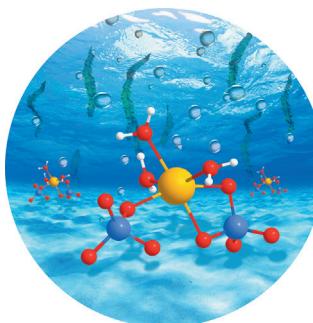


... schöne Klänge auf einer Geige erzeugt, kann die mechanische Belastung von Polymeren zu interessanten chemischen Reaktionen führen. In der Zuschrift auf S. 3092 ff. stellen W. Weng et al. ein Spirothiopyran-Polymer vor, das bei Einwirkung einer mechanischen Kraft hellgrün leuchtet und Quervernetzung eingeht. Zwei charakteristische mechanische Antworten auf eine mechanische Belastung sind in einem einzigen reaktiven Molekül kombiniert.

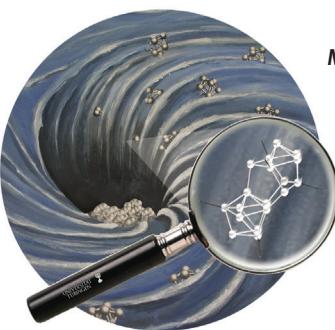
### Sauerstoffentwicklung

K.-C. Lau, T.-C. Lau et al. schildern in der Zuschrift auf S. 3064 ff., dass das  $\text{FeO}_4^{2-}$ -Ion durch  $\text{Ca}^{2+}$  aktiviert werden kann, um bei pH 9–10 Sauerstoffentwicklung zu bewirken.



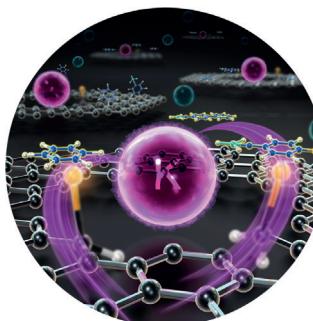
### Metalloide Cluster

In der Zuschrift auf S. 3270 ff. zeigen A. Schnepf et al., dass die Oxidation von  $[\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3]^-$  ( $\text{Hyp} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ) mit einem Eisen(II)-Salz zu  $\text{Ge}_{18}(\text{Hyp})_6$  führt, dem größten strukturell charakterisierten metalloiden Cluster der 14. Gruppe.



### Graphenoxid

Ein heterogener, kostengünstiger und umweltfreundlicher Graphenoxid-Katalysator wird von J. Wang, D. Ma et al. in der Zuschrift auf S. 3176 ff. für die C–H-Arylierung von Benzol eingesetzt.



### So erreichen Sie uns:

#### Redaktion:

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

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

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

#### Rechte und Lizenzen:

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

#### Online Open:

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

#### Abonnements:

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

#### Anzeigen:

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

#### Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

#### Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in 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

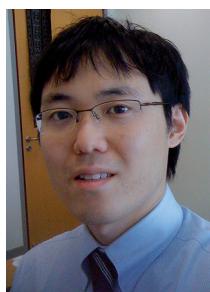


Stöbern und lesen Sie in der **Angewandten** mit neuer Leichtigkeit auf Ihrem Smartphone oder Tablet

- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.

**Service**Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

3020 – 3023

**Autoren-Profile**

„Mein Lieblingsautor ist Jeffery Deaver.  
Mein Lieblingspruch ist: „Der Teufel steckt im Detail“ ...“  
Dies und mehr von und über Naohiko Yoshikai finden  
Sie auf Seite 3024.

Naohiko Yoshikai \_\_\_\_\_ 3024

**Nachrichten**

P. Hegemann



B. L. Feringa



R. L. Melen



K. Kohse-Höinghaus

Berliner Wissenschaftspreis:

P. Hegemann \_\_\_\_\_ 3025

Chemistry for the Future Solvay Prize:

B. L. Feringa \_\_\_\_\_ 3025

Clara-Immerwahr-Preis:

R. L. Melen \_\_\_\_\_ 3025

Giulio-Natta-Medaille und -Vorlesung:

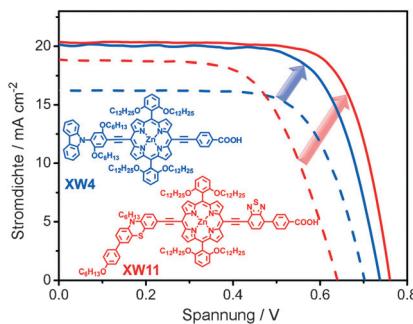
K. Kohse-Höinghaus \_\_\_\_\_ 3025

## Highlights

### Solarzellen

J. P. Hill\* 3028–3030

Rekordeffizienz für Ruthenium-freie Solarzellen durch eine Kombination aus Molecular Engineering und Cossensitivierung



**Auf der Sonnenseite der Forschung:** Die Kombination aus Molecular Engineering und Sensitivierung führt zu hohen  $J_{sc}$ - und  $V_{oc}$ -Werten bei Porphyrinfarbstoffen und damit einer hohen photovoltaischen Effizienz von bis zu 11.5%. Dies ist ein Rekord für Ru-freie Farbstoffsolarzellen (DSSCs) mit  $I^-/I_3^-$ -Elektrolyt. Die Ergebnisse liefern Einblicke für die weitere Entwicklung effizienter DSSCs durch synergistische Verbesserung von Photospannung und -strom.

## Kurzaufsätze

### ESI-Massenspektrometrie

C. Iacobucci, S. Reale,  
F. De Angelis\* 3032–3045

Elektrospray-Massenspektrometrie: ein umgekehrtes Periskop zur Erforschung von Reaktionsmechanismen in Lösung



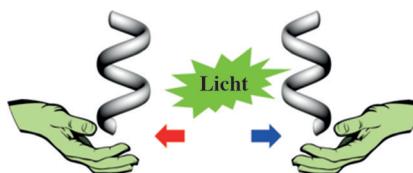
**Vor dem Auge des Periskops:** Die Elektrospray-Massenspektrometrie (ESI-MS) ist ein leistungsfähiges Instrument zur Erforschung von Reaktionsmechanismen. Dies wird anhand der Idee eines umgekehrten Periskops veranschaulicht: An der Schnittstelle zwischen Gas und Flüssigkeit erfasst die ESI-MS Reaktionszwi-schenstufen in Lösung und gewährt somit Einblick in den Mechanismus von Mehr-komponentenreaktionen, Organokataly-sen und homogenen Metallkatalysen.

## Aufsätze

### Flüssigkristalle

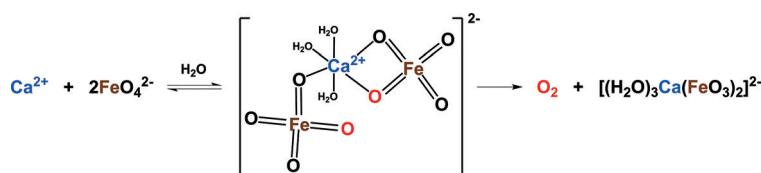
H. K. Bisoyi, Q. Li\* 3046–3063

Lichtgesteuerte dynamische Chiralitätsumkehr in funktionalen selbstorganisierten helikalen Überstrukturen



**Photoisomerisierbare chirale molekulare Schalter und Motoren als Gastkomponenten** induzieren Chiralität in achiralen nematischen Flüssigkristallen und ermöglichen die lichtgetriebene Chiralitätsumkehr der resultierenden cholesterischen Flüssigkristalle (CLCs). Dieser Aufsatz beschreibt die jüngsten Entwicklungen beim rationalen Design chiraler Gastmoleküle mit der Fähigkeit zur lichtgesteuerten Chiralitätsumkehr in CLCs.

## Zuschriften



**Calcium kann es:** Obwohl das  $\text{FeO}_4^{2-}$ -Ion in Wasser bei pH 9–10 stabil ist, kann es durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen leicht zur Bildung von

$\text{O}_2$  aktiviert werden. Ähnliche aktivierende Effekte werden auch mit  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  beobachtet.

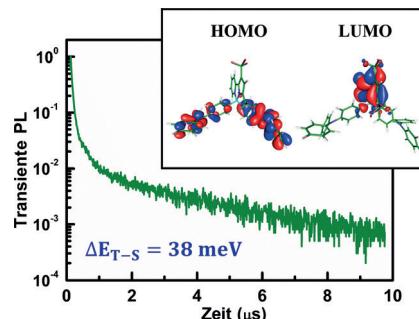
 $\text{O}_2$ -Produktion

L. Ma, W. W. Y. Lam, P. K. Lo, K.-C. Lau,\*  
T.-C. Lau\* **3064–3068**

Ca<sup>2+</sup>-Induced Oxygen Generation by  $\text{FeO}_4^{2-}$  at pH 9–10

## Frontispiz

**Die Lücke wird kleiner:** Ein Boratom im Zentrum eines spirocyclischen Systems aus einem elektronenarmen Pyridylpyrrolid- und einem elektronenreichen Phenylcarbazolyl- oder Triphenylamin-Fragment führte zu Verbindungen mit geringem HOMO-LUMO-Orbitalüberlapp, kleiner Singulett-Triplett-Energielücke (bis hinab zu 38 meV) und starker thermisch aktiver verzögerte Fluoreszenz.



## Bor-OLEDs

Y.-J. Shiu, Y.-C. Cheng, W.-L. Tsai,  
C.-C. Wu,\* C.-T. Chao, C.-W. Lu, Y. Chi,\*  
Y.-T. Chen, S.-H. Liu,  
P.-T. Chou\* **3069–3073**

Pyridyl Pyrrolide Boron Complexes: The Facile Generation of Thermally Activated Delayed Fluorescence and Preparation of Organic Light-Emitting Diodes

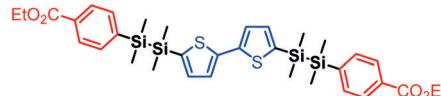


D-Si-Si-A-Si-Si-D



**Disilan-verbrückte** Donor-Akzeptor-Donor- und Akzeptor-Donor-Akzeptor-Moleküle zeigen starke Festkörperemission (siehe Bild) und aggregationsinduzierte Emission (AIE). Röntgenstruktur-

A-Si-Si-D-Si-Si-A

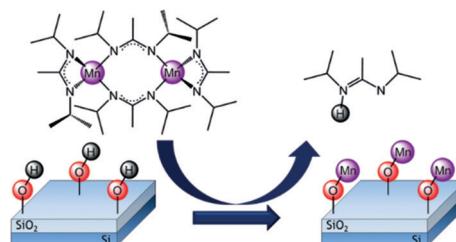


analysen ergeben, dass in den Kristallen keine  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkung vorliegt, welche die strahlunglosen Übergänge unterdrücken würde.

## Disilan-Chromophore

M. Shimada, M. Tsuchiya, R. Sakamoto,  
Y. Yamanoi,\* E. Nishibori, K. Sugimoto,  
H. Nishihara\* **3074–3078**

Bright Solid-State Emission of Disilane-Bridged Donor-Acceptor-Donor and Acceptor-Donor-Acceptor Chromophores



**Nasschemische Mn-Abscheidung:** Hochreine Manganoxid-Schichten wurden aus der Lösung auf einer Siliciumdioxid-Oberfläche abgeschieden. Der Mechanismus der Oberflächenreaktion wurde

durch eine Kombination von  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie, XPS und HR-TEM analysiert.

## Dünne Filme

J. Cure, K. Piettre, Y. Coppel,\* E. Beche,  
J. Esvan, V. Collière, B. Chaudret,  
P. Fau\* **3079–3082**

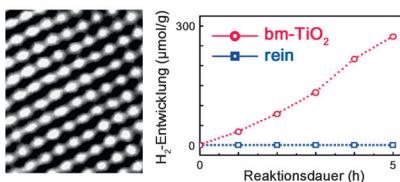
Solution Layer Deposition: A Technique for the Growth of Ultra-Pure Manganese Oxides on Silica at Room Temperature

## Biologisch inspirierte Synthese

J. J. Xie, H. Xie, B.-L. Su, Y. B. Cheng, X. D. Du, H. Zeng, Wang, W. M. Wang, H. Wang, Z. Y. Fu\* — 3083–3087



Mussel-Directed Synthesis of Nitrogen-Doped Anatase TiO<sub>2</sub>

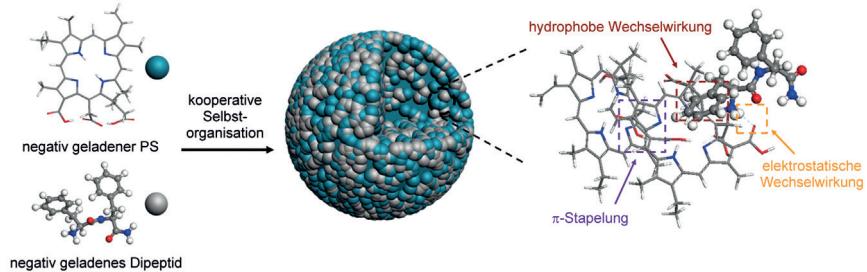


Vergleichbar dem natürlichen Wachstumsprozess von Perlen wird hierarchisches meso- und makroporöses stickstoffdotiertes TiO<sub>2</sub> direkt in lebenden *Cristaria plicata* bei Raumtemperatur gebildet. Das dotierte TiO<sub>2</sub>, an dessen Bildung intrazelluläre Proteine beteiligt sind, zeigt erhöhte photokatalytische Aktivität im sichtbaren Bereich bei Abfallabbau und Wasserstofferzeugung.

## Assemblierte Nanowirkstoffe

K. Liu, R. Xing, Q. Zou, G. Ma, H. Möhwald, X. Yan\* — 3088–3091

Simple Peptide-Tuned Self-Assembly of Photosensitizers towards Anticancer Photodynamic Therapy



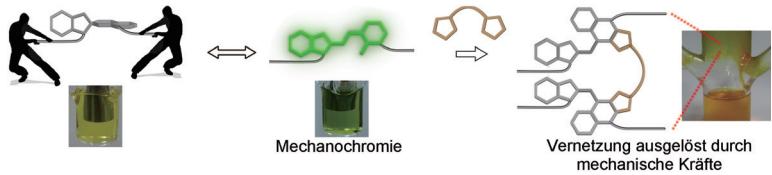
**Einfach, aber wirkungsvoll:** Amphiphile Dipeptide oder Aminosäuren wurden genutzt, um die Selbstorganisation von Photosensibilisatoren (PS) für die photodynamische Krebstherapie fein einzustellen.

Einfache Komponenten für die Nanofabrikation therapeutischer Substanzen basierend auf kooperativer Selbstorganisation bieten einen vielseitigen und robusten Ansatz für die Krebstherapie.

## Polymer-Mechanochemie

H. Zhang, F. Gao, X. Cao, Y. Li, Y. Xu, W. Weng,\* R. Boulatov — 3092–3096

Mechanochromism and Mechanical-Force-Triggered Cross-Linking from a Single Reactive Moiety Incorporated into Polymer Chains



**Ein Mechanophor mit zwei Funktionen:** Ein Spirothiopyran-Mechanophor zeigt mechanochromes Verhalten und geht bei Einwirkung einer mechanischen Kraft Thiol-En-Klickreaktionen ein (siehe Bild). Der vielseitige Mechanophor bietet neue

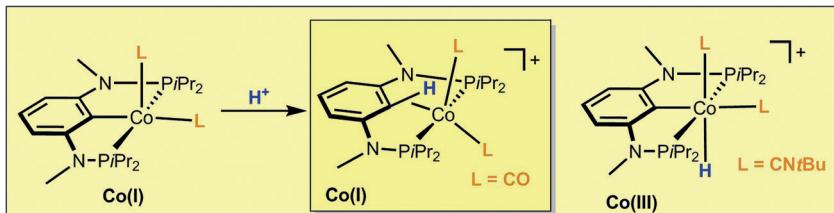
Ansätze für die Sensorik mechanischer Spannungen und mechanochemische Modifikationstechniken wie Grafting, spannungsinduzierte Verstärkung und Selbstheilung.

## Titelbild

## Pinzetten-Liganden

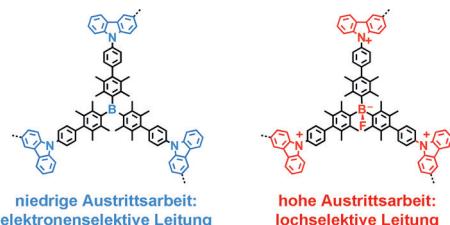
S. Murugesan, B. Stöger, E. Pittenauer, G. Allmaier, L. F. Veiro, K. Kirchner\* — 3097–3100

A Cobalt(I) Pincer Complex with an  $\eta^2$ -C<sub>aryl</sub>-H Agostic Bond: Facile C–H Bond Cleavage through Deprotonation, Radical Abstraction, and Oxidative Addition



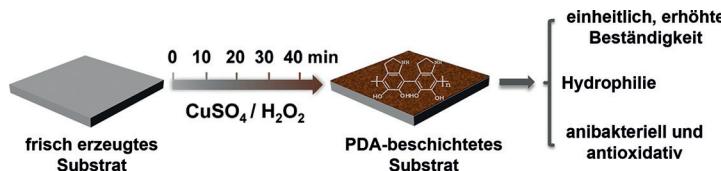
**Die Protonierung von**  $[\text{Co}(\text{PCP}^{\text{NMe}}\text{-iPr})(\text{CO})_2]$  **liefert** den Co<sup>II</sup>-Komplex  $[\text{Co}(\kappa^3\text{P}_\text{CH}_\text{P-P}(\text{CH})\text{P}^{\text{NMe}}\text{-iPr})(\text{CO})_2]^+$  mit einer agostischen  $\eta^2$ -C<sub>aryl</sub>-H-Bindung, die leicht gespalten werden kann. Radikali-

sche H-Abstraktion durch Sauerstoff oder TEMPO führt zu dem paramagnetischen Co<sup>II</sup>-Komplex  $[\text{Co}(\text{PCP}^{\text{NMe}}\text{-iPr})(\text{CO})_2]^+$ , und die CNtBu-vermittelte oxidative Addition ergibt Co<sup>III</sup>-Hydrid-Komplexe.

**Nanofilter für Elektronen und Löcher:**

Poröse organische Polymerfilme mit einstellbaren Austrittsarbeiten wurden entwickelt und dazu verwendet, selektive

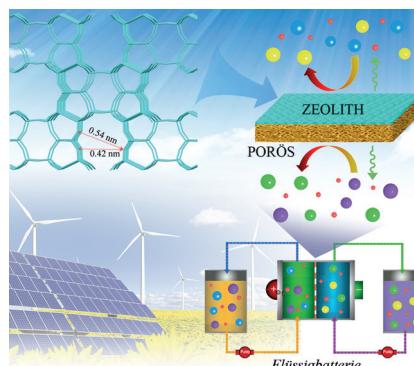
Loch- und Elektronenflüsse zu kontrollieren, um eine hocheffiziente Energieumwandlung zu erzielen, z. B. für Solarzellen und Leuchtdioden.



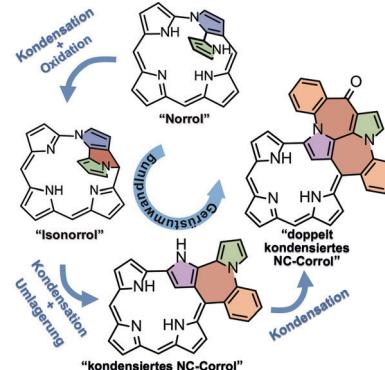
**Muschel als Vorbild:** Verschiedene Substrate können schnell und einfach mit Polydopamin(PDA)-Beschichtungen versehen werden. Der durch  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

ausgelöste Prozess ergibt beständige, einheitliche Überzüge mit ausgezeichneter Hydrophilie sowie antioxidativer und antibakterieller Wirkung.

**Nur die Kleinen kommen durch:** Eine zeolithbeschichtete Membran, die Ionen unterschiedlicher Größe perfekt trennt, wurde für den Einsatz in Flüssigbatterien hergestellt (siehe Bild; große Kugeln: redoxaktive Ionen; kleine Kugeln: inaktive Ionen).



**Verwirrende Corrole:** Eine oxidative Kondensation des pyrrolsubstituierten Corrol-Isomers Norrol ergibt ein  $\text{N-C}_{\text{meso}}$ -verknüpftes Isonorrol, von dem aus einfach und doppelt  $\text{N-C}_{\text{Ar}}$ -verknüpfte N-invertierte Corrole mit kondensierten [5.7.6.5]-tetra- bzw. [5.6.7.7.6.5]-hexacyclischen Strukturen zugänglich sind.

**Halbleitende Filme**

C. Gu, N. Huang, Y. Chen, H. Zhang,  
S. Zhang, F. Li, Y. Ma,  
D. Jiang\* **3101–3105**

Porous Organic Polymer Films with Tunable Work Functions and Selective Hole and Electron Flows for Energy Conversions

**Membranoberflächen**

C. Zhang, Y. Ou, W. X. Lei, L. S. Wan, J. Ji,  
Z.-K. Xu\* **3106–3109**

$\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ -Induced Rapid Deposition of Polydopamine Coatings with High Uniformity and Enhanced Stability

**Flüssigbatterien**

Z. Yuan, X. Zhu, M. Li, W. Lu, X. Li,\*  
H. Zhang\* **3110–3114**

A Highly Ion-Selective Zeolite Flake Layer on Porous Membranes for Flow Battery Applications

**Porphyrinoide**

M. Li, P. C. Wei, M. Ishida, X. Li,  
M. Savage, R. Guo, Z. P. Ou, S. H. Yang,  
H. Furuta,\* Y. S. Xie\* **3115–3119**

Macrocyclic Transformations from Norrole to Isonorrole and an N-Confused Corrole with a Fused Hexacyclic Ring System Triggered by a Pyrrole Substituent



**Ceroxid-Katalyse**

M. Scharfe, P. A. Lira-Parada, V. Paunović, M. Moser, A. P. Amrute, J. Pérez-Ramírez\* **3120–3124**



Oxychlorination–Dehydrochlorination Chemistry on Bifunctional Ceria Catalysts for Intensified Vinyl Chloride Production

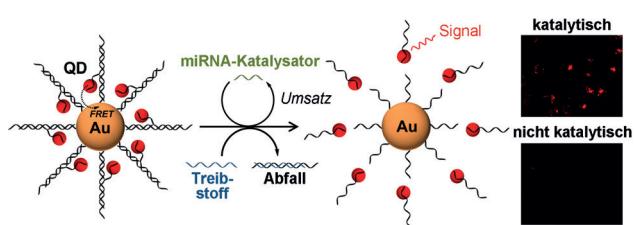
**Ein Material, zwei Funktionen:** Bei der Herstellung von Vinylchlorid aus  $C_2H_4$  vereint Ceroxid die redoxkatalysierte Oxychlorierung und die säurekatalysierte Dehydrochlorierung auf einer Oberfläche und liefert gleichzeitig eine hohe Ausbeute. Der bifunktionelle Charakter und die herausragende Stabilität von  $CeO_2$  im Vergleich zu  $CuCl_2$  bieten eine Verbesserung gegenüber dem aktuellen zweistufigen Herstellungsverfahren für Polyvinylchlorid (PVC).

**Molekülbildgebung**

X. He, T. Zeng, Z. Li, G. Wang, N. Ma\* **3125–3128**



Catalytic Molecular Imaging of MicroRNA in Living Cells by DNA-Programmed Nanoparticle Disassembly

**Innentitelbild**

**Erkennbarer Zerfall:** MikroRNA kann in lebenden Zellen hoch empfindlich visualisiert werden. Der Schlüssel zu diesem Bildgebungsverfahren ist die DNA-pro-

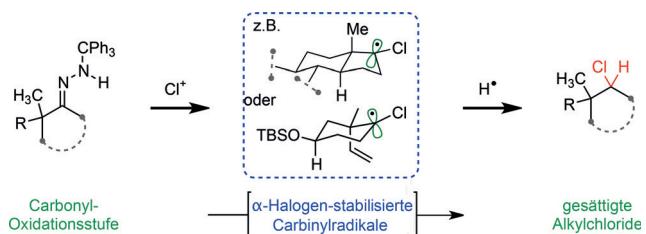
grammierte katalytische Dissoziation von Gold-Nanopartikeln und Quantenpunkten (QDs).

**Halogenierung**

J. R. Reyes, V. H. Rawal\* **3129–3132**



Reductive Chlorination and Bromination of Ketones via Trityl Hydrazones



**Halogen vor H:** Tritylhydrazone reagieren mit Haloniumionen-Quellen zu  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Bromcarbinyllradikalen, deren Reduktion die Alkylchloride bzw. -bromide ergibt. Diese reduktive Hydrazonohalogen-

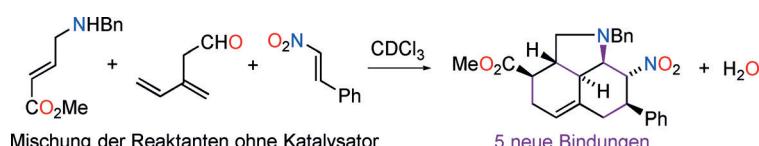
ierung liefert effizient Homoallyl- und Neopentylchloride, und sie ergänzt die redoxneutrale Synthese von Vinylhalogeniden nach Barton. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

**Dominoreaktionen**

S. M. Tan, A. C. Willis, M. N. Paddon-Row,\* M. S. Sherburn\* **3133–3137**

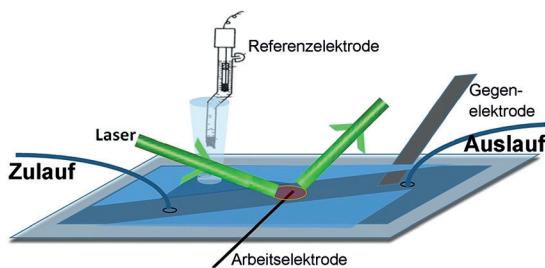


Multicomponent Diene-Transmissive Diels–Alder Sequences Featuring Aminodendralenes



**Amin-haltige Mehrringssysteme** entstehen in Eintopfsequenzen aus einem nicht-konjugierten Dienal, einem Amin und zwei Dienophilen. Der stereoselektive und

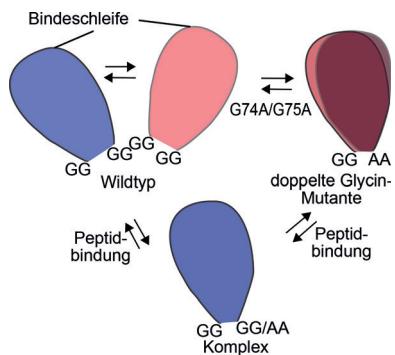
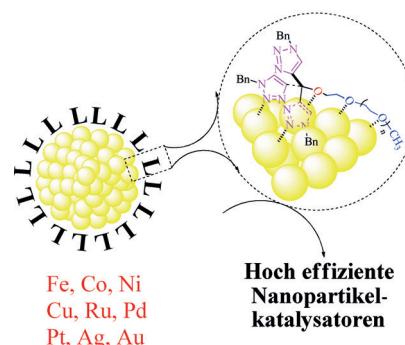
atomökonomische Prozess, der durch einfaches Mischen der Vorstufen in Gang gesetzt wird, knüpft fünf neue kovalente Bindungen.



**Katalysatordeaktivierung:** Mit Einzelmolekül-Nanokatalyse und herkömmlichen elektrochemischen Methoden wurde die Kinetik der Deaktivierung eines Pt/C-Elektrokatalysators auf der Einzelpartikel-

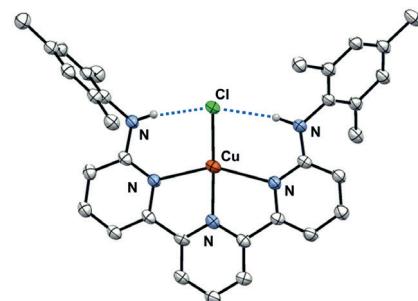
ebene während der Oxidation von Wasserstoff untersucht. Ein Zusammenhang zwischen der Stabilität und der Deaktivierung des Pt/C-Katalysators wurde aufgezeigt.

**In der Hülle liegt die Fülle:** Ein wasserlöslicher amphiphiler Tris(triazolyl)-Polyethylenglykol-Ligand umhüllt Übergangsmetall-Nanopartikelkatalysatoren und stabilisiert sie. Die Liganden ermöglichen hoch effiziente Nitroareen-Reduktionen, Klick-Reaktionen, Suzuki-Miyaura-Kupplungen und Transferhydrierungen.



**Flexible Schleifen** können durch minimale Modifikationen am Protein Änderungen der Gleichgewichtsstrukturverteilung am aktiven Zentrum des Enzyms induzieren. Eine ligandenselektive Änderung der Bindungsaffinität zum aktiven Zentrum von Cyclophilin wird durch gezielte Beeinflussung der Dynamik einer hoch flexiblen Schleife erzielt. Dieses Enzym könnte als Modellsystem zur Untersuchung des Einflusses der mutationsbedingten Schleifenbewegung auf die Proteinfunktion dienen.

**Entatischer Zustand:** Wasserstoffbrücken diktieren die Geometrie von Cu<sup>I</sup>- und Cu<sup>II</sup>-Komplexen. Eine ungewöhnliche quadratisch-planare Geometrie am Cu<sup>I</sup>-Zentrum (siehe Struktur) wird als nahezu isostrukturell zum Cu<sup>II</sup>-Kern beobachtet. Die sehr geringe Reorganisationsenergie zwischen den Redoxzuständen ermöglicht einen extrem schnellen Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>II</sup>-Selbsttausch.



## Einzelmolekül-Nanokatalyse

Y. Zhang, T. Chen, S. Alia, B. S. Pivovar, W. Xu\* **3138–3142**

Single-Molecule Nanocatalysis Shows In Situ Deactivation of Pt/C Electrocatalysts during the Hydrogen-Oxidation Reaction



## Nanokatalysatoren

C. Wang, R. Ciganda, L. Salmon, D. Gregurec, J. Irigoyen, S. Moya, J. Ruiz, D. Astruc\* **3143–3147**

Highly Efficient Transition Metal Nanoparticle Catalysts in Aqueous Solutions



## Enzymselektivität

B. Vögeli, S. Bibow, C. N. Chi\* **3148–3152**

Enzym Selectivity Fine-Tuned through Dynamic Control of a Loop



## Kupfer-Komplexe

E. W. Dahl, N. K. Szymczak\* **3153–3157**

Hydrogen Bonds Dictate the Coordination Geometry of Copper: Characterization of a Square-Planar Copper(I) Complex





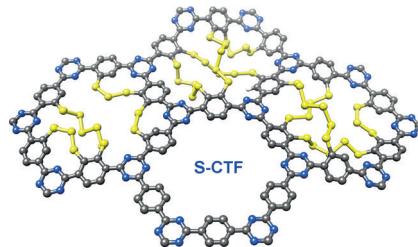
## Lithium-Schwefel-Batterien

S. N. Talapaneni, T. H. Hwang, S. H. Je,  
O. Buyukcakir, J. W. Choi,\*  
A. Coskun\* **3158–3163**



Elemental-Sulfur-Mediated Facile Synthesis of a Covalent Triazine Framework for High-Performance Lithium–Sulfur Batteries

**Elementare Stabilisierung:** Ein kovalentes Triazin-Gerüst (CTF) mit chemisch eingeschlossenem polymerem Schwefel (S-CTF) wurde ohne Katalysator und Lösungsmittel aus 1,4-Dicyanbenzol und elementarem Schwefel gewonnen. Dieses Material wurde als robuste Kathode in Lithium-Schwefel-Batterien mit sehr guter Zyklenstabilität eingesetzt.



## Naturstoffsynthese

W. Liu, H. Li, P.-J. Cai, Z. Wang, Z.-X. Yu,  
X. Lei\* **3164–3168**



Scalable Total Synthesis of *rac*-Jungermannenones B and C



**Direkter Ansatz:** Die reduktive 1,6-Cyclisierung eines Dienins ermöglicht schutzgruppenfreie Synthesen von *rac*-Jungermannenon B und C in größeren Mengen. Erste Studien sprechen für einen Mecha-

nismus mit Vinylradikal-Cyclisierung und Allylradikal-Isomerisierung. Dichtefunktionalrechnungen geben eine Erklärung für die hohe Regioselektivität der radikalischen Cyclisierung.



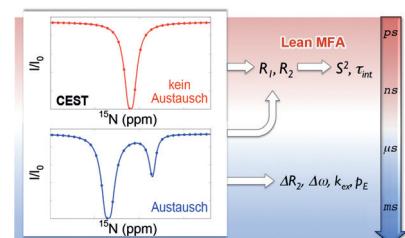
## NMR-Spektroskopie

Y. Gu, A. L. Hansen, Y. Peng,  
R. Brüschweiler\* **3169–3171**



Rapid Determination of Fast Protein Dynamics from NMR Chemical Exchange Saturation Transfer Data

**Eine integrierte Methode** wird vorgestellt für die schnelle Messung longitudinaler und transversaler Spinrelaxationsparameter von Proteinen mithilfe von NMR-CEST-Experimenten (CEST = „chemical exchange saturation transfer“; siehe Bild). Die Experimente sind besonders für die quantitative Interpretation durch einen modellfreien Lean-Ansatz (Lean MFA) geeignet.



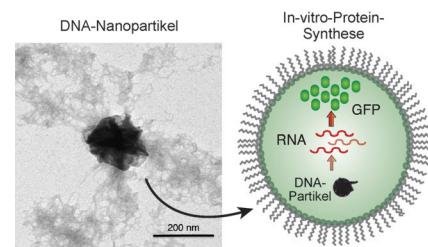
## DNA-Nanopartikel

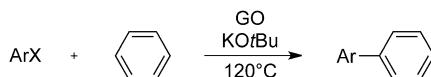
R. Galinis, G. Stonyte, V. Kiseliovas,  
R. Zilionis, S. Studer, D. Hilvert,  
A. Janulaitis, L. Mazutis\* **3172–3175**



DNA Nanoparticles for Improved Protein Synthesis In Vitro

**Viel hilft viel:** Mithilfe einer isothermen DNA-Amplifizierungsreaktion wurden einzelne DNA-Moleküle in DNA-Nanopartikel konvertiert. Die DNA-Kondensation wurde durch anorganisches Pyrophosphat und Magnesiumionen ausgelöst. Die resultierenden DNA-Nanopartikel wurden als Template für die In-vitro-Proteinsynthese in hoher Ausbeute verwendet. GFP=grün fluoreszierendes Protein.





**Ein heterogener, kostengünstiger und umweltfreundlicher Graphenoxid(GO)-Katalysator für die C–H-Arylierung von Benzol ermöglicht in Gegenwart von Aryliodiden die Bildung von Biarylen. Die**

Sauerstoff enthaltenden funktionellen Gruppen in den GO-Schichten und die Zugabe von KOTBu sind entscheidend für die katalytische Aktivität.

## Graphenoxid

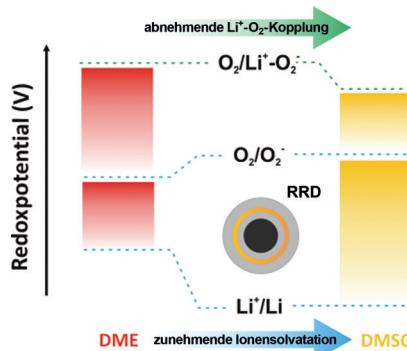
Y. Gao, P. Tang, H. Zhou, W. Zhang, H. Yang, N. Yan, G. Hu, D. Mei, J. Wang,\* D. Ma\* **3176–3180**

Graphene Oxide Catalyzed C–H Bond Activation: The Importance of Oxygen Functional Groups for Biaryl Construction



## Rücktitelbild

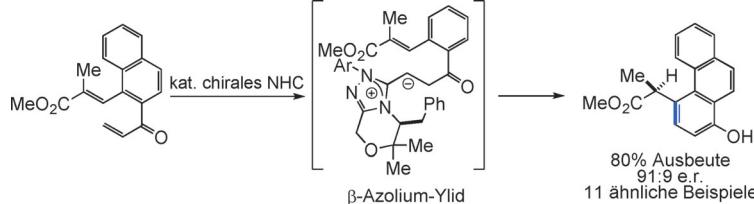
**Freie Energien** von Reaktionen bei der Sauerstoffreduktion in Gegenwart von Li wurden durch Messungen mit rotierenden Ringscheiben (RRD) und Rechnungen erhalten. Unterschiedliche Redoxpotentiale für  $\text{O}_2/\text{O}_2^-$  und  $\text{O}_2/\text{Li}^+ \text{O}_2^-$  relativ zu Li<sup>+</sup>/Li in Dimethoxyethan (DME) und Dimethylsulfoxid (DMSO) spiegeln den Einfluss der zunehmenden Solvatation auf die Freien Energien von  $\text{O}_2^-$ -Bildung und Li<sup>+</sup>-O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Kopplung wider.



## Sauerstoff-Elektrochemie

D. G. Kwabi, V. S. Bryantsev, T. P. Batcho, D. M. Itkis, C. V. Thompson, Y. Shao-Horn\* **3181–3186**

Experimental and Computational Analysis of the Solvent-Dependent  $\text{O}_2/\text{Li}^+ \text{O}_2^-$  Redox Couple: Standard Potentials, Coupling Strength, and Implications for Lithium–Oxygen Batteries



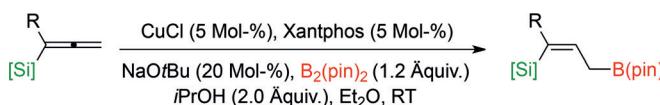
**Die Addition N-heterocyclischer Carbene** (NHCs) an konjugierte Akzeptoren mit anschließender Tautomerisierung führt zu einem  $\beta$ -Azolium-Ylid. Dieses Intermediat eröffnet den Zugang zu einer Reihe

enantiomerenangreicherter 2-Arylpropanoate. Die Reaktion nutzt elektronenreiche N-substituierte Triazoliumkatalysatoren in Gegenwart von Hexafluor-2-propanol (HFIP).

## NHC-Katalyse

Y. Nakano, D. W. Lupton\* **3187–3191**

Enantioselective N-Heterocyclic Carbene Catalysis by the Umpolung of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones



**(K)einen Gefallen tun:** Eine hoch selektive Kupfer-katalysierte Borylcuprierung von Allenylsilanen führt zur Synthese von thermodynamisch ungünstigen 3-Silylalk-2(Z)-enylboronaten. Solche stereodefiniti-

nierten Allylboronate, die eine zusätzliche Alkenylsilaneinheit enthalten, sind nützliche Organodimetallreagentien für die organische Synthese.

## Allylverbindungen

W. Yuan, L. Song, S. Ma\* **3192–3195**

Copper-Catalyzed Borylcupration of Allenylsilanes

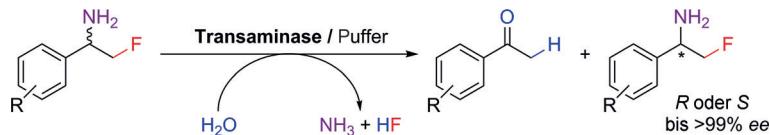


## Biokatalyse

A. Cuetos, M. García-Ramos,  
E.-M. Fischereder, A. Díaz-Rodríguez,  
G. Grogan, V. Gotor,\* W. Kroutil,\*  
I. Lavandera\* **3196–3199**



Catalytic Promiscuity of Transaminases:  
Preparation of Enantioenriched  
β-Fluoroamines by Formal Tandem  
Hydrodefluorination/Deamination



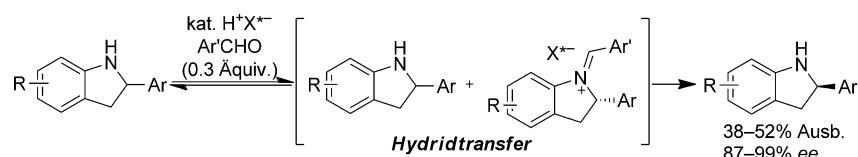
**Katalytisches Neuland:** Transaminasen (TAs) wandeln aromatische β-Fluoramine enantioselektiv unter Dehalogenierung und Desaminierung in Acetophenon-Derivate um. Durch kinetische Racematspaltung entstehen die reinen Isomere mit über 99% ee. Der Ansatz nutzt die Promiskuität der TAs zur Entwicklung neuer Umsetzungen.

## Kinetische Racematspaltung

K. Saito, T. Akiyama\* **3200–3204**



Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Kinetic Resolution of Indolines Based on a Self-Redox Reaction



**Spaltbares Material:** Zur oxidativen kinetischen Racematspaltung eines Indolin-Racemats wurde ein Iminium-Intermediat mithilfe eines chiralen Phosphorsäure-Katalysators und eines Salicylaldehyds gebildet und reduziert. Die Methode eignete sich für verschiedene racemische Indoline, und die jeweiligen Produkte wurden in guten Ausbeuten mit exzellenten Enantioselektivitäten erhalten.

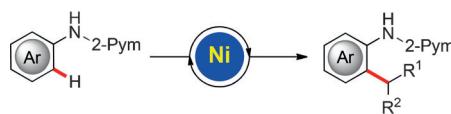


## C–H-Aktivierung

Z. Ruan, S. Lackner,  
L. Ackermann\* **3205–3209**



A General Strategy for the Nickel-Catalyzed C–H Alkylation of Anilines



## Einheitliche Strategie:

- primäre und sekundäre Alkylhalogenide
- einzähnige Pyrimidyl-DG (Pym)
- über einen sechsgliedrigen Nickelacyclus
- elektronenreiche Aniline
- kostengünstiger Nickel-Katalysator
- entfernbare DG

**Einer für alle:** Ein kostengünstiger Nickel-Katalysator ermöglicht die C–H-Alkylierung von Pyrimidylanilinen sowohl mit primären als auch mit sekundären Alkylhalogeniden. Die dirigierende Gruppe (DG) konnte leicht entfernt werden, und die entstehenden Produkte enthalten die gleichen Struktureinheiten wie wichtige Krebsmedikamente.



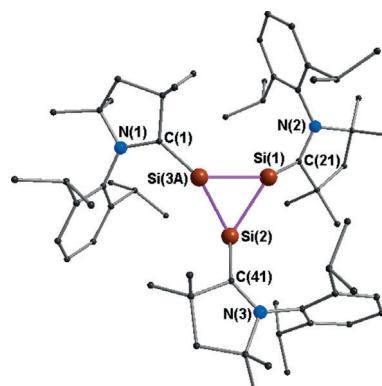
## Carbene

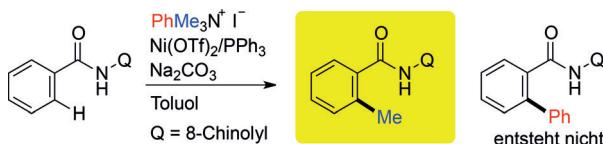
K. C. Mondal,\* S. Roy, B. Dittrich,\*  
D. M. Andrada, G. Frenking,\*  
H. W. Roesky\* **3210–3213**



A Triatomic Silicon(0) Cluster Stabilized by a Cyclic Alkyl(amino) Carbene

**Si-Dreieck:** Ein Tetrachlorsilan-Addukt eines cyclischen Alkyl(amino)carbens reagiert mit Kaliumgraphit unter Bildung eines isolierbaren Carben-stabilisierten Trisilicium(0)-Clusters (siehe Bild). Die dreieckige Verbindung wurde durch Ein-kristall-Röntgenkristallographie charakterisiert; Bindungsverhältnisse und Elektronendichteverteilung wurden mithilfe quantenchemischer Rechnungen untersucht.





**C(sp<sup>2</sup>)-H-Bindungen** werden bei der Ni<sup>II</sup>-katalysierten Umsetzung von Benzamiden mit Phenyltrimethylammoniumbromid oder -iodid methyliert. Die Reaktion kann

auf viele funktionalisierte Substrate angewendet werden und eignet sich auch für die Methylierung von C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen in aliphatischen Amiden.

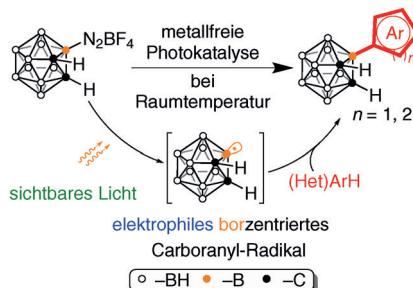
### C-H-Aktivierung

T. Uemura, M. Yamaguchi,  
N. Chatani\* 3214–3217

Phenyltrimethylammonium Salts as Methylation Reagents in the Nickel-Catalyzed Methylation of C–H Bonds



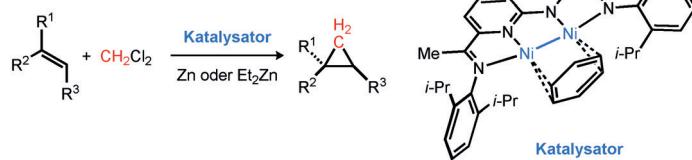
**Farbenfrohe Chemie:** Bei der photokatalytischen Bor-Arylierung von o-Carboran mit sichtbarem Licht und einem organischen Farbstoff als Photokatalysator wird ausgehend von 3-Diazonium-o-carboran-tetrafluorborat effizient ein reaktives borzentriertes Carboranyl-Radikal erzeugt, das unter milden Bedingungen mit einer Reihe von (Hetero)-Arenen elektrophile Substitutionen eingehet.



### Photokatalyse

D. Zhao, Z. Xie\* 3218–3222

Visible-Light-Promoted Photocatalytic B–C Coupling via a Boron-Centered Carboranyl Radical: Facile Synthesis of B(3)-Arylated o-Carboranes



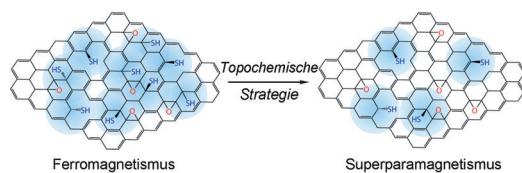
**Nickel-Zweikernkomplexe** (siehe Schema) katalysieren die reduktive Cyclopropanierung von Alkenen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Methylenquelle und Zn oder Et<sub>2</sub>Zn als Reduk-

tionsmittel. Eine Reihe von Alkenen mit häufig vorkommenden funktionellen Gruppen wird unter den leicht reduzierenden Reaktionsbedingungen toleriert.

### Carbentrafsfer-Reaktionen

Y.-Y. Zhou, C. Uyeda\* 3223–3227

Reductive Cyclopropanations Catalyzed by Dinuclear Nickel Complexes



**Unter der Oberfläche:** Modifizierung von Graphenoxid mit Thiolgruppen ergibt ferromagnetisches reduziertes Graphenoxid, das durch milde Oxidation und Entfernen eines Teils der Thiolgruppen in superparamagnetisches reduziertes Graphenoxid umgewandelt werden kann, da die

magnetischen Bereiche auf eine kritische Größe verkleinert werden und die Zahl ungepaarter Spins gesenkt wird. Das Material hat einen hohen negativen Magnetwiderstand in schwachem Feld bei Raumtemperatur.

### Magnetische Materialien

J. Peng, Y. Q. Guo, H. F. Lv, X. Y. Dou, Q. Chen, J. Y. Zhao, C. Z. Wu,\* X. J. Zhu, Y. Lin, W. Lu, X. J. Wu, Y. Xie 3228–3232

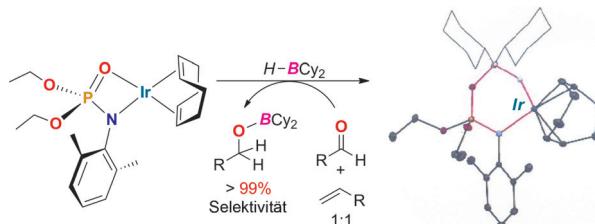
Superparamagnetic Reduced Graphene Oxide with Large Magnetoresistance: A Surface Modulation Strategy



## B-H-Aktivierung

M. W. Drover, L. L. Schafer,\*  
J. A. Love\* **3233 – 3238**

 Capturing HBCy<sub>2</sub>: Using N,O-Chelated Complexes of Rhodium(I) and Iridium(I) for Chemoselective Hydroboration



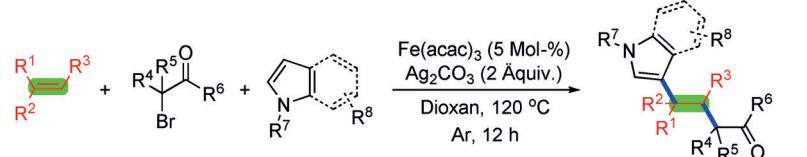
**Die kooperative Aktivierung** von HBCy<sub>2</sub> lieferte sechsgliedrige Rhoda- und Iridacyclen mit einer agostischen  $\delta$ -[M]...HB-Wechselwirkung. Die Behandlung dieser Shimoi-artigen Boranaddukte mit einem Aldehyd und einem Alken führte zur

chemoselektiven Hydroborierung des Aldehyds unter Rückbildung des 1,3-N,O-chelatisierten Ausgangsmaterials (siehe Schema). HBCy<sub>2</sub> bewirkt hingegen die selektive Hydroborierung des Alkens.

## Synthesemethoden

X.-H. Ouyang, R.-J. Song, M. Hu, Y. Yang,  
J.-H. Li\* **3239 – 3243**

 Silver-Mediated Intermolecular 1,2-Alkylation of Styrenes with  $\alpha$ -Carbonyl Alkyl Bromides and Indoles



38 Beispiele, Ausbeuten bis 97%

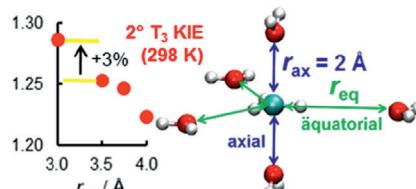
**Alken als Brücke:** Eine intermolekulare Aren-C(sp<sup>2</sup>)-H-Funktionalisierungsstrategie für die radikalische 1,2-Alkylierung von Styrolen mit  $\alpha$ -Carbonylalkylbromiden und Indolen nutzt einen Eisen-

katalysator und einen Silberpromotor. Die Methode verknüpft die drei Komponenten über zwei C-C-Bindungen in einem einzigen Schritt. acac = Acetylacetonat.

## Computerchemie

 P. B. Wilson,  
I. H. Williams\* **3244 – 3247**

 Influence of Equatorial CH...O Interactions on Secondary Kinetic Isotope Effects for Methyl Transfer



## Der kinetische Isotopeneffekt

$k(\text{CH}_3)/k(\text{CT}_3)$  für den Methyl-Transfer in einem Käfig aus Wassermolekülen hängt von den CH...O-Wasserstoffbrücken ab: Er steigt um 3 %, wenn bei konstantem axialem Abstand  $r_{\text{ax}} = 2.0 \text{ \AA}$  der äquatoriale Abstand  $r_{\text{eq}}$  von 3.5 auf 3.0  $\text{\AA}$  abnimmt (siehe Diagramm), was vermuten lässt, dass andere Faktoren als die axiale Kompression die unterschiedlichen Isotopeneffekte bei Methyltransferase und ihren mutierten Strukturen verursachen könnten.

## Porphyrinoide

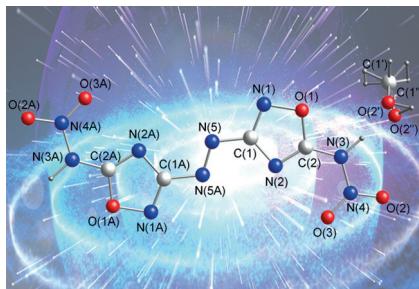
K. Fujimoto, J. Oh, H. Yorimitsu,\*  
D. Kim,\* A. Osuka\* **3248 – 3251**

 Directly Diphenylborane-Fused Porphyrins



**Wohin bindet der Ligand?** Mit Diphenylboran fusionierte Porphyrine wurden aus den entsprechenden  $\beta$ -(2-Trimethylsilylphenyl)-substituierten Porphyrinen synthetisiert. Das Porphyrin- $\pi$ -System wech-

selwirkt mit dem leeren p-Orbital am Bor. Pyridin addiert an das Borzentrum und hebt die elektronische Wechselwirkung auf.



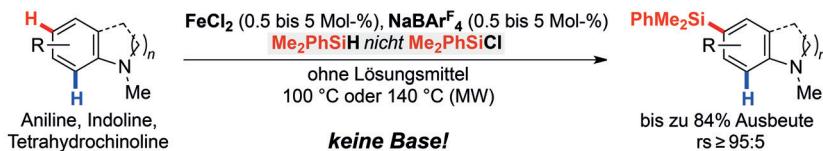
**Energiebündel:** 5,5'-Dinitramino-3,3'-azobis-1,2,4-oxadiazole, eine energiereiche Verbindung mit planarer Struktur und hoher Dichte, wurde hergestellt. Einige ihrer Salze sind potenziell als energetische Materialien nutzbar.

### Energetische Materialien

Y. Tang, H. Gao,\* L. A. Mitchell,  
D. A. Parrish,  
J. M. Shreeve\* **3252–3255**



Syntheses and Promising Properties of Dense Energetic 5,5'-Dinitramino-3,3'-azobis-1,2,4-oxadiazole and Its Salts



**Ganz einfach:** Ein Nichtedelmetallsalz und  $\text{NaBAR}_4^F$  ergeben eine Lewis-Säure, die die Titelreaktion mit Hydrosilanen vermittelt, während die näherliegenden Chlorsilane nicht reagieren. Eine Base

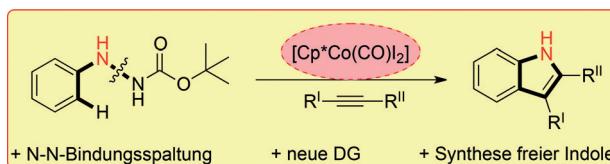
wird zum Auffangen der freigesetzten Protonen nicht benötigt, womit diese Reaktion einer typischen Friedel-Crafts-Reaktion ähnelt [ $\text{Ar}^F = 3,5\text{-Bis}(trifluormethyl)phenyl$ ].

### Lewis-Säure-Katalyse

Q. Yin, H. F. T. Klare,  
M. Oestreich\* **3256–3260**



Durch Nichtedelmetallsalze ausgelöste Friedel-Crafts-artige intermolekulare C-H-Silylierung von elektronenreichen Arenen



**Das ist RingaN-Nellierung!** Die redox-neutrale Cobalt(III)-katalysierte Synthese von freien Indolen unter N-N-Bindungs-spaltung wird beschrieben. Eine essenti-

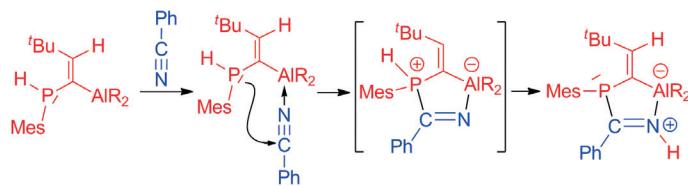
elle Erhöhung der Reaktivität ergab sich durch gezielte Modifizierung der dirigierenden Gruppe (DG) am Hydrazin- $\beta$ -Stickstoff-Atom.

### C-H-Aktivierung

A. Lerchen, S. Vásquez-Céspedes,  
F. Glorius\* **3261–3265**



Cobalt(III)-katalysierte redoxneutrale Synthese von freien Indolen durch N-N-Bindungsspaltung



**Kooperative Aktivierung und H-Verschiebung** führen bei Reaktionen eines P-H-funktionalisierten Al/P-basierten frustrierten Lewis-Paars (FLP) mit ungesättigten Substraten zu einem neuartigen Reaktivitätsmuster, das ungewöhnliche funktio-

nalierte Phosphorverbindungen wie Phosphanyltriazen oder Phosphaharnstoff ergibt. Mit Benzonitril resultiert die Sequenz aus Adduktbildung, Aktivierung und H-Verschiebung in der Bildung eines Iminophosphans (siehe Schema).

### Frustrierte Lewis-Paare

L. Keweloh, M. S. H. Klöcker,  
E.-U. Würthwein, W. Uhl\* **3266–3269**



Ein P-H-funktionalisiertes Al/P-basiertes frustriertes Lewis-Paar:  
Substrataktivierung und selektiver Wasserstofftransfer

## Metalloide Cluster

O. Kysliak, C. Schrenk,  
A. Schnepf\* — 3270–3274

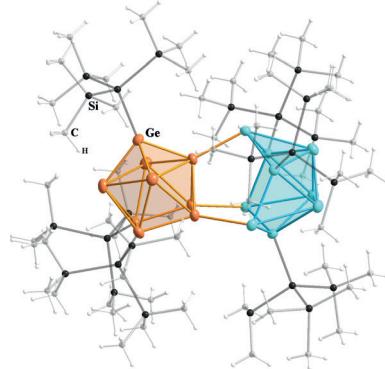


Der größte metalloide Cluster der 14. Gruppe,  $\text{Ge}_{18}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$ : eine Zwischenstufe auf dem Weg zu elementarem Germanium



## Innen-Rücktitelbild

**Momentaufnahme:** Die Oxidation von  $[\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3]^-$  ( $\text{Hyp} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$  mit einem Eisen(II)-Salz ergibt  $\text{Ge}_{18}(\text{Hyp})_6$  (**1**), den größten strukturell charakterisierten metalloiden Cluster der 14. Gruppe. **1** kann als erster Schritt zum Aufbau der Festkörperphase  $\text{Ge}(c\text{F136})$  gesehen werden, sodass erste Einblicke in die Prinzipien der Bildung von elementarem Germanium ausgehend von molekularen Verbindungen eröffnet werden.



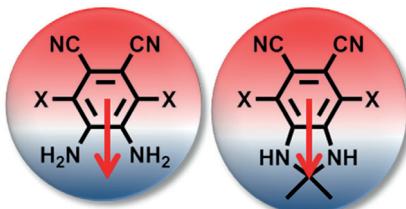
## Hohe Dipolmomente

J. Wudarczyk, G. Papamokos,  
V. Margaritis, D. Schollmeyer, F. Hinkel,  
M. Baumgarten, G. Floudas,  
K. Müllen\* — 3275–3278



Hexasubstituierte Benzolderivate mit ultrastarken Dipolmomenten

**Moleküle mit hohen Dipolmomenten** sind begehrte Materialien für organisch-elektronische Anwendungen, etwa in der nichtlinearen Optik oder der Ferroelektrik. Durch die Hexasubstitution von Benzol und eine neue Methode, Dihydrobenzimidazole zu synthetisieren, konnten ladungsfreie Verbindungen mit Dipolmomenten über 10 Debye hergestellt werden.

Dipolmomente  
>10 D

X=Br, CN

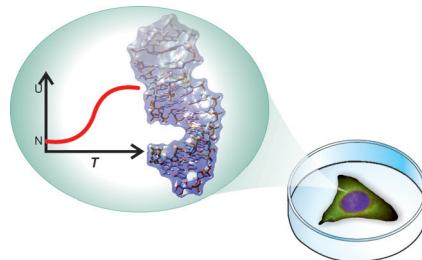
## RNA-Faltungsstabilität

M. Gao, D. Gnuitt, A. Orban, B. Appel,  
F. Righetti, R. Winter, F. Narberhaus,  
S. Müller, S. Ebbinghaus\* — 3279–3283



Faltung einer RNA-Haarnadel in der dicht gedrängten Zelle

**Vom Reagensglas in die Zelle:** Faltungsexperimente in lebenden Zellen erlauben die räumliche und zeitliche Auflösung der Stabilität einer RNA-Haarnadel. Die Ergebnisse zeigen, dass die Faltungsstabilität innerhalb der Zelle mit der in einer verdünnten physiologischen Pufferlösung vergleichbar ist.

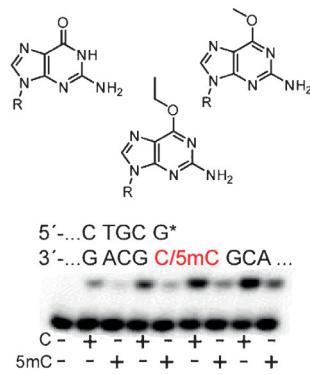


## Epigenetik

J. von Watzdorf, K. Leitner,  
A. Marx\* — 3284–3288



Modifizierte Nukleotide für die Diskriminierung zwischen Cytosin und dem epigenetischen Marker 5-Methylcytosin



**Der häufigste epigenetische Marker** in eukaryotischen Zellen – 5-Methyl-2'-desoxycytosin (5mC) – spielt eine Schlüsselrolle bei der Genregulation. Daher kann 5mC als wichtiger diagnostischer Biomarker fungieren. Eine direkte Detektion von 5mC gelang nun einerseits durch den Einbau modifizierter Nukleotide und andererseits durch die Verlängerung eines 3'-modifizierten Primers durch thermostabile DNA-Polymerasen.



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.

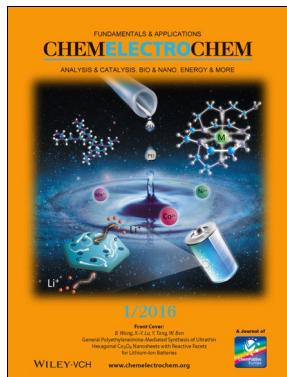


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

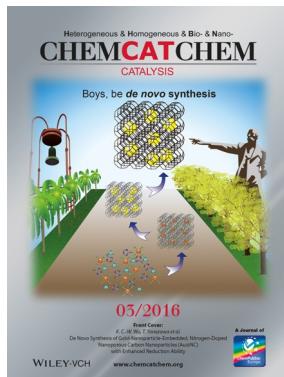


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

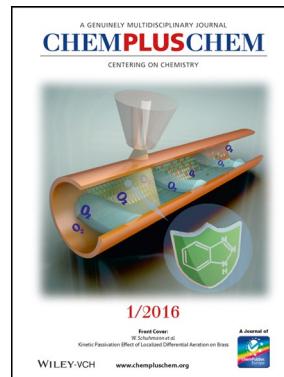
## Weitere Informationen zu:



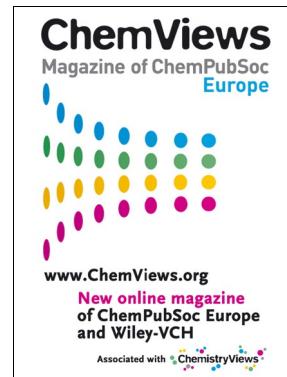
[www.chemelectrochem.org](http://www.chemelectrochem.org)



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



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



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