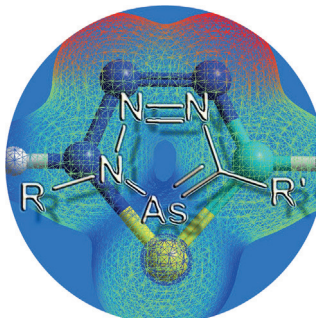


... wie bei einem Wagenrad führt zu höheren Ausbeuten und Selektivitäten bei der elektrochemischen Kreuzkupplung zu partiell geschützten 2,2'-Biphenolen. In ihrer Zuschrift auf S. 11979 ff. berichten S. Waldvogel und Mitarbeiter über die erste direkte Synthese von partiell geschützten unsymmetrischen Biphenolen durch oxidative Kreuzkupplung. Die Kombination der sperrigen Triisopropylsilyl(TIPS)-Gruppe mit 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol als Lösungsmittel verleiht dem nachhaltigen Verfahren ein breites Anwendungsspektrum.

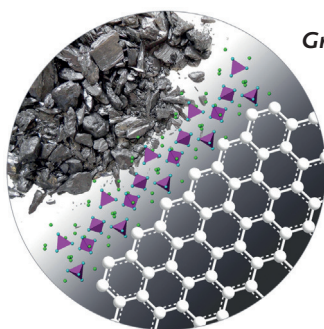
## Arsenhaltige Heterocyclen

C. Müller et al. beschreiben in der Zuschrift auf S. 11934 ff. ein bisher unbekanntes Triazaarsol. Die Synthese gelang durch [3+2]-Cycloaddition zwischen einem Arsaalkin und einem organischen Azid.



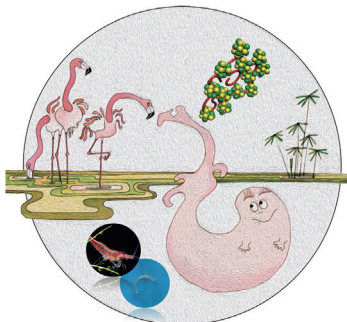
## Graphenoxid

Die kürzlich beschriebene Synthese von Graphenoxid durch Verwendung von Ferrat(VI)-Ionen wird von Z. Sofer, M. Pumera und Mitarbeitern in ihrer Zuschrift auf S. 12144 ff. kritisch bewertet. Es zeigt sich, dass aufgrund der Zersetzung von Ferrat(VI) die Synthese unmöglich ist.



## Mineral-Kunststoffe

In ihrer Zuschrift auf S. 11939 ff. berichten H. Cölfen und Mitarbeiter über ein kunststoffartiges biologisch inspiriertes Hydrogelmateriale, das verformbar und selbstheilend ist und beim Trocknen reversibel starre durchsichtige Filme bildet.



## So erreichen Sie uns:

### Redaktion:

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

### Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

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

### Rechte und Lizenzen:

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

### Online Open:

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

### Abonnements:

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

### Anzeigen:

Marion Schulz  
E-Mail: [mschulz@wiley-vch.de](mailto:mschulz@wiley-vch.de)  
Telefax: (+49) 62 01-606-550  
Telefon: (+49) 62 01-606-565

### Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

### Postanschrift:

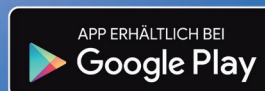
Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die Angewandte Chemie ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in 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](http://www.gdch.de) oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.

GDCh

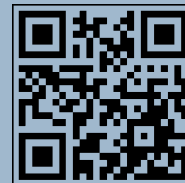
GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

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



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 Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

11888–11891



„Mein Lieblingsmaler ist M. C. Escher.  
Ich warte auf die Entdeckung der Teleportation. ...“  
Dies und mehr von und über Richard Hoogenboom  
finden Sie auf Seite 11892.

## Autoren-Profil

Richard Hoogenboom — 11892



C. A. Mirkin



A. P. Alivisatos



C. G. Hartinger



J. M. Thomas

## Nachrichten

Dan-David-Preis: C. A. Mirkin  
und A. P. Alivisatos — 11893

SBIC Early Career Award:  
G. G. Hartinger — 11893

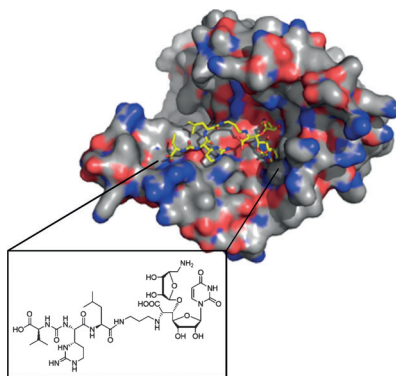
Royal Medal: J. M. Thomas — 11893

## Highlights

### Antibiotika

S. Koppermann,  
C. Ducho\* \_\_\_\_\_ 11896–11898

Naturstoffe bei der Arbeit: strukturelle Einblicke in die Inhibition des bakteriellen Membranproteins MraY



**Natürlich(er) Fit:** Die Röntgenkristallstruktur des bakteriellen Membranproteins MraY im Komplex mit dem Naturstoff-Inhibitor Muraymycin D2 wird diskutiert. MraY katalysiert einen der membrangebundenen Schritte der Peptidoglycan-Biosynthese und stellt daher ein vielversprechendes Angriffsziel für neue Antibiotika dar. Strukturelle Einblicke aus diesem Protein-Inhibitor-Komplex könnten den Weg zur Entwicklung neuer Wirkstoffe ebnen.

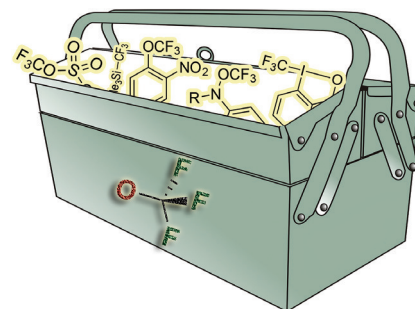
## Kurzaufsätze

### Trifluormethoxylierung

A. Tlili,\* F. Toulgoat,\*  
T. Billard\* \_\_\_\_\_ 11900–11909

Ansätze zur Synthese Trifluormethoxy-substituierter Verbindungen

**1×O, 3×F:** Die Trifluormethoxygruppe hat interessante Eigenschaften, jedoch gibt es derzeit nur wenige Methoden für ihre Einführung in organische Verbindungen. In diesem Kurzaufsatz werden einige aktuelle, innovative Strategien für eine solche Einführung beleuchtet. Es sind allerdings noch weitere Entwicklungen erforderlich, um ein umfassendes Repertoire an Trifluormethoxylierungen zur Verfügung stellen zu können.

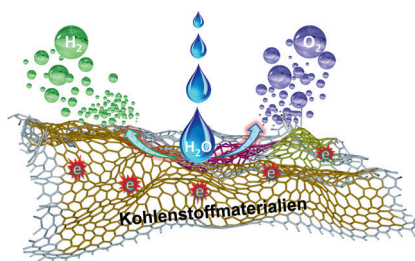


## Aufsätze

### Elektrokatalyse

C. Hu, L. Dai\* \_\_\_\_\_ 11910–11933

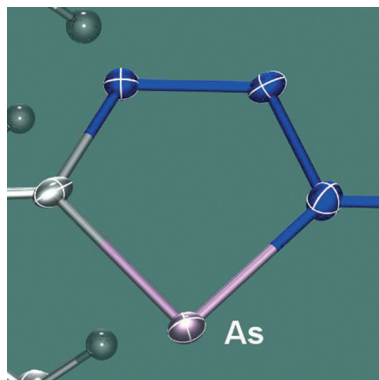
Kohlenstoffbasierte Metallfreie Katalysatoren für die Elektrokatalyse jenseits der ORR



**Gefragte Alternativen:** Metallfreie Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis werden als Ersatz für Edelmetall- oder Metalloxid-Katalysatoren bei der Sauerstoffreduktion in Brennstoffzellen, der Sauerstoffentwicklung (OER) in Metall-Luft-Batterien und der Wasserstoffentwicklung (HER) der Wasserspaltung intensiv erforscht. Dieser Aufsatz beschäftigt sich mit neuen Entwicklungen in diesem Bereich mit Schwerpunkt auf der OER und HER.



Ein einfacher Zugang zu einer neuen Klasse arsenhaltiger Heterocyclen wurde mithilfe der [3+2]-Cycloaddition zwischen einem Arsaalkin und einem organischen Azid erreicht. Die Bildung des bis dato unbekannten, luft- und wasserstabilen Triazaarsols konnte röntgenographisch abgesichert werden (siehe Bild; blau N). Ein Vergleich mit Triazaphospholen gibt Einblicke in strukturelle und elektronische Eigenschaften dieser Fünfringsysteme.



## Zuschriften

### Arsenhaltige Heterocyclen

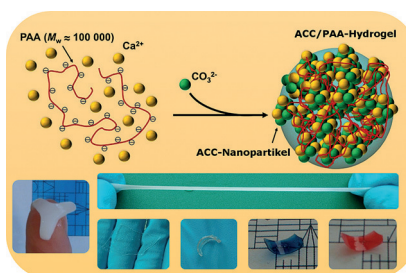
G. Pfeifer, M. Papke, D. Frost,  
J. A. W. Sklorz, M. Habicht,  
C. Müller\* 11934–11938

Klick-Reaktion an der Arsen-Kohlenstoff-Dreifachbindung: Zugang zu einer neuen Klasse arsenhaltiger Heterocyclen

Frontispiz



Formbar, dehnbar und recyclierbar sind (thermochrome) supramolekulare Hybrid-Hydrogele, die auf Basis von amorphem Calciumcarbonat hergestellt wurden. Diese Hydrogele bilden beim Trocknen reversibel feste transparente Filme. Das plastische Material könnte in Zukunft klassische Kunststoffe ersetzen und dadurch zur Lösung von Umweltproblemen beitragen.



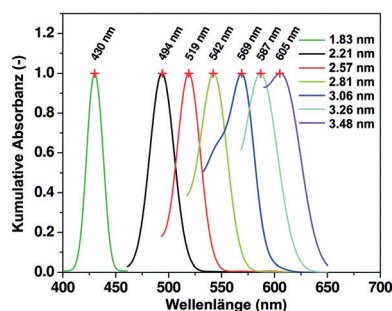
### Ersatzmaterialien für Kunststoffe

S. T. Sun, L. B. Mao, Z. Y. Lei, S. H. Yu,  
H. Cölfen\* 11939–11943

Hydrogele aus amorphem Calciumcarbonat und Polyacrylsäure: bioinspirierte Materialien für „Mineral-Kunststoffe“



Rücktitelbild



Ohne Aufreinigung und Fraktionierung können Partikelgrößen in Lösung mit Sub-nm-Auflösung ermittelt werden. Mithilfe einer analytischen Ultrazentrifuge, die mit einem neuartigen Multiwellenlängendetektor ausgestattet ist, werden dabei während der hydrodynamischen Trennung einer Mischung simultan UV/Vis-Spektren gemessen. Die Leistungsfähigkeit der Methode wird durch die Charakterisierung von CdTe-Nanopartikeln verdeutlicht.

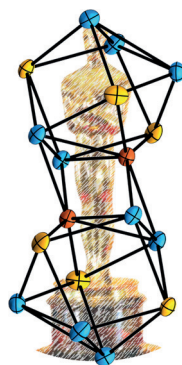
### Nanopartikel-Analytik

E. Karabudak, E. Brookes, V. Lesnyak,  
N. Gaponik, A. Eychmüller, J. Walter,  
D. Segets, W. Peukert, W. Wohlleben,  
B. Demeler,\* H. Cölfen\* 11944–11949

Simultane Bestimmung spektraler Eigenschaften und Größen von multiplen Partikeln in Lösung mit Subnanometer-Auflösung



Wie in einem molekularen „Oscar“ aus Britannia-Metall sind Cu-, Sn- und Sb-Atome in dem Cluster-Anion  $\{[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{2-}\}_2$  kombiniert, das bei der Reaktion von  $(\text{Sn}_2\text{Sb}_2)^{2-}$  mit  $[\text{nacnacCu}(\text{NCMe})]$  entsteht. Dichtefunktionalrechnungen zufolge führt die Anwesenheit der Cu-Atome dazu, dass sich die monomeren Untereinheiten wie inhomogene Superatome verhalten, die über Dimerisierung deutlich stabilisiert werden – im Gegensatz zum isostrukturellen und iso-elektronischen, aber homogenen Superatom  $\text{Sn}_9^{2-}$ .



### Clusterverbindungen

R. J. Wilson, L. Broeckaert, F. Spitzer,  
F. Weigend,\* S. Dehnen\* 11950–11955

$\{[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{2-}\}_2$ : Ein Dimer inhomogener Superatome





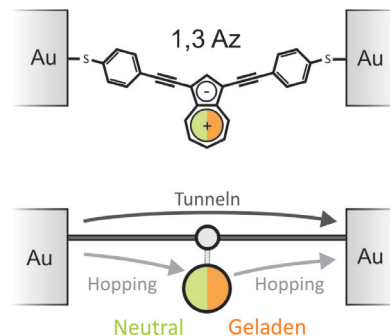
## Molekulare Elektronik

F. Schwarz, M. Koch, G. Kastlunger,  
H. Berke,\* R. Stadler,\* K. Venkatesan,\*  
E. Lörtscher\* ————— 11956–11961



Ladungstransport und Leitfähigkeits-  
schalten von redoxaktiven Azulen-  
Derivaten

Durch Veränderung der Ansatzpunkte am Azulen-Zentrum lässt sich der Einfluss der Redoxfunktionalität auf den Ladungs-transport ermitteln. Von den drei Substi-tuenten zeigte das 1,3-Az-Derivat ein nichtlineares und hysteretisches Trans-portverhalten. DFT-Rechnung ergeben, dass sein schwach gekoppeltes LUMO aufgeladen werden kann, was zu einem Transportmechanismus führt, an dem zu-sätzlich langsames Elektronen-Hopping beteiligt ist, das für den Schaltvorgang auf Basis einer einfachen MO-Besetzung ver-antwortlich ist.

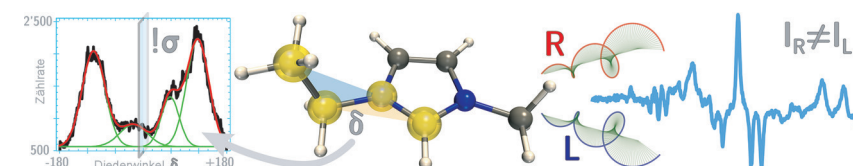


## Chirale ionische Flüssigkeiten

P. Oulevey,\* S. Lubert, B. Varnholt,  
T. Bürgi ————— 11962–11966



Symmetriebruch in chiralen ionischen  
Flüssigkeiten: Nachweis durch  
vibratorisch-optische Aktivität



**(A)chirale Gegenionen:** Chirale ionische Flüssigkeiten (CILs) finden wachsendes Interesse in der asymmetrischen Synthese. Meist sind in CILs entweder die Kationen oder die Anionen chiral. Durch Messung der optischen Aktivität wurde

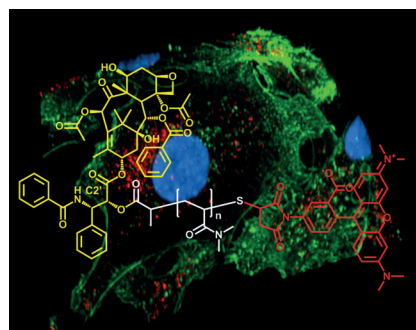
nachgewiesen, dass die Symmetrie der Konformationen im achiralen Ion gebrochen und somit Chiralität induziert wird. Deshalb sollten die achiralen Ionen, je nach Einsatzgebiet der CIL, sorgsam ausgewählt werden.

## Tumortheraeutika

B. Louage, L. Nuhn, M. D. P. Risseuw,  
N. Vanparijs, R. De Coen, I. Karalic,  
S. Van Calenbergh,  
B. G. De Geest\* ————— 11967–11973



Wohldefinierte polymere Paclitaxel-  
Prodrugs über eine Grafting-From-  
Methode ausgehend vom Arzneistoff



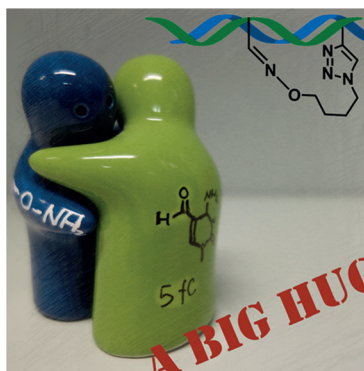
**Sichtbare Wirkung:** Mithilfe einer Grafting-From-Methode wurden wohldefinierte Paclitaxel-Polymer-Konjugate erhalten, die eine hohe Wirkstoffbeladung, Wasserlöslichkeit und Stabilität aufweisen und bereitwillig von Zellen in deren Endosomen aufgenommen werden, von wo aus das native PTX ergiebig freigesetzt wird. Die Strategie ermöglicht außerdem die Anbindung eines Fluorophors an die Polymerkette, wodurch das intrazelluläre Verhalten des Prodrugs verfolgt werden kann.

## Epigenetik

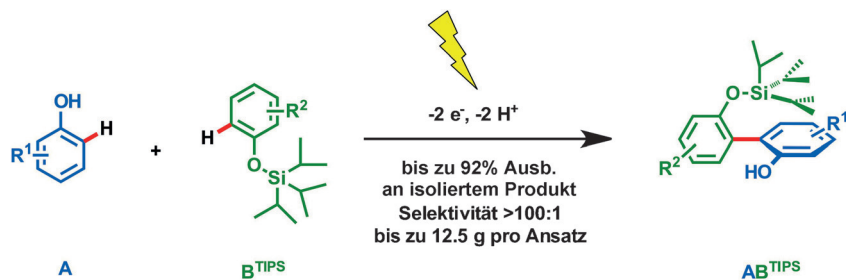
M. Su, A. Kirchner, S. Stazzoni, M. Müller,  
M. Wagner, A. Schröder,  
T. Carell\* ————— 11974–11978



5-Formylcytosin ist vermutlich eine  
semipermanente Base an definierten  
Genompositionen



**Eine große Umarmung für fdC:** Eine neu entwickelte Methode zur ortsspezifischen Quantifizierung offenbart einen semipermanenten Charakter für die epigenetische Base 5-Formyl-2'-desoxycytosin (fdC). Angewendet auf das Genom einer mESC-Population zeigt sich, dass das Reparaturenzym Tdg nur die Hälfte der fdC-Basen an einer bestimmten Stelle entfernt.



**Auf Erfolg gedreht:** Bei der anodischen Kreuzkupplung zu teilgeschützten 2,2'-Biphenolen wurden hohe Ausbeuten und exklusive Selektivitäten erzielt. Durch die Kombination aus einer sterisch an-

spruchsvollen Triisopropylsilyl(TIPS)-Gruppe und dem Lösungsmittelleffekt von 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol wurde die Substratbreite dieser nachhaltigen Methode stark erweitert.

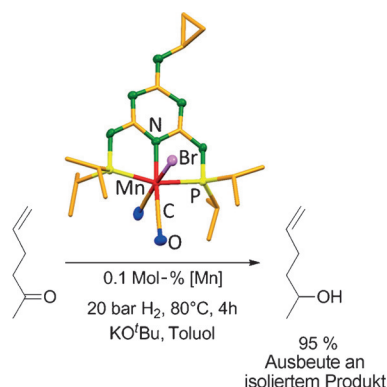
## 2,2'-Biphenole

A. Wiebe, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel\* \_\_\_\_\_ 11979 – 11983

Selektive Synthese teilgeschützter unsymmetrischer Biphenole durch reagens- und metallfreie anodische Kreuzkupplung



Titelbild

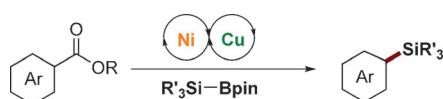


**Ein effizienter und selektiver PN<sub>3</sub>P-Ligand-stabilisierter Mangan-Hydrierkatalysator** von C=O-Bindungen ist in der Lage, quantitativ verschiedene Diaryl-, Arylalkyl-, Dialkyl- und Cycloalkylketone mit Katalysatorbeladungen von nur 0.1 Mol-% zu hydrieren. Er ist verträglich mit verschiedenen funktionellen Gruppen, einschließlich unsubstituierte Olefine.

## Mangan-Hydrierkatalysator

F. Kallmeier, T. Irrgang, T. Dietel, R. Kempe\* \_\_\_\_\_ 11984 – 11988

Hochaktive und selektive Mangankatalysatoren zur Hydrierung von C=O-Bindungen – die Bedeutung des mehrzähligen Liganden, der Coliganden und der Oxidationsstufe



- milde Reaktionsbedingungen
- hohe Chemoselektivität
- viele funktionellen Gruppen toleriert

**Kupfer und Nickel:** Eine effiziente Nickel/Kupfer-katalysierte decarbonylierende Silylierung von Carbonsäureestern mit Silylboranen wird beschrieben. Diese Umsetzung bietet Zugang zu strukturell

vielfältigen Aryl- und Heteroarylsilanen direkt aus den entsprechenden Estern und toleriert eine Vielzahl funktioneller Gruppen.

## Kreuzkupplungen

L. Guo, A. Chatupheeraphat, M. Rueping\* \_\_\_\_\_ 11989 – 11992

Decarbonylative Silylation of Esters by Combined Nickel and Copper Catalysis for the Synthesis of Arylsilanes and Heteroarylsilanes

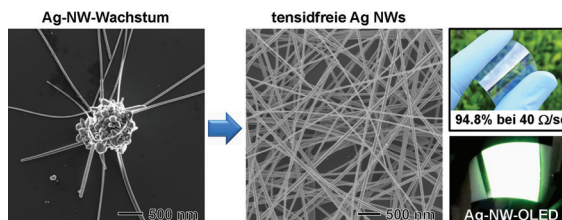


## Nanotechnologie

H. Sim, S. Bok, B. Kim, M. Kim, G.-H. Lim,  
S. M. Cho, B. Lim\* — 11993 – 11997



Organic-Stabilizer-Free Polyol Synthesis of  
Silver Nanowires for Electrode  
Applications



**Ohne organischen Stabilisator** wurden Silbernanodrähte (Ag-NWs) durch Polyol-Reduktion in hoher Ausbeute hergestellt. Spuren von NaCl und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  dienten zur heterogenen Nukleierung für das Wachstum der Ag-NWs auf zunächst

gebildeten AgCl-Partikeln (siehe Bild). Unerwünschte Ag-Nanopartikel wurden durch oxidatives Ätzen entfernt. Die resultierenden langen NWs wurden direkt zum Aufbau transparenter oder dehnbarer Elektroden verwendet.

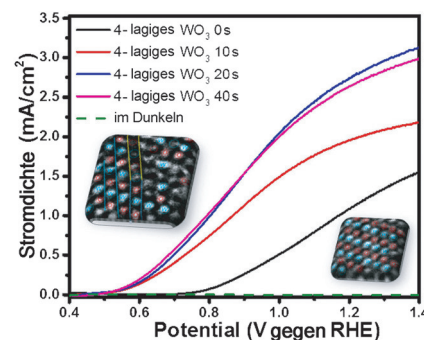
## Ladungstransfer an Grenzflächen

M. Ma, K. Zhang, P. Li, M. S. Jung,  
M. J. Jeong, J. H. Park\* — 11998 – 12002



Dual Oxygen and Tungsten Vacancies on a  $\text{WO}_3$  Photoanode for Enhanced Water Oxidation

**Drastisch aktiviert** wird die Oberfläche von  $\text{WO}_3$ -Photoanoden durch die In-situ-Bildung einer Deckschicht mit sowohl Wolfram- als auch Sauerstoff-Leerstellen. Bei 1.23 V (gegen RHE) wird eine Photostromdichte von  $2.81 \text{ mA cm}^{-2}$  erzielt, und das Onset-Potentials ist zu niedrigeren Werten verschoben.



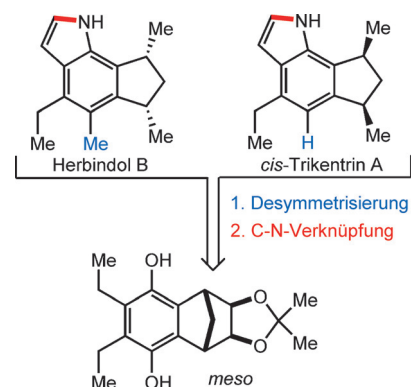
## Indolsynthese

R. A. Leal, C. Bischof, Y. V. Lee, S. Sawano,  
C. C. McAtee, L. N. Latimer, Z. N. Russ,  
J. E. Dueber,\* J.-Q. Yu,\*  
R. Sarpong\* — 12003 – 12007



Application of a Palladium-Catalyzed C–H Functionalization/Indolization Method to Syntheses of *cis*-Triketrin A and Herbindole B

**Indole mal anders:** Eine rutheniumkatalysierte [2+2+1+1]-Cycloaddition liefert eine gemeinsame *meso*-Hydrochinon-Zwischenstufe für formale Synthesen der Indol-Alkaloide *cis*-Triketrin A und Herbindol B (siehe Schema). Schlüsselschritte dieser Route umfassen eine sterisch anspruchsvolle Buchwald-Hartwig-Aminierung und eine beispiellose  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H-Aminierung/Indolisierung.

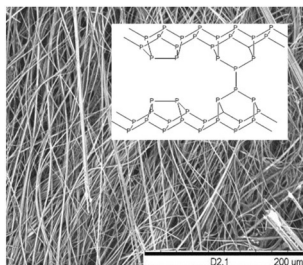


## Phosphor-Nanodrähte

J. B. Smith, D. Hagaman, D. DiGuseppi,  
R. Schweitzer-Stenner,  
H.-F. Ji\* — 12008 – 12012

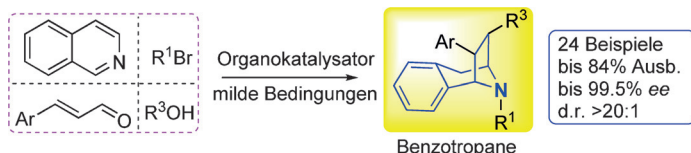


Ultra-Long Crystalline Red Phosphorus Nanowires from Amorphous Red Phosphorus Thin Films



**Phosphor auf Draht:** Werden gepulverter amorpher roter Phosphor und ein dünner Film aus rotem Phosphor auf einem Siliciumwafer in einer verschmolzenen Ampulle erhitzt, entsteht ein dichtes Geflecht aus mm-langen einheitlichen Phosphornanodrähten. Feldeffekttransistoren (FETs), die dieses Material enthalten, zeigten ähnliche Eigenschaften wie ihre Pendanten mit schwarzem Phosphor. Die FETs ergaben eine deutliche Antwort auf Infrarotlicht.





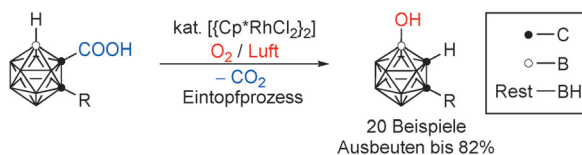
**Vier gewinnt:** Eine diastereoselektive dearomatisierende doppelte Mannich-Reaktion von Isochinolinen, die zwei reaktive Stellen für die Dearomatisierung bereitstellen, lieferte auf einfache Weise substituierte Benzotropane mit vier auf-

einanderfolgenden Stereozentren. Als eine Vierkomponentenreaktion weist diese Umwandlung großes Potenzial für die effiziente diversitätsorientierte Synthese nützlicher Topanderivate auf (siehe Schema).

### Asymmetrische Katalyse

J.-H. Xu, S.-C. Zheng, J.-W. Zhang,  
X.-Y. Liu, B. Tan\* 12013 – 12018

Construction of Tropane Derivatives by the Organocatalytic Asymmetric Dearomatization of Isoquinolines



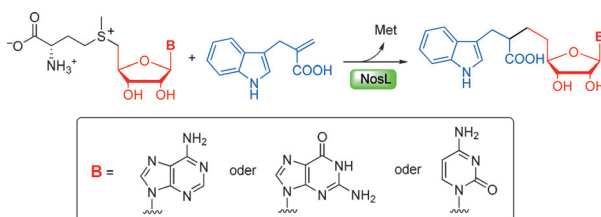
**B-OH statt C-COOH:** Die Titelreaktion an der B4-H-Bindung von *o*-Carboranen mit O₂ oder Luft als Sauerstoffquelle ermöglicht die regioselektive Erzeugung einer Reihe von 4-OH-*o*-Carboranen in einem

Eintopfprozess. Durch den Einsatz von O₂ und/oder Luft als Oxidationsmittel ist das Verfahren praktisch und umweltverträglich. Cp\* = C₅Me₅.

### B-H-Aktivierung

H. Lyu, Y. Quan, Z. Xie\* 12019 – 12023

Rhodium-Catalyzed Regioselective Hydroxylation of Cage B–H Bonds of *o*-Carboranes with O₂ or Air



**Ein Wechsel** von der H-Abstraktion zur Radikaladdition gelingt beim SAM-abhängigen Enzym NosL, wenn ein olefinhaltiges Substratanalogon eingesetzt wird. Zwei SAM-Analoga mit unterschiedlichen Nucleosiden lösen ähnlich

wie SAM die radikalbasierten Reaktionen aus, was eine Erweiterung SAM-abhängiger Reaktionen ermöglichen und Zugang zu neuen nucleosidhaltigen Verbindungen schaffen sollte.

### Bioorganische Radikale

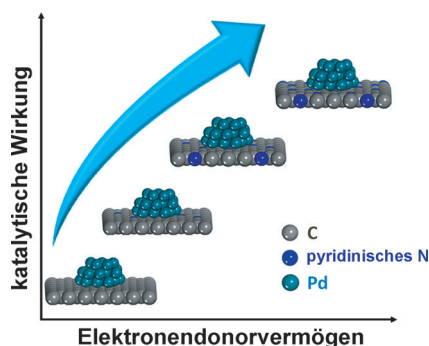
X. Ji, Y. Li, L. Xie, H. Lu, W. Ding,\*  
Q. Zhang\* 12024 – 12027

Expanding Radical SAM Chemistry by Using Radical Addition Reactions and SAM Analogues



### Katalyse-Tuning mit pyridinischem N:

Eine elektronenreiche pyridinische N-Dotierung moduliert die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den aktiven Zentren von Palladium-Nanopartikeln und dem Kohlenstoffträger. Die Dehydrierung von Ameisensäure bei Raumtemperatur wird durch den N-dotierten Palladiumkatalysator deutlich beschleunigt, was eine effiziente Route für die saubere H₂-Produktion und nachhaltige Energiespeicherung bietet.



### Wasserstoffspeichermaterialien

Q. Y. Bi, J. D. Lin, Y. M. Liu, H. Y. He,  
F. Q. Huang, Y. Cao\* 12028 – 12032

Dehydrogenation of Formic Acid at Room Temperature: Boosting Palladium Nanoparticle Efficiency by Coupling with Pyridinic-Nitrogen-Doped Carbon

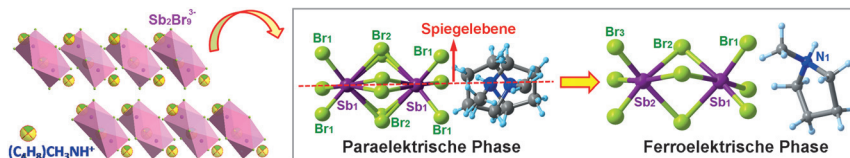


## Ferroelektrika

Z. Sun,\* A. Zeb, S. Liu, C. Ji, T. Khan, L. Li,  
M. Hong, J. Luo\* 12033 – 12037



Exploring a Lead-free Semiconducting  
Hybrid Ferroelectric with a Zero-  
Dimensional Perovskite-like Structure



**Bleifrei** ist ein Hybridmaterial mit nulldimensionaler Perowskit-artiger Struktur, das sich durch große ferroelektrische Polarisierungen und bemerkenswerte

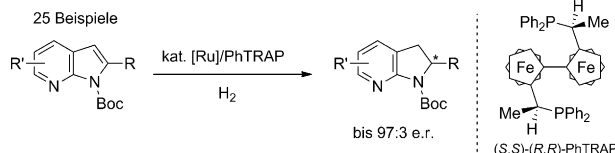
Halbleitereigenschaften auszeichnet. Das Perowskit-Gerüst sorgt für den Ladungstransport, das organische Kation bestimmt das ferroelektrische Verhalten.

## Asymmetrische Katalyse

Y. Makida, M. Saita, T. Kuramoto,  
K. Ishizuka, R. Kuwano\* 12038 – 12041



Asymmetric Hydrogenation of Azaindoles: Chemo- and Enantioselective Reduction of Fused Aromatic Ring Systems Consisting of Two Heteroarenes



**Die enantioselective Hydrierung** von Azaindoles ergibt optisch aktive 7-, 6-, 5- und 4-Azaindoline mit bis zu 97:3 e.r. Die Reaktion wird durch einen chiralen, von  $[\text{Ru}(\eta^3\text{-Methallyl})_2(\text{cod})]$  abgeleiteten Rutheniumkatalysator mit dem Diphos-

phan-Liganden PhTRAP katalysiert. Die Behandlung der Reaktionsprodukte mit Pt/C unter Wasserstoff ergibt die entsprechenden Octahydroazaindoles mit stereochemischer all-*cis*-Konfiguration.

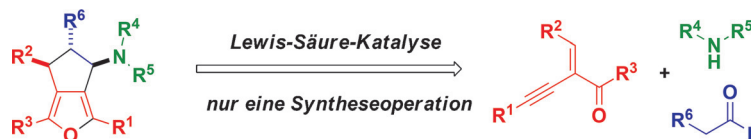
## Sauerstoffheterocyclen



S. R. Pathipati, A. van der Werf,  
L. Eriksson, N. Selander\* 12042 – 12045



Diastereoselective Synthesis of Cyclopenta[*c*]furans by a Catalytic Multicomponent Reaction



**Eine diastereoselektive Dreikomponentenreaktion** zwischen Alkinylenonen, Aldehyden und sekundären Aminen in Gegenwart eines Indiumkatalysators liefert eine Reihe von hoch substituierten

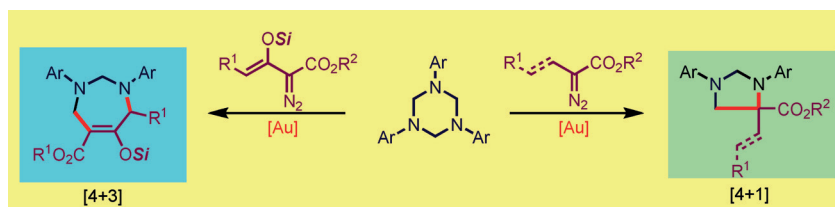
Cyclopenta[*c*]furanen in einem einstufigen Prozess. Die Bildung der stereodefinierten heterocyclischen Motive erfolgt durch In-situ-Bildung eines Enamins gefolgt von zwei sequenziellen Cyclisierungsschritten.

## Heterocyclen

C. Zhu, G. Xu, J. Sun\* 12046 – 12050

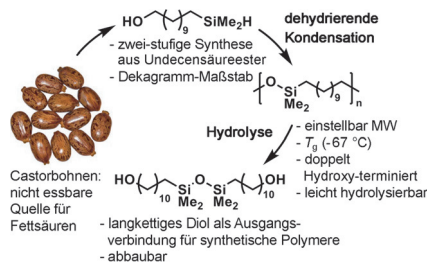


Gold-Catalyzed Formal [4+1]/[4+3] Cycloadditions of Diazo Esters with Triazines



**Unter milden Bedingungen** liefert die Titelreaktion fünf- und siebengliedrige Heterocyclen in moderaten bis hohen Ausbeuten, wobei ein Goldkomplex die unterschiedlichen Ringschlussvarianten

vermittelt. Die Umsetzungen sind ein Beispiel für die Beteiligung eines Gold-enolcarbens in Cycloadditionen. Si = Silyl-Schutzgruppe.

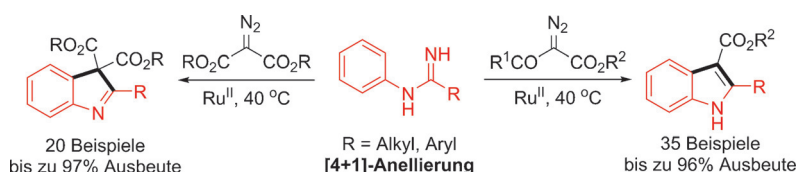


**Biologisch korrekt:** Castoröl-Derivate wurden durch stufenweise Polymerisation in Polysilylether (PSEs) umgewandelt. Da sie labile Silyletherbrücken enthalten, können die Polymere zu abbaubaren Diolen hydrolysiert werden. Die PSEs haben eine niedrige Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), einstellbares Molekulgewicht und zwei Hydroxy-Endgruppen, die den Aufbau von Polyurethanen ermöglichen.

### Biomasse

C. Cheng, A. Watts, M. A. Hillmyer,\*  
J. F. Hartwig\* 12051 – 12055

Polysilylether: A Degradable Polymer from Biorenewable Feedstocks



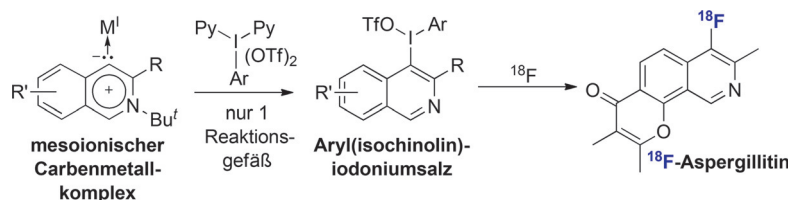
**Zwei Möglichkeiten:** NH-Indole und 3H-Indole wurden durch Ruthenium(II)-katalysierte C-H-Aktivierung von Imidamiden und intermolekulare Kupplung mit Diazo-Verbindungen unter milden Reaktionsbedingungen erhalten. Die

Kupplung von  $\alpha$ -Diazoketoestern führte nach Spaltung der C(N<sub>2</sub>)-C(acyl)-Bindung zu NH-Indolen, während  $\alpha$ -Diazomalonate nach C=N-Spaltung 3H-Indole ergaben.

### C-H-Aktivierung

Y. Li, Z. Qi, H. Wang, X. Yang,  
X. Li\* 12056 – 12060

Ruthenium(II)-Catalyzed C–H Activation of Imidamides and Divergent Couplings with Diazo Compounds: Substrate-Controlled Synthesis of Indoles and 3H-Indoles



**Eine effiziente Ein-Topf-Methode** zur Herstellung von Aryl(isoquinolin)iodoniumsalzen ausgehend von mesoionischen Silbercarbenkomplexen und ArylIPy<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub> wurde entwickelt. Der Prozess ist sehr allgemein und kann zur

Synthese von <sup>18</sup>F-markierten Isochinolinen mit bis zu 92 % radiochemischer Ausbeute (RCY) genutzt werden. Zur Demonstration wurde ein fluoriertes Isochinolinalkaloid, <sup>18</sup>F-Aspergillitin, in 10 % RCY hergestellt.

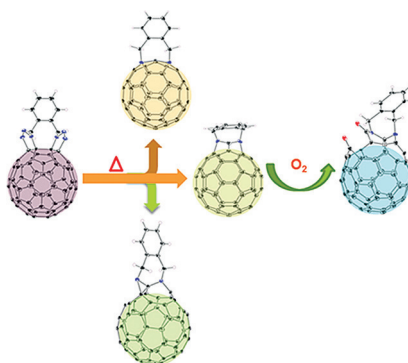
### Radiofluorierung

Z. Yuan, R. Cheng, P. Chen, G. Liu,\*  
S. H. Liang\* 12061 – 12065

Efficient Pathway for the Preparation of Aryl(isoquinoline)iodonium(III) Salts and Synthesis of Radiofluorinated Isoquinolines



**Eine starre Verbindung** ermöglicht die regioselektive Synthese labiler 1,2,3,4-Bis(triazolino)[60]fullerene. Die Thermolyse dieser Produkte liefert mehrere beispiellose Strukturen (siehe Bild), die jeweils durch Einkristall-Röntgenkristallographie charakterisiert wurden. Durch diese Ergebnisse wird der Bildungsmechanismus von [60]Bisazafulleroiden endlich aufgeklärt.



### Fullerene

M. Chen, L. Bao, P. Peng, S. Zheng, Y. Xie,  
X. Lu\* 12066 – 12070

Rigid Tether Directed Regioselective Synthesis and Crystallographic Characterization of Labile 1,2,3,4-Bis(triazolino)[60]fullerene and Its Thermolyzed Derivatives



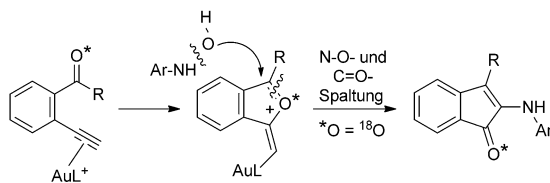


## Heterocyclensynthese

B. D. Mokar, D. B. Huple,  
R.-S. Liu\* — 12071 – 12075



Gold-catalyzed Intermolecular Oxidations of 2-Ketonyl-1-ethynyl Benzenes with N-Hydroxyanilines to Yield 2-Aminoindenones via Gold Carbene Intermediates



**Gezielter Angriff:** Die Titelreaktion ist ein effizienter Weg zu 2-Aminoindenonen. Experimentelle Daten sprechen dafür, dass dieser Prozess über ein  $\alpha$ -Oxogoldcarben-Intermediat verläuft, das durch

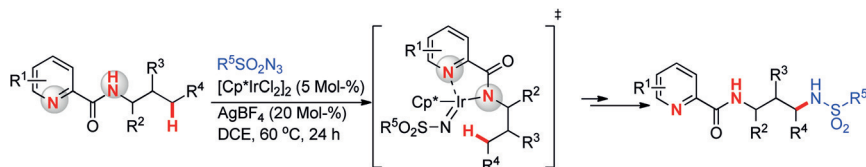
Angriff des N-Hydroxyanilins auf ein Furylgoldcarben-Intermediat entsteht, und nicht über den typischen Angriff von Oxidationsmitteln auf  $\pi$ -Alkine.

## Amidierungen

X. Xiao, C. Hou, Z. Zhang, Z. Ke,\* J. Lan,  
H. Jiang, W. Zeng\* — 12076 – 12080



Iridium(III)-Catalyzed Regioselective Intermolecular Unactivated Secondary C(sp<sup>3</sup>)-H Bond Amidation



**Ein N,N'-Chelatligand** macht den Unterschied in der Titelreaktion, denn er ermöglicht die Insertion eines Iridiumnitrens in sekundäre C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen über einen Außensphärenmechanismus.

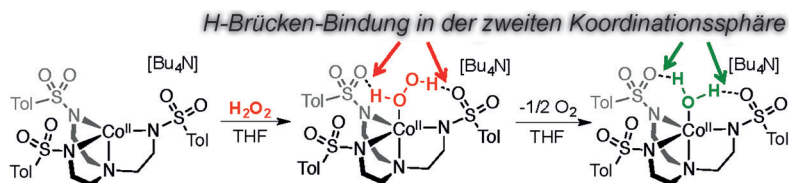
Das Verfahren eignet sich für lineare wie verzweigte N-Alkylamide, die effizient in diverse  $\gamma$ -Sulfonamido-substituierte aliphatische Amine umgewandelt werden können.

## Wasserstoffperoxid-Addukte

C. M. Wallen, L. Palatinus, J. Bacsá,  
C. C. Scarborough\* — 12081 – 12085



Hydrogen Peroxide Coordination to Cobalt(II) Facilitated by Second-Sphere Hydrogen Bonding



**Endlich bewiesen:** Das erste M(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)-Addukt mit einem redoxaktiven Metall, Cobalt(II), konnte direkt in Lösung nachgewiesen werden. Dabei wurden H-Brücken-Bindungen zwischen gebundenem

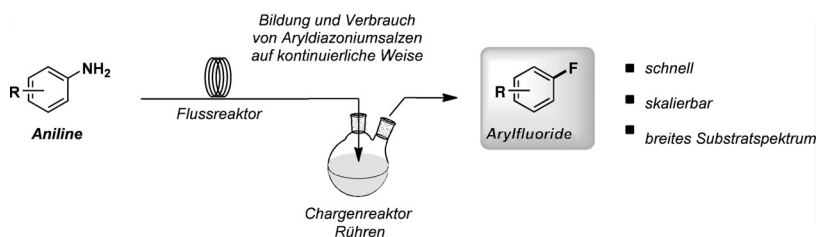
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und dem Hilfsliganden, einem trianionischen Trisulfonamido-Liganden, zur Stabilisierung genutzt. Die Zerfallskinetik und die Bindungskonstante dieser Co<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)-Verbindung werden diskutiert.

## Balz-Schiemann-Reaktion

N. H. Park, T. J. Senter,  
S. L. Buchwald\* — 12086 – 12090

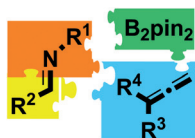


Rapid Synthesis of Aryl Fluorides in Continuous Flow through the Balz-Schiemann Reaction



**Kontinuierliche Verbesserungen:** Ein neuer kontinuierlicher Prozess für die Balz-Schiemann-Reaktion kommt ohne die Isolierung möglicherweise problematischer Aryldiazoniumsalze aus und

ermöglicht die schnelle Synthese von Arylfluoriden aus Anilinen. Der Prozess ist verträglich mit einem breiten Spektrum von funktionellen Gruppen sowie Aryl- und Heteroarylaminen.



- leicht zugängliche Ausgangsstoffe
- Eintopfverfahren
- chemoselektiv
- Raumtemperatur
- normalerweise >95:5 e.r.
- **benachbarte Stereozentren**

**Eine Kupfer-katalysierte** Dreikomponentenkupplung ermöglicht die Synthese von Homoallylaminen mit benachbarten Stereozentren ausgehend von achiralen Edukten mit hoher Enantio- und Diastereoselektivität. Mit kommerziell erhältli-

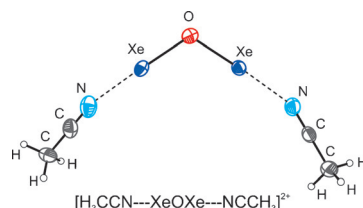
chen NHC-Liganden und Kupfersalzen entstehen bei Raumtemperatur aus einfachen Iminen, Allenen und Diboranen wertvolle Homoallylamine mit vielfältigen Amin-, Alkenyl- und Boryl-Substituenten.

## Mehrkomponentenreaktionen

K. Yeung, R. E. Ruscoe, J. Rae, A. P. Pulis, D. J. Procter\* — **12091 – 12095**

Enantioselective Generation of Adjacent Stereocenters in a Copper-Catalyzed Three-Component Coupling of Imines, Allenes, and Diboranes

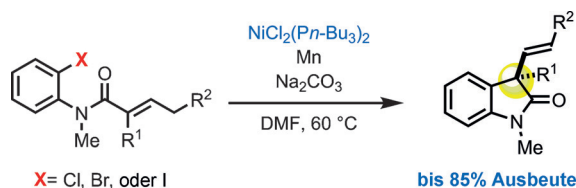
**Ein neues Xenon(II)-Oxid**, mit dem  $\text{Xe}^{\text{II}}$ -Oxid-Kation  $[\text{XeOxe}]^{2+}$  wurde bei tiefer Temperatur in Form eines Salzes seines  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Addukts,  $[\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{XeOxe} \cdots \text{NCCH}_3][\text{AsF}_6]_2$ , synthetisiert und durch Einkristall-Röntgenbeugung und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Die Bindungsverhältnisse in  $[\text{XeOxe}]^{2+}$  und seinem Addukt wurden mit Rechenmethoden untersucht. Das Dikation ist erst das zweite bekannte  $\text{Xe}^{\text{II}}$ -Oxid; es wird von  $\text{CH}_3\text{CN}$  über  $\sigma$ -Loch-Wechselwirkungen stabilisiert.



## Edelgaschemie

J. R. DeBackere, M. R. Bortolus, G. J. Schrobilgen\* — **12096 – 12099**

Synthesis and Characterization of  $[\text{XeOxe}]^{2+}$  in the Adduct-Cation Salt,  $[\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{XeOxe} \cdots \text{NCCH}_3][\text{AsF}_6]_2$



bis 85% Ausbeute

- luftstabiler, preiswerter Nickel-Präkatalysator
- milde Bedingungen
- Bildung von quaternären Stereozentren

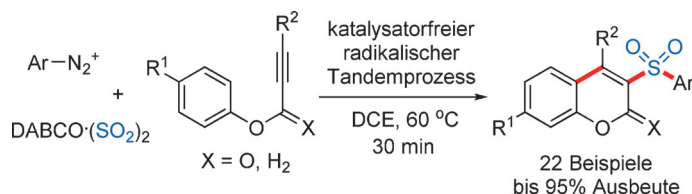
**Erschwingliche Komplexität:** Eine Nickel-katalysierte Heck-Cyclisierung zum Aufbau quartärer Stereozentren wurde im Zusammenhang der Synthese von 3,3-disubstituierten Oxindolen entwickelt (siehe Schema). Die effiziente Reaktion

verfügt über einen breiten Substratbereich und bietet eine seltene Möglichkeit für den Aufbau stereochemisch komplexer Molekülgerüste durch Katalyse mit unedlen Metallen.

## Synthesemethoden

J.-N. Desrosiers,\* L. Hie, S. Biswas, O. V. Zatolochyna, S. Rodriguez, H. Lee, N. Grinberg, N. Haddad, N. K. Yee, N. K. Garg, C. H. Senanayake — **12100 – 12103**

Construction of Quaternary Stereocenters by Nickel-Catalyzed Heck Cyclization Reactions



22 Beispiele bis 95% Ausbeute

**Ein katalysatorfreier Ansatz** ermöglicht die Synthese von Sulfonylradikalen aus Aryldiazoniumtetrafluoroboraten in Gegenwart von  $\text{DABCO} \cdot (\text{SO}_2)_2$ . Die Reaktion liefert 3-sulfonierte Coumarine in guten bis exzellenten Ausbeuten. Außerdem

ermöglicht die In-situ-Diazotierung einer Reihe von Anilinen die gerichtete Synthese 3-sulfonierter Coumarine in einem zweistufigen Eintopfprozess.  $\text{DABCO} = 1,4$ -Diazabicyclo[2.2.2]octan.

## Heterocyclen

D. Zheng, J. Yu, J. Wu\* — **12104 – 12108**

Generation of Sulfonyl Radicals from Aryldiazonium Tetrafluoroborates and Sulfur Dioxide: The Synthesis of 3-Sulfonated Coumarins

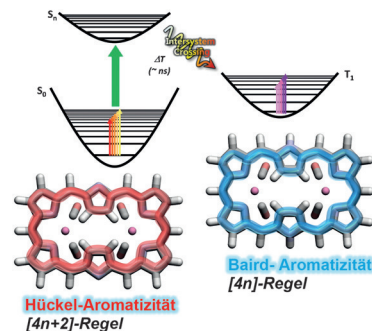
## Umkehr der Aromatizität

Y. M. Sung, J. Oh, K. Naoda, T. Lee,  
W. Kim, M. Lim,\* A. Osuka,\*  
D. Kim\* ————— 12109–12113



A Description of Vibrational Modes in Hexaphyrins: Understanding the Aromaticity Reversal in the Lowest Triplet State

**Good Vibrations:** Schwingungsspektroskopie und quantenmechanische Rechnungen wurden genutzt, um die gegensätzlichen IR-spektroskopischen Signaturen im niedrigsten Triplett- und im Grundzustand zu untersuchen. Dabei wurden neue experimentelle Belege für eine Umkehr der Aromatizität in [26]- und [28]Hexaphyrinen gewonnen.



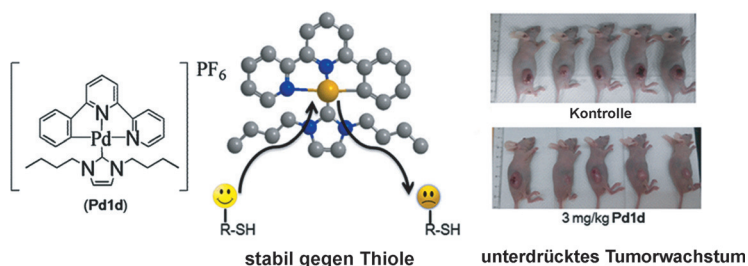
## Innentitelbild

## Tumortheraeutika

T. T.-H. Fong, C.-N. Lok, C. Y.-S. Chung,  
Y.-M. E. Fung, P.-K. Chow, P.-K. Wan,  
C.-M. Che\* ————— 12114–12118



Cyclometalated Palladium(II) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Anticancer Agents for Potent In Vitro Cytotoxicity and In Vivo Tumor Growth Suppression



**Stabil gegen Tumoren:**  $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{-(NHC)}]^+$ -Komplexe zeigen exzellente Stabilität in vitro und in wässrigen Lösungen physiologischer Thiole. Diese Eigenschaft ermöglicht den Komplexen eine wirkungsvolle In-vitro-Zytotoxizität gegen

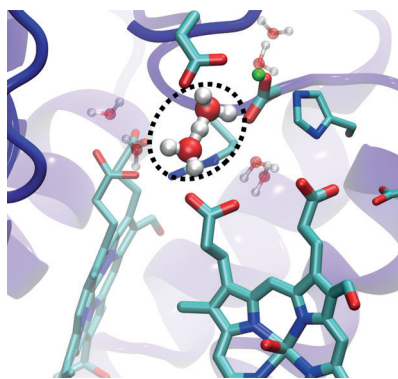
Krebszellen und In-vitro-Angiogenese in subzytotoxischen Konzentrationen sowie eine effektive Antitumoraktivität gegen Tumorenografts in Nacktmäusen ohne beobachtbare Toxizität.

## Molekulare Bioenergetik

S. Supekar, A. P. Gamiz-Hernandez,  
V. R. I. Kaila\* ————— 12119–12123



A Protonated Water Cluster as a Transient Proton-Loading Site in Cytochrome c Oxidase



**Protonen-gekoppelter Elektronentransfer:** Strukturell konservierte Wassermoleküle (siehe Bild) können als transiente Protonenladestellen fungieren und liefern wichtige Kopplungselemente für die Cytochromoxidase-Protonenpumpe. Mit Quantenmechanik/Moleküldynamik-Simulationen wurde der biochemische Mechanismus untersucht.

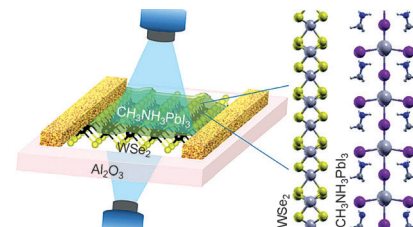
## Optoelektronische Funktionseinheiten

J. Lu, A. Carvalho, H. Liu, S. X. Lim,  
A. H. Castro Neto,\*  
C. H. Sow\* ————— 12124–12128



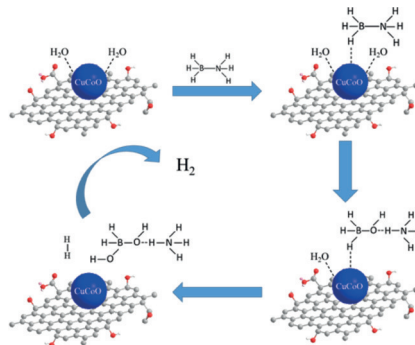
Hybrid Bilayer  $\text{WSe}_2\text{-CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Organolead Halide Perovskite as a High-Performance Photodetector

**Ein leistungsstarker Photodetektor** entsteht aus einer  $\text{WSe}_2$ -Monoschicht mithilfe einer Lasertechnik und Perowskit-Funktionalisierung. Die Modifizierung von Übergangsmetallchalkogeniden mit Halogenid-Perowskiten liefert vielversprechende Hybridmaterialien für die Optoelektronik.





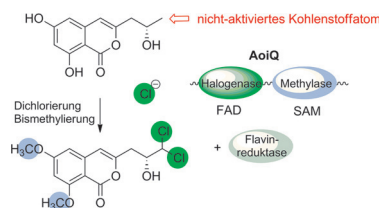
**A synergistischer Katalysator** aus  $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ -Nanopartikeln auf Graphenoxid erzielt einen TOF-Wert von 70.0 ( $\text{H}_2$ ) mol/(Kat.-Metall) mol·min für die Hydrolyse von Amminboran; dies ist der höchste bisher für edelmetallfreie Katalysatoren berichtete Wert. Der Hydrolysemechanismus wurde erstmals durch In-situ-XAS-Experimente untersucht.



### Heterogene Katalyse

K. Feng, J. Zhong,\* B. Zhao, H. Zhang,  
L. Xu, X. H. Sun,\*  
S. T. Lee\* 12129–12133

$\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$  Nanoparticles on Graphene Oxide as A Synergistic Catalyst for High-Efficiency Hydrolysis of Ammonia–Borane

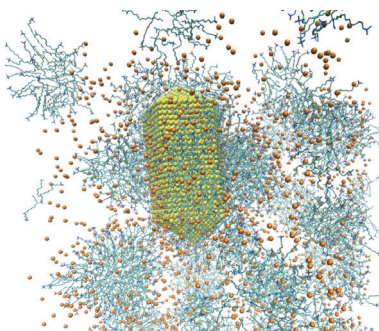


**Die Entdeckung** ungewöhnlicher halogenierter Polyketide, so genannter Dichloridiaporthine, in Kulturen eines Pilzes (*Aspergillus oryzae*), der häufig in der Lebensmittelfermentation eingesetzt wird, führte zur Identifizierung eines neuen Biokatalysators (AoiQ), der nicht nur die Bismethylierung von Phenolen, sondern auch die *gem*-Dichlorierung eines nicht aktivierten, aliphatischen Kohlenstoffatoms ermöglicht.

### Enzymatische Halogenierungen

P. Chankhamjon, Y. Tsunematsu,  
M. Ishida-Ito, Y. Sasa, F. Meyer,  
D. Boettger-Schmidt, B. Urbansky,  
K.-D. Menzel, K. Scherlach, K. Watanabe,  
C. Hertweck\* 12134–12138

Regioselective Dichlorination of a Non-Activated Aliphatic Carbon Atom and Phenolic Bismethylation by a Multifunctional Fungal Flavoenzyme

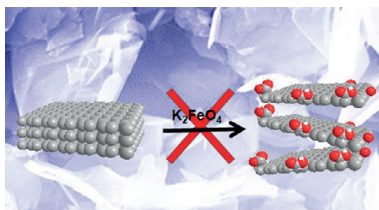


**Der Wachstumsmechanismus** von Gold-Nanostäbchen und die Rolle von Tensiden und Ionen in diesem Prozess wurden mit Moleküldynamiksimulationen untersucht. Die Symmetrie der Nanopartikelkeime wird frühzeitig gebrochen, da die Tenside bevorzugt die (100)- und (110)-Facetten bedecken. Diese anisotrope Tensidschicht führt zu anisotropem Wachstum, wobei die weniger geschützten Spitzen schneller wachsen.

### Kristallwachstum

S. K. Meena, M. Sulpizi\* 12139–12143

From Gold Nanoseeds to Nanorods: The Microscopic Origin of the Anisotropic Growth



**Ferrat und Argwohn:** Eine Oxidation von Graphit durch Ferrat(VI) ist, entgegen früheren Behauptungen, wegen dessen schneller Zersetzung in saurer Umgebung nicht möglich. Jegliche Oxidation, die bei Verwendung von käuflichem Kaliumferrat(VI) auftritt, wird in Wirklichkeit durch Verunreinigungen verursacht.

### Graphenoxid

Z. Sofer,\* J. Luxa, O. Jankovský,  
D. Sedmidubský, T. Bystroň,  
M. Pumera\* 12144–12148

Synthesis of Graphene Oxide by Oxidation of Graphite with Ferrate(VI) Compounds: Myth or Reality?



Innen-Rücktitelbild



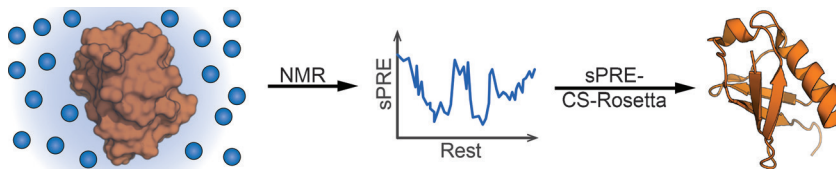
## Strukturbiologie



C. Hartlmüller, C. Göbl,  
T. Madl\* 12149–12153



Prediction of Protein Structure Using  
Surface Accessibility Data



**Proteinstrukturen** können mithilfe von Oberflächenzugänglichkeitsdaten aus paramagnetischen NMR-Relaxationsverstärkungen (sPRE) vorhergesagt werden. Die Methode nutzt die in den sPRE-Daten

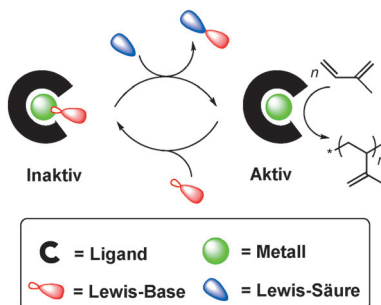
kodierte Oberflächenabstandsinformation des auf chemischen Verschiebungen basierenden CS-Rosetta-Strukturvorhersageframeworks zur Erzeugung verlässlicher Strukturmodelle.

## Polymerisationen

B. Liu, D. M. Cui,\*  
T. Tang 12154–12157



Stereo- and Temporally Controlled  
Coordination Polymerization Triggered by  
Alternating Addition of a Lewis Acid and  
Base



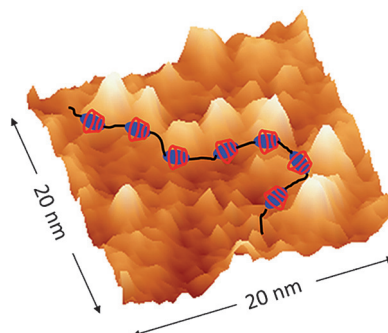
Durch die **alternierende Zugabe** einer Lewis-Base und einer Lewis-Säure zu einem Lewis-sauren Metallkatalysator kann die gezeigte Koordinationspolymerisation sowohl zeitlich also auch in Bezug auf die Stereochemie kontrolliert werden. Der Schaltprozess ist schnell, quantitativ und kann mehrfach wiederholt werden. Nicht nur die katalytische Aktivität, sondern auch die Selektivität der Polymerisation wurde so kontrolliert.

## Supramolekulare Chemie

Y.-G. Jia, C. Malveau, M. A. Mezour,  
D. F. Perepichka,  
X. X. Zhu\* 12158–12162



A Molecular Necklace: Threading  $\beta$ -Cyclodextrins onto Polymers Derived from Bile Acids



Eine **molekulare Halskette** aus Polypseudorotaxanen wurde durch das Auffädeln von  $\beta$ -Cyclodextrinen ( $\beta$ -CD; rot im Bild) auf bioabbaubare, thermoresponsive Polyurethane erhalten, die sich von Gallensäuren ableiten. Die  $\beta$ -CD-Ringe gleiten auf die Polyethylenglycol-Segmente (schwarz) der Polyurethanketten und erkennen selektiv deren Gallensäure-Einheiten (blau). Diese von Naturstoffen abgeleitete Kette kann raster-tunnelmikroskopisch abgebildet werden.

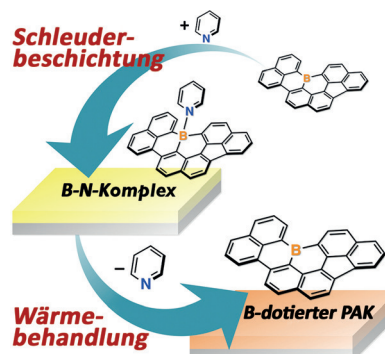
## Organische Halbleiter

K. Matsuo, S. Saito,  
S. Yamaguchi\* 12163–12167

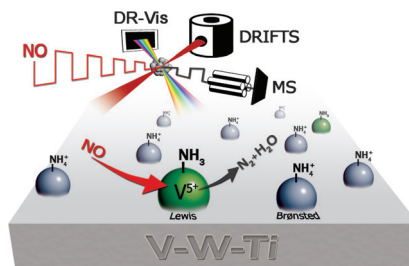


A Soluble Dynamic Complex Strategy for the Solution-Processed Fabrication of Organic Thin-Film Transistors of a Boron-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbon

**Vorübergehend löslich:** Die schlechte Löslichkeit polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) lässt sich durch die Bildung dynamischer Lewis-Säure-Base-Komplexe mit einfachen Pyridinderivaten verbessern. Durch Schleuderbeschichtung von Lösungen dieser PAKs mit 1 Gew.-% Pyridin und anschließende Wärmebehandlung werden Dünnschichttransistoren mit p-Typ-Charakteristik erhalten.



**Lewis-saure Zentren** sind entscheidend an der selektiven katalytischen Reduktion von NO mit  $\text{NH}_3$  über  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$  beteiligt. Dieses Ergebnis beruht auf einer Kombination von zeitauflösender Spektroskopie mit diffuser Reflexion (DRIFTS im IR-Bereich, DR-Vis im sichtbaren Bereich) und modulierter Anregung.



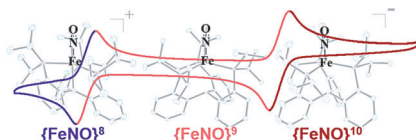
### Emissionskontrolle

A. Marberger, D. Ferri,\* M. Elsener,  
O. Kröcher ————— 12168 – 12173

The Significance of Lewis Acid Sites for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide on Vanadium-Based Catalysts



**Lineare Ausrichtung:** Eisen-Nitrosyl-Modellkomplexe sind wegen ihrer biologischen Bedeutung und interessanten elektronischen Strukturen gut erforscht, jedoch kennt man nur wenige Spezies mit hohen Enemark-Feltham-Zahlen (8–10). Eine ungewöhnliche Redoxreihe von  $\{\text{FeNO}\}^{8-10}$ -Komplexen mit Tris-(phosphin)boran-Ligand behält über die ganze Reihe hinweg einen linearen Fe-N-O-Winkel bei; die Gründe für dieses untypische Verhalten wurden spektroskopisch untersucht.



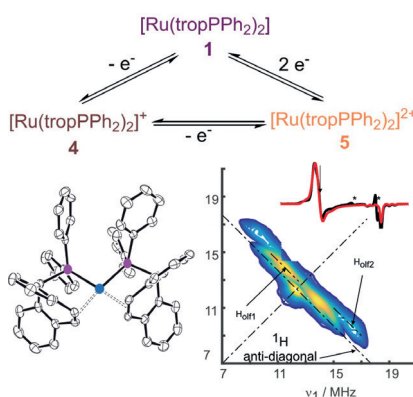
### Eisen-Nitrosyl-Komplexe

M. J. Chalkley,  
J. C. Peters\* ————— 12174 – 12177

A Triad of Highly Reduced, Linear Iron Nitrosyl Complexes:  $\{\text{FeNO}\}^{8-10}$



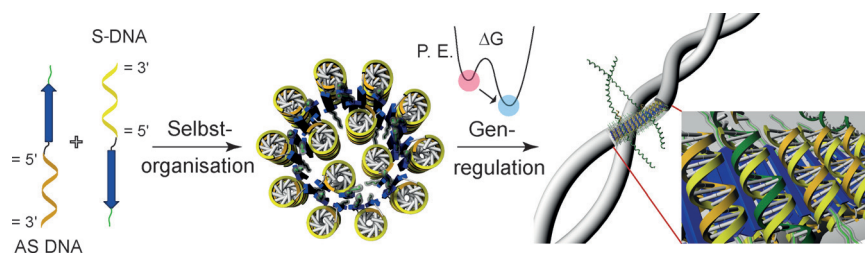
**So einfach wie 0, 1, 2:** Eine Reihe von Rutheniumkomplexen mit Oxidationsstufen  $n=0, +1$  und  $+2$  wird mit  $[\text{Ru}(\text{tropPPH}_2)_2]^n$  beschrieben; sie haben alle die gleiche chemische Zusammensetzung, aber deutlich unterschiedliche Strukturen. Im  $\text{Ru}^{\text{I}}$ -Komplex befindet sich das einzelne ungepaarte Elektron vorwiegend am Metallzentrum.



### Rutheniumkomplexe

X. Yang, T. L. Gianetti,\* J. Harbort,  
M. D. Wörle, L. Tan, C.-Y. Su, P. Jurt,  
J. R. Harmer,\*  
H. Grützmacher\* ————— 12178 – 12181

From 0 to II in One-Electron Steps:  
A Series of Ruthenium Complexes  
Supported by TropPPH<sub>2</sub>



**Die orthogonalen Prozesse** der Selbstorganisation eines  $\beta$ -Faltblattpeptids und von DNA wurden kombiniert, um Nanostrukturen mit programmierbaren  $\Delta G$ -Werten zu erhalten. Die räumliche Fixie-

rung aufgrund der kovalenten Verknüpfungen ermöglicht die Bildung definierter Anordnungen mit der Fähigkeit, die Genexpression mit niedriger Zytotoxizität zu regulieren.

### Selbstorganisation

M. Kye, Y.-b. Lim\* ————— 12182 – 12186

Reciprocal Self-Assembly of Peptide–DNA Conjugates into a Programmable Sub-10-nm Supramolecular Deoxyribonucleoprotein



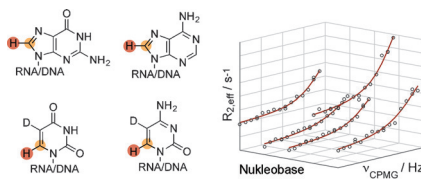


## NMR-Spektroskopie

M. A. Juen, C. H. Wunderlich,  
F. Nußbaumer, M. Tollinger, G. Kontaxis,  
R. Konrat, D. F. Hansen,\*  
C. Kreutz\* 12187 – 12191



Excited States of Nucleic Acids Probed by  
Proton Relaxation Dispersion NMR  
Spectroscopy



**Angeregte Protonen:** Nukleotidchemie und moderne NMR-Methoden wurden kombiniert, um die hoch energetischen Zustände von RNA und DNA in Protonenrelaxationsdispersionsexperimenten zu analysieren. Der Ansatz wird für die Aufklärung hochaufgelöster Nukleinsäurestrukturen im angeregten Zustand sehr nützlich sein.

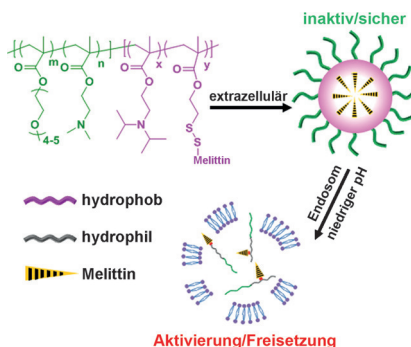


## Gentransport

Y. Cheng, R. C. Yumul,  
S. H. Pun\* 12192 – 12196



Virus-Inspired Polymer for Efficient  
In Vitro and In Vivo Gene Delivery



**Ein virusinspiertes Polymer** wird als ein wirksames Gentransportsystem beschrieben. Das Polymer, bezeichnet als VIPER (virusinspiertes Polymer für die endosomale Freisetzung), besteht aus einem polykationischen Block für die Nukleinsäurekondensation und einem pH-responsiven Block für das säurevermittelte Display eines lytischen Peptids, um den Gentransport in das Cytosol und eine effiziente Genfreisetzung zu bewirken.

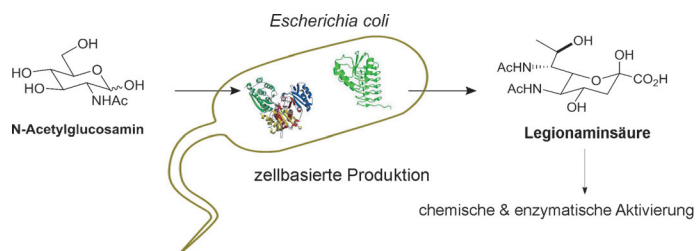


## Glykobiologie

M. I. Hassan, B. R. Lundgren,  
M. Chaumun, D. M. Whitfield, B. Clark,  
I. C. Schoenhofen,\*  
C. N. Boddy\* 12197 – 12200



Total Biosynthesis of Legionaminic Acid,  
a Bacterial Sialic Acid Analogue



**Eine zellbasierte Strategie** zur Produktion des komplexen Kohlenhydrats Legionaminsäure (Leg5,7Ac<sub>2</sub>) wurde entwickelt. Metabolische Module aus drei unterschiedlichen mikrobiellen Quellen wurden

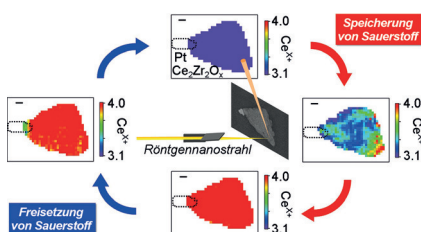
eingesetzt, um die De-novo-Biosyntheseroute zu Leg5,7Ac<sub>2</sub> zu generieren. Die chemoenzymatische und chemische Aktivierung von Leg5,7Ac<sub>2</sub> wird ebenfalls vorgestellt.

## Heterogene Katalyse

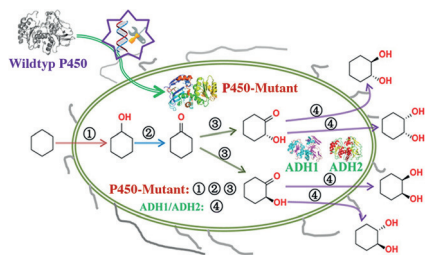
H. Matsui,\* N. Ishiguro, K. Enomoto,  
O. Sekizawa, T. Uruga,  
M. Tada\* 12201 – 12204



Imaging of Oxygen Diffusion in Individual  
Platinum/Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub> Catalyst Particles  
During Oxygen Storage and Release



**Heterogene Reaktionsweisen sichtbar gemacht:** Die Sauerstoffdiffusion in einzelnen Pt/Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub>-Partikeln eines Dreiwegekatalysators wurde mithilfe der Raster-Nano-XAFS abgebildet. Damit konnten heterogene Diffusionsweisen des Sauerstoffs und aktive Teile für Sauerstoffspeicherung wie -freisetzung visualisiert werden. Maßstab: 500 nm.

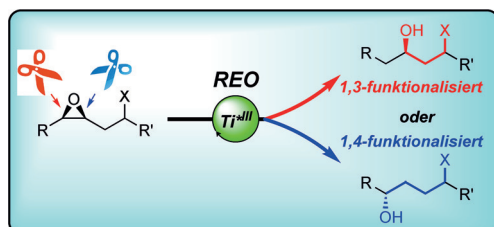


**Vier Schritte im Eintopfverfahren:** *E.-coli*-Zellen, die P450-BM3-Mutanten und passende Alkohol-Dehydrogenasen enthalten, wurden durch gerichtete Evolution erhalten. Solche Zellen ermöglichen Eintopfreaktionen von Cyclohexan mit selektiver Bildung aller drei Cyclohexan-1,2-diol-Stereoisomere.

### Reaktionskaskaden

A. T. Li, A. Ilie, Z. Sun, R. Lonsdale, J. H. Xu, M. T. Reetz\* — 12205 – 12208

Whole-Cell-Catalyzed Multiple Regio- and Stereoselective Functionalizations in Cascade Reactions Enabled by Directed Evolution



**Wie enantioselektive Scheren:** Hoch regioselektive Bindungsspaltungen mit enantiomerenreinen oder racemischen  $\beta$ -substituierten Epoxiden wurden mit enantiomerenreinen Titanocenen durchgeführt (siehe Schema; REO = regio-

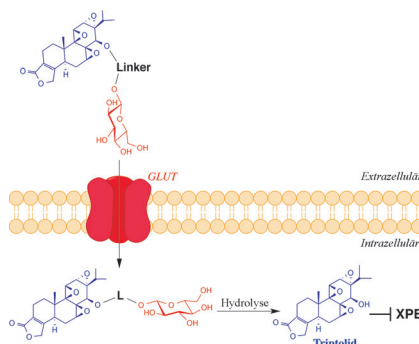
divergente Epoxidöffnung). Die Substratsynthese ist modular, und die Produkte, 1,3- oder 1,4-funktionalisierte Alkohole, sind wertvolle Zwischenstufen für die Synthese von Naturstoffen und biologisch aktiven Substanzen.

### Enantioselektive Synthese

N. Funken, F. Mühlhaus, A. Gansäuer\* — 12209 – 12213

General, Highly Selective Synthesis of 1,3- and 1,4-Difunctionalized Building Blocks by Regiodivergent Epoxide Opening

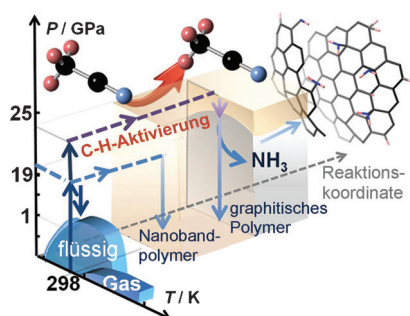
**Ein Glucose-Konjugat** des entzündungshemmenden Naturstoffs Triptolid, Glutriptolid, wurde entwickelt, das selektiv von Tumorzellen, die Glucosetransporter überexprimieren, aufgenommen wird. Glutriptolid ist deutlich zellschädigender für Tumorzellen als für normale Zellen und profitiert von einer verbesserten Wasserlöslichkeit im Vergleich zu Triptolid.



### Tumortheraeutika

Q.-L. He, I. Minn, Q. Wang, P. Xu, S. A. Head, E. Datan, B. Yu, M. G. Pomper,\* J. O. Liu\* — 12214 – 12218

Targeted Delivery and Sustained Antitumor Activity of Triptolide through Glucose Conjugation



**Unter hohem Druck** sollte die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung von Acetonitril eigentlich zu konjugierten  $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen polymerisieren. Stattdessen wird gezeigt, dass beim Komprimieren von  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit 25 GPa ein Wasserstoffatomtransfer entlang der  $-\text{H}_2\text{C}-\text{H}\cdots\text{NC}-$ Wasserstoffbrücke stattfindet, der die Polymerisation zu einem Dimer, einer 1D-Kette und einem 2D-Nanoband auslöst. Das Nanoband wird schließlich in ein graphitisches Polymer überführt, einhergehend mit der Freisetzung von Ammoniak.

### Hochdruckpolymerisation

H. Zheng, K. Li,\* G. D. Cody, C. A. Tulk, X. Dong, G. Gao, J. J. Molaison, Z. Liu, M. Feygenson, W. Yang, I. N. Ivanov, L. Basile, J.-C. Idrobo, M. Guthrie, H.-k. Mao — 12219 – 12223

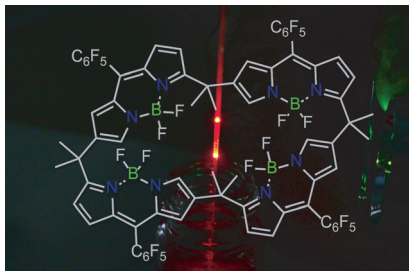
Polymerization of Acetonitrile via a Hydrogen Transfer Reaction from  $\text{CH}_3$  to  $\text{CN}$  under Extreme Conditions

**Calixphyrin-Komplexe**

M. Ishida, T. Omagari, R. Hirosawa,  
K. Jono, Y. M. Sung, Y. Yasutake, H. Uno,  
M. Toganoh, H. Nakanotani, S. Fukatsu,\*  
D. Kim,\* H. Furuta\* — 12224 – 12228



Boron Difluoride Complexes of Expanded  
N-Confused Calix[n]phyrins That  
Demonstrate Unique Luminescent and  
Lasing Properties



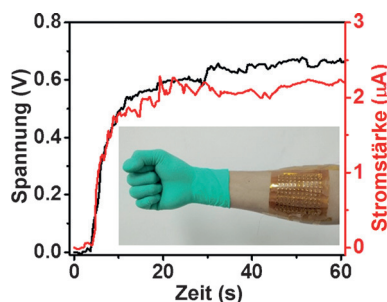
**Kreisverkehr:** BODIPY-basierte Makro-  
cyclen wurden ausgehend von mehrfach  
N-invertierten Calix[n]phyrin-Derivaten  
( $n=4, 6, 8$ ) synthetisiert. Diese neuarti-  
gen BODIPYmere zeichnen sich durch  
größenabhängige photophysikalische  
Eigenschaften aus.

**Gelelektrolyt**

P. Yang, K. Liu, Q. Chen, X. Mo, Y. Zhou,  
S. Li, G. Feng, J. Zhou\* — 12229 – 12232



Wearable Thermocells Based on Gel  
Electrolytes for the Utilization of Body  
Heat



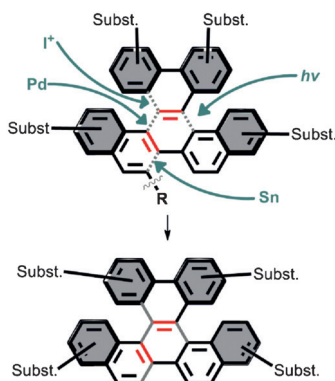
**Eine flexible und tragbare** Thermozelle,  
die auf Gelelektrolyten basiert, wurde  
entwickelt. Durch die Nutzung von Kör-  
perwärme wurde eine Ausgangsspannung  
von beinahe 1 V erzeugt. Dieses System  
bietet daher neue Möglichkeiten für die  
Entwicklung tragbarer Systeme mit  
Eigenantrieb, die Energie aus Abwärme  
gewinnen.

**Kondensierte Helicene**

R. K. Mohamed, S. Mondal, J. V. Guerrero,  
T. M. Eaton, T. E. Albrecht-Schmitt,  
M. Shatruk,  
I. V. Alabugin\* — 12233 – 12237



Alkynes as Linchpins for the Additive  
Annulation of Biphenyls: Convergent  
Construction of Functionalized Fused  
Helicenes



**Ein neuer Zugang** zu kondensierten Heli-  
cenen ermöglicht die leichte Einführung  
verschiedenster Substituenten in die aus-  
gedehnte aromatische Struktur. Ausge-  
hend von einer Alkynylvorstufe werden die  
helikalen Verbindungen in zwei Stufen  
erhalten, wobei die finale C-C-Bindung  
photochemisch durch Cyclisierung und  
Dehydroiodierung geknüpft wird. Die  
Verzerrung des  $\pi$ -Systems aus der Pla-  
narität führt zu einer ungewöhnlichen  
Packing im Festkörper.

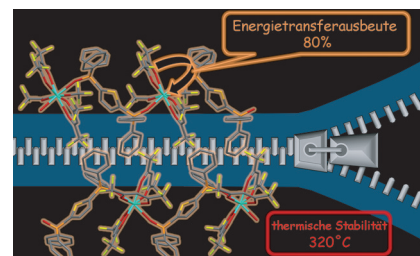
**Koordinationspolymere**

Y. Hirai, T. Nakanishi, Y. Kitagawa,  
K. Fushimi, T. Seki, H. Ito,  
Y. Hasegawa\* — 12238 – 12241

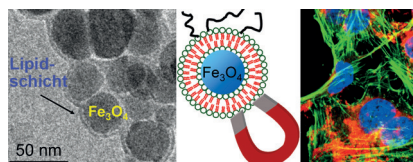


Luminescent Europium(III) Coordination  
Zippers Linked with Thiophene-Based  
Bridges

**Leuchtend und stabil:** Lumineszierende  
 $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Koordinationspolymere wurden in  
Form einer dicht gepackten Reißver-  
schluss-artigen Koordinationsstruktur  
hergestellt. Die wasserstoffverbrückten  
Koordinationspolymere zeigen eine hohe  
Energietransferausbeute von 80 % und  
sind bis 320 °C thermisch stabil.



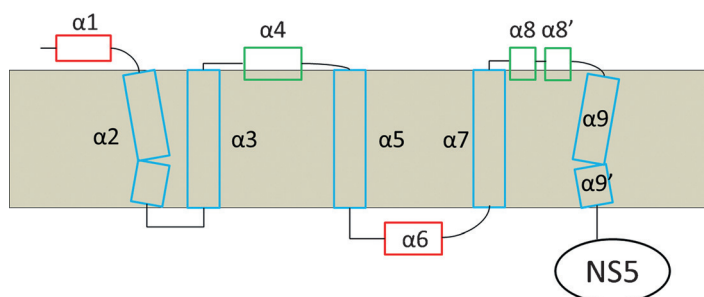
**Zehn häufige Metalloxyd-Nanopartikel** wurden basierend auf ihrer Wechselwirkung mit zwei verwandten Liposomen in drei Gruppen klassifiziert. Der Einschluss eines magnetischen Eisenoxidskerns in einer Lipidschale begünstigt die Biokonjugation, die Biokompatibilität und die Transporteigenschaften.



### Trägerfixierte Doppelschichten

F. Wang, X. Zhang, Y. Liu, Z. Y. Lin, B. Liu, J. Liu\* 12242 – 12246

Profiling Metal Oxides with Lipids: Magnetic Liposomal Nanoparticles Displaying DNA and Proteins



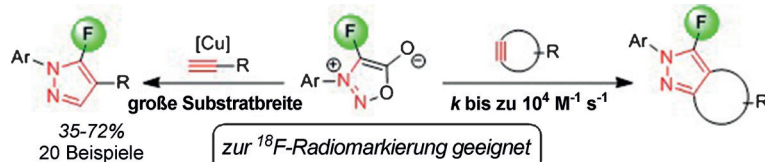
**Die Membrantopologie** des Dengue-Virus 3 NS4B wurde basierend auf Sekundärstrukturen sowie mithilfe mehrerer NMR-spektroskopischer Techniken, darunter paramagnetische Relaxa-

tionsverstärkung (PRE) und H-D-Austauschexperimente, bestimmt. Die Studie liefert atomar aufgelöste Informationen über ein wichtiges Wirkstoffziel bei Flavivirusinfektionen.

### Proteinstrukturen

Y. Li, Y. L. Wong, M. Y. Lee, Q. Li, Q. Y. Wang, J. Lescar, P. Y. Shi, C. Kang\* 12247 – 12251

Secondary Structure and Membrane Topology of the Full-Length Dengue Virus NS4B in Micelles



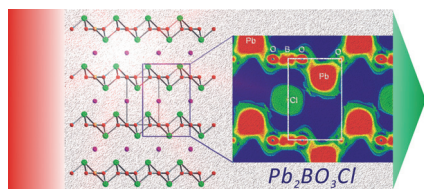
**Fluorsydnone** sind hoch reaktive Reaktionspartner in Kupfer-katalysierten Cycloadditionen mit terminalen Alkinen und in Kupfer-freien Varianten mit Cycloalkinen. Diese hoch reaktiven Klick-

Reagentien wurden durch elektrophile Fluorierung geeigneter Sydnon-Palladium(II)-Komplexe in Gegenwart von Selectfluor erhalten.

### Klick-Chemie

H. Liu, D. Audisio, L. Plougastel, E. Decuyper, D.-A. Buisson, O. Koniev, S. Kolodych, A. Wagner, M. Elhabiri, A. Krzyczmonik, S. Forsback, O. Solin, V. Gouverneur, F. Taran\* 12252 – 12256

Ultrafast Click Chemistry with Fluorosydnone



**Polares, nicht-zentrosymmetrisches**  $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{Cl}$  besteht aus kationischen  $[\text{Pb}_2(\text{BO}_3)]^+$ -Wabenschichten und  $\text{Cl}^-$ -Anionen. Die Titelverbindung ist phasen-anpassbar (Typ I) und zeichnet sich durch eine bemerkenswerte Frequenzverdopplung aus, die ungefähr neun Mal stärker als die von Kaliumdihydrogenphosphat ist.

### Frequenzverdopplung

G. Zou, C. Lin, H. Jo, G. Nam, T.-S. You, K. M. Ok\* 12257 – 12261

$\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{Cl}$ : A Tailor-Made Polar Lead Borate Chloride with Very Strong Second Harmonic Generation



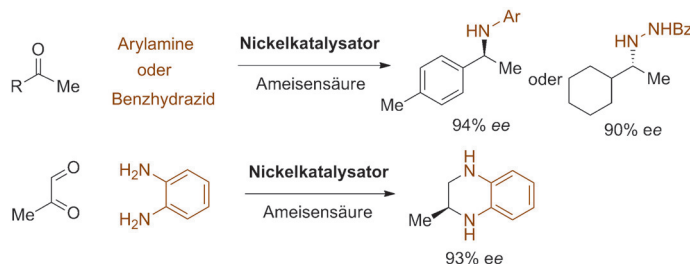


## Asymmetrische Hydrierung

P. Yang, L. H. Lim, P. Chuanprasit,  
H. Hirao,\* J. Zhou\* — 12262 – 12266



Nickel-Catalyzed Enantioselective Reductive Amination of Ketones with Both Arylamines and Benzhydrazide



**Kostensparend:** Die reduktive Aminierung von Ketonen mit Arylaminen oder Benzhydrazid gelang mit Katalysatoren, die auf Nickel statt auf teuren Edelmetallen

beruhen. Ameisensäure wurde als sicherer und billiger Ersatz für Wasserstoff aus der Stahlbombe eingesetzt.

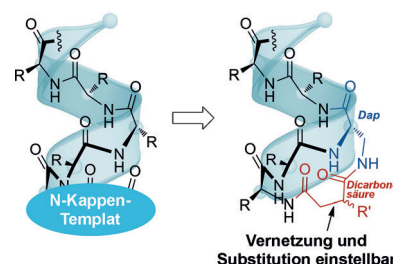
## Helikale Strukturen

H. Zhao, Q. S. Liu, H. Geng, Y. Tian,  
M. Cheng, Y. H. Jiang, M. S. Xie, X. G. Niu,  
F. Jiang, Y. O. Zhang, Y. Z. Lao, Y. D. Wu,\*  
N. H. Xu,\* Z. G. Li\* — 12267 – 12272



Crosslinked Aspartic Acids as Helix-Nucleating Templates

**Der Nukleierungseffekt** eines Templates wird durch Substitution an einer überbrückenden Seitenkette moduliert. Anders als bei den meisten Nukleierungsstrategien bleibt die N-terminale  $\text{NH}_2$ -Gruppe für weitere Modifizierungen erhalten. Peptidmimetische Modulatoren des Östrogen-Rezeptors, die nach diesem Ansatz aufgebaut wurden, zeigten verbesserte therapeutische Eigenschaften. Dap = 2,3-Diaminopropionsäure.



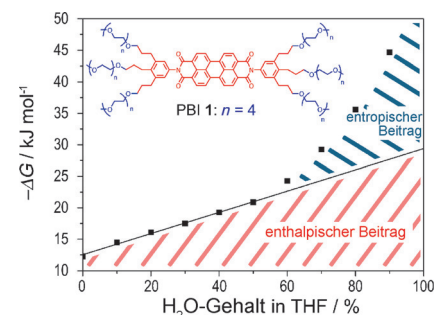
## Nichtkovalente Wechselwirkungen

D. Görl, F. Würthner\* — 12273 – 12277



Entropically Driven Self-Assembly of Bolaamphiphilic Perylene Dyes in Water

**Entropie gegen Enthalpie:** Die Selbstorganisation von PBI 1 in Wasser wird von zwei Beiträgen mit inversen thermodynamischen Parametern bestimmt: der enthalpisch getriebenen  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkung zwischen den hydrophoben  $\pi$ -Kernen und der dominanten entropischen Freisetzung von Wassermolekülen aus dem hydrophilen Strukturteil. Das thermodynamische Verhalten kann durch Zugabe eines organischen Cosolvens umgekehrt werden.

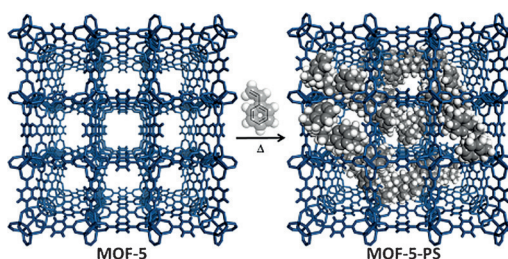


## MOF-Polymer-Komposite

N.-D. H. Gamage, K. A. McDonald,  
A. J. Matzger\* — 12278 – 12282

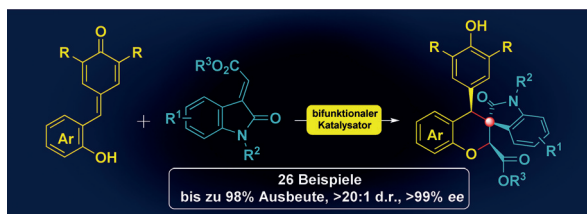


MOF-5-Polystyrene: Direct Production from Monomer, Improved Hydrolytic Stability, and Unique Guest Adsorption



**Mit Polystyrol gepackte MOFs:** Eine bisher unbekannte Reaktivität eines der am besten untersuchten Metall-organischen Gerüstmaterialien, MOF-5, bietet Zugang zu polymerhybridisierten porösen Festkörpern. Ein MOF-5-Polystyrol(MOF-

5-PS)-Komposit wurde direkt aus dem Monomer Styrol hergestellt. Das Polystyrol ist im MOF-5-PS-Gerüst einheitlich verteilt und bewirkt eine erhöhte Hydrolysestabilität.



**Hydroxy-substituierte *para*-Chinonmethide** wurden in organokatalytischen asymmetrischen Dominoreaktionen aus Oxa-Michael- und 1,6-Addition eingesetzt. In Gegenwart eines bifunktionalen Thio-

harnstoff-Organokatalysators führt diese Reaktion hoch enantioselektiv zu unterschiedlichsten 4-Aryl-substituierten Chromanen mit einem Oxindol-Gerüst und drei benachbarten Stereozentren.

### Dominoreaktionen

K. Zhao, Y. Zhi, T. Shu, A. Valkonen, K. Rissanen, D. Enders\* – **12283–12287**

Organocatalytic Domino Oxa-Michael/1,6-Addition Reactions: Asymmetric Synthesis of Chromans Bearing Oxindole Scaffolds



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



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



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



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



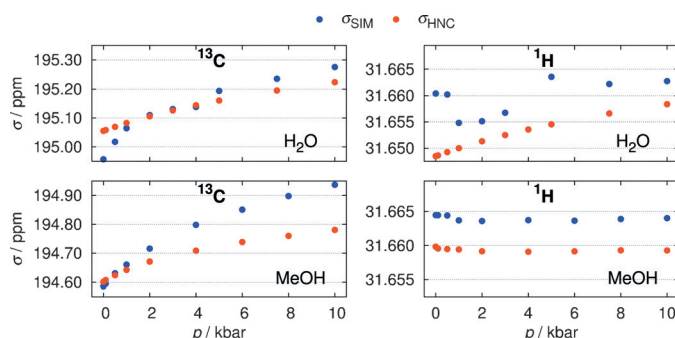
Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

## Angewandte Berichtigung

Abbildung 2 in dieser Zeitschrift ist irrtümlich identisch mit den unteren Teilen von Abbildung 1, wohingegen die Beschriftung zur ursprünglich dort geplanten Graphik gehört. Die korrigierte Abbildung 2 ist unten gezeigt. Die Autoren bitten, dieses Versehen zu entschuldigen.



**Figure 2.** Druckabhängige Abschirmkonstanten des DSS-Anions, berechnet mittels GIAO/EC-RISM/B3LYP/6-31 + G(d,p) in Wasser (oben) und Methanol (unten) für  $^{13}\text{C}$  (links) und  $^1\text{H}$  (rechts) der DSS-Methylgruppen mit  $\chi$  aus MD-Simulationen (orange) und HNC (blau). Die Ergebnisse entsprechen arithmetischer Mittelung über äquivalente Kerne.

Die Basislinie der chemischen Verschiebung in Hochdruck-NMR-Spektren von Proteinen

R. Frach, P. Kibies, S. Böttcher, T. Pongratz, S. Strohfeldt, S. Kurrmann, J. Koehler, M. Hofmann, W. Kremer, H. R. Kalbitzer, O. Reiser, D. Horinek, S. M. Kast\* – **8900–8904**

*Angew. Chem.* **2016**, 128

DOI: 10.1002/ange.201602054