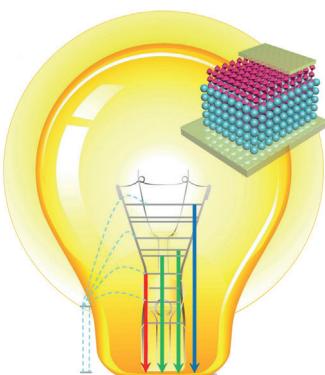




... können das Entdecken neuer chemischer Reaktionen stark beschleunigen. F. Glorius et al. beschreiben in ihrer Zuschrift auf S. 4434 ff. einen konzeptionell neuartigen, mechanismusbasierten Screeningansatz, bei dem durch Lumineszenzspektroskopie direkt der Schlüsselschritt im Quenchingprozess photokatalytischer Reaktionen untersucht wird. Wie auf dem Titelbild dargestellt, können verschiedene Photokatalysatoren und potentielle Substrate einem „Speed Dating“ unterzogen werden, wobei ein Quenchingprozess eine vielversprechende Substrat-Katalysator-Kombination offenbart, welche in lichtvermittelten Reaktionen genutzt werden kann.

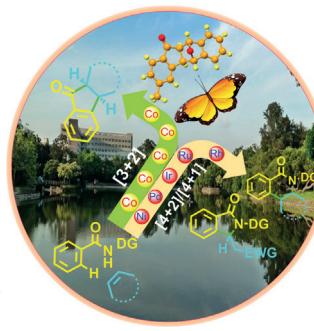
Nachhaltige Polymere

In der Zuschrift auf S. 4260 ff. beschreiben E. Y.-X. Chen et al. die organokatalytische Polymerisation von γ -Butyrolacton. Das Produkt ist ein hochmolekularer, metallfreier Polyester, der vollständig recyclebar ist.



Photovoltaik

Auf S. 4352 ff. berichten Z. Lin et al. über eine Strategie zur Integration aufwärtskonvertierender $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ -Nanopartikel als mesoporöse Elektrode in Perowskit-Solarzellen.



C-H-Aktivierung

In ihrer Zuschrift auf S. 4380 ff. beschreiben C.-H. Cheng et al. die diastereoselektive Synthese pentacyclischer Fluorenone ausgehend von sekundären Amiden und bicyclischen Alkenen durch Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierung.

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



Stöbern und lesen Sie in der *Angewandten* mit neuer Leichtigkeit auf Ihrem Smartphone oder Tablet

- 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*

4190 – 4193

Autoren-Profile

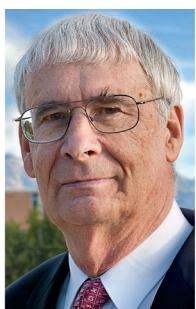
Zhenfeng Xi _____ 4194



„Mein Lieblingsessen sind Nudeln.
Mein Lieblingsmusikstück ist Going Home von
Kenny G ...“
Dies und mehr von und über Zhenfeng Xi finden Sie auf
Seite 4194.



J. S. Siegel



P. J. Stang



M. Antonietti



S. Schlemmer

Nachrichten

Freundschaftspris: _____ 4195
J. S. Siegel und P. J. Stang

Internationaler Preis für Zusammenarbeit in den Wissenschaften und der Technologie: P. J. Stang _____ 4195

Gay-Lussac-Humboldt-Preis:
M. Antonietti und S. Schlemmer _____ 4195

Bücher

Never Lose Your Nerve

Alan J. Heeger

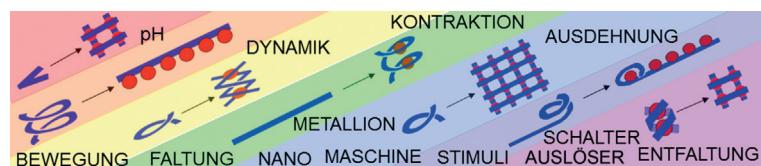
rezensiert von G. Wegner* _____ 4196

Aufsätze

Molekulare Bewegung

M. Barboiu, A.-M. Stadler,
J.-M. Lehn* **4200–4225**

Kontrollierte Faltungs-, Bewegungs- und konstitutionelle Dynamik in polyheterocyclischen molekularen Strängen



Dehnübungen: Dieser Übersichtsartikel diskutiert die strukturellen und funktionalen Eigenschaften von polyheterocyclischen Strängen, die spezifische Formen aufweisen, Formänderungen durch das

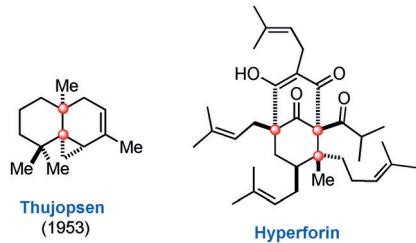
Binden von Metallionen eingehen und verschiedene Arten von Bewegungen in Rückmeldung auf pH-Änderung und induziert durch Metallionen ausführen.

Benachbarte quartäre C-Atome

M. Büschleb, S. Dorich, S. Hanessian,*
D. Tao, K. B. Schenthal,
L. E. Overman* **4226–4258**

Strategien für die Synthese von Naturstoffen mit benachbarten stereogenen quartären Kohlenstoffatomen

Nachbarschaftliche Beziehungen: Die eindrucksvollen Fortschritte bei der Totalsynthese komplexer Naturstoffe mit zwei und drei benachbarten stereogenen quartären Kohlenstoffzentren seit 1953 setzen sich in Form kreativer Strategien bis heute fort. Die Messlatte kann nun noch höher gelegt werden, indem bislang unzugängliche Moleküle in Betracht gezogen werden, die mehrere benachbarte quartäre C-Atome enthalten, die jeweils an einem stereogenen C-Atom liegen.

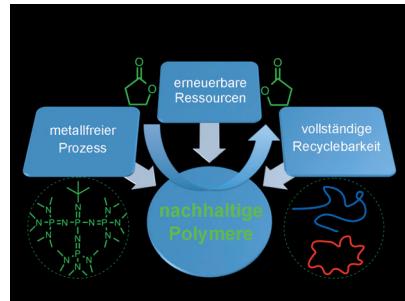


Zuschriften

Nachhaltige Polymere

M. Hong, E. Y.-X. Chen* **4260–4265**

Towards Truly Sustainable Polymers: A Metal-Free Recyclable Polyester from Biorenewable Non-Strained γ -Butyrolactone



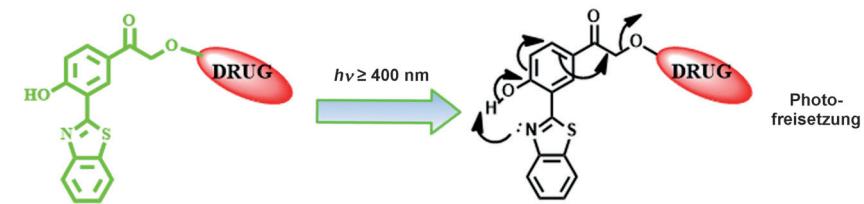
Recyclebar und erneuerbar: Die schnelle organokatalytische Polymerisation des erneuerbaren, nicht-gespannten γ -Butyrolactons führte zu einem hochmolekularen, metallfreien Polyester, der vollständig recyclebar war. Lange Zeit war angenommen worden, dass das Monomer wegen seiner stabilen Fünfringstruktur nicht polymerisiert werden könnte.

Frontispiz

Photoregulierte Wirkstofffreisetzung

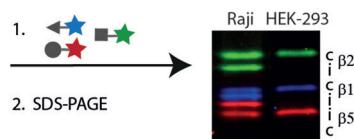
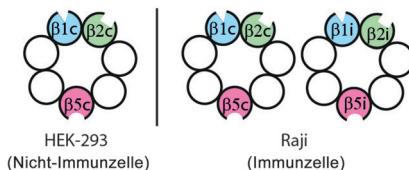
S. Barman, S. K. Mukhopadhyay,
S. Biswas, S. Nandi, M. Gangopadhyay,
S. Dey,* A. Anoop,*
N. D. P. Singh* **4266–4270**

A *p*-Hydroxyphenacyl-Benzothiazole-Chlorambucil Conjugate as a Real-Time-Monitoring Drug-Delivery System Assisted by Excited-State Intramolecular Proton Transfer



Zwei Haupthindernisse beseitigt: Die Einführung einer Benzothiazolgruppe in den *p*-Hydroxyphenacyl(pHP)-Phototrigger ermöglicht einen schnellen intramolekularen Protonentransfer aus dem angeregten Zustand (ESIPT; siehe Bild).

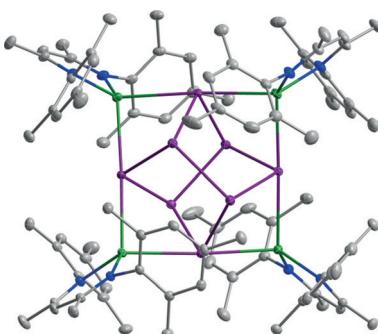
Der ESIPT-Effekt bietet zwei Vorteile: Er unterstützt die Deprotonierung der pHp-Gruppe für die schnellere Freisetzung des Tumortherapeutikums Chlorambucil und führt zu einer Änderung der Fluoreszenzfarbe bei der Photofreisetzung.

**Aktivitätsbasiertes Protein-Profilung**

G. de Bruin, B. T. Xin, M. Kraus,
M. van der Stelt, G. A. van der Marel,
A. F. Kisselov, C. Driessens, B. I. Florea,*
H. S. Overkleef* **4271–4275**

A Set of Activity-Based Probes to Visualize Human (Immuno)proteasome Activities

Ein Cocktail aktivitätsbasierter Sonden ermöglicht die Visualisierung und relative Quantifizierung der sechs katalytisch aktiven Untereinheiten des konstitutiven Proteasoms und des Immunoproteasoms. Damit wurden Proteasominhibitoren charakterisiert und spezifische Inhibitoren für jede Untereinheit entwickelt. Spezifische Inhibition der Immunoproteasom-Untereinheiten $\beta 5i$ und $\beta 1i$ wirkt zytotoxisch auf Primärzellen von Patienten mit akuter lymphatischer Leukämie.



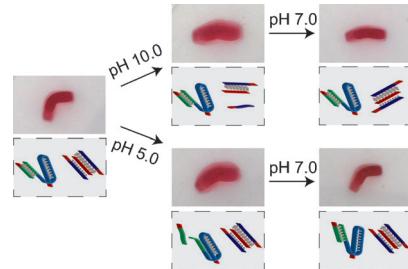
Die Reduktion der Distibine Sb_2R_4 ($R = Me, Et$) mit einwertigen Magnesiumkomplexen $[(L^{1,2}Mg)_2]$ liefert tetraanionische Polystibide $[(L^{1,2}Mg)_4Sb_8]$ ($L^1 = HC[C(Me)N(2,4,6-Me_3C_6H_2)]_2$, $L^2 = HC[C(Me)N(2,6-iPr_2C_6H_3)]_2$), deren Sb_8 -Kerne Realgar-artige Strukturen zeigen (siehe Beispiel; Mg grün, Sb violett, N blau, C grau).

Polystibide

C. Ganesamoorthy, C. Wölper,
A. S. Nizovtsev, S. Schulz* **4276–4281**

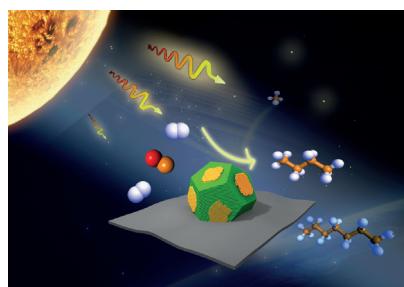
Synthesis and Structural Characterization of Magnesium-Substituted Polystibides $[(LMg)_4Sb_8]$

Ein Acrylamid-DNA-Hydrogel mit definierter Form wurde durch Vernetzung von Polymerketten mit zwei verschiedenen pH-responsiven Oligonucleotid-Einheiten synthetisiert. Das Hydrogel wird durch pH-induzierte Dissoziation eines der Vernetzer in einen weichen, formlosen Zustand umgewandelt, während die zweite Vernetzungseinheit als internes Gedächtnis erhalten bleibt.

**DNA-Nanostrukturen**

Y. Hu, W. Guo, J. S. Kahn,
M. A. Aleman-Garcia,
I. Willner* **4282–4286**

A Shape-Memory DNA-Based Hydrogel Exhibiting Two Internal Memories



Ein Oxid-dekorerter Nickel-Nanopartikel-katalysator wurde für die photokatalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid zu C_{24+} -Kohlenwasserstoffen in sichtbarem Licht hergestellt. Die Ergebnisse unterstreichen die Möglichkeit der Verwendung von Sonnenenergie zur Produktion von Brennstoffen und Chemikalien unter milden Reaktionsbedingungen.

Photokatalyse

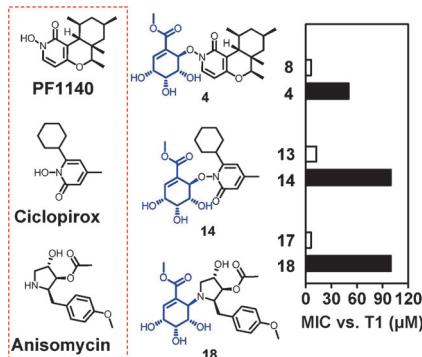
Y. Zhao, B. Zhao, J. Liu, G. Chen, R. Gao,
S. Yao, M. Li, Q. Zhang, L. Gu, J. Xie,
X. Wen,* L.-Z. Wu, C.-H. Tung, D. Ma,*
T. Zhang* **4287–4291**

Oxide-Modified Nickel Photocatalysts for the Production of Hydrocarbons in Visible Light

Naturstoffe

L. Du, J. You, K. M. Nicholas,
R. H. Cichewicz* — **4292–4297**

 Chemoreactive Natural Products that Afford Resistance Against Disparate Antibiotics and Toxins



Neutralisierende Elektrophile: Die pilzlichen Shikimisäure-Analoga Pericoxid und Pericosin A (blau im Bild) wurden als archetypische chemoreaktive Naturstoffe identifiziert, die antagonistische Eigenschaften chemisch diverser, synthetischer und natürlicher Fungizide und Toxine (links) neutralisieren.

Biomaterialien

B. G. Cooper, R. C. Stewart, D. Burstein,
B. D. Snyder,
M. W. Grinstaff* — **4298–4302**

 A Tissue-Penetrating Double Network Restores the Mechanical Properties of Degenerated Articular Cartilage



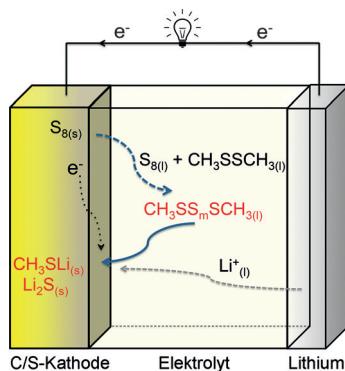
Verstärkung! Aufgeweichter und abgenutzter Gelenkknorpel kann durch ein halb natürliches und halb synthetisches ineinandergreifendes Polymerenetzwerk verstärkt werden. Die Photopolymerisa-

tion biomimetischer Monomere im Gewebeinneren erhöht die Stärke und Widerstandsfähigkeit des Knorpels. Auf diesem Ansatz könnte eine Behandlung von Arthrose im Frühstadium beruhen.

Batterien

S. Chen, F. Dai, M. L. Gordin, Z. Yu,
Y. Gao, J. Song, D. Wang* — **4303–4307**

 Functional Organosulfide Electrolyte Promotes an Alternate Reaction Pathway to Achieve High Performance in Lithium-Sulfur Batteries

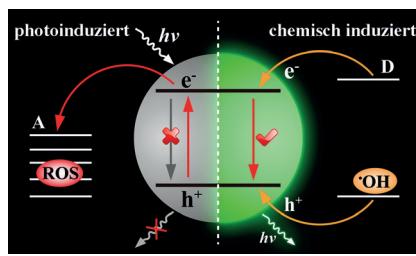


Der richtige Elektrolyt: Dimethyldisulfid (DMDS) ist ein funktionelles Cosolvans für Li-S-Elektrolyte. Es öffnet alternative Entladepfade für Schwefelkathoden über die Bildung und anschließende Reduktion von intermediärem Dimethylpolysulfid (DMPS). So werden deutlich höhere Kapazitäten und stabilere Zyklen erreicht als in herkömmlichen Li-S-Zellen.

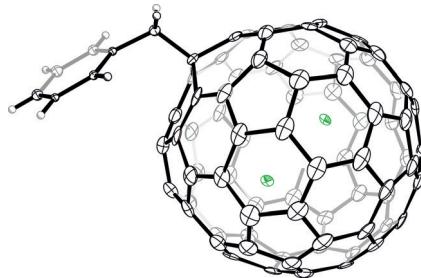
Lumineszenzsonden

W. J. Zhou, Y. Q. Cao, D. D. Sui,
C. Lu* — **4308–4313**

 Turn-On Luminescent Probes for the Real-Time Monitoring of Endogenous Hydroxyl Radicals in Living Cells



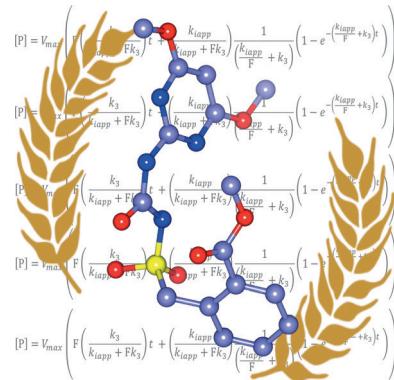
HO⁻-selektiv: Eine Quantenpunkt-basierte Lumineszenzsonde zur spezifischen Detektion von Hydroxylradikalen wurde entwickelt und zur zeitlichen Verfolgung der endogenen Freisetzung solcher Spezies in lebenden Zellen eingesetzt. Metall-Citrat-Komplexe auf den Oberflächen der Quantenpunkte spielen als Elektronendonatoren eine wichtige Rolle. Die Sonde spricht nicht auf andere reaktive Sauerstoffspezies (ROS) an.



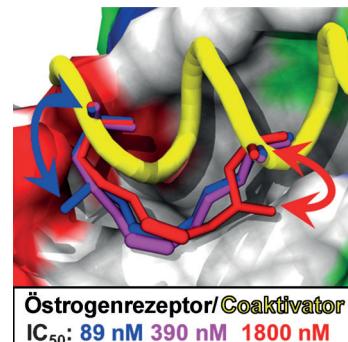
Das stabile Fullereneradikal $\text{La}_2@\text{I}_h\text{-C}_{80}^-$ (C_7H_7) wurde synthetisiert und charakterisiert. Seine Beständigkeit wird auf die Lokalisierung des ungepaarten Elektrons im Käfiginneren zurückgeführt, die aus EPR-Spektroskopie und Dichtefunktionalrechnungen abgeleitet wurde. Für eine Metall-Metall-Bindung sprechen ein mit dem berechneten Wert konsistenter La-La-Abstand und die Lokalisierung des SOMO auf der La₂-Einheit.

Wie funktioniert Unkrautvernichtung?

Inhibitoren der Acetohydroxyacid-Synthase (AHAS) wie Bensulfuronmethyl (siehe Bild) sind erfolgreiche kommerzielle Herbicide, doch ihr Wirkmechanismus ist kaum verstanden. Als Lösung wird eine neue Gleichung vorgeschlagen, die sowohl die akkumulierende und reversible AHAS-Inhibierung als auch alle früheren experimentellen Daten erklärt. Atomfarben: C = blau, N = dunkelblau, O = rot, S = gelb.



Peptid-Klammer: γ -Verzweigte „klammernde“ Aminosäuren wurden synthetisiert und in Peptide eingebaut, um hoch affine Inhibitoren der Östrogenrezeptor/Steroidrezeptor-Coaktivator-Wechselwirkung zu erhalten. Einige dieser Peptide waren effektiver als das nichtfunktionalisierte Peptid. Wie sich 1,5-Wechselwirkungen auf die Peptidkonformation auswirken, wurde durch Circular dichroismus, Kristallographie und Moleküldynamik untersucht.



Fullerenradikale

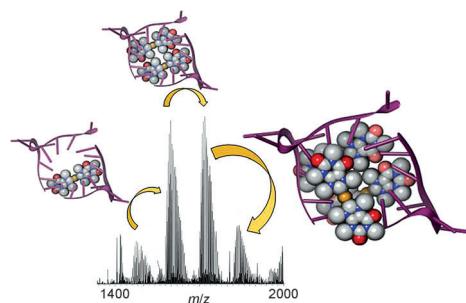
L. Bao, M. Chen, C. Pan, T. Yamaguchi, T. Kato, M. M. Olmstead, A. L. Balch, T. Akasaka, X. Lu* — **4314–4318**

Crystallographic Evidence for Direct Metal–Metal Bonding in a Stable Open-Shell $\text{La}_2@\text{I}_h\text{-C}_{80}$ Derivative

Enzymkinetik

T. Lonhienne,* A. Nouwens, C. M. Williams, J. A. Fraser, Y. Lee, N. P. West, L. W. Guddat* — **4319–4323**

Commercial Herbicides Can Trigger the Oxidative Inactivation of Acetohydroxyacid Synthase



Startklar: Eine Kristallstrukturanalyse des Addukts von $[\text{Au}(9\text{-Methylcafein-8-yliden})_2]^+$ mit dem G-Quadruplex von Tel-23-DNA belegt, dass Tel 23 seine char-

akteristische Propellerkonformation beibehält, während es drei Gold(I)-Dicarbene-Einheiten an zwei verschiedenen Stellen bindet.

Peptidmimetika

T. E. Speltz, S. W. Fanning, C. G. Mayne, C. Fowler, E. Tajkhorshid, G. L. Greene, T. W. Moore* — **4324–4327**

Stapled Peptides with γ -Methylated Hydrocarbon Chains for the Estrogen Receptor/Coactivator Interaction



Innentitelbild



Antitumormittel

C. Bazzicalupi, M. Ferraroni,* F. Papi, L. Massai, B. Bertrand, L. Messori, P. Gratteri,* A. Casini — **4328–4331**

Determinants for Tight and Selective Binding of a Medicinal Dicarbene Gold(I) Complex to a Telomeric DNA G-Quadruplex: a Joint ESI MS and XRD Investigation



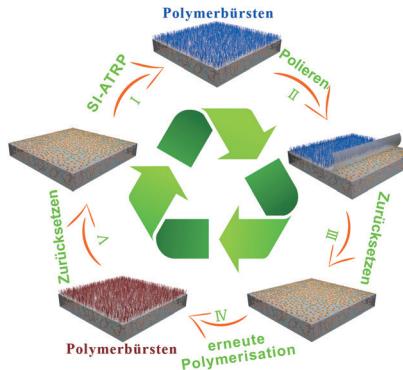
Inhalt

Oberflächenmodifikation

T. Du, B. Li, X. Wang, B. Yu, X. Pei,
W. T. S. Huck, F. Zhou* — 4332–4336



Bio-Inspired Renewable Surface-Initiated Polymerization from Permanently Embedded Initiators



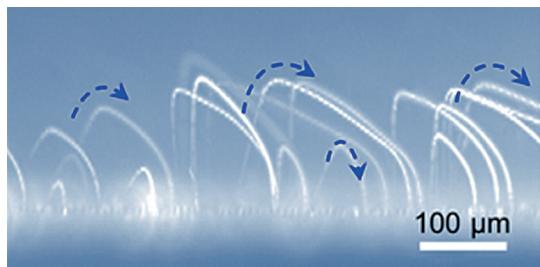
Eine einfache und robuste Methode zur wiederholten Oberflächenmodifizierung mit Polymerbürsten durch SI-ATRP beruht auf Polystyrolblättchen mit eingebettetem Initiator. Gegenüber etablierten Techniken ergeben sich die Vorteile einer unbegrenzten Zahl an Modifizierungszyklen und der Kombination mit Schnitz-, Mikrobearbeitungs- und Warmformungsverfahren. Polymerbürsten und Metallpartikel können gezielt auf der Oberfläche abgeschieden werden.

Superhydrophobe Oberflächen

J. Liu, H. Guo, B. Zhang, S. Qiao, M. Shao,
X. Zhang, X. Feng, Q. Li,* Y. Song, L. Jiang,
J. Wang* — 4337–4341



Guided Self-Propelled Leaping of Droplets on a Micro-Anisotropic Superhydrophobic Surface



Jumping Jack Flash: Anisotrope Mikromuster auf superhydrophoben Oberflächen veranlassen Wasser-Mikrotröpfchen dazu, dass sie koaleszieren und in einer vorgegebenen Richtung spontan auf der

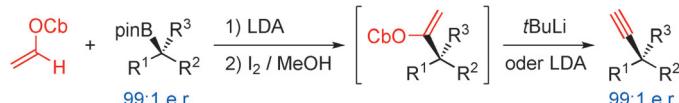
Oberfläche springen. Solche Oberflächen treiben effizient den Transport von Mikrotröpfchen über verhältnismäßig große Entfernung an.

Reaktionen mit Boronsäureestern

Y. Wang, A. Noble, E. L. Myers,
V. K. Aggarwal* — 4342–4346

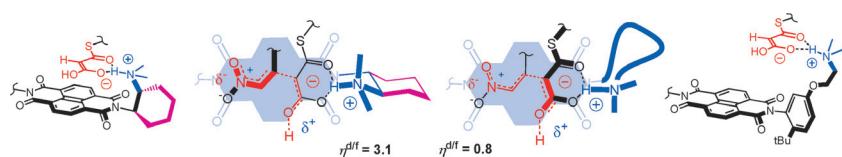


Enantiospecific Alkyneylation of Alkylboronic Esters



Enantiospezifische Alkyneylierung: Enantiomerenangereicherte sekundäre und tertiäre Alkylpinakolboronsäureester reagieren in deborylierenden Alkyneylierungen über eine Zweifel-Alkenylierung mit

anschließender 1,2-Eliminierung zu Alkinen, die in hohen Ausbeuten und praktisch komplett enantiospezifisch entstehen.



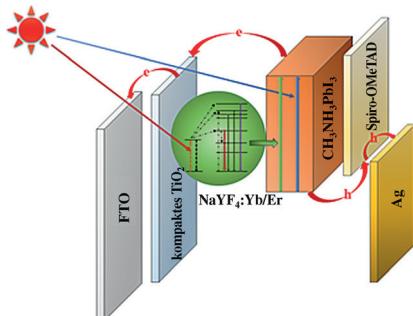
Auf dem Tabletts serviert: Einfache kompakte Leonard-Schleifen werden verwendet, um Reaktionen auf aromatischen Oberflächen fest zu platzieren. Die Möglichkeiten dieses Konzepts werden durch die bedeutende Veränderung der Selektivität ($\eta^{d/f}$) von der nicht gewünschten Decarboxylierung mit losen Schleifen (rechts) zur wichtigeren Enolat-Addition auf π -acidischen Oberflächen mit festen Leonard-Schleifen (links) nachgewiesen.

**Präorganisation**

Y. Cotelle, S. Benz, A.-J. Avestro,
T. R. Ward, N. Sakai,
S. Matile* — 4347–4351



Anion- π Catalysis of Enolate Chemistry: Rigidified Leonard Turns as a General Motif to Run Reactions on Aromatic Surfaces

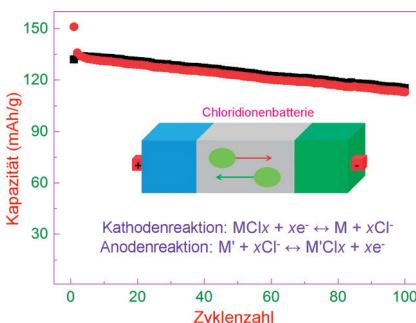


Die Integration von aufwärtskonvertierenden $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ -Nanopartikeln als mesoporöse Elektrode in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Perowskit-Solarzellen ermöglicht es, die Zellen mit Nahinfrarotlicht zu betreiben. Diese In-situ-Strategie bietet Flexibilität beim gezielten Entwurf von Zellarchitekturen und ermöglicht eine breitere Nutzung des Sonnenpektrums.

Photovoltaische Zellen

M. He, X. Pang, X. Liu, B. Jiang, Y. He, H. Snaith, Z. Lin* — 4352–4356

Monodisperse Dual-Functional Upconversion Nanoparticles Enabled Near-Infrared Organolead Halide Perovskite Solar Cells

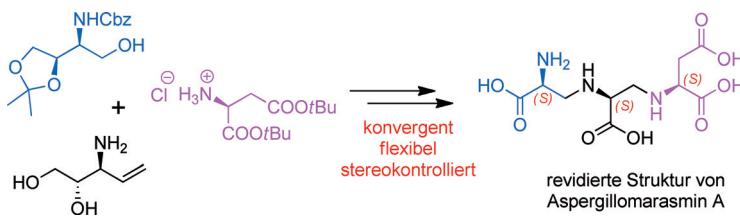


Chlorid-Shuttle: Eine wiederaufladbare Chloridionenbatterie funktioniert durch reversiblen Transport von Chloridionen zwischen einer VOCl -Kathode und der Lithiumanode. Selbst bei einer hohen Stromdichterate von 2C verbleibt eine reversible Kapazität von 113 mAh g^{-1} nach 100 Zyklen. ● Cl^- , ■ MCl_x (Kathode), ■ M' (Anode), → Entladen, ← Laden.

Wiederaufladbare Batterien

P. Gao, M. A. Reddy, X. Mu, T. Diermant, L. Zhang, Z. Zhao-Karger, V. S. K. Chakravadhanula, O. Clemens, R. J. Behm, M. Fichtner* — 4357–4362

VOCl as a Cathode for Rechargeable Chloride Ion Batteries



Resistenz überwinden: Der Naturstoff Aspergillomarasmin A (AMA) hemmt die Metallo- β -lactamase-1 – ein Enzym, das die Resistenz gegen β -Lactam-Antibiotika vermittelt. Eine Totalsynthese führte nun zur Revision der stereochemischen Kon-

figuration von AMA. Die Syntheseroute lässt sich für die Herstellung von Analoga anpassen, was interessant für die Entwicklung wirksamer und selektiver Metallo- β -lactamase-Hemmer ist.

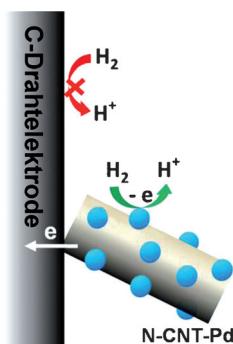
Antibiotika

D. Liao, S. Yang, J. Wang, J. Zhang, B. Hong, F. Wu, X. Lei* — 4363–4367

Total Synthesis and Structural Reassignment of Aspergillomarasmine A



Katalyse auf der Nanoskala: Das cyclovoltammetrische Verhalten individueller Palladium-beschichteter Stickstoff-dotierter mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhren (N-CNT-Pd ; siehe Bild) wurde untersucht. Die Nanopartikel verhalten sich wie individuelle Nanoelektroden, die die Oxidation von Wasserstoff katalysieren.



Elektrochemie

X. Li, C. Batchelor-McAuley, S. A. I. Whitby, K. Tschulik, L. Shao, R. G. Compton* — 4368–4371

Single Nanoparticle Voltammetry: Contact Modulation of the Mediated Current



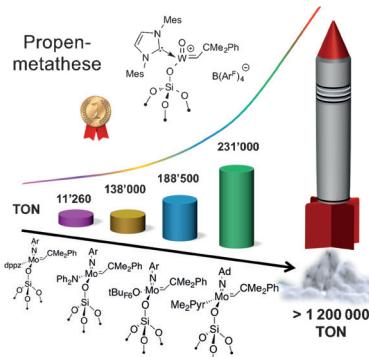
Inhalt

Trägerkatalysatoren

M. Pucino, V. Mougel, R. Schownier,
A. Fedorov, M. R. Buchmeiser,*
C. Copéret* **4372–4374**



Cationic Silica-Supported N-Heterocyclic Carbene Tungsten Oxo Alkylidene Sites: Highly Active and Stable Catalysts for Olefin Metathesis



Abheben wie ein Rakete! Ein definierter Olefinmetathese-Katalysator – ein kationischer Wolfram(oxo)alkyliden-Komplex mit N-heterocyclischem Carbenligand auf einem Siliciumdioxidträger ($B(Ar^F)_4 = B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4$, Mes = Mesityl) – wurde synthetisiert und durch Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie und Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Seine gegenüber anderen Katalysatoren hohe Aktivität belegen die angegebenen Wechselzahlen (TON).

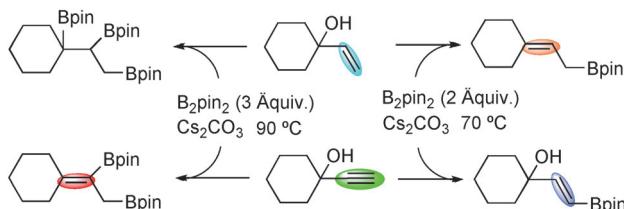
Borylierungen



N. Miralles, R. Alam, K. J. Szabó,*
E. Fernández* **4375–4379**



Transition-Metal-Free Borylation of Allylic and Propargylic Alcohols



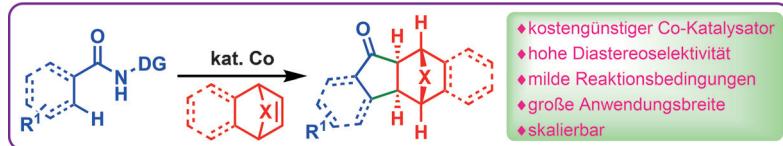
Ohne Beteiligung von Übergangsmetallen werden tertiäre Allylalkohole in Allylboronsäureester umgewandelt. Bei den Reaktionen mit 15 Mol-% Cs_2CO_3 in Gegenwart von MeOH wird die Bildung

von Lewis-Säure-Base-Addukten der Formel $[HBase]^+ [MeO-B_2pin_2]^-$ gefördert, die zu den beispiellosen 1,2,3-polyborierten Produkten führen könnten.

C–H-Aktivierung



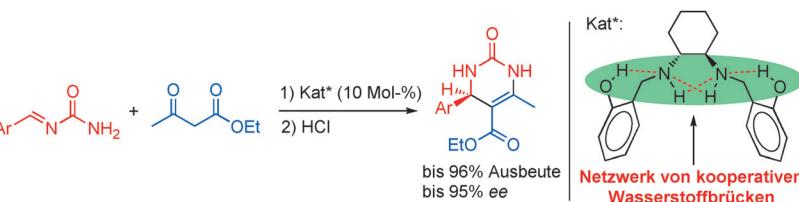
P. Gandeepan, P. Rajamalli,
C.-H. Cheng* **4380–4383**



[3+2] statt [4+2] oder [4+1]: Die diastereoselektive [3+2]-Anellierung von sekundären Amiden und Alkenen gelingt durch Cobalt-katalysierte C–H-Aktivierung und intramolekulare nucleophile Addition

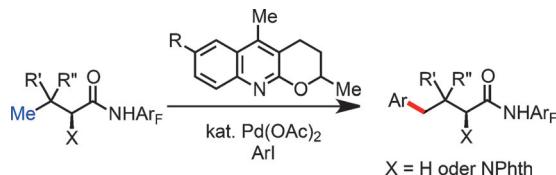
an das Amid unter milden Reaktionsbedingungen. Mechanistische Studien weisen darauf hin, dass die C–H-Bindungsspaltung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Rücktitelbild



Gefangen im Netz: Die üblichen Rollen, die Nukleophil, Elektrophil und Katalysator in der bifunktionellen Katalyse spielen, wurden zur Suche nach biologisch inspirierten Organokatalysatoren umgekehrt. Dementsprechend wurde gefunden, dass

das von Salanderivaten aufgespannte H-Brückennetzwerk die Mannich-Reaktion von Arylideneharnstoffen mit Acetoacetaten in einer enantioselektiven, biomimetischen Weise katalysiert (siehe Schema).



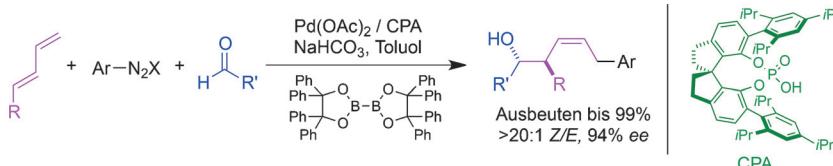
Die Pd^{II}-katalysierte Arylierung der $\gamma\text{-C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindung von Amiden aliphatischer Säuren gelingt unter Verwendung Chinolin-basierter Liganden. Verschiedene γ -Aryl- α -aminoäuren wurden mit

dieser Methode aus natürlichen Aminoäuren hergestellt. Der Einfluss der Ligandenstruktur auf die Reaktivität wurde systematisch untersucht. Phth = Phthaloyl.

C-H-Aktivierung

S. Li, R.-Y. Zhu, K.-J. Xiao,
J.-Q. Yu* 4389–4393

Ligand-Enabled Arylation of $\gamma\text{-C-H}$ Bonds



Katalytische Kombo: Eine hoch selektive Mehrkomponentenreaktion zwischen 1,3-Butadienen, Aryldiazoniumtetrafluoroboraten und Aldehyden zur Carbonylallylierung unter Phasentransferkatalyse wird

von Palladiumacetat und einem chiralen Anion vermittelt. Chirale Z-konfigurierte Homoallylkohole werden hoch enantioselektiv und in hohen Ausbeuten erhalten.

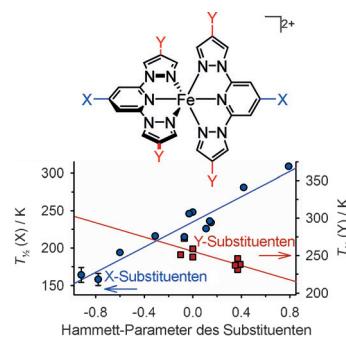
Asymmetrische Katalyse

Z.-L. Tao, A. Adili, H.-C. Shen, Z.-Y. Han,
L.-Z. Gong* 4394–4398

Catalytic Enantioselective Assembly of Homoallylic Alcohols from Dienes, Aryldiazonium Salts, and Aldehydes



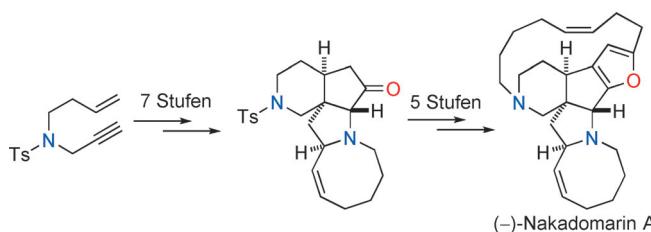
Höhen und Tiefen: Der Low-spin-Zustand des abgebildeten Komplexes wird durch elektronenziehende Substituenten X an den Pyridyrringen stabilisiert, durch elektronenschiebende Substituenten Y an den Pyrazolyrringen hingegen schon. Dichtefunktionalrechnungen bestätigen diese Befunde, die sich mit konkurrierenden Einflüssen der Substituenten an den Pyridyl- und Pyrazolylgruppen auf die σ - und π -Fe-L-Bindung begründen.



Spinzustände

L. J. Kershaw Cook, R. Kulmaczewski,
R. Mohammed, S. Dudley, S. A. Barrett,
M. A. Little, R. J. Deeth,*
M. A. Halcrow* 4399–4403

A Unified Treatment of the Relationship Between Ligand Substituents and Spin State in a Family of Iron(II) Complexes



Lieber später: In einer hoch effizienten zwölfstufigen Synthese von $(-)$ -Nakadomarin A wurde die wichtige tetracyclische Keton-Zwischenstufe über sieben Stufen ausgehend von einem einfachen Enin

aufgebaut. Da der Furanring erst danach eingeführt wurde, könnte die Zwischenstufe auch für die Synthese verwandter mariner Alkaloide wie Manzamin A und Ircinal A genutzt werden.

Marine Alkaloide

J. S. Clark,* C. Xu 4404–4407

Total Synthesis of $(-)$ -Nakadomarin A



FLP-Katalyse

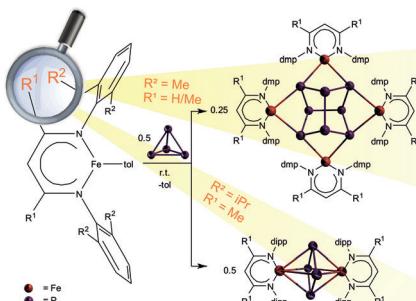
S. Tamke, Z.-W. Qu, N. A. Sitte, U. Flörke,
S. Grimme,* J. Paradies* — **4408–4411**

 Cycloisomerisierung von 1,5-Eninen über eine 5-*endo*-dig-Cyclisierungs-Protodeborylierungs-Sequenz mit einem frustrierten Lewis-Paar als Katalysator

**P₄-Aktivierung**

 F. Spitzer, C. Graßl, G. Balázs,
E. M. Zolnhofer, K. Meyer,
M. Scheer* — **4412–4416**

 Der Einfluss des nacnac-Liganden in der Eisen(I)-vermittelten P₄-Umwandlung

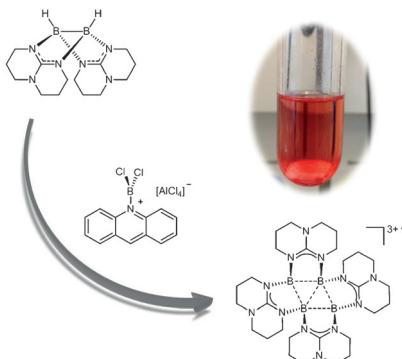


Je nach der Größe der Substituenten ihrer N,N'-diarylierten β-Diketiminato-Ligan- den aktivieren Eisen(I)-Komplexe weißen Phosphor in unterschiedlicher Weise: Kleinere Substituenten gestatten die Di- merisierung unter Bildung eines Realgar- artigen P₄-Liganden als Zentrum eines vierkernigen Komplexes, größere Substi- tuenten führen zur Planarisierung in zweikernigen *cyclo*-P₄-Komplexen.

Borverbindungen

S. Litters, E. Kaifer,
H.-J. Himmel* — **4417–4420**

 Ein radikaltrikationisches Tetraboran(4) mit rhombischer Struktur und Vier-Zentren-fünf-Elektronen-Bindung



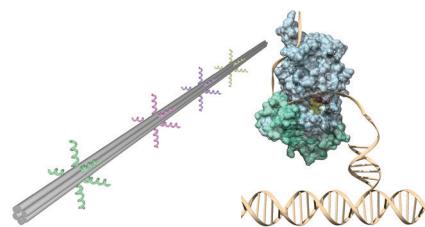
Rhombisches Radikal: Die Reaktion des doppelt basenstabilisierten Diboran(4) [HB(hpp)]₂ mit dem starken Hydridak- zeptor [(Acridin)BCl₂]₂[AlCl₄]⁻ führt zu dem intensiv roten radikaltrikationischen Tetra- boran(4) [B₄(hpp)₄]³⁺ mit rhombischem B₄-Gerüst und Vier-Zentren-fünf-Elektronen- Bindung.

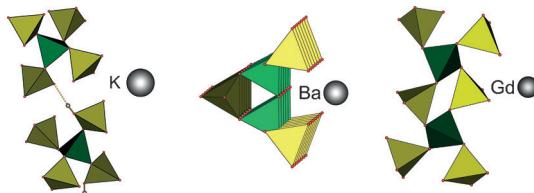
DNA-Nanotechnologie

 S. Sagredo, T. Pirzer, A. Aghebat Rafat,
M. A. Goetzfried, G. Moncalian,
F. C. Simmel,*
F. de la Cruz* — **4421–4425**

 Orthogonale Assemblierung von Proteinen auf DNA-Nanostrukturen mithilfe von Relaxasen

Relaxasenproteine sind in der Natur am konjugativen Transfer von Plasmiden zwischen Bakterien beteiligt. Hier wird gezeigt, dass ihre Spezifität für einzelsträngige Zielsequenzen, ihre gegenseiti- ge Orthogonalität und ihre Bindeeigen- schaften dazu genutzt werden können, DNA-Nanostrukturen sequenzspezifisch mit Proteinen zu funktionalisieren.





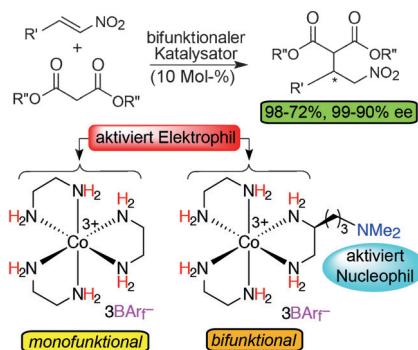
Die Erweiterung der strukturellen Möglichkeiten ist das Markenzeichen der auf einem neuen Syntheseweg erhaltenen ersten Borosulfate eines zweiwertigen und eines dreiwertigen Kations, die Bandsilicat- (siehe Bild, Mitte; Borattetraeder

grün, Sulfattetraeder gelb) und Ringsilikat-Topologien (rechts) aufweisen. Darüber hinaus wird das erste Hydrogenborosulfat vorgestellt (links; kleine Kugeln: H).

Borosulfate

P. Gross, A. Kirchhain,
H. A. Höppe* 4426–4428

Die Borosulfate $K_4[B_4S_4O_{15}(OH)]$, $Ba[B_2S_3O_{13}]$ und $Gd_2[B_2S_6O_{24}]$

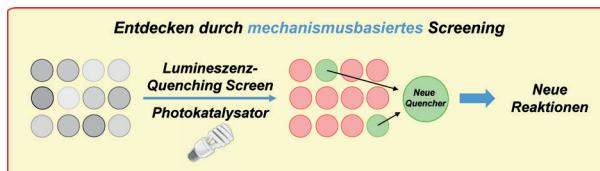


Zwei in Einem: Im Unterschied zum Katalysator $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}\ 3\ \text{BAr}_f^-$ (links im Bild; $\text{BAr}_f^- = \text{B}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4^-$) vermittelt das bifunktionale Analogon (rechts im Bild) mit tertiärem Aminstickstoff hoch enantioselektive Additionen von Alkylmalonaten an β -Aryl- und β -Alkylnitroethene. Die Effizienz verringert sich, wenn die $(\text{CH}_2)_3$ -Kette verkürzt oder verlängert wird.

Bifunktionale Katalyse

S. K. Ghosh, C. Ganzmann,
N. Bhuvanesh,
J. A. Gladysz* 4429–4433

Werner-Komplexe mit ω -Dimethylaminoalkyl-substituierten Ethylenediaminliganden: bifunktionale H-Brückendor-Katalysatoren für hoch enantioselektive Michael-Additionen



Erleuchtet: Eine neuartige Screeningmethode fokussiert nicht die Gesamtreaktion, sondern lediglich einen einzelnen Schritt im Reaktionsmechanismus, im vorliegenden Fall den Quenchingschritt einer Photokatalyse. Mittels Lumineszenzspektroskopie wurden 100 Substrate

untersucht und zwei vielversprechende Substratklassen identifiziert. In einem zweiten, fokussierteren Screening wurden mechanistische Informationen erhalten und zur Entwicklung von „Proof-of-Concept“-Reaktionen verwendet.

Screeningmethoden

M. N. Hopkinson, A. Gómez-Suárez,
M. Teders, B. Sahoo,
F. Glorius* 4434–4439

Schnelles Entdecken photokatalytischer Reaktionen durch Mechanismus-basiertes Screening



Titelbild



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.



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



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