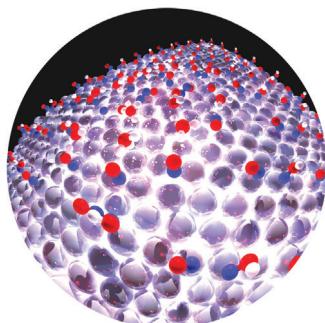
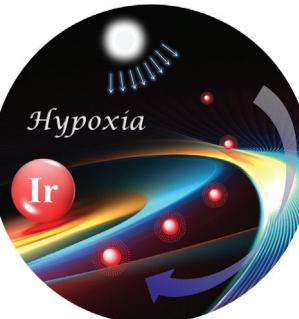




... wurden von Aristoteles bereits im 4. Jahrhundert v. Chr. beschrieben. I. V. Yampolsky, J. I. Gitelson et al. decken in ihrer Zuschrift auf S. 8242 ff. die Struktur von Pilz-Luciferin auf, einer Verbindung, die für die Biolumineszenz von Pilzen verantwortlich ist.

Krebsdiagnostik

Ein Hypoxie erkennender Sauerstoffsensor für die Diagnose von Krebsmetastasierungen wird von X. Q. Jiang et al. auf S. 8212 ff. beschrieben. Nach systemischer Verabreichung des Sensors wird die Metastase von Krebszellen in die Lunge oder in Lymphknoten durch optische Ganzkörperbildung nachgewiesen.



Elektroreduktion von NO

Die entscheidende Rolle von Wasser für den Mechanismus der NO-Elektroreduktion auf Pt(111) untersuchen J. Greeley et al. in der Zuschrift auf S. 8373 ff. Wasser erleichtert den Elektronentransfer zu adsorbierten Oberflächenintermediaten mit sehr niedrigen kinetischen Barrieren.



Porphyrinoide

M. Bröring et al. präsentieren in ihrer Zuschrift auf S. 8331 ff. die erste radikalische freie Corrolbase. Der Verlust eines inneren H-Atoms des luftstabilen, leicht handhabbaren Porphyrinoids er- gibt ein planares Molekül, das z.B. Zn^{2+} binden kann.

So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

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

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

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

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

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

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

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

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

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

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jpiess@wiley-vch.de

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die Angewandte App

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

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

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



„... Nach 25 Jahren optischer Experimente mit Einzelmolekülen ist es an der Zeit, über die Erkenntnisse und Anwendungen nachzudenken, die die Einzelmoleküloptik, oder allgemeiner die Einzelmolekülchemie, uns gebracht hat. Detaillierte Informationen können aus der Vielfalt an Signalen extrahiert werden, die uns diese einzelnen Moleküle aus ihrer nanometerskaligen Umgebung vermitteln ...“

Lesen Sie mehr im Editorial von Michel Orrit.

Editorial

M. Orrit* 8116–8117

Einzelmolekülchemie ist mehr als superauflösende Fluoreszenzmikroskopie

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten

8136–8139



„Ich bewundere jedwede Form von „dedication“ und bedeutungsvollen Leistungen.
Meine liebste Art einen Urlaub zu verbringen, ist je nach Jahreszeit auf dem Motorrad oder den Skiern in den Alpen ...“
Dies und mehr von und über Albrecht Berkessel finden Sie auf Seite 8140.

Autoren-Profile

Albrecht Berkessel 8140



K. Matyjaszewski



E. P. Balskus



W. Min



D. A. Nicewicz



J. A. Prescher

NachrichtenDreyfus-Preis:
K. Matyjaszewski 8141Camille Dreyfus Teacher-Scholar Awards:
E. P. Balskus, W. Min, D. A. Nicewicz
und J. A. Prescher 8141

Bücher

Methods and Applications of
Cycloaddition Reactions in Organic
Synthesis

Nagatoshi Nishiwaki

rezensiert von B. Witulski* 8142

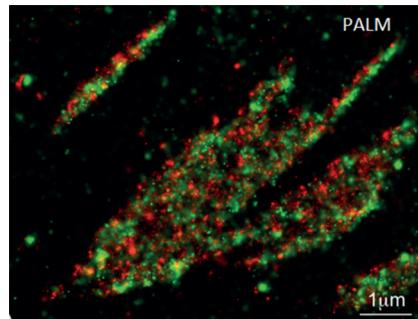
Nobelaufsätze

Superhochauflösende Mikroskopie

E. Betzig* 8146–8166

Einzelne Moleküle, Zellen und
superhochauflösende Optik
(Nobel-Aufsatz)

Die Auflösung eines Mikroskops unterliegt in der klassischen Mikroskopie der Beugungsgrenze, wodurch man Objekte etwa im Abstand der halben Lichtwellenlänge nicht mehr getrennt wahrnehmen kann. Um unter die Beugungsgrenze zu gelangen, bedurfte es daher einiger Tricks und Erfindungen. E. Betzig schildert in seinem Nobel-Aufsatz die Entwicklungen, die zur modernen superhochauflösenden Mikroskopie führten.

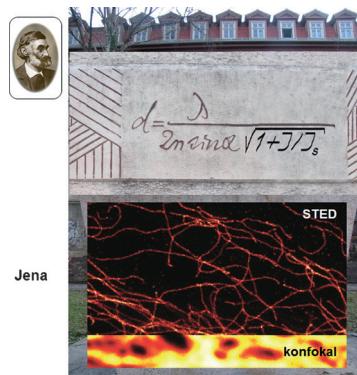


Superhochauflösende Mikroskopie

S. W. Hell* 8167–8181

Nanoskopie mit fokussiertem Licht
(Nobel-Aufsatz)

Ein Bild sagt mehr als tausend Worte – dies gilt sicher nicht nur für das tägliche Leben, sondern auch für die Naturwissenschaften. Es ist daher wohl kein Zufall, dass der Beginn der modernen Naturwissenschaften historisch erkennbar mit der Erfindung des Lichtmikroskops zusammenfällt. Wie man durch einen transienten molekularen Zustandsübergang die beugungsbedingte Auflösungsgrenze radikal überwinden kann, zeigt uns S. W. Hell in seinem Nobel-Aufsatz.

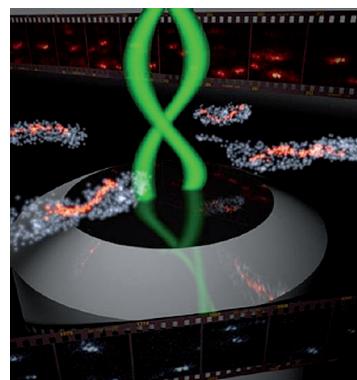


Superhochauflösende Mikroskopie

W. E. Moerner* 8182–8210

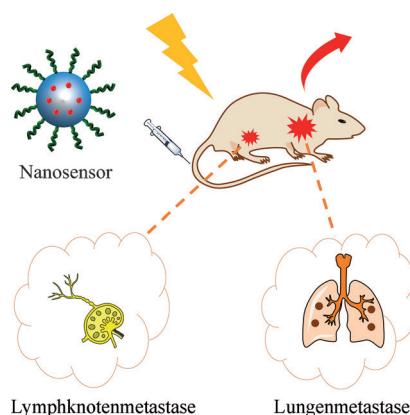
Spektroskopie, Visualisierung und
Photomanipulation einzelner Moleküle:
die Grundlage für superhochauflösende
Mikroskopie (Nobel-Aufsatz)

In den frühen 90er Jahren wurden zahlreiche faszinierende physikalische Effekte einzelner Moleküle entdeckt. Ihre Visualisierung, die Beobachtung spektraler Diffusion und optischer Schaltung sowie die Möglichkeit, verschiedene einzelne Moleküle im selben Fokusvolumen durch Variieren der Frequenz des eingestrahlten Pumplasers auszuwählen, waren Wegbereiter für die spätere superhochauflösende Mikroskopie mit einzelnen Molekülen.



Zuschriften

Dem Krebs auf der Spur: Ein Hypoxie erkennender optischer Sauerstoff-Nano-sensor für die Diagnose von Krebsmetastasierungen in vivo wurde entwickelt. Nach systemischer Verabreichung des Nanosensors kann die Metastase von Krebszellen in die Lunge (über den Blutkreislauf) oder in Lymphknoten (über das Lymphsystem) effektiv durch optische Ganzkörperbildgebung nachgewiesen werden.

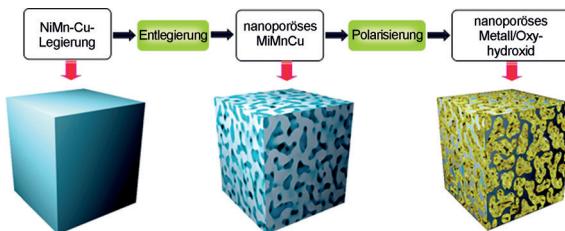


Krebsdiagnostik

X. C. Zheng, H. Tang, C. Xie, J. L. Zhang,
W. Wu, X. Q. Jiang* ————— 8212–8217

Tracking Cancer Metastasis In Vivo by
Using an Iridium-Based Hypoxia-
Activated Optical Oxygen Nanosensor

Frontispiz



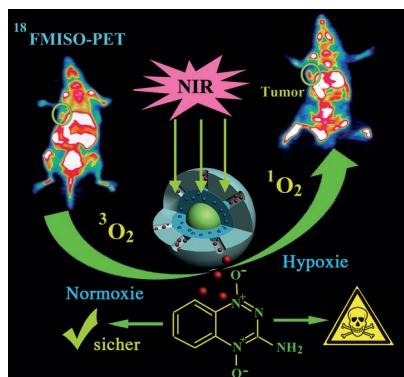
Die elektrochemische Polarisierung einer entlegierten nanoporösen NiCuMn-Legierung wurde zur Erzeugung einer gemischvalenten Mehrkomponenten-Oxyhydroxid-Elektrode genutzt. Die Oxyhydroxid/Metall-Elektrode zeigt hohe

spezifische Kapazität (627 F cm^{-3}) bei einer Stromdichte von 0.25 A cm^{-3} und einen großen Arbeitspotentialbereich (1.8 V) in wässrigem Elektrolyt. Das resultiert in hohen Energie- und Leistungsdichten bei sehr guter Zyklustabilität.

Elektrochemie

J. L. Kang, A. Hirata, L. Y. Chen, S. L. Zhu,
T. Fujita, M. W. Chen* ————— 8218–8222

Extraordinary Supercapacitor
Performance of a Multicomponent and
Mixed-Valence Oxyhydroxide



Synergetische Therapie: Starke, durch aufkonvertierende photodynamische Therapie (UC-PDT) hervorgerufene Hypoxie aktiviert gleichzeitig verabreichte bioreduktive Propharmaka unter Bildung zytotoxischer Spezies und potenziert so die synergetische Antikrebswirkung der UC-PDT. Zum Einsatz kommen dabei aufkonvertierende Nanopartikel, die simultan Photosensibilisatoren und bioreduktive Propharmaka aus Siliciumoxidlagen abgeben.

Nanotechnologie

Y. Liu, Y. Liu, W. Bu,* C. Cheng, C. Zuo,
Q. Xiao, Y. Sun, D. Ni, C. Zhang, J. Liu,
J. Shi* ————— 8223–8227

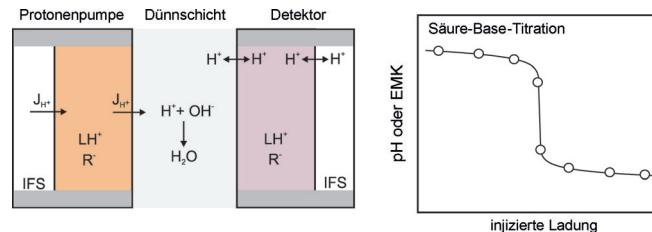
Hypoxia Induced by Upconversion-Based
Photodynamic Therapy: Towards Highly
Effective Synergistic Bioreductive Therapy
in Tumors



Elektrochemie

M. G. Afshar, G. A. Crespo,
E. Bakker* **8228–8231**

Thin-Layer Chemical Modulations by a Combined Selective Proton Pump and pH Probe for Direct Alkalinity Detection



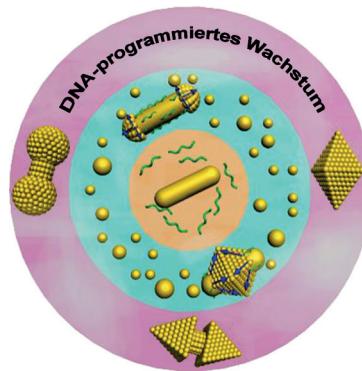
Eine chemisch selektive elektrochemische Protonenpumpe erzeugt eine Konzentrationsstörung in einer dünnenschichtigen Probe, die mit einer gegenüber platzierten pH-Sonde detektiert werden kann. Diese

Methode ist für eine Reihe von Ionen anwendbar und wird hier für direkte Alkalinitätsmessungen eingeführt. L = Ionophor; R = Kionentauscher; J_{H+} = Protonenfluss; IFS = innere Fülllösung.

Goldnanopartikel

T. Song, L. Tang, L. H. Tan, X. Wang,
N. S. R. Satyavolu, H. Xing, Z. Wang, J. Li,
H. Liang,* Y. Lu* **8232–8236**

DNA-Encoded Tuning of Geometric and Plasmonic Properties of Nanoparticles Growing from Gold Nanorod Seeds



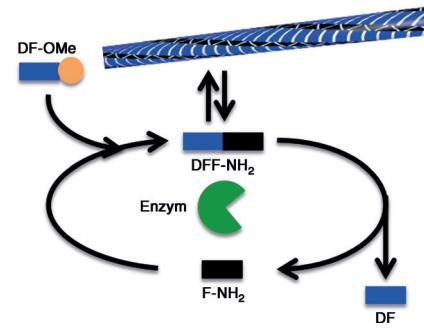
Die Morphologie von Goldnanopartikeln lässt sich durch gezieltes Aufwachsen auf Goldnanostäbchen mithilfe von DNA-Oberflächenliganden programmieren. Kinetikstudien zeigen zwei Wege der Morphologiekontrolle auf. Außerdem können die geometrischen und plasmonischen Eigenschaften der Goldnanopartikel über die Basenzusammensetzung der DNA-Sequenzen oder durch Einführen von Phosphorthioat-Modifikationen in die DNA präzise gesteuert werden.

Biotakatalytische Selbstorganisation

C. G. Pappas, I. R. Sasselli,
R. V. Ulijn* **8237–8241**

Biocatalytic Pathway Selection in Transient Tripeptide Nanostructures

Auf eigenen Wegen: In der katalytischen Selbstorganisation von Tripeptiden, bei der die Lebensdauer von Nanostrukturen durch chemisches Design vorgegeben wird, kommt es zu einer sequenz-abhängigen Selektion des kinetischen Pfads. Nach diesem Prinzip könnten supramolekulare Systeme für Ungleichgewichtsbewegungen und Formkontrolle entwickelt werden.



How does innovation improve the quality and sustainability of our food?



150 years



Join the dialogue on sustainable food chain, urban living and smart energy with Professor Tobias Ritter, Harvard University, and other thought leaders at the BASF Science Symposia.

Discover more at creator-space.bASF.com

 **BASF**

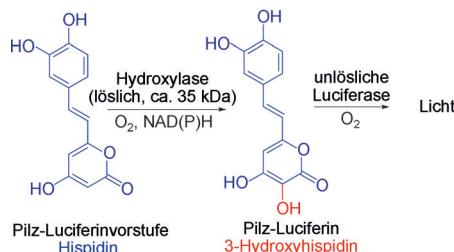
We create chemistry

Biolumineszenz

K. V. Purtov, V. N. Petushkov,
M. S. Baranov, K. S. Mineev,
N. S. Rodionova, Z. M. Kaskova,
A. S. Tsarkova, A. I. Petunin, V. S. Bondar,
E. K. Rodicheva, S. E. Medvedeva, Y. Oba,
Y. Oba, A. S. Arseniev, S. Lukyanov,
J. I. Gitelson,*
I. V. Yampolsky* **8242–8246**



The Chemical Basis of Fungal Bioluminescence



Grünes Licht: Hispidin ist als Luciferin vorstufe in zumindest vier evolutionär weit voneinander entfernter Gattungen leuchtender Pilze bekannt, doch seine Biosynthese alleine führt noch nicht zu deren Biolumineszenz. Zwei Enzyme

werden benötigt: Zuerst wandelt eine Hydroxylase das Hispidin in 3-Hydroxyhispidin um, und dieses Luciferin wird anschließend in Gegenwart einer Luciferase oxidiert.

Titelbild

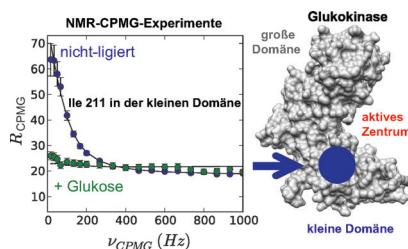


Proteindynamik

M. Larion, A. L. Hansen, F. Zhang,
L. Bruschweiler-Li, V. Tugarinov,
B. G. Miller,
R. Bruschweiler* **8247–8250**



Kinetic Cooperativity in Human Pancreatic Glucokinase Originates from Millisecond Dynamics of the Small Domain



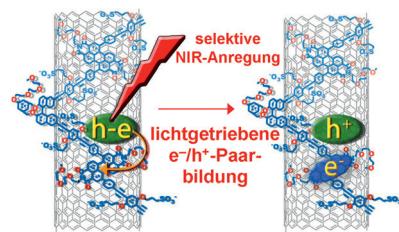
Einfluss aus der Ferne: Kinetische Kooperativität ist eine intrinsische Eigenschaft der Glukokinase, die für die Aufrechterhaltung der Glukose-Homöostase zuständig ist. Die Dynamik der kleinen Domäne der Glukokinase wurde durch NMR-Spektroskopie im Millisekundenbereich quantifiziert; sie steuert die Kooperativität, indem sie mit der Umsatzgeschwindigkeit interferiert und eine Nicht-Michaelis-Menten-Kinetik herstellt (siehe Bild).

Halbleitende Nanostrukturen

J.-H. Olivier, J. Park, P. Deria, J. Rawson,
Y. Bai, A. S. Kumbhar,
M. J. Therien* **8251–8256**



Unambiguous Diagnosis of Photoinduced Charge Carrier Signatures in a Stoichiometrically Controlled Semiconducting Polymer-Wrapped Carbon Nanotube Assembly



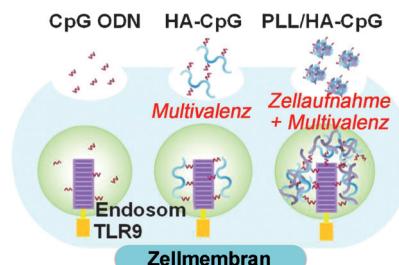
Nanohybride basierend auf (6,5)-angereicherten SWNTs [(6,5)-SWNTs] und einem chiralen n-Halbleiter-Polymer [S-PBN(b)-Ph₄PDI] mit Perylen diimid-Wiederholungseinheit gehen lichtgetriebene Elektron-Loch-Paarbildung ein. Die stöchiometrisch streng kontrollierten Hybride ermöglichen die spektroskopische Charakterisierung der Ladungsträgerdynamik mittels Pump-Probe-Spektroskopie.

Multivalenter Polymernanokomplex

S.-Y. Kim, M. B. Heo, G.-S. Hwang,
Y. Jung, D. Y. Choi, Y.-M. Park,*
Y. T. Lim* **8257–8261**

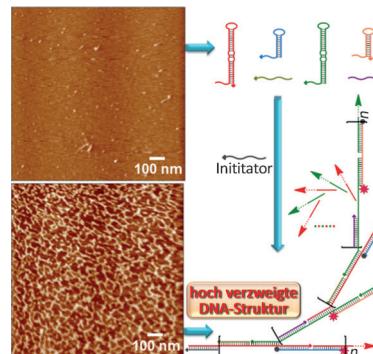


Multivalent Polymer Nanocomplex Targeting Endosomal Receptor of Immune Cells for Enhanced Antitumor and Systemic Memory Response



Verbesserte Immunstimulation: Multivalente Polymernanokomplexe für den intrazellulären Transport und das multivalente Display immunstimulierender Cytosin-Phosphat-Guanin-Oligodeoxynukleotide (CpG ODNs) in antigenpräsentierenden Zellen werden beschrieben. Mäuse, die mit dendritischen Zellen geimpft und mit dem Nanokomplex behandelt wurden, zeigten ein gehemmtes Tumorgewachstum und eine starke Antitumor-Gedächtnisantwort. HA = Hyaluronsäure, PLL = Poly(L-lysin).

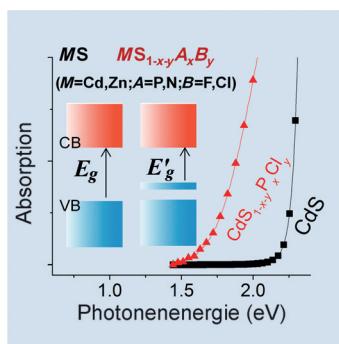
In alle Richtungen: Eine stark verzweigende Hybridisierungskettenreaktion zur selbstorganisierten Bildung dendritischer DNA-Strukturen wird durch einen DNA-Initiatorstrang ausgelöst. Über diese Methode kann eine Ziel-DNA mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Verschachtelte Logikschaltkreise mit drei Eingaben wurden konstruiert, die als Tastaturschloss für biologische Rechensysteme auf molekularer Ebene dienen können.



DNA-Selbstorganisation

S. Bi,* M. Chen, X. Jia, Y. Dong,
Z. Wang _____ 8262–8266

Hyperbranched Hybridization Chain Reaction for Triggered Signal Amplification and Concatenated Logic Circuits



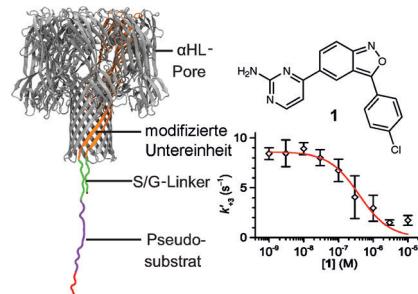
Anionisches Dotieren: Der Ersatz der Schwefelkomponente in CdS und ZnS durch P und Cl oder N und F verursacht bemerkenswerte Veränderungen in der elektronischen Struktur dieser Materialien, da die elektronischen Bandlücken deutlich abgesenkt werden (E_g = Bandlückenenergie). Der Effekt wurde mit DFT-Rechnungen untersucht, und die Veränderungen konnten mit hochauflöster Röntgenphotoelektronenspektroskopie beobachtet werden.

Photokatalyse

S. Kouser, S. R. Lingampalli, P. Chithaiah,
A. Roy, S. Saha, U. V. Waghmare,
C. N. R. Rao* _____ 8267–8271

Extraordinary Changes in the Electronic Structure and Properties of CdS and ZnS by Anionic Substitution: Cosubstitution of P and Cl in Place of S

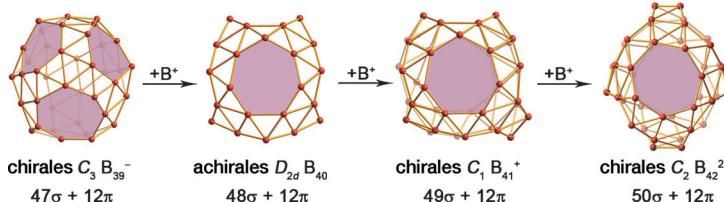
Unparteiische Auswahl: Ein Screening-Verfahren für Kinase-Inhibitoren wurde entwickelt, das eine komplett andere Nachweismethode als existierende Verfahren nutzt. Modifizierte Protein-Nanoporen ermöglichen die markierungsfreie Bestimmung von Inhibitionskonstanten, sind hochdurchsatztauglich und vermeiden systematische Messfehler, die den vorhandenen Techniken innewohnen.



Wirkstoff-Screening

L. Harrington, L. T. Alexander, S. Knapp,
H. Bayley* _____ 8272–8277

Pim Kinase Inhibitors Evaluated with a Single-Molecule Engineered Nanopore Sensor



Chirale Kationen: Nach den kürzlich beobachteten $C_3/C_2\text{-}B_{39}^-$ und $D_{2d}\text{-}B_{40}$ werden hier zwei neue chirale Mitglieder der Borosphärenfamilie vorgestellt, $C_1\text{-}B_{41}^+$ und $C_2\text{-}B_{42}^{2+}$. Sie bestehen aus zwölf ineinander verwobenen Bor-Doppelketten

mit sechs hexagonalen und heptagonalen Flächen und zeigen eine σ-plus-π-Doppelde lokalisation. Sie können als Cubaren-Analoga von Cuban (C_8H_8) angesehen werden.

Innentitelbild



Chirale Borosphärene

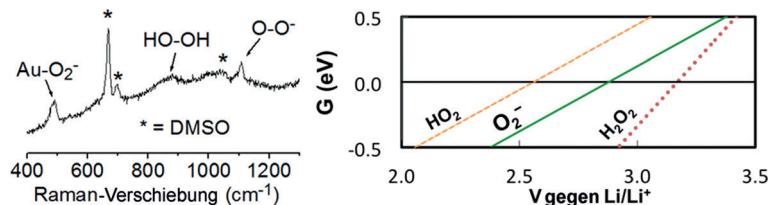
Q. Chen, S.-Y. Zhang, H. Bai, W.-J. Tian,
T. Gao, H.-R. Li, C.-Q. Miao, Y.-W. Mu,
H.-G. Lu,* H.-J. Zhai,*
S.-D. Li* _____ 8278–8282

Cage-Like B_{41}^+ and B_{42}^{2+} : New Chiral Members of the Borospherene Family

Lithium-Luft-Batterien

Z. Peng,* Y. Chen, P. G. Bruce,
Y. Xu* **8283–8286**

- Direct Detection of the Superoxide Anion as a Stable Intermediate in the Electro-reduction of Oxygen in a Non-Aqueous Electrolyte Containing Phenol as a Proton Source



Gold stabilisiert Superoxid: Eine spektroskopische In-situ-Studie der Sauerstoffreduktion auf Gold in einem DMSO-Elektrolyt mit Phenol als Protonenquelle zeigt, dass der Prozess mit dem Transfer eines Elektrons auf O₂ beginnen kann.

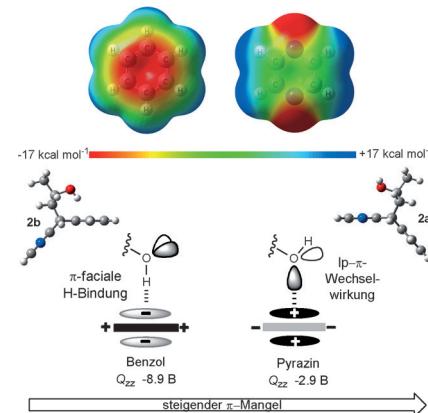
Somit ist O₂⁻ – und nicht HO₂ – das erste stabile Intermediat auf dem Weg zu Wasserstoffperoxid. Die ungewöhnliche Stabilität von O₂⁻ wird anhand von Dichtefunktionalrechnungen erklärt.

Konformationsanalyse

I. Pavlakos, T. Arif, A. E. Aliev,*
W. B. Motherwell,* G. J. Tizzard,
S. J. Coles **8287–8292**

- Noncovalent Lone Pair...-(No-π!)-Heteroarene Interactions: The Janus-Faced Hydroxy Group

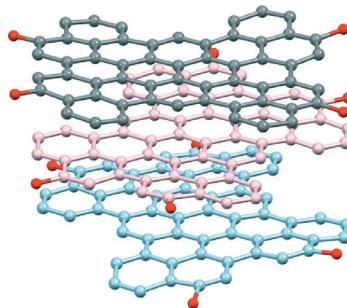
Die nichtkovalente Wechselwirkung einer Hydroxygruppe mit Pyrazinen und Chinoxalinen umfasst eine Anziehung zwischen einem freien Elektronenpaar (lp) und dem Heteroaren. Diese Anziehung ist stärker und lösungsmittelunabhängig, wenn sie relativ zur π-facialen Wasserstoffbrücke zum Benzolring gemessen wird. Die Anziehung zwischen einem Chinoxalin und einem endständigen Alkin ist stärker als die OH-Aren-Wechselwirkung.



Polycyclen

A. Matsumoto, M. Suzuki, D. Kuzuhara,
H. Hayashi, N. Aratani,*
H. Yamada* **8293–8296**

- Tetrabenzoperipentacene: Stable Five-Electron Donating Ability and a Discrete Triple-Layered β-Graphite Form in the Solid State



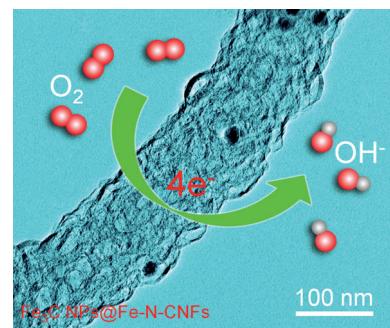
Dreimal soviel Spaß: Die Synthese eines konjugierten, nur aus Kohlenstoff bestehenden Tetrabenzoperipentacens wird beschrieben. Die Einkristallstruktur zeigt, dass die Moleküle ein dreischichtiges clusterähnliches β-Graphit bilden. Das starre Kohlenstoffgerüst führt zu einer kleinen Stokes-Verschiebung und vollständig reversiblen Fünf-Elektronen-Oxidationen.

Elektrokatalyse

Z. Y. Wu, X. X. Xu, B. C. Hu, H. W. Liang,
Y. Lin, L. F. Chen, S. H. Yu* **8297–8301**

- Iron Carbide Nanoparticles Encapsulated in Mesoporous Fe-N-Doped Carbon Nanofibers for Efficient Electrocatalysis

Nanokomposit-Elektrokatalysator: Ein Hochleistungselektrokatalysator für die Sauerstoffreduktion (ORR) besteht aus Fe₃C-Nanopartikeln, die in mesoporösen Fe-N-dotierten Kohlenstoffnanofasern verkapstelt sind. Er kann aus preiswerten und leicht verfügbaren Vorstufen hergestellt werden und zeigt sehr gute elektrokatalytische Leistungen in der ORR sowohl in alkalischen als auch sauren Medien.



Chemische Gärten: Selbstorganisierte Membranen in Eisensulfid- und Eisenhydroxid-Reaktionssystemen wurden untersucht. Das durch das Ausfällen der anorganischen Membranen erzeugte elektrische Potential und der Strom wurden gemessen. Die batterieähnlichen Eigenschaften der chemischen Gärten konnten durch die serielle Schaltung mehrerer Experimente demonstriert werden, die genügend elektrischen Strom erzeugten, um eine Leuchtdiode zu betreiben.

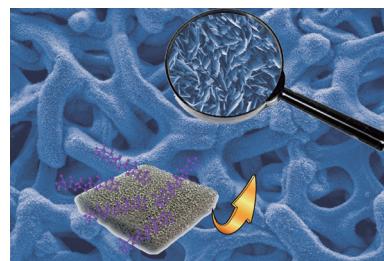


Anorganische Membranen

L. M. Barge,* Y. Abedian, M. J. Russell, I. J. Doloboff, J. H. E. Cartwright, R. D. Kidd, I. Kanik ————— 8302–8305

From Chemical Gardens to Fuel Cells: Generation of Electrical Potential and Current Across Self-Assembling Iron Mineral Membranes

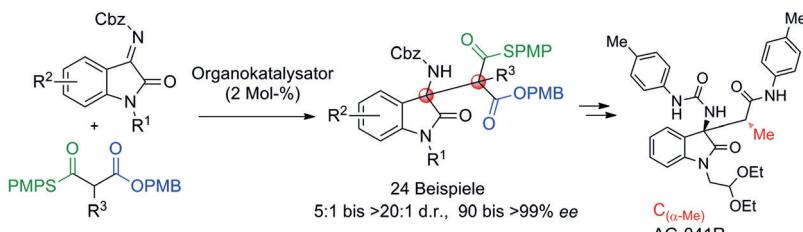
Die Wasserstoffentwicklung auf selbsttragenden dreidimensionalen Nickelphosphid-Nanoplatten-Kathodenanordnungen wird beschrieben. Die Nanoplatte wurden durch direkte Phosphidierung von handelsüblichen Nickelschäumen mit Phosphordampf erzeugt und zeigen ein herausragende elektrokatalytische Aktivität und Stabilität bei der Wasserstofferzeugung im sauren Medium.



Elektrokatalyse

X. G. Wang, Y. V. Kolen'ko, X. Q. Bao, K. Kovnir, L. F. Liu* ————— 8306–8310

One-Step Synthesis of Self-Supported Nickel Phosphide Nanosheet Array Cathodes for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Generation



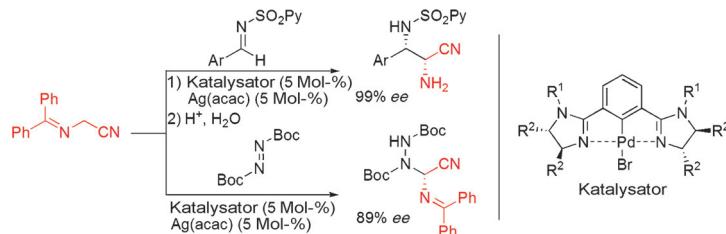
Hoch substituiert: Oxindole mit benachbarten vollständig substituierten Stereozentren sind durch milde organokatalytische Additionen hoch diastereo- und enantioselektiv zugänglich. Der vielseitige

Nutzen der Produkte mit orthogonal adressierbaren funktionellen Gruppen wurde durch die Synthese von Derivaten des biologisch aktiven Oxindole AG-041R gezeigt.

Asymmetrische Synthese

O. D. Engl, S. P. Fritz, H. Wennemers* ————— 8311–8315

Stereoselective Organocatalytic Synthesis of Oxindoles with Adjacent Tetrasubstituted Stereocenters



Gute Ausbeuten sowie Diastereo- und Enantioselektivitäten wurden in der Titelreaktion mit verschiedenen Iminen in Gegenwart von chiralen Bis(imidazolin)-Pd-Katalysatoren erzielt. Die Umsetzung

von α -Aminonitrilen mit Di-*tert*-butylazo-dicarboxylat ergab chirale α,α -Diaminonitrile in hoher Ausbeute und Enantioselektivität. acac = Acetylacetonat, Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

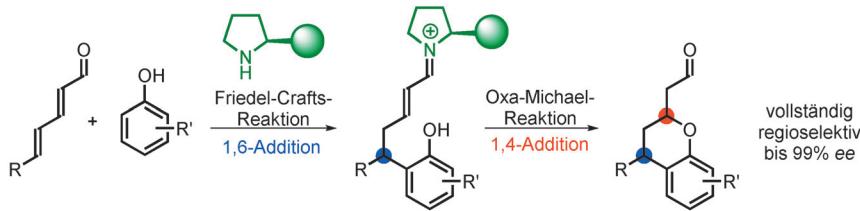
Asymmetrische Synthese

M. Kondo, T. Nishi, T. Hatanaka, Y. Funahashi, S. Nakamura* ————— 8316–8320

Catalytic Enantioselective Reaction of α -Aminoacetonitriles Using Chiral Bis(imidazoline) Palladium Catalysts

Asymmetrische Synthese

P. H. Poulsen, K. S. Feu, B. M. Paz,
F. Jensen, K. A. Jørgensen* **8321–8325**



Organocatalytic Asymmetric 1,6-Addition/1,4-Addition Sequence to 2,4-Dienals for the Synthesis of Chiral Chromans

Eins-sechs eins-vier: Eine organokatalytische Sequenz aus 1,6-Friedel-Crafts- und 1,4-Oxa-Michael-Reaktion liefert nur eines von vier möglichen Regiosomeren bei der Umsetzung von Hydroxyarenen mit

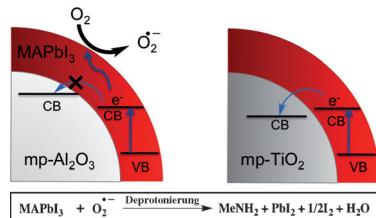
einem intermediären vinylogen Iminiumion. Die Chroman-Produkte werden in hohen Ausbeuten mit bis zu 99% ee erhalten.

Perowskite

N. Aristidou, I. Sanchez-Molina,
T. Chotchuangchutchaval, M. Brown,
L. Martinez, T. Rath,
S. A. Haque* **8326–8330**

The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers

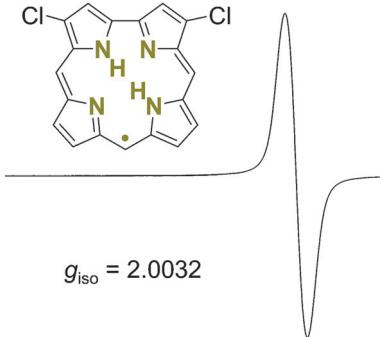
Der Einfluss von Licht und Sauerstoff auf die Stabilität photoaktiver $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Perowskischichten wurde untersucht. Wenn mesoporöse (mp) Al_2O_3 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Schichten Licht und Luft ausgesetzt werden, zerersetzen sie sich zu Methylamin, PbI_2 und I_2 . Die Zersetzung wird durch die Reaktion von Superoxid (O_2^-) mit der Methylammoniumeinheit des Perowskitabsorbers ausgelöst. MA = Methylammonium, CB = Leitungsband, VB = Valenzband.



Porphyrinoide

P. Schreyen, K. Brandhorst, R. Wicht,
B. Wolfram, M. Bröring* **8331–8334**

The Corrole Radical



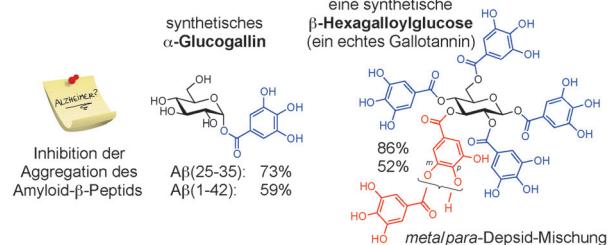
Als überraschend radikal erwies sich das Ergebnis eines Versuchs, sterisch geschützte Wolframcorrole herzustellen. Anstelle eines Schwermetallchelats wurde ein chloriertes Corrol-Radikal (siehe Bild) als luftstables, einfach zu handhabendes offensichaliges $17\pi(4n+1)$ -Porphyrinoid erhalten. Der Verlust eines inneren H-Atoms führt zu einer planaren Molekülstruktur mit der Fähigkeit, divalerente Metallionen (wie Zn^{2+}) zu binden.

Rücktitelbild

Pflanzliche Polyphenole

T. Sylla, L. Pouységu,* G. Da Costa,
D. Deffieux, J.-P. Monti,*
S. Quideau* **8335–8339**

Gallotannins and Tannic Acid: First Chemical Syntheses and In Vitro Inhibitory Activity on Alzheimer's Amyloid β -Peptide Aggregation



Hexa- und Decagalloylglycosen, die zu den pflanzlichen Gallotannin-Polyphenolen gehören, wurden erstmals durch chemische Synthese erhalten. In-vitro-Untersuchungen zeigen, dass nichtnatürliches

α -Glucogallin und eine natürliche β -Hexagalloylglycoside wirksame Inhibitoren der Aggregation von Amyloid- β -Peptiden sind.



Magnet-Recycling: Ein tripodaler Nitroxidligand scheidet Nd und Dy in Nd/Dy(OTf)₃-Mischungen mit einem Trennfaktor $S_{\text{Nd/Dy}} = 359$, der über demjenigen

herkömmlicher Methoden mit Flüssig-flüssig-Extraktionen liegt. Das Verfahren könnte das Recycling von Nd/Dy-Permanentmagneten attraktiver machen.

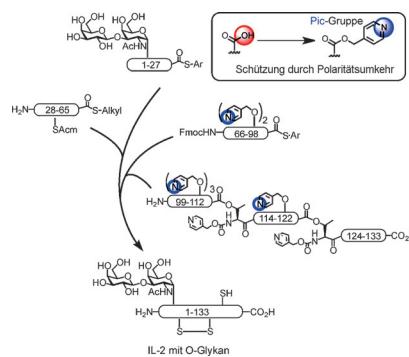
Seltenerdmetalle

J. A. Bogart, C. A. Lippincott, P. J. Carroll,
E. J. Schelter* ————— 8340–8343

An Operationally Simple Method for Separating the Rare-Earth Elements Neodymium and Dysprosium



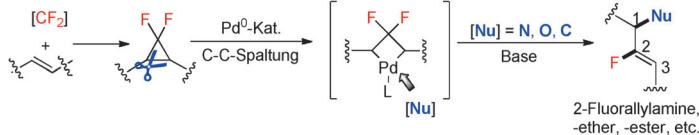
Ausweg gefunden: Die Totalsynthese des glykosylierten humanen Interleukin-2 (IL-2) wurde realisiert. Um der schlechten Löslichkeit der C-terminalen Hälfte während der Reinigung und Ligation aus dem Weg zu gehen, wurde die Carbonsäure durch einen Picoly(Pic)-Ester unter Polaritätsumkehr geschützt. Ein weiterer Schlüssel war die Einführung einer neuen Prolylthioester-Synthese für das Segment 28–65.



Glykoproteine

Y. Asahina, S. Komiya, A. Ohagi,
R. Fujimoto, H. Tamagaki, K. Nakagawa,
T. Sato, S. Akira, T. Takao, A. Ishii,
Y. Nakahara, H. Hojo* ————— 8344–8348

Chemical Synthesis of O-Glycosylated Human Interleukin-2 by the Reverse Polarity Protection Strategy



Eine C-C-Bindungsspaltung unter Pd-Katalyse führt zu einer regioselektiven Aktivierung von *gem*-difluorinierten Cyclopropanen. Die Reaktion bietet Zugang zu einer Reihe von 2-Fluorallylgerüsten mit

hoher Z-Selektivität und ist die erste Anwendung von *gem*-difluorinierten Cyclopropanen als Reaktionspartner in übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungen.

Synthesemethoden

J. Xu, E.-A. Ahmed, B. Xiao, Q.-Q. Lu,
Y.-L. Wang, C.-G. Yu, Y. Fu* ————— 8349–8353

Pd-Catalyzed Regioselective Activation of *gem*-Difluorinated Cyclopropanes: A Highly Efficient Approach to 2-Fluorinated Allylic Scaffolds



Einfach Kupfer: Primäre, sekundäre und tertiäre Alkylzinkreagentien reagieren in Gegenwart von ligandenfreiem Cul mit Heteroaryliodiden, ohne dass es zu Komplikationen wie β -Hydrideliminierung und

Umlagerungen kommt. Die Reaktionen können auch auf die Kupplungen von Aryl- und Alkinylzinkreagentien angewendet werden. DMF = *N,N*-Dimethylformamid.

Kreuzkupplung

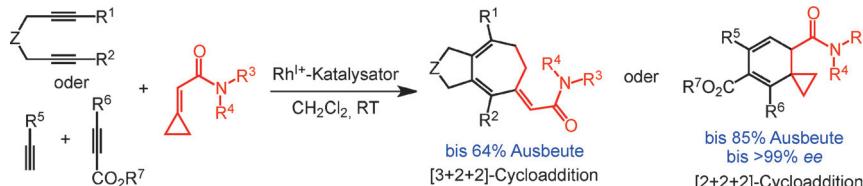
S. Thapa, A. Kafle, S. K. Gurung,
A. Montoya, P. Riedel,
R. Giri* ————— 8354–8358

Ligand-Free Copper-Catalyzed Negishi Coupling of Alkyl-, Aryl-, and Alkynylzinc Reagents with Heteroaryl Iodides



Asymmetrische Katalyse

T. Yoshida, Y. Tajima, M. Kobayashi,
K. Masutomi, K. Noguchi,
K. Tanaka* — **8359–8362**



Rhodium-Catalyzed [3+2+2] and [2+2+2] Cycloadditions of Two Alkynes with Cyclopropylideneacetamides

Katalysatorgesteuert: Der kationische Rh^I/H₈-binap-Komplex katalysiert die [3+2+2]-Cycloaddition von 1,6-Diinen mit Cyclopropylideneacetamiden zur Bildung von Cycloheptadienen. Der kationische Rh^I/(S)-binap-Komplex hingegen kataly-

siert die enantioselektive [2+2+2]-Cycloaddition von terminalen Alkinen, Acetylendicarboxylaten und Cyclopropylideneacetamiden zur Bildung von Spirocyclohexadienen.

Heterocyclen

L. Li, B. Zhou, Y.-H. Wang, C. Shu,
Y.-F. Pan, X. Lu,* L.-W. Ye* — **8363–8367**



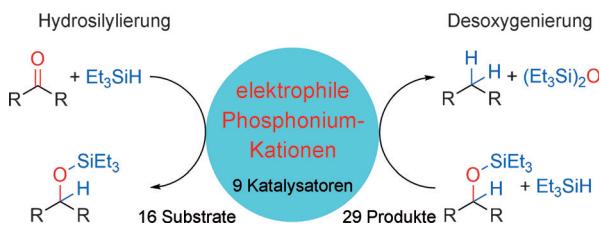
Zinc-Catalyzed Alkyne Oxidation/C–H Functionalization: Highly Site-Selective Synthesis of Versatile Isoquinolones and β-Carbolenes

Tausche Gold gegen Zink: Die Titelreaktion wurde durch eine Zink(II)-katalysierte Sequenz aus Alkinoxidation und C–H-Funktionalisierung erreicht. Im Unterschied zur bestens bekannten goldkatalysierten intermolekularen Alkinoxidation

kann die Überoxidation in diesem neuen System unterdrückt werden. Die Reaktion verläuft höchstwahrscheinlich über einen Friedel-Crafts-Prozess. Tf = Trifluormethansulfonfonyl, PG = Schutzgruppe.

Synthesemethoden

M. Mehta, M. H. Holthausen, I. Mallov,
M. Pérez, Z.-W. Qu, S. Grimme,*
D. W. Stephan* — **8368–8372**



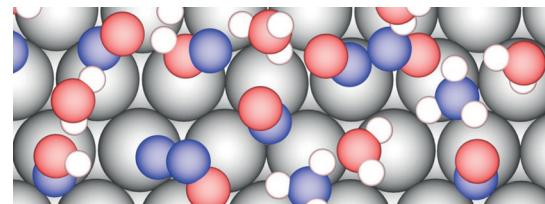
Catalytic Ketone Hydrodeoxygenation Mediated by Highly Electrophilic Phosphonium Cations

Reduktion mit Kation: Salze der im Titel beschriebenen Kationen wurden zur katalytischen stufenweisen Hydrosilylierung und Desoxygenierung von Ketonen eingesetzt, und die Abhängigkeit des Resul-

tats von der Lewis-Azidität wurde bestimmt. Zusätzlich wurde der Mechanismus der Reduktion experimentell und mithilfe von Dichtefunktionalrechnungen untersucht.

Elektroreduktion von NO

A. Clayborne, H.-J. Chun, R. B. Rankin,
J. Greeley* — **8373–8376**

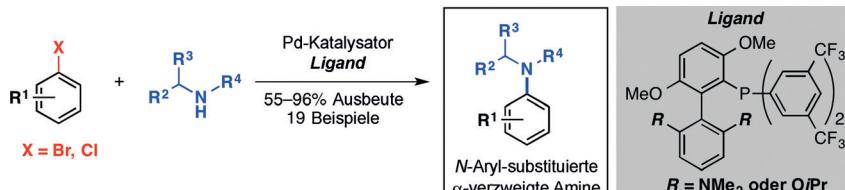


Elucidation of Pathways for NO Electroreduction on Pt(111) from First Principles

Pfad-Finder: Der Mechanismus der Elektroreduktion von Stickstoffoxid auf Pt(111) wurde mit einer Kombination aus Ab-initio-Rechnungen und elektrokinetischer Theorie untersucht. Die Er-

gebnisse zeigen, dass die Ammoniabildung bei moderaten Spannungen über eine Abfolge von wasserunterstützten Protonierungen und Bindungsdissoziationen verläuft.

Innen-Rücktitelbild



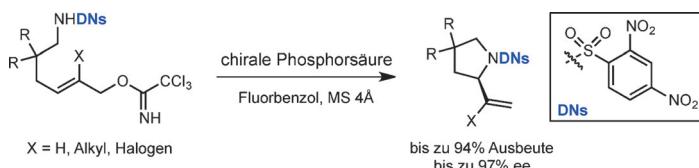
Kupplung per Design: Die Arylierung sterisch anspruchsvoller α -verzweigter sekundärer Amine wurde durch das Design neuer Palladiumkatalysatoren ermöglicht. Diese Katalysatoren unter-

drücken den unerwünschten β -Hydrid-Eliminierungspfad und vermitteln somit effektiv die Kreuzkupplung einer Vielzahl von Aminnukleophilen mit Aryl- und Heteroarylektrophilen.

Kreuzkupplung

N. H. Park, E. V. Vinogradova, D. S. Surry,
S. L. Buchwald* ————— 8377–8380

Design of New Ligands for the Palladium-Catalyzed Arylation of α -Branched Secondary Amines



Aktivierung der Abgangsgruppe: Eine Brønsted-Säure-katalysierte intramolekulare enantioselektive S_N2' -Reaktion mit Trichloracetimidat als Abgangsgruppe wurde entwickelt, die über eine doppelte

Aktivierung der Substrate verläuft. Diese metallfreie allylische Alkylierung ermöglicht den Zugang zu 2-Vinylpyrrolidinen mit verschiedenen Substituenten in einer enantioselektiven Reaktion.

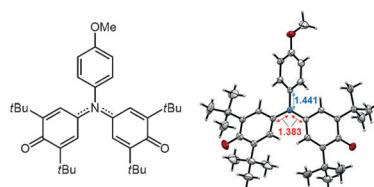
Organokatalyse

Y. Kuroda, S. Harada, A. Oonishi,
Y. Yamaoka, K. Yamada,*
K. Takasu* ————— 8381–8384

Organocatalytic Activation of the Leaving Group in the Intramolecular Asymmetric S_N2' Reaction



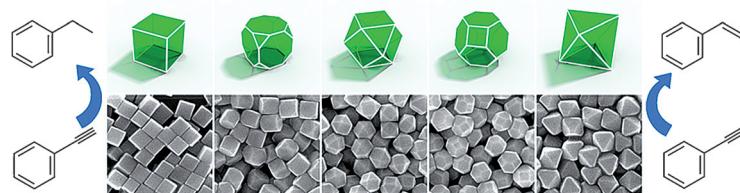
In einer (geschlossenen) Nusschale: Ein neues Triphenylaminlderivat mit zwei Phenoxyradikalen an den Aminostickstoffatomen wurde hergestellt. Das Moleköl zeigt trotz seiner strukturellen Ähnlichkeit zum Galvinoxylradikal sogar bei Raumtemperatur einen unerwarteten geschlossenenschaligen Elektronenzustand. Es hat zwei C-N-Bindungen mit Mehrfachbindungscharakter und eine bemerkenswert kleine HOMO-LUMO-Bandlücke.



Strukturaufklärung

D. Sakamaki,* S. Yano, T. Kobashi,
S. Seki,* T. Kurahashi, S. Matsubara,
A. Ito,* K. Tanaka ————— 8385–8388

A Triphenylamine with Two Phenoxy Radicals Having Unusual Bonding Patterns and a Closed-Shell Electronic State



Nützliches Gift: Der Vergiftungseffekt durch Blei(II)-Ionen kann genutzt werden, um die Morphologie von Pd-Pb-Nanokristallen gezielt zu verändern. Damit gelingt

es, den Nanokristallen eine hohe Selektivität für die Einfachhydrierung von Alkinen zu verleihen.

Hydrierreaktionen

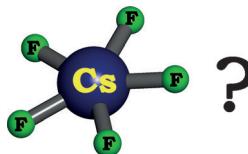
W. X. Niu, Y. J. Gao, W. Q. Zhang, N. Yan,*
X. M. Lu* ————— 8389–8392

Pd–Pb Alloy Nanocrystals with Tailored Composition for Semihydrogenation: Taking Advantage of Catalyst Poisoning



Caesiumfluoride

A. Yu. Rogachev, M.-S. Miao, G. Merino,
R. Hoffmann* **8393–8396**



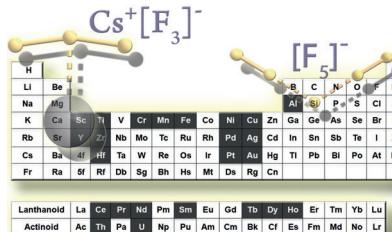
Molecular CsF₅ and CsF₂⁺

Formale Kernorbitale können manchmal an Bindungen beteiligt sein: Das ist das Ergebnis der hier vorgestellten quantenchemischen Studie der Bindungsverhältnisse in den Caesiumfluoriden CsF₅ (siehe Bild) und CsF₂⁺. Die Ergebnisse deuten außerdem darauf hin, dass diese metastabilen höheren Fluoride von Caesium experimentell zugänglich sein könnten.



Polyfluoridanionen

T. Vent-Schmidt, F. Brosi, J. Metzger,
T. Schlöder, X. Wang, L. Andrews,
C. Müller, H. Beckers,
S. Riedel* **8397–8401**



Fluorreiche Fluoride – neue Erkenntnisse über die Chemie von Polyfluoridanionen

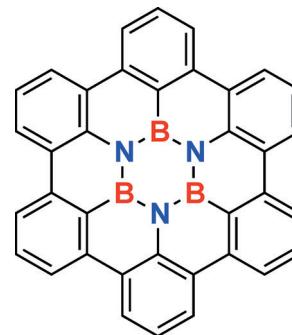
Gib mir F,F,F,F,F, fünf: Das Polyfluoridanion [F₅]⁻ und der Komplex Cs⁺[F₃]⁻ wurden mittels Matrixisolationspektroskopie und quantenchemischen Rechnungen charakterisiert. Das V-förmige Ion [F₅]⁻ verursacht eine bislang nicht erklärbare in vielen IR-Laserablationsexperimenten auftretende Bande.

Heterocyclen

M. Krieg, F. Reicherter, P. Haiss,
M. Ströbele, K. Eichele, M.-J. Treanor,
R. Schaub, H. F. Bettinger* **8402–8404**

Aufbau eines intern B₃N₃-dotierten Nanographenmoleküls

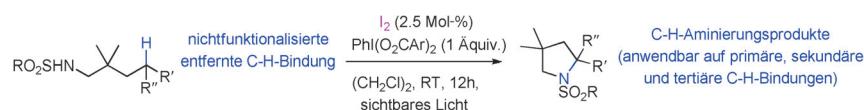
C-Ring mit B,N-Kern: Das Borazinderivat von Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC) wird in einer Hochtemperaturreaktion aus einem Borazin durch mehrfache Wasserstoffabspaltung gebildet. Die Festkörperstruktur dieses Bor-Stickstoff-dotierten HBC (BN-HBC) ist isotop mit jener des ursprünglichen HBC. Rastertunnelmikroskopie zufolge liegt BN-HBC flach in zweidimensionalen Mustern auf einer Au(111)-Oberfläche auf.



Synthesemethoden

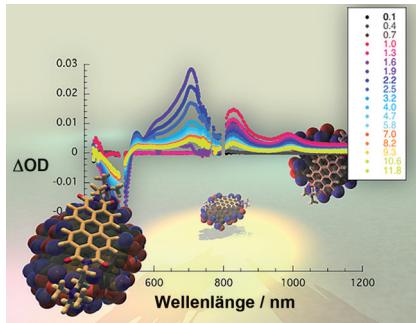
C. Martínez, K. Muñiz* **8405–8409**

Eine Iod-katalysierte Hofmann-Löffler-Reaktion



Iod macht's! Die erste katalytische Hofmann-Löffler-Reaktion verläuft mit einer Kombination aus katalytischen Mengen an molekularem Iod und einem modifizierten hypervalenten Iod(III)-Reagens.

Die Reaktion verläuft unter milden Katalysebedingungen im Rahmen einer intramolekularen C-H-Aminierung, die sowohl primäre, sekundäre wie auch tertiäre Alkylgruppen einschließt.



Lange Zeit der Trennung: Ladungstransferkomplexe mit elektronendonierenden Kohlenstoff-Nanopunkten und neuartigen Perylendiimidien als Elektronenakzeptoren wurden auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. In ultraschnellen Pump-Probe-Experimenten (siehe Bild) wurde ein ladungsgtrennter Zustand mit einer Lebensdauer von 210 ps nachgewiesen.

Ladungstransferkomplexe

V. Strauss, J. T. Margraf, K. Dirian,
Z. Syrgiannis, M. Prato, C. Wessendorf,
A. Hirsch, T. Clark,
D. M. Guldi* **8410–8415**

Kohlenstoff-Nanopunkte:
supramolekulare Elektronendonor-Akzeptor-Hybride mit Perylendiimidien



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

Der Beitrag aus dem *Journal of the American Chemical Society*, auf dem dieses Highlight beruht, wurde zurückgezogen (Zurückziehung zu „Mechanical Reconfiguration of Stereoisomers“ von K. M. Wiggins, T. W. Hudnall, Q. Shen, M. J. Kryger, J. S. Moore, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3428), nachdem die Daten und wissenschaftlichen Schlussfolgerungen der Studie durch eine Untersuchung an der University of Texas at Austin als nicht zuverlässig eingestuft worden waren. Unabhängig von den Ergebnissen, die in der zurückgezogenen Veröffentlichung beschrieben sind, hat sich der Einsatz von kraftresponsiven funktionellen Gruppen (Mechanophoren) als nützliches Konzept etabliert. Ultraschallpulse werden häufig eingesetzt, um das mechanochemische Verhalten von Polymermaterialien zu testen. Außerdem liefert das Highlight Einblicke in den Mechanismus der sonochemischen Aktivierung.

Rekonfiguration von Stereoisomeren durch mechanische Aktivierung mit Ultraschall

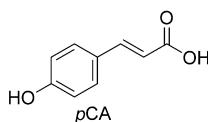
G. Cravotto,* P. Cintas* **6165–6167**

Angew. Chem. **2010**, 122

DOI: 10.1002/ange.201001360

Angewandte Berichtigung

Abbildung 1 dieser Zuschrift enthält eine falsche Struktur für pCA. Die richtige Struktur ist hier gezeigt.



Controlling Radical Formation in the Photoactive Yellow Protein Chromophore

C. R. S. Mooney, M. A. Parkes, A. Iskra, H. H. Fielding* **5738–5741**

Angew. Chem. **2015**, 127

DOI: 10.1002/ange.201500549

Angewandte Berichtigung

Well-Defined Copper(I) Fluoroalkoxide Complexes for Trifluoroethoxylation of Aryl and Heteroaryl Bromides

R. Huang, Y. Huang, X. Lin, M. Rong,
Z. Weng* **5828–5831**

Angew. Chem. **2015**, *127*

DOI: 10.1002/ange.201501257

Abbildung 1 dieser Zuschrift zeigt eine falsche Struktur für den Komplex **1a**. Wie eine revidierte Röntgenstrukturanalyse ergab, enthält die korrekte Struktur zwei $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}]$ -Einheiten. Die deutlich sichtbaren Protonen und Kohlenstoffresonanzen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindung weisen auf eine diamagnetische Kupfer(I)-Spezies hin. Aus Gründen des Ladungsausgleichs liegt eine der beiden $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}]$ -Gruppen protoniert vor. Das kokristallisierte $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ kann durch Waschen des Komplexes mit Diethylether und Trocknen im Vakuum über Nacht entfernt werden. Die Reaktion unter Verwendung von $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})]$ (mit NaOEtBu) liefert ein ähnliches Resultat wie diejenige mit $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH})]$, wie in der Zuschrift ursprünglich beschrieben.

Im Experimentalteil muss „ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (0.60 g, 6.0 mmol)“ durch „ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (1.20 g, 12.0 mmol)“ und „ ^1H NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ 9.10 (s, 4 H), 8.64 (d, J = 7.9 Hz, 4 H), 8.12 (s, 4 H), 7.89 (s, 4 H), 3.86 (s, 2 H). ^{19}F NMR (376 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ -75.4 (s, 3 F)“ durch „ ^1H NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ 11.0 (br, 1 H), 9.10 (s, 4 H), 8.64 (d, J = 7.9 Hz, 4 H), 8.12 (s, 4 H), 7.89 (s, 4 H), 3.86 (br, 4 H). ^{19}F NMR (376 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ -75.4 (s, 6 F)“ ersetzt werden.

In gleicher Weise enthält **1c** ungefähr 0.5 Moleküle an $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, wie aus einem ^{19}F -NMR-Spektrum unter Einsatz von *p*-(Trifluormethyl)toluol als internem Standard hervorgeht. In der Beschreibung der Synthese von **1c** muss „ $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (0.78 g, 6.0 mmol)“ daher durch „ $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1.56 g, 12.0 mmol)“ ersetzt werden.

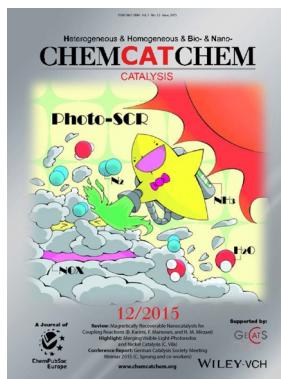
Auf S4 in den Hintergrundinformationen sind die ^{13}C -NMR-Daten von **1b** zu ändern. „155.1 (s), 155.0 (s), 154.9 (s)“ muss durch „155.0 (m)“ ersetzt werden.

Die Autoren bedanken sich bei Dr. Peter Mueller und Dr. Fang Wang am Massachusetts Institute of Technology für den Hinweis auf diese Fehler. An den wichtigsten Schlussfolgerungen der Arbeit ändert sich nichts.

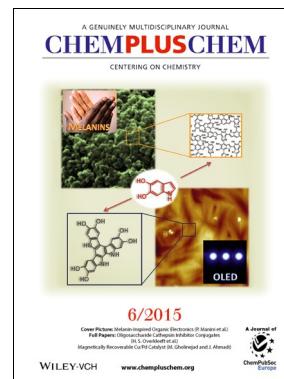
Weitere Informationen zu:



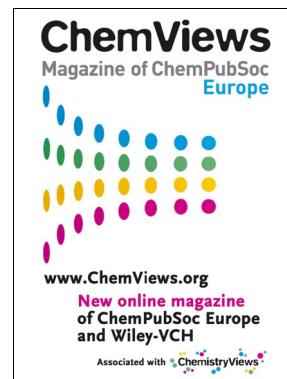
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org