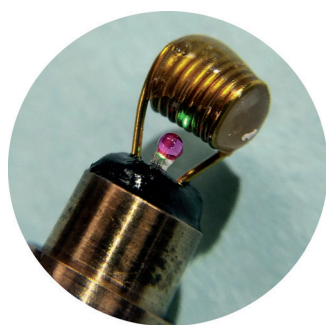
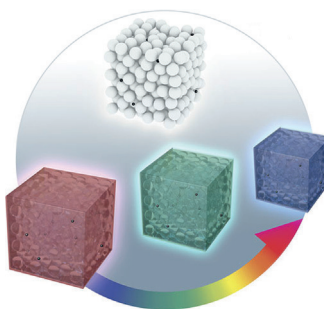


... Iridoid-Synthase (IRIS) produziert Nepetalactol, eine Vorstufe für Wirkstoffe wie Vincristin. In ihrer Zuschrift auf S. 15698 ff. präsentieren E. Oldfield, R.-T. Guo et al. die Strukturen von IRIS aus *Cantharanthus roseus* im Komplex mit NADP und dem Substrat 10-Oxogeranial. Die Strukturen zeigen, wie Nepetalactol und das Beiprodukt Oxo-Citronellal gebildet werden, und geben einen Einblick in die Biosynthese von Iridoiden und kardialen Glycosiden.

Winkelunabhängige Strukturfarbe

In ihrer Zuschrift auf S. 15588 ff. zeigen Y. Takeoka et al. thermisch einstellbare Hydrogele mit einer winkelunabhängigen farbgebenden Struktur, die aus kolloidalen amorphen Arraytemplaten und Ruß hergestellt wurden.

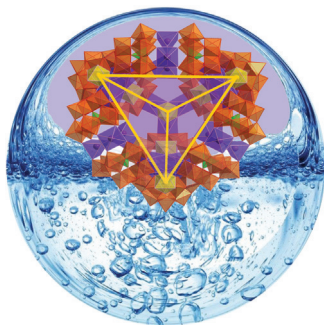


NMR-Spektroskopie

In der Zuschrift auf S. 15664 ff. berichten W. H. Casey et al. über eine mit einem Glasfaserkabel verbundene Rubinkugel, die Druckbestimmungen in einem neu entwickelten NMR-Probenkopf ermöglicht.

Polyoxometallate

Das POM-System mit der bisher höchsten Zahl an 4f-Ionen wurde hergestellt. Wie M. Ibrahim, A. K. Powell et al. auf S. 15795 ff. beschreiben, enthält es 30 Dy^{III}-, 8 Co^{II}- und 108 W^{VI}-Metallzentren und ist ein Einzelmolekülmagnet.



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*

15538 – 15541

Autoren-Profil



„In der Zukunft sehe ich mich, die Hochschulverwaltung vor Frust zum Weinen gebracht zu haben.
Die größte Herausforderung für Wissenschaftler ist unser erstickendes und reflexives elitäres Denken ...“
Dies und mehr von und über William H. Casey finden Sie auf Seite 15542.

William H. Casey _____ 15542

Nachrichten



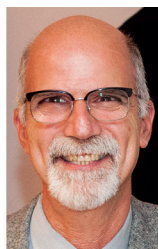
S. Cosnier



D. Lincot



W. B. Motherwell



M. Prato



K. Grela

Preise 2015 der Société
Chimique de France _____ 15543

Bücher

Lanthanides and Actinides in Molecular
Magnetism

Richard A. Layfield, Muralee Murugesu

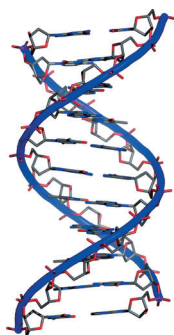
rezensiert von A. Powell* _____ 15544

Highlights

DNA-Reparatur

T. Carell* _____ 15546 – 15549

DNA-Reparatur



DNA wird ständig durch verschiedenste endo- und exogene Vorgänge beschädigt. Reparatursysteme durchsuchen das Genom konstant nach solchen Schäden und ersetzen beschädigte und fehlgepaarte Basen, was letztendlich der DNA-Doppelhelix die sichere Speicherung genetischer Information ermöglicht. Der diesjährige Nobelpreis für Chemie wurde an Pioniere dieses Gebiets, T. Lindahl, P. Modrich und A. Sancar, vergeben.

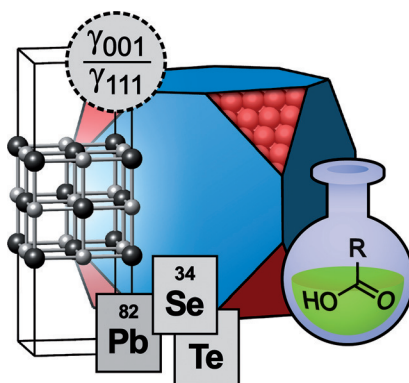
Kurzaufsätze

Nanostrukturen



V. L. Deringer,
R. Dronskowski* _____ 15550 – 15557

Von atomistischer Oberflächenchemie zu Nanokristallen funktionaler Chalkogenide



Nanokristalle nach Maß? Die geschickte Verknüpfung von Theorie und Experiment verspricht neue Einblicke in die Chemie nanokristalliner Materialien. Dieser Kurzaufsatz beschreibt solche Brückenschläge – beispielhaft für Chalkogenide der vierten Hauptgruppe, von freien Oberflächen zu Nanokristallen, und mit dem langfristigen Ziel einer rationalen Synthesepaltung im Blick.

Aufsätze

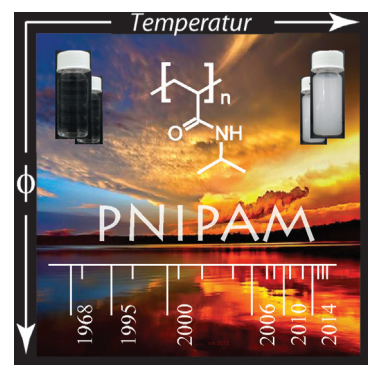
Polymer-Phasendiagramme

A. Halperin,* M. Kröger,*
F. M. Winnik* _____ 15558 – 15586



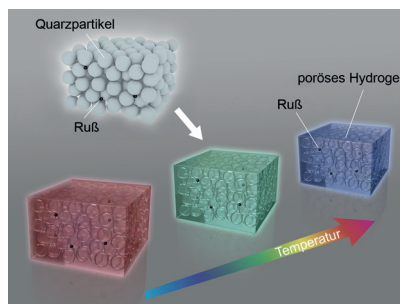
Poly(*N*-isopropylacrylamid)-
Phasendiagramme: 50 Jahre Forschung

Noch nicht geklärt: Im Verlaufe der letzten 50 Jahre ist PNIPAM ein führender Vertreter der wachsenden Familie temperatur- und reizempfindlicher Polymere geworden. Seine thermische Antwort beruht auf seinem Phasenverhalten. Trotz nunmehr 50 Jahren der Forschung zeichnet sich ein eindeutiges Bild noch immer nicht ab. Der vorliegende Aufsatz führt nach wie vor offene Fragen auf diesem Gebiet vor Augen.



Zuschriften

Farbige Hydrogele: Thermisch abstimmbare Hydrogele mit winkelunabhängiger Strukturfarbe wurden aus kolloidalen amorphen Templaten und kleinen Mengen Kohlenstoffruß hergestellt (siehe Bild). Die bunt gefärbten Hydrogele wechseln in Abhängigkeit von der Wassertemperatur schnell und reversibel ihren Farbton.

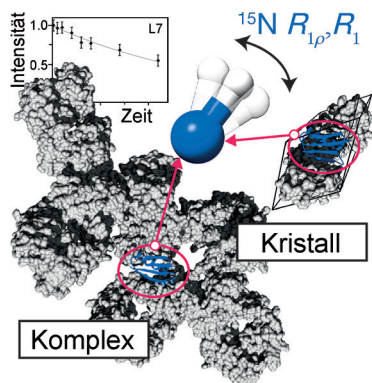


Weiche Materie

Y. Ohtsuka, T. Seki,
Y. Takeoka* 15588 – 15593

Thermally Tunable Hydrogels Displaying Angle-Independent Structural Colors

Frontispiz

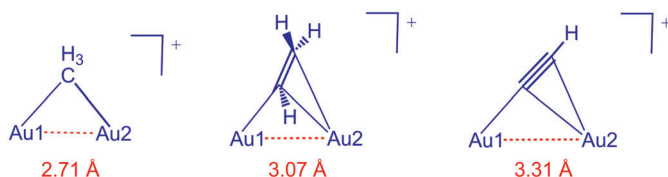


Proteindynamik: Um den Einfluss verschiedener intermolekularer Wechselwirkungen auf die Proteindynamik zu untersuchen, wurden ortsspezifische ^{15}N -Relaxationsmessungen für ein GB1-Protein in einem Kristall und in einem Antikörperkomplex mit einem Molekulargewicht von mehr als 300 kDa verglichen (siehe Bild). Der Ansatz ermöglicht einen direkten Zugang zur Dynamik eines Proteins in großen Proteinkomplexen.

Festkörper-NMR-Spektroskopie

J. M. Lamley, C. Öster, R. A. Stevens,
J. R. Lewandowski* 15594 – 15598

Intermolecular Interactions and Protein Dynamics by Solid-State NMR Spectroscopy



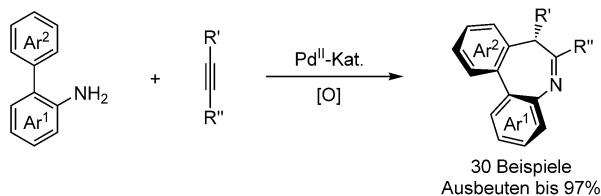
Aurophil: Der erste Methyl-verbrückte kationische Digoldkomplex, $[(^{\text{Dipp}}_2\text{ArMe}_2\text{P})\text{Au}(\mu\text{-CH}_3)\text{Au}(\text{PMe}_2\text{Ar}^{\text{Dipp}}_2)]^+$ ($\text{Ar}^{\text{Dipp}}_2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)_2$), wird von einem sterisch anspruchsvollen Terphenylphosphin-

Liganden stabilisiert. Die aurophile Wechselwirkung in diesem Komplex ist mit der in $\{\text{Au}_2(\mu\text{-H})\}^+$ -Verbindungen vergleichbar und stärker als in den Vinyl- und Acetylid-verbrückten Analoga (siehe Schema).

Digoldkomplexe

M. F. Espada, J. Campos,*
J. López-Serrano, M. L. Poveda,
E. Carmona* 15599 – 15604

Methyl-, Ethenyl-, and Ethynyl-Bridged Cationic Digold Complexes Stabilized by Coordination to a Bulky Terphenylphosphine Ligand



Ringübergreifend: Die Titelreaktion liefert siebengliedrige Stickstoffheterocyclen mit Biaryl-Einheit. Eine Reihe ungeschützter o-Arylaniline und interner Alkine ergibt die Dibenzo[b,d]azepine mit Imin-Funktion in

hohen Ausbeuten und mit ausgezeichneten Diastereoselektivitäten bezüglich der beiden verschiedenartigen stereogenen Elemente.

C-H-Aktivierung

Z. Zuo, J. Liu, J. Nan, L. Fan, W. Sun,
Y. Wang, X. Luan* 15605 – 15609

Highly Stereoselective Synthesis of Imine-Containing Dibenzo[b,d]azepines by a Palladium(II)-Catalyzed [5+2] Oxidative Annulation of o-Arylanilines with Alkynes

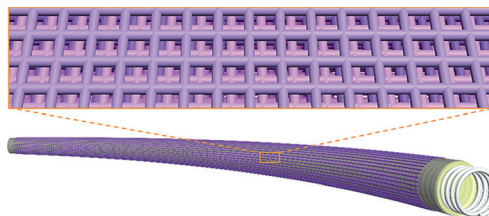


Metall-Luft-Batterien

Y. Xu, Y. Zhang, Z. Guo, J. Ren, Y. Wang,*
H. Peng* 15610–15614



Flexible, Stretchable, and Rechargeable
Fiber-Shaped Zinc–Air Battery Based on
Cross-Stacked Carbon Nanotube Sheets



Faserförmige Zink-Luft-Batterien mit her-
vorragenden elektrochemischen Eigen-
schaften wurden aus verbundenen und
über Kreuz gelegten Kohlenstoff-

nanoröhren-Schichten hergestellt (siehe
Bild). Die Batterien sind flexibel und
dehnbar und eignen sich damit für trag-
bare elektronische Bauelemente.



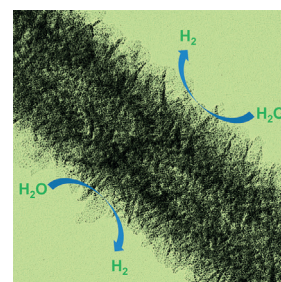
Wasserstoffentwicklung

F. X. Ma, H. B. Wu, B. Y. Xia, C. Y. Xu,
X. W. Lou* 15615–15619



Hierarchical β -Mo₂C Nanotubes
Organized by Ultrathin Nanosheets as
a Highly Efficient Electrocatalyst for
Hydrogen Production

Blatt für Blatt: Hierarchische β -Mo₂C-
Nanoröhren, die aus ultradünnen Nano-
blättern bestehen, wurden entworfen und
synthetisiert. Die elektrokatalytische Lei-
stung dieser Nanoröhren bei der Wasser-
stoffentwicklung ist ohne weitere Aufar-
beitung wegen der sehr kleinen primären
Nanokristallite, einer großen zugängli-
chen Oberfläche, eines schnellen
Ladungstransfers und einer einzigartigen
Röhrenstruktur ausgezeichnet.

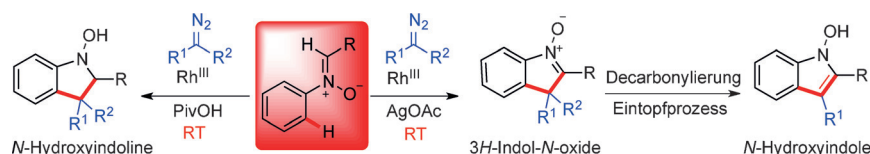


Heterocyclensynthese

Y. Yang, X. Wang, Y. Li,
B. Zhou* 15620–15624



A [4+1] Cyclative Capture Approach to
3*H*-Indole-*N*-oxides at Room Temperature
by Rhodium(III)-Catalyzed C–H
Activation



Doppelter Einschub: Eine Rhodium(III)-
katalysierte [4+1]-Cyclisierung unter C–H-
Oxidation verknüpft Nitrone mit Diazo-
reagentien zu 3*H*-Indol-*N*-oxiden. Die

Reaktion läuft schon bei Raumtemperatur
ab und eignet sich auch zur Synthese von
N-Hydroxyindolen und -indolenen. Piv =
Pivaloyl.



Biomolekulare Erkennung

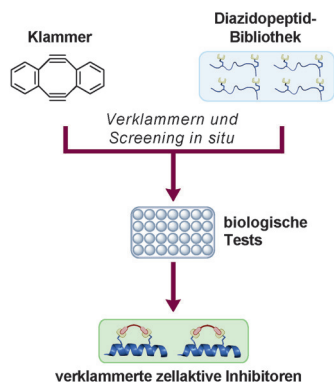
S. Tommasone, C. Talotta, C. Gaeta,*
L. Margarucci, M. C. Monti,
A. Casapullo,* B. Macchi, S. P. Prete,
A. Ladeira De Araujo,
P. Neri* 15625–15629



Biomolecular Fishing for Calixarene
Partners by a Chemoproteomic Approach

Fang des Tages: Der beste biomolekulare
Partner für einen gegebenen Calixaren-
Wirt kann in einem Rohextrakt von HeLa-
Zellen aufgefunden werden. Im Speziellen
hatte ein einfaches *p*-Acetamidocalix-
[4]aren die Befähigung zur molekularen
Erkennung von Proteindisulfid-Isomerase
(PDI). Unabhängige Studien bestätigten
dessen hohe Affinität für PDI ($K_D =$
11 μ M), die Hemmung der Chaperonak-
tivität von PDI und zytotoxische Aktivität
gegen zwei Krebszelllinien.



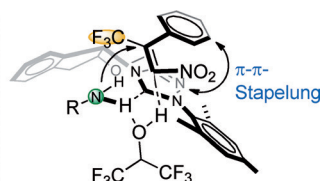


Zwei Schritte auf einmal: Ein gespanntes Cycloidiin verklammert Diazopeptide direkt im Medium eines Zellkulturtests. Dieser bequeme In-situ-Ansatz erleichtert die Suche nach zellaktiven verklammerten Peptiden im Hochdurchsatzformat. Seine Anwendung auf die p53-MDM2-Wechselwirkung lieferte einen neuen Inhibitor, für den eine Kristallstruktur mit MDM2 erhalten wurde.

Verklammerte Peptide

Y. H. Lau, Y. Wu, M. Rossmann, B. X. Tan, P. de Andrade, Y. S. Tan, C. Verma, G. J. McKenzie, A. R. Venkataraman, M. Hyvönen, D. R. Spring* — 15630–15633

Double Strain-Promoted Macrocyclization for the Rapid Selection of Cell-Active Stapled Peptides



Asymmetrische konjugierte Addition

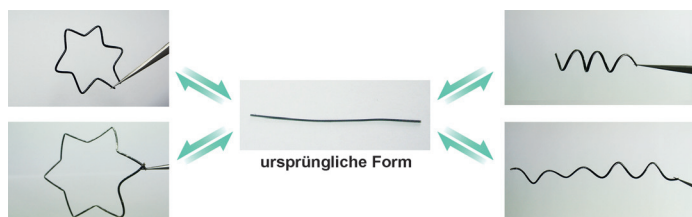
L. Wang, J. Chen, Y. Huang* — 15634–15638

Highly Enantioselective Aza-Michael Reaction between Alkyl Amines and β -Trifluoromethyl β -Aryl Nitroolefins



Ein chirales N-heterocyclisches Carben (NHC) vermittelt die hoch enantioselektive Aza-Michael-Reaktion von aliphatischen Aminen, die, wegen ihrer Basizität, mit früheren Katalysesystemen inkompa-

tibel waren. Die Aktivierung des Amin-Nukleophils (durch Anheben des HOMO) ermöglichte die Synthese von chiralen trifluormethylierten 1,2-Diaminen mit bis zu 98% ee (siehe Schema).



Energiespeicherung

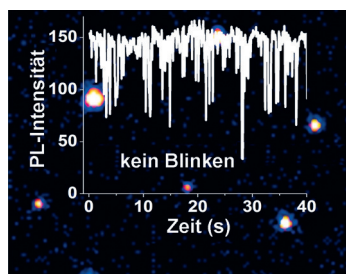
J. Deng, Y. Zhang, Y. Zhao, P. Chen, X. Cheng, H. Peng* — 15639–15643

A Shape-Memory Supercapacitor Fiber



Ein smarterer Superkondensator: Ein Superkondensator mit Formgedächtnis wurde hergestellt, indem Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren auf einen Polyurethanträger aufgewickelt wurden (siehe

Bild). Die elektrochemische Aktivität wird während der Deformation, im deformierten Zustand und nach Rückstellung gut beibehalten.



Nicht blinzeln! Die Lumineszenz von CsPbBr₃-Nanokristallen (NCs) ist besser geeignet für hochwertige Displayanwendungen als die herkömmlichen CdSe-basierten kolloidalen Quantenpunkte. Kolloidale Dispersionen, einzelne NCs und dünne CsPbBr₃-Filme zeigen fast ideale Photolumineszenzquantenausbeuten sowie schmale Spektralfenster, vernachlässigbare Selbstabsorption, temperaturunabhängige Chromatizität und kein Blinken.

Photolumineszenz

A. Swarnkar, R. Chulliyil, V. K. Ravi, M. Irfanullah, A. Chowdhury, A. Nag* — 15644–15648

Colloidal CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals: Luminescence beyond Traditional Quantum Dots



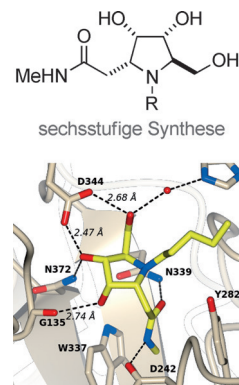
Enzym-Inhibitoren

M. Bergeron-Brelek, J. Goodwin-Tindall,
N. Cekic, C. Roth, W. F. Zandberg,
X. Shan, V. Varghese, S. Chan, G. J. Davies,
D. J. Vocadlo,*
R. Britton* 15649 – 15653



A Convenient Approach to Stereoisomeric
Iminocyclitols: Generation of Potent
Brain-Permeable OGA Inhibitors

Inhibitoren für's Hirn: Eine Epimerisie-
rungsstrategie führt direkt zu stereoiso-
meren Iminocyclitlen als Inhibitoren für
die O-GlcNAcase (OGA) – das Enzym,
das die O-GlcNAc-Abspaltung von Pro-
teinen in Zellkern und Zytoplasma kataly-
siert. Die Bindung dieser Inhibitoren an
ein bakterielles OGA-Homologes wurde
nachgewiesen, und es wurde gezeigt, dass
sie in Nagergehirne eindringen.

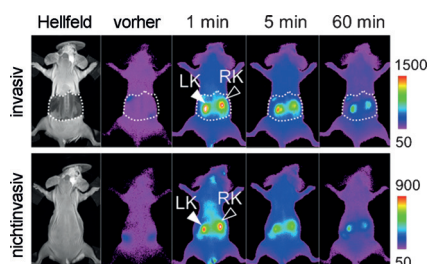


In-vivo-Bildgebung

M. X. Yu, J. B. Liu, X. H. Ning,
J. Zheng* 15654 – 15658



High-contrast Noninvasive Imaging of
Kidney Clearance Kinetics Enabled by
Renal Clearable Nanofluorophores



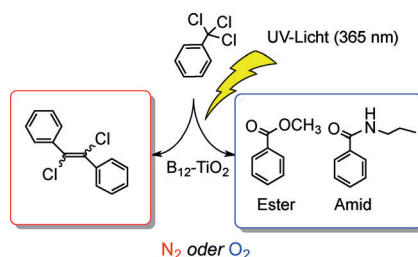
Goldregen: Über die Nieren ausscheid-
bare NIR-emittierende Goldnanopartikel
ermöglichen die nichtinvasive Bestim-
mung der Clearance-Kinetik mit hohem
Kontrast durch In-vivo-Fluoreszenzver-
fahren.

Hybridkatalysatoren

H. Shimakoshi,*
Y. Hisaeda* 15659 – 15663



Oxygen-Controlled Catalysis by Vitamin
B₁₂-TiO₂: Formation of Esters and Amides
from Trichlorinated Organic Compounds
by Photoirradiation



Durch Sauerstoff schaltbar ist ein
Cobalamin(B₁₂)-TiO₂-Hybridkatalysator
bei der Dechlorierung trichlorierter orga-
nischer Verbindungen. Immobilisiertes
B₁₂ überführt bei Bestrahlung mit UV-
Licht unter milden Bedingungen (bei
Raumtemperatur an Luft) trichlorierte
organische Verbindungen in Ester und
Amide, während unter Stickstoff Benzo-
trichlorid zu Dichlorstilben reagiert.

Geochemie

G. Ochoa, C. D. Pilgrim, M. N. Martin,
C. A. Colla, P. Klavins, M. P. Augustine,
W. H. Casey* 15664 – 15667

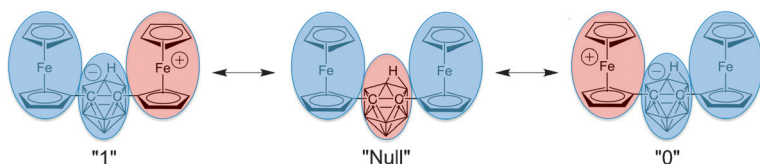


²H and ¹³⁹La NMR Spectroscopy in
Aqueous Solutions at Geochemical
Pressures

Eine Rubinkugel, die mit einem Glasfa-
serkabel verbunden ist, ermöglicht
Druckbestimmungen in einem neu
entwickelten NMR-Probenkopf (siehe
Bild). Die Experimente konnten in wäs-
rigen Lösungen bei Drücken durchgeführt
werden, wie sie an der unteren kontinen-
talen Erdkruste herrschen.



Innen-Rücktitelbild



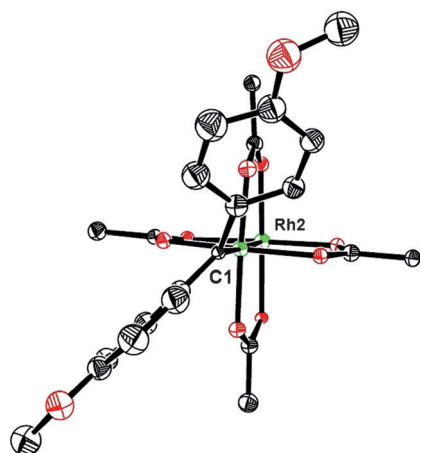
Zwitterionische molekulare Schalter: Eine gemischtvalente Neutralverbindung wurde synthetisiert und charakterisiert. Spektroskopische Daten und TD-DFT-Rechnungen sprechen für einen über die

Brückeneinheit vermittelten Ladungstransfer und für einen ladungsfreien Nullzustand, der für Anwendungen als molekularer QCA-Schalter unentbehrlich ist.

Molekulare Schalter

J. A. Christie, R. P. Forrest, S. A. Corcelli, N. A. Wasio, R. C. Quardokus, R. Brown, S. A. Kandel, Y. Lu, C. S. Lent, K. W. Henderson* — 15668 – 15671

Synthesis of a Neutral Mixed-Valence Diferrocenyl Carborane for Molecular Quantum-Dot Cellular Automata Applications



Sieh' an, sieh' an! Ein Dirhodiumtetracarboxylat-Carbenkomplex mit der prototypischen Reaktivität dieser Carbenklasse konnte erstmals durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Diese Spezies sind nicht nur für Katalysen außerordentlich wichtig, sondern, wie sich zeigte, auch zur Transmetallierung mit Au^I befähigt, sodass nun ein praktischer Weg für systematische Studien an Goldcarbenen offensteht.

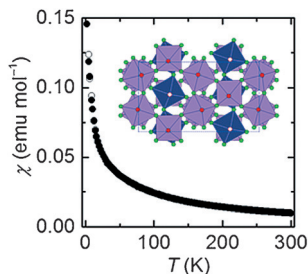
Carbenkomplexe

C. Werlé, R. Goddard, A. Fürstner* — 15672 – 15676

The First Crystal Structure of a Reactive Dirhodium Carbene Complex and a Versatile Method for the Preparation of Gold Carbenes by Rhodium-to-Gold Transmetalation



Gleichge-Spin-te: Antiferromagnetische kristalline Festkörper mit einem Kagome-Netzwerk aus $S = 1/2$ -Ionen werden für zweidimensionale Quantenspin-Flüssigkeiten gesucht. Bis vor kurzem beruhten sämtliche bekannten Beispiele auf Cu²⁺-Ionen. Hier werden nun Ionothermalsynthese, Struktur und magnetische Eigenschaften einer Familie organisch-anorganischer Hybridfestkörper mit antiferromagnetischen Kagome-Schichten aus V⁴⁺-Ionen mit $S = 1/2$ vorgestellt.



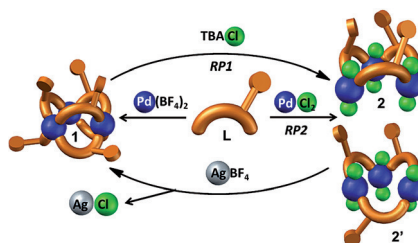
Antiferromagnetische Festkörper

L. Clark, F. H. Aidoudi, C. Black, K. S. A. Arachchige, A. M. Z. Slawin, R. E. Morris, P. Lightfoot* — 15677 – 15681

Extending the Family of V⁴⁺ $S = 1/2$ Kagome Antiferromagnets



Chirale Seerose: Chirale nichtsymmetrische Bispyridyl-Liganden koordinieren an vierbindiges Pd^{II} und bilden den großen symmetrischen Komplex Pd₃L₆ mit 60 Chiralitätszentren in enantiomerenreiner Form. Chlorid zerlegt dieses Molekül in das kleinere Pd₃L₃Cl₆, die Zugabe von Silberkationen kehrt diesen Prozess aber leicht um.



Chirale Komplexe

O. Jurček,* P. Bonakdarzadeh, E. Kalenius,* J. M. Linnanto, M. Groessl, R. Knochenmuss, J. A. Ihalainen, K. Rissanen* — 15682 – 15687

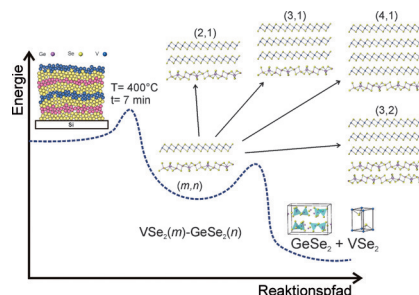
Superchiral Pd₃L₆ Coordination Complex and Its Reversible Structural Conversion into Pd₃L₃Cl₆ Metallocycles



Schichtstrukturen

M. B. Alemayehu,* M. Falmbigl, K. Ta,
J. Ditto, D. L. Medlin,
D. C. Johnson* — 15688 – 15692

Designed Synthesis of van der Waals
Heterostructures: The Power of Kinetic
Control



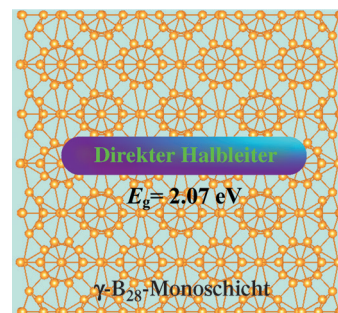
Durch modulierte Elementreaktionen gelang die gezielte Synthese neuer Van-der-Waals-Heterostrukturen. VSe_2 und GeSe_2 wurden als 2D-Bausteine ausgewählt, um Kationendurchmischung zu verhindern. Der kinetisch kontrollierte Ansatz liefert Heterostrukturen mit variierenden Schichtabfolgen.

Monoschichten

G. Tai,* T. S. Hu, Y. G. Zhou, X. F. Wang,
J. Z. Kong, T. Zeng, Y. C. You,
Q. Wang — 15693 – 15697

Synthesis of Atomically Thin Boron Films
on Copper Foils

Atomar dünne zweidimensionale γ -Bor-Filme wurden durch skalierbare chemische Gasphasenabscheidung auf Kupferfolien erhalten. Die experimentell bestimmte optische Bandlücke von ca. 2.25 eV stimmt mit der berechneten (2.07 eV) gut überein. Die starke Photolumineszenz des Materials legt nahe, dass die Monoschicht ein Halbleiter mit direkter Bandlücke ist.

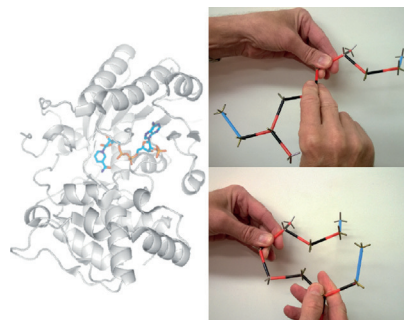


Innentitelbild

Biosynthese

Y. Hu, W. Liu, S. R. Malwal, Y. Zheng,
X. Feng, T.-P. Ko, C.-C. Chen, Z. Xu, M. Liu,
X. Han, J. Gao, E. Oldfield,*
R.-T. Guo* — 15698 – 15702

Structures of Iridoid Synthase from
Cantharanthus roseus with Bound NAD^+ ,
 NADPH , or NAD^+ /10-Oxogeranial:
Reaction Mechanisms



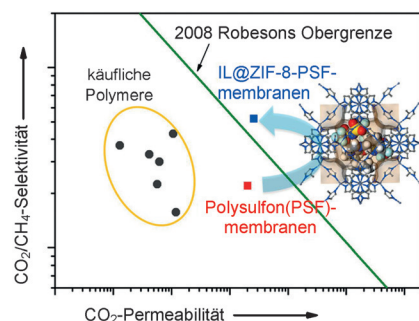
Enzym hat den Dreh raus: Röntgenstrukturen der Iridoid-Synthase offenbaren die Bindung eines transoiden Substrats, das als Modell für den Katalysemechanismus der Progesteron-Reduktase dient. Die Bildung des Iridoidprodukts erfordert eine Drehung um C1-C2, um das cisoides Isomer zu bilden, sowie eine Drehung um C4-C5, um die Cyclisierung und Lactolbildung zu ermöglichen.

Titelbild

Zeolith-Nanokäfige

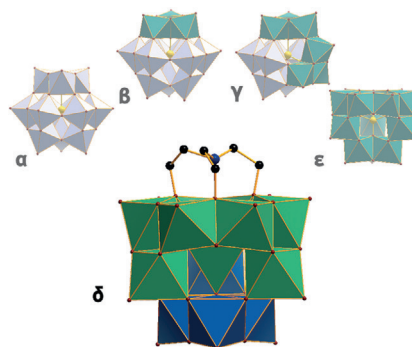
Y. Ban, Z. Li, Y. Li,* Y. Peng, H. Jin, W. Jiao,
A. Guo, P. Wang, Q. Yang,* C. Zhong,
W. Yang* — 15703 – 15707

Confinement of Ionic Liquids in
Nanocages: Tailoring the Molecular
Sieving Properties of ZIF-8 for Membrane-
Based CO_2 Capture



Gedränge im Käfig: Eine bei Raumtemperatur flüssige ionische Verbindung (IL) wurde durch Ionothermalsynthese in Nanokäfige der ZIF-8-Struktur eingebracht. Dadurch wurde die effektive Käfiggröße von ZIF-8 reduziert. Der resultierende Zeolith kann CO_2 von N_2 und CH_4 trennen.

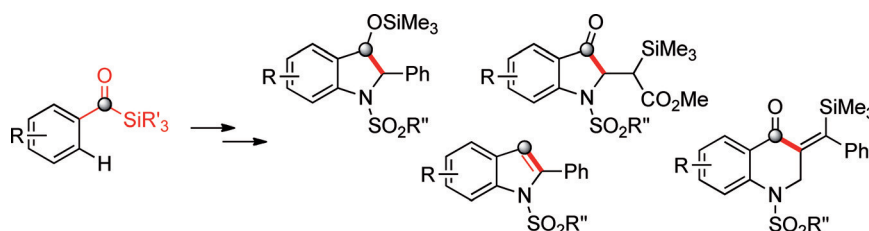
Das δ -Keggin-Polyanion $[\text{H}_2\text{W}_4\text{V}_8(\text{VO}_4)\text{O}_{33}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_3)]^{5-}$ konnte als Produkt einer Eintopfreaktion isoliert und charakterisiert werden. Die Koordination der tripodalen $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_3$ -Liganden stabilisiert das schwer fassbare Isomer. Der Cluster zeigt eine kationenmodulierte Photochromie.



Polyoxometallate

H. Sartzi, H. N. Miras, L. Vilà-Nadal, D.-L. Long, L. Cronin* — 15708 – 15712

Trapping the δ Isomer of the Polyoxometalate-Based Keggin Cluster with a Tripodal Ligand



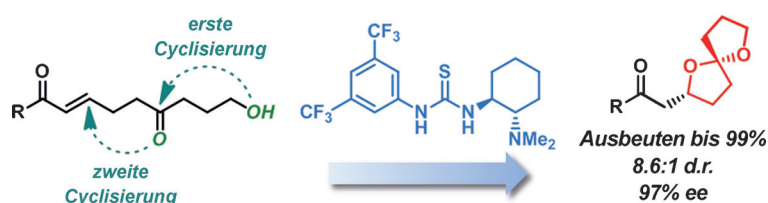
Mobile Silylgruppe: Die *ortho*-Amidierung von Aroylsilanen mit Sulfonylaziden in Gegenwart eines Iridiumkatalysators verläuft mit vielen Substituenten an allen Reaktionspartnern in hoch effizienter

Weise. Nach der N-Funktionalisierung können die Produkte photochemisch oder thermisch induzierte Cyclisierungen eingehen, die in hohen Ausbeuten zu N-heterocyclischen Verbindungen führen.

C-H-Funktionalisierung

P. Becker, R. Pirwerdjan, C. Bolm* — 15713 – 15716

Acylsilanes in Iridium-Catalyzed Directed Amidation Reactions and Formation of Heterocycles via Siloxycarbenes



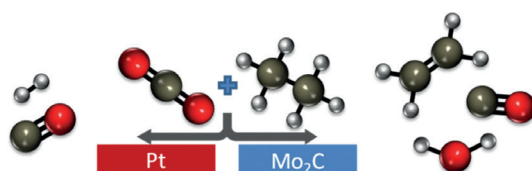
Zweimal gefaltet: Die Titelreaktion verläuft über eine Kaskade aus intramolekularer Halbacetalisierung und Oxy-Michael-Addition und führt zu Spiroketalgerüsten mit 2-Alkyl-Substitution. Das Borkenkäfer-

Pheromon (2S,5S)-Chalcogran und ein Derivat sind ausgehend von einem bicyclischen Reaktionsprodukt leicht zugänglich.

Asymmetrische Synthese

N. Yoneda, Y. Fukata, K. Asano,* S. Matsubara* — 15717 – 15720

Asymmetric Synthesis of Spiroketal with Amino thiourea Catalysts



Die Trockenreformierung von Ethan unter Verwendung von CO_2 als Oxidationsmittel über Pt- und Mo_2C -basierten Katalysato-

ren wird vorgestellt. Die beiden Reaktionspfade (siehe Bild) konnten durch die Wahl des Katalysators gesteuert werden.

Heterogene Katalyse

M. D. Porosoff, M. N. Z. Myint, S. Kattel, Z. Xie, E. Gomez, P. Liu, J. G. Chen* — 15721 – 15725

Identifying Different Types of Catalysts for CO_2 Reduction by Ethane through Dry Reforming and Oxidative Dehydrogenation



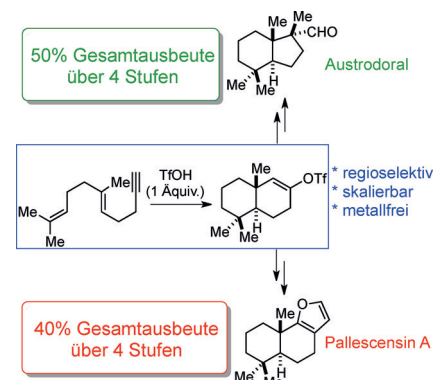
Cyclisierungen

P. Alonso, P. Pardo, A. Galván,
F. J. Fañanás,*
F. Rodríguez* — 15726 – 15730



Synthesis of Cyclic Alkenyl Triflates by a Cationic Cyclization Reaction and its Application in Biomimetic Polycyclizations and Synthesis of Terpenes

Cyclische Alkenyltriflate sind über eine kationische Cyclisierung zugänglich. Durch Anwendung dieses Ansatz auf biomimetische Polycyclisierungen wurden interessante polycyclische Molekülgerüste selektiv aufgebaut und die Terpene Austrodoral und Pallescensin A synthetisiert.

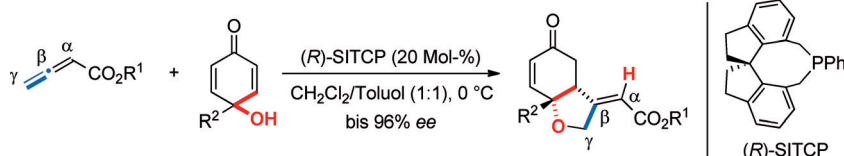


Anellierungen

S. Takizawa, K. Kishi, Y. Yoshida, S. Mader,
F. A. Arteaga, S. Lee, M. Hoshino,
M. Rueping, M. Fujita,
H. Sasai* — 15731 – 15735



Phosphine-Catalyzed β,γ -Umpolung Domino Reaction of Allenic Esters: Facile Synthesis of Tetrahydrobenzofuranones Bearing a Chiral Tetrasubstituted Stereogenic Carbon Center



Domino-Effekt: Eine enantio-, diastereo-, regio- und chemoselektive phosphan-katalysierte β,γ -Umpolungs-Domino-Reaktion von Allencarbonsäureestern mit Dienonen umfasst einen Oxy-Michael- und

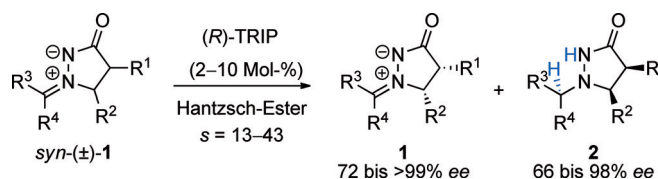
einen Rauhut-Currier-Schritt. Hoch funktionalisierte Tetrahydrobenzofuranone mit tetrasubstituierten Stereozentren werden mit bis zu 96% ee erhalten.

Asymmetrische Katalyse

A. Bongers, P. J. Moon,
A. M. Beauchemin* — 15736 – 15739



Kinetic Resolution of Azomethine Imines by Brønsted Acid Catalyzed Enantioselective Reduction



Reduktive Racematspaltung: Durch enantioselective Reduktion mit der Brønsted-Säure (R)-TRIP als Katalysator gelingt die kinetische Racematspaltung ($s = 13\text{--}43$) komplexer Azomethininime aus einer intermolekularen Alkenamino-

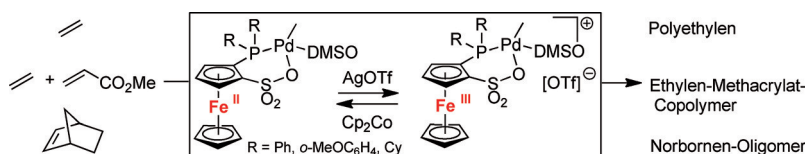
carbonylierung. Sowohl die resultierenden Pyrazolidinone (2) als auch die nicht umgesetzten Azomethininime (1) sind enantiomerenangereicherte Quellen für komplexe Hydrazine und β -Aminocarbo-

Olefinpolymerisation

M. Chen, B. Yang,
C. Chen* — 15740 – 15744

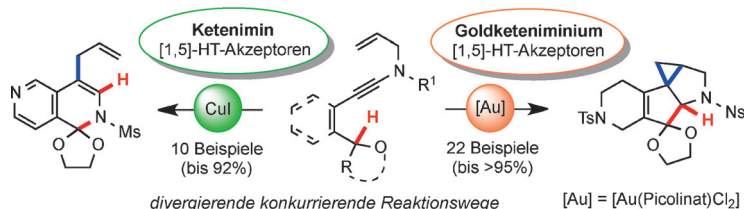


Redox-Controlled Olefin (Co)Polymerization Catalyzed by Ferrocene-Bridged Phosphine-Sulfonate Palladium Complexes



Rückgrat-Redox-Reaktion: Neutrale und oxidierte Formen einer Reihe von Pd-Komplexen, die Phosphansulfonat-Liganden mit Ferrocen-Rückgrat tragen, haben

deutlich unterschiedliche Aktivitäten in der Ethylenpolymerisation, Ethylen-Methacrylat-Copolymerisation und Norbornen-Oligomerisierung.



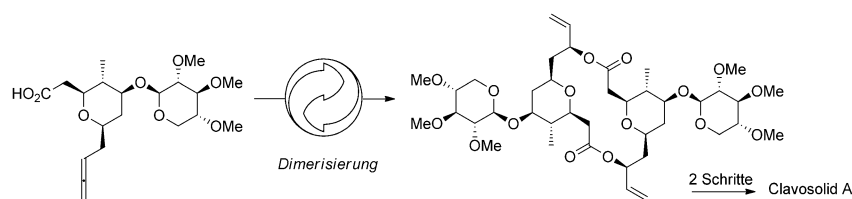
Konkurrenz belebt die Synthese: Divergente Cycloisomerisierungen von *N*-Allyl-inamiden mit einfachen Katalysatoren bieten Zugang zu komplexen und dicht funktionalisierten Polycyclen. Struktur-Reaktivitäts-Studien offenbaren konkur-

rierende C-H-Insertionsprozesse im Zuge der Aktivierung der Inamide in Form von Goldketeniminium- oder Ketenimin-Zwischenstufen (siehe Schema; HT = Wasserstofftransfer).

Cyclisierungen

H. V. Adcock, E. Chatzopoulou,
P. W. Davies* 15745–15749

Divergent C–H Insertion–Cyclization
Cascades of *N*-Allyl Ynamides



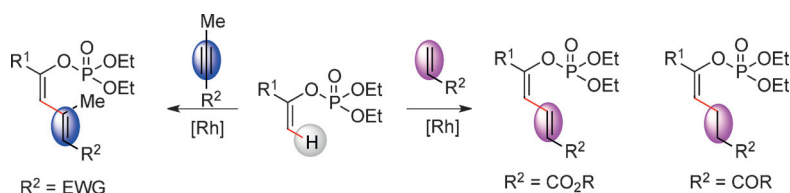
Lieber spät als früh: Der Naturstoff Clavosolid A weist ein C_2 -symmetrisches Kernmotiv auf. Eine Rhodium-katalysierte Dimerisierung, welche die regio- und diastereoselektive Addition von Carbonsäuren an Allene einschließt (siehe

Schema), bietet Zugang zu dieser komplexen Struktur in nur acht Schritten ausgehend von Penta-3,4-dienal und einem chiralen Crotyltransferreagens. Die Methode ist breit anwendbar und für späte Diversifizierungen geeignet.

Naturstoffsynthese

A. M. Haydl, B. Breit* 15750–15754

Atom-Economical Dimerization Strategy by the Rhodium-Catalyzed Addition of Carboxylic Acids to Allenes: Protecting-Group-Free Synthesis of Clavosolid A and Late-Stage Modification



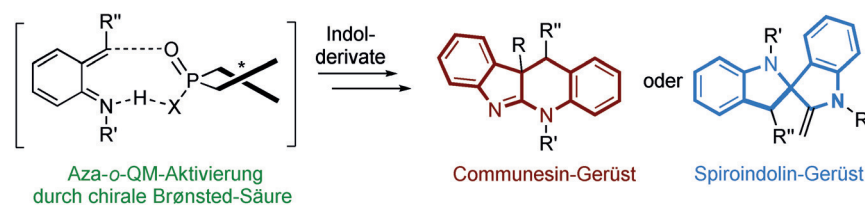
P weist den Weg: Eine direkte C-H-Funktionalisierung von Enolphosphaten mit aktivierten Alkenen, Alkinen und Allenen liefert (hydro)alkenylierte Enolphosphate

über einen Prozess, der durch die Phosphatgruppe gesteuert wird. Die Kuppelungsprodukte konnten in nützliche Synthesebausteine umgewandelt werden.

Kreuzkupplungen

X.-H. Hu, X.-F. Yang,
T.-P. Loh* 15755–15759

Selective Alkenylation and
Hydroalkenylation of Enol Phosphates
through Direct C–H Functionalization



Zwei Protokolle für die regiodivergente asymmetrische Brønsted-Säure-katalysierte Addition von Indolen an in situ erzeugte Aza-*ortho*-Chinonmethide (Aza-o-QM) wurden entwickelt. Zudem wird

eine Additions-Spirocyclisierungs-Sequenz vorgestellt, die je nach verwendetem Indolderivat zu den Communesin- und Spiroindolin-Gerüsten mit quartärem Stereozentrum führt.

Asymmetrische Synthese

H.-H. Liao, A. Chatupheeraphat,
C.-C. Hsiao, I. Atodiresei,
M. Rueping* 15760–15765

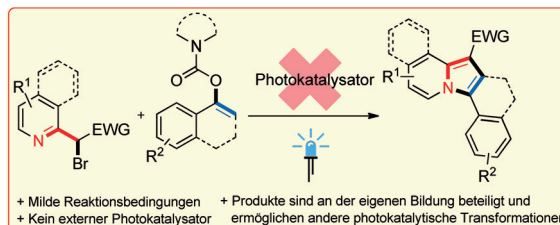
Asymmetrische Brønsted-Säure-katalysierte Synthese von Triarylmethanen – Aufbau von Communesin- und Spiroindolin-Gerüsten

Photovermittelte Synthese

B. Sahoo, M. N. Hopkinson,
F. Glorius* 15766–15770



Durch sichtbares Licht vermittelte Synthese von Indolizinen in Abwesenheit eines externen Photokatalysators



Weg damit! Eine durch sichtbares Licht vermittelte Synthese zur Herstellung polycyclischer Indolizine wurde entwickelt. Diese Methode, die unter milden Bedingungen abläuft, benötigt keine Zugabe

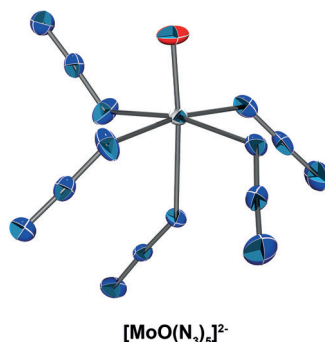
eines externen Photokatalysators. Mechanistische Studien lassen vermuten, dass die Indolizinprodukte den Ablauf der Reaktion steuern und die eigene Bildung beschleunigen.

Azidkomplexe

R. Haiges,* J. Skotnitzki, Z. Fang,
D. A. Dixon, K. O. Christe 15771–15776



Die Molybdän(V)- und Wolfram(VI)-oxoazide $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$, $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}]$, $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$, $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]^{2-}$, $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$ und $[\text{WO}(\text{N}_3)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$



Nur als Addukte umgänglich: Eine Reihe neuer Molybdän(V) und Wolfram(VI)-oxoazide wurde synthetisiert und charakterisiert. Die sehr reibungs- und schlagempfindlichen Feststoffe $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ und $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$ wurden durch Fluorid-Azid-Austausch aus $[\text{MOF}_4]$ und Me_3SiN_3 erhalten. $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ und $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$ bilden stabile Addukte mit Acetonitril. Die Reaktionen von $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ mit 2,2'-Bipyridin und N_3^- resultierten in $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ und $[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]^{2-}$.

DOI: 10.1002/ange.201585114

Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Vor 50 Jahren war die hohe Zeit der physikalisch-organischen Chemie, und die Elektronenstruktur nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe war von großem Interesse. In seinem Aufsatz beschreibt R. Zahradník die Ergebnisse MO-theoretischer und UV-spektroskopischer Studien an ungesättigten konjugierten Kohlenwasserstoffen, die Ringe mit einer ungeraden Zahl an Kohlenstoffatomen aufweisen. Auf der Grundlage der berechneten Energien werden Aussagen über Aromatizität und Reaktivitätsmuster getroffen.

In den beiden ersten Zuschriften dieses Hefts stellen E. J. Corey und D. Seebach

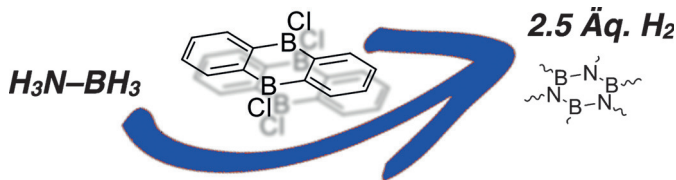
ihre Pionierarbeit der Umpolung von Carbonylverbindungen vor; der Begriff „Umpolung“ ist seither auch in der englischen Fachsprache geläufig. Durch die Bildung von 1,3-Dithianen wird das Carbonyl-Kohlenstoffatom zu einem latenten Nucleophil. Die Praxistauglichkeit dieses Verfahrens musste damals erst noch an vergleichsweise einfachen Substraten nachgewiesen werden.

Eine weitere Kurzmitteilung von O. S. Mills und A. D. Redhouse liefert den Röntgen-kristallographischen Beweis für die Existenz des prototypischen Übergangsmetall-Carbenkomplexes $[(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{Ph}]]$, der im Vorjahr

von E. O. Fischer und A. Maasböl bereits in der *Angewandten Chemie* beschrieben worden war.

In ihrer Kurzmitteilung konnten E. Pfeil und Mitarbeiter schließlich nachweisen, dass asymmetrische Synthesen mit Enzymen möglich sind. Was vor 50 Jahren mit der Synthese von D-(+)-Mandelsäurenitril aus Benzaldehyd mithilfe von D-Hydroxynitril-Lyase begann, hat sich mittlerweile zu einem umfassenden Teilgebiet der Katalysatorforschung entwickelt.

Lesen Sie mehr in Heft 24/1965



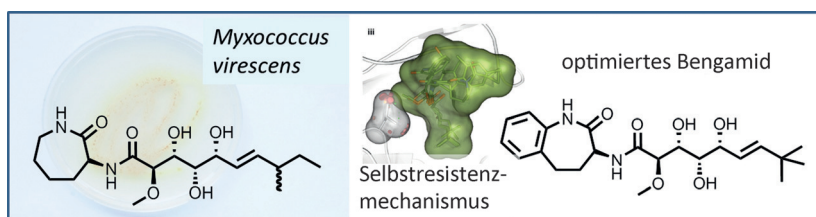
Zwei Boratome kooperieren: Ein hoch-effizienter Dibor-Lewis-Säurekatalysator, der ohne Aktivitätsverlust mehrmals wiederverwendet werden kann, vermittelt die Freisetzung von 2.46 Äquivalenten H_2 pro H_3N-BH_3 . Die Dehydrierung kann durch

Heizen auf $60^\circ C$ gestartet und durch Kühlen auf Raumtemperatur gestoppt werden. Mechanistische Studien geben Einblick in die Wirkungsweise des Katalysators.

Wasserstoffspeicher

Z. Lu, L. Schweighauser, H. Hausmann, H. A. Wegner* — 15777 – 15780

Metallfreie Amminboran-Dehydrierung katalysiert durch eine Dibor-Lewis-Säure



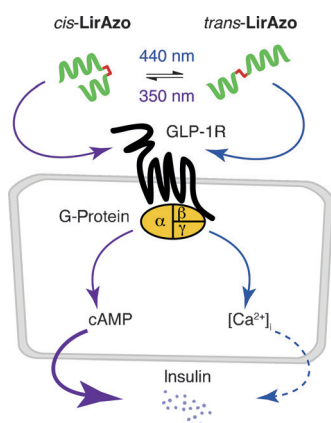
Ein terrestrischer Tauchgang zu Bengamiden: Bengamide, aus marinen Schwämmen stammende Naturstoffe, wurden in einem terrestrischen Produzenten hergestellt. Ihre Biosynthese und

Selbstresistenzmechanismen gegen Methionin-Aminopeptidasen wurden aufgeklärt, eine heterologe Expressionsplattform wurde etabliert und auf ihre pharmakologischen Eigenschaften optimiert.

Naturstoffe

S. C. Wenzel, H. Hoffmann, J. Zhang, L. Debussche, S. Haag-Richter, M. Kurz, F. Nardi, P. Lukat, I. Kochems, H. Tietgen, D. Schummer, J.-P. Nicolas, L. Calvet, V. Czepczor, P. Vrignaud, A. Mühlenweg, S. Pelzer, R. Müller,*
M. Brönstrup* — 15781 – 15785

Produktion mariner Naturstoffe aus der Klasse der Bengamide in Myxobakterien: Biosynthese und Struktur-Aktivitäts-Beziehungen



Inkretine im Rampenlicht: Ein Azobenzol-photoschalter kann in das Inkretin-Mimetikum Liraglutid eingebaut werden, wodurch eine isomerengesteuerte optische Kontrolle über den Glucagon-artigen Peptid-1-Rezeptor (GLP-1R) und damit die Aktivität von β -Zellen der Bauchspeicheldrüse und die Insulinsekretion ermöglicht wird.

Photopharmakologie

J. Broichhagen, T. Podewin, H. Meyer-Berg, Y. von Ohlen, N. R. Johnston, B. J. Jones, S. R. Bloom, G. A. Rutter, A. Hoffmann-Röder,*
D. J. Hodson,*
D. Trauner* — 15786 – 15790

Optische Kontrolle der Insulinsekretion mit einem Inkretinschalter





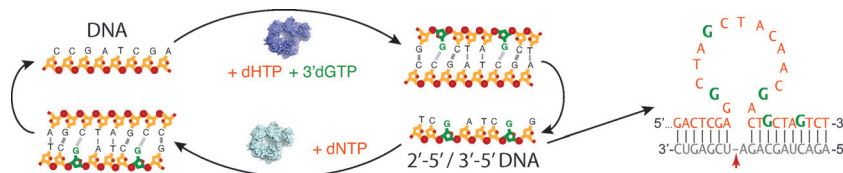
Nukleinsäuremodifikationen



C. Cozens, H. Mutschler, G. M. Nelson,
G. Houlihan, A. I. Taylor,
P. Holliger* 15791 – 15794



Enzymatische Synthese von
Nukleinsäuren mit definierten
regioisomeren 2'-5'-Verknüpfungen



Strukturelle Mutagenese: Eine neuartig veränderte Polymerase kann sowohl DNA als auch RNA mit regioisomeren 2'-5'-Rückgratverknüpfungen synthetisieren. Darüber hinaus wird eine Methode zur „strukturellen Mutagenese“ von Nukleinsäuren durch das positionsspezifische

Einfügen von 2'-5'-Verknüpfungen vorgestellt. Durch Erzeugung dieser ortsspezifischen, regioisomeren Deformationen des Rückgrats können Struktur, Konformation, Duplexstabilität und Aktivität von Nukleinsäuren untersucht werden.

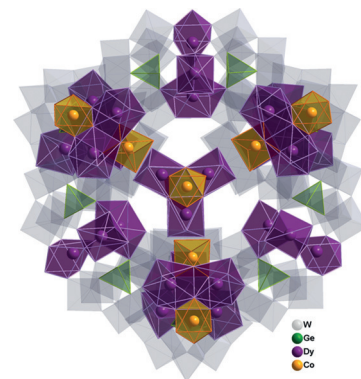
Polyoxometallate

M. Ibrahim,* V. Mereacre, N. Leblanc,
W. Wernsdorfer, C. E. Anson,
A. K. Powell* 15795 – 15799



Selbstorganisation eines riesigen
tetraedrischen 3d-4f-
Einzelmolekülmagneten innerhalb eines
Polyoxometallatsystems

Rekordhalter: Das neuartige POM-Netzwerk $[\text{Dy}_{30}\text{Co}_8\text{Ge}_{12}\text{W}_{108}\text{O}_{408}(\text{OH})_{42}^-(\text{OH}_2)_{30}]^{56-}$ wird beschrieben. Es verhält sich wie ein Einzelmolekülmagnet, enthält die höchste Zahl an 4f-Ionen aller bisher bekannten Polyoxometallate und ist das erste System mit zwei unterschiedlichen 3d-4f- und 4f-Koordinationsclustern in einem POM-Netzwerk.



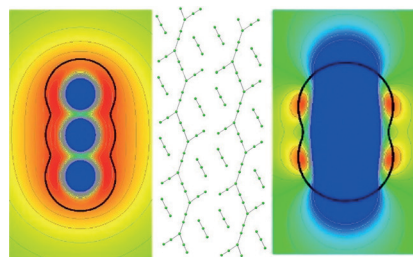
Rücktitelbild

Cl-Cl-Bindungen

R. Brückner, H. Haller, S. Steinhauer,
C. Müller, S. Riedel* 15800 – 15804



Ein durch Halogen-Halogen-
Wechselwirkungen zusammengehaltenes
2D-Polychloridnetzwerk



Aus einem Eutektikum zweier ionischer Flüssigkeiten wurde das neuartige Polychlorid $[\text{Et}_4\text{N}]_2[(\text{Cl}_3)_2\text{Cl}_2]$ kristallisiert, das eine anionische Schichtstruktur aus einem 2D-Polychloridnetzwerk aufweist. Aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunkts und Dampfdrucks kann die Verbindung als RTIL (room temperature ionic liquid) beschrieben werden.



Hintergrundinformationen
sind unter www.angewandte.de
erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation
unter www.angewandte.de oder vom
Korrespondenzautor erhältlich.



Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access).



Diesen Artikel begleitet eines der Titel-
bilder dieses Hefts (Front- und Rück-
seite, innen und außen).



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.