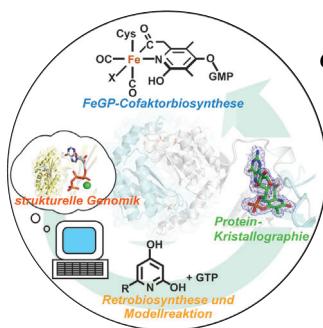




... von Zwischenstufen ermöglichen die stereoselektive Synthese von di- und tri-substituierten Vinyltriflonen und Heteroaryltriflonen aus *gem*-Dibromvinylsubstraten. In der Zuschrift auf S. 12860 ff. erkunden N. Shibata et al. die Schlüsselschritte dieses Verfahrens. Das Titelbild zeigt ein Gemälde im japanischen Stil von Mami Shibata (Studentin an der Tama-Kunsthochschule), das den Namen „Kaze“ (deutsch: Brise) hat. Die sechs Reaktionen verlaufen sehr sanft, so wie sich Vögel in einer Brise wiegen.

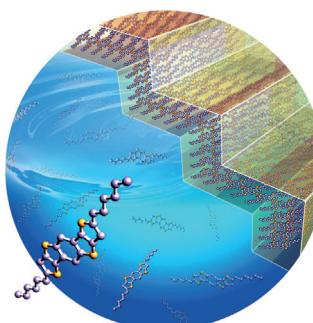
Molekulare Elektronik

In ihrer Zuschrift auf S. 12762 ff. berichten K. Müllen, L. F. Chi et al. über dendritische organische Halbleiter-Mikrostreifen aus einheitlichen und definierten Mono- bis Hexaschichten.



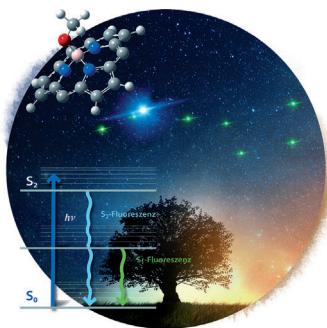
Cofaktor-Biosynthese

S. Shima et al. klären in ihrer Zuschrift auf S. 12787 ff. einen Reaktionsschritt der Biosynthese des [Fe]-Hydrogenase-Cofaktors mithilfe von struktureller Genomik, Modellreaktionen und Röntgenkristallographie auf.



Subporphyrine

In ihrer Zuschrift auf S. 12864 ff. beschreiben A. Osuka, D. Kim et al. die S₂-Fluoreszenz und die photophysikalischen Eigenschaften der höherliegenden angeregten Zustände von Subporphyrinen.



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, Carmen Leitner

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

jpiess@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-550

Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinental-europa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter www.gdch.de oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im
App Store



Stöbern und lesen Sie in der **Angewandten** mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad

- 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**

12704 – 12707

Autoren-Profile



„Mein Lieblingszitat ist „yes, we can!“

Wem ich nicht widerstehen kann, ist das Reisen zu neuen Zielen ...“

Dies und mehr von und über Marina A. Petrukhina finden Sie auf Seite 12708.

Marina A. Petrukhina _____ **12708**

Nachrichten



K. Al-Shamery



P. Bäuerle



S. Hell



P. R. Schreiner



C. Wöll

Neue Mitglieder der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina und der Berlin-Brandenburgischen Akademie der Wissenschaften _____ **12709**

Akademiepreis der Berlin-Brandenburgischen Akademie der Wissenschaften:
H. Cölfen _____ **12709**

Dr.-Hermann-Schnell-Stipendium:
F. H. Schacher _____ **12710**



H. Cölfen



F. H. Schacher



P. Schwiller



P. H. Seeberger



H.-J. Freund

Nachrufe



Manfred Schlosser ist seit dem 26. Juni 2013, kurz nach seinem 79. Geburtstag, in den Schweizer Bergen verschollen. In seinen wissenschaftlichen Beiträgen beschrieb er nicht nur viele nützliche neue Methoden, sondern auch aufschlussreiche mechanistische Untersuchungen, die als Basis für eine rationale Beschreibung der Reaktivität von metallorganischen Verbindungen dienen.

Manfred Schlosser (1934–2013)

F. Leroux* _____ 12711

Bücher

Bioinspiration and Biomimicry in Chemistry

Gerhard F. Swiegers

rezensiert von Z. Schnepf _____ 12712

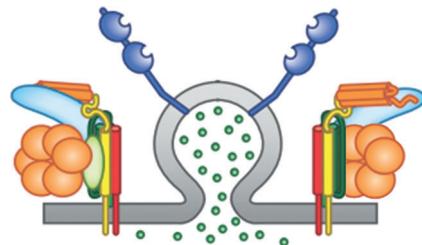
Highlights

Zellulärer Transport

K. Bacia* _____ 12714–12717

Intrazelluläre Transportmechanismen – Nobelpreis für Medizin 2013

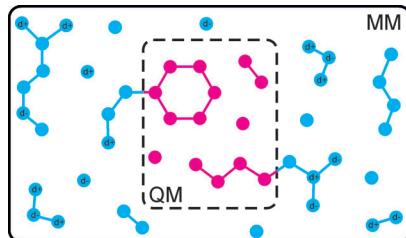
Wie werden Biomoleküle zwischen zellulären Kompartimenten transportiert? Entscheidende Antworten auf diese Frage haben James E. Rothman, Randy W. Schekman und Thomas C. Südhof mit ihren Forschungsarbeiten zu den molekularen Mechanismen des intrazellulären Vesikeltransports geliefert. Für ihre Verdienste wurden die drei Wissenschaftler am 7.10.2013 mit dem Nobelpreis für Physiologie oder Medizin ausgezeichnet.



Computergestützte Chemie

G. Groenhof* _____ 12718–12720

Quantenmechanische und molekülmechanische Rechnungen zur Lösung chemischer Probleme – der Chemie-Nobelpreis 2013



Die Bedeutung von Computersimulationen in so unterschiedlichen Gebieten wie Chemie, Biophysik, Strukturbioologie und Materialwissenschaften wird durch die Verleihung des Chemie-Nobelpreises 2013 an drei der wichtigsten Pioniere der computergestützten Chemie unterstrichen. Computersimulationen werden heute vielfach verwendet, um experimentelle Ergebnisse zu interpretieren, um Hypothesen zu testen und um zu Experimenten zu inspirieren.

Essays

Glück, Talent und harte Arbeit: Mit dem Shell-Higher-Olefin-Prozess (SHOP) werden heute pro Jahr über eine Million Tonnen α -Olefine hergestellt. Das Auffinden des Prozesses war das Ergebnis

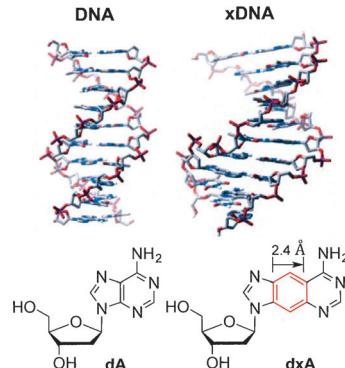
richtiger Modellvorstellungen und von glücklichem Zufall. W. Keim, als einer der Hauptbeteiligten in der Entwicklung des SHOP, gibt einen Zeitzeugenbericht über die Ereignisse.

Zeitzeugen

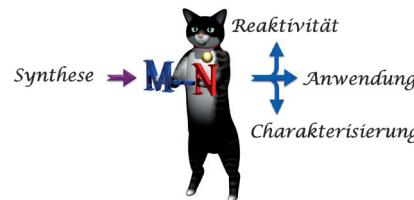
W. Keim* 12722 – 12726

Oligomerisierung von Ethen zu α -Olefinen: Erfindung und Entwicklung des Shell-Higher-Olefin-Prozesses (SHOP)

„Gestreckte“ Nukleobasen, die größer sind als die Basen der natürlichen Watson-Crick-Architektur, führen zur Entwicklung von künstlichen genetischen Sets. Diese Systeme haben Eigenschaften, die nützlich für die Untersuchung fundamentaler biochemischer Fragestellungen sowie für die Entwicklung von neuen biotechnologischen, biomedizinischen und nanostrukturellen Werkzeugen und Methoden sind.



Radikalcharakter haben manche Komplexe mit Stickstoffliganden, wie aus Untersuchungen der Elektronenstruktur, spektroskopischen Eigenschaften und (katalytischen) Reaktivität hervorgeht. Den Schwerpunkt des Aufsatzes bilden die Reaktivität nachweisbarer Aminyl- ($[M(NR_2)]$), Nitren/Imidyl- ($[M(NR)]$) und Nitridylradikalkomplexe ($[M(N^{\bullet})]$) sowie ihre Anwendung in der (katalytischen) Synthese organischer Stickstoffverbindungen, z. B. Aziridine und Amine.



Kurzaufsätze

Modifizierte Nukleinsäuren

M. Winnacker, E. T. Kool* 12728 – 12739

Künstliche genetische Systeme bestehend aus vergrößerten Basenpaaren

Aufsätze

Redoxaktive Liganden

A. I. Olivos Suarez, V. Lyaskovskyy, J. N. H. Reek, J. I. van der Vlugt, B. de Bruin* 12740 – 12760

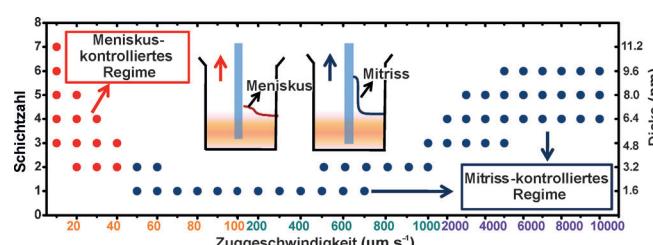
Komplexe mit Stickstoffradikalliganden: Einteilung, spektroskopische Eigenschaften, Reaktivität und katalytische Anwendungen

Zuschriften

Molekulare Elektronik

L. Q. Li, P. Gao, W. C. Wang, K. Müllen*, H. Fuchs, L. F. Chi* 12762 – 12767

Growth of Ultrathin Organic Semiconductor Microstripes with Thickness Control in the Monolayer Precision



Organische Halbleiter: Das Wachstum ultradünner (< 15 nm), kontinuierlicher und mikrostrukturierter organischer Halbleiter(OSC)-Filme mit definierten Monoschichten ist wichtig für die organi-

sche Elektronik. Dendritische OSC-Mikrostreifen aus einheitlichen und definierten Mono- bis Hexaschichten (ca. 1.6 bis 12 nm; siehe Bild) wurden über einen Tauchbeschichtungsprozess hergestellt.

Frontispiz

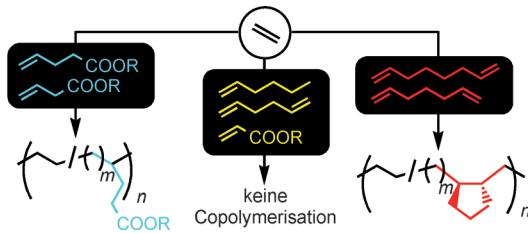
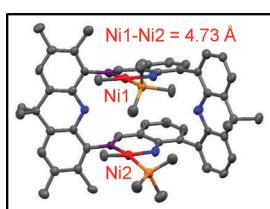
Angewandte – viel für's Gehirn bei nur wenig Kalorien



www.angewandte.de

Angewandte
125
JAHRE Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker **Chemie**

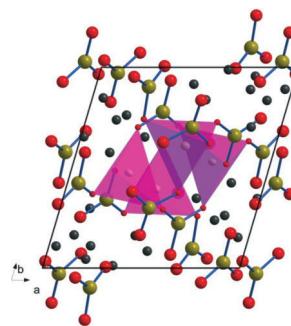
GDCh



Doppeldecker: Ein Nickel-Zweikernkomplex mit Doppeldeckerstruktur (siehe Schema) und kleinem Ni-Ni-Abstand vermittelt die Copolymerisation von Ethylen

mit funktionalisierten Monomeren. Das Abstimmen des Ni-Ni-Abstands auf die Comonomerstruktur ergibt Polymere mit hohen Comonomerdichten.

Eine Kapazität auf ihrem Gebiet: Das lithiumreiche Material $\text{Li}_7\text{Mn}(\text{BO}_3)_3$ enthält ein Netz aus MnO_4 -Tetraedern (rosa) und BO_3^{3-} -Ionen (B grün, O rot, Li schwarz) und erfüllt die Voraussetzungen für den Einsatz als Hochkapazitätskathode in Li-Ionen-Batterien. Mit einem leitfähigen Nanokomposit aus diesem Material erhält man eine anfängliche Ladungskapazität von 280 mAh g^{-1} und eine spezifische Energie von 1135 Wh kg^{-1} bei $4.7\text{--}1.7 \text{ V}$ und 10 mAg^{-1} .

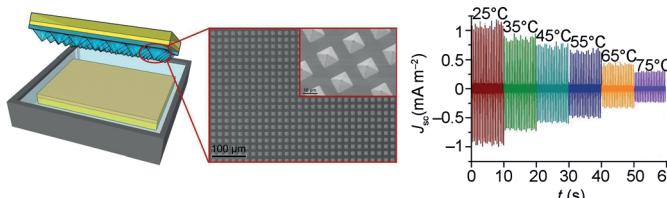


Copolymerisation

D. Takeuchi,* Y. Chiba, S. Takano,
K. Osakada* **12768 – 12772**

Double-Decker-Type Dinuclear Nickel Catalyst for Olefin Polymerization:
Efficient Incorporation of Functional Co-monomers

Innentitelbild



Elektrische Wellenmechanik: Ein neu entworfener triboelektrischer Nanogenerator beruht auf der Kontaktelektrisierung zwischen einer gemusterten Anordnung von Polydimethylsiloxan-Pyramiden und

Wasser. Ein preisgünstiger und einfacher Prototyp des Nanogenerators belegt dessen Potenzial zur Energiegewinnung aus Wellen in Flüssigkeiten sowie als chemischer und Temperatursensor.

Lithiumionenbatterien

S. Afyon, M. Wörle,
R. Nesper* **12773 – 12776**

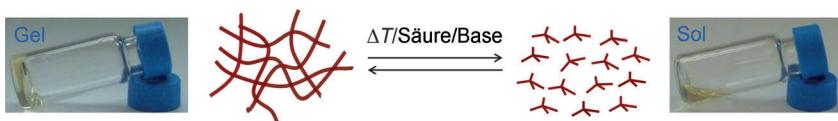
A Lithium-Rich Compound $\text{Li}_7\text{Mn}(\text{BO}_3)_3$ Containing Mn^{2+} in Tetrahedral Coordination: A Cathode Candidate for Lithium-Ion Batteries



Kontaktelektrisierung

Z.-H. Lin, G. Cheng, L. Lin, S. Lee,
Z. L. Wang* **12777 – 12781**

Water–Solid Surface Contact Electrification and its Use for Harvesting Liquid-Wave Energy



Vier Arme: Ein vierfaches Zwitterion, das auf einem Pentaerythritol-Kern basiert, bildet thermoreversible Gele in DMSO. Die Triebkraft für die Gelierung ist die

Bildung ionengepaarter Dimere zwischen den zwitterionischen Einheiten. Das Gel zeigt reversible Gel-Sol-Übergänge, wenn es Säuren oder Basen ausgesetzt ist.

Selbstorganisation

Y. Hisamatsu, S. Banerjee, M. B. Avinash,
T. Govindaraju,
C. Schmuck* **12782 – 12786**

A Supramolecular Gel from a Quadruple Zwitterion that Responds to Both Acid and Base



Cofaktor-Biosynthese

T. Fujishiro, H. Tamura, M. Schick,
J. Kahnt, X. Xie, U. Ermler,
S. Shima* **12787–12790**

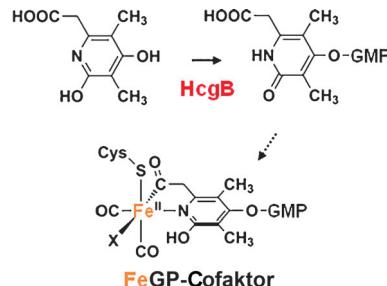


Identification of the HcgB Enzyme in
[Fe]-Hydrogenase-Cofactor Biosynthesis



Innen-Rücktitelbild

[Fe]-Hydrogenase benötigt für seine Aktivität einen Eisen-Guanylypyridinol-(FeGP)-Cofaktor. Die Funktion von HcgB, einem Enzym in der Biosynthese des Cofaktors FeGP, wurde durch strukturelle Genomik prognostiziert und durch Modellreaktionen und verschiedene analytische Methoden bestätigt: HcgB katalysiert die terminale Guanylyltransferase-Reaktion zur Bildung von Guanylypyridinol. GMP = Guanosinmonophosphat.



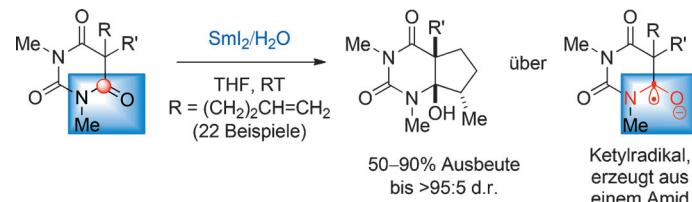
Synthesemethoden



M. Szostak,* B. Sautier, M. Spain,
M. Behlendorf,
D. J. Procter* **12791–12795**



Selective Reduction of Barbituric Acids Using SmI₂/H₂O: Synthesis, Reactivity, and Structural Analysis of Tetrahedral Adducts



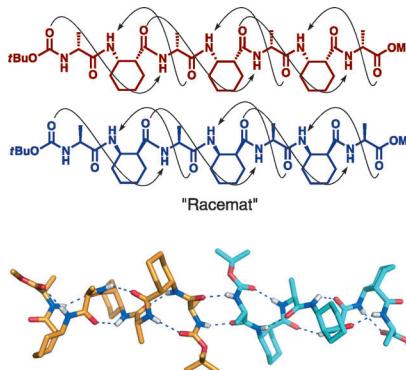
Ein Klassiker: Seit ihrer Entdeckung durch Adolf von Baeyer im Jahr 1864 haben Barbitursäuren in der organischen Synthese eine wichtige Rolle gespielt. Die erste chemoselektive Monoreduktion von

Barbitursäuren liefert nun mono- und bicyclische Halbaminalen über einen allgemeinen Enelektronentransfer unter Polaritätsumkehrung.

Helikale Strukturen



M. Lee, J. Shim, P. Kang, I. A. Guzei,
S. H. Choi* **12796–12799**



Structural Characterization of α/β -Peptides having Alternating Residues: X-ray Structures of the 11/9-Helix from Crystals of Racemic Mixtures

Mit Röntgen-Kristallographie wurden Strukturen der α/β -Peptid-11/9-Helix bestimmt. Die racemischen Verbindungen zeigen eine zentrosymmetrische Kristallpackung mit vollständig gefalteten 11/9-Helixkonformationen. Abgesehen von den unterschiedlichen Wasserstoffbrücken sind die Parameter der 11/9-Helix analog zu denen der 3₁₀-Helix.

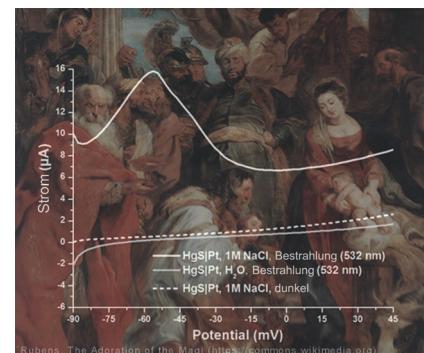
Entfärbung von Pigmenten



W. Anaf, K. Janssens,
K. De Wael* **12800–12803**

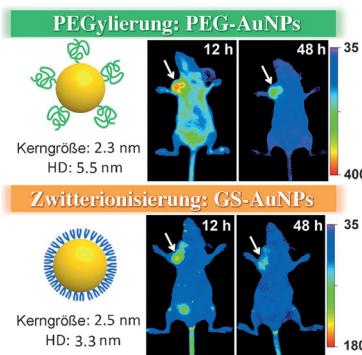
Formation of Metallic Mercury During Photodegradation/Photodarkening of α -HgS: Electrochemical Evidence

Das rote Pigment α -HgS neigt in Gegenwart von Licht und Chloridionen zur Schwärzung. Als Grund für die Zersetzung und Entfärbung werden die Bildung von (schwarzem) β -HgS oder Quecksilbermetall vermutet, doch diese Substanzen wurden noch nicht auf natürlich oder künstlich zersetzer HgS-Farbe nachgewiesen. Elektrochemische Experimente belegen nun die Bildung von Quecksilbermetall in Gegenwart von Licht und Chloridionen.



PEGylierung und Zwitterionisierung

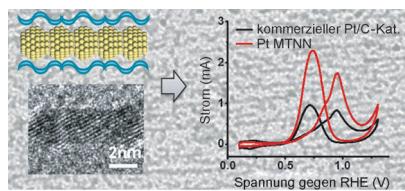
haben individuelle Auswirkungen auf die pharmakokinetischen Eigenschaften von lumineszierenden Goldnanopartikeln (AuNPs) und ihre Anreicherung in Tumoren; beide Strategien begünstigen aber eine effektive renale Clearance. Hoch effiziente und spezifische Anreicherung in Tumoren wurde für PEGylierte AuNPs beobachtet, während sich zwitterionische AuNPs zur schnellen Tumordetektion eignen. HD = hydrodynamischer Durchmesser, GS = Glutathion.



Bildgebungsagentien

J. Liu, M. Yu, X. Ning, C. Zhou, S. Yang,
J. Zheng* — **12804 – 12808**

PEGylation and Zwitterionization: Pros and Cons in the Renal Clearance and Tumor Targeting of Near-IR-Emitting Gold Nanoparticles



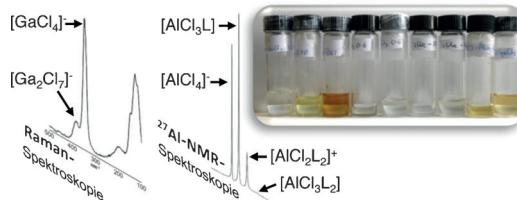
Strukturverstärkte katalytische Aktivität:

Ein Netzwerk aus mehrfach verzweigten Platinanodrähten wirkt als effektiver Elektrokatalysator (siehe Bild). Das Material hat eine größere elektrochemisch aktive Oberfläche und zeigt eine deutlich höhere Aktivität in der Sauerstoffreduktion und Methanoloxidation als kommerzielle Pt/C-Katalysatoren.

Elektrokatalyse

L. Ruan, E. Zhu, Y. Chen, Z. Lin, X. Huang,
X. Duan, Y. Huang* — **12809 – 12813**

Biomimetic Synthesis of an Ultrathin Platinum Nanowire Network with a High Twin Density for Enhanced Electrocatalytic Activity and Durability



Verschiedene Donormoleküle reagieren mit AlCl_3 oder GaCl_3 zu mobilen Flüssigkeiten mit sehr hohem Metallgehalt in Form statistischer Gleichgewichtsmischungen anionischer, kationischer und

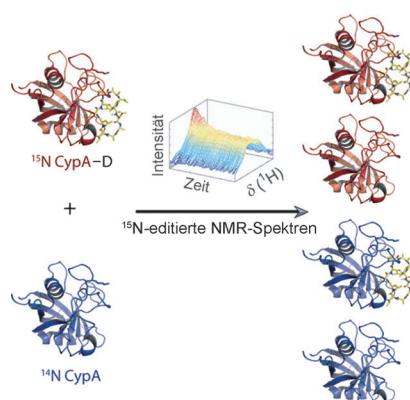
neutraler Komplexe. Diese flüssigen Koordinationskomplexe (LCCs) zeigen hohe Leitfähigkeit, einstellbare Lewis-Acidität und niedrigen Dampfdruck.

Koordinationschemie

F. Coleman, G. Srinivasan,
M. Swadźba-Kwaśny* — **12814 – 12818**

Liquid Coordination Complexes Formed by the Heterolytic Cleavage of Metal Halides

Kinetik per NMR: Obwohl zur Bestimmung der kinetischen Parameter von Ligand-Protein-Komplexen meistens der Ligand entfernt wird, kann das Entfernen des Proteins auch exakte Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten in Lösung liefern (siehe Bild). Analytisch ermittelte und simulierte Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten werden vorgestellt, die durch Entfernen des Proteins erhalten wurden.



Ligand-Protein-Komplexe

H. Launay, B. Parent, A. Page,
X. Hanoullé,*
G. Lippens* — **12819 – 12823**

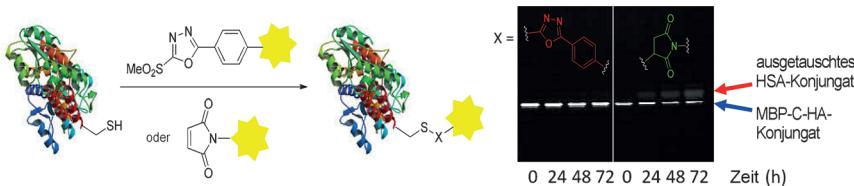
Dissociation Kinetics of a Binary Complex in Solution by Protein Displacement



Biokonjugation

N. Toda, S. Asano,
C. F. Barbas, III* ————— 12824–12828

- █ Rapid, Stable, Chemoselective Labeling of Thiols with Julia–Kocienski-like Reagents: A Serum-Stable Alternative to Maleimide-Based Protein Conjugation



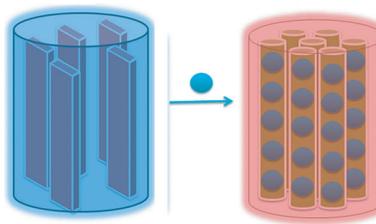
Eine hervorragende Chemoselektivität für Cystein zeichnet Methylsulfonylphenyl-oxadiazol-Verbindungen in verschiedenen Puffern aus. Die resultierenden Protein-konjugate sind in Humanplasma bestän-diger als Cystein-Maleimid-Konjugate

(HSA = Human-Serumalbumin, MBP-C-HA = Maltose bindendes Protein). Diese neue Thiol-Klickreaktion sollte einen Weg für die Bildung stabiler Proteinkonjugate und PEGylierter Proteine eröffnen.

G-Quadruplex

B. G. Rusu, F. Cunin,
M. Barboiu* ————— 12829–12833

- █ Real-Time Optical Detection of Stabilized Artificial G-Quadruplexes Under Confined Conditions



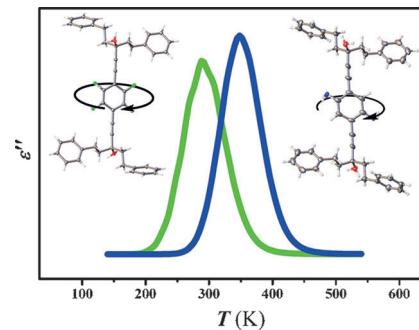
Die Farbe der Selbstorganisation: Poröses Silicium (pSi) kann als Matrixgerüst zur Stabilisierung von G-Quadruplexen auf engem Raum verwendet werden. Wenn sich G-Quadruplexe in den Poren befinden, ändert sich die Farbe des Materials, sodass Einschluss und Stabilisierung der G-Quadruplexe leicht beobachtet werden können.

Rotationsdynamik

Q.-C. Zhang, F.-T. Wu, H.-M. Hao, H. Xu,
H.-X. Zhao,* L.-S. Long,* R.-B. Huang,
L.-S. Zheng ————— 12834–12837

- █ Modulating the Rotation of a Molecular Rotor through Hydrogen-Bonding Interactions between the Rotator and Stator

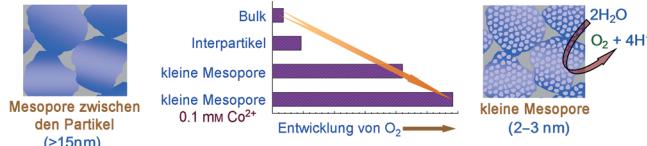
Zwei Rotormoleküle wurden synthetisiert (siehe Bild). Eine frequenz- und temperaturabhängige Studie der Rotordrehung basierend auf dem Imaginärteil der komplexen dielektrischen Konstante (ϵ'') zeigt, dass die Drehung des molekularen Ein-komponenten-Rotors durch Wasserstoff-brücken zwischen Rotor und Stator moduliert werden kann.



Mesoporöse Materialien

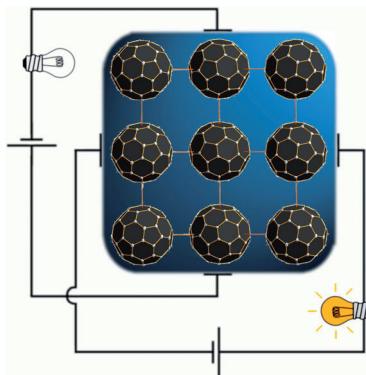
D. Chandra, K. Saito, T. Yui,
M. Yagi* ————— 12838–12841

- █ Crystallization of Tungsten Trioxide Having Small Mesopores: Highly Efficient Photoanode for Visible-Light-Driven Water Oxidation



Kleine Mesoporen sind effizienter: Ein mesoporöser Oxidhalbleiter (Wolf-ram(VI)-oxid) wurde bei 550°C unter Verwendung eines einfachen einstufigen Verfahrens kristallisiert. Das hochkristal-line mesoporöse WO₃ hat eine extrem

große Oberfläche, die zu einer gestei-gerten photoelektrochemische Aktivität bei der Wasseroxidation (siehe Bild) im Ver-gleich zu einem WO₃-Material mit Mesoporen zwischen den Partikeln führt.

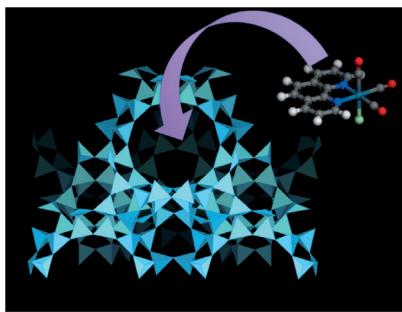


Spin- und Ladungstransport: Die elektronischen und strukturellen Eigenschaften von $KC_{60}(THF)_5 \cdot 2THF$ -Einkristallen wurden untersucht (siehe Bild). Dabei wurde eine eindimensionale elektrische Leitfähigkeit der Kristalle entdeckt, und für den Elektronentransport wurde eine unerwartete Anisotropie beobachtet.

Fulleride

A. Kromer, U. Wedig, E. Roduner,
M. Jansen,
K. Y. Amsharov* — **12842 – 12846**

Counterintuitive Anisotropy of Electron Transport Properties in $KC_{60}(THF)_5 \cdot 2THF$ Fulleride

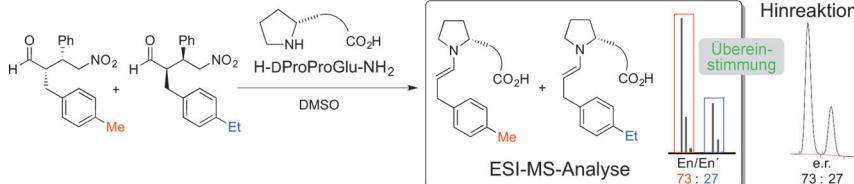


Wer war's? $[Re(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ ($\text{phen} = 1,10\text{-Phenanthrolin}$) wurde in einem Faujasit-Zeolith eingeschlossen. Für dieses Material wurden in der Gegenwart von Lösungsmitteldämpfen Änderungen in Intensität, Wellenlänge und Dauer der Photolumineszenz beobachtet. Jeder Lösungsmitteldampf führt zu einer spezifischen Kombination photophysikalischer Parameter, die somit als Fingerabdruck dieses Dampfes verwendet werden können.

Analyse von Dämpfen

A. Saha, Z. Panos, T. Hanna, K. Huang,
M. Hernández-Rivera,
A. A. Martí* — **12847 – 12850**

Three-Dimensional Solvent-Vapor Map Generated by Supramolecular Metal-Complex Entrapment



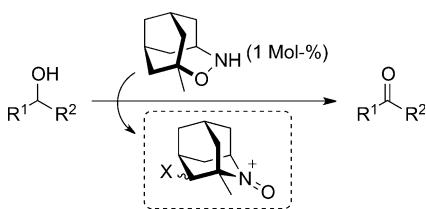
Mit Blick zurück: Die asymmetrische organokatalytische 1,4-Addition von Aldehyden an Nitroolefine wurde mit ESI-MS untersucht. Eine Analyse der Rückreaktion ausgehend von quasienantiomeren massenmarkierten 1,4-Addukten (siehe

Schema) lieferte eindeutige Belege für einen Enamin- anstelle eines Enol-Mechanismus und ermöglichte es, den enantioselektivitätsbestimmenden Schritt zu identifizieren.

Asymmetrische Katalyse

F. Bächle, J. Duschmalé, C. Ebner,
A. Pfaltz,*
H. Wennemers* — **12851 – 12855**

Organocatalytic Asymmetric Conjugate Addition of Aldehydes to Nitroolefins: Identification of Catalytic Intermediates and the Stereoselectivity-Determining Step by ESI-MS



N-O oxidiert: Ein neuer, hoch aktiver Alkoxyamin-Organokatalysator oxidiert Alkohole in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Carbonylverbindungen (siehe Schema). Dabei entsteht zunächst ein Oxoammonium-Ion, das eine aktive Spezies sein könnte.

Synthesemethoden

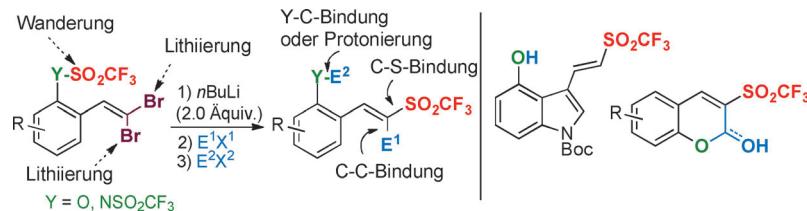
Y. Sasano, K. Murakami, T. Nishiyama,
E. Kwon, Y. Iwabuchi* — **12856 – 12859**

3-Methyl-4-oxa-5-azahomoadamantane: Alkoxyamine-Type Organocatalyst for Alcohol Oxidation



Synthesemethoden

X.-H. Xu, M. Taniguchi, X. Wang,
E. Tokunaga, T. Ozawa, H. Masuda,
N. Shibata* ————— 12860–12863



Stereoselective Synthesis of Vinyl Triflones and Heteroaryl Triflones through Anionic O → C_{Vinyl} and N → C_{Vinyl} Trifluoromethanesulfonyl Migration Reactions

Sechs Umwandlungen, ein Gefäß: Verschiedene di- und trisubstituierte Vinyltriflone sowie mehrere Heteroaryltriflone wurden ausgehend von leicht zugänglichen *gem*-Dibromvinylsubstraten selektiv synthetisiert (siehe Schema, Boc = *tert*-Butoxycarbonyl).

Highlights dieser Methode sind die weiten O → C_{Vinyl}- oder N → C_{Vinyl}-Triflywanderungen und die dreistufige Synthese in nur einem Reaktionsgefäß.

Titelbild

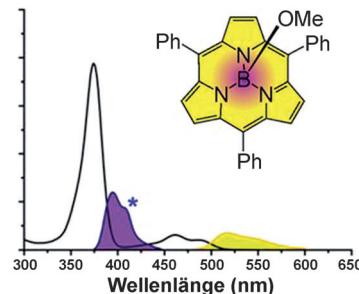


Subporphyrine

J. Sung, P. Kim, S. Saga, S. Hayashi,
A. Osuka,* D. Kim* ————— 12864–12867



S₂ Fluorescence Dynamics of *meso*-Aryl-Substituted Subporphyrins



S₂-Fluoreszenz: Subporphyrine sind faszinierende Verbindungen, aber die Eigenschaften ihrer höherliegenden angeregten Zustände waren bislang nicht bekannt. Die S₂-Fluoreszenz dieser Subporphyrine wurde jetzt untersucht; interne Umwandlung des S₂-Zustandes in den S₁-Zustand geschieht innerhalb von ungefähr 300 fs. Die zwei Übergangsdipolmomente der entarteten S₂-Zustände liegen trotz der C₃-Symmetrie des Subporphyrins orthogonal zueinander vor.

Rücktitelbild

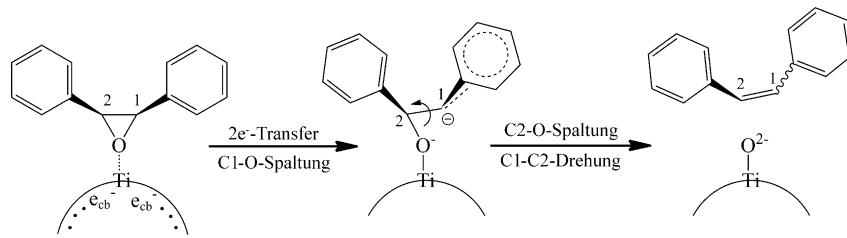


Photochemie

Y. Li, H. Ji, C. Chen,* W. Ma,
J. Zhao ————— 12868–12872

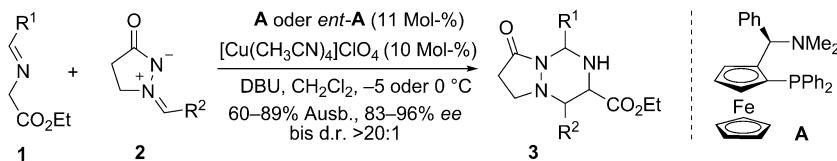


Concerted Two-Electron Transfer and High Selectivity of TiO₂ in Photocatalyzed Deoxygenation of Epoxides



Auf dem richtigen Weg: Bei der photokatalytischen Desoxygenierung von Epoxiden erzeugt ein TiO₂-Partikel durch die konzertierte Übertragung zweier gespeicherter Elektronen ein intermediäres Carbanion, aus dem das Alkenprodukt

entsteht. Dieser Reaktionspfad bedingt die höhere Alken- und Stereoselektivität der photokatalytischen Desoxygenierung im Vergleich zu Umwandlungen über Einelektronentransfer.



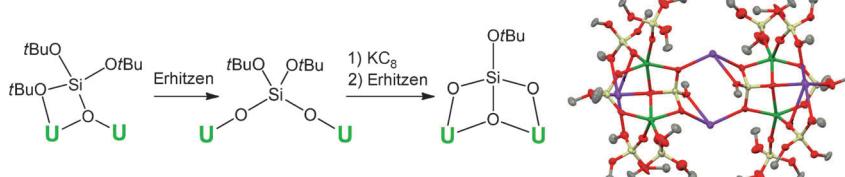
Heterocyclensammlung: Die asymmetrische [3+3]-Cycloaddition von Azomethinylidenen, die sich von den Iminen **1** ableiten, mit Azomethiniminen **2** in Gegenwart eines chiralen Ferrocenylphosphan-Kupferkatalysators liefert hoch funktionalisierte heterocyclische Produkte

3 in hoher Ausbeute mit exzellenter Enantio- und Diastereoselektivität (siehe Schema; DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en). Die 1,3-dipolaren Reaktionspartner können leicht aus Aldehyden hergestellt werden.

Asymmetrische Katalyse

H. Guo,* H. Liu, F.-L. Zhu, R. Na, H. Jiang, Y. Wu, L. Zhang, Z. Li, H. Yu, B. Wang, Y. Xiao, X.-P. Hu,* M. Wang — **12873 – 12877**

Enantioselective Copper-Catalyzed [3+3] Cycloaddition of Azomethine Ylides with Azomethine Imines



Zerfall in höhere Spezies: Die intramolekulare U^{IV}-vermittelte homolytische C–O-Spaltung in U^{IV}-(Alkoxy)siloxo-Komplexen bei tiefer Temperatur mit nachfolgender Reduktion mit KC₈ führte zu ungewöhnlichen Polymetallkomplexen mit Siloxy-,

Silandiolat- und Silantriolatliganden (siehe Beispiel: U grün, Si gelb, K blau, O rot). Solche Verbindungen sind nützliche Vorstufen von Urankeramiken, die für die Katalyse und für die Speicherung verbrauchter Kernbrennstoffe wichtig sind.

Uransiloxide

C. Camp, C. E. Kefalidis, J. Pécaut, L. Maron, M. Mazzanti* — **12878 – 12882**

Controlled Thermolysis of Uranium (Alkoxy)siloxo Complexes: A Route to Polymetallic Complexes of Low-Valent Uranium



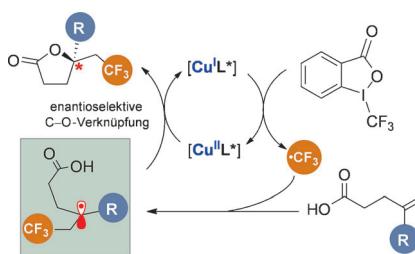
Als Alternative zu N-heterocyclischen Carbenen wurden Bis(amino)cyclopropenylidene (BACs) untersucht. Diese Organokatalysatoren zeigen in der Stetter-Reaktion gegenüber den weithin genutz-

ten Thiazolylidenen und Triazolylidenen einige Vorteile. Außerdem vermitteln sie ausgedehnte Umpolungen von Enalen, und chirale Analoga für enantioselektive Katalysen sind leicht zugänglich.

Synthesemethoden

M. M. D. Wilde, M. Gravel* — **12883 – 12886**

Bis(amino)cyclopropenylidene as Organocatalysts for Acyl Anion and Extended Umpolung Reactions



Radikaler Ansatz: Ein Kupfer-Katalysator-System vermittelt die effiziente enantioselektive Oxytrifluoromethylierung von Alkenen. Mechanistische Studien sprechen für eine metallkatalysierte radikalische Redoxaddition: Auf die Addition eines Trifluormethylradikals folgt die Bildung einer C–O-Bindung durch kupfervermitteltes enantioselektives Abfangen des resultierenden prochiralen Alkyllradikals.

Synthesemethoden

R. Zhu, S. L. Buchwald* — **12887 – 12890**

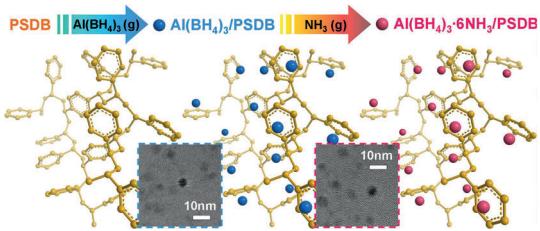
Enantioselective Functionalization of Radical Intermediates in Redox Catalysis: Copper-Catalyzed Asymmetric Oxytrifluoromethylation of Alkenes



Wasserstoffspeicherung

Z. Tang, Y. Tan, X. Chen, L. Ouyang,
M. Zhu,* D. Sun, X. Yu* – **12891–12895**

Immobilization of Aluminum Borohydride Hexammoniate in a Nanoporous Polymer Stabilizer for Enhanced Chemical Hydrogen Storage



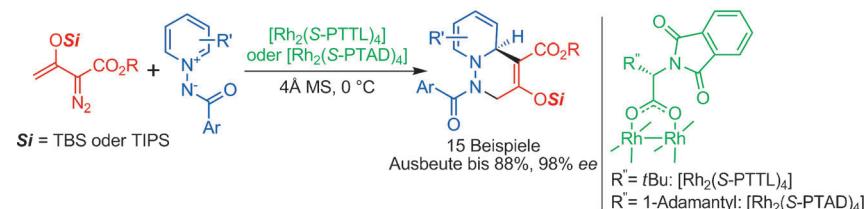
In der Falle: Das gleichmäßig verteilte Nanokomposit $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6\text{NH}_3/\text{PSDB}$ ($\text{PSDB} = \text{Poly(styrol-co-divinylbenzol)}$) wurde durch die Stabilisierung des flüchtigen $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in einem porösen Polymer erhalten.

Die Wasserstoff-Speichereigenschaften dieses Materials sind deutlich besser als die des Bulkmaterials. Eine partielle Regenerierung mit Hydrazin in Ammoniak wird ebenfalls beschrieben.

Asymmetrische Katalyse

X. Xu, P. Y. Zavalij,
M. P. Doyle* – **12896–12900**

Highly Enantioselective Dearomatizing Formal [3+3] Cycloaddition Reactions of *N*-Acyliminopyridinium Ylides with Electrophilic Enol Carbene Intermediates



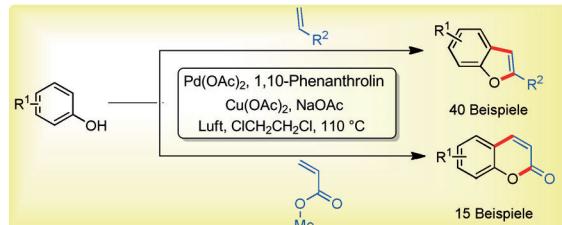
Die Abspaltung von Distickstoff aus Enoldiazoacetaten mithilfe eines Rh^{II} -Katalysators erzeugt Metallenolcarbene, deren anschließende vinyloger Addition an *N*-Acyliminopyridinium-Ylide in einer

effektiven formalen [3+3]-Cycloaddition resultiert. Hoch substituierte 1,2,3,6-Tetrahydropyridazine werden so in hohen Ausbeuten und bis 98% *ee* erhalten.

Heterocyclensynthese

U. Sharma, T. Naveen, A. Maji, S. Manna,
D. Maiti* – **12901–12905**

Palladium-Catalyzed Synthesis of Benzofurans and Coumarins from Phenols and Olefins



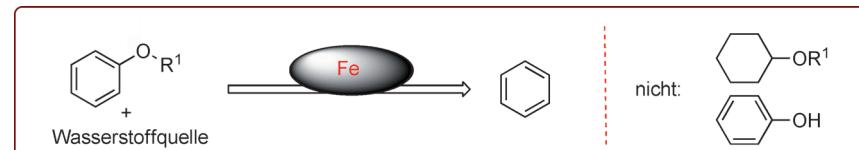
Dreifache C-H-Funktionalisierung: Die mit einer Reihe von Funktionalitäten vereinbare Titelreaktion verknüpft Phenole und nichtaktivierte Olefine über eine

Folge von C-H-Funktionalisierungen. Auf der Grundlage erster Studien werden mögliche Reaktionsmechanismen diskutiert.

Reduktive Spaltung

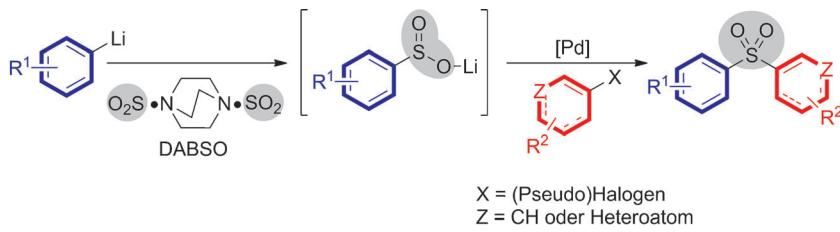
Y. Ren, M. Yan, J. Wang,* Z. C. Zhang,
K. Yao – **12906–12910**

Selective Reductive Cleavage of Inert Aryl C–O Bonds by an Iron Catalyst



Sollbruchstelle: Die reduktive Spaltung inerter arylischer C–O-Bindungen mit einem günstigen Eisen-Katalysator wurde entwickelt. Eine Reduktion des Arens wird bei dieser Reaktion nicht beobachtet. Das Katalyzatorsystem konnte zudem für die

selektive Spaltung der β -O-4-Verknüpfung von Lignin-Modellverbindungen unter einer Wasserstoffatmosphäre verwendet werden und bietet somit eine Möglichkeit zur Depolymerisation von Lignin.



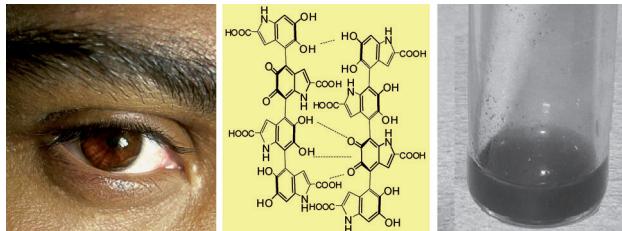
Modulare Synthesen

E. J. Emmett, B. R. Hayter,
M. C. Willis* **12911 – 12915**

Palladium-Catalyzed Three-Component
Diaryl Sulfone Synthesis Exploiting the
Sulfur Dioxide Surrogate DABSO

SO₂ effizient: Eine palladiumkatalysierte Dreikomponentenkupplung verknüpft Aryllithiumverbindungen, SO₂ (freigesetzt aus DABSO als leicht handhabbare Quelle) und Aryl-, Heteroaryl- oder

Alkenyl(pseudo)halogenide unter Bildung einer vielfältigen Sulfonbibliothek. Ein elektronenarmer XantPhos-Ligand unterbindet den Aryl-Aryl-Austausch und ermöglicht hohe Ausbeuten.



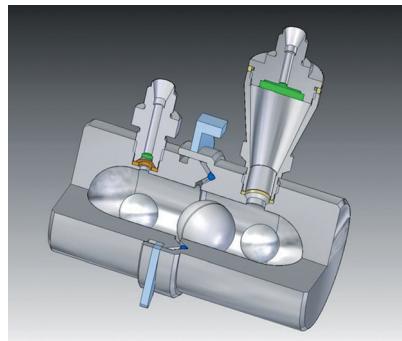
Das Schwarz, das wir tragen: Warum die Natur 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure (DHICA) zur Synthese der (licht)schützenden Eumelanin-Pigmente ausgewählt hat, ist bislang ungeklärt. Im festen Zustand ist synthetisches DHICA-Eumela-

nin ein hoch effizienter Radikalfänger aufgrund eines konformationsbedingt unterbrochenen π -Elektronengerüsts, das zu untypischen optischen und paramagnetischen Eigenschaften und Aggregationsverhalten führt.

Radikalfänger

L. Panzella, G. Gentile, G. D'Errico,
N. F. Della Vecchia, M. E. Errico,
A. Napolitano, C. Carfagna,
M. d'Ischia* **12916 – 12919**

Atypical Structural and π -Electron Features of a Melanin Polymer That Lead to Superior Free-Radical-Scavenging Properties



Geschüttelt, nicht gerührt: Kohlenmonoxid wurde in einer Kugelmühle kontinuierlich oxidiert. Beim Mahlen wird die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich erhöht, diese sinkt jedoch schnell gegen null, wenn der Mahlvorgang gestoppt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Cr₂O₃-katalysierten Reaktion in der Kugelmühle ist bei Raumtemperatur drei Größenordnungen und bei 100°C eine Größenordnung höher als bei vergleichbaren Experimenten in einem Plug-Flow-Reaktor.

Mechanochemische Aktivierung

S. Immohr, M. Felderhoff,
C. Weidenthaler,
F. Schüth* **12920 – 12923**

An Orders-of-Magnitude Increase in the Rate of the Solid-Catalyzed CO Oxidation by In Situ Ball Milling

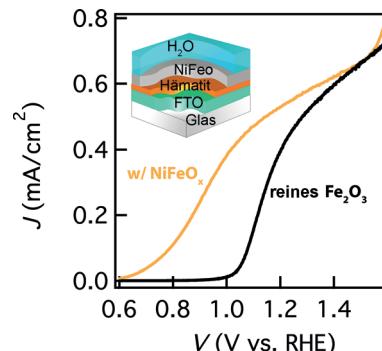


Wasserspaltung

C. Du, X. Yang, M. T. Mayer, H. Hoyt,
J. Xie, G. McMahon, G. Bischoff,
D. Wang* **12924 – 12927**

Hematite-Based Water Splitting with Low Turn-On Voltages

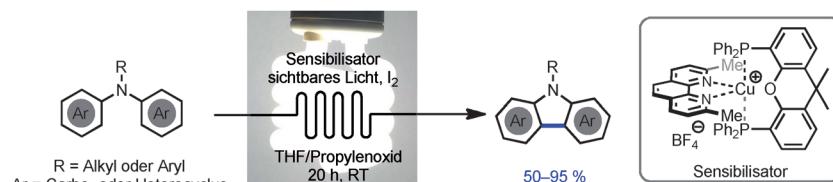
Zusätzliche Lage: Die photoelektrochemische Aktivität von Hämatit in der Wasserspaltung wurde durch Modifikation der Oberfläche mit amorphem NiFeO_x deutlich gesteigert (siehe Auftragung; FTO = fluordotiertes Zinnoxid; RHE = reversible Wasserstoffelektrode). Die gemessene Photospannung erhöht sich von 0.24 auf 0.61 V, woraus sich ein rekordverdächtig niedriges Einschaltpotential von 0.62 V ergibt.



Photochemie

A. C. Hernandez-Perez,
S. K. Collins* **12928 – 12932**

A Visible-Light-Mediated Synthesis of Carbazoles



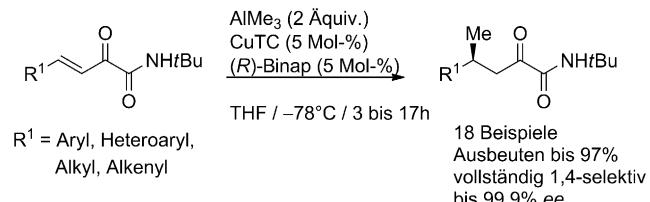
Die photosynthetische Herstellung von *N*-Aryl- und *N*-Alkyl-substituierten Carbazonen erfolgt mit kontinuierlichem Durchfluss, sichtbarem Licht und einem *in situ* aufgebauten Cu-basierten Sensibilisator

(siehe Bild). Die Methode ist mild und effizient und ermöglicht die direkte Synthese einer Vielzahl von Carbazonen mit verschiedenen Substituenten, Heterocyclen und komplexen Kohlenstoffgerüsten.

Asymmetrische Katalyse

S. Goncalves-Contal, L. Gremaud,
A. Alexakis* **12933 – 12936**

Enantioselective Copper-Catalyzed Conjugate Addition of Trimethylaluminum to β,γ -Unsaturated α -Ketoamides: Efficient Access to γ -Methyl-Substituted Carbonyl Compounds



Vollständig regioselektiv reagieren β,γ -ungeättigte α -Ketoamide bei der Umsetzung mit Trimethylaluminium zu den 1,4-Addukten, die in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten und Enantioselektivitäten erhalten werden. Der Aufbau γ -methylier-

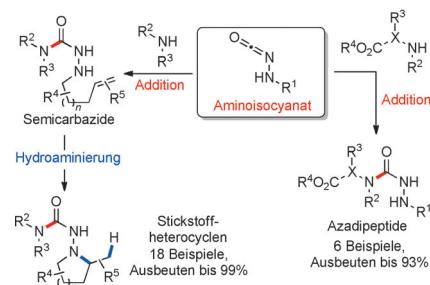
ter Carbonylmotive – Schlüsselbausteine in vielen Naturstoffen – zeigt die Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens in der Synthese. Binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl, TC = Thiophen-carboxylat.

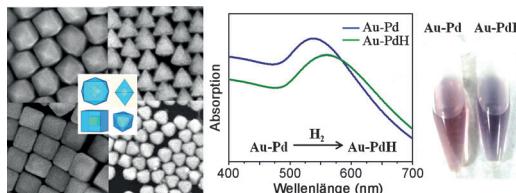
Hydroaminierungen

C. Clavette, J.-F. Vincent Rocan,
A. M. Beauchemin* **12937 – 12940**

Diversity-Oriented Synthesis of Hydrazine-Derived Compounds from Amino Isocyanates Generated In Situ

Maskiertes Reagens: Stickstoffsubstituierte Isocyanate sind seltene Verbindungen mit nahezu unerforschtem Potenzial für die Synthese. Einfache maskierte Vorstufen können *in situ* amphotere Aminoisocyanat-Intermediate freisetzen, was nach Zusatz von Aminen die Synthese komplexerer Hydrazinderivate ermöglicht. Dieses Reaktionsverhalten wurde zum Aufbau von Azadipeptid-Analoga und in einer Substitutions-Hydroaminierungs-Sequenz genutzt.





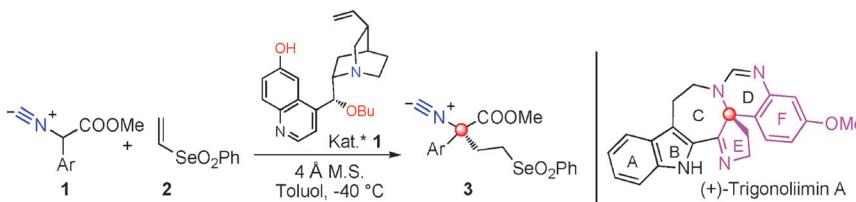
Absorption zeigt Absorption an: Die Oberflächenplasmonenresonanzbande von tetrahexaedrischen, oktaedrischen und kubischen Au/Pd-Kern/Schale-Nanokristallen wird bei Absorption von Wasserstoff in die Pd-Schale stark rotverschoben. Diese reversible Spektralver-

schiebung könnte für die Entwicklung von Sensoren für Wasserstoffgas genutzt werden. Bei den Kern-Schale-Oktaedern lässt sich die Wasserstoffabsorption sogar mit dem bloßen Auge erkennen (siehe Bild).

Nanokristallsensoren

C.-Y. Chiu, M. H. Huang* 12941–12945

Polyhedral Au–Pd Core–Shell Nanocrystals as Highly Spectrally Responsive and Reusable Hydrogen Sensors in Aqueous Solution



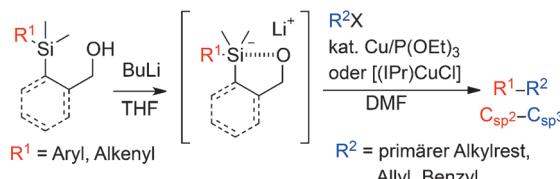
Auf Michaels Spuren: In Gegenwart von Katalysator **1** liefert die Titelreaktion mit ausgezeichneten Ausbeuten und Enantioselektivitäten die Michael-Addukte, welche glatt in α,α' -disubstituierte α -

Aminosäuren umgewandelt werden können. Enantioselektive Totalsynthesen von (+)- und (-)-Trigonoliimin A nutzen ein auf diesem Weg erhaltenes Michael-Addukt. M.S. = Molekularsieb.

Organokatalyse

T. Buyck, Q. Wang,
J. Zhu* 12946–12950

Catalytic Enantioselective Michaelis-Menten Addition of α -Arylisocyanacetates to Vinyl Selenone: Synthesis of α,α -Disubstituted α -Amino Acids and (+)- and (-)-Trigonoliimine A



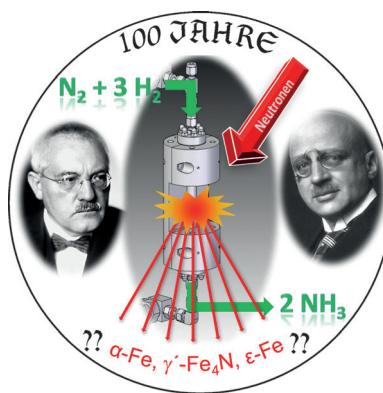
Koordination ist gefragt: Die Titelreaktion mit primären Alkyliodiden oder Allyl/Benzylhalogeniden als elektrophile Kupplungspartner C(sp³)-X gelingt durch intramolekulare Aktivierung über Alkoxid-

koordination. Die Alkylierung ist verträglich mit zahlreichen funktionellen Gruppen, so auch mit freien Hydroxygruppen. IPr = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden.

Kreuzkupplungen

A. Tsubouchi,* D. Muramatsu,
T. Takeda* 12951–12954

Copper(I)-Catalyzed Alkylation of Aryl- and Alkenylsilanes Activated by Intramolecular Coordination of an Alkoxide



Mit In-situ-Neutronenbeugung kann die Kristallstruktur eines Ammoniaksynthese-Katalysators unter Reaktionsbedingungen untersucht werden, die denen des Haber-Bosch-Verfahrens nahekommen. Trotz ausreichender thermodynamischer Triebkraft zur Nitridierung von Eisen wurde für den Katalysator bei einer selbstgenerierten NH₃-Konzentration von 12.6 Vol.-% bei 425 °C und 75 bar nach einer Standzeit von 88 h kein Hinweis auf Volumeneinbau von Stickstoff beobachtet.

Ammoniaksynthese

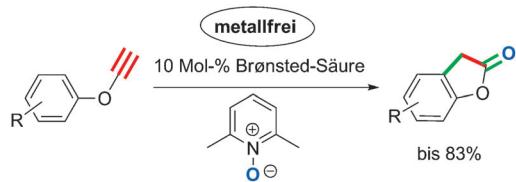
T. Kandemir, M. E. Schuster, A. Senyshyn,
M. Behrens,* R. Schlögl* 12955–12959

Über die Realstruktur von „Ammoniakeisen“ und ihre Stabilität während des Haber-Bosch-Verfahrens



Heterocyclensynthese

K. Graf, C. L. Rühl, M. Rudolph,
F. Rominger,
A. S. K. Hashmi* **12960–12964**



Metalfreie oxidative Cyclisierung von Alkinyl-Aryl-Ethern zu Benzofuranonen

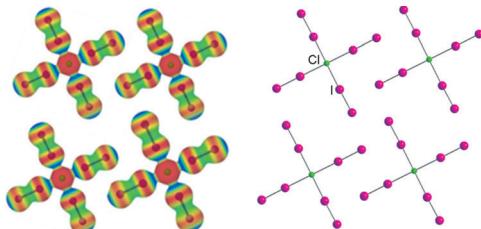
Aus leicht zugänglichen Phenolen wurden substituierte Aryl-Alkinyl-Ether hergestellt, deren Umsetzung mit einem *N*-Oxid als Oxidationsmittel in Gegenwart katalytischer Mengen einer Brønsted-Säure effektiv Benzofuranone ergibt. Nichttermi-

nale Alkinylether durchlaufen dabei eine 1,2-Hydrid-Verschiebung, die zu Phenylacrylaten führt. Somit können aktivierte Alkine auch in Abwesenheit von Metallkatalysatoren als α -Oxycarben-Vorstufen genutzt werden.

Polyinterhalogenide

C. Walbaum, M. Richter, U. Sachs,
I. Panterburg, S. Riedel,* A.-V. Mudring,*
G. Meyer* **12965–12968**

Iod-Iod-Bindungen machen Tetra(diiod)chlorid, $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$, planar



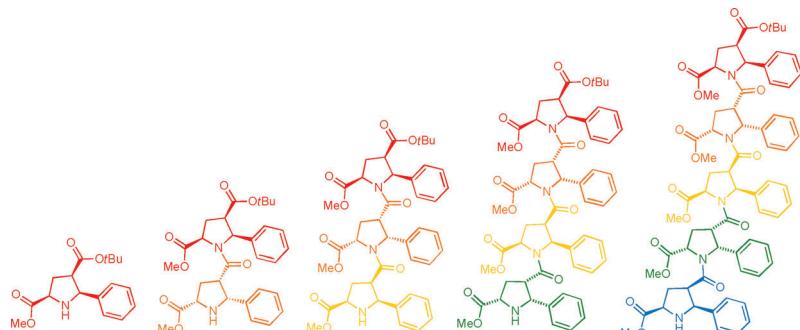
Planar statt tetraedrisch! Das Polyinterhalogenid $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$, das in der Gasphase tetraedrisch wäre, nimmt in den Kristallen von $[(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{I}_2\text{b}15\text{c}5)_2][\text{Cl}(\text{I}_2)_4]$ eine planare Struktur ein ($\text{I}_2\text{b}15\text{c}5 = \text{Diiodbenzo-15-Krone-5}$). Neben anderen Effekten wie

elektrostatischer Anziehung zwischen kationischen und planaren anionischen Schichten spielen auch Iod-Iod-Bindungen mit σ -Loch-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle.

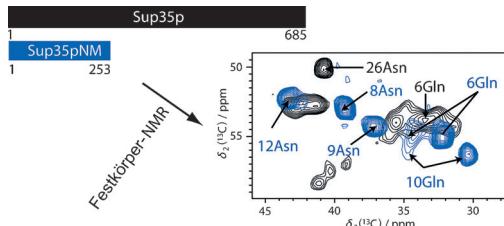
β -Peptide

K. V. Kudryavtsev,* P. M. Ivantcova,
A. V. Churakov, S. Wiedmann, B. Luy,
C. Muhle-Goll, N. S. Zefirov,
S. Bräse* **12969–12973**

Alternierende asymmetrische Selbstinduktion in funktionalisierten Pyrrolidin-Oligomeren



Der Regenbogen der Pyrrolidine: Rot Orange Gelb Grün Blau (Indigo Violett)



Das Ganze ist nicht die Summe der Teile: Fibrillen bilden sich sowohl vom Volllängen-Sup35-Prionenprotein als auch von seiner isolierten NM-Domäne. Eine Konformationsanalyse der beiden Proteine

belegt, dass Sup35NM und seine Fragmente – oft als bequeme Modelle verwendet, um die Bildung von Prionfibrillen zu untersuchen – eine ganz andere Konformation der Prionendomäne zeigen.

Festkörper-NMR-Spektroskopie

N. Luckgei, A. K. Schütz, L. Bousset,
B. Habenstein, Y. Sourigues,
C. Gardiennet, B. H. Meier,* R. Melki,*
A. Böckmann* **12974 – 12978**

Die Konformation der Prionendomäne von Sup35: isoliert und im Kontext des Volllängen-Proteins



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).

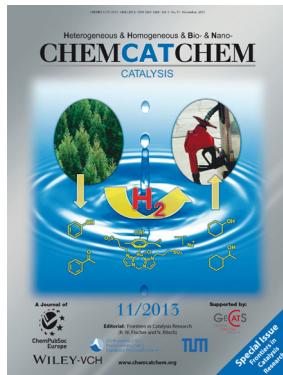


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

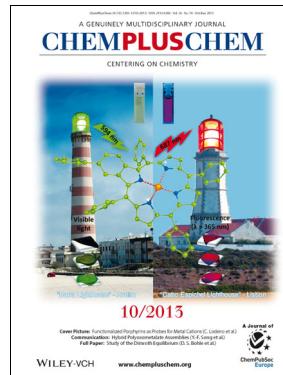
Weitere Informationen zu:



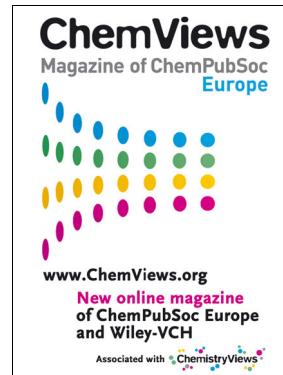
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org

Abstracts bei Zuschriften

Ab Januar 2014 werden die Zuschriften in der *Angewandten Chemie* eine Zusammenfassung (einen Abstract) als ersten Absatz enthalten. Bitte reichen Sie darum ab sofort jede neue Zuschrift mit einem solchen Text ein. Bitte beachten Sie dabei folgende Punkte, die Sie ausführlicher auch in unseren Hinweisen für Autoren auf der Homepage der Zeitschrift unter Punkt 3.1 finden können:

Im Abstract sollten die **Motivation** für die Arbeit, die angewendeten **Methoden**, die **Ergebnisse** und die **Schlussfolgerungen** in zusammen maximal 1000 Zeichen präsentiert werden. Der Abstract sollte mehrere Schlüsselwörter enthalten, die den Beitrag bei Online-Recherchen leicht finden lassen, und er sollte keine Hinweise auf graphische Elemente und Tabellen des Beitrags oder auf Literaturstellen enthalten.