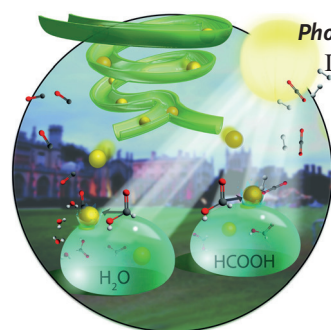
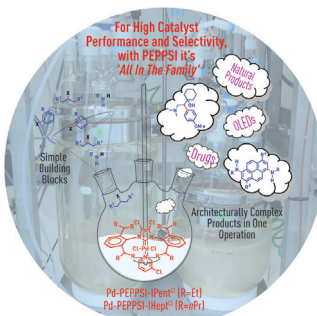




... , die kontrollierte photoinduzierte Strukturänderungen (PSC) eingehen und eine justierbare duale Emission zeigen, wird von B. Ma, C. Huang et al. in ihrer Zuschrift auf S. 9727 ff. beschrieben. Die PSC-Prozesse und die duale Emission können durch molekulares Engineering der Potentialenergiefläche des angeregten Zustandes moduliert werden.

Kreuzkupplungen

M. G. Organ et al. beschreiben in ihrer Zuschrift auf S. 9638 ff. die Kreuzkupplung verschiedener Fünfring-Heterocyclen mit sekundären Alkylzink-reagentien mithilfe der neuartigen Präkatalysatoren Pd-PEPPSI-IPent^{Cl} und Pd-PEPPSI-IHept^{Cl}.



Photokatalyse

Die selektive Umwandlung von Ameisensäure in entweder Wasserstoff oder Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur wird von E. Reisner et al. in der Zuschrift auf S. 9763 ff. beschrieben. Die Reaktion wird durch CdS-Nanokristalle unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht katalysiert.

Lithiumionenbatterien

In ihrer Zuschrift auf S. 9799 ff. berichten K. Kang et al. erstmals über eine wiederaufladbare Li-SO₂-Batterie, die bisher nur als Primärbatterien verwendet werden konnten. Die Energieeffizienz ist deutlich besser als die des Li-O₂-Systems.



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

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

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

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

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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

Erhältlich im
App Store

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

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



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

9574–9577

Autoren-Profil



„Mein Rat für Studenten: Arbeitet hart und akzeptiert keine Mittelmäßigkeit.
Chemie macht Spaß, weil man damit das Lieblingshobby zum Beruf machen kann. ...“
Dies und mehr von und über Ross A. Widenhoefer finden Sie auf Seite 9578.

Ross A. Widenhoefer _____ 9578

Nachrichten



A. E. Ashley



M. Arenz



K. Koszinowski



M. S. Sanford

Katalysepreis der BASF:
A. E. Ashley _____ 9579

Hellmuth-Fischer-Medaille:
M. Arenz _____ 9579

Mattauch-Herzog-Preis:
K. Koszinowski _____ 9579

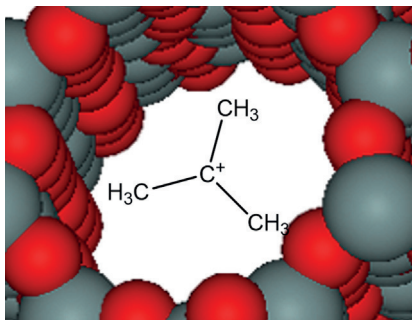
OMCOS-Preis:
M. S. Sanford _____ 9579

Highlights

Reaktionsmechanismen

G. Buntkowsky,*
T. Gutmann ————— 9582 – 9584

Eine Mausefalle für Carbenium-Ionen:
NMR-Detektive bei der Arbeit



Mit kombinierten Kräften gelang es deutschen und chinesischen Wissenschaftlern in einem Gemeinschaftsprojekt, durch Kombination von Festkörper-NMR-Spektroskopie, DFT-Rechnungen und chemischer Modellierung den experimentellen Nachweis des *tert*-Butyl-Kations als Reaktionsintermediat der Buten/Isobuten-Umwandlung an sauren Zeolithen zu erbringen.

Batterien

S. Lee, J. Cho* ————— 9585 – 9588

Kritische Faktoren für schnelle
Battierladezeiten von Al- und Li-Ionen-
Batterien



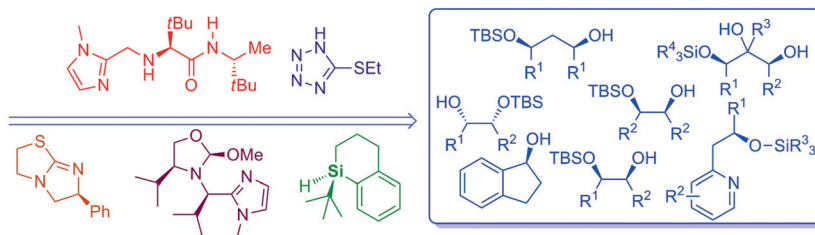
Das muss schneller gehen! Derzeit besteht ein erheblicher Bedarf an wiederaufladbaren Batterien mit sowohl hoher Energiedichte als auch niedrigen Herstellungskosten für die Verwendung in mobilen Elektronikgeräten und Elektrofahrzeugen. Ein weiteres entscheidendes Kriterium ist die Aufladegeschwindigkeit. Verschiedene Ansätze, wie diese Anforderungen zu lösen sind, werden vorgestellt.

Kurzaufsätze

Silylierung

L.-W. Xu,* Y. Chen, Y. Lu* — 9590 – 9601

Katalytische Silylierung von Alkoholen:
von einfachen Schutzgruppenstrategien
zu leistungsfähigen enantioselektiven
Synthesemethoden



Mit Silicium geht alles: Die Silyletherbildung, ursprünglich als eine einfache Reaktion zur Schützung funktioneller Gruppen eingeführt, hat sich in ein leistungsfähiges enantioselektives Verfahren für die

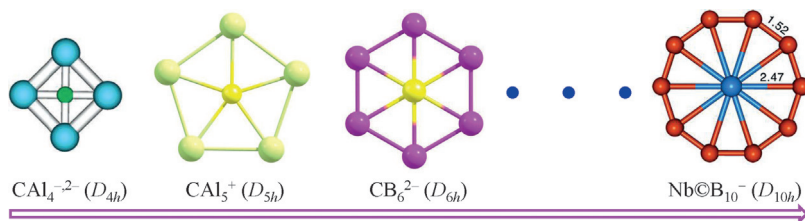
regio- und enantioselektive Silylierung von Alkoholen gewandelt. Dieser Kurzaufsatz bilanziert die jüngsten Entwicklungen in diesem aufstrebenden Forschungsbe-
reich.

Aufsätze

Theoretische Chemie

L.-M. Yang,* E. Ganz, Z. Chen,*
Z.-X. Wang, P. v. R. Schleyer 9602–9637

Vier Jahrzehnte Chemie der planar
hyperkoordinierten Verbindungen



Planare Hyperkoordination ist eine Eigenschaft einzigartiger Moleküle mit ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen. Ausgehend von planar tetragonal umgebenem Kohlenstoff wurden zunehmend komplexe Beispiele mit immer höheren

Koordinationszahlen von vier bis zehn vorhergesagt und in einigen Fällen auch synthetisiert. Dieser Aufsatz vollzieht den raschen Fortschritt des Forschungsgebiets in den vergangenen vier Jahrzehnten nach.

Zuschriften

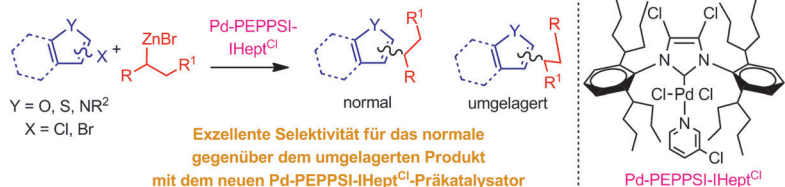
Kreuzkupplungen

B. Atwater, N. Chandrasoma, D. Mitchell,
M. J. Rodriguez, M. Pompeo,
R. D. J. Froese,
M. G. Organ* 9638–9642

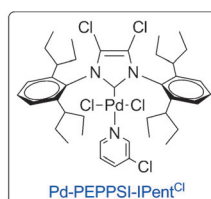
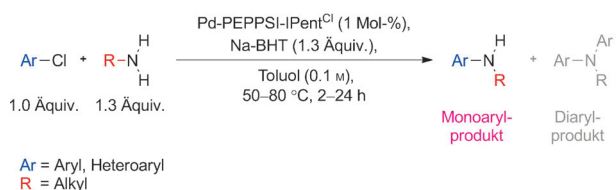
The Selective Cross-Coupling of
Secondary Alkyl Zinc Reagents to Five-
Membered-Ring Heterocycles Using
Pd-PEPPSI-IHept^{Cl}

Die Kreuzkupplung unterschiedlicher Fünfring-Heterocyclen mit sekundären Alkylzinkreagentien wird durch den neuen Präkatalysator Pd-PEPPSI-IHept^{Cl} ermöglicht, der ein sterisch anspruchsvolles

N-heterocyclisches Carben trägt. Der Katalysator verhindert migratorische Insertionsreaktionen (Umlagerungen), und die gewünschten Produkte werden mit hoher Selektivität gebildet.



Frontispiz



Kreuzkupplungen

S. Sharif, R. P. Rucker, N. Chandrasoma,
D. Mitchell, M. J. Rodriguez,
R. D. J. Froese,
M. G. Organ* 9643–9647

Selective Monoarylation of Primary
Amines Using the Pd-PEPPSI-IPent^{Cl}
Precatalyst

PEPPSI ist der Richtige: Reaktionsbedingungen für die palladiumkatalysierte Aminierung einer Vielzahl von (Hetero)arylhalogenen mit primären Alkylaminen wurden entwickelt. Durch Kombination der außerordentlich hohen Reaktivität von

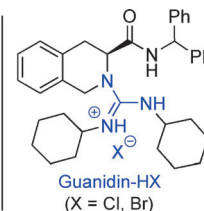
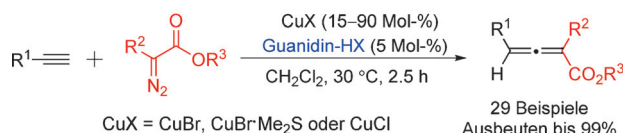
Pd-PEPPSI-IPent^{Cl} mit dem Natriumsalz von BHT (BHT = 2,6-Di-*tert*-butylhydroxytoluol) können sowohl sechs- als auch fünfgliedrige (Hetero)arylhalogene effizient und selektiv monoaminiert werden.

Asymmetrische Katalyse

Y. Tang, Q. G. Chen, X. H. Liu,* G. Wang,
L. L. Lin, X. M. Feng — 9648 – 9652



Direct Synthesis of Chiral Allenates from
the Asymmetric C–H Insertion of
 α -Diazoesters into Terminal Alkynes



Gut gesalzen: Die Titelreaktion verknüpft verschiedene α -Diazoester und 1-Alkine in Gegenwart von chiralen Guanidiniumsalzen und Kupfer(I)-Komplexen unter milden Bedingungen zu optisch aktiven

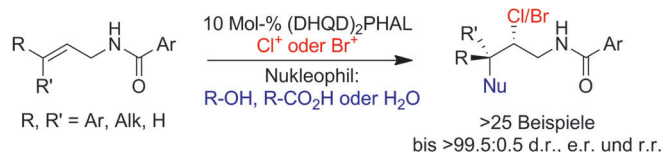
2,4-disubstituierten Allenaten, die in hohen Ausbeuten isoliert werden. Kontrollexperimente schließen eine denkbare asymmetrische Isomerisierung aus.

Organokatalyse

B. Soltanzadeh, A. Jaganathan,
R. J. Staples, B. Borhan* — 9653 – 9658



Highly Stereoselective Intermolecular
Haloetherification and Haloesterification of
Allyl Amides



Hoch regioselektiv und enantioselektiv verläuft eine intermolekulare halogenierende Veretherung mit dimeren Cinchona-Alkaloiden als Katalysatoren. Die Regio-

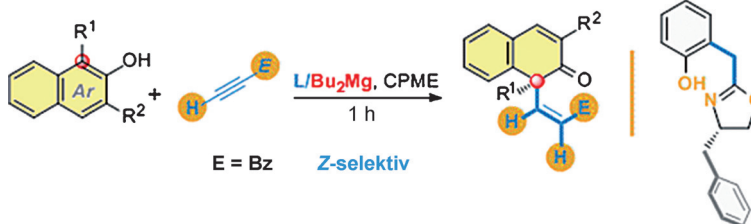
selektivität gilt für alkylsubstituierte Allyl-amide mit *E*- oder *Z*-Konfiguration. $(\text{DHQD})_2\text{PHAL}$ = Hydrochinidin-1,4-phthalazindiyl-diether.

Aromatizität

D. Yang, L. Wang, M. Kai, D. Li, X. Yao,
R. Wang* — 9659 – 9663



Application of a C–C Bond-Forming
Conjugate Addition Reaction in
Asymmetric Dearomatization of
 β -Naphthols



Aromatisch oder nicht? Die Titelreaktion mit einem in situ erzeugten Magnesium-katalysator ergibt funktionalisierte β -Naphthalinone mit einem quartären Ste-

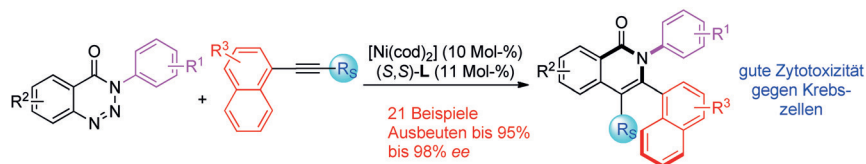
reozenrum. Die *Z*-konfigurierte C–C-Doppelbindung der Produkte kann in Gegenwart von AlCl_3 isomerisiert werden. Bz = Benzoyl, CPME = Cyclopentylmethylether.

Heterocyclen

Z.-J. Fang, S.-C. Zheng, Z. Guo, J.-Y. Guo,
B. Tan,* X.-Y. Liu* — 9664 – 9668



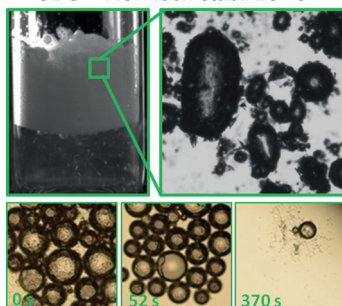
Asymmetric Synthesis of Axially Chiral
Isoquinolones: Nickel-Catalyzed
Denitrogenative Transannulation



Auf Achse: Eine enantioselektive $\text{Ni}^0/\text{Bis(oxazolin)}$ -katalysierte Transannellierung zwischen 1,2,3-Benzotriazin-4(3*H*)-onen und internen Alkinen führt atropselektiv zu neuartigen axial-chiralen Isochinolo-

nen. Der bevorzugte Übergangszustand des Ringbildungsschritts wurde mit Dichtefunktionalrechnungen ermittelt. Die Produkte sind zytotoxisch gegen Krebs-Zelllinien.

SDS + KCl hoch stabil 25 °C



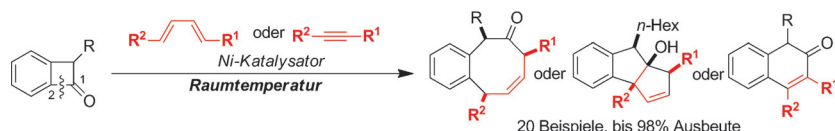
thermisch stimulierbar 46 °C

Hoch stabile Schäume sind ganz einfach durch Versetzen von Natriumdodecylsulfat mit NaCl oder KCl erhältlich. Unterhalb der Krafft-Grenze entstehen Blasen mit fester Oberfläche, die den Alterungsprozess des Schaums anhalten. Bei aller Langlebigkeit können sie aber durch Erhitzen leicht zersetzt werden. Das Ergebnis sind kostengünstige thermisch stimulierbare Schäume.

Thermisch stimulierbare Materialien

L. Zhang, A. Mikhailovskaya, P. Yazhgur, F. Muller, F. Cousin, D. Langevin, N. Wang, A. Salonen* — 9669 – 9672

Precipitating Sodium Dodecyl Sulfate to Create Ultrastable and Stimulable Foams



Mild und ökonomisch: Die erste katalytische intermolekulare Bindungsbildung durch proximale C1-C2-Spaltung von Benzocyclobutenonen ohne vorherige Carbonyl-Aktivierung oder den Einsatz von Edelmetallen wird beschrieben. Die

Reaktion läuft bei Raumtemperatur ab und bietet Zugang zu komplexen carbocyclischen Strukturen mit exzellenten Chemo-, Regio- und Diastereoselektivitäten.

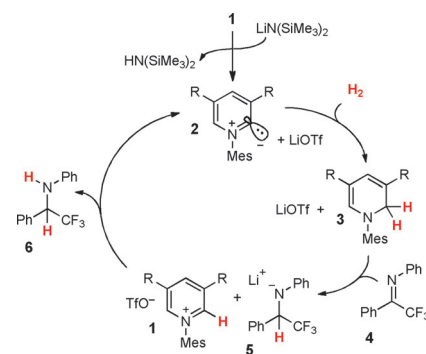
C-C-Bindungsaktivierung

F. Juliá-Hernández, A. Ziadi, A. Nishimura, R. Martin* — 9673 – 9677

Nickel-Catalyzed Chemo-, Regio- and Diastereoselective Bond Formation through Proximal C–C Cleavage of Benzocyclobutenones



Deprotonierung von Pyridinium-Salz **1** (R=2,6-Me₂C₆H₃) führt zu Pyridyliden **2**, das mit H₂ zu Dihydropyridin **3** reagiert. Diese Wasserstoff-Aktivierung kann mit Hydridtransfer vom Dihydropyridin zu einem Imin in einem katalytischen Prozess kombiniert werden. So liefert Imin **4** in Gegenwart von **1** (5–20 Mol-%) und LiN(SiMe₃)₂ (0.3–1.0 Äquiv.) unter Wasserstoffatmosphäre (50 bar) mit hohem Umsatz das entsprechende Amin.



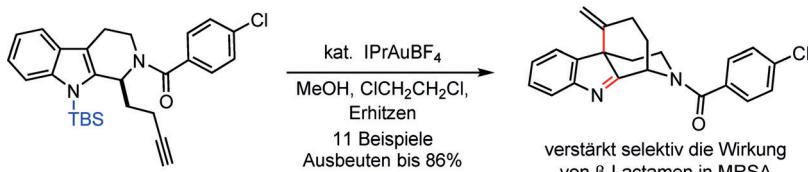
Wasserstoff-Aktivierung

J. Auth, J. Padevet, P. Mauleón,* A. Pfaltz* — 9678 – 9681

Pyridylidene-Mediated Dihydrogen Activation Coupled with Catalytic Imine Reduction



Innentitelbild



Unterstützung für β-Lactame: Eine gold-katalysierte desilylierende Cyclisierung führt zu verbrückten tetracyclischen Indoleninen mit einem weit verbreiteten Strukturmotiv natürlicher Indol-Alkaloide. Eines der Cyclisierungsprodukte ver-

stärkte selektiv die Wirkung von β-Lactam-Antibiotika in Methicillin-resistentem *S. aureus* (MRSA). IPr=1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

Antibiotika

W. Xu, W. Wang, X. Wang* — 9682 – 9685

Gold-Catalyzed Cyclization Leads to a Bridged Tetracyclic Indolenine that Represses β-Lactam Resistance



Ringöffnungspolymerisation



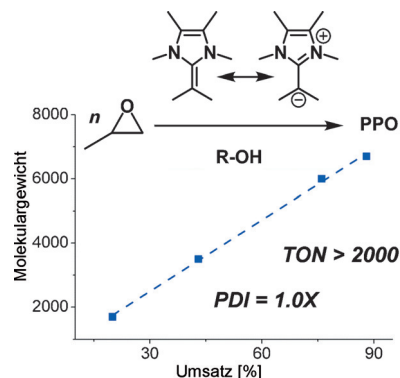
S. Naumann,* A. W. Thomas,
A. P. Dove* 9686–9690



N-Heterocyclic Olefins as
Organocatalysts for Polymerization:
Preparation of Well-Defined
Poly(propylene oxide)

Ein Kohlenstoff macht den Unterschied:

Die effiziente Bildung von Polypropylen-oxid (PPO) bei sehr niedrigen Katalysatorkonzentrationen N-heterocyclischer Olefine zeigt exemplarisch den Nutzen dieser Klasse hoch polarisierter Alkene als Katalysatoren für Organopolymerisationen. Eine starke Struktur-Aktivitäts-Beziehung wird gefunden, die sich grundlegend von der Reaktivität N-heterocyclischer Carbene unterscheidet (TON = Wechselzahl, PDI = Polydispersitätsindex).

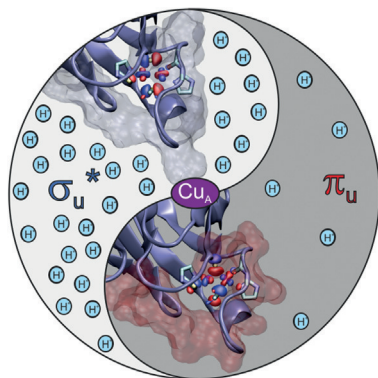


Bioelektrochemie

U. Zitare, D. Alvarez-Paggi,
M. N. Morgada, L. A. Abriata, A. J. Vila,
D. H. Murgida* 9691–9695



Reversible Switching of Redox-Active
Molecular Orbitals and Electron Transfer
Pathways in Cu_A Sites of Cytochrome *c*
Oxidase



Biologisches Elektronenlager: Durch reversible Modulation der Energielücke zwischen alternativen elektronischen Grundzuständen (σ_u^* und π_u ; siehe Bild) kann das aktive Zentrum Cu_A der Cytochrom-*c*-Oxidase zwischen für die Reduktion und Oxidation optimierten Elektronentransportwegen schalten. Dieses Verhalten erklärt die Effizienz und Richtungsabhängigkeit des aktiven Zentrums der Cytochrom-*c*-Oxidase.

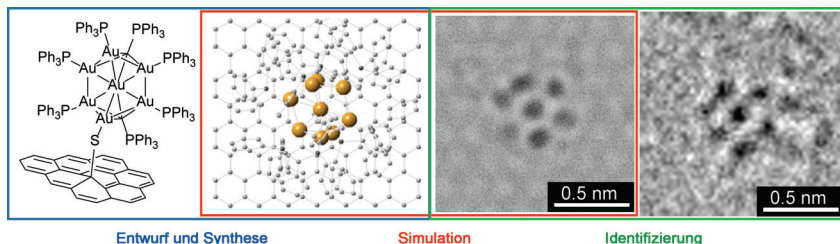
Oberflächenchemie



C. Bosch-Navarro,* Z. P. L. Laker,
H. R. Thomas, A. J. Marsden, J. Sloan,
N. R. Wilson,* J. P. Rourke* 9696–9699



Covalently Binding Atomically Designed
Au₉ Clusters to Chemically Modified
Graphene



Auf dem Präsentierteller: Graphen wurde chemisch modifiziert und mit Au₉-Clustern funktionalisiert. Mithilfe von aberrationskorrigierter Transmissionselektronen-

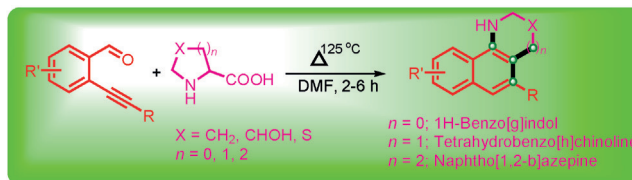
mikroskopie konnten dann einzelne Cluster einschließlich ihrer Drehbewegung direkt beobachtet und mit einem simulierten Bild korreliert werden.

Azomethinylide

S. Samala, G. Singh, R. Kumar,
R. S. Ampapathi, B. Kundu* 9700–9703

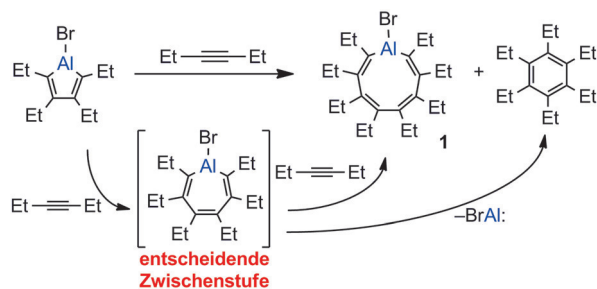


Metal-Free Decarboxylative Cyclization/
Ring Expansion: Construction of Five-,
Six-, and Seven-Membered Heterocycles
from 2-Alkynyl Benzaldehydes and Cyclic
Amino Acids



Expansionsbestrebungen: Eine Reihe von starren cyclischen Aminosäuren wurde in einer metallfreien Kondensationsreaktion mit 2-Alkynylbenzaldehyd in 1*H*-Benzo[*g*]indole, Tetrahydrobenzo[*h*]chinoline

und Naphtho[1,2-*b*]azepine überführt. Die Reaktion zeigt eine gute Substratbreite und liefert fünf-, sechs- und siebengliedrige Heterocyclen in guten Ausbeuten. DMF = *N,N*-Dimethylformamid.



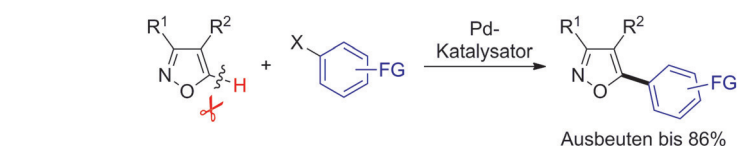
Alkin-Einschub: Das stabile Alumacyclononatetraen **1** wurde durch Reaktion des entsprechenden Alumols mit 3-Hexin erhalten; als weiteres Produkt entsteht Hexaethylbenzol. Experimente mit Deute-

riummarkierung und Dichtefunktionalrechnungen identifizieren ein Alumacycloheptatrien als entscheidende Zwischenstufe (siehe Schema).

Aluminiumverbindungen

T. Agou, T. Wasano, T. Sasamori, J.-D. Guo, S. Nagase, N. Tokitoh* — **9704–9707**

Ring Expansion to 1-Bromo-1-alumacyclonona-2,4,6,8-tetraene by Insertion of Two Alkyne Molecules into the Al–C Bonds



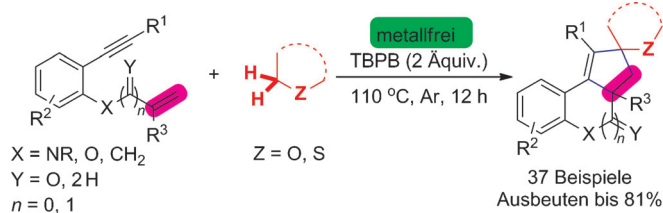
An ungewohnter Stelle: Ein Palladiumkatalysator vermittelt die Kreuzkupplung von Isoxazolen mit Aryliodiden unter selektiver C–H-Aktivierung in 5-Stellung am Heteroaren. Unentbehrlich für diese

direkte Arylierung waren 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)benzol als Ligand und Silberfluorid als Aktivator. FG = funktionelle Gruppe.

Kreuzkupplungen

M. Shigenobu, K. Takenaka,* H. Sasai* — **9708–9712**

Palladium-Catalyzed Direct C–H Arylation of Isoxazoles at the 5-Position



Eine oxidative Funktionalisierung zweier C(sp³)-H-Bindungen neben demselben Heteroatom zur [2+2+1]-Carbocyclisierung mit phenylenverbrückten 1,*n*-Eninen verläuft nach einem radikalischen

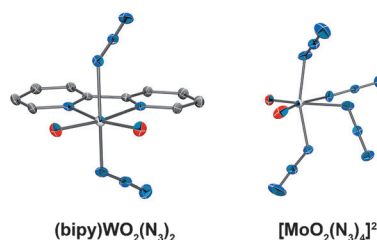
Mechanismus. Verschiedenartige cyclische Systeme mit anellierten carbocyclischen Fünfringen sind direkt zugänglich. TBPB = *tert*-Butylperbenzoat.

Heterocyclen

M. Hu, J.-H. Fan, Y. Liu, X.-H. Ouyang, R.-J. Song, J.-H. Li* — **9713–9716**

Metal-Free Radical [2+2+1] Carbocyclization of Benzene-Linked 1,*n*-Enynes: Dual C(sp³)-H Functionalization Adjacent to a Heteroatom

Ein Fluorid-Azid-Austausch ermöglicht die Herstellung der sehr reibungs- und stoßempfindlichen ersten Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)-Oxoazide MO₂(N₃)₂ (M = Mo, W) aus MO₂F₂ und Me₃SiN₃. Die Reaktionen von MO₂(N₃)₂ mit 2,2'-Bipyridin (bipy) und PPh₄N₃ liefern (bipy)MO₂(N₃)₂ und [PPh₄]₂[MO₂(N₃)₄], die durch ihre Röntgenkristallstruktur charakterisiert wurden.



Oxoazide

R. Haiges,* J. Skotnitzki, Z. Fang, D. A. Dixon, K. O. Christe — **9717–9721**

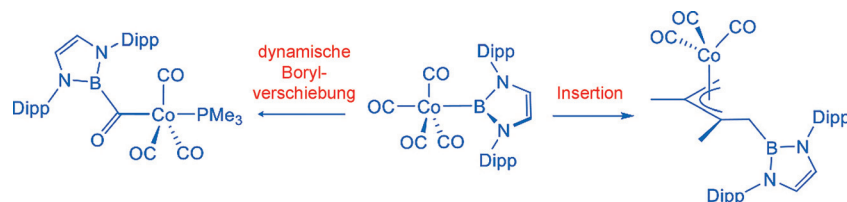
The First Molybdenum(VI) and Tungsten(VI) Oxoazides MO₂(N₃)₂, MO₂(N₃)₂·2CH₃CN, (bipy)MO₂(N₃)₂, and [MO₂(N₃)₄]²⁻ (M = Mo, W)

Borylkomplexe

R. Frank,* J. Howell, J. Campos, R. Tirfoin,
N. Phillips, S. Zahn, D. M. P. Mingos,*
S. Aldridge* ————— 9722–9726



Cobalt Boryl Complexes: Enabling and
Exploiting Migratory Insertion in Base-
Metal-Mediated Borylation



CO-Insertion in M-R-Bindungen ist ein wichtiger Prozess in der Organometallchemie. Für Boryl(BR₂)-Liganden fehlte Vergleichbares bislang, während die Rückreaktion (Extrusion von CO aus Boraacyl-Komplexen) ausnahmslos spontan erfolgte. Eine migratorische CO-Insertion wurde nun für Cobalt-Borylkomplexe nachgewiesen und in der Alkenfunktionalisierung angewendet, die mit Edelmetallen wie Rh oder Pt wohl bekannt ist.

tan erfolgte. Eine migratorische CO-Insertion wurde nun für Cobalt-Borylkomplexe nachgewiesen und in der Alkenfunktionalisierung angewendet, die mit Edelmetallen wie Rh oder Pt wohl bekannt ist.

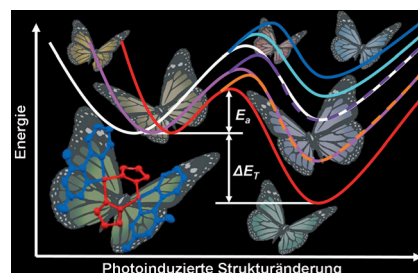
Photochemie

C. Zhou, Y. Tian, Z. Yuan, M. Han, J. Wang,
L. Zhu, M. S. Tameh, C. Huang,*
B. Ma* ————— 9727–9731



Precise Design of Phosphorescent
Molecular Butterflies with Tunable
Photoinduced Structural Change and Dual
Emission

Breite die Flügel aus: Eine Reihe von phosphoreszierenden zweikernigen Platin-Schmetterlingskomplexen können kontrollierte photoinduzierte Strukturänderungen (PSC) durch Verkürzung des Pt-Pt-Abstands eingehen und ermöglichen eine justierbare duale Emission im stationären Zustand. Die PSC-Prozesse und die duale Emission lassen sich durch molekulares Engineering der Potentialenergiefläche des angeregten Zustands modulieren.



Titelbild

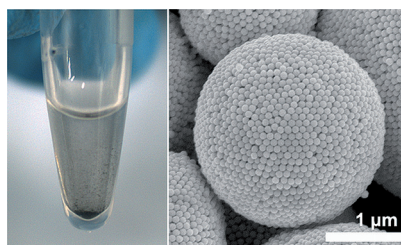


Plasmonik

D. Liu, F. Zhou, C. Li,* T. Zhang,
H. Zhang, W. Cai, Y. Li* — 9732–9736



Black Gold: Plasmonic Colloidosomes
with Broadband Absorption Self-
Assembled from Monodispersed Gold
Nanospheres by Using a Reverse
Emulsion System



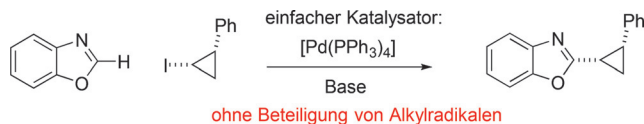
Schwarze Kolloidosome: Hohle plasmonische Kolloidosome aus hexagonal dichtgepackten Goldnanopartikeln (siehe Bild) wurden in einer neuartigen inversen Emulsion von Wasser in 1-Butanol hergestellt. Die Goldkolloidosome zeigen einen starken plasmonischen Kopplungseffekt mit Breitbandlichtabsorption, haben eine schwarze Farbe und werden deshalb als „schwarzes Gold“ bezeichnet.

Heterocyclensynthese

X. Wu, C. Lei, G. Yue,
J. Zhou* ————— 9737–9741

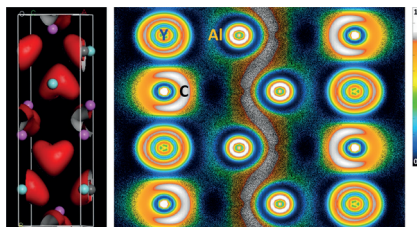


Palladium-Catalyzed Direct
Cyclopropylation of Heterocycles



Die Cyclopropylierung im Schema verläuft über eine konzertierte oxidative Addition der C-I-Bindung an Palladium. Bemerkenswerterweise bleibt die relative Kon-

figuration in den dreigliedrigen Ringen der Produkte erhalten. Kontrollexperimente bestätigen, dass keine Radikale an der Reaktion beteiligt sind.



Ein Herz für Zintl-Ionen: YAIC gehört zu einer Verbindungsklasse mit Potenzial für Thermoelektrika. Als chemische Spezies ist es ein Grenzfall, in dem Al und C ein polymeres Zintl-Anion bilden, das verwandt zu, aber doch verschieden von Polyacetylen ist. Die starke Polarisierung von Kohlenstoff äußert sich in einem herzförmigen Lokalisierungsmerkmal und lässt auf eine einzigartige Al-Al-Bindungsweise schließen.

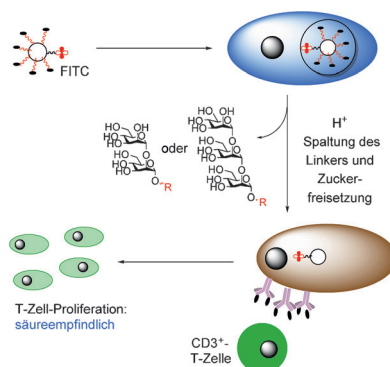
Intermetallische Phasen

M. R. Kotyrba,* E. Cuervo-Reyes,*
R. Nesper* 9742–9745

YAIC: A Bonding Chameleon with Heteropolyacetylene Features



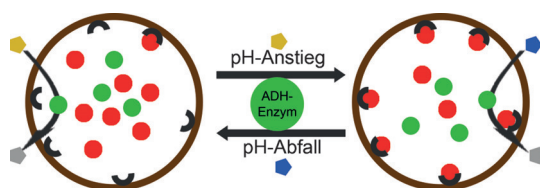
Ein Pathogen-Mimetikum, Glykodendrimer-beschichtete Latexkugeln mit säurelabilen Linkern (oben links), gehen Wechselwirkungen mit Antigen-präsentierenden Molekülen ein. Die Kugeln (sowohl mit kovalenter Vernetzung als auch mit säurelabilen Linkern) werden von Makrophagen (blau) effizient aufgenommen. Freigesetzte Zucker werden CD3⁺-T-Zellen angeboten, was eine T-Zell-Proliferation auslöst. FITC = Fluorescein-isothiocyanat.



Kohlenhydrate

R. Roychoudhury, P. A. Martinez,
T. Grinnage-Pulley, R. G. Schaut,
C. A. Petersen,
N. L. B. Pohl* 9746–9749

Acid-Triggered Degradable Reagents for Differentiation of Adaptive and Innate Immune Responses to *Leishmania*-Associated Sugars



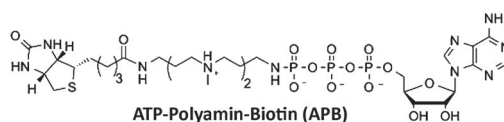
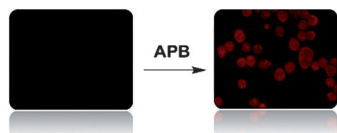
Niedermolekulare Triggermoleküle wurden verwendet, um Protein-Ligand-Wechselwirkungen in Riesenvesikeln (GUVs) reversibel an- und auszuschalten (siehe Bild; gelbe und blaue Fünfecke: NADH bzw. NAD⁺). Die Ergebnisse

zeigen, dass GUVs die Fähigkeit von Zellen nachahmen können, auf externe Reize durch den Start einer Signalkette zu reagieren, die eine reversible Strukturänderung im Vesikelinneren bewirkt.

Zellmimetika

R. J. R. W. Peters, M. Nijemeisland,
J. C. M. van Hest* 9750–9753

Reversibly Triggered Protein–Ligand Assemblies in Giant Vesicles



ATP-Analoga

A. E. Fouda,
M. K. H. Pflum* 9754–9757

Ein zellpermeables ATP-Analogon, ATP-Polyamin-Biotin (APB), kann als Cosubstrat für die Kinase-katalysierte Biotinylierung in Zellen eingesetzt werden. APB

bietet eine Grundlage für die Entwicklung weiterer zellpermeabler ATP-Analoga für die Zellkommunikationsforschung.

A Cell-Permeable ATP Analogue for Kinase-Catalyzed Biotinylation



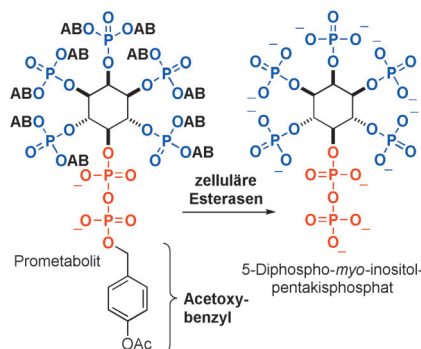


Prometabolite

I. Pavlovic, D. T. Thakor, L. Bigler,
M. S. C. Wilson, D. Laha, G. Schaaf,
A. Saiardi, H. J. Jessen* — 9758–9762



Prometabolites of 5-Diphospho-*myo*-inositol Pentakisphosphate



Vorstufen von 5-Diphospho-*myo*-inositol-pentakisphosphat mit biolabilen Schutzgruppen wurden synthetisiert und ihr Metabolismus *in vitro* und in Zellen untersucht. Acetoxybenzylphosphate und -phosphoanhydride wurden in Säugetiergeweben und Zellhomogenaten schnell entfernt. Der Prozess wurde mit Polyacrylamid-Gelelektrophorese analysiert, was außerdem zur Identifizierung unerwarteter Nebenprodukte führte.

Photokatalyse

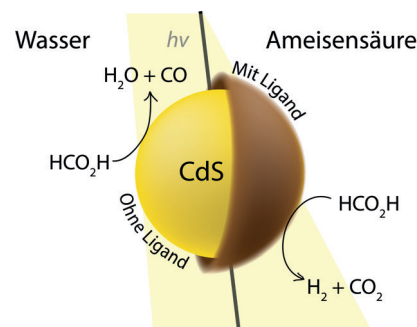


M. F. Kuehnle, D. W. Wakerley,
K. L. Orchard, E. Reisner* — 9763–9767



Photocatalytic Formic Acid Conversion on CdS Nanocrystals with Controllable Selectivity for H₂ or CO

Hut ab: In Gegenwart von CdS-Nanokristallen wird Ameisensäure unter Photokatalyse mit sichtbarem Licht selektiv in entweder H₂ oder CO umgewandelt. Welches Produkt entsteht, hängt vom Lösungsmittel und den Liganden auf der Partikeloberfläche ab. Der Katalysator behält seine hohe Photoaktivität unter Umgebungsbedingungen über mehrere Tage bei.



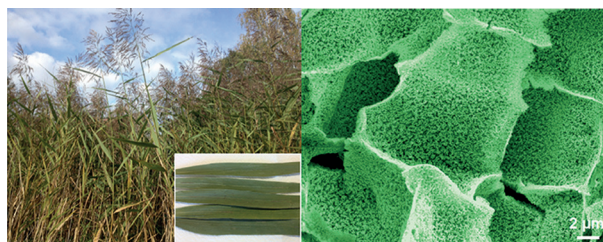
Innen-Rücktitelbild

Anodenmaterialien

J. Liu, P. Kopold, P. A. van Aken, J. Maier,
Y. Yu* — 9768–9772



Energy Storage Materials from Nature through Nanotechnology: A Sustainable Route from Reed Plants to a Silicon Anode for Lithium-Ion Batteries



Eine hoch poröse Si-C-Anode mit hierarchischem dreidimensionalem Aufbau entsteht durch magnesiothermische Reduktion einer Siliciumdioxid-Vorstufe aus Schilf und anschließendes Überzie-

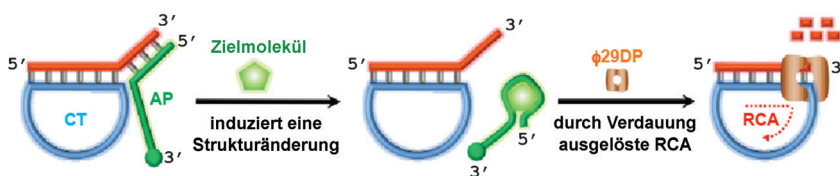
hen mit dünnen Kohlenstoffschichten. Die hoch poröse 3D-Struktur und die Kohlenstoffbeschichtung tragen stark zur Stabilität und elektrochemischen Leistungsfähigkeit der Nanokomposite bei.

DNA-Amplifikation

M. Liu, W. Zhang, Q. Zhang,
J. D. Brennan,* Y. Li* — 9773–9777

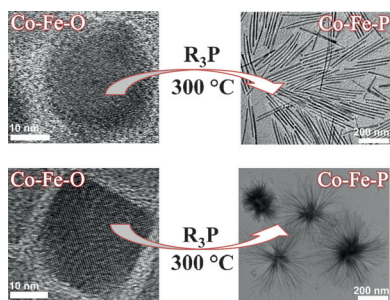


Biosensing by Tandem Reactions of Structure Switching, Nucleolytic Digestion, and DNA Amplification of a DNA Assembly



Schalten und Spalten: Ein DNA-Aptamer mit schaltbarer Struktur und phi29-DNA-Polymerase kooperieren in einem Biosensor. Bindung an das Zielmolekül erzeugt einen DNA-Einzelstrang, den die Poly-

merase in einen Primer für die Amplifikation am rollenden Ring (RCA) umwandelt. Der Prozess liefert langkettige DNA-Amplikons, die leicht nachweisbar sind. CT = Templating.

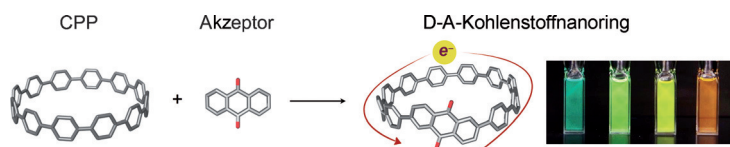


Anisotrope Co-Fe-P-Nanostäbe und andere Objekte wurden durch kontrollierte Phosphidierung von polyedrischen oder kubischen Co-Fe-O-Nanopartikeln erhalten. Die Produkte waren gute Katalysatoren der Sauerstoffentwicklung. Der Ansatz könnte zu einer allgemeinen Herstellungsmethode für Metallphosphide/phosphate für Katalyse und Energiespeicherung weiterentwickelt werden.

Nano-Dimetallphosphide

A. Mendoza-Garcia, H. Zhu, Y. Yu, Q. Li, L. Zhou, D. Su, M. J. Kramer, S. Sun* **9778–9781**

Controlled Anisotropic Growth of Co-Fe-P from Co-Fe-O Nanoparticles



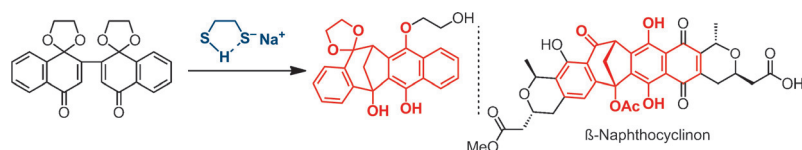
Cycloparaphenylene mit Akzeptoreinheiten (Anthrachinon und Tetracyananthracinodimethan) wurden synthetisiert. Diese Makrocyclen können als Donor-Akzeptor(D-A)-Moleküle beschrieben werden, wie ihr solvatofluorochromes und

elektrochemisches Verhalten sowie das deutlich separierte HOMO und LUMO bescheinigen. Die Befunde liefern eine neue Designstrategie für D-A-Systeme, die sich ringförmige π -Elektronensysteme zu Nutze macht.

Donor-Akzeptor-Systeme

T. Kuwabara, J. Oori, Y. Segawa, K. Itami* **9782–9785**

Curved Oligophenylenes as Donors in Shape-Persistent Donor–Acceptor Macrocycles with Solvatofluorochromic Properties



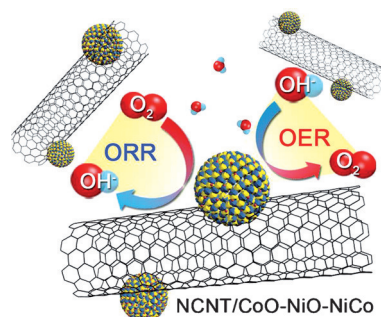
Komplexitätszuwachs: Eine neue Methode zum Aufbau von Bicyclo[3.2.1]-octadienon-Grundgerüsten umfasst die reduktive Cyclisierung von dimerem Naphthochinonmonoacetal in Gegenwart

des Mononatriumsalzes von 1,2-Ethandithiol. Bicyclo[3.2.1]octadienone sind mögliche Schlüsselbausteine für die Synthese von biologisch relevanten Naphthocyclinonen.

Reduktive Cyclisierung

Y. Ando, S. Hori, T. Fukazawa, K. Ohmori,* K. Suzuki* **9786–9789**

Toward Naphthocyclinones: Doubly Connected Octaketide Dimers with a Bicyclo[3.2.1]octadienone Core by Thiolate-Mediated Cyclization



Auf einer NiCo-Legierung beruht der difunktionelle Elektrokatalysator NCNT/CoO-NiO-NiCo mit hoher Stabilität in alkalischen Lösungen und Aktivität für Sauerstoffreduktion (ORR) und -entwicklung (OER). Bei der Einführung in die Luftporen von Zink-Luft-Batterien (wiederaufladbar oder nicht) bringt NCNT/CoO-NiO-NiCo eine vergleichbare oder bessere Leistung als Pt/C oder (Pt/C + IrO₂)-basierte Kathoden.

Difunktionelle Elektrokatalysatoren

X. Liu, M. Park, M. G. Kim, S. Gupta, G. Wu,* J. Cho* **9790–9794**

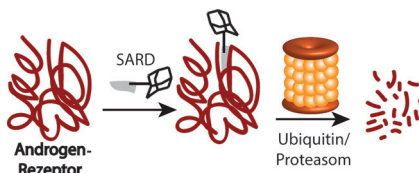
Integrating NiCo Alloys with Their Oxides as Efficient Bifunctional Cathode Catalysts for Rechargeable Zinc–Air Batteries





Tumortheraeutika

J. L. Gustafson, T. K. Neklesa, C. S. Cox,
A. G. Roth, D. L. Buckley, H. S. Tae,
T. B. Sundberg, D. B. Stagg, J. Hines,
D. P. McDonnell, J. D. Norris,
C. M. Crews* — 9795 – 9798



Tumoren Einhalt gebieten: Tumorwachstum ist in erster Linie auf die Wirkung des Androgenrezeptors (AR) zurückzuführen. Resistenzen auf aktuelle Chemotherapien gegen Prostatakrebs können auftreten, wenn der AR entweder überexprimiert oder mutiert wird. Durch Kupplung eines AR-Agonisten an einen hydrophoben Adamantylrest wurde ein Molekül erhalten, das den AR-Abbau sogar in wirkstoffresistenten Prostatatumorzellen induziert.



Small-Molecule-Mediated Degradation of the Androgen Receptor through Hydrophobic Tagging

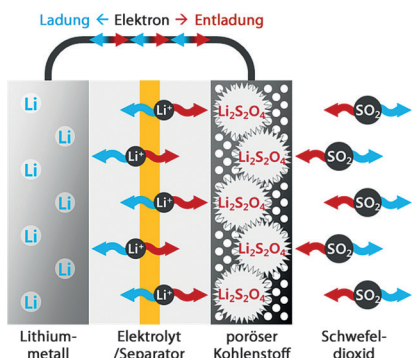


Lithiumionenbatterien

H.-D. Lim, H. Park, H. Kim, J. Kim, B. Lee,
Y. Bae, H. Gwon, K. Kang* — 9799 – 9803



A New Perspective on Li-SO₂ Batteries for Rechargeable Systems



Energiespeicherung: Li-SO₂-Batterien wurden bisher lediglich als Primärzellen verwendet, nun kann basierend auf der reversiblen Bildung und Zersetzung des festen Produkts Li₂S₂O₄ eine wiederaufladbare Li-SO₂-Batterie realisiert werden (siehe Bild). Die Energieeffizienz des Li-SO₂-Systems ist deutlich besser als die des Li-O₂-Systems.

Rücktitelbild

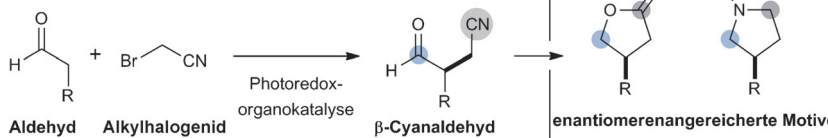


Synthesemethoden

E. R. Welin, A. A. Warkentin, J. C. Conrad,
D. W. C. MacMillan* — 9804 – 9808



Enantioselective α -Alkylation of Aldehydes by Photoredox Organocatalysis: Rapid Access to Pharmacophore Fragments from β -Cyanoaldehydes



Eine Kombination von Photoredoxkatalyse und Enaminkatalyse ermöglichte die Entwicklung einer enantioselectiven Cyanoalkylierung von Aldehyden. Mit dem

synergetischen Katalyseverfahren können zwei äußerst vielseitige und zugleich orthogonale Funktionen miteinander gekuppelt werden.



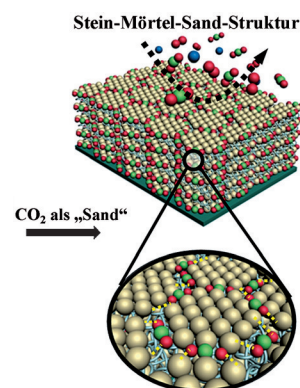
Gasundurchlässige Filme

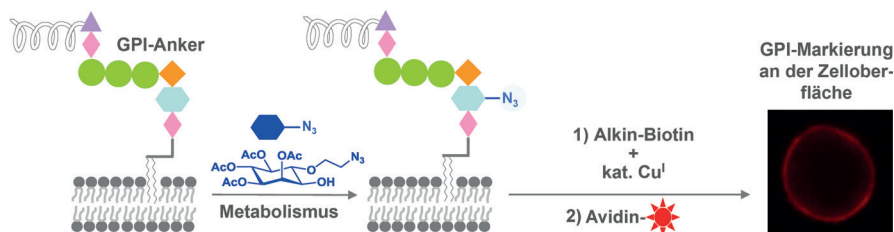
Y. Dou, T. Pan, S. Xu, H. Yan, J. Han,*
M. Wei,* D. G. Evans,
X. Duan — 9809 – 9814



Transparent, Ultrahigh-Gas-Barrier Films with a Brick-Mortar-Sand Structure

Molekulares Mauerwerk: Durchsichtige, äußerst gasundurchlässige Filme mit „Stein-Mörtel-Sand“-Struktur wurden durch Schichtung von XAl-Doppelhydroxid-Nanoplättchen (LDH, X = Mg, Ni, Zn und Co) („Steine“) und Polyacrylsäure („Mörtel“) und Einfüllen von CO₂ („Sand“) hergestellt. Die sehr hohen Gasbarrieren der Filme wurden durch experimentelle und theoretische Studien gemessen und erklärt.





Süß und klebrig: Eine effektive Strategie zum Stoffwechsel-Engineering von Glycosylphosphatidylinositolen (GPIs) und daran verankerten Proteinen an der Zelloberfläche nutzt azidmodifizierte Inositol-

Derivate (blaues Sechseck). Mithilfe von Klick-Chemie lassen sich so GPI-verankerte Proteine in lebenden Zellen mit verschiedenen Markierungen für biologische Studien versehen.

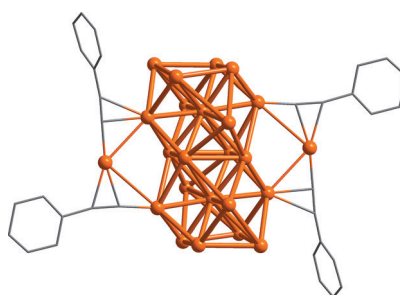
Glycolipide

L. Lu, J. Gao, Z. Guo* — 9815–9818

Labeling Cell Surface GPIs and GPI-Anchored Proteins through Metabolic Engineering with Artificial Inositol Derivatives



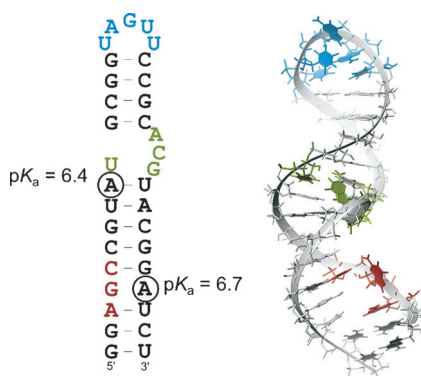
Die goldene Mitte: Der Alkynyl-geschützte Goldnanocluster $[\text{Au}_{24}(\text{C}\equiv\text{CPh})_{14}(\text{PPh}_3)_4](\text{SbF}_6)_2$ enthält einen Au_{22} -Kern aus zwei zentrierten Au_{13} -Kuboktaedern, die eine quadratische Fläche teilen. Zwei stapelförmige $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ -Motive befinden sich rund um das Zentrum des Stäbchen-artigen Au_{22} -Kerns. Der Au_{24} -Nanocluster emittiert stark in der Nah-IR-Region ($\lambda_{\text{max}} = 925 \text{ nm}$). Au orange, C grau.



Goldnanocluster

X.-K. Wan, W. W. Xu, S.-F. Yuan, Y. Gao,*
X. C. Zeng, Q.-M. Wang* — 9819–9822

A Near-Infrared-Emissive Alkynyl-Protected Au_{24} Nanocluster



Stark verschoben: Zwei Adenine in der hoch konservierten und katalytisch essenziellen Domäne 5 von Gruppe-II-Introns werden bei physiologischen pH-Werten protoniert. Die dazugehörigen dynamischen Gleichgewichte spielen bei der Assemblierung von Gruppe-II-Introns und ihren katalytischen Prozessen eine wichtige Rolle.

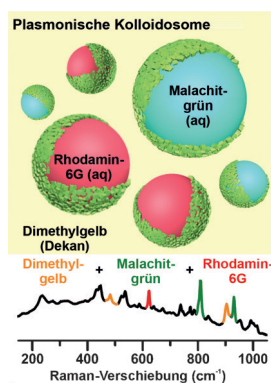
RNA-Strukturen

M. Pechlaner, D. Donghi, V. Zelenay,
R. K. O. Sigel* — 9823–9826

Protonation-Dependent Base Flipping at Neutral pH in the Catalytic Triad of a Self-Splicing Bacterial Group II Intron



Toxinnachweis: Plasmonische Kolloidosome aus Silbernanowürfeln wurden als emulsionsbasierte dreidimensionale Plattformen für die oberflächenverstärkte Ramanstreuung (SERS; siehe Bild) hergestellt. Die Kolloidosome zeigen eine hervorragende mechanische Stabilität, flexible Größenjustierbarkeit, vielseitige Mischbarkeit und eine hohe Empfindlichkeit für die Quantifizierung von subfemtomolarem Toxin mittels SERS.



Sensoren

G. C. Phan-Quang, H. K. Lee, I. Y. Phang,
X. Y. Ling* — 9827–9831

Plasmonic Colloidosomes as Three-Dimensional SERS Platforms with Enhanced Surface Area for Multiphase Sub-Microliter Toxin Sensing

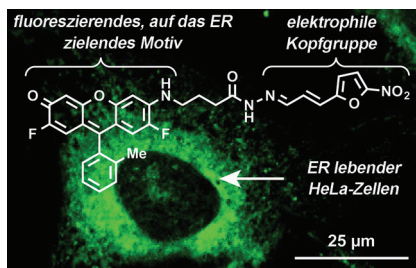


Subzelluläres Targeting

J. M. Meinig, L. Fu,
B. R. Peterson* 9832–9835



Synthesis of Fluorophores that Target Small Molecules to the Endoplasmic Reticulum of Living Mammalian Cells



Zielvereinbarung: Fluorierte hydrophobe Analoga von Rhodol sammeln sich im endoplasmatischen Retikulum (ER) von HeLa-Zellen an. Bei Verknüpfen dieses hoch fluoreszierenden, auf das ER zielenden Motivs mit einer 5-Nitrofuranyl-Kopfgruppe wird das Ubiquitin-Proteasom-System selektiv inhibiert. Diese Rhodol-derivate bieten damit eine neue Methode zur Adressierung ER-assoziiierter Proteine und Reaktionswege durch niedermolekulare Verbindungen.

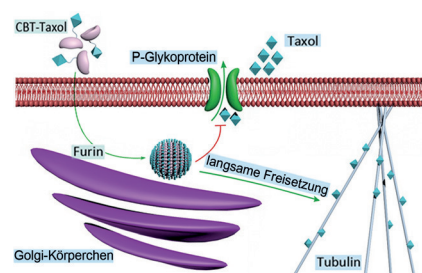
Wirkstoffresistenz

Y. Yuan, L. Wang, W. Du, Z. Ding, J. Zhang,
T. Han, L. An, H. Zhang,*
G. Liang* 9836–9840



Intracellular Self-Assembly of Taxol Nanoparticles for Overcoming Multidrug Resistance

Widerstand zwecklos: Ein Taxol-Derivat wurde entwickelt, das einer Furin-kontrollierten Kondensation und Selbstorganisation zu Taxol-Nanopartikeln unterliegt. Durch die langsame Freisetzung des Antikrebswirkstoffs aus den Nanopartikeln werden auch Taxol-resistente Krebszellen und Tumoren angegriffen.

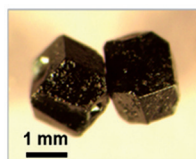
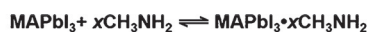


Perovskitsolarzellen

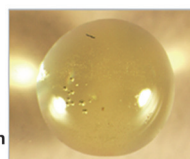
Z. Zhou, Z. Wang, Y. Zhou, S. Pang,*
D. Wang, H. Xu, Z. Liu, N. P. Padture,
G. Cui* 9841–9845



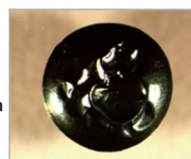
Methylamine-Gas-Induced Defect-Healing Behavior of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Thin Films for Perovskite Solar Cells



CH_3NH_2 -Exposition



Entfernen von CH_3NH_2



Filmreife Reaktion: Die Umsetzung dünner Perovskitfilme aus $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) mit Methylamingas induziert einen raschen Kollaps der Perovskitstruktur und die Bildung einer flüssigen Phase. Das Abziehen des Gases führt zur

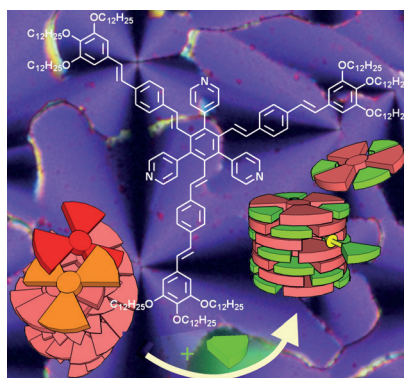
Wiederherstellung der Perovskitstruktur, wobei ein glatter, defektfreier Film erhalten wird. Der Einsatz des Films in Perovskitsolarzellen verstärkt deren Antwortverhalten.

Flüssigkristalle

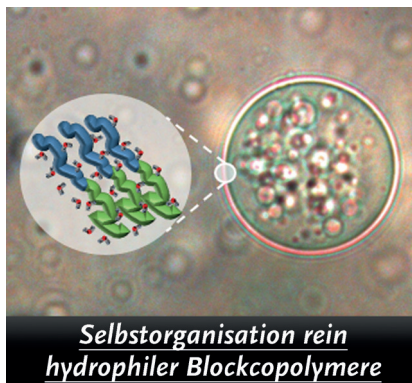
M. Lehmann,* P. Maier 9846–9850



Formstabile, sterisch überfrachtete Sternmesogene – von ungewöhnlichen kolumnaren Dimerstapeln zu Supermesogenen



Stilbenoide Superstars: Im Kern sterisch überfrachtete stilbenoide Sternmesogene packen in einer außergewöhnlichen helikal-kolumnaren Dimerphase (links unten im Bild). Pyridylgruppen in den Zwischenräumen der Arme binden einfache aromatische Carbonsäuren und wandeln die Dimerphase schrittweise in eine kolumnare Phase von Supermesogenen um (rechts).



Selbstorganisation rein hydrophiler Blockcopolymerer

Ab ins Wasser: Zur Untersuchung der Selbstorganisation vollständig hydrophiler Diblockcopolymerer zu vesikulären Aggregaten wurden verschiedene Polysaccharid-basierte Blockcopolymerer hergestellt und ihre rein wässrigen Lösungen mit einer Reihe von Techniken untersucht. Die Systeme bilden in Abhängigkeit von Polymerkonzentration und -zusammensetzung spontan kleine Vesikel (< 500 nm) und μm -große Riesenvesikel (> 5 μm).

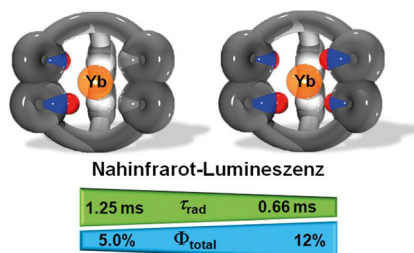
Vesikelbildung

S. M. Brosnan,* H. Schlaad,*
M. Antonietti ————— 9851–9855

Wässrige Selbstorganisation von rein hydrophilen Blockcopolymeren hin zu Riesenvesikeln



Wohlig Wärme: Durch Kombination von herkömmlichen Optimierungsstrategien mit einem neuen Ansatz konnten Ytterbium-Cryptate mit Nahinfrarot-Lumineszenz realisiert werden, die Quantenausbeuten bis 12% erreichen. Der Schlüssel zu diesen erfolgreichen Luminophoren ist ein Ligandendesign, das metallbasierte strahlende Übergänge deutlich konkurrenzfähiger zu Löschprozessen macht.



Nahinfrarot-Lumineszenz

C. Doffek, M. Seitz* ————— 9856–9858

Die radiative Lebensdauer von Ytterbium-Cryptaten mit Nahinfrarot-Lumineszenz – Der Schlüssel zu extrem hohen Quantenausbeuten



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.



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

Angewandte Berichtigung

In dieser Zuschrift wurde versehentlich ein falscher Wert für das Redoxpotential in der Bildunterschrift von Abbildung 2 angegeben. Das Chronoamperometrie-Experiment wurde bei -455 mV gegen SHE durchgeführt und nicht bei -340 mV gegen SHE wie ursprünglich angegeben.

Die Autoren entschuldigen sich für dieses Versehen, das keine Auswirkungen auf die Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Zuschrift hat.

Induction of a Proton Gradient across a Gold-Supported Biomimetic Membrane by Electroenzymatic H_2 Oxidation

Ó. Gutiérrez-Sanz, C. Tapia,
M. C. Marques, S. Zacarias,
M. Vélez, I. A. C. Pereira,
A. L. De Lacey* ————— 2722–2725

Angew. Chem. 2015, 127

DOI: 10.1002/ange.201411182