag_2 und Ag_3) wurden unter kinetischer Kontrolle synthetisiert. Studien zur Wechselwirkung zwischen den Clustern und DNA zeigen, dass Ag_2 -Cluster ausschließlich kovalente Bindungen eingehen, während Ag_3 -Cluster sich zwischen die Basenpaare der DNA einschieben (siehe Bild) und starke Konformationsänderungen bewirken.



30 Tage an der Luft

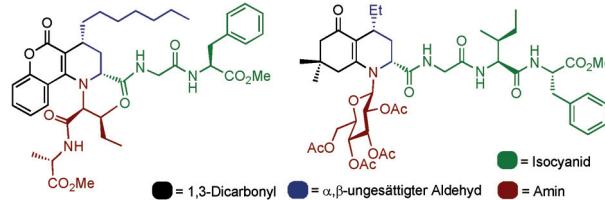


Der Austausch von zwei Iodiden durch zwei Thiocyanat-Pseudoohalogenidionen in CH₃NH₃PbI₃ resultiert in einem Perowskit mit verbesserter Feuchtigkeitstoleranz, wenn dieses als aktives Material einer Solarzelle verwendet wird. Die CH₃NH₃Pb(SCN)₂I-Perowskitfilme hatten sich nach vier Stunden in Luft mit einer relativen Feuchtigkeit von 95% kaum zersetzt, während die CH₃NH₃PbI₃-Filme sich bereits innerhalb von weniger als anderthalb Stunden zersetzen.

Solarzellen

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

Pseudohalide-Induced Moisture
Tolerance in Perovskite
CH₃NH₃Pb(SCN)₂I Thin Films



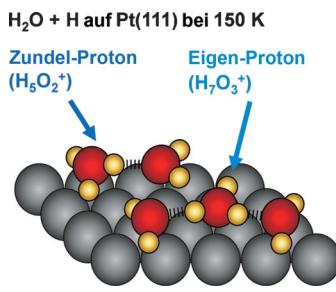
Ein Spritzer Komplexität: Die Kombination einer organokatalytischen konjugierten Addition mit einer stereoselektiven Mehrkomponentenreaktion ermöglicht die Eintopfsynthese enantiomerenreiner

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

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

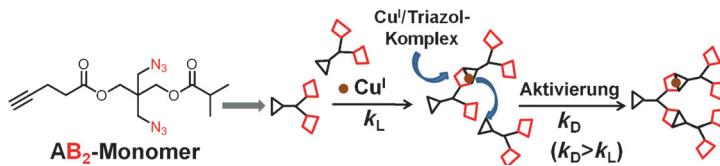


Hydratisierte Protonen auf einer Pt-Oberfläche: Adsorberter atomarer Wasserstoff auf einer Pt(111)-Oberfläche wird in Gegenwart von adsorbiertem Wasser zu Protonen ionisiert, wodurch protonierte Wassercluster der Form H₅O₂⁺ oder H₇O₃⁺ entstehen. Diese oberflächengebundenen Ionen könnte eine wichtige 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 AB₂-Monomeren nutzt, führt in einem lösungsbasierten 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 AB₂ Monomers for the Formation of Hyperbranched Polymers with Low Polydispersities in a One-Pot Process

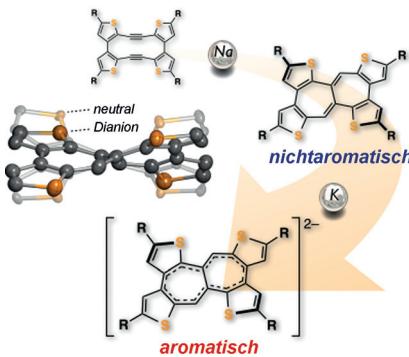


Innentitelbild

Aromatische Systeme

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

A Nonaromatic Thiophene-Fused
Heptalene and Its Aromatic Dianion

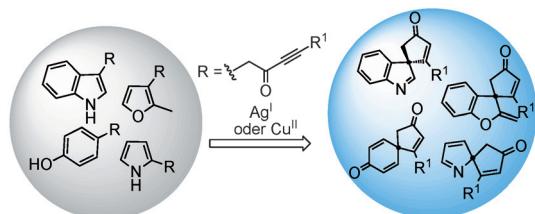


Eingeblendet: Die reduktive transannulare Cyclisierung eines Bisdehydro[12]-annulen-Derivats liefert ein vierfach thiophenkondensiertes Heptalenderivat mit stark verdrehter, nichtaromatischer Sattel-Struktur. Chemische Reduktion überführt dieses nichtplanare π -System in ein eher planares Heptalen-Dianion 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



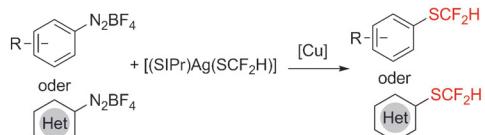
Ein Ir-(P,Olefin)-Komplex katalysiert die Titelreaktion, die hoch regio- und stereo-selektiv vielfältige allylierte Produkte liefert. Dieses Kupplungsverfahren stellte seinen Nutzen in einer katalytischen

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

Synthesemethoden

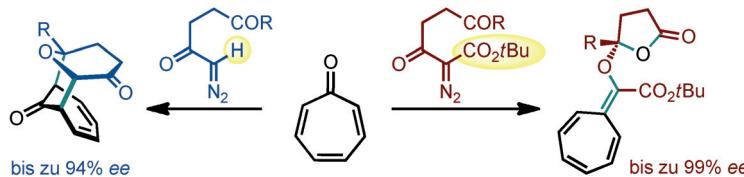
J. Wu, Y. Gu, X.-B. Leng,
Q. Shen* 7758–7762

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 Ein-topfsynthese aus direkter Diazotierung und Difluoromethylthiolierung entwickelt.



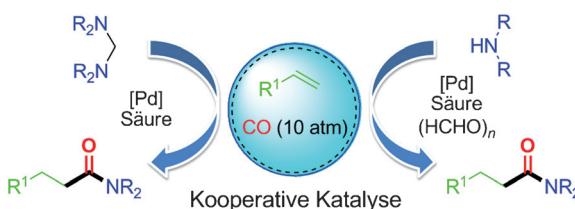
Entscheidende Dipole: In der Rh^{II}-katalysierten asymmetrischen 1,3-dipolaren Cycloaddition von Tropon mit Carbonyl-Yliden kontrolliert das Substrat die programmierbare chemoselektive Reaktion

mit der Ketogruppe oder dem 6 π -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 Aminalen 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



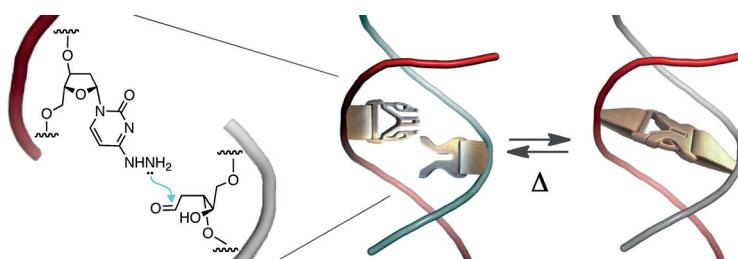
Käfig mit Dekoration: Die Kreuzkupplung der hypervalenten Kohlenstoffatome einer Käfigverbindung mit sp²-hybridisierten Kohlenstoffzentren unter Nickelkatalyse liefert eine Reihe von 1-Aryl- und 1,2-

Diaryl-o-carboranen. Die Methode bietet auch die Möglichkeit zur direkten Einführung einer o-Carboran-Einheit in konjugierte π -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 postsynthetische 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

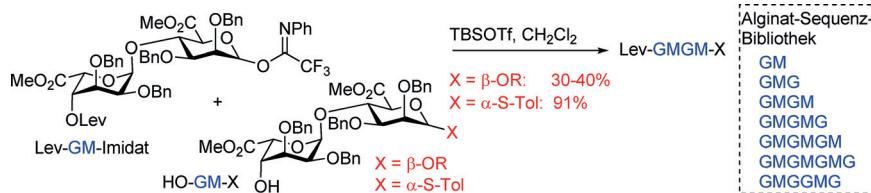
J. Gamboa Varela,
K. S. Gates* **7776–7779**

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. Overkleeft,
G. A. van der Marel,
J. D. C. Codée* **7780–7783**



Acceptor Reactivity in the Total Synthesis of Alginic Fragments Containing α-L-Guluronic Acid and β-D-Mannuronic Acid

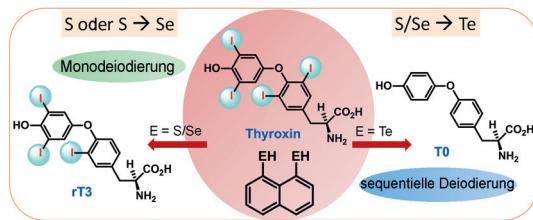
Jetzt wird's gemischt: Die erste komplett stereoselektive Synthese einer kleinen Bibliothek gemischter Alginat-Sequenzen, mit sowohl α-L-Guluronsäure- als auch β-D-Mannuronsäure-Einheiten, wird vorge-

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



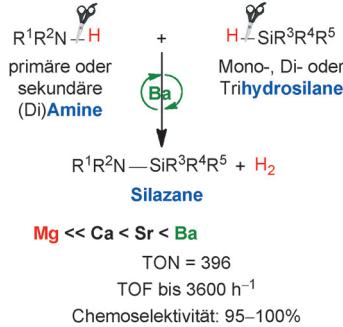
Der Austausch von Schwefel-/Selenatomen in Deiodase-Mimetika durch Telluratome verändert sowohl die Reaktivität als auch die Regioselektivität gegenüber

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

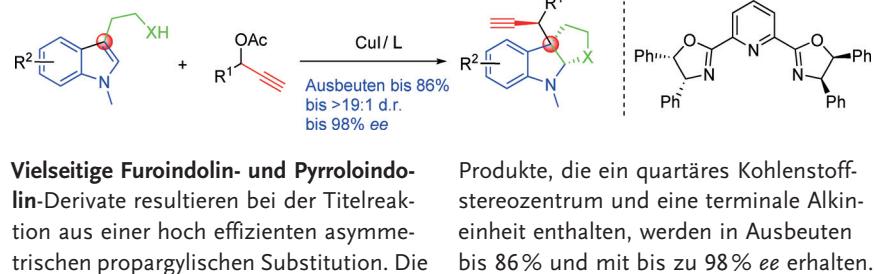


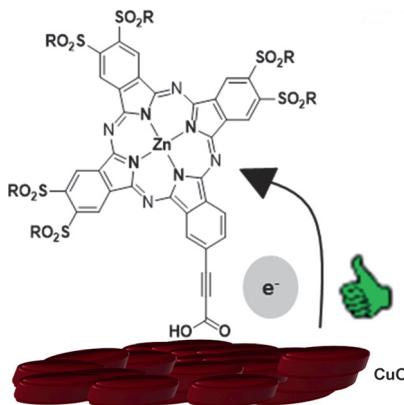
Schwere Jungs für schwere Aufgaben: Erdalkalimetall(Ae)-Komplexe der Typen [Ae{N(SiMe₃)₂}₂·(THF)_x] und [{N⁺N}Ae{N(SiMe₃)₂}·(THF)_x] sind hoch aktive, produktive und chemoselektive Prækatalysatoren in der dehydrierenden N-H/H-Si-Kreuzkupplung zwischen (Di)Aminen und (Di)Hydrosilanen. Der Reaktionsmechanismus 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





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

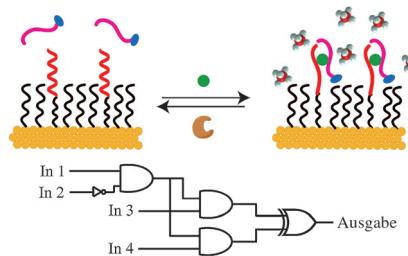
Photosensibilisatoren

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 Sensor-signale durch bioelektronische, logische Mehrschrittoperationen in eine Ja- oder Nein-Entscheidung zu vereinfachen.



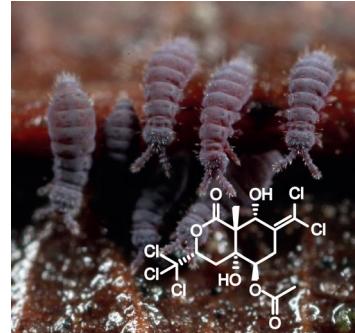
Logikgatter

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



Logisches Mehrschrittgatter auf Basis eines Aptamersensors mit verstärktem Sensorsignal

Ungenießbar: Der Schneefloh *Ceratophysella 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 α -Vinylierung eines Lactons und Ringschlussmetathese als Schlüsselschritte hat. (Photo: F. Kohl)



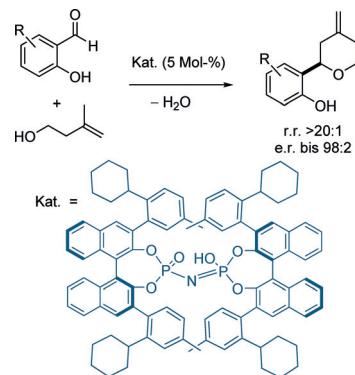
Chlorierte Abwehrsubstanzen

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 *Ceratophysella 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-Methylentetrahydropyrane in exzellenter Regio- und Enantioselektivität (siehe Schema).



Organokatalyse

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



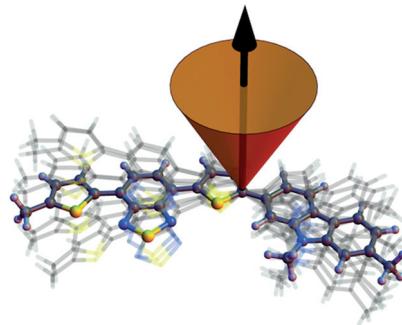
Die organokatalytische asymmetrische Prins-Cyclisierung

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

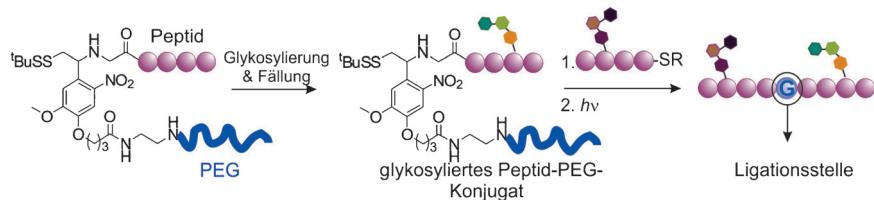
Untersuchung der Polymer-Morphologie durch Triplett-Exzitonen: Kontrolle der Morphologie ist zentral für effiziente organische Solarzellen. PCDTBT, ein vielversprechendes konjugiertes Polymer in der organischen Photovoltaik, ist in dünnen Schichten auf PET-Folie mit seinem aromatischen System parallel 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 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.

**Angewandte
Berichtigung**

Crystallographic Snapshot of an Arrested Intermediate in the Biomimetic Activation of CO₂

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 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ als Verunreinigung ihrer Probe fälschlicherweise in ihrem Beitrag als $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+[\text{O}_2\text{C}\cdots\text{OH}]^-$ identifiziert wurde. Auf dieser Grundlage wurde eine abgefangene Zwischenstufe der basevermittelten CO₂-Aktivierung postuliert; die ungewöhnlich lange C-O(H)-Bindung ist jedoch in Wirklichkeit die C-C-Bindung des $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ -Salzes. Davon abgesehen bietet die biomimetische Natur der hydrophoben Taschen in $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ wichtige Einblicke in die Substratbindestellen der humanen Carboanhydrase II, weil die schwachen Wasserstoffbrücken geometrisch identisch zu denjenigen Wechselwirkungen sind, die CO₂ in den Taschen dieses Metalloenzymz binden. Unabhängig von der experimentellen Strukturstudie beschreibt der theoretische Teil dieser Arbeit außerdem einen dreistufigen Prozess der basevermittelten CO₂-Aktivierung.