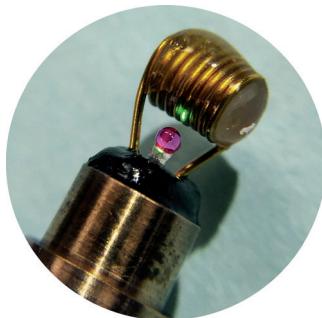
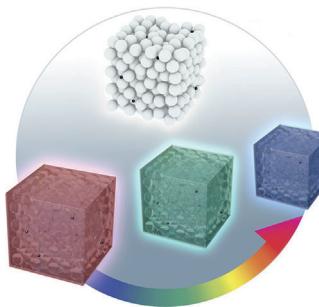


... Iridoid-Synthase (IRIS) produziert Nepetalactol, eine Vorstufe für Wirkstoffe wie Vincristin. In ihrer Zuschrift auf S. 15698 ff. präsentieren E. Oldfield, R.-T. Guo et al. die Strukturen von IRIS aus *Cantharanthus roseus* im Komplex mit NADP und dem Substrat 10-Oxogeranial. Die Strukturen zeigen,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

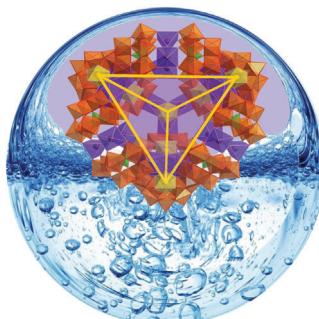
Winkelunabhängige Strukturfarbe

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 Kontinental-europa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter www.gdch.de oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die Angewandte App

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

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

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

**Service**

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten

15538 – 15541

Autoren-Profile

„In der Zukunft sehe ich mich, die Hochschulverwaltung vor Frust zum Weinen gebracht zu haben.

Die größte Herausforderung für Wissenschaftler ist unser ersticken 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

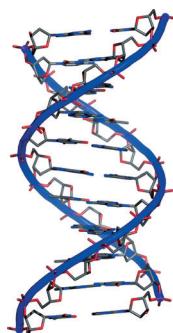
rezensiert von A. Powell* 15544

Highlights

DNA-Reparatur

T. Carell* 15546–15549

DNA-Reparatur



DNA wird ständig durch verschiedenste endo- und exogene Vorgänge beschädigt. Reparatsysteme 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.

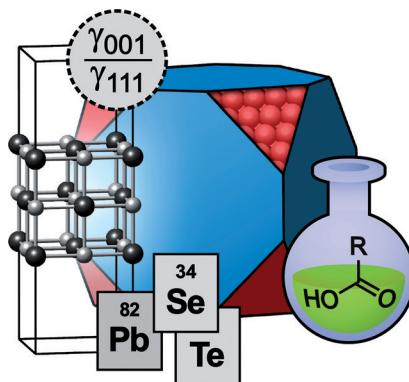
Kurzaufsätze

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 Syntheseplanung im Blick.

Aufsätze

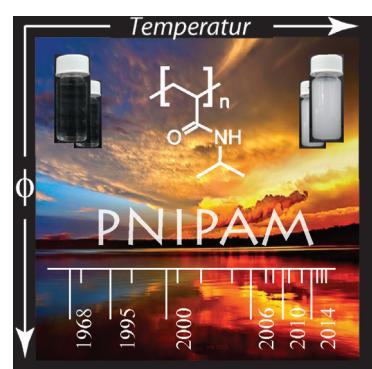
Polymer-Phasendiagramme

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



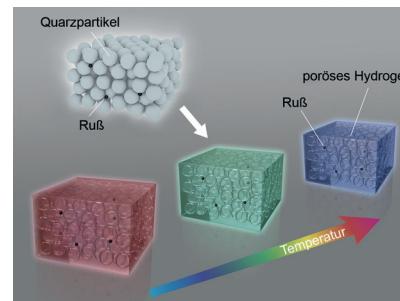
Poly(*N*-isopropylacrylamid)-Phasendiagramme: 50 Jahre Forschung

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 Templayen und kleinen Mengen Kohlenstoffruß hergestellt (siehe Bild). Die bunt gefärbten Hydrogele wechseln in Abhängigkeit von der Wassertemperatur schnell und reversibel ihren Farbton.

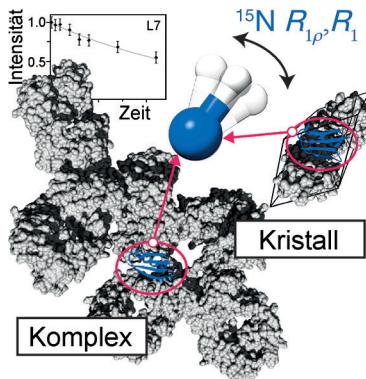


Weiche Materie

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

Thermally Tunable Hydrogels Displaying Angle-Independent Structural Colors

Frontispiz

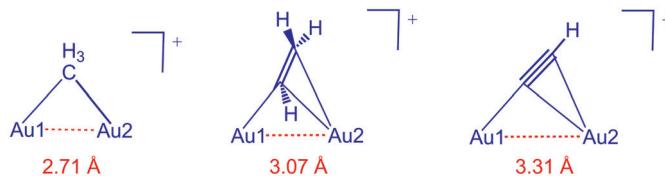


Proteindynamik: Um den Einfluss verschiedener intermolekularer Wechselwirkungen auf die Proteindynamik zu untersuchen, wurden ortsspezifische ^{15}N -Relaxationsmessungen für ein GB1-Protein in einem Kristall und in einem Antikörperkomplex mit einem Molekulargewicht von mehr als 300 kDa verglichen (siehe 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



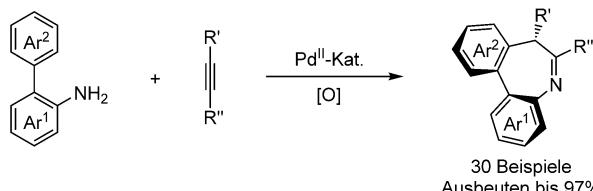
Auropphil: Der erste Methyl-verbrückte kationische Digoldkomplex, $[(^{\text{Dipp}^2}\text{ArMe}_2\text{P})\text{Au}(\mu\text{-CH}_3)\text{Au}-(\text{PMe}_2\text{Ar}^{\text{Dipp}^2})]^+$ ($\text{Ar}^{\text{Dipp}^2} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-iPr}_2\text{)}$), 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 Dibenzob[d]azepine mit Imin-Funktion in

hohen Ausbeuten und mit ausgezeichneten Diastereoselektivitäten bezüglich der beiden verschiedenenartigen stereogenen Elementen.

C-H-Aktivierung

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

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

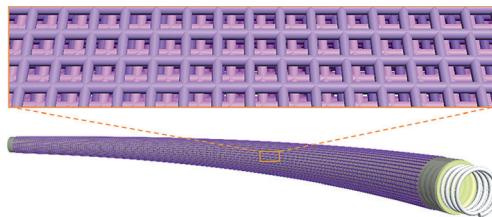


Metall-Luft-Batterien

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 hervorragenden elektrochemischen Eigenschaften wurden aus verbundenen und über Kreuz gelegten Kohlenstoff-

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



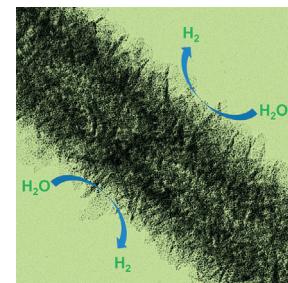
Wasserstoffentwicklung

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 Nanoblättern bestehen, wurden entworfen und synthetisiert. Die elektrokatalytische Leistung dieser Nanoröhren bei der Wasserstoffentwicklung ist ohne weitere Aufarbeitung wegen der sehr kleinen primären Nanokristallite, einer großen zugänglichen Oberfläche, eines schnellen Ladungstransfers und einer einzigartigen Röhrenstruktur ausgezeichnet.

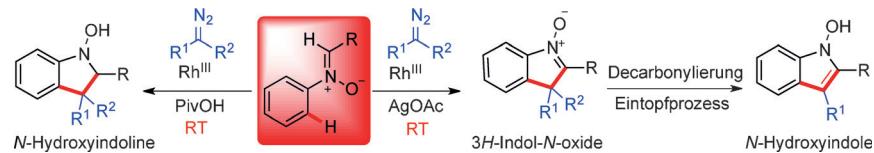


Biomolekulare Erkennung

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

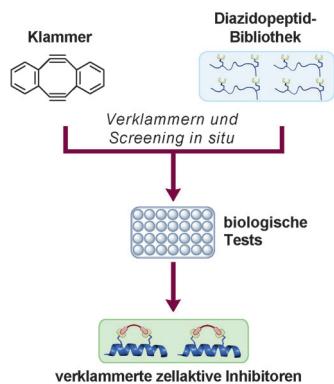


Doppelter Einschub: Eine Rhodium(III)-katalysierte [4+1]-Cyclisierung unter C–H-Oxidation verknüpft Nitrone mit Diazo-reagentien zu 3H-Indol-N-oxiden. Die

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



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 ($K_D = 11 \mu\text{M}$), die Hemmung der Chaperonaktivität von PDI und zytotoxische Aktivität gegen zwei Krebszelllinien.



Zwei Schritte auf einmal: Ein gespanntes Cyclodiin verklammert Diazidopeptide 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.

Verklemmerte Peptide

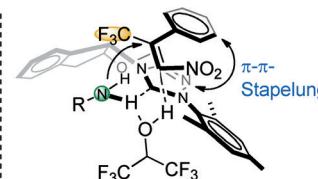
Y. H. Lau, Y. Wu, M. Rossmann, B. X. Tan, P. de Andrade, Y. S. Tan, C. Verma, G. J. McKenzie, A. R. Venkitaraman, M. Hyvönen, D. R. Spring* — 15630 – 15633



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



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

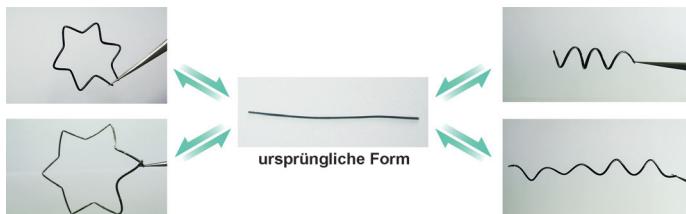


Asymmetrische konjugierte Addition

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



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



Energiespeicherung

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

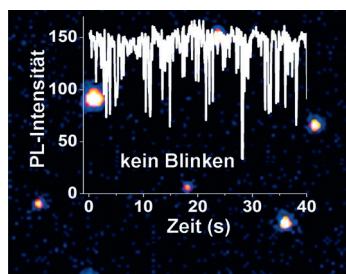


A Shape-Memory Supercapacitor Fiber



Ein smarter 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 CsPbBr_3 -Nanokristallen (NCs) ist besser geeignet für hochwertige Displayanwendungen als die herkömmlichen CdSe -basierten kolloidalen Quantenpunkte. Kolloidale Dispersionen, einzelne NCs und dünne CsPbBr_3 -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 CsPbBr_3 Perovskite Nanocrystals: Luminescence beyond Traditional Quantum Dots

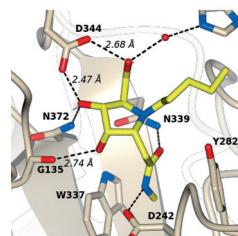
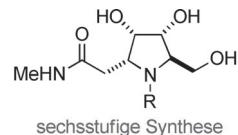


Enzym-Inhibitoren

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

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

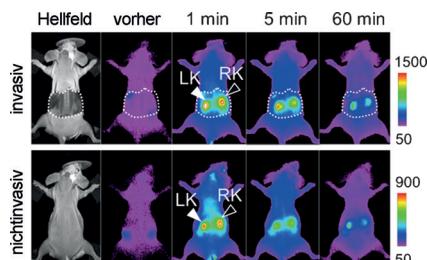
Inhibitoren für's Hirn: Eine Epimerisierungsstrategie führt direkt zu stereoisomeren Iminocyclitolen als Inhibitoren für die O-GlcNAcase (OGA) – das Enzym, das die O-GlcNAc-Abspaltung von Proteinen in Zellkern und Zytoplasma katalysiert. Die Bindung dieser Inhibitoren an ein bakterielles OGA-Homologes wurde nachgewiesen, und es wurde gezeigt, dass sie in Nagerhirne 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

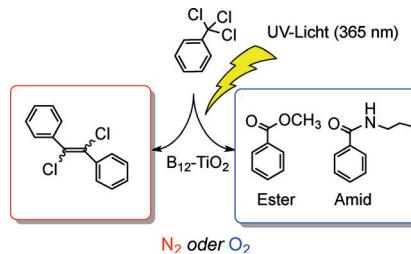


Goldregen: Über die Nieren ausscheidbare NIR-emittierende Goldnanopartikel ermöglichen die nichtinvasive Bestimmung der Clearance-Kinetik mit hohem Kontrast durch In-vivo-Fluoreszenzverfahren.

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 organischer Verbindungen. Immobilisiertes B₁₂ überführte bei Bestrahlung mit UV-Licht unter milden Bedingungen (bei Raumtemperatur an Luft) trichlorierte organische Verbindungen in Ester und Amide, während unter Stickstoff Benzotrichlorid zu Dichlorstilben reagierte.

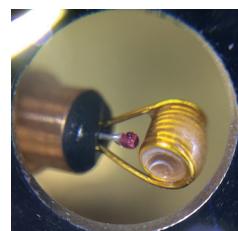


Geochemie

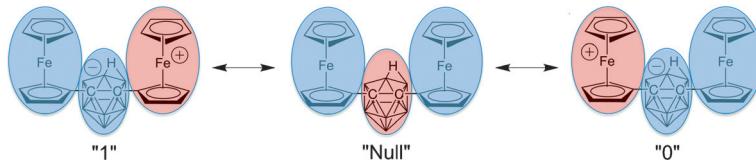
G. Ochoa, C. D. Pilgrim, M. N. Martin,
C. A. Colla, P. Klavins, M. P. Augustine,
W. H. Casey* **15664 – 15667**

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

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



Innen-Rücktitelbild



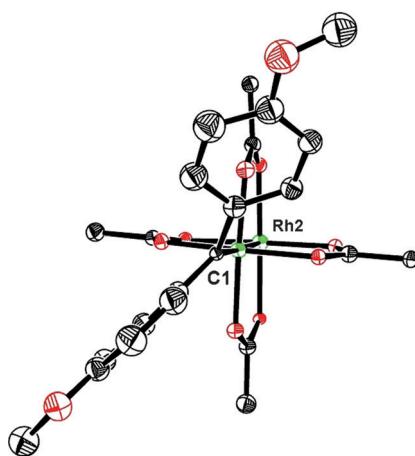
Zwitterionische molekulare Schalter: Eine gemischtvalerente Neutralverbindung wurde synthetisiert und charakterisiert. Spektroskopische Daten und TD-DFT-Rechnungen sprechen für einen über die

Brückeneinheit vermittelten Ladungs- transfer 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⁺ befähigt, sodass nun ein praktischer Weg für systematische Studien an Goldcarbenen offensteht.

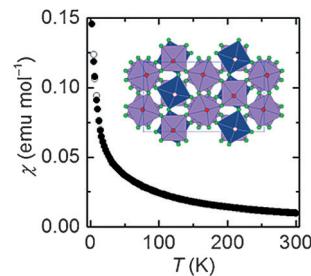
Carbenkomplexe

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.



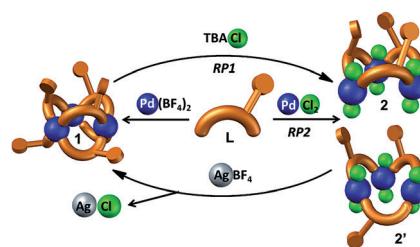
Antiferromagnetische Festkörper

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 vierbirdiges Pd^{II} und bilden den großen symmetrischen Komplex Pd₃L₆ mit 60 Chiralitätszentren in enantiomerenreiner Form. Chlorid zerlegt dieses Moleköl 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. Ihälainen, K. Rissanen* **15682–15687**

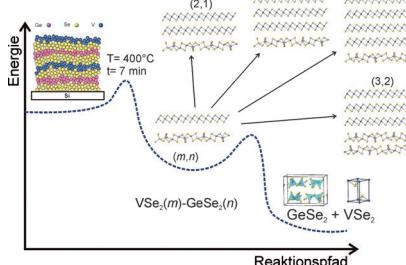
Superchiral Pd₃L₆ Coordination Complex and Its Reversible Structural Conversion into Pd₃L₃Cl₆ Metallocycles



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

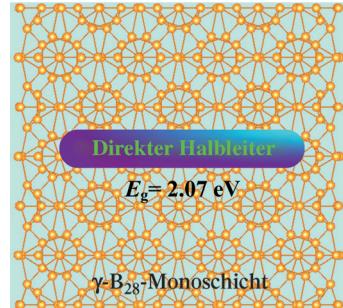
gelang die gezielte Synthese neuer Van-
der-Waals-Heterostrukturen. VSe_2 und
 GeSe_2 wurden als 2D-Bausteine ausge-
wählt, um Kationendurchmischung zu
verhindern. Der kinetisch kontrollierte
Ansatz liefert Heterostrukturen mit
variierenden Schichtabfolgen.

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 chemi-
sche Gasphasenabscheidung auf Kupfer-
folien erhalten. Die experimentell
bestimmte optische Bandlücke von ca.
2.25 eV stimmt mit der berechneten
(2.07 eV) gut überein. Die starke Photo-
lumineszenz des Materials legt nahe, dass
die Monoschicht ein Halbleiter mit direk-
ter Bandlücke ist.

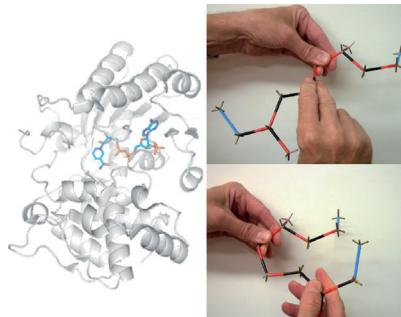


Innentitelbild

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



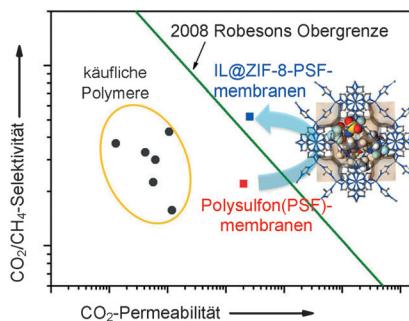
Enzym hat den Dreh raus: Röntgenstruk-
turen der Iridoid-Synthase offenbaren die
Bindung eines transoiden Substrats, das
als Modell für den Katalysemechanismus
der Progesteron-Reduktase dient. Die Bil-
dung des Iridoidprodukts erfordert eine
Drehung um C1-C2, um das cisoide
Isomer zu bilden, sowie eine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

Titelbild

Zeolith-Nanokäfige

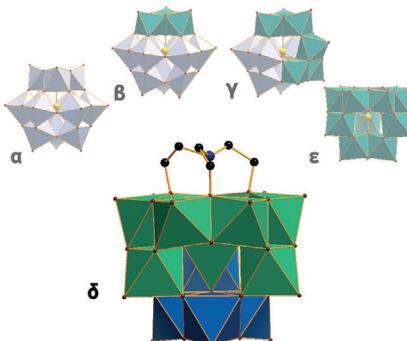
Y. Ban, Z. Li, Y. Li,* Y. Peng, H. Jin, W. Jiao,
A. Guo, P. Wang, Q. Yang,* C. Zhong,
W. Yang* **15703–15707**

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 Raumtem-
peratur flüssige ionische Verbindung (IL)
wurde durch Ionothermalsynthese in
Nanokäfige der ZIF-8-Struktur einge-
bracht. Dadurch wurde die effektive
Käfiggröße von ZIF-8 reduziert. Der re-
sultierende Zeolith kann CO_2 von N_2 und
 CH_4 trennen.

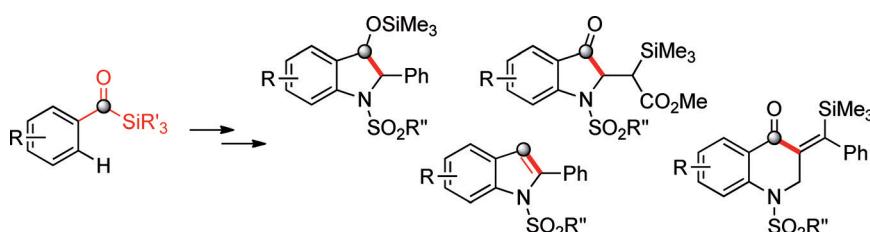
Das δ -Keggin-Polyanion $[\text{H}_2\text{W}_4\text{V}_8(\text{VO}_4)\text{O}_{33}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_3)]^{5-}$ konnte als Produkt einer Eintopfreaktion isoliert und charakterisiert werden. Die Koordination der tripodalen $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_3^-$ -Liganden stabilisiert das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



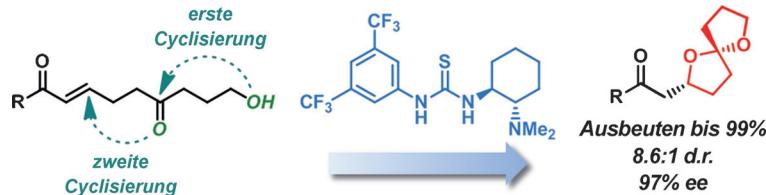
Mobile Silylgruppe: Die *ortho*-Amidierung von Aroylsilanen mit Sulfonylaziden in Gegenwart eines Iridiumkatalysators verläuft mit vielen Substituenten an allen Reaktionspartnern in hoch effizienter

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



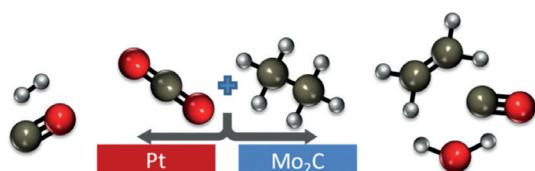
Zweimal gefaltet: Die Titelreaktion verläuft über eine Kaskade aus intramolekularer Halbacetalsierung und Oxy-Michael-Addition und führt zu Spiroketalgerüsten mit 2-Alkyl-Substitution. Das Borkenkäfer-

Pheromon (2S,5S)-Chalcogram 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 Spiroketals with Aminothiourea 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

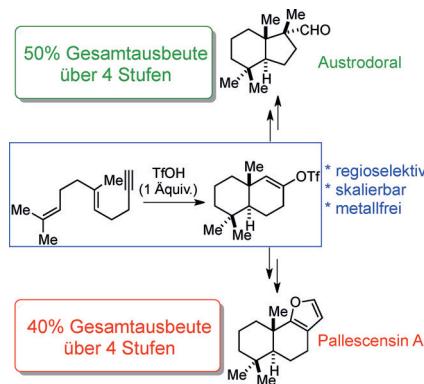
Identifying Different Types of Catalysts for CO_2 Reduction by Ethane through Dry Reforming and Oxidative Dehydrogenation

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.



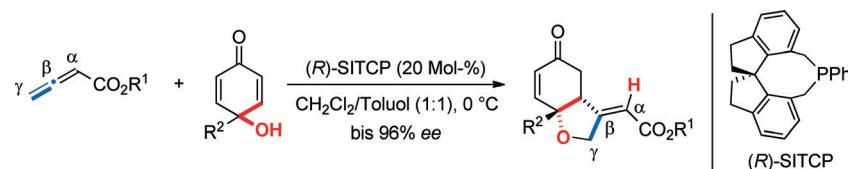
Anellierungen

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 phosphankatalysierte β,γ -Umpolungs-Dominoreaktion von Allencarbonsäureestern mit Di-enonen umfasst einen Oxy-Michael- und

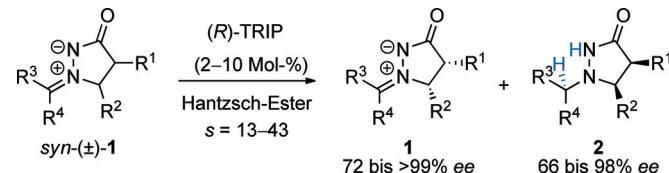
einen Rauhut-Currier-Schritt. Hoch funktionalisierte Tetrahydrobenzofuranone mit tetrasubstituierten Stereozentren werden mit bis zu 96% ee erhalten.



Asymmetrische Katalyse

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

 **Kinetic Resolution of Azomethine Imines by Brønsted Acid Catalyzed Enantioselective Reduction**



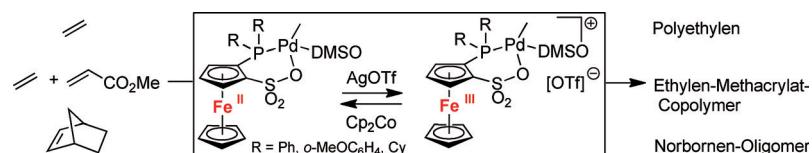
Reduktive Racematspaltung: Durch enantioselektive Reduktion mit der Brønsted-Säure (R)-TRIP als Katalysator gelingt die kinetische Racematspaltung (*s* = 13–43) komplexer Azomethinimine aus einer intermolekularen Alkenaminoo-

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

Olefinpolymerisation

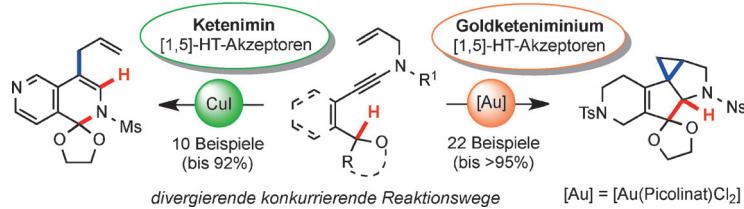
M. Chen, B. Yang,
C. Chen* **15740–15744**

 **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-

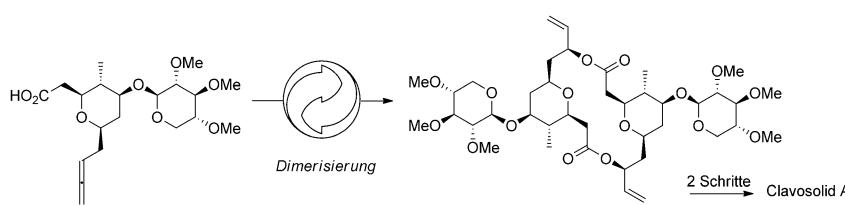
rierende C–H-Insertionsprozesse im Zuge der Aktivierung der Inamide in Form von Goldketeniminium- oder Ketenimin-Zwischenstufen (siehe Schema; HT = Wasserstofftransfer).

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

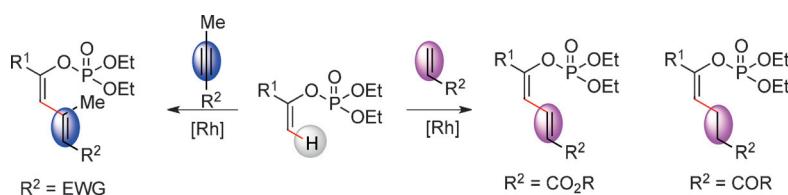
Schema), bietet Zugang zu dieser komplexen Struktur in nur acht Schritten ausgehend von Penta-3,4-dienal und einem chiralen Crotyltransferreagens. Die Methode ist breit anwendbar und für späte Diversifizierungen geeignet.

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

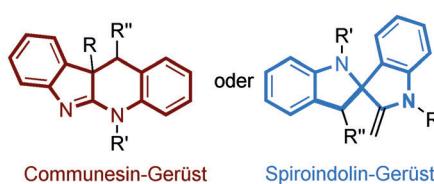
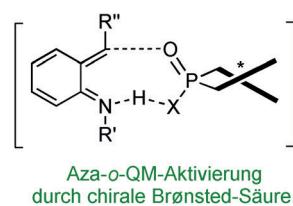
über einen Prozess, der durch die Phosphatgruppe gesteuert wird. Die Kupplungsprodukte konnten in nützliche Synthesebausteine umgewandelt werden.

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 verwendeten 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

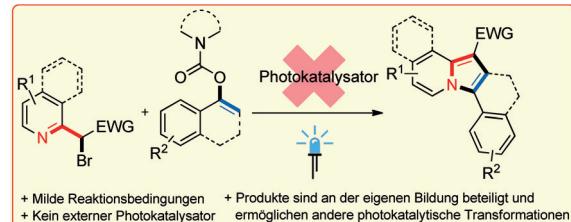


Asymmetrische Brønsted-Säure-katalysierte Synthese von Triaryl-methanen – Aufbau von Communesin- und Spiroindolin-Gerüsten

Photovermittelte Synthese

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

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



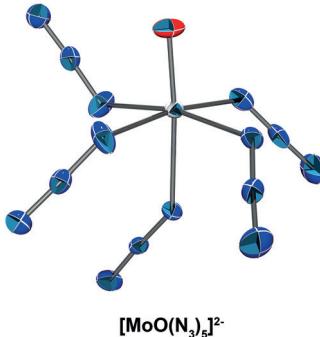
Weg damit! Eine durch sichtbares Licht vermittelte Synthese zur Herstellung polycyclischer Indolizine wurde entwickelt. Diese Methode, die unter milden Bedingungen abläuft, benötigt keine Zugabe

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 $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$, $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}]$, $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$, $[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]^{2-}$, $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$ 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

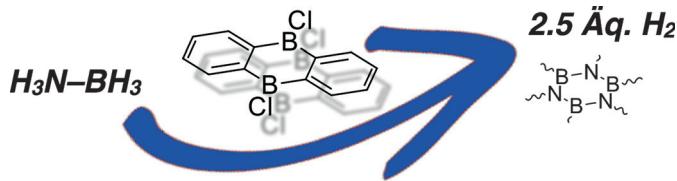
ihre Pionierarbeit der Umpolung von Carbonylverbindungen vor; der Begriff „Umpolung“ ist seither auch in der englischen Fachsprache geläufig. Durch die Bildung von 1,3-Dithianen wird das Carbonyl-Kohlenstoffatom zu einem latenten Nucleophil. Die Praxistauglichkeit dieses Verfahrens musste damals erst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

Lesen Sie mehr in Heft 24/1965



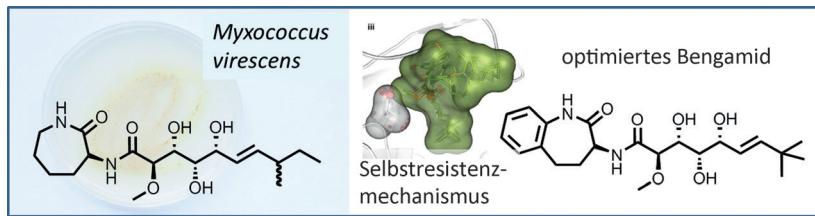
Zwei Boratome kooperieren: Ein hocheffizienter Dibor-Lewis-Säurekatalysator, der ohne Aktivitätsverlust mehrmals wiederverwendet werden kann, vermittelt die Freisetzung von 2.46 Äquivalenten H_2 pro $H_3N\text{-BH}_3$. Die Dehydrierung kann durch

2.5 Äq. H_2

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 marinischen Schwämmen stammende Naturstoffe, wurden in einem terrestrischen Produzenten hergestellt. Ihre Biosynthese und

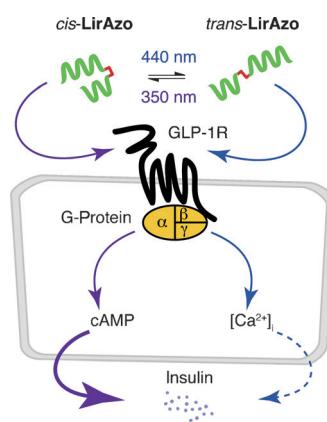
Selbstresistenzmechanismen gegen Methionin-Aminopeptidasen wurden aufgeklärt, eine heterologe Expressionsplattform wurde etabliert und auf ihre pharmakologischen Eigenschaften optimiert.

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 Azobenzolphotoschalter 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

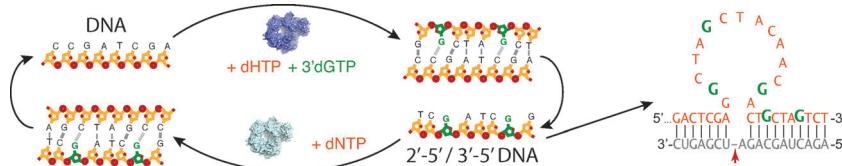




Nukleinsäuremodifikationen



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 neuartige 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

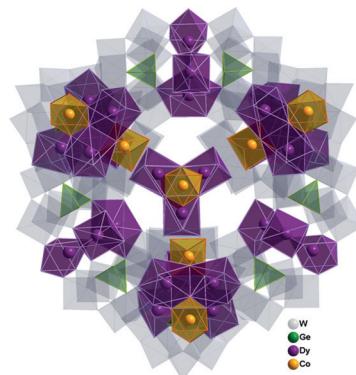
Einfügen von 2'-5'-Verknüpfungen vorgestellt. Durch Erzeugung dieser ortspezifischen, regioisomeren Deformationen des Rückgrats können Struktur, Konformation, Duplexstabilität und Aktivität von Nukleinsäuren untersucht werden.

Polyoxometallate



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

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.

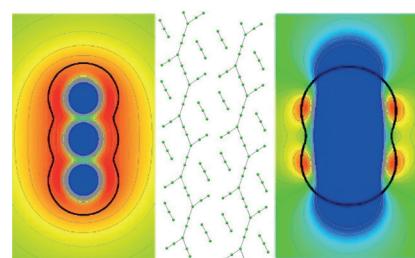


Rücktitelbild

Cl-Cl-Bindungen



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



Aus einem Eutektikum zweier ionischer Flüssigkeiten wurde das neuartige Polychlorid $[\text{Et}_4\text{N}]_2[(\text{Cl}_1)_2\text{Cl}_2]$ 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.



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



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.