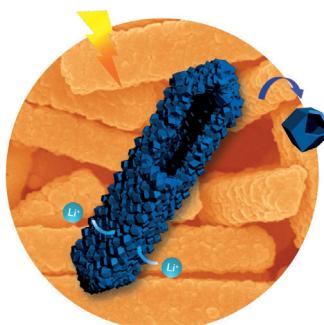




... konnte einfach, direkt und reversibel durch Metallkoordination farblich modifiziert werden, ohne dass es zu Änderungen am Hauptkettengerüst kam. In der Zuschrift auf S. 13625 ff. beschreiben J. Terao et al. die effiziente Emission des metallierten Polymers aufgrund der Isolation des Chamäleonpolymers durch die permethylierten α -Cyclodextrin-Einheiten. Das synthetisierte Polymer sollte sich für rezyklierbare lumineszierende Sensoren eignen, die Metalle unterscheiden können.

Lithiumionenbatterien

Hohle Prismen aus CoS_2 -Nanoblasen werden von X. W. Lou et al. in der Zuschrift auf S. 13620 ff. vorgestellt. Diese hierarchischen Prismen eignen sich ohne Nachbehandlung als Anodenmaterialien für Lithiumionenbatterien.



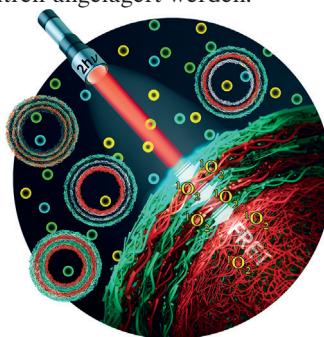
Protonenleitung

In der Zuschrift auf S. 13697 ff. zeigen S.-Y. Chung et al., wie sich durch Ausglühen von Perowskit-oxiden der Protoneneinfang zurückdrängen lässt, indem die Sauerstoffleerstellen an Elektronenakzeptorzentren angelagert werden.



Mikrokapseln

In der Zuschrift auf S. 13736 ff. beschreiben M. J. Han, J. B. Li et al. den schichtweisen Aufbau von Mikrokapseln mit Anwendungsmöglichkeiten in der photodynamischen Therapie.



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*

13566 – 13569

Autoren-Profile



„Mein Lieblingsort auf der Welt ist eine gute französische Brasserie.
Meine nicht-ganz-so-geheime Leidenschaft ist die Astrobiologie ...“
Dies und mehr von und über Roland Winter finden Sie auf Seite 13570.

Roland Winter _____ 13570



R. Müller



T. Carell



C. Copéret



M. Köhn



T. P. Russell

Nachrichten

In die Leopoldina aufgenommen:

R. Müller _____ 13571

Inhoffen-Medaille: T. Carell _____ 13571

Max-Rössler-Preis: C. Copéret _____ 13571

Miklós-Bodanszky-Preis:

M. Köhn _____ 13571

SPSJ International Award:

T. P. Russell _____ 13571

Nachrufe



Jean F. Normant, emeritierter Professor an der Université Pierre et Marie Curie in Paris, verstarb am 9. Juni 2016 im Alter von 80 Jahren. Er war international anerkannt für den Einsatz der metallorganischen Chemie vor allem in Form von Kupfer-, Mangan- und Zinkderivaten in der organischen Synthese.

Jean F. Normant (1936–2016)

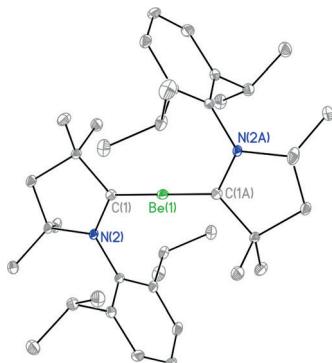
P. Knochel* _____ 13572

Bücher

Hydroformylation

Armin Börner, Robert Franke

rezensiert von M. L. Clarke* — 13573

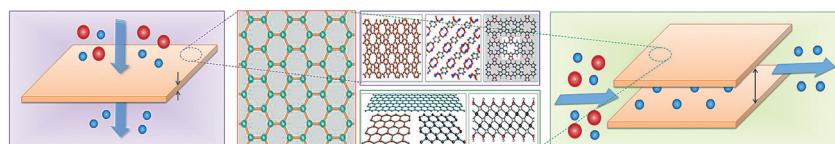
Highlights**Beryllium-Chemie**J. L. Dutton,*
G. Frenking* — 13576–13578Neue Wege in der s-Block-Chemie –
Komplexe mit Beryllium in der
Oxidationsstufe Null

Ein kaum bekanntes Element: Die Chemie der ligandenstabilisierten Komplexe der s-Block-Elemente mit der Oxidationsstufe Null wurde durch die Synthese eines zweifach koordinierten Be₁-Komplexes mit cyclischen Alkyl-Amino-Carben-Liganden erheblich erweitert. Die kombinierte experimentelle und theoretische Untersuchung bringt überzeugende Belege für die Einstufung des Adduktes als Beryllium(0)-Verbindung.

Kurzaufsätze**Trennmembranen**

G. Liu, W. Jin,* N. Xu — 13580–13595

Membranen aus zweidimensionalen Materialien: eine neue Familie hochleistungsfähiger Trennmembranen



Trennung im Kleinen: Zweidimensionale (2D-)Materialien mit einer Dicke im atomaren Bereich haben sich in den letzten Jahren als hochleistungsfähige Trennmembranen erwiesen. Dieser Aufsatz

fasst die jüngsten Fortschritte beim Design und bei der Herstellung von 2D-Material-Membranen zusammen und diskutiert Herausforderungen für zukünftige Anwendungen.

Janus-MembranenH.-C. Yang, J. Hou, V. Chen,*
Z.-K. Xu* — 13596–13605

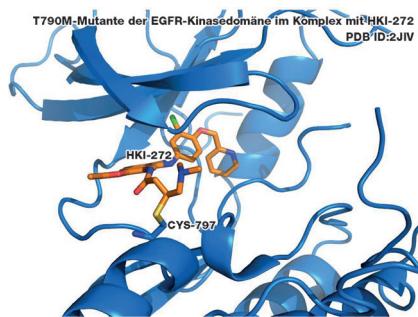
Janus-Membranen: Erforschung ihrer Dualität für hochentwickelte Stofftrennungen

Gegensätze ziehen sich an: Janus-Membranen sind eine neue Materialklasse mit „gegensätzlichen“ Seiten, die selektive und oftmals neuartige Transportcharakteristiken zeigen. Eine spezielle Definition der Janus-Membranen wird vorgeschlagen und anhand potenzieller Anwendungen im gerichteten Stofftransport, in der schaltbaren Permeation und in der Optimierung von Stofftrennungen illustriert.

**Janus-Membran**

Aufsätze

Enge Bindung: Zielgerichtete kovalente Inhibitoren (TCIs), wie HKI-272 (im Bild im Komplex mit einem Protein gezeigt), knüpfen nach einer anfänglichen reversiblen Assoziation eine kovalente Bindung zwischen einem Elektrophil auf dem Liganden und einem nucleophilen Zentrum auf dem jeweiligen Protein. Dies kann Vorteile wie hohe Wirksamkeit und verlängerte Wirkung bieten, und neue Ansätze verringern zudem die Gefahr ungünstiger Nebenwirkungen.

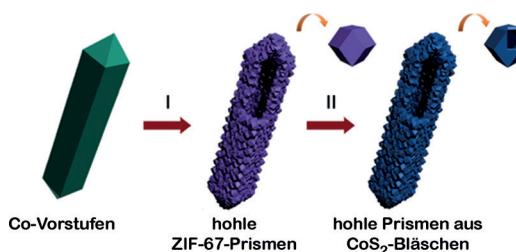


Wirkstoffdesign

T. A. Baillie* 13606 – 13619

Zielgerichtete kovalente Inhibitoren für das Wirkstoffdesign

Zuschriften



Außen und innen hohl: Hohle Prismen aus CoS_2 -Nanoblasen wurden in einem zweistufigen Templatverfahren synthetisiert. Diffusionsgesteuerte Prozesse bewirken die Bildung der Hohlräume in

den prismenförmigen Vorstufen und den ZIF-67-Bausteinen. Die resultierenden hierarchisch hohen CoS_2 -Prismen wurden als Anodenmaterial für Lithiumionenbatterien getestet.

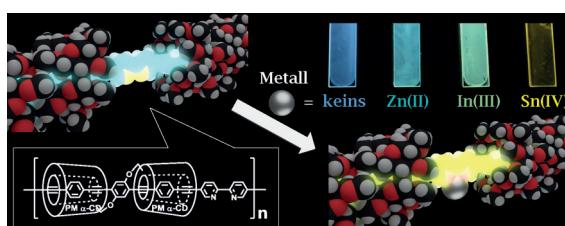
Hohle Nanostrukturen

L. Yu, J. F. Yang,
X. W. Lou* 13620 – 13624

Formation of CoS_2 Nanobubble Hollow Prisms for Highly Reversible Lithium Storage



Frontispiz



Sensor für Metallionen: Ein isoliertes π -konjugiertes Polymer mit metallbindenden Zentren wurde synthetisiert. Die Koordination von Metallionen an diese

Zentren verändert die elektronischen Eigenschaften des Polymers, das folglich seine Emissionswellenlänge ändert und somit als Metallionensensor wirkt.

Lumineszierende Polymere

T. Hosomi, H. Masai, T. Fujihara, Y. Tsuji,
J. Terao* 13625 – 13629

A Typical Metal-Ion-Responsive Color-Tunable Emitting Insulated π -Conjugated Polymer Film



Titelbild

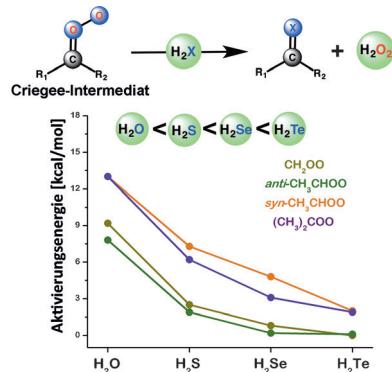


Inhalt

Atmosphärenchemie

M. Kumar,
J. S. Francisco* **13630–13633**

Heteroatom Tuning of Bimolecular Criegee Reactions and Its Implications



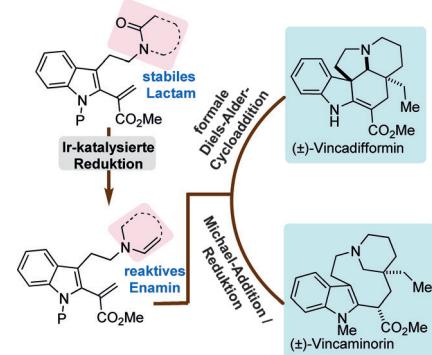
Gasphasenreaktionen: Die berechneten Barrieren für die bimolekularen Reaktionen zwischen Criegee-Intermediaten und H₂X korrelieren invers mit der Bindungsstärke der X-H-Bindung in H₂X oder direkt mit dem ersten pK_a-Wert von H₂X. Folglich sind es nicht nur die Substituenten der Criegee-Intermediate, sondern auch die Eigenschaften der Heteroatome in H₂X, die eine entscheidende Rolle für die Reaktivität spielen.

Alkaloidsynthese

P. W. Tan, J. Seayad,*
D. J. Dixon* **13634–13638**

Expeditious and Divergent Total Syntheses of Aspidosperma Alkaloids Exploiting Iridium(I)-Catalyzed Generation of Reactive Enamine Intermediates

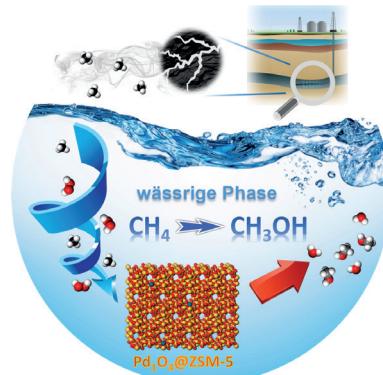
Wohin führt der Weg? Eine neuartige Strategie für die divergente Synthese verschiedener Klassen von Aspidosperma-Alkaloiden wurde entwickelt. Schlüsselschritte sind die chemoselektive Iridium(I)-katalysierte Reduktion von cyclischen Lactamen zu Enamin-Zwischenstufen, gefolgt von entweder einer diastereoselektiven formalen Diels-Alder-Reaktion oder einer konkurrierenden Michael-Addition/Reduktion.



Methan-Oxidation

W. Huang, S. Zhang, Y. Tang, Y. Li,
L. Nguyen, Y. Li, J. Shan, D. Xiao,
R. Gagne, A. I. Frenkel,
F. Tao* **13639–13643**

Low-Temperature Transformation of Methane to Methanol on Pd₁O₄ Single Sites Anchored on the Internal Surface of Microporous Silicate

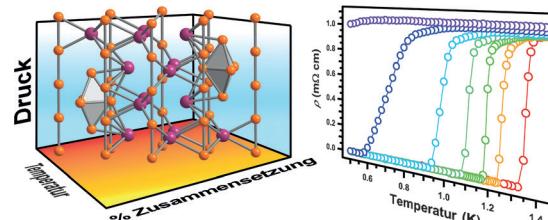


Isolierte Pd₁O₄-Zentren auf Zeolith-Mikrokügelchen mit 2.0 Gew.-% CuO vermitteln in wässriger Lösung bei 50–95 °C die Umwandlung von CH₄ in CH₃OH. Die CH₃OH-Selektivität in diesem Temperaturbereich betrug 78–86 %. Somit steht eine eindeutige Alternative für die sonst verwendeten harschen Bedingungen zur Verfügung.

Hochdrucksynthese

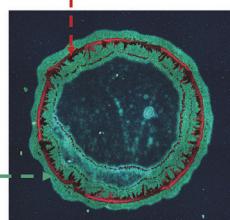
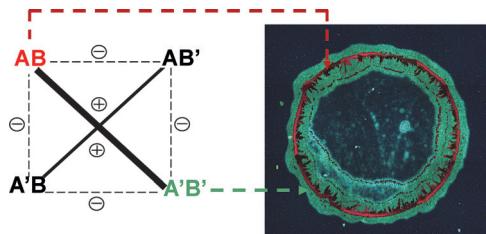
S. M. Clarke, J. P. S. Walsh, M. Amsler,
C. D. Malliakas, T. Yu, S. Goedecker,
Y. Wang, C. Wolverton,
D. E. Freedman* **13644–13647**

Discovery of a Superconducting Cu–Bi Intermetallic Compound by High-Pressure Synthesis



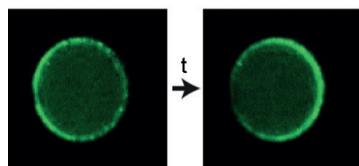
Unter Druck: Eine neue supraleitende intermetallische Verbindung, Cu₁₁Bi₇, die erste im binären Cu-Bi-System, wurde durch Hochdrucksynthese erhalten. Die

einzigartige Struktur wurde durch Einkristall-Röntgenbeugung bestimmt, DFT-Rechnungen bestätigen die Stabilisierung der Struktur durch Druck.

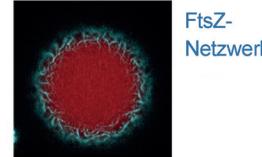


Ein chemisches Reaktionsnetzwerk für kleine Moleküle wird vorgestellt, das mit schneller Adaption auf Nicht-Gleichgewichtsbedingungen in einem verdampfenden Tropfen reagiert. Anhand des che-

mischen Netzwerks lassen sich die molekulare Struktur und die räumliche Anordnung der abgeschiedenen Substanz steuern.



Protein-
oszillationen



FtsZ-
Netzwerk

Minimalistischer Ansatz: Min-Proteine (grün oder rot), räumliche Regulatorproteine der Zellteilung bei Bakterien, und das Zellteilungsprotein FtsZ (blau) wurden in Mikrotröpfchen mit einer Lipidmonoschicht als ein einfaches

Modell zellulärer Kompartimentierung verkapselt. Durch Wechselwirkung mit der Lipidmembran an der Tröpfchengrenze sortieren sich die Proteine zu spezifisch lokalisierten und oszillierenden Mustern.

Adaptive Chemie

J. J. Armao IV,
J.-M. Lehn* **13648 – 13652**

Adaptive Chemical Networks under Non-Equilibrium Conditions: The Evaporating Droplet



Modellmembranen

K. Zieske, G. Chwastek,
P. Schwill* **13653 – 13657**

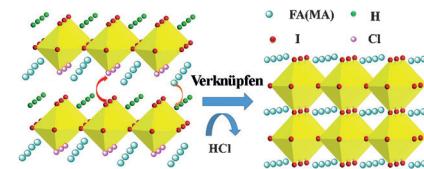
Protein Patterns and Oscillations on Lipid Monolayers and in Microdroplets



Innentitelbild



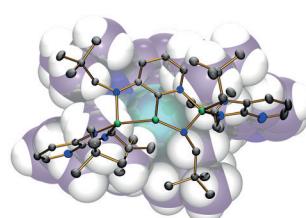
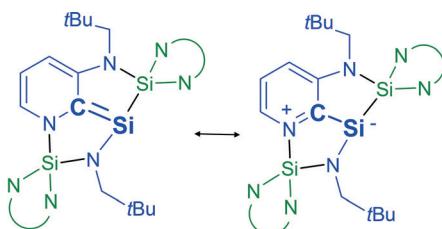
Hochwertige phasenreine planare $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ -Perowskitfilme ($x = 0.1\text{--}0.9$) ließen sich mit einer einstufigen Methode einfach abscheiden. Der 2D-Perowskit $\text{HMA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3\text{Cl}$ (links) wurde durch Ionenaustausch in den 3D-Perowskit $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ (rechts) überführt. Diese 2D-3D-Perowskitumwandlung ist eine vielversprechende Strategie zur Herstellung gemischtkationischer Bleihalogenid-Perowskite. MA = Methylammonium, FA = Formamidinium.



Perowskit-Solarzellen

G. Li, T. Zhang, N. Guo, F. Xu, X. Qian,
Y. Zhao* **13658 – 13662**

Ion-Exchange-Induced 2D–3D Conversion of $\text{HMA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3\text{Cl}$ Perovskites into a High-Quality $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ Perovskite



Die thermische Oligomerisierung eines Pyrido-kondensierten Silylens führt zu Silenen mit bemerkenswerter Stabilität. Die Bindungsverhältnisse in den Reak-

tionsprodukten werden am besten anhand eines Silens mit signifikant zwitterionischer Elektronendichtheverteilung beschrieben.

Carbenanaloga

A. V. Zabula,* I. A. Guzei, R. West, J. Li,
A. Y. Rogachev* **13663 – 13667**

Oligomerization of N-Heterocyclic Silylene into Zwitterionic Silenes

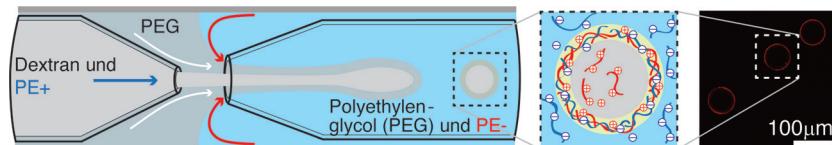


Inhalt**Weiche Materialien**

L. Zhang, L.-H. Cai, P. S. Lienemann,
T. Rossow, I. Polenz, Q. Vallmajó-Martin,
M. Ehrbar, H. Na, D. J. Mooney,
D. A. Weitz* **13668 – 13672**



One-Step Microfluidic Fabrication of Polyelectrolyte Microcapsules in Aqueous Conditions for Protein Release



Polyelektrolyt(PE)-Kapseln: In einem Mikrofluidiksystem wurden mithilfe zweier nicht mischbarer wässriger Lösungen von Dextran und PEG Doppeleulsionen hergestellt und als Template für die Herstellung von PE-Kapseln verwendet.

Die Kapselschale bildet sich durch Komplexierung entgegengesetzter geladener PEs (PE+ und PE-) an der Grenzfläche der beiden wässrigen Phasen. Dadurch werden Einschluss und Freisetzung von Proteinen ohne Aktivitätsverlust möglich.

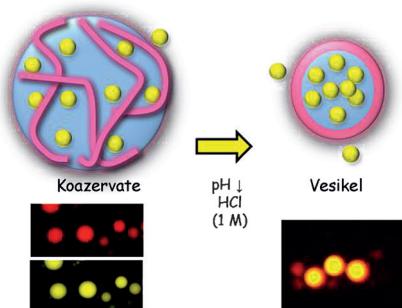
Verkapselung

D. Garenne, L. Beven, L. Navailles,
F. Nallet, E. J. Dufourc,
J.-P. Douliez* **13673 – 13677**



Sequestration of Proteins by Fatty Acid Coacervates for Their Encapsulation within Vesicles

Vesikuläre Mikroreaktoren: Fettsäurebasierte, membranfreie Koazervate sequestrieren spontan Proteine und können bei einer Veränderung des pH-Werts reversibel membranständige Vesikel bilden; so können Proteine in Vesikeln verkapstelt werden. Diese mikrometergroßen Kapseln bieten zudem eine geeignete Umgebung für enzymatische Reaktionen.

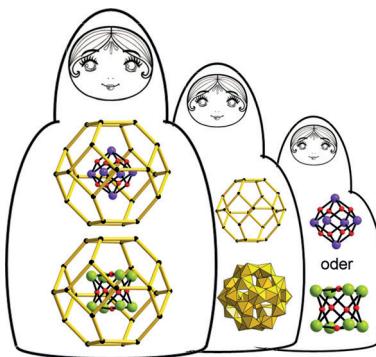
**Polyoxometallate**

O. Renier, C. Falaise, H. Neal, K. Kozma,
M. Nyman* **13678 – 13682**



Closing Uranyl Polyoxometalate Capsules with Bismuth and Lead Polyoxocations

Schwer und schwerer: Polyoxokationen der Schwermetalle Bismut und Blei wurden in Uranyl-Polyoxoanionenclustern verkapselt, was zu sehr charakteristischen Röntgenbeugungsprofilen führte. Die Bildung der endohedraalen $\text{Pb}@\text{U}_{24}^-$ - und $\text{Bi}@\text{U}_{24}^-$ -Cluster in hoher Ausbeute und Reinheit wurde durch die passende Symmetrie und die elektrostatische Anziehung zwischen Kern und Schale ermöglicht.

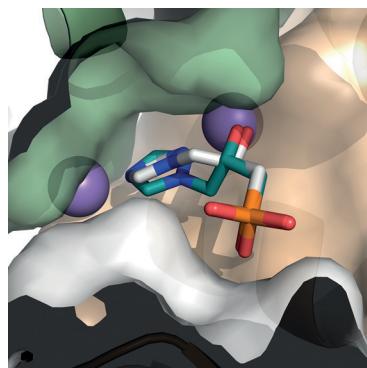
**Inhibitoren**

C. Bisson, K. L. Britton, S. E. Sedelnikova,
H. F. Rodgers, T. C. Eadsforth, R. C. Viner,
T. R. Hawkes, P. J. Baker,*
D. W. Rice* **13683 – 13687**

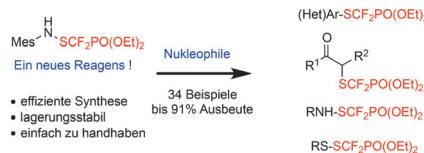


Mirror-Image Packing Provides a Molecular Basis for the Nanomolar Equipovalency of Enantiomers of an Experimental Herbicide

Chiral? – egal! Bei einer strukturbasierten Suche nach potenziellen Herbiziden wurde entdeckt, dass beide Enantiomere der Leitverbindung gleich wirksam an das untersuchte aktive Zentrum binden. Die Hauptsubstituenten liegen in einer Ebene, was gleichwertige, spiegelbildliche Wechselwirkungen mit der chiralen Enzymoberfläche ermöglicht, wie bei einer achiralen Reaktionszwischenstufe.



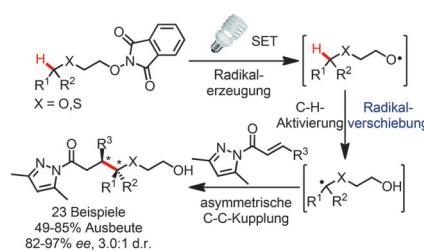
Neue Ausrüstung: Das neue elektrophile Difluormethylierungsreagens MesNHSCF₂PO(OEt)₂ reagiert unter milden und metallfreien Bedingungen mit zahlreichen Nukleophilen und bietet eine einfache Methode zum Aufbau von C-SCF₂PO(OR)₂, N-SCF₂PO(OR)₂- und S-SCF₂PO(OR)₂-Bindungen. Die Vielseitigkeit der Methode wurde in der Synthese des nicht-steroiden Entzündungshemmers Diflumidon demonstriert.

**Synthesemethoden**

H.-Y. Xiong, A. Bayle, X. Pannecoucke, T. Basset* **13688 – 13692**

An Electrophilic Reagent for the Direct Introduction of the SCF₂PO(OEt)₂ Group to Molecules

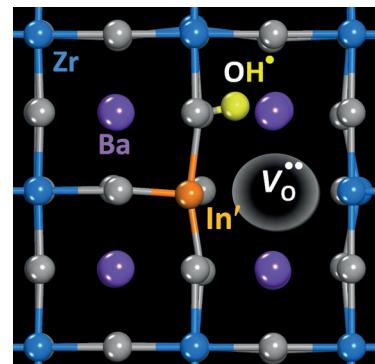
Über Radikalverschiebung wurden Photoredox-C_{sp³}-H-Aktivierung und asymmetrische Katalyse kombiniert. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht reagieren α,β -unge-sättigte N-Acylpyrazole mit N-Alkoxyphthalimiden in Gegenwart eines chiralen Lewis-sauren Rhodiumkatalysators und des Photosensibilisators *fac*-[Ir(ppy)₃] hoch enantioselektiv (und gegebenenfalls auch diastereoselektiv) zum C-C-Kupplungsprodukt.

**Asymmetrische Katalyse**

C. Wang, K. Harms, E. Meggers* **13693 – 13696**

Catalytic Asymmetric C_{sp³}-H Functionalization under Photoredox Conditions by Radical Translocation and Stereocontrolled Alkene Addition

Nichts ist auch etwas wert: Positiv geladene Sauerstoff-Fehlstellen tragen in akzeptordotiertem BaZrO₃ und BaCeO₃ zur Protonenleitung bei. Dichtefunktionalrechnungen belegen in Kombination mit Impedanzspektroskopie und Atomstapelbildern, dass die kontrollierte Anordnung von Akzeptoren und Leerstellen eine effiziente Möglichkeit bietet, den Protoneneinfang zu vermeiden.

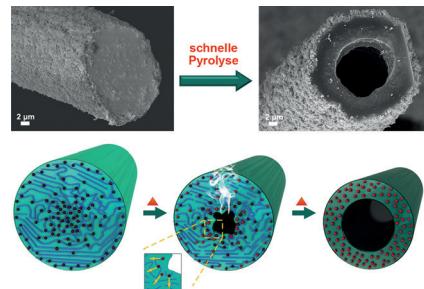
**Perowskit-Phasen**

H.-S. Kim, A. Jang, S.-Y. Choi, W. Jung, S.-Y. Chung* **13697 – 13701**

Vacancy-Induced Electronic Structure Variation of Acceptors and Correlation with Proton Conduction in Perovskite Oxides

Innen-Rücktitelbild

Hohlstrukturen wurden ausgehend von Kompositfasern aus Cuprammonium-Zellulose durch schnelle Pyrolyse erhalten. Der ganze Prozess dauerte keine 100 s. Der Bildungsmechanismus basiert auf der heterogenen Struktur der Fasern und dem Konzentrationsgefälle der Metalloxide in der Zellulosematrix.

**Heterogene Strukturen**

Y. Dong, B. Jia, F. Fu, H. Zhang, L. Zhang, J. Zhou* **13702 – 13706**

Fabrication of Hollow Materials by Fast Pyrolysis of Cellulose Composite Fibers with Heterogeneous Structures

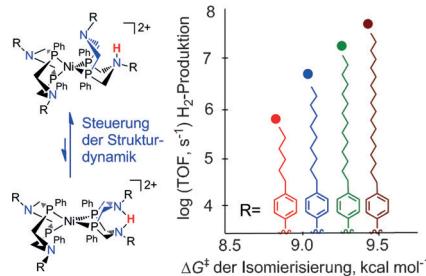
Inhalt

Homogene Katalyse

A. J. P. Cardenas, B. Ginovska, N. Kumar,
J. Hou, S. Raugei, M. L. Helm,
A. M. Appel, R. M. Bullock,
M. O'Hagan* — 13707–13711



Controlling Proton Delivery through Catalyst Structural Dynamics



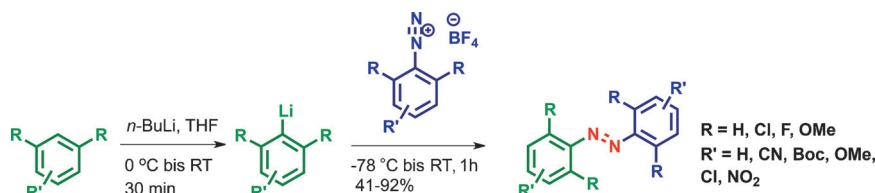
Weniger Dynamik für schnellere Katalyse: Dynamische Prozesse mit entscheidender Bedeutung für Katalysen können durch Substituenten in der äußereren Koordinationssphäre beeinflusst werden, ähnlich wie es die Proteinarchitektur von Enzymen tut. Mit diesem Ansatz wurde die H_2 -Erzeugung durch Nickelkatalysatoren bei minimal erhöhtem Überpotential um drei Größenordnungen beschleunigt.

Azobenzole

M. J. Hansen, M. M. Lerch,
W. Szymanski,*
B. L. Feringa* — 13712–13716



Direct and Versatile Synthesis of Red-Shifted Azobzenes



Rotverschobene tetra-*ortho*-substituierte Azobenzole wurden effizient synthetisiert, mit großer Toleranz gegenüber funktionalen Gruppen (siehe Bild). Der einfache Zugang zu privilegierten Tetra-*ortho*-

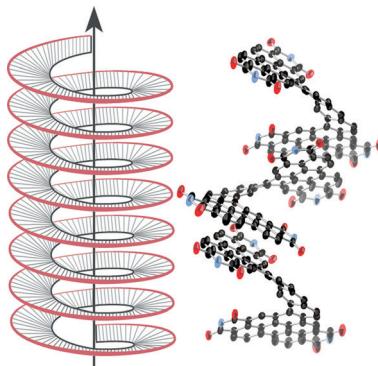
methoxy/chlor/fluorazobenzolen ebnet den Weg für die zukünftige Anwendung rotverschobener Azobenzole in den Material- und Biowissenschaften.

Helicene

N. J. Schuster, D. W. Paley, S. Jockusch,
F. Ng, M. L. Steigerwald,*
C. Nuckolls* — 13717–13721



Electron Delocalization in Perylene Diimide Helicenes



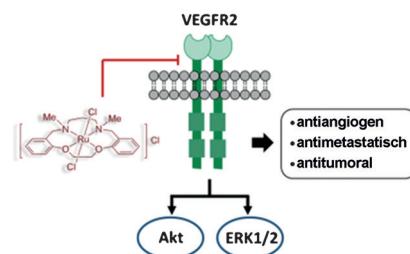
Zwei Helicene wurden durch doppelte Fusion eines Acens mit zwei Perylendiimid(PDI)-Untereinheiten erhalten. Diese PDI-Helicen-Homologen zeigen unterschiedliche strukturelle und elektronische Eigenschaften, obwohl sie sich nur durch einen einzigen Ring in der Verknüpfung zwischen den PDI-Einheiten unterscheiden. Die kürzere Bindung bringt die beiden PDI-Einheiten näher zusammen und führt zu einer Kollision ihrer π -Elektronenwolken.

Tumorthерапеутика

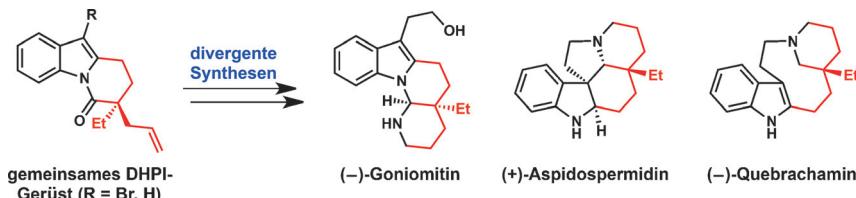
W.-L. Kwong, K.-Y. Lam, C.-N. Lok, Y.-T. Lai,
P.-Y. Lee, C.-M. Che* — 13722–13726



A Macrocyclic Ruthenium(III) Complex Inhibits Angiogenesis with Down-Regulation of Vascular Endothelial Growth Factor Receptor-2 and Suppresses Tumor Growth In Vivo



Antiangiogenes Ru^{III}: Ein makrocyclischer Ruthenium(III)-Komplex wurde gefunden, der die Angiogenese von Endothelzellen und die Invasion von Krebszellen inhibiert. Der Komplex unterdrückt die Expression des Wachstumsfaktorrezeptors VEGFR2 und dessen Signalwege und zeigt Antitumoraktivität *in vivo*.



Alkaloid-Gerüste werden durch Pd-katalysierte asymmetrische allylische Alkylierung von Dihydropyrido[1,2-a]indolonen (DHPI) zugänglich. Eine erste katalytische

enantioselektive Totalsynthese von (–)-Goniomitin und divergente formale Synthesen von (+)-Aspidospermidin und (–)-Quebrachamin werden vorgestellt.

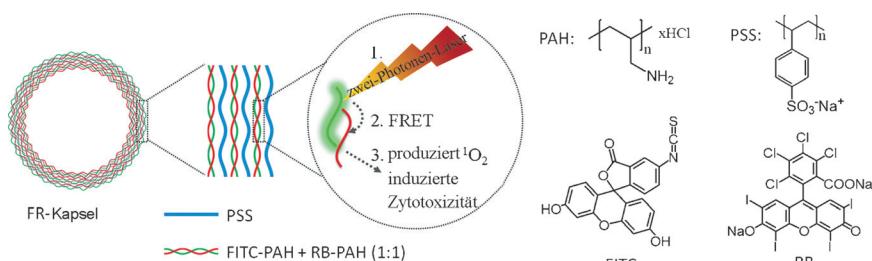
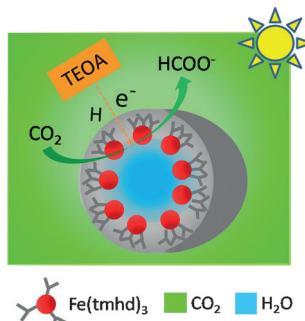
Totalsynthesen

B. P. Pritchett, J. Kikuchi, Y. Numajiri,
B. M. Stoltz* ————— 13727 – 13730

Enantioselective Pd-Catalyzed Allylic Alkylation Reactions of Dihydropyrido-[1,2-a]indolone Substrates: Efficient Syntheses of (–)-Goniomitine, (+)-Aspidospermidine, and (–)-Quebrachamine



An der Grenze: Durch Verwendung eines Metallkomplexes wurden Mikroemulsionen von Wasser in überkritischem (sc) CO_2 erhalten, an deren Wasser-sc CO_2 -Grenzflächen die In-situ-Reduktion von CO_2 zu Ameisensäure gelingt. Der Prozess ist hoch effizient, verfügt über eine einstellbare Aktivität und ermöglicht die leichte Abtrennung von Produkt und Katalysator.



Ein schichtweises Verfahren wurde eingesetzt, um Mikrokapseln mit Zwei-Photonen-Farbstoffen (FITC) und gewöhnlichen Photosensibilisatoren (RB) für die photodynamische Therapie zu synthe-

tisieren. Die Photosensibilisatoren wurden indirekt durch 1- oder 2-Photonen-induzierten Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) von Farbstoffen in der gleichen Mikrokapsel aktiviert.

CO_2 -Reduktion in Mikroemulsionen

T. Luo, J. Zhang,* X. Tan, C. Liu, T. Wu,
W. Li, X. Sang, B. Han, Z. Li, G. Mo,
X. Xing, Z. Wu ————— 13731 – 13735

Water-in-Supercritical CO_2 Microemulsion Stabilized by a Metal Complex



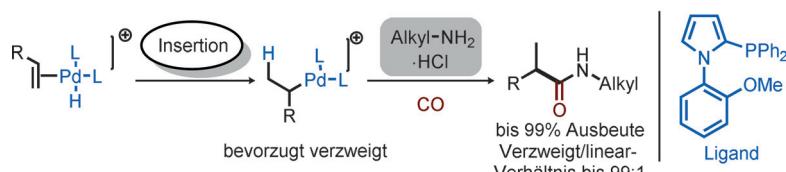
Mikrokapseln

Y. Yang, H. L. Liu, M. J. Han,* B. B. Sun,
J. B. Li* ————— 13736 – 13741

Multilayer Microcapsules for FRET Analysis and Two-Photon-Activated Photodynamic Therapy



Rücktitelbild



Ein allgemeines Verfahren für die iso-selective Aminocarbonylierung von Olefinen wurde entwickelt. Entscheidend für das Gelingen ist die Kombination eines 2-Phosphanylpyrrol-Liganden mit PdX_2 . Industrielle und funktionalisierte Olefine

reagieren mit verschiedenen aliphatischen Aminen, darunter auch Aminosäuredervate, regioselektiv und in guten Ausbeuten zu den entsprechenden verzweigten Amiden.

Carbonylierung

J. Liu, H. Li, A. Spannenberg, R. Franke,
R. Jackstell, M. Beller* ————— 13742 – 13746

Selective Palladium-Catalyzed Aminocarbonylation of Olefins to Branched Amides

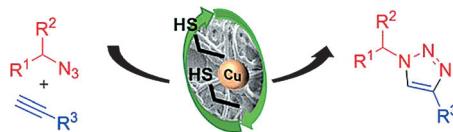


Klick-Chemie

J. Rull-Barrull, M. d'Halluin,
E. Le Grogne,
F.-X. Felpin* — **13747–13750**



Harnessing the Dual Properties of Thiol-Grafted Cellulose Paper for Click Reactions: A Powerful Reducing Agent and Adsorbent for Cu



Auf dem Papier sieht's gut aus: Zwei Eigenschaften von Thiol-Endgruppen auf Zellulosepapier wurden genutzt: die unterstützende Wirkung in kupferkatalysierten [3+2]-Cycloadditionen organischer Azide mit Alkinen und die Fähigkeit zur

Adsorption von Kupferspezies in Lösung. So wird Cu^{II} zu dem katalytisch aktiven Cu^I reduziert, und die Aufarbeitung wird durch die Adsorption des Kupfers erleichtert.

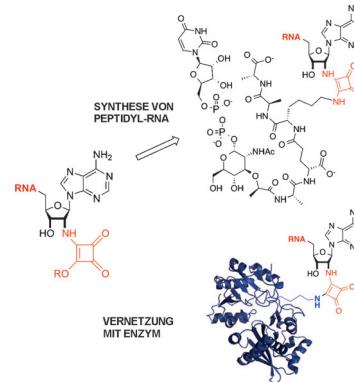
RNA-Modifikationen

M. Fonvielle, N. Sakkas, L. Iannazzo,
C. Le Fournis, D. Patin,
D. Mengin-Lecreux, A. El-Sagheer,
E. Braud, S. Cardon, T. Brown, M. Arthur,*
M. Etheve-Quelquejeu* — **13751–13755**



Electrophilic RNA for Peptidyl-RNA Synthesis and Site-Specific Cross-Linking with tRNA-Binding Enzymes

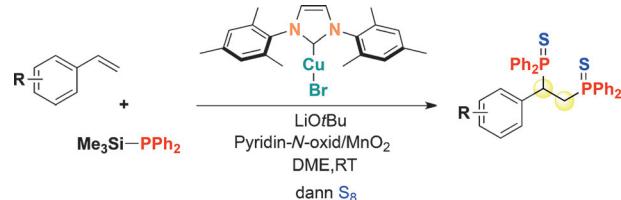
Elektrophile RNAs wurden zur Bildung von Konjugaten mit nativen Biomolekülen synthetisiert. Die Strategie beruht auf der Quadratsäurediester-vermittelten Kupplung zur Funktionalisierung von RNAs nach der Festphasensynthese. Die Reaktivität der Squaramat-RNAs ermöglicht eine spezifische Vernetzung mit definierten Aminogruppen in komplexen Biomolekülen.

**Synthesemethoden**

Y. Okugawa, K. Hirano,*
M. Miura* — **13756–13759**



Copper-Catalyzed Vicinal Diphosphination of Styrenes: Access to 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane-Type Bidentate Ligands from Olefins



Doppelt hält besser: Ein Kupfer-NHC-Komplex katalysiert die oxidative vicinale Diphosphanierung von Styrolen mit Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan unter Bildung der entsprechenden 1,2-Bis-

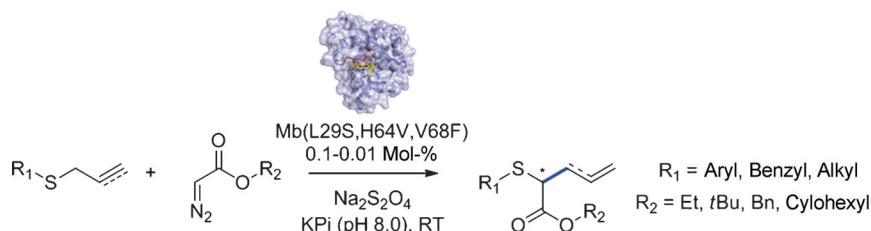
(diphenylphosphanyl)ethane in guten Ausbeuten. Das gemischte Oxidationsmittel Pyridin-N-oxid/MnO₂ ermöglicht einen kupferkatalysierten Prozess.

Biokatalyse

V. Tyagi, G. Sreenilayam, P. Bajaj,
A. Tinoco, R. Fasan* — **13760–13764**



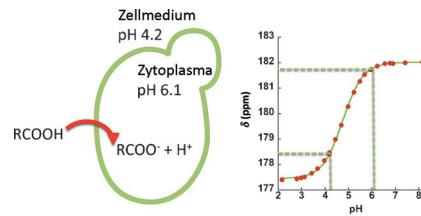
Biocatalytic Synthesis of Allylic and Allenyl Sulfides through a Myoglobin-Catalyzed Doyle–Kirmse Reaction



Maßgeschneiderte Varianten von Pottwal-Myoglobin katalysieren den Tandemprozess aus Schwefelylid-Bildung und [2,3]-sigmatroper Umlagerung von Allyl- und Propargylsulfiden in Gegenwart von α-

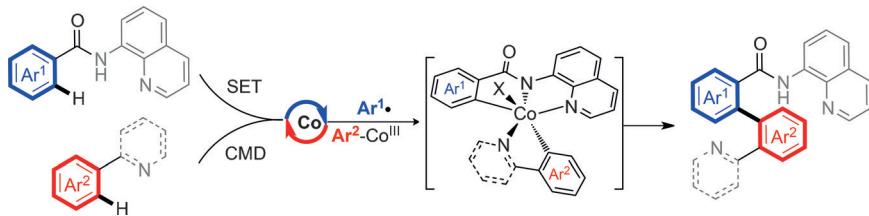
Diazoestern. Vielfältige Aryl-, Benzyl- und Alkylsulfide ergeben hohe Umsätze zu den Produkten und Enantioselektivitäten bis 71 % ee.

Mal kurz relaxen: Durch Abstimmen des pH-Werts wurden kleine Carbonsäuren in Zellen aufgenommen, was die Messung ihres intrazellulären Verhaltens mithilfe einer spezifischen pH-abhängigen Signatur ihrer chemischen Verschiebung ermöglichte. Die longitudinale Relaxationszeit (T_1) der Säuren ist in der Zelle bis zu viermal kürzer als außerhalb. Dieser Befund hat direkte Auswirkungen auf die Quantifizierung zellulärer Kinetiken in Echtzeit.

**NMR-Spektroskopie**

M. Karlsson, P. R. Jensen,
J. H. Ardenkjær-Larsen,
M. H. Lerche* **13765 – 13768**

Difference between Extra- and Intracellular T_1 Values of Carboxylic Acids Affects the Quantitative Analysis of Cellular Kinetics by Hyperpolarized NMR



[Co(acac)₃]-katalysierte oxidative C–H/C–H-Arylierung nichtaktivierter Arene setzt ein breites Spektrum von Benzamiden und Arylpyridinen zu difunktionalisierten Biarylen um. Die Umwandlung verläuft über Ein-Elektron-Transfer (SET) oder

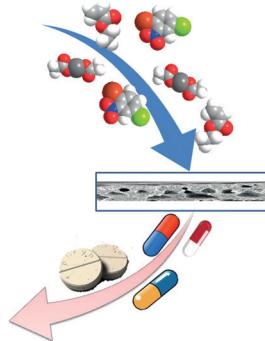
konzertierte Metallierung-Deprotonierung (CMD). Die Arylradikele konnten mit 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol unter Bildung benzylierter Produkte abgefangen werden.

Kreuzkupplung

C. Du, P.-X. Li, X. Zhu, J.-F. Suo, J.-L. Niu,*
M.-P. Song* **13769 – 13773**

Mixed Directing-Group Strategy: Oxidative C–H/C–H Bond Arylation of Unactivated Arenes by Cobalt Catalysis

Membranreaktor: Zwei Prozesse, die den Transfer vom Batchbetrieb zu einem kontinuierlichen Verfahren bei mehrstufigen Synthesen verkomplizieren, sind der Lösungsmittelaustausch (insbesondere von hoch siedenden gegen niedrig siedende Lösungsmittel) und die Abtrennung des Katalysators. Ein Membranverfahren wird beschrieben, das die Kopplung dieser Prozesse im kontinuierlichen Betrieb ermöglicht.

**Syntheseplanung**

L. Peeva, J. Da Silva Burgal, Z. Heckenast,
F. Brazy, F. Cazenave,
A. Livingston* **13774 – 13777**

Continuous Consecutive Reactions with Inter-Reaction Solvent Exchange by Membrane Separation



Positionsgetreuer Wechsel: Über eine 4-Isoxazolyl-Anionspezies, die aus 4-Iod-isoxazol und *i*PrMgCl-LiCl erzeugt wird, können viele funktionelle Gruppen in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten in 4-Stellung am Isoxazolring eingeführt

werden. So sind verschiedene Isoxazolyl-Metallspezies für die Synthese mehrfach funktionalisierter Isoxazole zugänglich. Ein stufenweiser Ansatz liefert 3,4,5-trisubstituierte Isoxazole.

Heterocyclenchemie

T. Morita, S. Fuse,*
H. Nakamura* **13778 – 13782**

Generation of an 4-Isoxazolyl Anion Species: Facile Access to Multifunctionalized Isoxazoles

Inhalt

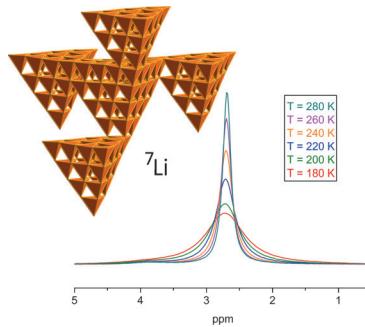


Li-leitende Festkörper

A. Haffner, T. Bräuniger,
D. Johrendt* **13783 – 13786**



Netzwerke aus Supertetraedern und Lithiumionenbeweglichkeit in Li_2SiP_2 und LiSi_2P_3



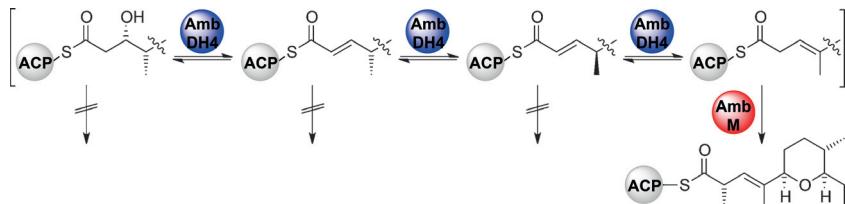
Li⁺ mobil zwischen Supertetraedern: Die neuartigen Phosphidosilicate Li_2SiP_2 und LiSi_2P_3 bilden einander durchdringende kovalente Netzwerke aus T2- oder T4- und T5-Supertetraedern mit Diamant- oder Sphalerit-analogen Topologien. ${}^7\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektren zeigen hohe Mobilität der Li⁺-Ionen mit geringen Aktivierungsenergien von 0.07–0.1 eV.

Biosynthese

G. Berkhan, C. Merten, C. Holec,
F. Hahn* **13787 – 13790**



Das Zusammenspiel zwischen einer multifunktionalen Dehydratase-Domäne und einer C-Methyltransferase bewirkt die Doppelbindungsverschiebung in der Ambruticin-Biosynthese



Eine In-vitro-Untersuchung der Polyketid-synthase-Domäne AmbDH4 und der C-Methyltransferase AmbM deckt deren Zusammenspiel während der Doppelbindungsverschiebung in der Ambruticin-Biosynthese auf. AmbDH4 zeigt eine

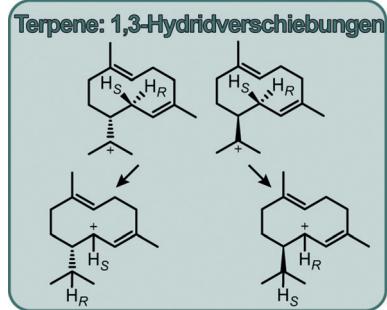
dreifache Aktivität als Dehydratase, Epimerase und Enoylisomerase. Wahrscheinlich ermöglichen subtile Veränderungen in der Domänenstruktur die Verschiebung nach einem für Enoylisomerasen beschriebenen Mechanismus.

Terpen-Biochemie

J. Rinkel, P. Rabe, P. Garbeva,
J. S. Dickschat* **13791 – 13794**



Über 1,3-Hydridverschiebungen in Sesquiterpen-Cyclisierungen



Sprung nach vorne: Inkubationsexperimente mit $(11-{}^{13}\text{C}, 1,1-{}^2\text{H}_2)\text{FPP}$ und stereospezifisch markiertem $(1R)$ - und $(1S)-({}^1-{}^2\text{H})\text{FPP}$ ermöglichen die Zuordnung der zuvor unbekannten absoluten Konfigurationen von drei bakteriellen Sesquiterpenen über 1,3-Hydridverschiebungen und liefern einen ersten Nachweis für einen zuvor auf Basis von quantenchemischen Rechnungen entwickelten Cyclisierungsmechanismus zu Amorphanen.

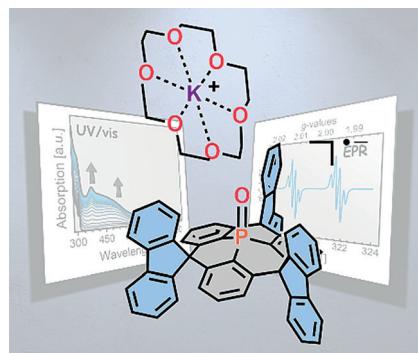
Phosphor-Heterocyclen

T. A. Schaub, E. M. Zolnhofer, D. P. Halter,
T. E. Shubina, F. Hampel, K. Meyer,
M. Kivala* **13795 – 13799**

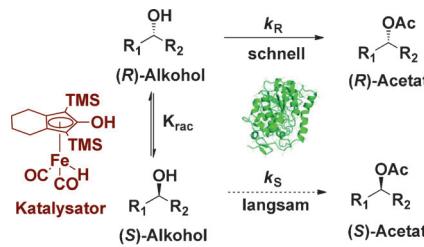


Ein stabiles kristallines Triarylphosphinoxidradikal anion

Der Spin mittendrin: Ein sorgsam konzipiertes Triarylphosphinoxid mit sterisch anspruchsvollen Fluoreneinheiten kann ein Elektron an seiner zentralen Phosphorylgruppe aufnehmen. Die einzigartige Stabilität des resultierenden Radikalanions ermöglicht erstmals die Isolierung und röntgenkristallographische Charakterisierung dieser bisher unzugänglichen Spezies.



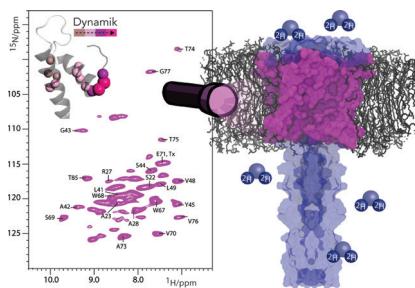
Eisenplattform: Umweltverträgliche und kostengünstige Eisencarbonylkomplexe haben sich als effiziente Katalysatoren für die Racemisierung chiraler Alkohole erwiesen, indem sie die Funktion von Fe-Hydrogenasen nachahmen. Durch die Kombination von Eisenkatalysator und Lipase entsteht eine Plattform für die enzymatische Racematspaltung von sekundären Alkoholen. TMS = Trimethylsilyl.



Kinetische Racematspaltung

O. El-Sepelgy, N. Alandini,
M. Rueping* **13800 – 13803**

Kombinierte Eisen- und Biokatalyse – Eisencarbonylkomplexe als effiziente Wasserstoff-Autotransferkatalysatoren für die dynamische kinetische Racematspaltung

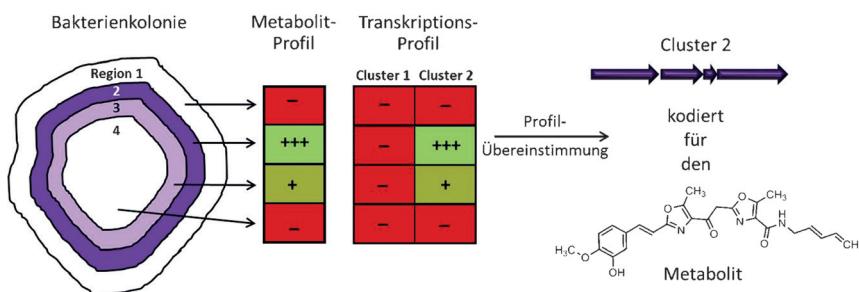


Im Inneren der Membran: Eine Methode wird vorgestellt, die hochauflöste ^1H -Festkörper-NMR-Spektren von wasserunzugänglichen Proteinen direkt in nativen Zellmembranen liefert. Die neue Technik wurde genutzt, um die Dynamik eines Ionenkanals in vitro und in situ zu erforschen.

NMR-Spektroskopie von Membranen

J. Medeiros-Silva, D. Mance, M. Daniëls,
S. Jekhmane, K. Houben, M. Baldus,
M. Weingarth* **13804 – 13808**

^1H -detektierte Festkörper-NMR-Studien wasserunzugänglicher Proteine in vitro und in situ



Der Biosynthesegencluster für den antiplasmatisch wirksamen Naturstoff Siphonazol aus gleitenden Bakterien der Gattung *Herpetosiphon* wurde durch eine Kombination aus Genom-Mining, bildge-

benden Verfahren und Expressionsstudien identifiziert. Die Freisetzung des Produkts von der Biosynthesemaschinerie erfolgt über Wasserabspaltung und Decarboxylierung.

Biosynthese

M. Mir Mohseni, T. Höver, L. Barra,
M. Kaiser, P. C. Dorrestein, J. S. Dickschat,
T. F. Schäberle* **13809 – 13813**

Entdeckung einer Mosaik-ähnlichen Biosynthesemaschinerie mit einem decarboxylierenden Entladungsmechanismus durch die Kombination von Genom-Mining und bildgebenden Verfahren



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



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



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



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



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.