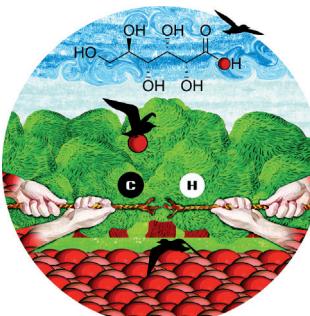




... mit deren Hilfe borylierte Heterocyclen mit C-C-Bindungen an ungewöhnlichen Positionen zugänglich sind, beschreiben A. K. Yudin et al. in der Zuschrift auf S. 9166 ff. Mit den borhaltigen Heterocyclen als Blumen lassen sich die neuen Moleküle als die Sprosen dieses Ansatzes und das Wachsen der Triebe durch die Erde als Produktion von 1,4-Dicarbonylboronat-Intermediaten nach photoredox-vermittelter „Keimung“ interpretieren. Die Intermediate kondensieren mit einer Vielzahl an Nucleophilen und erblühen als Heterocyclen von medizinischer Bedeutung.

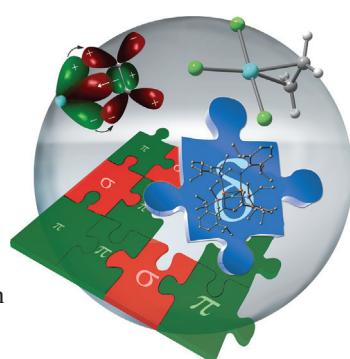
## Nachhaltige Chemie

In ihrer Zuschrift auf S. 9056 ff. demonstrieren Y. Yang, S. H. Mushrif et al., dass ein Sauerstoffatom eines Kupferoxidoberflächengitters die Formyl-C-H-Bindung in Glukose aktivieren kann.



## Fluormethylierung

In der Zuschrift auf S. 9207 ff. stellen X. Zhang et al. eine direkte und effiziente Strategie für die Ni-katalysierte Fluormethylierung von Arylboronsäuren mit industriellem  $\text{CH}_2\text{FBr}$  als Kupplungspartner vor.



## $\delta$ -Komplexe

Y.-C. Tsai et al. zeigen in der Zuschrift auf S. 9234 ff.  $\delta$ -Komplexe, in denen eine Mo-Mo-Fünffachbindung an Übergangsmetallkomplexfragmente bindet. Die Bindungsverhältnisse werden mit dem Dewar-Chatt-Modell beschrieben.

## So erreichen Sie uns:

### Redaktion:

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

### Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

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

### Rechte und Lizenzen:

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

### Online Open:

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

### Abonnements:

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

### Anzeigen:

Marion Schulz  
E-Mail: [mschulz@wiley-vch.de](mailto:mschulz@wiley-vch.de)  
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](http://www.gdch.de) oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.



GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

## Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



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

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

## Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

8994 – 8997

## Autoren-Profile



„Meine Wissenschafts „helden“ sind Otto Hahn und Hans Hellmann.

Meine Lieblingsautoren sind Walter Kempowski und John Updike ...“

Dies und mehr von und über Richard Dronkowski finden Sie auf Seite 8998.

Richard Dronkowski ————— 8998

Natural Products in the Chemical Industry Bernd Schaefer

## Bücher

rezensiert von F. Surup, M. Stadler\* 8999

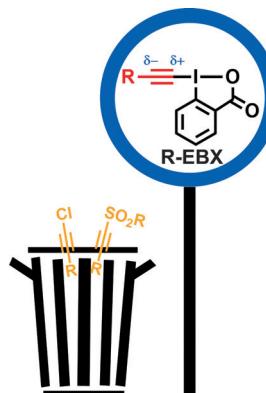
## Highlights

### Hypervalente Iodreagentien

J. Kaschel, D. B. Werz\* ————— 9002 – 9004

Ethinylenziodoxolon (EBX):  
Alkinübertragung in umgekehrter Weise

**Umpolung von Alkinen:** Die hypervalente Iodverbindung Ethinylenziodoxolon (EBX) kann für die elektrophile Übertragung von Alkinyleinheiten eingesetzt werden. Neben der ungewöhnlichen Reaktivität sind vor allem auch die milden Reaktionsbedingungen und eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen besondere Kennzeichen dieses stabilen Reagens und seiner Reaktionen.



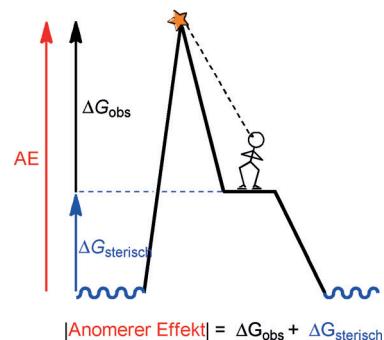
## Essays

### Wissenschaftsphilosophie

C. M. Filloux\* — 9006–9021

Das Problem der Ursachen und die Ursachen des Problems: Der Einfluss von Sprache auf Studien des anomeren Effekts

**Ursache und Wirkung:** In der Wissenschaft wird die Sprache oft empirischen Daten untergeordnet, aber Worte können unsere Fähigkeit, Wissenschaft zu verstehen und zu kommunizieren, beeinflussen. Dieser Essay erörtert, wie eine ungenaue Sprache bei Studien der Wechselwirkungen, auf denen der anomere Effekt und ähnliche Erscheinungen beruhen, zu Verwirrungen geführt hat.

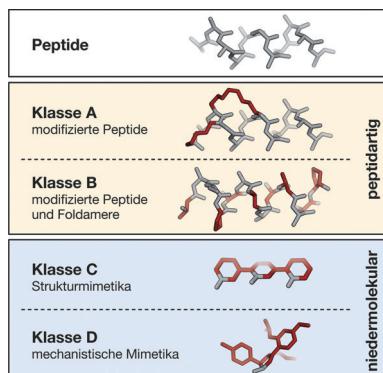


## Aufsätze

### Protein-Protein-Interaktionen

M. Pelay-Gimeno, A. Glas, O. Koch,  
T. N. Grossmann\* — 9022–9054

Strukturbasierte Entwicklung von Protein-Protein-Interaktionsinhibitoren:  
Stabilisierung und Nachahmung von Peptidliganden



**Klassenunterschiede:** Inhibitoren von Protein-Protein-Interaktionen können durch das Nachahmen von Peptidliganden in deren bioaktiver Konformation generiert werden. Für die Entwicklung dieser Peptidmimetika steht eine Reihe von Ansätzen zur Verfügung, die in diesem Aufsatz vorgestellt werden. Eine neue Klassifizierung für Peptidmimetika ermöglicht die klare Zuordnung der bestehenden Strategien.

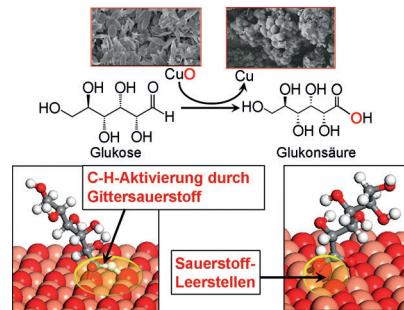
## Zuschriften

### Nachhaltige Chemie

P. N. Amaniampong, Q. T. Trinh, B. Wang,  
A. Borgna, Y. Yang,\*  
S. H. Mushrif\* — 9056–9061



Biomass Oxidation: Formyl C–H Bond Activation by the Surface Lattice Oxygen of Regenerative CuO Nanoleaves



**Der Gittersauerstoff:** Eine integrierte experimentelle und theoretische Untersuchung zeigt, dass ein Sauerstoffatom des Kupferoxidoberflächengitters die Formyl-C-H-Bindung in Glukose aktivieren kann. Anschließend baut sich das Sauerstoffatom selbst in das Glukosemolekül ein und oxidiert es zu Glukonsäure.

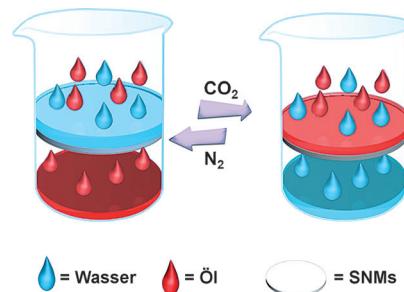
### Frontispiz

### Membranen

H. Che, M. Huo, L. Peng, T. Fang, N. Liu,  
L. Feng, Y. Wei, J. Yuan\* — 9062–9066

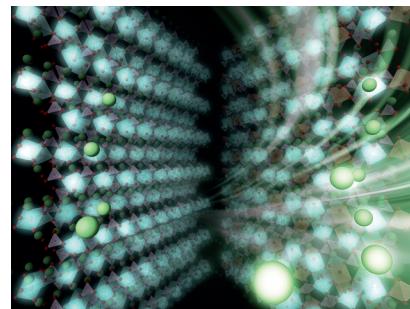


CO<sub>2</sub>-Responsive Nanofibrous Membranes with Switchable Oil/Water Wettability



**Schaltbare Membran:** Eine smarte nanostrukturierte Polymermembran (SNM) wurde entwickelt, deren Benetzungsfähigkeit durch die Einwirkung von CO<sub>2</sub>-Gas geschaltet werden kann. Die Membran kann für Öl/Wasser-Trennungen genutzt werden, wobei durch die abwechselnde CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Einwirkung entweder Wasser oder Öl durch die Membran gelangen (siehe Bild).

Eine genaue Vorstellung von den intermediären Phasen einer Batterieelektrodenreaktion ist für eine maximierte Zell-Leistung unerlässlich. Eine kombinierte Analyse mit Elektronen-, Neutronen- und Röntgenbeugung offenbart eine Überstruktur in dem metastabilen Zwischenzustand  $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$ , die durch eine streifenförmige Ladungsordnung bezüglich der Fe-Zentren stabilisiert ist; eine Li-Umverteilung optimiert die lokalen Wechselwirkungen.



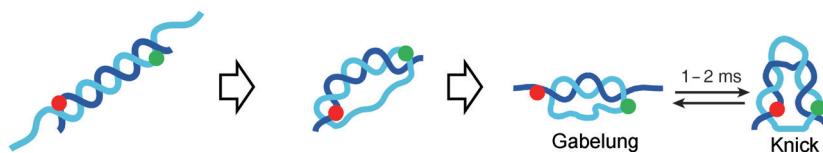
## Kathodenmaterialien

S. Nishimura, R. Natsui,  
A. Yamada\* **9067–9070**

Superstructure in the Metastable Intermediate-Phase  $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$   
Accelerating the Lithium Battery Cathode Reaction



Zunehmende Verbiegekraft →



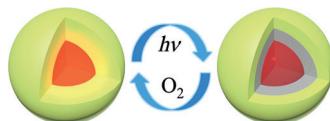
**Weiche Knie:** Starkes Verbiegen induziert zweierlei Deformationen in kurzer dsDNA: einen Knick in der Mitte und eine Gabelung an den Enden (siehe Schema). Die beiden Arten deformierter dsDNA-

Strukturen wandeln sich binnen Millisekunden dynamisch ineinander um. Beim Übergang von Gabelung zu Knick spielen entropische Beiträge die wichtigste Rolle.

## DNA-Deformation

C. Kim, O.-C. Lee, J.-Y. Kim, W. Sung,  
N. K. Lee\* **9071–9075**

Dynamic Release of Bending Stress in Short dsDNA by Formation of a Kink and Forks



**Schaltbare Redoxchemie an Oberflächen** von Kern-Schale-Nanopartikeln aus Gold@Eisen/Eisenoxid: Die Eisenschale lässt sich bei Umgebungsbedingungen zu Eisenoxid oxidieren, was die Gold-Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) verstärkt und rotverschiebt. Die Gold-SPR fördert die Reduktion der Eisenoxidschale bei Breitbandbestrahlung und bewirkt so eine reversible Blauverschiebung und eine deutliche Dämpfung der Gold-SPR-Absorption.

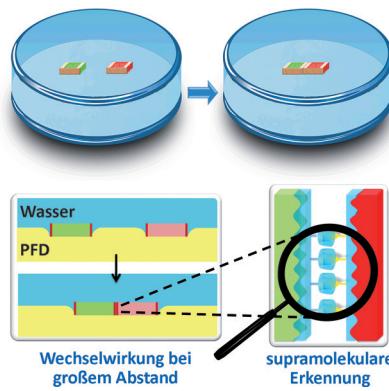
## Metallnanopartikel

Z. Li, J. J. Foley IV, S. Peng, C.-J. Sun,  
Y. Ren, G. P. Wiederrecht,\* S. K. Gray,\*  
Y. Sun\* **9076–9079**

Reversible Modulation of Surface Plasmons in Gold Nanoparticles Enabled by Surface Redox Chemistry



**Spontane Fortbewegung** durch den Marangoni-Effekt bringt makroskopische Bausteine in nahen Abstand zueinander, sodass Wechselwirkungen stattfinden können. Erhöht man die Bausteinidichte, so ist die Triebkraft ihrer Aggregation nicht mehr eine hydrophobe, sondern eine hydrophile Wechselwirkung. Dies ist vorteilhaft für das Aufbringen hydrophiler Beschichtungen mit supramolekularen Wirt-Gast-Motiven auf geeigneten Oberflächen. PFD = Perfluordecalin.



## Makroskopische Aggregation

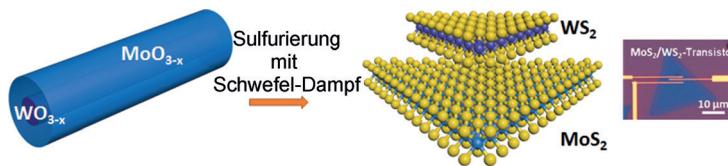
M. Xiao, Y. M. Xian, F. Shi\* **9080–9084**

Precise Macroscopic Supramolecular Assembly by Combining Spontaneous Locomotion Driven by the Marangoni Effect and Molecular Recognition



## Nanotechnologie

Q. Zhang, X. Xiao, R. Zhao, D. Lv, G. Xu, Z. Lu, L. Sun, S. Lin, X. Gao, J. Zhou, C. Jin, F. Ding, L. Jiao\* — **9085–9088**



Two-Dimensional Layered Heterostructures Synthesized from Core–Shell Nanowires

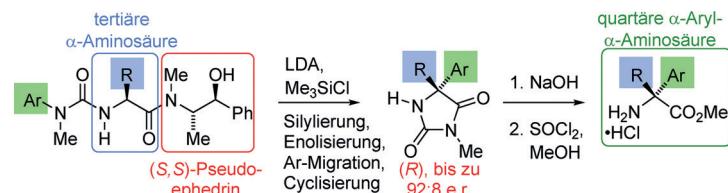
Zweidimensionale  $\text{MoS}_2\text{-}\text{WS}_2$ -Heterostrukturen wurden ausgehend von  $\text{WO}_{3-x}\text{-}\text{MoO}_{3-x}$ -Kern-Schale-Nanodrähten durch chemische Dampfabscheidung

hergestellt. Das Verfahren weist einen Weg zu verschiedenen 2D-Heterostrukturen mit Potenzial für neuartige (opto)-elektronische Funktionseinheiten.

## Chirale Auxiliare

R. C. Atkinson, F. Fernández-Nieto, J. Mas Roselló, J. Clayden\* — **9089–9093**

Pseudoephedrine-Directed Asymmetric  $\alpha$ -Arylation of  $\alpha$ -Amino Acid Derivatives



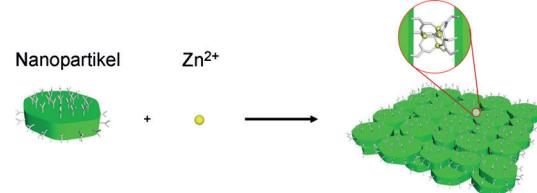
Hydantoine wurden durch die asymmetrische  $\alpha$ -Arylierung von  $\alpha$ -Aminosäuren über eine Pseudoephedrin-gesteuerte Tandemumlagerung und die anschließende Cyclisierung des silylierten N-Aryl-

harnstoff-Derivats erhalten. Die Hydantoine konnten zu enantiomerenangereichten  $\alpha$ -arylierten quartären Aminosäuren hydrolysiert werden. LDA = Lithium-diisopropylamid.

## Selbstorganisierte Materialien

K. Hirai, B. Yeom, S.-H. Chang, H. Chi, J. F. Mansfield, B. Lee, S. Lee, C. Uher,\* N. A. Kotov\* — **9094–9098**

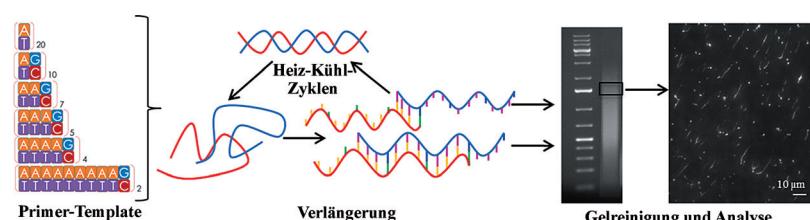
Coordination Assembly of Discoid Nanoparticles



**Schichtleiter:**  $\text{FeS}_2$ -Nanopartikel (NPs) lagern sich durch koordinative Bindung zwischen  $\text{Zn}^{2+}$  und Carboxylatgruppen an der NP-Oberfläche spontan zu Schichten zusammen. Die Leitfähigkeit und Hall-Trägerbeweglichkeit der p-Halbleiterfilme

übertreffen die Werte bekannter Koordinationsverbindungen und MOFs. Die nanoskalige Porosität und der schnelle Lochtransport der Schichten führen zu einer hohen elektrokatalytischen Aktivität der NP-Filme.

## Innentitelbild



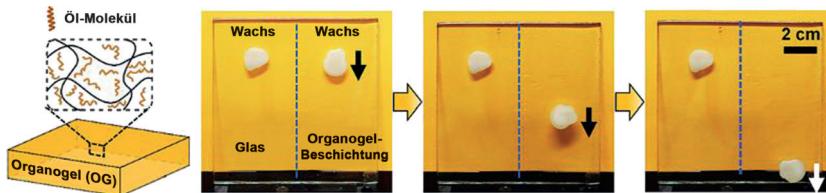
## DNA-Nanotechnologie

C. J. Whitfield, A. T. Turley, E. M. Tuite, B. A. Connolly, A. R. Pike\* — **9099–9102**

Enzymatic Method for the Synthesis of Long DNA Sequences with Multiple Repeat Units

**Viele Wiederholungen:** Eine flexible enzymatische Methode ermöglicht die Synthese von langen DNA-Sequenzen, die aus mehreren Wiederholungseinheiten aus 1–10 Basen bestehen. DNA-Sequen-

zen von 500 bis 20000 Basenpaaren wurden synthetisiert und aufgereinigt und könnten als funktionalisierte Bausteine für Nanomaterialien Anwendung finden.



**Hier wächst kein Wachs:** Organogel-Materialien, die durch Quellung eines vernetzten Poly(dimethylsiloxan)-Gerüsts mit niedermolekularen Rohöl-Komponenten hergestellt werden, haften so gut

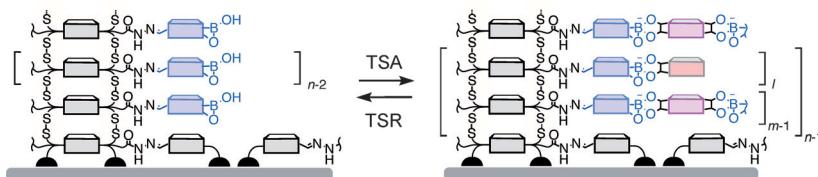
wie nicht an Paraffinwachs. Beschichtungen aus dem selbstregenerierenden Organogel könnten daher die Wachsabscheidung in fließenden und statischen Systemen verhindern.

## Organogele

X. Yao, S. Wu, L. Chen, J. Ju, Z. Gu, M. Liu, J. Wang,\* L. Jiang ————— 9103–9107



Self-Replenishable Anti-Waxing Organogel Materials



**Designer-Architekturen:** Disulfid-austausch unter basischen Bedingungen, Hydrazonaustausch unter sauren Bedingungen und Boronsäureesteraustausch bei neutralen pH-Werten werden kombi-

nert, um funktionelle Mehrkomponentenoberflächenarchitekturen mithilfe der dynamischen kovalenten Chemie aufzubauen. TSA/TSR = templated stack addition/release.

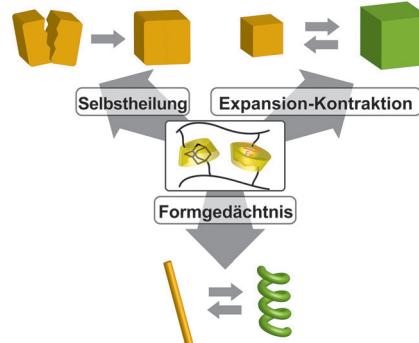
## Dynamische kovalente Chemie

K.-D. Zhang, S. Matile\* ————— 9108–9111



Complex Functional Systems with Three Different Types of Dynamic Covalent Bonds

**Außergewöhnliche Intelligenz:** Multifunktionelle supramolekulare Materialien könnten die nächste Generation intelligenter weicher Materialien darstellen. Supramolekulare Polymermaterialien, die nicht durch kovalente Vernetzung, sondern durch Bildung von zweierlei Wirt-Gast-Einschlussskomplexen aufgebaut wurden, bildeten selbstheilende Gele, die expandieren und kontrahieren können und über ein Formgedächtnis verfügen (siehe Bild).



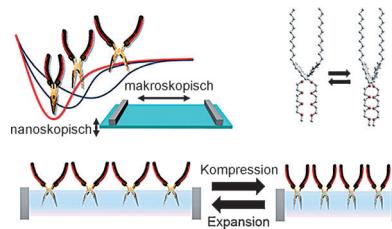
## Polymermaterialien

K. Miyamae, M. Nakahata, Y. Takashima, A. Harada\* ————— 9112–9115



Self-Healing, Expansion–Contraction, and Shape-Memory Properties of a Preorganized Supramolecular Hydrogel through Host–Guest Interactions

**2D-Plattform für die Mechanochemie:** Durch Anwendung mechanischer Kraft wurde der Torsionswinkel einer amphiphilen „molekularen Zange“ mit Binaphthylgerüst an der Luft-Wasser-Grenzfläche eingestellt. Die Struktur ließ sich wiederholbar und dynamisch manipulieren.



## Mechanochemie

D. Ishikawa, T. Mori, Y. Yonamine, W. Nakanishi,\* D. L. Cheung,\* J. P. Hill, K. Ariga\* ————— 9116–9119



Mechanochemical Tuning of the Binaphthyl Conformation at the Air–Water Interface

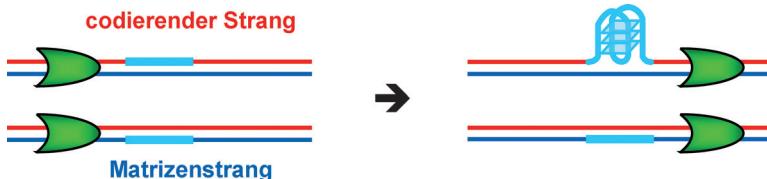


## G-Quadruplexe

J.-q. Liu, S. Xiao, Y.-h. Hao,  
Z. Tan\* **9120–9124**



Strand-Biased Formation of G-Quadruplexes in DNA Duplexes Transcribed with T7 RNA Polymerase



**Strang-Unterscheidung:** Die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen einer T7-RNA-Polymerase und den zwei Strängen eines DNA-Doppelstrangs führen dazu, dass bei der Transkription G-Quadruplexe im codierenden Strang, nicht

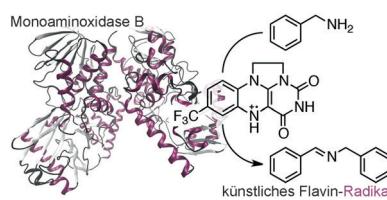
aber im Matrizenstrang gebildet werden. Eine strukturelle Analyse zeigt, dass die Polymerase im DNA-Doppelstrang sowohl im Enzym als auch davor eine Distorsion herbeiführt.

## Enzyme

O A. T. Murray, M. J. H. Dowley,  
F. Pradaux-Caggiano, A. Baldansuren,  
A. J. Fielding, F. Tuna, C. H. Hendon,  
A. Walsh, G. C. Lloyd-Jones, M. P. John,  
D. R. Carbery\* **9125–9128**



Catalytic Amine Oxidation under Ambient Aerobic Conditions: Mimicry of Monoamine Oxidase B



**MAO-Nachahmer:** Ein Modellflavin wird als Modellkum der Monoaminoxidase B (MAO-B) unter aeroben und Umgebungsbedingungen eingeführt. Kinetik- und EPR-Studien geben Einblick in den Mechanismus: Ein geschwindigkeitsbestimmender Wasserstoffatomtransfer vom Amin zum Flavinakzeptor wird sowohl für das Modellsystem als auch für MAO-B vorgeschlagen.



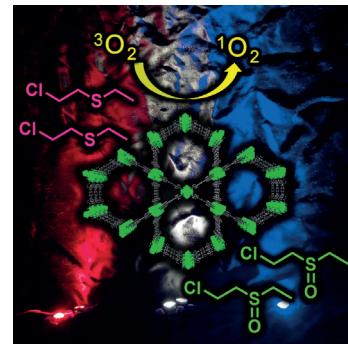
## Chemische Kampfstoffe

Y. Liu, A. J. Howarth, J. T. Hupp,\*  
O. K. Farha\* **9129–9133**



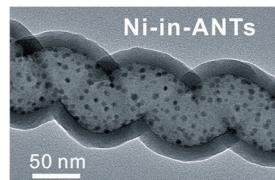
Selective Photooxidation of a Mustard-Gas Simulant Catalyzed by a Porphyrinic Metal-Organic Framework

**Licht, Kamera, Oxidation!** Kostengünstige und kommerziell erhältliche LEDs werden zur Erzeugung von Singuletsauerstoff mit einem MOF-Katalysator eingesetzt. Der Singuletsauerstoff wird für die selektive Oxidation eines Senfgas-Analogs, 2-Chlorethylethylsulfid, in relativ ungiftiges 2-Chlorethylethylsulfoxid verwendet; dieser sichere und effektive Prozess läuft ohne Bildung des giftigen Sulfons ab.



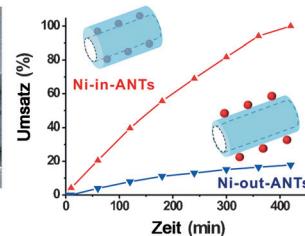
## Heterogene Hydrierung

Z. Gao, M. Dong, G. Z. Wang, P. Sheng,  
Z. W. Wu, H. M. Yang, B. Zhang,  
G. F. Wang, J. G. Wang,  
Y. Qin\* **9134–9138**

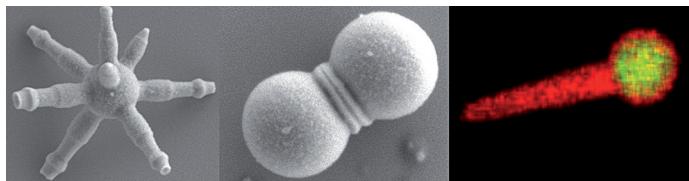


Multiply Confined Nickel Nanocatalysts Produced by Atomic Layer Deposition for Hydrogenation Reactions

**Nanoreaktor:** Eine templatunterstützte Atomlagenabscheidung wurde für die Synthese von Ni-Nanopartikeln verwendet, die nicht nur in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren (ANTs) stabilisiert, sondern auch in den Lücken der Röhreninnenwände eingebettet



tet wurden. Die dadurch vergrößerte Metall-Träger-Grenzfläche und die schützenden Nanoröhren führen zu einer stark erhöhten Aktivität und Stabilität bei der Hydrierung von Zimtaldehyd und Nitrobenzol.

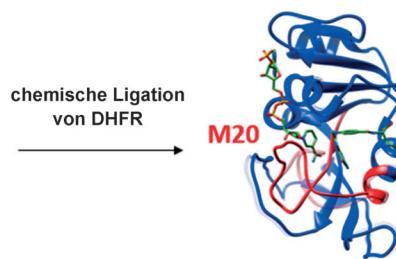
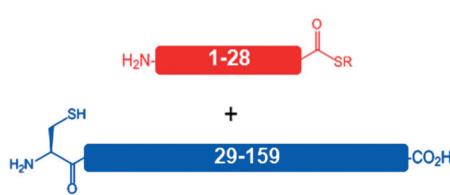
**Hierarchische Strukturen**

P. Datskos, D. A. Cullen,  
J. Sharma\* ————— 9139–9143

Step-by-Step Growth of Complex Oxide Microstructures

**Komplexe gemischte Oxidstrukturen**  
wurden durch Emulsionströpfchen-basierte  $\text{SiO}_2$ -Abscheidung erhalten. Die Methode ermöglichte den Aufbau einer Vielzahl von Strukturen, unter anderem

geriffelte spitze Kieselsäurestrukturen, einen zwischen einem Partikeldimer eingeschobenen Kieselsäurering und  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Hybridstrukturen, mit guter Kontrolle der Morphologie.



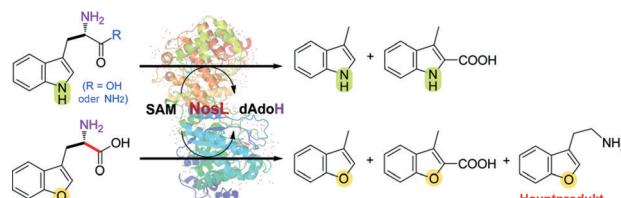
**Schweres Enzym:** Zwei Dihydrofolat-reduktase(DHFR)-Hybride wurden hergestellt; eines enthält schwere Isotope ( $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) im mobilen N-terminalen Segment, im zweiten ist nur der C-terminale Bereich isotopenmarkiert. Kinetischen

Studien zufolge beeinflusst die Isotopen-substitution im N-terminalen Segment lediglich einen physikalischen Schritt der Katalyse, während im C-terminalen Abschnitt die Enzymchemie von Proteinbewegungen abhängt.

**Proteindynamik**

L. Y. P. Luk, J. J. Ruiz-Pernía, A. S. Adesina,  
E. J. Loveridge, I. Tuñón,\* V. Moliner,\*  
R. K. Allemand\* ————— 9144–9148

Chemical Ligation and Isotope Labeling to Locate Dynamic Effects during Catalysis by Dihydrofolate Reductase



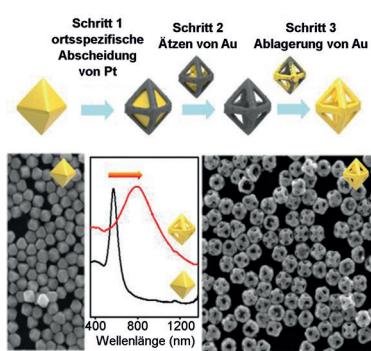
**Katalytische Promiskuität:** NosL ist ein radikalisches S-Adenosyl-L-Methionin-(SAM)-Enzym, das L-Trp in 3-Methyl-2-indolsäure umwandelt, die ein Schlüsselintermediat der Biosynthese des antibiotischen Thiopeptids Nosiheptid ist. Die

NosL-Katalyse wird mit einer Reihe von Trp-Analoga als Molekülsonden untersucht, und die Ergebnisse zeigen, dass NosL durch ein nichtnatürliches Substrat in eine neuartige Decarboxylase umgewandelt wird.

**Biosynthese**

X. Ji, Y. Li, W. Ding,  
Q. Zhang\* ————— 9149–9152

Substrate-Tuned Catalysis of the Radical S-Adenosyl-L-Methionine Enzyme NosL Involved in Nosiheptide Biosynthesis



**Vom Festkörper zum Gerüst:** Oktaedrische und kubische Au-Nanogerüste wurden durch Abscheiden von Pt auf Ecken und Kanten von Goldnanopartikeln und anschließendes Ätzen/Neuablagern von Gold erzeugt. Die hohe Homogenität der Gerüste erlaubt eine präzise Charakterisierung der Oberflächenplasmonsignale. Mit dieser Synthesestrategie könnten neue Nanostrukturen mit Anwendungsmöglichkeiten in der Optik, Biomedizin und Katalyse erzeugt werden.

**Gold-Nanostrukturen**

S. Ham, H.-J. Jang, Y. Song,  
K. L. Shuford,\* S. Park\* ————— 9153–9156

Octahedral and Cubic Gold Nanoframes with Platinum Framework



## Membranen mit gemischer Matrix

M. S. Denny, Jr.,  
S. M. Cohen\* — 9157–9160



In Situ Modification of Metal–Organic Frameworks in Mixed-Matrix Membranes



Flexible MOF-Membranen

**Dreifach-M:** Membranen mit gemischter Matrix (MMMs) wurden aus einem breiten Spektrum von Metall-organischen Gerüsten (MOFs) erhalten. Die Membranen sind flexibel, leicht zu handhaben und

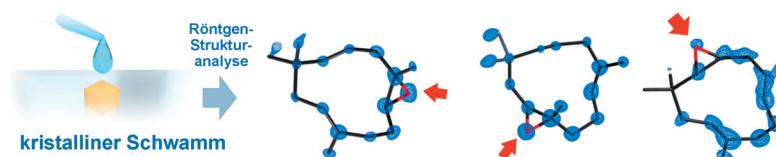
enthalten hochkristalline MOFs mit großen Oberflächen, die für die chemische Modifizierung durch postsynthetische Methoden zugänglich sind.

## Wirt-Gast-Systeme

N. Zigon, M. Hoshino, S. Yoshioka,  
Y. Inokuma, M. Fujita\* — 9161–9165



Where is the Oxygen? Structural Analysis of  $\alpha$ -Humulene Oxidation Products by the Crystalline Sponge Method



**Schwammerlsuppe:** Das cyclische Sesquiterpen  $\alpha$ -Humulen wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen oxidiert, und die Produktstrukturen wurden mithilfe eines kristallinen Schwamms

ermittelt. Regio- und Stereochemie, Absolutkonfiguration und stabile Konformationen wurden an 5–50 µg großen Proben bestimmt. Stabmodell: O rot, C schwarz.  $F_{\sigma}$ -Elektronendichtheckarte blau.

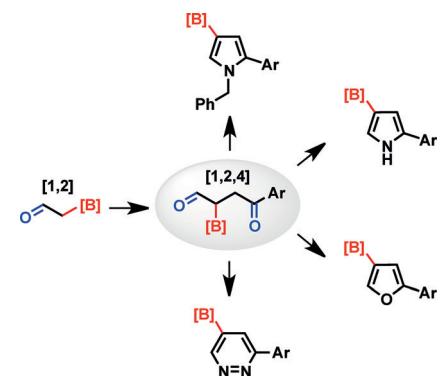
## Borylierte Heterocyclen

P. Trinchera, V. B. Corless,  
A. K. Yudin\* — 9166–9169

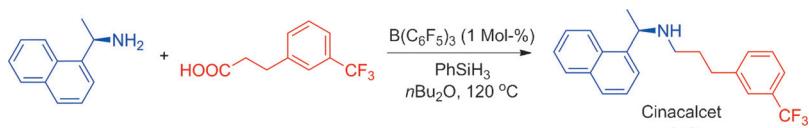


Synthesis of Previously Inaccessible Borylated Heterocycle Motifs Using Novel Boron-Containing Amphoteric Molecules

Die  $\alpha$ -Alkylierung von  $\alpha$ -MIDA-Borylaldehyd führt zu Bor-substituierten 1,4-Dicarbonylverbindungen. Doppelte Kondensationsreaktionen dieser 1,2,4-amphoteren Verbindungen mit unterschiedlichen Nukleophilen ermöglichen die Synthese borylierter Heterocyclen mit ungewöhnlichen Substitutionsmustern ( $[B] = N$ -Methyliminodiacetylboronat).



## Titelbild



## Synthesemethoden

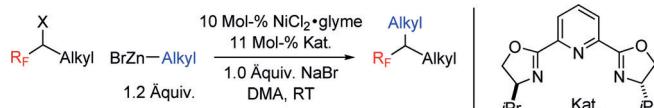
M.-C. Fu, R. Shang,\* W.-M. Cheng,  
Y. Fu\* — 9170–9174



Boron-Catalyzed N-Alkylation of Amines using Carboxylic Acids

**Perfluoriertes Triphenylboran** katalysiert die direkte Alkylierung von Aminen mit Carbonsäuren in Gegenwart eines Silans als Reduktionsmittel. Sowohl primäre als auch sekundäre Amine können mit guter

Selektivität umgesetzt werden. Drei Wirkstoffmoleküle, Butenafine, Cinacalcet und Piribedil, wurden im Ein-Topf-Verfahren ohne jedwede Metallkatalysatoren synthetisiert.



**Ein neues Paar:** Eine milde, praktische und vielseitige Synthesemethode für Verbindungen, die eine Perfluoralkylgruppe an einem tertiären Kohlenstoffatom tragen, wird beschrieben. Die Reaktion kuppelt eine Reihe fluorierter Alkylhalo-

gene mit Alkylzinkreagentien bei Raumtemperatur. Viele funktionelle Gruppen sind mit den Reaktionsbedingungen kompatibel, und mechanistische Studien werden diskutiert. DMA = *N,N*-Dimethylacetamid.

## Homogene Katalyse

Y. Liang, G. C. Fu\* — 9175–9179

Nickel-Catalyzed Alkyl-Alkyl Cross-Couplings of Fluorinated Secondary Electrophiles: A General Approach to the Synthesis of Compounds having a Perfluoroalkyl Substituent

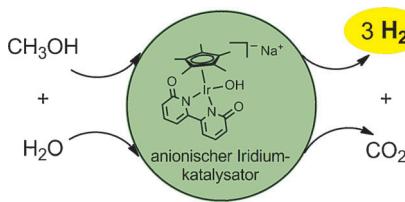
**Mehr Durchhaltevermögen:** Tropolon wurde als aussichtsreiche Ankergruppe für farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSCs) identifiziert. Es wurde verwendet, um ein Porphyrin an eine TiO<sub>2</sub>-Oberfläche anzuknüpfen, und wäre auch zur Verankerung anderer Farbstoffe geeignet. Eine DSSC auf Basis eines Tropolonporphyrins zeigte konkurrenzfähige Lichtausbeuten und war stabiler als ein entsprechendes Carboxysystem (siehe Bild).



## Photovoltaik

T. Higashino, Y. Fujimori, K. Sugiura, Y. Tsuji, S. Ito, H. Imahori\* — 9180–9184

Tropolone as a High-Performance Robust Anchoring Group for Dye-Sensitized Solar Cells

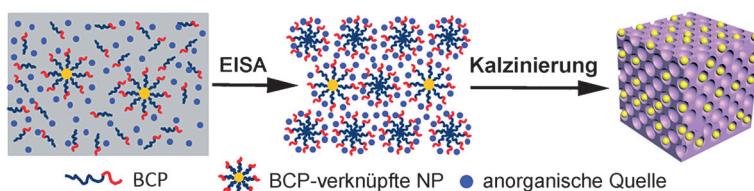


**Milde Bedingungen:** Ein neues System für die Wasserstofferzeugung aus einer Methanol-Wasser-Mischung unter milden Bedingungen (schwach basische Lösung bei weniger als 100 °C) wurde mithilfe eines anionischen Iridiumkatalysators entwickelt, der einen funktionalisierten Bipyridonatliganden trägt. Es konnte auch eine kontinuierliche Langzeitwasserstofferzeugung gezeigt werden.

## Wasserstofferzeugung

K. Fujita,\* R. Kawahara, T. Aikawa, R. Yamaguchi\* — 9185–9188

Hydrogen Production from a Methanol–Water Solution Catalyzed by an Anionic Iridium Complex Bearing a Functional Bipyridonate Ligand under Weakly Basic Conditions



**Bottom-up-Ansatz:** Ein zielgerichteter Ansatz zur Synthese von mesoporösen Übergangsmetallocid/Edelmetall-Hybridkatalysatoren umfasst die Ligand-unterstützte Selbstorganisation amphiphiler Blockcopolymere (BCP)-Micellen mit Poly-

mer-verknüpften Edelmetall-Nanopartikeln (NPs). Die Hybridkatalysatoren vermitteln die photochemische Wasseroxidation. EISA = verdunstungsinduzierte Selbstorganisation.

## Mesoporöse Katalysatoren

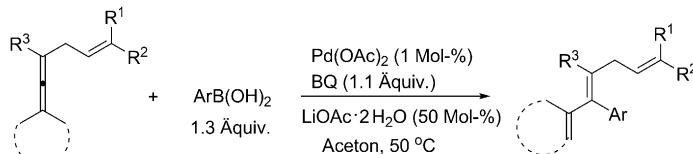
B. Liu, C.-H. Kuo, J. Chen, Z. Luo, S. Thanneeru, W. Li, W. Song, S. Biswas, S. L. Suib,\* J. He\* — 9189–9193

Ligand-Assisted Co-Assembly Approach toward Mesoporous Hybrid Catalysts of Transition-Metal Oxides and Noble Metals: Photochemical Water Splitting

## Allen-Arylierung



C. Zhu, B. Yang, T. Jiang,  
J.-E. Bäckvall\* **9194–9197**



24 Beispiele  
Ausbeuten bis 94%



Olefin-Directed Palladium-Catalyzed Regio- and Stereoselective Oxidative Arylation of Allenes

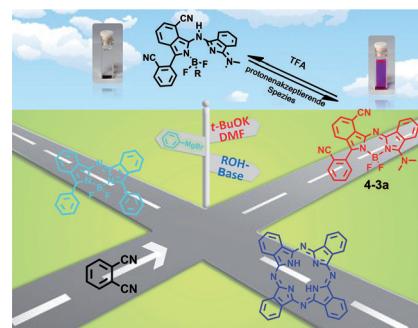
**Eine allylische C=C-Bindung** ist eine notwendige Voraussetzung für die Titelreaktion (siehe Schema), die eine Reihe funktionalisierter Allene – auch 2,3-Dienoate, 3,4-Dienoate und 3,4-Dienole – eingeht.

Mechanistische Studien deuten darauf hin, dass die Spaltung der Allenyl-C-H-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

## Aza-BODIPY-Farbstoffe



W. Zheng, B.-B. Wang, C.-H. Li,\*  
J.-X. Zhang, C.-Z. Wan, J.-H. Huang, J. Liu,  
Z. Shen,\* X.-Z. You\* **9198–9202**

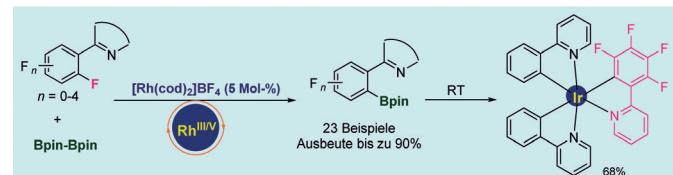


**Geben und Nehmen:** Unter Verwendung von *t*BuOK/DMF als Base zur Ionisierung von Phthalonitril wurde eine einfache Methode entwickelt, um asymmetrische benzanellierte aza-BODIPY-Komplexe vom Donor-π-Akzeptor-Typ zu synthetisieren. Die aza-BODIPYs zeigen neuartige kolorimetrische Eigenschaften infolge der Spaltung und Wiederherstellung der B-N-Bindung.

## C–F-Aktivierung



W.-H. Guo, Q.-Q. Min, J.-W. Gu,  
X. Zhang\* **9203–9206**



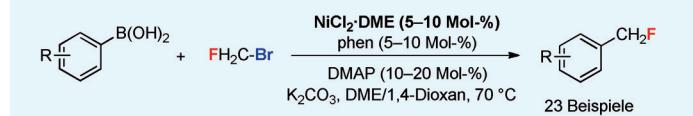
**Rh<sup>III/V</sup> für die Borylierung:** Die wesentlichen Merkmale der Titelreaktion sind das einfache katalytische System, die große Substratbreite und die effiziente Synthese von photoelektronischen Materialien. Ein

Rh<sup>III/V</sup>-Katalysezyklus wird für die Reaktion vorgeschlagen, mit einem Rhodium(III)-Hydridkomplex als wichtigem Zwischenprodukt.

## Fluormethylierung



L. An, Y.-L. Xiao, Q.-Q. Min,  
X. Zhang\* **9207–9211**

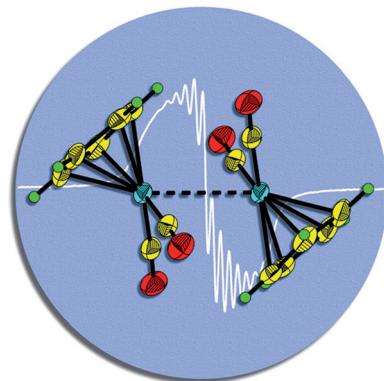


**Direkt und effizient:** Ein kostengünstiger Nickelkatalysator und der industrielle Rohstoff CH<sub>2</sub>FBr als Kupplungspartner charakterisieren die synthetisch einfache Titelreaktion, die die späte Fluormethylierung biologisch aktiver Moleküle

ermöglicht. Erste mechanistische Studien deuten auf die Beteiligung eines Einelektronentransfers im Katalysezyklus hin. DMAP = 4-Dimethylaminopyridin, DME = 1,2-Dimethoxyethan, phen = 1,10-Phenanthroline.

## Innen-Rücktitelbild





**Metall-Metall-Wechselwirkungen:** Drei Metalloradikalkationen, die verbrückte, nicht-verbrückte (siehe Bild) und isomere Cobalt-Cobalt-Halbbindungen (Bindungsordnung 0.5) aufweisen, werden im Festkörper durch schwach koordinierende Polyfluoroaluminatanionen stabilisiert. Erste Beispiele von isolierbaren nicht-stabilisierten Halbbindungen werden vor gestellt, die nahelegen, dass andere ähnliche Metalloradikalspezies ebenfalls erhalten werden können.

## Metalcarbonylchemie

X. Zheng, X. Wang, Z. Zhang, Y. Sui,  
X. Wang,\* P. P. Power\* — **9212–9215**

Access to Stable Metalloradical Cations with Unsupported and Isomeric Metal–Metal Hemi-Bonds



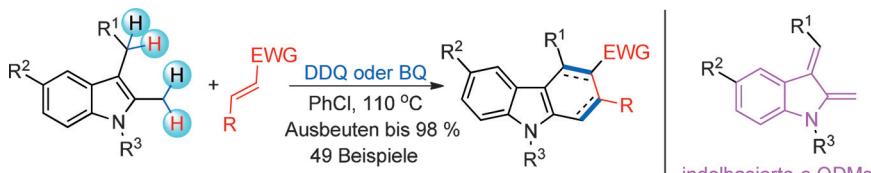
**Silane haben die Wahl:** Die Hydrosilylierung von 1,3-disubstituierten Allenen, die sonst äußerst schwierige Substrate für regioselektive Additionen sind, kann jetzt mit ausgezeichneter Regio- und Stereo-

selektivität durchgeführt werden. Durch den Wechsel von Metallkatalysator und Ligand werden entweder trisubstituierte Z-Alkenylsilane oder *trans*-Allylsilane erhalten.

## Hydrosilylierung

Z. D. Miller, R. Dorel,  
J. Montgomery\* — **9216–9219**

Regiodivergent and Stereoselective Hydrosilylation of 1,3-Disubstituted Allenes



**In die Falle getappt:** Indolbasierte *ortho*-Chinodimethane (*o*QDMs), durch Dehydrierung mit DDQ oder BQ *in situ* erzeugt, können mit elektronenarmen Olefinen abgefangen werden. Das Resul-

tat ist ein leichter Zugang zu Tetrahydrocarbazolen, Carbazolen und Heteroacenen. BQ = Benzochinon, DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon.  
EWG = elektronenziehende Gruppe.

## Cycloadditionen

L. Zhou, B. Xu, J. Zhang\* — **9220–9224**

Metal-Free Dehydrogenative Diels–Alder Reactions of 2-Methyl-3-Alkylindoles with Dienophiles: Rapid Access to Tetrahydrocarbazoles, Carbazoles, and Heteroacenes



**Positives Denken:** Mit S-Adenosylmethionin (SAM) oder Sinefungin (einem Methylierungshemmer) als Kofaktor katalysiert SlnM, ein Homologes der Methyltransferase, die mit einer Spirocyclisie-

rung gekoppelte Dehydratisierung an C19 in der Biosynthese von Salinomycin I, oder genauer seine positive Ladung, wurde für entscheidend in dieser enzymatischen Umwandlung angesehen.

## Biosynthese

C. Jiang, Z. Qi, Q. Kang, J. Liu, M. Jiang,  
L. Bai\* — **9225–9228**

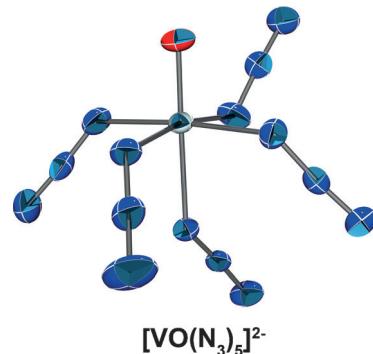
Formation of the  $\Delta^{18,19}$  Double Bond and Bis(spiroacetal) in Salinomycin I, Atypically Catalyzed by SlnM, a Methyltransferase-like Enzyme

## Vanadium-Oxoazide

R. Haiges,\* M. Vasiliu, D. A. Dixon,  
K. O. Christe **9229–9233**

The Vanadium(V) Oxoazides  $[\text{VO}(\text{N}_3)_3]$ ,  $[(\text{bipy})\text{VO}(\text{N}_3)_3]$ , and  $[\text{VO}(\text{N}_3)_5]^{2-}$

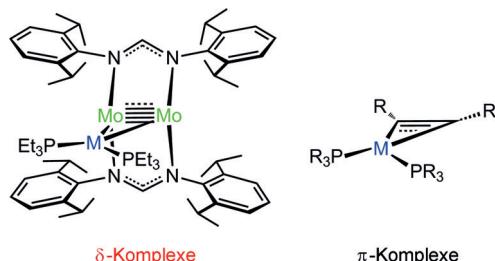
**Mit Vorsicht genießen:** Vanadium(V)-Oxoazide wurden erstmals synthetisiert und charakterisiert.  $[\text{VO}(\text{N}_3)_3]$ , ein hoch reibungs- und stoßempfindlicher Feststoff, wurde ausgehend von  $[\text{VOF}_3]$  und  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  erhalten. Die Reaktion von  $[\text{VO}(\text{N}_3)_3]$  mit 2,2'-Bipyridin und  $[\text{PPh}_4]\text{N}_3$  ergab die Produkte  $[(\text{bipy})\text{VO}(\text{N}_3)_3]$  und  $[\text{PPh}_4]_2[\text{VO}(\text{N}_3)_5]$ , von denen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen angefertigt wurden.



## Metalle als Liganden

D.-Y. Lu, P. P.-Y. Chen, T.-S. Kuo,  
Y.-C. Tsai\* **9234–9238**

The Mo–Mo Quintuple Bond as a Ligand to Stabilize Transition-Metal Complexes



## Rücktitelbild

Während Alkene und Alkine durch Koordination an Metallfragmente  $\pi$ -Komplexe bilden, führt die Koordination eines Ami-

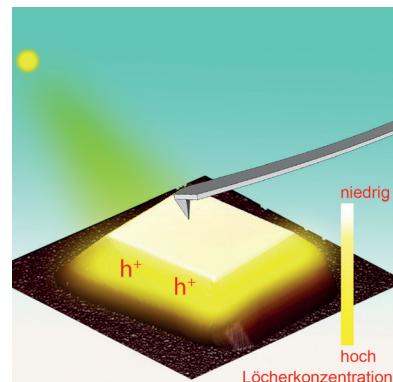
dinats mit Mo-Mo-Fünffachbindung an Metallfragmente mit Gruppe-10-Elementen zu den ersten  $\delta$ -Komplexen.

## Photokatalyse

J. Zhu, F. Fan, R. Chen, H. An, Z. Feng,  
C. Li\* **9239–9242**

Direct Imaging of Highly Anisotropic Photogenerated Charge Separations on Different Facets of a Single  $\text{BiVO}_4$  Photocatalyst

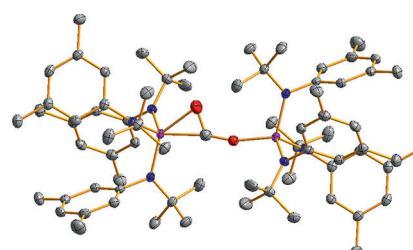
Räumlich aufgelöste Oberflächenphotospannungsspektroskopie (SRSPS) wurde eingesetzt, um den ersten direkten Nachweis der anisotropen Ladungstrennung an verschiedenen Oberflächen eines  $\text{BiVO}_4$ -Photokatalysators zu erhalten. Die Ergebnisse liefern eine Grundlage für die gezielte Optimierung von Photokatalysatoren und Solarzellen.



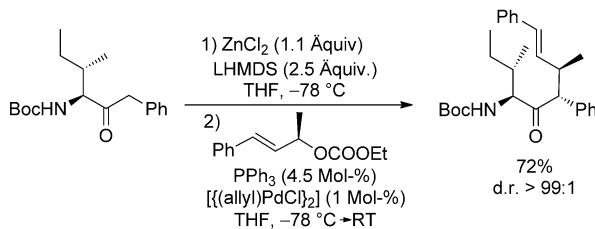
## Dimetalloxycarbenkomplexe

A. Paparo, J. S. Silvia, C. E. Kefalidis,  
T. P. Spaniol, L. Maron,\* J. Okuda,\*  
C. C. Cummins\* **9243–9247**

Ein Dimetalloxycarben-Bindungsmodus und der reduktive Kupplungsmechanismus zur Bildung von Oxalat ausgehend von  $\text{CO}_2$



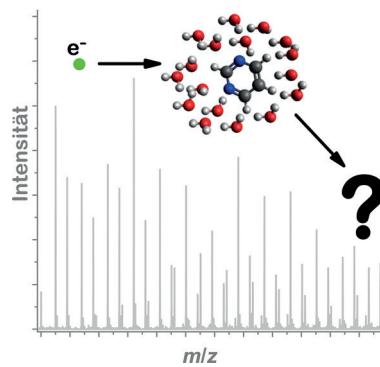
**Diener zweier Herren:** Ein strukturell charakterisierter Dimetalloxycarbenkomplex, der durch die abwechselnde Koordination des carbenoiden Kohlenstoffatoms an beide Metallzentren stabilisiert wird, (siehe Struktur; C grau, N blau, O rot, Ti pink) reagiert mit  $\text{CO}_2$  unter Bildung eines Oxalatkomplexes. DFT-Rechnungen zufolge findet hierbei ein nucleophiler Angriff einer freien Carbenspezies am  $\text{CO}_2$  statt.



**Chirale  $\alpha$ -Aminoketone** sind hervorragende Nukleophile für hoch stereoselektive Palladium-katalysierte allylische Alkylierungen, sowohl mit chiralen als auch mit

achiralen Allylsubstraten. Die erhaltenen substituierten Aminoketone sind interessante Ausgangsverbindungen für weiterführende Synthesen.

Niederenergetische Elektronen führen zur effizienten Zersetzung einzelner Biomoleküle in der Gasphase. Dies ändert sich bei Solvatisierung der Moleküle. Reine und hydratisierte Pyrimidincluster wurden erzeugt und bezüglich der Anlagerung niederenergetischer Elektronen untersucht. Das Pyrimidin-Monomeranion kann nur bei reinen Clustern durch elektronische Anregung stabilisiert werden.



## Allylische Alkylierung

K. Huwig, K. Schultz,  
U. Kazmaier\* **9248–9251**

Regio- und stereoselektive Modifizierung chiraler  $\alpha$ -Aminoketone durch Palladium-katalysierte allylische Alkylierung



## Massenspektrometrie

M. Neustetter, J. Aysina, F. F. da Silva,\*  
S. Denifl\* **9252–9255**

Einfluss der Solvatisierung auf die Elektronen-anlagerung an Pyrimidin



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).



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



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



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



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

Die Autoren dieser Zuschrift möchten ihre Danksagung um die beiden folgenden Sätze erweitern:

„We would like to thank Professor Ferenc Erdődi and Bálint Bécsi (University of Debrecen, Department of Medical Chemistry, Faculty of Medicine, Hungary) for the possibility of ITC measurements. The research work has been accomplished in the framework of the ‘BME R+D+I project’, supported by the grant TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002.“

Composite Aromatic Boxes for Enzymatic Transformations of Quaternary Ammonium Substrates

G. N. Nagy,\* L. Marton, A. Contet, O. Ozohanics, L.-M. Ardelean, Á. Révész, K. Vékey, F. D. Irimie, H. Vial, R. Cerdan, B. G. Vértessy\* **13689–13694**

*Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8979–8991

DOI: 10.1002/ange.201408246