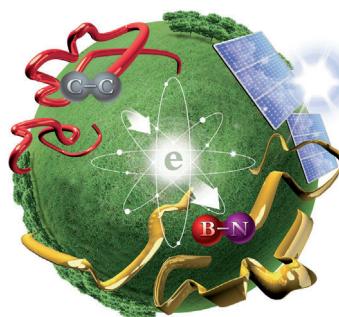
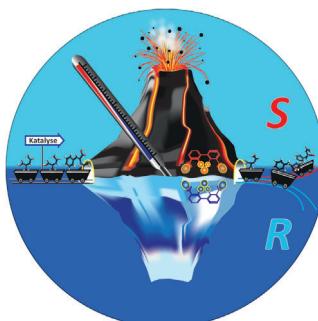


... , ein Pigment, das von Künstlern seit der Antike verwendet wird, verändert mit der Zeit seine Farbe. Durch röntgenographische Tomographieexperimente mit (Sub)Mikrometer-Auflösung wurde die seltene Bleiverbindung Plumbonacrit ( $3\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2\cdot\text{Pb}$ ) in der inneren Struktur einer sehr kleinen Probe eines Gemäldes von Van Gogh identifiziert. In ihrer Zuschrift auf S. 3678 ff. beschreiben K. Janssens et al., wie ein zusätzlicher Schritt im photochemischen Verfallsprozess von Mennige nachgewiesen werden konnte.

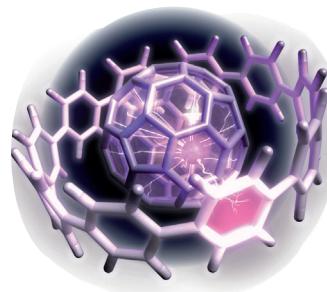
#### Asymmetrische Katalyse

G. Storch und O. Trapp schildern in ihrer Zuschrift auf S. 3650 ff., wie die Enantioselektivität bei der asymmetrischen Hydrierung prochiraler (*Z*)- $\alpha$ -Acetamidocinnamate und  $\alpha$ -substituierter Acrylate von der thermischen Behandlung des Katalysators abhängt.



#### Elektronentransport

In ihrer Zuschrift auf S. 3719 ff. wandeln J. Liu und Mitarbeiter konjugierte Polymere von Elektronendonoren in Elektronenakzeptoren um, indem sie das HOMO und LUMO durch Austausch einer C-C- gegen eine B-N-Einheit absenken.



#### Supramolekulare Kationen

K. Itami et al. zeigen in der Zuschrift auf S. 3778 ff., dass im Supramolekül aus [10]Cycloparaphenylen (CPP) und  $\text{Li}^+@\text{C}_{60}$  die  $\text{Li}^+$ -Ladung nicht nur über den Fullerenenkäfig, sondern auch über den umgebenden CPP-Ring delokalisiert ist.

#### So erreichen Sie uns:

##### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

##### Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: [chem-reprints@wiley-vch.de](mailto:chem-reprints@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-327

##### Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: [rights-and-licences@wiley-vch.de](mailto:rights-and-licences@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

##### Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

##### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://www.wileycustomerhelp.com)

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

##### Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: [mschulz@wiley-vch.de](mailto:mschulz@wiley-vch.de)

[jspiess@wiley-vch.de](mailto:jspiess@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](http://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 oder iPhone**

- 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****3614 – 3617****Autoren-Profile**

„In einer freien Stunde spiele ich auf meiner Stratocaster. Die Begabung, die ich gerne hätte, ist, die Stratocaster richtig gut zu spielen ...“

Dies und mehr von und über Gisbert Schneider finden Sie auf Seite 3618.

Gisbert Schneider — **3618****Nachrichten**

J. K. Barton



K. R. Dunbar



W. J. Evans



L. E. Overman



M. A. Marletta



E. T. Kool

Träger der nationalen Preise der American Chemical Society 2015 — **3619 – 3620**

H. I. Kenttämaa



T. R. Hoye



F. Romesberg



C. L. Perrin



J. G. Chen



M. Brookhart

**Bücher****The Chemical Bond**

Gernot Frenking, Sason Shaik

rezensiert von G. Merino, T. Heine — **3621**

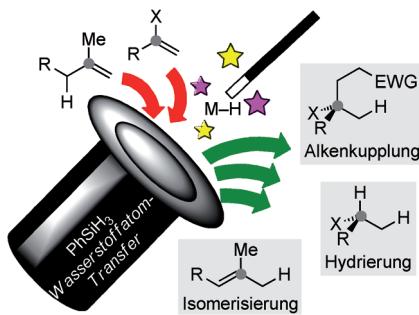
## ***Radikalchemie***

## ***Radikalchemie***

A. Simonneau,  
M. Oestreich\* 3626–3628

# Faszinierende Chemie des Wasserstoffatomtransfers auf Alkene inspiriert durch Probleme in Totalsynthesen

**Kein alter Hut:** Die Chemie radikalischer Hydrofunktionalisierungen von Alkenen erfuhr jüngst einen enormen Schub. Die Kupplung heteroatomsubstituierter Alkene wurde mittels katalytischem Wasserstoffatomtransfer (HAT) erzielt, was den leichten Aufbau funktionalisierter quartärer Zentren ermöglicht. Schwierige, thermodynamisch kontrollierte Hydrierungen und Isomerisierungen von Alkenen sowie die Reduktion von Vinylhalogeniden wurden mit HAT-Verfahren vollbracht.

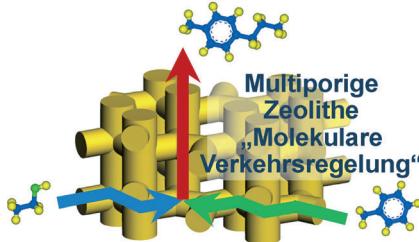


## *Aufsätze*

## Zeolithstrukturen und Katalyse

M. Moliner, C. Martínez,  
A. Corma\* 3630–3649

## Multiporige Zeolithe: Synthese und Anwendungen bei der Katalyse



**Kanäle verschiedener Größen** sind charakteristisch für die Kristallstrukturen multiporiger Zeolithe. Synthesewege, die zu diesen Festkörpern führen, und die Bedeutung ihrer speziellen Porenstruktur für die formselektive Katalyse werden beschrieben.

## Zuschriften

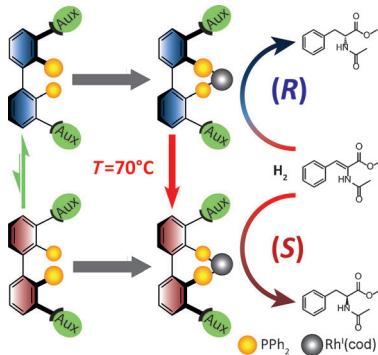
## Asymmetrische Katalyse

G. Storch, O. Trapp\* 3650–3656

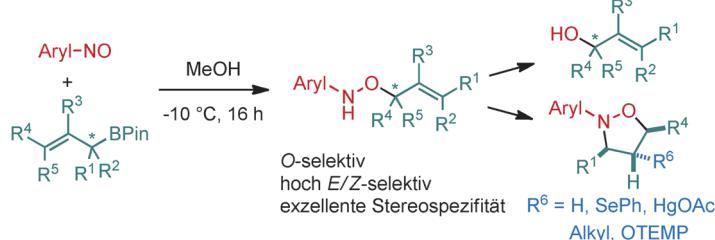
# Temperaturgesteuerte bidirektionale Enantioselektivität eines dynamischen Katalysators für asymmetrische Hydrierungen



## Frontispiz



**Die Temperatur schaltet die Enantioselektivität** eines stereochemisch flexiblen diastereomeren Rhodium(I)-Katalysators in asymmetrischen Hydrierungen von prochiralen (Z)- $\alpha$ -Acetamidozimtsäuren und  $\alpha$ -substituierten Acrylaten. Somit ist die Bildung beider Produktenantiomere in konstant hoher Enantioselektivität und Ausbeute mit einem einzigen Katalysator möglich.



**Stereospezifisch und regioselektiv!** Allylborierungen von Nitroarenen mit leicht zugänglichen  $\alpha$ -chiralen Allylboronaten liefern Allyloxyamine mit hoher Stereospezifität.

lektivität. Diese Allyloxyamine lassen sich leicht zu diversen Isoxazolidinen und Allylalkoholen umsetzen.

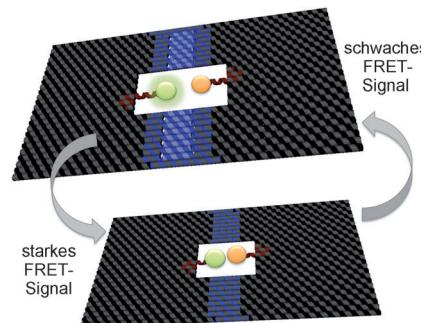
## Nitrosoarene

Y. Li, S. Chakrabarty,  
A. Studer\* 3657–3661

Eine effiziente Synthese von chiralen Allyloxyaminen durch stereospezifische Allylierung von Nitroarenen mit chiralen Allylboronaten



**Inspiriert durch natürlich vorkommende Systeme** wurden dynamische Kompartimentensysteme realisiert, in welchen eine schaltbare, translatable Bewegung durch in DNA-Origami-Strukturen eingebrachte DNA-Motive reguliert werden konnte. Die Kinetik der Bewegung wurde durch distanzabhängige FRET-Messungen zwischen zwei Fluorophoren bestimmt.



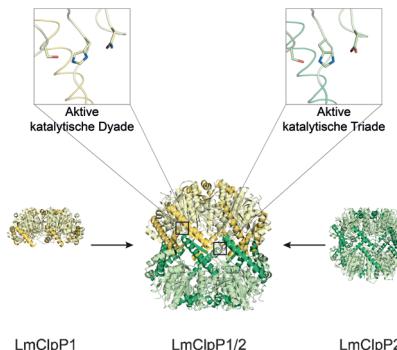
## DNA-Nanotechnologie

B. Saccà,\* Y. Ishitsuka, R. Meyer,  
A. Sprengel, E. C. Schöneweiß,  
G. U. Nienhaus,\*  
C. M. Niemeyer\* 3662–3667

Reversible Rekonfiguration von DNA-Origami-Nanosystemen und deren Beobachtung mittels FRET-Einzelmolekülanalyse



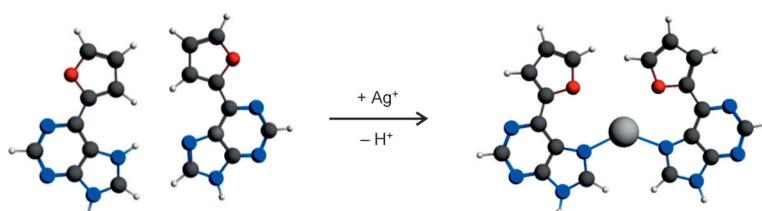
**Auf der Suche nach Angriffspunkten:** Die Kristallstruktur des ClpP1/2-Heterokomplexes aus *L. monocytogenes* wurde gelöst. Zusammen mit biochemischen Daten werden Einblicke in die Katalyse, transiente Stabilität und Interaktion mit dem assoziierten ClpX-Chaperon gewährt. Kleinere Unterschiede in der S1-Tasche können zur Entwicklung von maßgeschneiderten Inhibitoren genutzt werden.



## Proteinstrukturen

M. Dahmen, M.-T. Vielberg, M. Groll,\*  
S. A. Sieber\* 3668–3673

Struktur und Mechanismus des Heterokomplexes der caseinolytischen Protease ClpP1/2 aus *Listeria monocytogenes*



**Ein künstliches Nucleosid** bildet  $Ag^+$ -vermittelte Basenpaare sowohl in antiparallelen Doppelhelices mit Watson-Crick-Geometrie als auch in parallelen Doppelhelices mit Hoogsteen-Geometrie. Das

Basenpaar im parallelen Duplex ist signifikant stabilisierender und stellt das am stärksten stabilisierende  $Ag^+$ -vermittelte Basenpaar in einer Nucleinsäure dar, von dem bisher berichtet wurde.

## Metallvermittelte Basenpaare

I. Sinha, C. Fonseca Guerra,\*  
J. Müller\* 3674–3677

Ein hochgradig stabilisierendes Silber(I)-vermitteltes Basenpaar in paralleler DNA

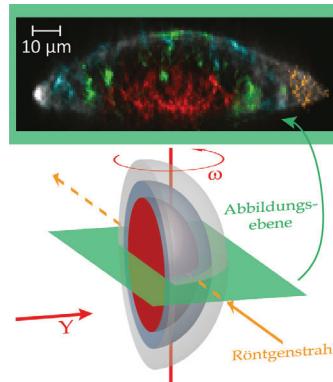


Pigmentausbleichung

F. Vanmeert, G. Van der Snickt,  
K. Janssens\* **3678–3681**

Plumbonacrite Identified by X-ray Powder Diffraction Tomography as a Missing Link during Degradation of Red Lead in a Van Gogh Painting

**Wie verfällt Mennige?** Durch eine Kombination von röntgenographischen Kartierungs- und Tomographieexperimenten wurde das sehr seltene Bleicarbonatmineral Plumbonacrit in einem Gemälde von Van Gogh identifiziert. Dank der hohen räumlichen Auflösung und Spezifität dieser Technik ließ sich ein zusätzlicher Schritt im photochemischen Verfallsprozess von Mennige nachweisen.

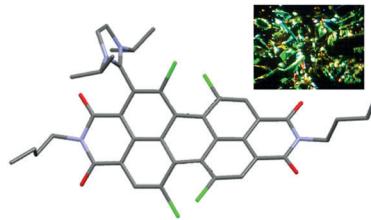
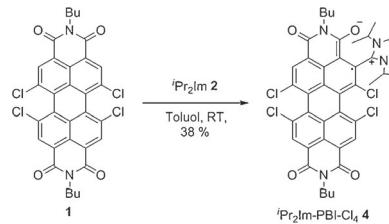


**Titelbild**

Zwitterionische Radikale

D. Schmidt, D. Bialas,  
F. Würthner\* **3682–3685**

Ambient Stable Zwitterionic Perylene Bisimide-Centered Radical



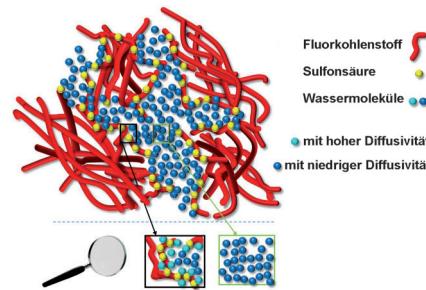
**Das zwitterionische Radikal**  $^i\text{Pr}_2\text{Im-PBI-Cl}_4$  **4** wurde durch Reaktion von PBI-Cl<sub>4</sub> **1** mit dem N-heterocyclischen Carben 1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden ( $^i\text{Pr}_2\text{Im}$  **2**) erzeugt. Es ist bei Raumtemperatur stabil

und wurde durch UV/Vis-Absorptions-, EPR- und NMR-Spektroskopie sowie durch Einkristallröntgenbeugung charakterisiert.

Brennstoffzellmembranen

J. Song, O. H. Han,\*  
S. Han\* **3686–3691**

Nanometer-Scale Water- and Proton-Diffusion Heterogeneities across Water Channels in Polymer Electrolyte Membranes



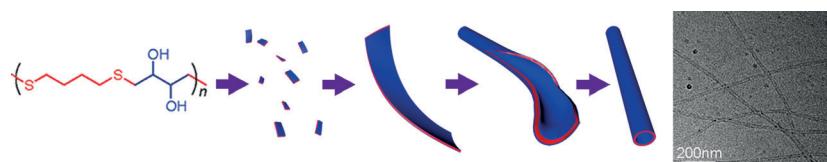
**Die Wasser/Protonen-Diffusivität** in der unmittelbaren Umgebung (1 nm) einer in spezifischen heterogenen Regionen einer Nafion-Polymerelektrolytmembran (PEM) lokalisierten Spinsonde war deutlich schneller nahe dem Fluorkohlenstoff und den acidischen Gruppen, die die Wasserkanäle bilden, als innerhalb der Wasserkanäle (siehe Bild). Demzufolge bestimmt die Oberflächenchemie auf der Nanometerskala die Transporteigenschaften in PEMs.

Polymernanostrukturen

J. X. Chen, C. Y. Yu, Z. Q. Shi, S. R. Yu,  
Z. Y. Lu, W. F. Jiang, M. Zhang, W. He,\*  
Y. F. Zhou,\* D. Y. Yan **3692–3695**

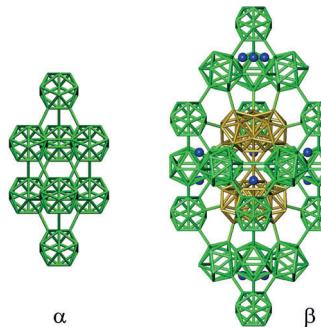
Ultrathin Alternating Copolymer Nanotubes with Readily Tunable Surface Functionalities

**Klick – und passt:** Dünne Nanoröhren mit leicht einstellbaren Oberflächenfunktionalitäten bilden sich aus einem neuartigen alternierenden Copolymer, das durch eine Epoxy-Thiol-Klick-Reaktion zugäng-



lich ist. Der Selbstorganisationsmechanismus wurde experimentell und mithilfe von Partikeldynamiksimulationen untersucht.

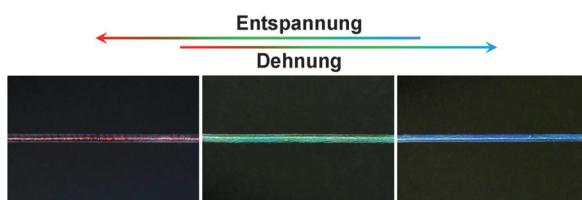
**Elementare Information:** Mittels experimenteller Thermodynamik wurde die fundamentale Frage beantwortet, welches die stabilste Form von elementarem Bor ist: Es ist die fehlgeordnete  $\beta$ -Form.



## Borstruktur

M. A. White,\* A. B. Cerqueira,  
C. A. Whitman, M. B. Johnson,  
T. Ogitsu \_\_\_\_\_ 3697–3700

Determination of Phase Stability of  
Elemental Boron



**Farbenspiel:** Eine neue Art mechanochromer Fasern aus photonischen Kristallen zeigt unter Spannung strukturbedingte Farbänderungen. Sensibilität und Stabilität der Fasern blieben auch nach 1000

Deformationszyklen unverändert. Aus den elastischen Fasern wurden farbenprächtige Muster und Gewebe hergestellt, die in Displays und Sensoreinheiten Anwendung finden könnten.

## Photonische Kristalle

X. Sun,\* J. Zhang, X. Lu, X. Fang,  
H. Peng\* \_\_\_\_\_ 3701–3705

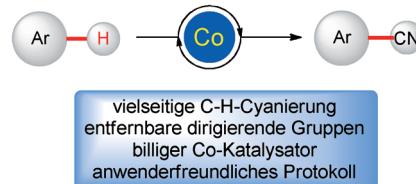
Mechanochromic Photonic-Crystal Fibers  
Based on Continuous Sheets of Aligned  
Carbon Nanotubes



## Innentitelbild



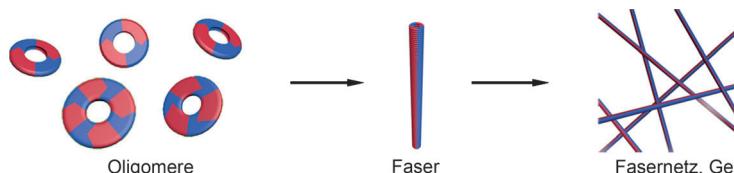
**Wie am Schnürchen:** Die Titelreaktionen nutzen in situ erzeugte Cobalt(III)-Carboxylatkomplexe für hoch effiziente C-H-Aktivierungen. Die direkte Cyanierung gelingt mit entfernbaren dirigierenden Gruppen und eignet sich zur Umsetzung eines breiten Substratspektrums unter milden Bedingungen.



## C-H-Aktivierung

J. Li, L. Ackermann\* \_\_\_\_\_ 3706–3709

Cobalt-Catalyzed C–H Cyanation of  
Arenes and Heteroarenes



**Geliert sofort:** Eine bioverträgliche Kondensationsreaktion wird zur Synthese amphiphiler makrocyclischer Oligomere

genutzt, die sofort zu Nanofasern stapeln. So entstehen oligomere Hydrogele.

## Nanostrukturen

S. Liu, A. Tang, M. Xie, Y. Zhao, J. Jiang,  
G. Liang\* \_\_\_\_\_ 3710–3713

Oligomeric Hydrogels Self-Assembled  
from Reduction-Controlled Condensation

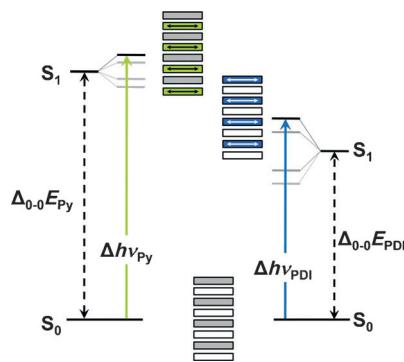


Koexistente Excitonen

C. B. Winiger, S. M. Langenegger,  
G. Calzaferri,\* R. Häner\* — 3714–3718

Formation of Two Homo-chromophoric H-  
Aggregates in DNA-Assembled  
Alternating Dye Stacks

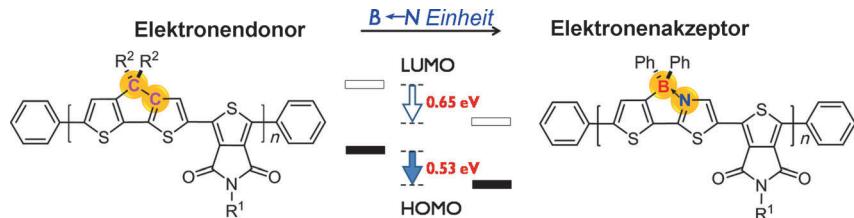
**DNA-Gerüste** wurden für den Aufbau von wohldefinierten heterochromophoren Stapeln genutzt. Die elektronische Koppelung zwischen nicht benachbarten Chromophoren des gleichen Typs führt zur Koexistenz von unabhängigen PDI- und Pyren-H-Aggregaten in alternierenden Multichromophoren.



Elektronentransport

C. Dou, Z. Ding, Z. Zhang, Z. Xie, J. Liu,\*  
L. Wang — 3719–3723

Developing Conjugated Polymers with High Electron Affinity by Replacing a C–C Unit with a B←N Unit



Innen-Rücktitelbild

Durch Umwandlung funktioneller Gruppen wird eine Verringerung sowohl des LUMO- als auch des HOMO-Energie- niveaus konjugierter Polymere um ca. 0.6 eV erreicht. Dabei wird eine C-C durch

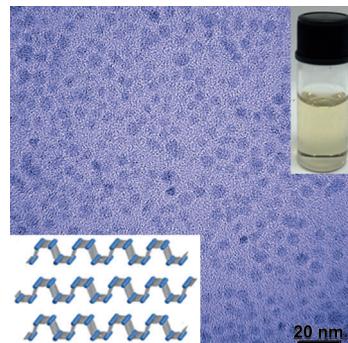
eine B←N-Einheit ersetzt. Dieser Austausch verwandelt das Polymer von einem Elektronendonator in einen Elektronenakzeptor.



Schwarzer Phosphor

X. Zhang, H. M. Xie, Z. D. Liu, C. L. Tan,  
Z. M. Luo, H. Li, J. D. Lin, L. Q. Sun,  
W. Chen, Z. C. Xu, L. H. Xie, W. Huang,  
H. Zhang\* — 3724–3728

Black Phosphorus Quantum Dots

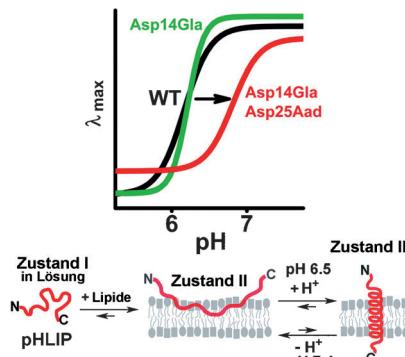


**Quantenpunkte** aus schwarzem Phosphor (BPQDs) mit lateralen Abmessungen von  $(4.9 \pm 1.6)$  nm und Dicken von  $(1.9 \pm 0.9)$  nm (ca.  $4 \pm 2$  Schichten) wurden mit einem Top-Down-Ansatz in Lösung erhalten. Das Gemisch aus BPQDs und Polyvinylpyrrolidon wurde als aktive Schicht in einer flexiblen Speichereinheit mit einem wiederbeschreibbaren nichtflüchtigen Memory-Effekt verwendet.

Biosensoren

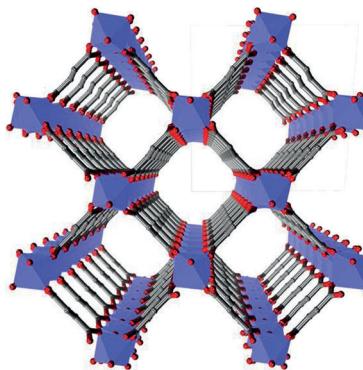
J. O. Onyango, M. S. Chung, C.-H. Eng,  
L. M. Klees, R. Langenbacher, L. Yao,\*  
M. An\* — 3729–3734

Noncanonical Amino Acids to Improve the pH Response of pHLIP Insertion at Tumor Acidity



**pHLIP** ist ein Peptid, das den selektiven Transport von Wirkstoffen in das Cytoplasma von Krebszellen auf der Grundlage der extrazellulären Acidität des Tumors ( $\text{pH}_e$ ) ermöglicht. Wildtyp-pHLIP inseriert in Membranen mit  $\text{pH}_{50} = 6.1$ , während  $\text{pH}_e$  der meisten Tumore im Mittel 6.8 ist. Um die Insertion zu verstärken, werden nichtkanonische Aminosäuren in pHLIP eingebaut.  $\text{pH}_{50}$  kann so ohne Kompromisse bei der Schärfe des Übergangs erhöht werden.

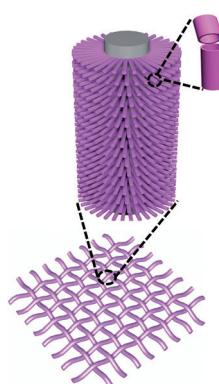
Die Synthese von **BASF A520** wurde optimiert, und die Struktur dieses Aluminiumfumarats wurde mit Pulver-Röntgenbeugung, Festkörper-NMR-Spektroskopie, molekularer Simulation, IR-Spektroskopie und Thermoanalyse untersucht. A520 ist ein Analogon von MIL-53(Al)-BDC, allerdings etwas starrer. Es ist nun möglich, die Auswirkung der Syntheseroute auf Fehlstellenbildung und katalytisches Verhalten zu korrelieren.



## Metall-organische Gerüste

E. Alvarez, N. Guillou, C. Martineau, B. Bueken, B. Van de Voorde, C. Le Guillouzer, P. Fabry, F. Nouar, F. Taulelle, D. de Vos, J.-S. Chang, K. H. Cho, N. Ramsahye, T. Devic, M. Daturi, G. Maurin,\* C. Serre\* **3735 – 3739**

The Structure of the Aluminum Fumarate Metal-Organic Framework A520

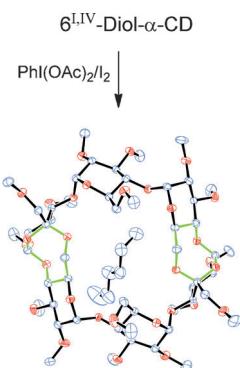


Anordnungen von **PdCo-Nanoröhren** auf Kohlefasergewebe dienen als leistungsstarke Elektrokatalysatoren der Ethanol-Oxidation. Das System ist sehr flexibel, und seine Leistung bleibt beim Verbiegen und Verdrehen fast gleich wie im normalen Zustand.

## Elektrokatalyse

A.-L. Wang, X.-J. He, X.-F. Lu, H. Xu, Y.-X. Tong, G.-R. Li\* **3740 – 3744**

Palladium–Cobalt Nanotube Arrays Supported on Carbon Fiber Cloth as High-Performance Flexible Electrocatalysts for Ethanol Oxidation

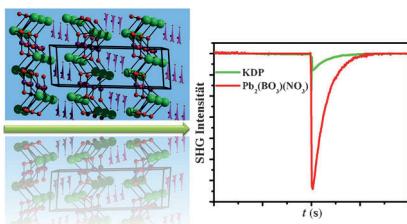


**Gut vereinbar** sind Cyclodextrine (CDs) und Radikalchemie. Die Bildung eines Dialkoxyradikals durch Oxidation von 6<sup>I,IV</sup>-Diol- $\alpha$ -CD resultierte in einem stabilen kristallinen Bis(1,3,5-trioxocan) mit eingeschlossenem *n*-Hexan-Molekül. Durch die starke Verzerrung der Primärseite nimmt das Bis(1,3,5-trioxocan) eine verengte Ellipsenform ein.

## Wirt-Gast-Systeme

D. Alvarez-Dorta, E. I. León, A. R. Kennedy, A. Martín,\* I. Pérez-Martín, E. Suárez\* **3745 – 3749**

Easy Access to Modified Cyclodextrins by an Intramolecular Radical Approach



**Pb<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)** ist eine neuen Frequenzverdopplungsmaterial, das parallele,  $\pi$ -konjugierte Nitrat- und Borationen enthält. Es wurde durch eine einfache Hydrothermalreaktion hergestellt, zeigt eine bemerkenswert starke Frequenzverdopplung, die ca. neunmal stärker als die von Dihydrogenphosphat (KDP) ist, und ist phasenansprechbar.

## Frequenzverdopplungsmaterialien

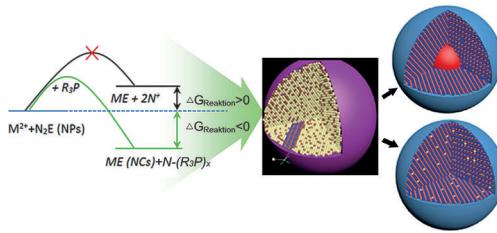
J.-L. Song, C.-L. Hu, X. Xu, F. Kong, J.-G. Mao\* **3750 – 3753**

A Facile Synthetic Route to a New SHG Material with Two Types of Parallel  $\pi$ -Conjugated Planar Triangular Units

Kern-Schale-Nanokristalle

J. Gui, M. Ji, J. Liu, M. Xu, J. Zhang,\*  
H. Zhu 3754–3758

- Phosphine-Initiated Cation Exchange for Precisely Tailoring Composition and Properties of Semiconductor Nanostructures: Old Concept, New Applications



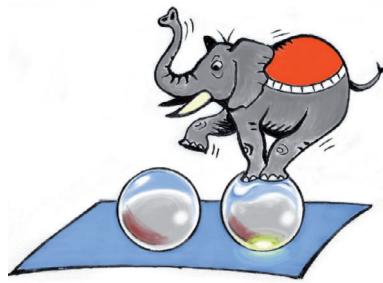
**Mehrere Phosphane** wurden zur Modulierung der Thermodynamik- und Kinetikparameter des Kationenaustauschs in der Synthese komplexer Halbleiternanostrukturen verwendet. Mit dieser Methode lässt sich nicht nur die ursprüngliche Form und

Größe der Halbleiternanokristalle erhalten, sondern auch die Kristallinität und Zusammensetzung der resultierenden Nanokristalle modulieren. M = Cd, Zn, Pb usw.; N = Ag, Cu usw.; E = S, Se, Te.

Fluoreszenzsonden

T. Suhina, B. Weber, C. E. Carpentier, K. Lorincz, P. Schall, D. Bonn,\*  
A. M. Brouwer\* 3759–3762

- Fluorescence Microscopy Visualization of Contacts Between Objects

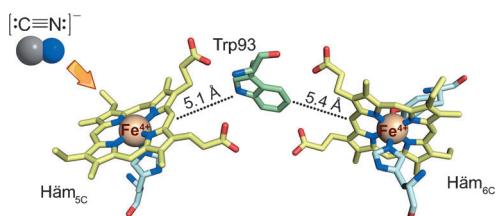


**Auf Schritt und Tritt:** Durch Verankern rigidochromer molekularer Fluoreszenzsonden auf einer Oberfläche kann die Kontaktfläche zwischen der Oberfläche und einem Objekt sichtbar gemacht werden. Das Einklemmen der Moleküle unterdrückt strahlungslose Zerfallswege und bewirkt die Fluoreszenz.

Biologische Ladungsresonanz

J. Geng, I. Davis, A. Liu\* 3763–3767

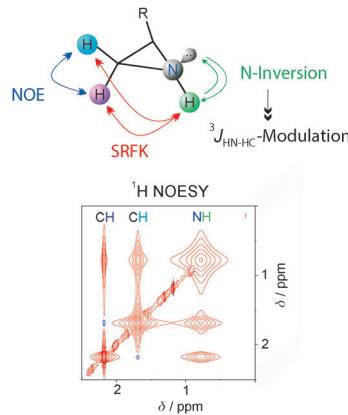
- Probing Bis-Fe<sup>IV</sup> MauG: Experimental Evidence for the Long-Range Charge-Resonance Model



**Niedermolekulare Verbindungen** wurden zur Untersuchung eines biologischen Modells für Ladungswechselwirkungen mit großer Reichweite verwendet, das für die hochvalenten Bis-Fe<sup>IV</sup>-Zwischenstufen von MauG vorgeschlagen wird. Wie vorhergesagt liegen die Bis-Fe<sup>IV</sup>-Spezies in

einem Gleichgewicht verschiedener Resonanzstrukturen vor. Die Studie liefert unterstützende Beweise für die ersten Ladungs-Resonanz-Phänomene in einer biologischen, katalytischen Zwischenstufe.

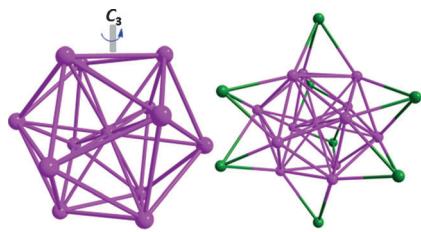
**Skalare Relaxation:** In 2D-<sup>1</sup>H-NOESY-Spektren kohlenstoffsubstituierter Aziridine können anomale Kreuzsignale durch skalare Kreuzrelaxation erster Art (SRFK; siehe Bild) aufgrund einer Modulation der skalaren Protonenkopplungskonstanten entstehen. Solche Effekte können wahrscheinlich in NOESY-Spektren anderer kleiner Moleküle, die einer dynamischen Austauschmodulation der skalaren <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten unterliegen, beobachtet werden.



## NMR-Spektroskopie

I. Kuprov, D. M. Hodgson, J. Kloesges,  
C. I. Pearson, B. Odell,  
T. D. W. Claridge\* **3768–3772**

Anomalous Nuclear Overhauser Effects in  
Carbon-Substituted Aziridines: Scalar  
Cross-Relaxation of the First Kind

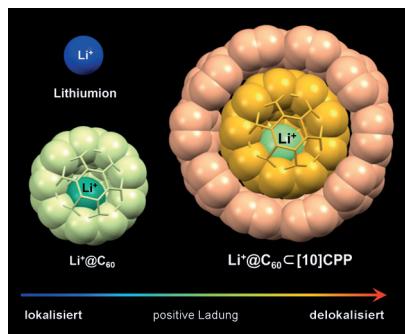


**Super-Silber:** Eine Einkristall-Röntgenbeugungsstudie des Nanoclusters  $[Ag_{21}\{S_2P(OiPr)_2\}_{12}](PF_6)$  zeigt einen ikosaedrischen Silberkern mit acht überdachenden Silberatomen. Dichtefunktionalrechnungen identifizieren das beständige Nanocluster-Monokation als Acht-Elektronen-Überatom.

## Überatome

R. S. Dhayal, J.-H. Liao, Y.-C. Liu,  
M.-H. Chiang, S. Kahlal, J.-Y. Saillard,\*  
C. W. Liu\* **3773–3777**

$[Ag_{21}\{S_2P(OiPr)_2\}_{12}]^+$ : An Eight-Electron Superatom



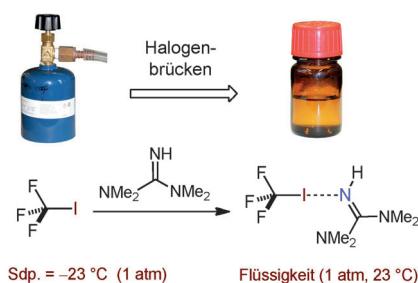
**Erweiterter Einflussbereich:** Elektrochemische und spektroskopische Analysen bestätigten einen starken Ladungstransfer zwischen [10]CPP und  $Li^+@C_{60}$  in dem Cycloparaphenylen(CPP)-basierten ionischen Donor-Akzeptor-Supramolekül  $Li^+@C_{60}C[10]CPP-X^-$ , der eine signifikante Delokalisierung der positiven Ladung von  $Li^+$  über den gesamten Komplex zur Folge hat. Der Komplex wurde ferner durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

## Ionische Supramoleküle

H. Ueno, T. Nishihara, Y. Segawa,  
K. Itami\* **3778–3782**

Cycloparaphenylene-Based Ionic Donor-Acceptor Supramolecule: Isolation and Characterization of  $Li^+@C_{60}C[10]CPP$

## Rücktitelbild



**Dank Halogenbrücken flüssige** und dadurch praktische Trifluormethylierungs- und Pentafluorethylierungsreagentien werden vorgestellt. Ihr Nutzen wird anhand einer neuartigen direkten Arentrifluormethylierung und der Anwendung in anderen Perfluoralkylierungen illustriert.

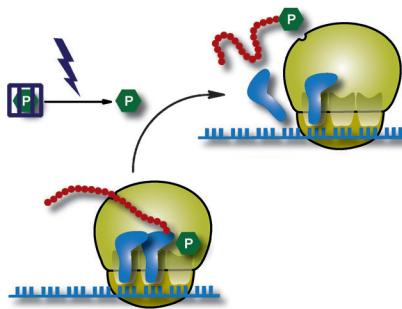
## Perfluoralkylierungen

F. Sladojevich, E. McNeill, J. Börgel,  
S.-L. Zheng, T. Ritter\* **3783–3787**

Condensed-Phase, Halogen-Bonded  $CF_3I$  and  $C_2F_5I$  Adducts for Perfluoroalkylation Reactions

Photoaktivierung

F. Buhr, J. Kohl-Landgraf, S. tom Dieck, C. Hanus, D. Chatterjee, A. Hegelein, E. M. Schuman, J. Wachtveitl, H. Schwalbe\* **3788–3792**



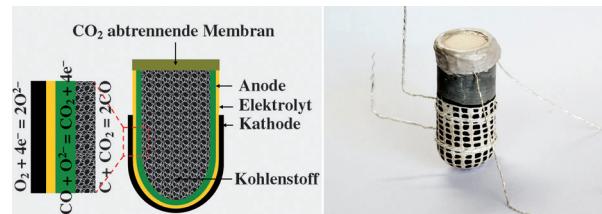
Design of Photocaged Puromycin for Nascent Polypeptide Release and Spatiotemporal Monitoring of Translation

**Ein inhibierter Inhibitor:** Das Antibiotikum Puromycin (grün) ist ein Translationsinhibitor, der die Freisetzung der naszierenden Polypeptidkette (rot) vom Ribosom (gelb) induziert und in einer Reihe von Anwendungen genutzt wird. Ein photoaktivierbares Puromycinderivat, NVOC-Puromycin, wurde hergestellt und charakterisiert. Es ist *in vitro* und *in vivo* biologisch inaktiv, und die Funktion von Puromycin lässt sich durch UV-Bestrahlung wiederherstellen.



Brennstoffzellen

B. B. Yang, R. Ran,\* Y. J. Zhong, C. Su, M. O. Tadé, Z. P. Shao\* **3793–3796**



A Carbon–Air Battery for High Power Generation

**Eine Kohlenstoff-Luft-Batterie** auf der Grundlage einer Festoxid-Brennstoffzelle mit anodentragender Röhrenstruktur und einer  $\text{CO}_2$  abtrennenden Membran (siehe Bild), aufgebaut aus einem  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gemisch und einer  $\text{O}^{2-}$ -leitenden Phase,

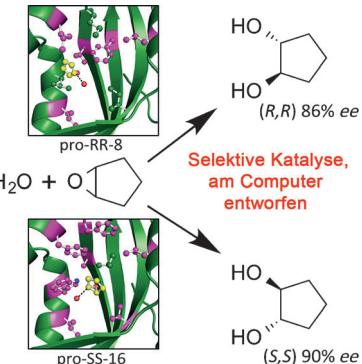
liefert eine hohe Energiedichte. Ein Experiment, in dem ein Stapel aus zwei dieser Batterien über 200 min in Betrieb war, deutet auf die mögliche Verwendung als tragbare Stromquelle hin.

Biokatalysator-Screening

H. J. Wijma, R. J. Floor, S. Bjelic, S. J. Marrink, D. Baker, D. B. Janssen\* **3797–3801**

Enantioselective Enzymes by Computational Design and In Silico Screening

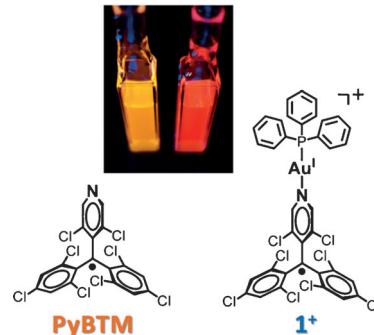
**Enzyme vom Reißbrett** könnten vielversprechende Biokatalysatoren werden. Eine computerchemische Strategie liefert, nach dem experimentellen Screening von nur 37 Varianten, enantiodivergente und hoch enantioselektive Mutanten der Limonenepoxyd-Hydrolase. Folglich können computerchemische Methoden bei der Entwicklung enantioselektiver Enzyme eine große Menge an Laborarbeit einsparen.



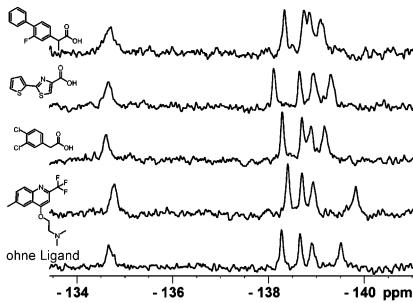
Radikalkomplexe

Y. Hattori, T. Kusamoto,\* H. Nishihara\* **3802–3805**

Enhanced Luminescent Properties of an Open-Shell (3,5-Dichlor-4-pyridyl)bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl Radical by Coordination to Gold



**Ein Gold(I)-Komplex** des lumineszierenden (3,5-Dichlor-4-pyridyl)bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl-Radikals (PyBTM) wurde synthetisiert. Die Fluoreszenz geht hauptsächlich vom koordinierten PyBTM-Ligand aus, und sowohl die Quantenausbeute der Photolumineszenz als auch die Fluoreszenzwellenlänge und die Beständigkeit des angeregten Zustands werden durch die Koordination an  $\text{Au}^1$  erhöht.

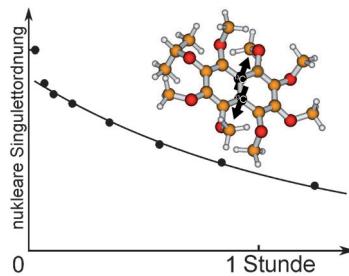


**Die Wechselwirkungen** einer Reihe kleiner Moleküle wurden mit  $^{19}\text{F}$ -NMR-Proteinspektroskopie (PrOF-NMR) an einem Transkriptionsfaktor-Bindungsdomänenmodell des CREB-Bindungsproteins (CBP)/p300 (KIX) untersucht. Diese Studie zeigt die Eignung von PrOF-NMR für Untersuchungen von Molekülbibliotheken, die Ligandenentwicklung und die Bewertung der Behandelbarkeit mit bestimmten Wirkstoffen.

### NMR-Spektroskopie

C. T. Gee, E. J. Koleski,  
W. C. K. Pomerantz\* **3806–3810**

Fragment Screening and Druggability Assessment for the CBP/p300 KIX Domain through Protein-Observed  $^{19}\text{F}$  NMR Spectroscopy

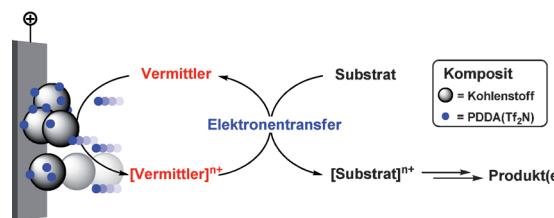


**Lang lebe der Spin:** Ein molekulares System basierend auf einem  $^{13}\text{C}_2$ -markierten Naphthalin-Kern wurde hergestellt, das in Lösung eine langlebige Singulett-Kernspinordnung unterstützt. Ein Singulett-Kernspin mit einer Lebensdauer von über einer Stunde konnte in Lösung bei Raumtemperatur beobachtet werden.

### NMR-Spektroskopie

G. Stevanato, J. T. Hill-Cousins,  
P. Häkansson, S. S. Roy, L. J. Brown,  
R. C. D. Brown, G. Pileio,\*  
M. H. Levitt\* **3811–3814**

A Nuclear Singlet Lifetime of More than One Hour in Room-Temperature Solution



**Ein Kompositelektrolyt**, der die Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit mit denen von Kohlenstoffnanopartikeln kombiniert, ermöglicht elektrochemische Oxidationen ohne Verwendung eines zusätzlichen Trägerelektrolyten. Das

Komposit kann in weiteren Elektrolysen wiederverwendet werden. Zusätzlich kann der Kompositelektrolyt durch die Modifizierung der Elektrodenoberfläche die Kinetik der Reaktionen verbessern.

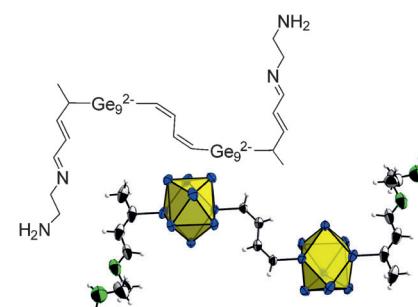
### Ionische Flüssigkeiten

S. J. Yoo, L.-J. Li, C.-C. Zeng,  
R. D. Little\* **3815–3818**

Polymeric Ionic Liquid and Carbon Black Composite as a Reusable Supporting Electrolyte: Modification of the Electrode Surface



**Zintl-Triaden:** In Analogie zu Fulleren-Brücke-Fulleren-Triaden ist es auch möglich, Zintl-Cluster durch konjugierte  $\pi$ -Systeme zu verbrücken und elektro- nisch miteinander zu koppeln. Dadurch eröffnet sich den Zintl-Clustern ein neues Anwendungsgebiet.



### Zintl-Cluster

M. M. Bentloher, W. Klein, Z. H. Fard,  
L.-A. Jantke, T. F. Fässler\* **3819–3824**

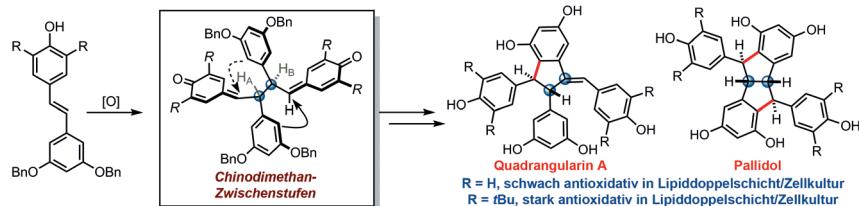
Linking Deltahedral Zintl Clusters with Conjugated Organic Building Blocks: Synthesis and Characterization of the Zintl Triad  $[\text{R}-\text{Ge}_9-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ge}_9-\text{R}]^{4-}$





Resveratrol

B. S. Matsuura, M. H. Keylor, B. Li, Y. Lin,  
S. Allison, D. A. Pratt,\*  
C. R. J. Stephenson\* **3825 – 3828**



A Scalable Biomimetic Synthesis of Resveratrol Dimers and Systematic Evaluation of their Antioxidant Activities

**Hartnäckigkeit zahlt sich aus:** Eine kurze Synthese der Resveratrol-Oligomere Quadrangularin A und Pallidol macht sich die Stabilität der von 2,6-Di-*tert*-butylphenol abgeleiteten Radikal- und der Chinonmethid-Zwischenstufe zunutze. Untersu-

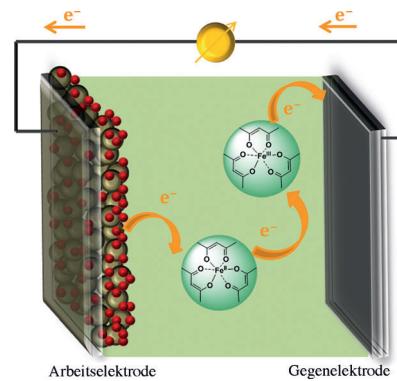
chungen dieser Verbindungen als antioxidative Radikalfänger ergaben, dass diese Eigenschaft höchstwahrscheinlich nicht die Ursache ihrer beobachteten biologischen Aktivität ist.

Solarzellen

I. R. Perera, T. Daeneke, S. Makuta, Z. Yu,  
Y. Tachibana, A. Mishra, P. Bäuerle,  
C. A. Ohlin, U. Bach,\*  
L. Spiccia\* **3829 – 3833**

Application of the Tris(acetylacetonato)-iron(III)/(II) Redox Couple in p-Type Dye-Sensitized Solar Cells

**Die Verwendung eines Elektrolyten** auf Basis des Tris(acetylacetonato)eisen(III)/(II)-Redoxpaars (grüne Kugeln) in Farbstoffsolarzellen vom p-Typ ergab eine rasche Farbstoffregeneration und eine Energieumwandlungseffizienz von 2.51%. Es wurden Geräte entwickelt, in denen auf der Arbeitselektrode eine NiO-Schicht (braune Kugeln) zusammen mit dem Perylen-Thiophen-Triphenylamin-Farbstoff PMI-6T-TPA (rote Kugeln) als Sensibilisator eingesetzt wird.



DOI: 10.1002/ange.201581214

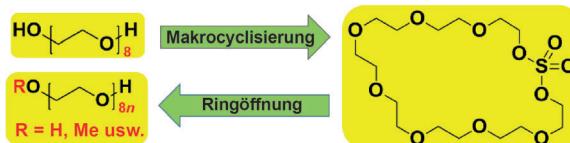
## Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

**P**hotochemie und ionische Flüssigkeiten gehören zum Standardrepertoire der organischen Chemie. Beide Gebiete wurden bereits in Heft 6/1965 in zwei Aufsätzen von Gerhard Quinkert und Wolfgang Sundermeyer ausführlich diskutiert. Während allerdings die Forschung über photochemische Reaktionen damals schon weit fortgeschritten war, bestanden die Salzschmelzen noch aus gewöhnlichen Salzen unter sehr hohen Temperaturen und hatten mit den

heutigen ILs, von denen ja manche schon bei Raumtemperatur flüssig sind, wenig gemein – hier ist im Verlauf der letzten 50 Jahre Vieles hinzugekommen, nicht zuletzt auch eine präzisere Definition (flüssig unterhalb 100 °C). Beispiele für den Einsatz photochemischer Reaktionen in der Synthese finden sich reichlich in aktuellen Beiträgen der *Angewandten Chemie*. So nutzten Carreira et al. einen photochemischen Schritt in der Totalsynthese von Hippolachnin A (*Angew.*

*Chem.* **2015**, *127*, 2408), und Melchiorre et al. untersuchten die Zwischenstufen der photochemischen Alkylierung von Indolen (*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1505). Auch ionische Flüssigkeiten haben ihren festen Platz im Heft und waren ebenfalls in jüngerer Zeit Gegenstand von Übersichtsartikeln (S. Passerini et al., **2014**, *126*, 13558) und Zuschriften (R. Ludwig et al., DOI: 10.1002/ange.201411509).

**Lesen Sie mehr in Heft 6/1965**



**Leichter Synthetisieren mit Makrocyclen:**

Die Makrocyclisierung von Oligoethylen-glykolen (OEGs) liefert vielseitig ver-wendbare makrocyclische Sulfate. Diese Verbindungen sind von entscheidender

Bedeutung für die Monofunktiona-lisierung von OEGs sowie für die hoch effiziente Synthese monodisperser Poly-ethylenlykole (PEGs) und ihrer Derivate, einschließlich eines 64-mers.

**Makrocyclische Sulfate**

H. Zhang, X. Li, Q. Shi, Y. Li, G. Xia, L. Chen, Z. Yang, Z.-X. Jiang\* — 3834–3838

Highly Efficient Synthesis of Monodisperse Poly(ethylene glycols) and Derivatives through Macrocyclization of Oligo(ethylene glycols)



**Einfache Alternative:** Die Titelreaktion, deren Hauptprodukt primäre Arnine sind, wird durch wohldefinierte Nickel(0)-Komplexe bestehend aus einem Josiphos-Liganden und einem  $\eta^2$ -gebundenen

Benzonitril-Liganden katalysiert. Das System ist auch für die Kupplung von Arylchloriden mit gasförmigen Aminen in der Form ihrer Hydrochlorid-Salze geeig-net.

**Ammoniakkupplung**

R. A. Green, J. F. Hartwig\* — 3839–3843

Nickel-Catalyzed Amination of Aryl Chlorides with Ammonia or Ammonium Salts



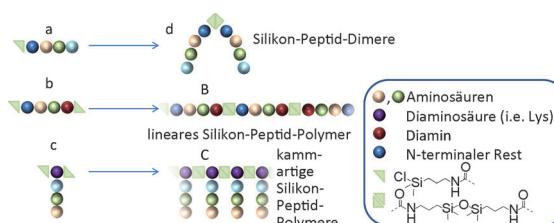
**Günstige Alternative:** Eine große Sub-stratbreite von Elektrophilen kann in der Titelreaktion eingesetzt werden, ein-schließlich (Hetero)arylchloriden, -bromi-den und -tosylaten. Vielseitigkeit und

Skalierbarkeit der Methode werden durch die Verwendung von entweder kommer-ziali erhältlichen Ammoniaklösungen oder Ammoniakgas demonstriert.

**Ammoniakkupplung**

A. Borzenko, N. L. Rotta-Loria, P. M. MacQueen, C. M. Lavoie, R. McDonald, M. Stradiotto\* — 3844–3848

Nickel-Catalyzed Monoarylation of Ammonia



**Hybridpeptide:** Silikon-haltige Peptidpolymere wurden aus Hydroxydimethylsilyl-peptidblöcken als monomere Einheiten erhalten. Die Synthese findet in Wasser

statt, ist auf jede Peptidart anwendbar und liefert lineare oder verzweigte Poly-merketten.

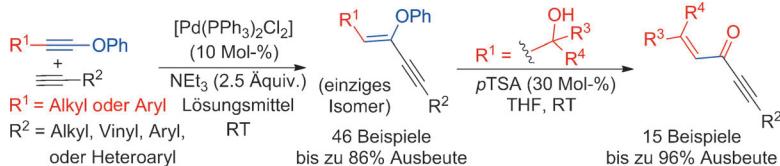
**Biopolymere**

S. Jebors, J. Ciccone, S. Al-Halifa, B. Nottelet, C. Enjalbal, C. M'Kadmi, M. Amblard, A. Mehdi,\* J. Martinez, G. Subra\* — 3849–3853

A New Way to Silicone-Based Peptide Polymers

Synthesemethoden

M. Hari Babu, V. Dwivedi, R. Kant,  
M. Sridhar Reddy\* 3854–3857



Palladium-Catalyzed Regio- and Stereoselective Cross-Addition of Terminal Alkynes to Ynol Ethers and Synthesis of 1,4-Enyn-3-ones

**Alkin plus Alkin:** Die Hydroalkinylierung von Phenoxyalkinen wurde mit hohen Regio-, Chemo- und Stereoselektivitäten erzielt. Eine katalytische Menge [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und 2.5 Äquiv. NEt<sub>3</sub> vermittelten die Reaktion ohne den Zusatz eines

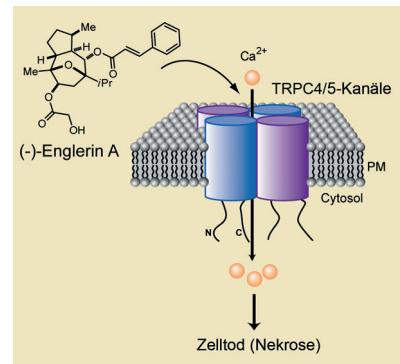
Liganden oder eines Kupferkatalysators für die Aktivierung des endständigen Alkins. Die Produkte mit der allylischen Hydroxygruppe sind geeignete Vorstufen für nützliche Eninone. pTSA = *p*-Toluolsulfonsäure.

Tumortherapeutika

Y. Akbulut, H. J. Gaunt, K. Muraki,  
M. J. Ludlow, M. S. Amer, A. Bruns,  
N. S. Vasudev, L. Radtke, M. Willot,  
S. Hahn, T. Seitz, S. Ziegler,  
M. Christmann,\* D. J. Beech,\*  
H. Waldmann\* 3858–3862

(–)-Englerin A is a Potent and Selective Activator of TRPC4 and TRPC5 Calcium Channels

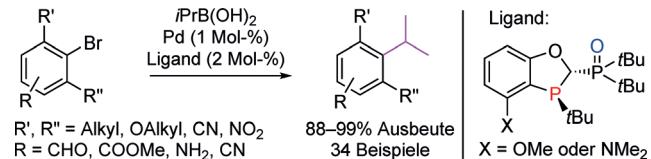
**Natürlicher Hoffnungsträger:** Das Sesquiterpen (–)-Englerin A bewirkt die rasche Abtötung renaler Krebszellen, indem es die calciumpermeablen nichtelektiven TRPC-Calciumkanäle aktiviert. Es ist ein hocheffizientes, schnelles, potentes, selektives und direktes Stimulans der TRPC4- und TRPC5-Kanäle (PM = Plasmamembran).



Kreuzkupplung

C. Li, T. Chen, B. Li, G. Xiao,  
W. Tang\* 3863–3867

Efficient Synthesis of Sterically Hindered Arenes Bearing Acyclic Secondary Alkyl Groups by Suzuki–Miyaura Cross-Couplings



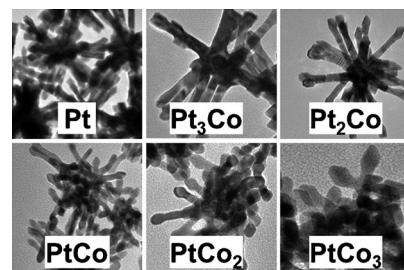
**Keine Nebenreaktion:** Sperrige P,P=O-Liganden (rechts) unterdrücken erfolgreich Nebenreaktionen (Isomerisierungen und Reduktionen) der Kreuzkupplung sterisch anspruchsvoller Substrate wie di-*ortho*-substituierter Arylbromide mit acy-

lischen sekundären Alkylboronsäuren. Die Methode ermöglicht auch die Synthese von di-*ortho*-substituierten *ortho*-Alkoxy-Isopropylarenen in hervorragenden Ausbeuten.

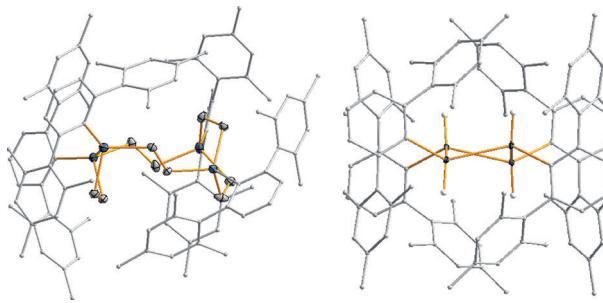
Elektrochemie

B. Y. Xia, H. B. Wu, N. Li, Y. Yan,  
X. W. Lou,\* X. Wang\* 3868–3872

One-Pot Synthesis of Pt–Co Alloy Nanowire Assemblies with Tunable Composition and Enhanced Electrocatalytic Properties

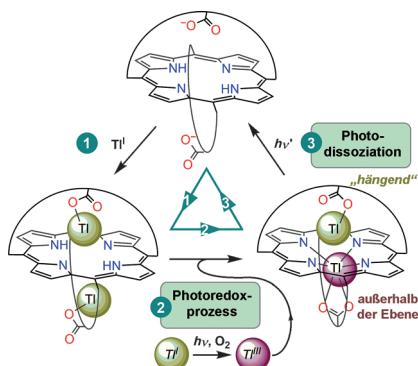


**Dreidimensionale Nanostrukturen** aus einer Pt–Co-Legierung mit einstellbarer Zusammensetzung wurden über eine solvothermale Methode hergestellt. Die Anordnung aus verbundenen 3D-Pt<sub>3</sub>Co-Nanodrähten zeigt deutlich bessere Elektrokatalyseaktivität und Haltbarkeit als herkömmliche Pt- und 3D-Pt-Nanodrahtkatalysatoren. Dies wird hauptsächlich auf Synergien der Zusammensetzung und Strukturvorteile zurückgeführt.



**Das macht Zinn:** Reaktionen des stabilen Hauptgruppenelementclusters  $\text{Sn}_8(\text{Ar}^{\text{Me}}_4)_4$  mit den kleinen Molekülen Ethen oder  $\text{H}_2$

führen unter milden Bedingungen zu neuen Insertionsprodukten (siehe Bild links bzw. rechts; Sn blau, C grau).

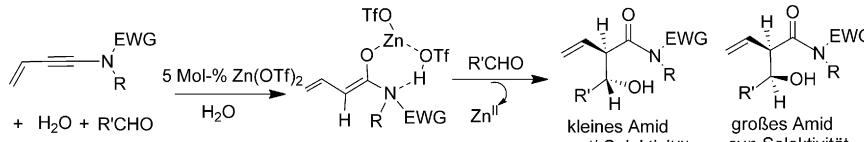


Ein **gemischtaudenter** zweifach verbrückter Thallium(III)/Thallium(I)-Porphyrrinkomplex, in dem die  $\text{Tl}^{\text{III}}$ - und  $\text{Tl}^{\text{I}}$ -Ionen im N-Zentrum beziehungsweise an eine Brücke gebunden sind, wurde durch die Addition von  $\text{TiOAc}$  zur freien Base und Bestrahlung mit indirektem Sonnenlicht erhalten. Direkte Sonneneinstrahlung führt zur Dissoziation der Thallium-Ionen und zur Rückgewinnung des freien Porphyrs.

## Aktivierung kleiner Moleküle

P. Vasko, S. Wang, H. M. Tuononen,\*  
P. P. Power\* **3873–3876**

Addition of Ethylene or Hydrogen to a Main-Group Metal Cluster under Mild Conditions



**E/Z-Schalter:** Die *anti*- und *syn*-Stereoselektivität der Titelreaktion kann über die Größe des Sulfonamids so moduliert werden, dass *E*- und *Z*-konfigurierte Zink(II)-dienolate erhalten werden. Diese

neue Reaktion bietet einen selektiven Zugang zu enantiomerenreinen Aldolprodukten ausgehend von preiswerten chiralen Sulfonamiden. EWG = elektronenziehende Gruppe.

## Porphyridoide

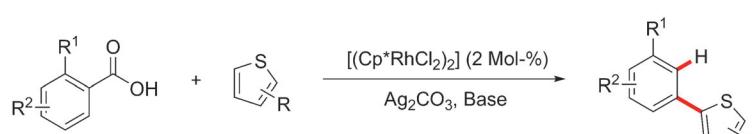
V. Ndojom, L. Fusaro, V. Dorcet,  
B. Boitrel,\* S. Le Gac\* **3877–3882**

Sunlight-Driven Formation and Dissociation of a Dynamic Mixed-Valence Thallium(III)/Thallium(I) Porphyrin Complex

## Synthesemethoden

A. M. Jadhav, V. V. Pagar, D. B. Huple,  
R.-S. Liu\* **3883–3887**

Zinc(II)-Catalyzed Intermolecular Hydrative Aldol Reactions of 2-En-1-ynamides with Aldehydes and Water to form Branched Aldol Products Regio- and Stereoselectively



**Wer war es?** Ein Rhodium(III)-katalysierte decarboxylierende C–H/C–H-Kreuzkupplung von Benzoesäuren mit Thiophenen verwendet eine Carbonsäure als dirigierende Gruppe. Diese Methode ermöglicht

die einfache Synthese von Biarylverbindungen mit unterschiedlichen Substitutionsmustern, von denen viele bislang nur über lange Synthesesequenzen erhalten werden konnten.

## Dirigierende Gruppen

Y. Zhang, H. Zhao, M. Zhang,  
W. Su\* **3888–3892**

Carboxylic Acids as Traceless Directing Groups for the Rhodium(III)-Catalyzed Decarboxylative C–H Arylation of Thiophenes

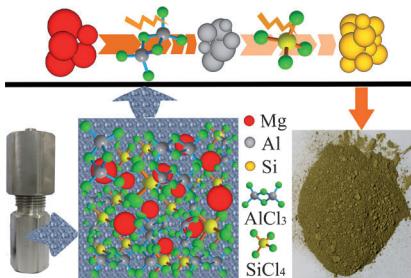


## Nanokristallines Silicium

N. Lin, Y. Han, L. B. Wang, J. B. Zhou,  
J. Zhou, Y. C. Zhu,\*  
Y. t. Qian\* **3893 – 3896**



Preparation of Nanocrystalline Silicon  
from  $\text{SiCl}_4$  at 200°C in Molten Salt for  
High-Performance Anodes for Lithium Ion  
Batteries



Mit Magnesium kann  $\text{SiCl}_4$  in geschmolzenem  $\text{AlCl}_3$  schon bei 200°C in einem Edelstahl-Autoklav reduziert werden.  $\text{AlCl}_3$  dient dabei nicht nur als Salzsiede, sondern es nimmt überdies an der Reaktion teil. Die so hergestellten Silicium-nanopartikel sind hoch kristallin, wie für leistungsstarke Lithiumionenbatterien gefordert.



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



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



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



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



Dieser Artikel ist online  
frei verfügbar  
(Open Access).

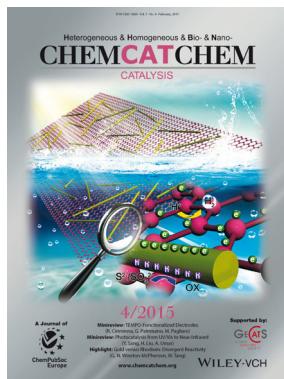


Hot Paper – von der Redaktion auf der  
Basis von Gutachten als von großer  
Bedeutung für ein besonders intensiv  
bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

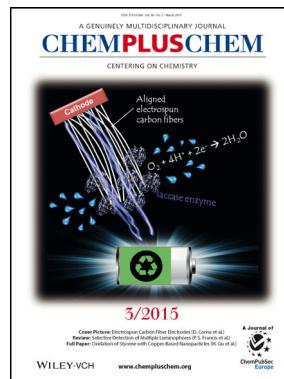
## Weitere Informationen zu:



[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



[www.chemcatchem.org](http://www.chemcatchem.org)



[www.chempluschem.org](http://www.chempluschem.org)



[www.chemviews.org](http://www.chemviews.org)