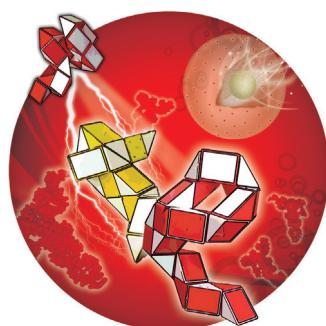




... mit Mule könnte dessen Ubiquitinierung katalysieren und einen apoptotischen Signalweg in Krebszellen verstärken. In ihrer Zuschrift auf S. 14462 ff. identifizieren Z. Zhang und Mitarbeiter eine Verbindung, die diese beiden Proteine aneinander bindet, indem sie ein nichthelikales QRN-Motiv auf Mcl-1 in eine helikale Konformation überführt.

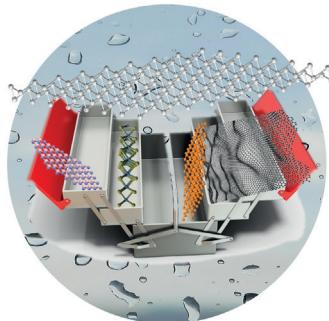
Lipid-Doppelschichten

In ihrer Zuschrift auf S. 14452 ff. stellen O. K. Castell et al. Tröpfchen-Netzwerke vor, die durch Lipidmembranen separiert sind und in einer semi-permeablen Schale verpackt wurden.



Regulatorische RNA

N. Sugimoto und Mitarbeiter zeigen in der Zuschrift auf S. 14527 ff., dass tRNA bei onkogenen mRNAs einen Wechsel von einer G-Quadruplex in eine Haarnadel-Konformation bewirken kann.



Zweidimensionale Materialien

In der Zuschrift auf S. 14557 ff. beschreiben G. Abellán, F. Zamora et al. die Synthese stabiler Suspensionen aus hochwertigem, ein- oder mehrlagigem Antimonen durch Flüssigphasenexfoliation unter Ultraschallbehandlung.

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*

14408 – 14411

Autoren-Profile



„The most important thing I learned from my parents is diligence.

My favorite food is steamed fish ...“

Dies und mehr von und über Jun Chen finden Sie auf Seite 14412.

Jun Chen _____ 14412



U.-P. Apfel



J. P. Maier



J.-Q. Yu



H. Maier

Nachrichten

Wöhler-BASF-Nachwuchspreis:

U.-P. Apfel _____ 14413

Wheland-Medaille: J. P. Maier ____ 14413

MacArthur Fellowship: J.-Q. Yu ____ 14413

Sonderpreis des FCI: H. Maier ____ 14413

Bücher

Chemistry as a Game of Molecular Construction

Sason Shaik, Racheli Ben-Knaz Wakshlak, Usharani Dandamudi, Dina A. Sharon, einem Vorwort von Roald Hoffmann.

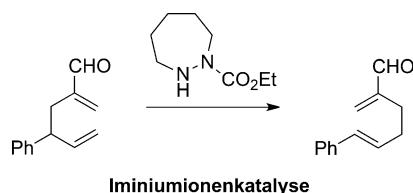
rezensiert von P. Cintas* _____ 14414

Highlights

Organokatalyse

K. Gebauer,
C. Schneider* **14416–14418**

Die erste organokatalytische Cope-Umlagerung



Auf dem Konzept der Iminiumionenkatalyse beruht die erste breit anwendbare organokatalytische Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadien-2-carbaldehyden. Ein Di-azepankatalysator zeigt optimale katalytische Aktivität und konnte darüber hinaus chiral modifiziert werden.

Kurzaufsätze

Goldkatalyse

R. Ciriminna, E. Falletta, C. Della Pina,
J. H. Teles,* M. Pagliaro* **14420–14428**

Industrielle Anwendungen von Goldkatalysatoren



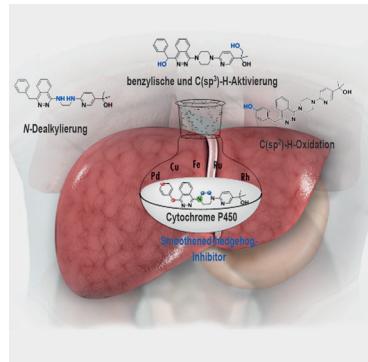
Goldene Aussichten? Seit kurzem werden Goldkatalysatoren großtechnisch in der Industrie eingesetzt. Dieser Kurzaufsatz analysiert die Rahmenbedingungen und Hindernisse auf dem langen Weg von der Entdeckung der Goldkatalyse bis hin zu ihrer großtechnischen Anwendung. Das Bild zeigt eine Carbid-basierte PVC-Anlage in China für die Gold-katalysierte Hydrochlorierung von Acetylen (Bildquelle: United Nations Environment Programme und dessen Global Mercury Partnership).

Aufsätze

Medizinische Chemie

J. Genovino, D. Sames, L. G. Hamann,
B. B. Touré* **14430–14451**

Die Erschließung von Wirkstoffmetaboliten durch übergangsmetallkatalysierte C-H-Oxidation: die Leber als Inspiration für die Synthese



Frei von der Leber weg: Dieser Aufsatz versucht sich an einer Antwort auf eine wichtige Frage für die Praxis der pharmazeutischen Industrie: Können klassische und moderne chemische C-H-Oxidationen Biotransformationen bei der Synthese von Wirkstoffmetaboliten ergänzen? Solche Metaboliten werden während aller Phasen der Wirkstoffsuche und -entwicklung benötigt, ihre Synthese ist jedoch noch immer ein ungelöstes Problem.

Zuschriften

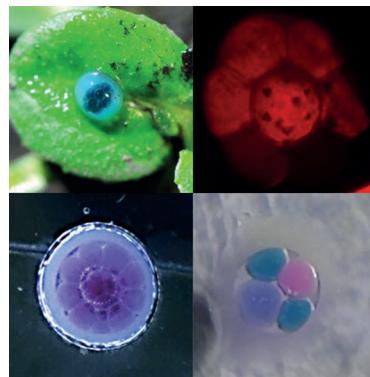
Lipid-Doppelschichten

D. K. Baxani, A. J. L. Morgan,
W. D. Jamieson, C. J. Allender,
D. A. Barrow,
O. K. Castell* **14452–14457**

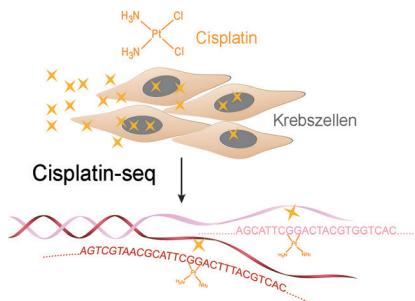


Bilayer Networks within a Hydrogel Shell: A Robust Chassis for Artificial Cells and a Platform for Membrane Studies

Verkapseltes Tropfen-Netzwerke: Durch Lipidmembranen abgetrennte Tropfen-Netzwerke wurden in einer semipermeablen Schale verkapselt. Diese zellartigen Materialien können definierte Kammern räumlich segregieren und kommunizieren mit der Außenwelt über rekonstituierte Membranproteine. Solche mikrofluidisch hergestellten Membrangebilde sind in diversen Umgebungen stabil.



Frontispiz



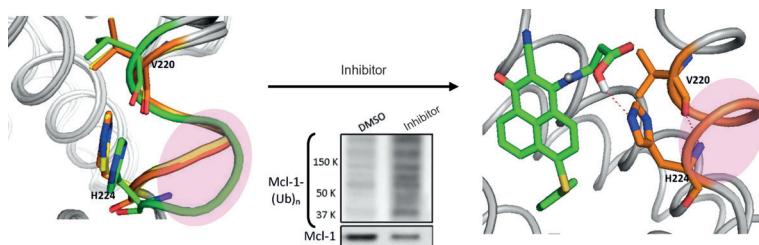
Basenspezifisch: Das potente Krebsmedikament Cisplatin induziert Zelltod durch Quervernetzung von DNA. „Cisplatin-seq“ ist ein neuer Ansatz zur Identifizierung von Cisplatin-modifizierten DNA-Stellen im Humangenom mit basenspezifischer Auflösung.

Cisplatin

VIP

X. Shu, X. Xiong, J. Song, C. He,*
C. Yi* ————— 14458–14461

Base-Resolution Analysis of Cisplatin-DNA Adducts at the Genome Scale



Signalwirkung: NMR-Methoden und Struktur-Aktivitäts-Studien zeiern, dass ein niedermolekularer Inhibitor die Bildung einer helikalen Konformation aus dem flexiblen QRN-Motiv über Wechselwirkung mit His224 induzieren kann.

Dadurch wird in lebenden Zellen die deaktivierende Mcl-1-Ubiquitinierung möglich, die einen pharmakologischen Angriffspunkt im Mcl-1-Signalweg darstellt.

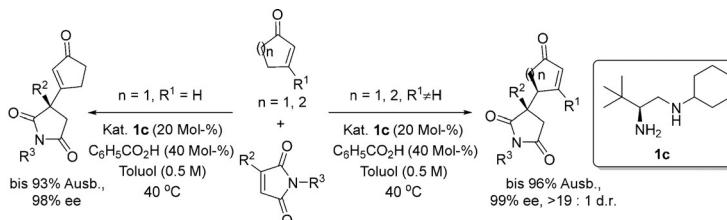
Inhibitoren

VIP

T. Song, Z. Wang, F. Ji, Y. Feng, Y. Fan, G. Chai, X. Li, Z. Li, Z. Zhang* ————— 14462–14468

Deactivation of Mcl-1 by Dual-Function Small-Molecule Inhibitors Targeting the Bcl-2 Homology 3 Domain and Facilitating Mcl-1 Ubiquitination

Titelbild



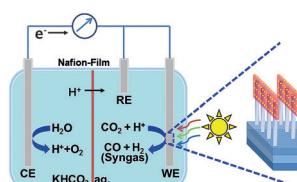
Folge dem Weg: Die asymmetrische Titelreaktion führt zum Aufbau von chiralen quartären Kohlenstoffzentren mit exzellenter Diastereoselektivität. Mit 2-Cyclopentenon findet eine beispiellose

Isomerisierung statt, die einen enantioselektiven Weg für die Knüpfung von C-C-Bindungen an der β-Position von 2-Cyclopentenon bereitstellt.

Organokatalyse

C. Zou, C. Zeng, Z. Liu, M. Lu, X. Sun, J. Ye* ————— 14469–14473

γ'-Selective Functionalization of Cyclic Enones: Construction of a Chiral Quaternary Carbon Center by [4+2] Cycloaddition/Retro-Mannich Reaction with 3-Substituted Maleimides



Die Mischung macht's: Syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) mit einstellbarer Zusammensetzung wird durch Reduktion von CO_2 und H_2O in einer wässrigen photoelektrochemischen Zelle erzeugt. Eine Umsatzzahl von 1330 und ein hoher Faradayscher Wirkungsgrad von 70% für CO bei einem Unterpotential von 180 mV werden erzielt. Die guten Werte sind auf eine starke Lichtabsorption des p-n-Si, eine effiziente Elektronenextraktion der Ga-Nanodrähte und eine schnelle Oberflächenreaktionskinetik der Cu-ZnO-Kokatalysatoren zurückzuführen.

CO₂-Reduktion

VIP

S. Chu, S. Fan, Y. Wang, D. Rossouw, Y. Wang, G. A. Botton, Z. Mi* ————— 14474–14478

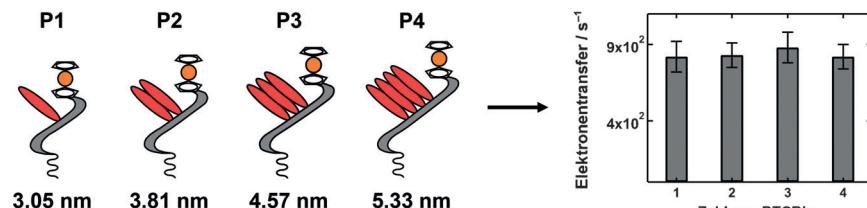
Tunable Syngas Production from CO_2 and H_2O in an Aqueous Photoelectrochemical Cell

Inhalt

Molekulare Elektronik

A. G. Wardrip, A. Mazaheripour,
N. Hüsker, J.-M. Jocson, A. Bartlett,
R. C. Lopez, N. Frey, C. B. Markegard,
G. Kladnik, A. Cossaro, L. Floreano,
A. Verdini, A. M. Burke, M. N. Dickson,
I. Kymissis, D. Cvetko, A. Morgante,
S. Sharifzadeh, H. D. Nguyen,
A. A. Gorodetsky* **14479–14483**

- Length-Independent Charge Transport in Chimeric Molecular Wires



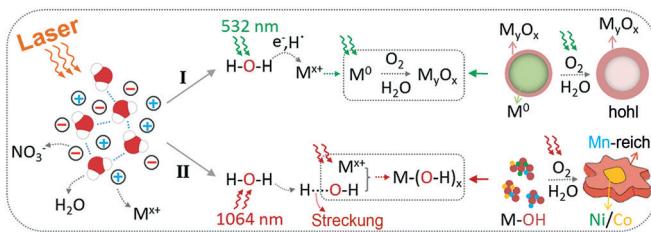
Lange Leitung? Egal! Der Ladungstransport durch selbstorganisierte Monolagen aus DNA-inspirierten molekularen Perylenendiimid-Drähten wurde elektrochemisch untersucht. Die Geschwindigkeit des Elektronentransports durch diese chimä-

ren Drähte erwies sich als im Wesentlichen unabhängig von ihrer Länge. Dieser Befund kann neue Möglichkeiten für die Entwicklung fortgeschrittenere molekular-elektronischer Bauelemente eröffnen.

Photochemie

K.-Y. Niu, L. Fang, R. Ye, D. Nordlund,
M. M. Doeff, F. Lin,
H. Zheng* **14484–14488**

- Tailoring Transition-Metal Hydroxides and Oxides by Photon-Induced Reactions

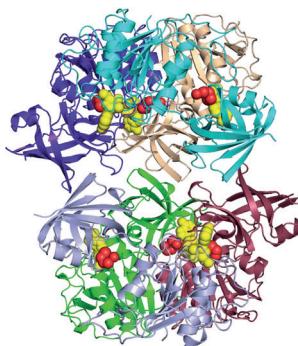


Photoneninduzierte Reaktionen: Zwei verschiedene Reaktionswege, nämlich die photoneninduzierte Redoxreaktion durch Einstrahlung von 532-nm-Laserlicht und die Hydrolyse durch Einstrahlung von 1064-nm-Laserlicht, wurden vergleichend

untersucht. Abhängig von der Wellenlänge können somit spezifische hydroxidische oder oxidische Übergangsmetall-nanostrukturen durch Laserbestrahlung der wässrigen Vorstufenlösungen hergestellt werden.

Biokatalyse

H. Sun, W. L. Yeo, Y. H. Lim, X. Chew,
D. J. Smith, B. Xue, K. P. Chan,
R. C. Robinson, E. G. Robins, H. Zhao,*
E. L. Ang* **14489–14492**



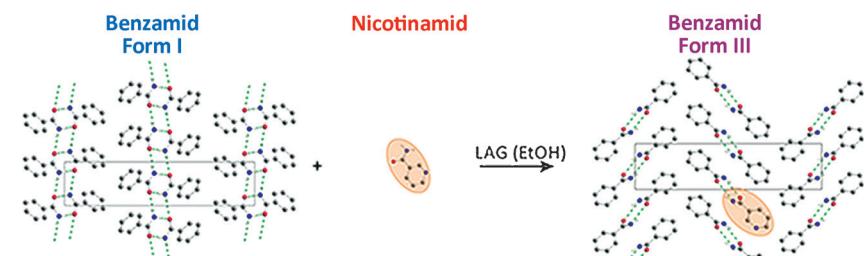
- Directed Evolution of a Fluorinase for Improved Fluorination Efficiency with a Non-native Substrate

Weil sie so substratspezifisch sind, lassen sich Fluorinasen nur schwer maßschneidern. Eine Fluorinase (siehe Struktur) konnte aber mittels gerichteter Evolution so modifiziert werden, dass die Varianten eine höhere Aktivität für das nichtnative Substrat 5'-Chlor-5'-desoxyadenosin aufweisen. Kinetische Studien belegen eine Beschleunigung des ersten Reaktionsschritts, und Strukturdaten deuten eine engere Bindung von S-Adenosyl-L-methionin als Folge der Mutationen an.

Polymorphe Materialien

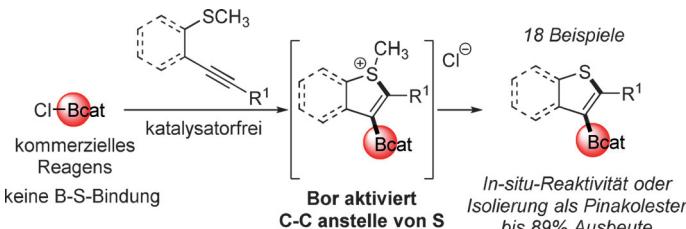
F. Fischer, S. Greiser, D. Pfeifer, C. Jäger,
K. Rademann,
F. Emmerling* **14493–14497**

- Mechanochemically Induced Conversion of Crystalline Benzamide Polymorphs by Seeding



Gestaltwandler: Mechanochemisch induziert wandelt sich Benzamid aus der Form I in das metastabile Polymorph der

Form III um. Katalytische Mengen an Nicotinamid wirken als Keime für den mechanochemischen Prozess.



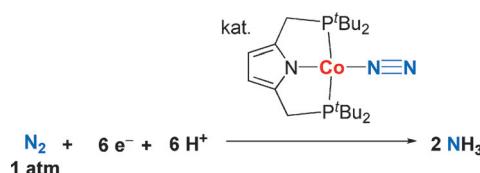
Borylierende Cyclisierungen: Die erste ringbildende Thioboration von C-C- π -Bindungen wird vorgestellt. Die erhaltenen borylierten Benzothiophene können *in situ* in einer Vielzahl von Derivatisie-

rungsreaktionen eingesetzt werden. Mechanistische Studien sprechen für eine Bor-induzierte Aktivierung des Alkins, gefolgt von elektrophiler Cyclisierung.

C-C-Aktivierung

D. J. Faizi, A. J. Davis, F. B. Meany,
S. A. Blum* **14498–14502**

Catalyst-Free Formal Thioboration to Synthesize Borylated Benzothiophenes and Dihydrothiophenes



Cobalt-Distickstoff-Komplexe mit anionischen PNP-Pinzetteliganden ermöglichen die direkte Bildung von Ammoniak aus molekularem Distickstoff unter milden Reaktionsbedingungen. Bis zu

15.9 Äquivalente Ammoniak wurden relativ zur eingesetzten Menge an Katalysator erhalten, zusammen mit einem Äquivalent Hydrazin (17.9 Äquivalente fixierte N-Atome).

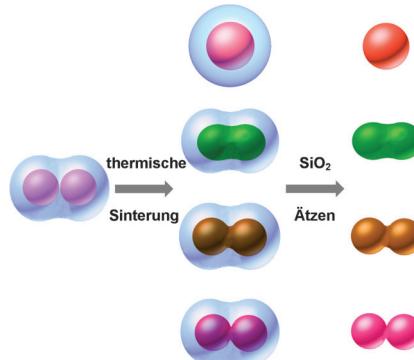
Stickstofffixierung

S. Kuriyama, K. Arashiba, H. Tanaka,
Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa,*
Y. Nishibayashi* **14503–14507**

Direct Transformation of Molecular Dinitrogen into Ammonia Catalyzed by Cobalt Dinitrogen Complexes Bearing Anionic PNP Pincer Ligands

Innentitelbild

Metamorphose im Silika-Kokon: Ein Ag⁺-„verlötetes“ Au-Nanopartikel(NP)-Dimer wird in einen SiO₂-Nanoreaktor eingebettet und bei erhöhten Temperaturen gesintert. Die resultierenden Strukturen zeigen ein breit abstimmbares Charge-Transfer-Plasmon (CTP), das einen Wellenlängenbereich von 800 nm überspannt. Das Ausmaß der Formumwandlung des NP-Dimers beim Sintern stimmt die Verschiebung der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR) vom sichtbaren in den nahen Infrarotbereich ab.



Plasmonische Nanopartikel

L. L. Fang, Y. L. Wang, M. Liu, M. Gong,
A. Xu, Z. X. Deng* **14508–14512**

Dry Sintering Meets Wet Silver-Ion „Soldering“: Charge-Transfer Plasmon Engineering of Solution-Assembled Gold Nanodimers From Visible to Near-Infrared I and II Regions

Come on baby, do the locomotion: In einem Modell für rückläufige und rechtsläufige biologische Kriechbewegungen (repräsentiert durch Regenwurm bzw. Schnecke) stellen oszillierende Wellen die Nervenimpulse und reponsive Gele die Muskeln dar. In Simulationen wird die Asymmetrie der Pulswellen mithilfe räumlich inhomogener Belichtung moduliert, was im Gel zu Übergängen zwischen den beiden Bewegungsformen führt.



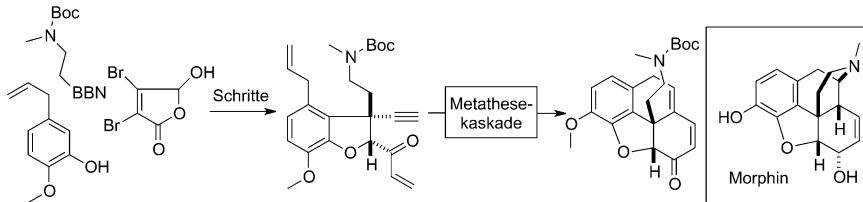
Ungleichgewichtsprozesse

L. Ren, W. She, Q. Gao,* C. Pan, C. Ji,
I. R. Epstein* **14513–14517**

Retrograde and Direct Wave Locomotion in a Photosensitive Self-Oscillating Gel

Totalsynthese

S. Chu, N. Münster, T. Balan,
M. D. Smith* **14518–14521**



A Cascade Strategy Enables a Total Synthesis of (\pm)-Morphine

Ein klassisches Synthesziel: Eine neue Totalsynthese von (\pm)-Morphin setzt zwei entscheidende strategische Cyclisierungen ein: 1) die diastereoselektive lichtvermittelte Cyclisierung eines O-arylierten Butyrolacton zur Bildung eines tricycli-

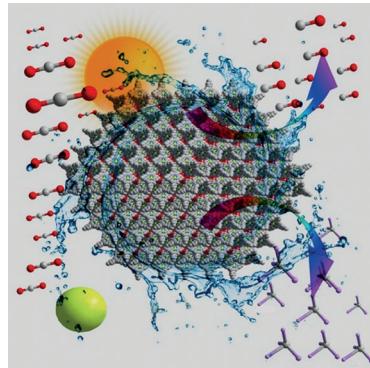
schen *cis*-anellierten Benzofurans und 2) eine En-In-En-Kaskade/Ringschluss-metathese zum Aufbau des tetracyclischen Morphinkerns. Die stereoselektive Synthese liefert Morphin in einer Gesamtausbeute von 6.6%.

Einzelatomkatalysatoren

H. Zhang, J. Wei, J. Dong, G. Liu, L. Shi,
P. An, G. Zhao, J. Kong, X. Wang, X. Meng,
J. Zhang, J. Ye* **14522–14526**

Efficient Visible-Light-Driven Carbon Dioxide Reduction by a Single-Atom Implanted Metal–Organic Framework

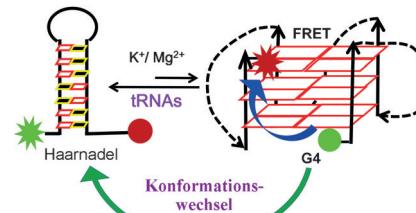
Elementar: In einem ausgedehnten MOF dispergierte einzelne Co-Atome dienen als Photokatalysator für die effiziente CO₂-Reduktion. Eine gerichtete Wanderung photochemisch erzeugter Excitonen von Porphyrin- zu den katalytischen Cobalt-Zentren liefert langlebige Elektronen für den Reduktionsprozess.

**Regulatorische RNAs**

A. B. Rode, T. Endoh,
N. Sugimoto* **14527–14531**

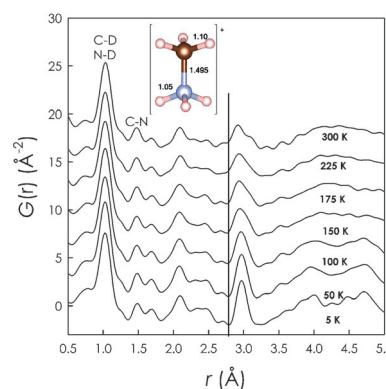
tRNA Shifts the G-quadruplex–Hairpin Conformational Equilibrium in RNA towards the Hairpin Conformer

Das Gleichgewicht zwischen G-Quadruplex- und Haarnadelstruktur von klinisch wichtigen mRNAs scheint biologische Prozesse zu steuern. Nichtcodierende tRNAs verschieben dieses Gleichgewicht merklich zugunsten des Haarnadelkonformers. Diese tRNAs könnten daher therapeutische Angriffsziele darstellen.

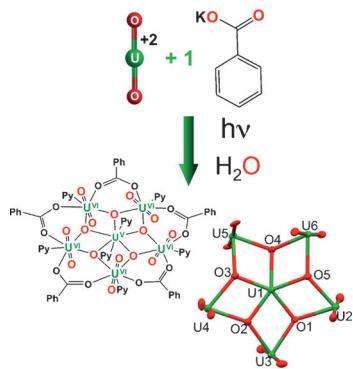
**Innen-Rücktitelbild****Perowskit-Kristallstruktur**

K. Page, J. E. Siewenie, P. Quadrelli,
L. Malavasi* **14532–14536**

Short-Range Order of Methylammonium and Persistence of Distortion at the Local Scale in MAPbBr₃ Hybrid Perovskite



Bleib lokal: Die Nahordnung der Methylammonium(MA)-Gruppe im MAPbBr₃-Perowskit wurde durch Neutronenbeugung als Funktion der Temperatur und Analyse der Paarverteilungsfunktion untersucht. Die Ergebnisse sprechen klar dafür, dass die MA-Gruppe unabhängig von der Kristallphase (orthorhombisch, tetragonal, kubisch) eine nahezu konstante lokale Anordnung und Verknüpfung mit dem Br-Gitter einnimmt.

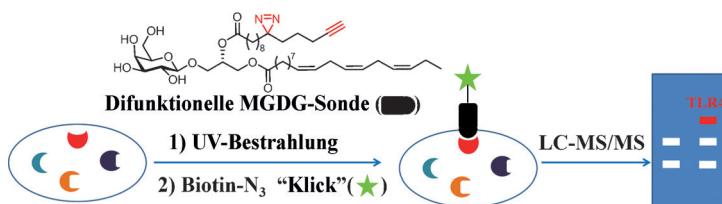


Clusterbildung unter Licht: Die Photolyse von Uranyl(VI)-benzoat in Gegenwart von Wasser führt zur Reduktion von Uranyl(VI) und zum Einbau des entstehenden U^V in den stabilen, sternförmigen gemischtenvalenten U^{VI}/U^V-Oxocluster $[\text{U}(\text{UO}_2)_5(\mu_3-\text{O})_5(\text{PhCOO})_5(\text{Py})_7]$.

Urancluster

L. Chatelain, S. White, R. Scopelliti,
M. Mazzanti* **14537–14541**

Isolation of a Star-Shaped Uranium(V/VI) Cluster from the Anaerobic Photochemical Reduction of Uranyl(VI)



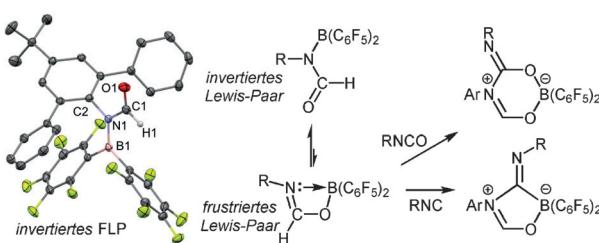
Suchen und finden: Difunktionelle Sonden basierend auf Monogalactosyldiacylglycerol (MGDG) wurden für mechanistische Studien von Glykolipiden in lebenden Systemen entwickelt. Eine typische MGDG-Sonde ermöglichte die Identifizierung von TLR4 als ihr zelluläres

Angriffsziel. In Kombination mit biochemischen Studien und molekularer Modellierung wurde demonstriert, dass die Bindung von MGDG an TLR4/MD-2 dessen entzündungshemmende Wirkung bedingt.

Entzündungshemmende Wirkstoffe

X. Liu, T. Dong, Y. Zhou, N. Huang,
X. Lei* **14542–14546**

Exploring the Binding Proteins of Glycolipids with Bifunctional Chemical Probes



Frustrierte Lewis-Paare

A. C. McQuilken, Q. M. Dao,
A. J. P. Cardenas, J. A. Bertke, S. Grimme,*
T. H. Warren* **14547–14551**

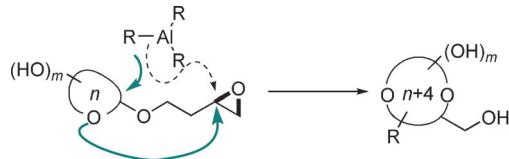
A Frustrated and Confused Lewis Pair

Ein „konfuses“ Isomer: Eine neue Klasse frustrierter Lewis-Paare (FLPs) wurde durch Hydroborierung von Isocyanaten unter Bildung von *N*-Formylaminoboronen erhalten (siehe Bild). Das invertierte

Isomer zeigt das typische Verhalten eines frustrierten Lewis-Paars – etwa das Afbangen ungesättigter Substrate – durch die Interkonversion mit seiner frustrierten Form.

Mittelgroße Ringe

H. Jiang, L.-P. Xu, Y. Fang, Z.-X. Zhang,
Z. Yang,* Y. Huang* — **14552–14556**

**mittelgroße Zuckermimetika**

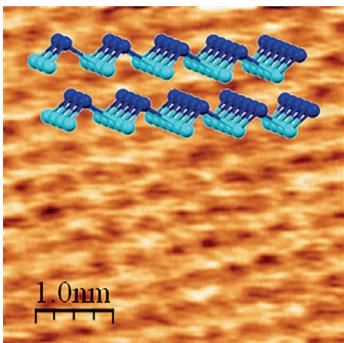
A Migratory Ether Formation Route to Medium-Sized Sugar Mimetics

Biomolekulare Bausteine: In einem allgemeinen Zugang zu mittelgroßen cyclischen Polyolettern vermittelt Me_3Al eine beispiellose intramolekulare Epoxidöffnung durch Etheraddition. Das resultierende Oxonium-Intermediat löst eine

1,3-Methyl-Verschiebung unter Bildung von 2-Desoxyribital-Produkten aus. Ist das Halbacetal-Auxiliar ein Monosaccharid, wird der Zuckerring um vier Atome vergrößert, und die 9- bis 11-gliedrigen Analoga werden erhalten.

Zweidimensionale Materialien

C. Gibaja, D. Rodriguez-San-Miguel,
P. Ares, J. Gómez-Herrero, M. Varela,
R. Gillen, J. Maultzsch, F. Hauke,
A. Hirsch, G. Abellán,*
F. Zamora* — **14557–14561**



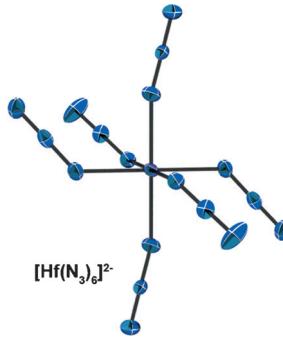
Few-Layer Antimonene by Liquid-Phase Exfoliation

Stabile Suspensionen aus hochwertigem, ein- oder mehrschichtigem Antimonen wurden durch Flüssigphasenexfoliation unter Ultraschallbehandlung erhalten, ohne dass ein Tensid benötigt wurde. Das Raman-Spektrum von Antimonen hängt stark von dessen Dicke ab, was durch quantenmechanische Rechnungen bestätigt wurde.

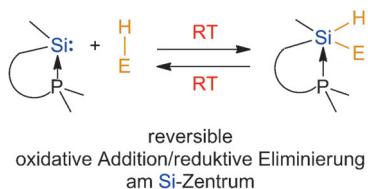
Rücktitelbild**Azidkomplexe**

P. Deokar, M. Vasiliu, D. A. Dixon,
K. O. Christe, R. Haiges* — **14562–14566**

Nur von N umgeben: Die binären Zirconium- und Hafniumpolyazide $[\text{PPh}_3]_2[\text{M}(\text{N}_3)_6]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) wurden aus den entsprechenden Metallfluoriden MF_4 und zwei Äquivalenten $[\text{PPh}_3][\text{N}_3]$ durch Fluorid-Azid-Austausch mit Me_3SiN_3 hergestellt. Die beiden neuartigen Azidosalze wurden durch Röntgenstrukturanalyse, Schwingungs- und NMR-Spektroskopie charakterisiert, und ihre Zersetzungstemperaturen wurden bestimmt.

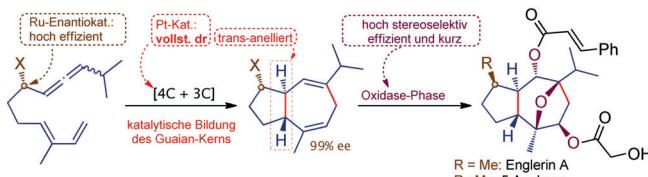
**Reaktive Zwischenstufen**

R. Rodriguez, Y. Contie, R. Nougué,
A. Baceiredo,* N. Saffon-Merceron,
J.-M. Sotiropoulos,
T. Kato* — **14567–14570**



Bereit zur Insertion: Phosphanstabilisierte Silylene reagieren bei Raumtemperatur reversibel mit Silanen (oder Phosphanen) durch Silylen-Insertion in E-H- σ -Bindungen ($\text{E} = \text{Si}, \text{P}$) zu den entsprechenden Silanen. Demnach sind sowohl oxidative Additionen als auch reduktive Eliminierungen an Siliciumzentren unter milden Bedingungen möglich.

Reversible Silylene Insertion Reactions into Si–H and P–H σ -Bonds at Room Temperature



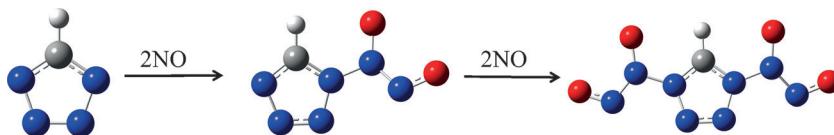
Einer geht voraus, die anderen folgen: Ein Schlüsselschritt in der asymmetrischen Synthese von (–)-Englerin A war eine Platin-katalysierte [4C+3C]-Allendien-Cycloaddition, die auf direktem Weg das *trans*-anellierte bicyclische Guaian-Gerüst

liefert (siehe Schema). Die sieben Stereozentren des Moleküls wurden stereoselektiv nach einleitender Ruthenium-katalysierter asymmetrischer Transferhydrierung des Keton-Cycloadditionsprodukts erzeugt.

Totalsynthese

R. Nelson, M. Gulás, J. L. Mascareñas,*
F. López* **14571–14575**

Concise, Enantioselective, and Versatile Synthesis of (–)-Englerin A Based on a Platinum-Catalyzed [4C+3C] Cycloaddition of Allenedienes



Eine signifikante Verbesserung: Bei der hier vorgestellten Methode zur Absorption von Stickstoffmonoxid erreichte die NO-Absorptionskapazität bis zu 4.52 mol

pro Mol ionischer Flüssigkeit. Damit ist sie signifikant höher als die Kapazität anderer traditioneller Absorptionsmittel.

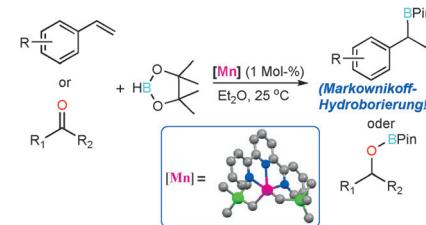
Grüne Chemie

K. Chen, G. Shi, X. Zhou, H. Li,
C. Wang* **14576–14580**

Highly Efficient Nitric Oxide Capture by Azole-Based Ionic Liquids through Multiple-Site Absorption



Preiswert und selektiv: Die hoch selektive Markownikoff-Hydroborierung von Styrolen sowie die chemoselektive Hydroborierung von Ketonen gegenüber Alkenen wurden mit einem definierten Mangan(II)-Alkyl-Katalysator mit dem leicht verfügbaren Liganden 2,2':6',2"-Terpyridin erzielt. Dies ist das erste Beispiel einer Mangan-katalysierten Hydroborierung von Alkenen, Ketonen und Aldehyden.



Synthesemethoden

G. Zhang,* H. Zeng, J. Wu, Z. Yin,
S. Zheng,* J. C. Fettinger **14581–14584**

Highly Selective Hydroboration of Alkenes, Ketones and Aldehydes Catalyzed by a Well-Defined Manganese Complex



Der Komplex eines sehr häufigen Metalls katalysiert die dehydrierende Kupplung von Diolen und Aminen zu substituierten Pyrrolen unter Freisetzung von H_2 und Wasser. Von den in Gegenwart von $tBuOK$ und $NaHBET_3$ getesteten gut definierten

PNNH-Co-Pinzettenkomplexen erwies sich Komplex **1** als am effizientesten. Die Reaktion gelingt mit vielen primären Alkylaminen, benzylischen Aminen und aromatischen Aminen sowie mit primären wie sekundären Diolen.

Dehydrierende Kupplung

P. Daw, S. Chakraborty, J. A. Garg,
Y. Ben-David,
D. Milstein* **14585–14589**

Direct Synthesis of Pyrroles by Dehydrogenative Coupling of Diols and Amines Catalyzed by Cobalt Pincer Complexes

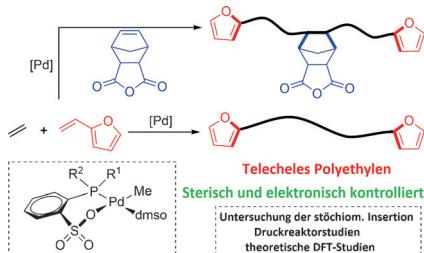


Telechele Polymere

Z. Jian, L. Falivene, G. Boffa,
S. O. Sánchez, L. Caporaso,* A. Grassi,
S. Mecking* **14590–14595**



Direct Synthesis of Telechelic Polyethylene by Selective Insertion Polymerization



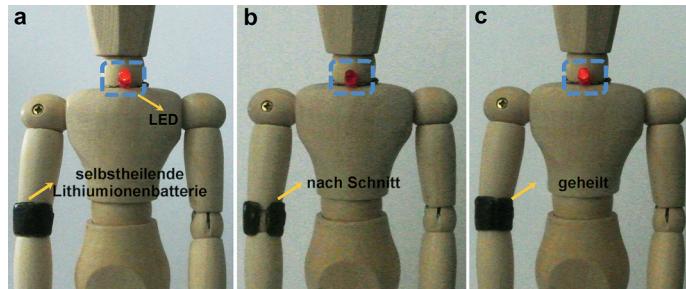
Telecheles Polyethylen: α,ω -Difuran-telechelic Polyethylen (PE) wurde mithilfe einer Insertionspolymerisationsmethode selektiv in einem Schritt synthetisiert. Die Methode wurde auf die Herstellung eines neuartigen heterofunktionalisierten PE mit Furangruppen an den α,ω -Kettenenden und einer Anhydridgruppe im Rückgrat ausgedehnt. Energetik und Mechanismus der Reaktion wurden durch kombinierte experimentelle und DFT-Studien aufgeklärt.

**Lithiumionenbatterien**

Y. Zhao, Y. Zhang, H. Sun, X. Dong, J. Cao,
L. Wang, Y. Xu, J. Ren, Y. Hwang, I. H. Son,
X. Huang, Y. Wang,*
H. Peng* **14596–14600**



A Self-Healing Aqueous Lithium-Ion Battery



Ist doch nur ein Kratzer: Flexible wasserbasierte Lithiumionenbatterien mit Selbstheilungsfähigkeit nutzen Schichten mit LiMn_2O_4 - und $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -Nanopartikel beladener Kohlenstoffnanoröhren auf einem Polymersubstrat als Elektroden

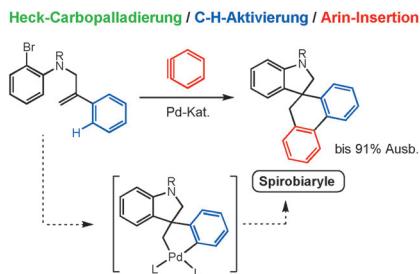
und Li_2SO_4 /Carboxymethylcellulose als Gelelektrolyt und Trennmittel. Die Leistungsfähigkeit der Batterien blieb auch nach mehrmaligem Schneiden und Heilen erhalten.

Synthesemethoden

M. Pérez-Gómez,
J.-A. García-López* **14601–14605**



Trapping σ -Alkyl-Palladium(II) Intermediates with Arynes Encompassing Intramolecular C–H Activation: Spirobiaryls through Pd-Catalyzed Cascade Reactions



Von einfach zu komplex: Eine Palladium-katalysierte Reaktionskaskade aus Heck-Carbopalladierung, C–H-Aktivierung und Arin-Insertion bietet einen einfachen Zugang zu Spirobiarylen. Die Kaskade kombiniert geschickt unterschiedliche Aspekte der Pd-Chemie, wie die intra- und intermolekulare Carbopalladierung ungesättigter Spezies, C–H-Aktivierung und C–C-Kupplung.

Oganokatalyse

C. M. Young, D. G. Stark, T. H. West,
J. E. Taylor, A. D. Smith* **14606–14611**

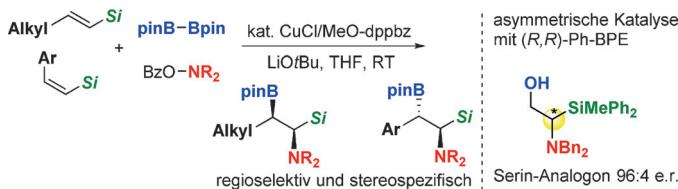


Exploiting the Imidazolium Effect in Base-free Ammonium Enolate Generation: Synthetic and Mechanistic Studies



Drop the Base: N -Acylimidazole wirken als Ammoniumenolat-Vorstufen in der Gegenwart katalytischer Isothioharnstoff-Hydrochloridsalze unter basefreien Bedingungen. Nachfolgende Reaktionen mit verschiedenen Michael-Akzeptoren

verlaufen mit hoher Stereoselektivität. Mechanistische Studien zeigen die Rolle des „Imidazolium-Effekts“ bei der Enolatbildung auf und heben entscheidende Unterschiede zu klassischen basevermittelten Prozessen hervor.



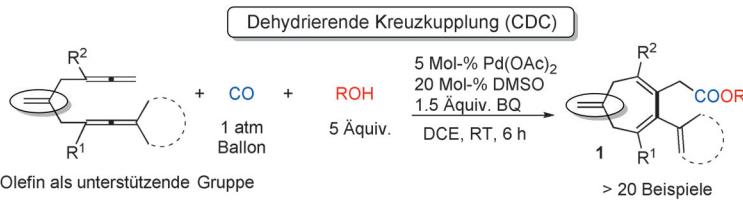
Gib mir N und B: Eine Kupfer-katalysierte regioselektive und stereospezifische Aminoborierung von Vinylsilanen mit Bis(pi-nakolato)dibor und Hydroxylaminen liefert die entsprechenden β -Boryl- α -aminosilane in guten Ausbeuten. Die Produkte

können leicht in hoch funktionalisierte α -Aminosilane mit Potenzial für medizinische Anwendungen überführt werden. Mit einem chiralen (R,R)-Ph-BPE-Liganden gelingt zudem eine enantioselektive Variante.

Synthesemethoden

K. Kato, K. Hirano,*
M. Miura* **14612–14616**

Synthesis of β -Boryl- α -Aminosilanes by Copper-Catalyzed Aminoboration of Vinylsilanes



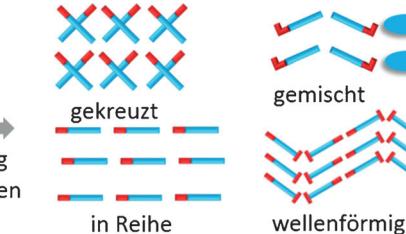
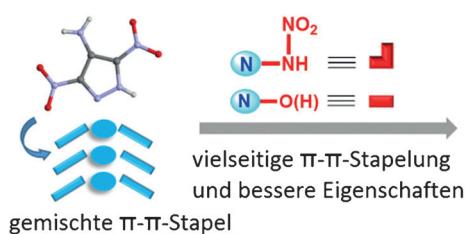
Mittelgroße Ringe: Eine Olefin-unterstützte Pd-katalysierte oxidative Carbocyclisierung-Alkoxykarbonylierung von Bisallenen wurde für die Synthese von siebgliedrigen Carbocyclen entwickelt. Die Reaktion ist chemo- und regioselektiv,

da die Ester **1** als einzige Produkte erhalten werden. Der Ligandenaustausch des Olefins mit der zweiten Allen-Einheit wird als Schlüsselschritt für die Bildung des siebgliedrigen Rings vorgeschlagen.

Carbocyclen

C. Zhu,* B. Yang, Y. Qiu,
J.-E. Bäckvall* **14617–14620**

Highly Selective Construction of Seven-Membered Carbocycles by Olefin-Assisted Palladium-Catalyzed Oxidative Carbocyclization–Alkoxykarbonylation of Bisallenenes



Explosivstoffe mit System: Eine Familie neuartiger Nitramino- und Oxyl-funktionalisierter energetischer Pyrazole wurde entwickelt und studiert. Die Struktur-

Eigenschafts-Beziehungen der Materialien weisen darauf hin, dass π - π -Stacking ein Schlüsselfaktor für die Gesamteigenschaften ist.

Energetische Materialien

P. Yin, L. A. Mitchell, D. A. Parrish,
J. M. Shreeve* **14621–14623**

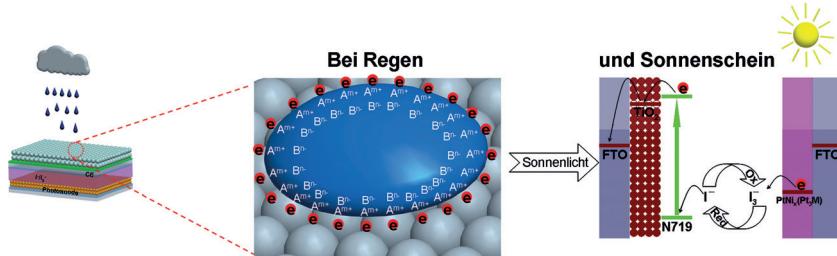
Energetic N-Nitramino/N-Oxyl-Functionalized Pyrazoles with Versatile π - π Stacking: Structure–Property Relationships of High-Performance Energetic Materials



Energieumwandlung

Q. Tang,* Y. Duan, B. He,
H. Chen _____ **14624 – 14628**

 Platinum Alloy Tailored All-Weather Solar Cells for Energy Harvesting from Sun and Rain



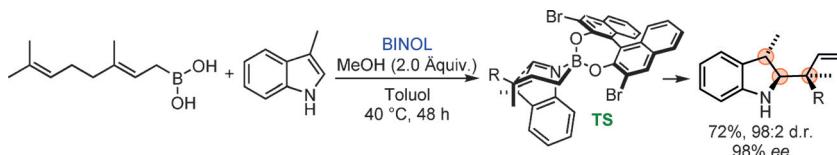
Es gibt kein schlechtes Wetter: Allwetter-Solarzellen auf der Basis von Platinlegierungen erzielen einen photoelektrischen Wirkungsgrad von 10.38% unter simuliertem Sonnenlicht sowie einen Strom

von $3.90 \mu\text{A}$ und eine Spannung von $115.52 \mu\text{V}$ unter simulierten Regentropfen. Diese Studie zeigt eine Strategie für die Entwicklung von Allwetter-Solarzellen.

Asymmetrische Katalyse

R. Alam, C. Diner, S. Jonker, L. Eriksson,
K. J. Szabó* _____ **14629 – 14633**

 Catalytic Asymmetric Allylboration of Indoles and Dihydroisoquinolines with Allylboronic Acids: Stereodivergent Synthesis of up to Three Contiguous Stereocenters



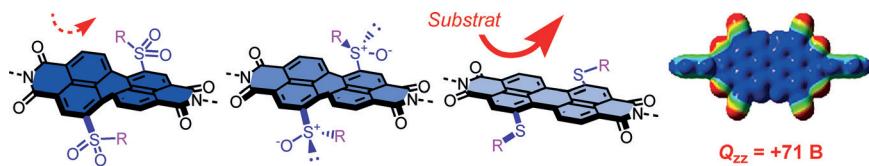
Eins, zwei oder drei: Die Titelreaktion zwischen cyclischen Iminen und γ,γ -disubstituierten Allylboronsäuren liefert Produkte mit benachbarten Stereozentren in hohen Ausbeuten und mit guter Ste-

reoselektivität. So wurde 3-Methylindol in einem einzigen Schritt in Produkte mit drei benachbarten Stereozentren überführt.

**Anion- π -Katalyse**

C. Wang, F. N. Miros, J. Mareda, N. Sakai,
S. Matile* _____ **14634 – 14638**

 Asymmetric Anion- π Catalysis on Perylenediimides



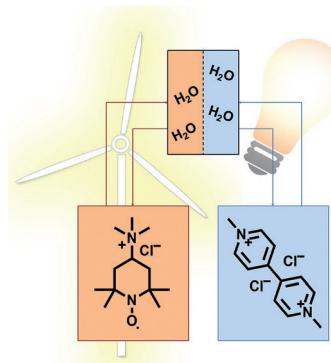
Endlich Platz! Eine Untersuchung von Perylenediimiden in der Anion- π -Katalyse offenbart ein vielschichtiges Bild, das durch riesige Quadrupolmomente, Raum

für sterisch anspruchsvolle Transformationen, die höchsten Enantioselektivitäten bisher und eine Aktivitätsabnahme mit stärkerer Verdrehung gekennzeichnet ist.

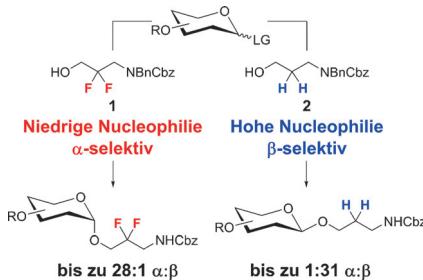
Redox-Flow-Batterie

T. Janoschka, N. Martin, M. D. Hager,
U. S. Schubert* _____ **14639 – 14643**

 Wasserbasierte Redox-Flow-Batterie mit hoher Kapazität und Leistung: das TEMPTMA/MV-System



Wasser-Speicher: Redox-Flow-Batterien (RFBs) werden als Speicherlösung für Wind- und Solarparks in Betracht gezogen. Ein neues, gut lösliches, organisches Materialsystem für wasserbasierte RFBs besteht aus Lösungen von *N,N,N'-2,6,6*-Heptamethylpiperidinyloxy-4-ammoniumchlorid (TEMPTMA) und *N,N'*-Dimethyl-4,4-bipyridiniumdichlorid (MV) mit Kapazitäten von $> 54 \text{ Ah L}^{-1}$ (etwa 38 Wh L^{-1}), einer Zellspannung von 1.4 V und Peak-Stromdichten bis zu 200 mA cm^{-2} .

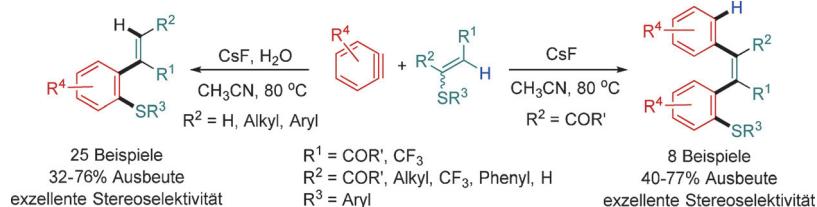


Flirten mit Fluor: Das Herabsetzen der Nucleophilie eines aliphatischen Aminoalkohols durch Difluorierung erhöht 1,2-cis-Stereoselektivitäten in Glykosylierungen drastisch, um konjugierbare, biologisch aktive Glykane herzustellen. Bn = Benzyl, Cbz = Benzyloxycarbonyl, LG = Abgangsgruppe.

Glykosylierungen

B. Schumann, S. G. Parameswarappa, M. P. Lisboa, N. Kottari, F. Guidetti, C. L. Pereira,* P. H. Seeberger* **14644 – 14648**

Nucleophil-dirigierte Stereokontrolle über Glykosylierungsreaktionen durch geminal-difluorierte Nucleophile

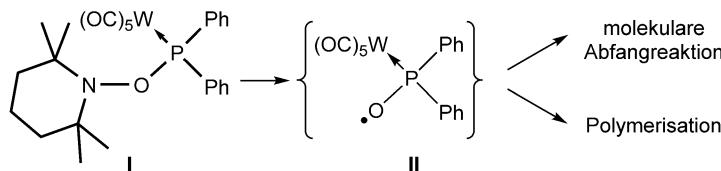


mit exzellenter Stereoselektivität zu hoch substituierten Alkenen weiter reagieren (siehe Schema).

Schwefelylide

Y. Li, C. Mück-Lichtenfeld, A. Studer* **14649 – 14653**

Schwefelylide durch (3+2)-Cycloaddition von Arinen mit Vinylsulfiden – stereoselektive Synthese hoch substituierter Alkene



Aufgebaut, um zu brechen: Der *P*-OTEMP-substituierte Phosphanmetallkomplex I geht bevorzugt eine homolytische O-N-Bindungsspaltung ein und bildet den transienten Phosphanoxylkomplex II. Dichtefunktionalrechnungen geben sowohl Aufschluss über die Bildung von I als auch über Homolyseprozesse von I sowie Abfangreaktionen von II.

plex II. Dichtefunktionalrechnungen geben sowohl Aufschluss über die Bildung von I als auch über Homolyseprozesse von I sowie Abfangreaktionen von II.

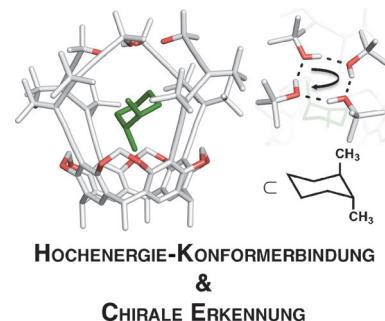
Phosphanoxyl-Komplexe

T. Heurich, V. Nesterov, G. Schnakenburg, Z.-W. Qu,* S. Grimme, K. Hazin, D. P. Gates, M. Engeser, R. Streubel* **14654 – 14658**

Starker Hinweis auf einen Phosphanoxylkomplex: Bildung, Bindung und Reaktivität komplexgebundener P-Analoga von Nitroxiden



Enantioselektive Komplexierung: Enantiomerereine alleno-acetylenische Käfige zeigen eine solvensabhängige binäre konformativale Schaltung, verbunden mit drastischen Unterschieden in den chiroptischen Eigenschaften zwischen offener und geschlossener Form. Eine vollständige Racematspaltung von (\pm) -trans-1,2-Dimethylcyclohexan ist für Cokristalle der Käfigform zu beobachten. Komplexierung erfolgt in einer höherenergetischen diaxialen Konformation des Gasts.



Käfigverbindungen

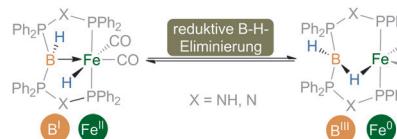
C. Gropp, N. Trapp, F. Diederich* **14659 – 14664**

Alleno-acetylenische Käfigrezeptoren (AAKs) – chiroptische Schaltung und enantioselektive Komplexierung von trans-1,2-Dimethylcyclohexan in einer diaxialen Konformation



Bor-Liganden

L. Vondung, N. Frank, M. Fritz, L. Alig,
R. Langer* ————— 14665–14670



Als freies Moleköl ist ein Phosphan-stabilisiertes Borylen instabil, aber als elektronendonierender Ligand in einem Eisen-Komplex wurde es isoliert. Der Komplex zeigt mit einer reversiblen reduktiven B-H-Eliminierung mit gleichzeitiger Oxidation des Bor(I) eine einzigartige Reaktivität.



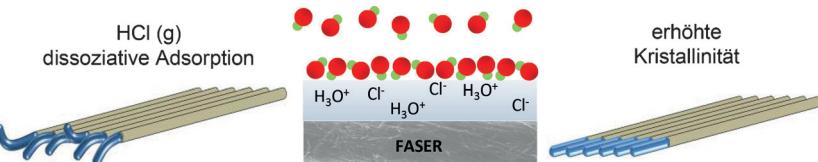
Phosphan-stabilisierte Borylene und Boryl-Anionen als Liganden?
Redoxaktivität in Bor-basierten Pinzetten-Komplexen

Biomasse

E. Kontturi,* A. Merilioto, P. A. Penttilä,
N. Baccile, J.-M. Malho, A. Potthast,
T. Rosenau, J. Ruokolainen, R. Serimaa,
J. Laine, H. Sixta ————— 14671–14674



Cellulose-Nanokristalle in hoher Ausbeute durch Abbau und Kristallisation von Cellulose mittels gasförmigem Chlorwasserstoff



Nicht nur heißer Dampf... Die Adsorption von gasförmigem Chlorwasserstoff auf mit Wasser bedeckten Cellulosemikrofasern führt zu einem schnellen Abbau und erhöhter Kristallinität der Fasern, ohne die

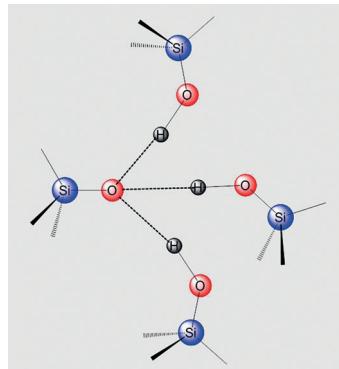
Fasermorphologie zu verändern. Hierdurch eröffnet sich ein Weg zur Herstellung von Cellulose-Nanokristallen in hoher Ausbeute bei minimalem Wasserverbrauch.

Zeolithstrukturen

G. Brunklaus, H. Koller,*
S. I. Zones ————— 14675–14679



Defektmodelle in siliciumreichen Zeolithen: Cluster von Wasserstoffbrücken und ihre Wechselwirkungen mit organischen Strukturdireigenten aus ¹H-Doppel- und Tripelquanten-NMR



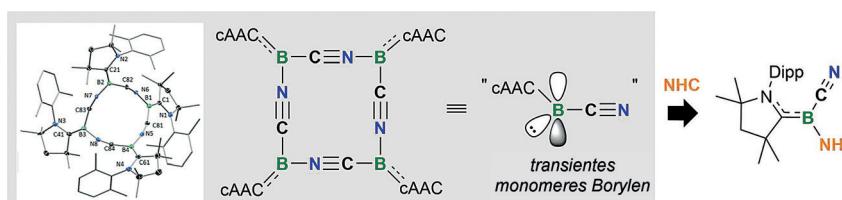
Zwei oder drei Silanolgruppen wechselwirken mit negativ geladenen SiO⁻-Zentren, wie sie in siliciumreichen Zeolithen vorliegen. Dem Zusammenspiel dieser Defekte mit den geladenen Zentren organischer Strukturdireigenten wird eine wichtige Rolle bei der Zeolithbildung zugeschrieben.

Borylene

M. Arrowsmith, D. Auerhammer,
R. Bertermann, H. Braunschweig,*
G. Bringmann, M. A. Celik,
R. D. Dewhurst, M. Finze, M. Grüne,
M. Hailmann, T. Hertle,
I. Krummenacher ————— 14680–14684



Erzeugung zweifach koordinierter Bor(I)-Einheiten durch Fragmentierung eines molekularen Tetra-Bor(I)-Quadrats



Reduktion eines Carbenboranaddukts ergab die Tetra(cyanoborylen)-Verbindung [(cAAC)B(CN)₄]₄, die einen zwölfgliedrigen (BCN)₄-Ring aufweist. Die doppelte Oxidation dieses Moleküls mit zwei Äquiva-

lenten AgCN ergab [(cAAC)B(CN)₃]. Außerdem fragmentierte es bei der Reaktion mit einem NHC zu zweifach koordinierten Bor(I)-Einheiten.



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.