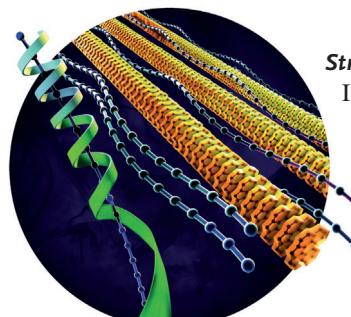
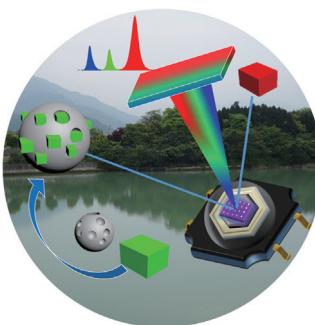


... das aus Kartoffeln isoliert wurde, liegt in einer einzigartigen gefalteten dreidimensionalen Struktur mit sechs fixierenden Disulfidbrücken vor. In ihrer Zuschrift auf S. 8062 ff. nutzten M. A. Brimble, C. J. Squire et al. eine strahlenschädeninduzierte Phasierung (RIP), um die racemische Kristallstruktur des Proteins zu lösen. Dabei kam ihnen der spezifische Bruch einer endogenen C-I-Bindung durch Röntgenbestrahlung zugute.

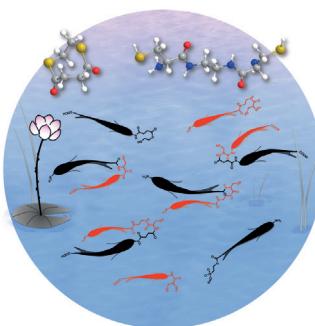
### Perowskit-Leuchtdioden

Die weiße LED-Einheit, die R. S. Liu et al. in ihrer Zuschrift auf S. 8056 ff. vorstellen, beruht auf der Anregung eines Siliconharzes, das grüne Quantenpunkte aus mesoporösem Siliciumdioxid- $\text{CsPbBr}_3$  und rote  $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.4}\text{I}_{0.6})_3$ -Perowsit-Quantenpunkte enthält und sich auf einem blauen InGaN-Chip befindet.



### Strukturaufklärung

In der Zuschrift auf S. 8164 ff. berichten R. Sesadri, F. Wudl et al. über die Kristallstruktur eines Pyrroloperylen-Iod-Komplexes, die endlose Polyiodid-Ketten zeigt.



### Protein-Protein-Wechselwirkungen

In ihrer Zuschrift auf S. 8262 ff. beschreiben Y.-W. Wu und Mitarbeiter C-zu-C-Terminus- und N-zu-N-Terminus-Ligationen für den Nachweis von Protein-Protein-Wechselwirkungen.

### 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 Schwesternzeitschriften der *Angewandten*

8014 – 8017

## Autoren-Profile



„Mein Lieblingsautor ist Roberto Bolaño ...“

Mein Lieblingsgericht sind Pies.

Dies und mehr von und über Michael Greaney finden Sie auf Seite 8018.

Michael Greaney 8018

## Nachrichten



H. Dai



H. L. Ploegh



M. S. Sanford



A. Pfaltz



K. Kohse-Höinghaus

Neue Mitglieder der National Academy of Sciences: H. Dai, H. L. Ploegh und M. S. Sanford 8019

Chirality Medal: Andreas Pfaltz 8019

In die Akademie der Wissenschaften zu Göttingen gewählt und Preis für internationale Zusammenarbeit der chinesischen Akademie der Wissenschaften: K. Kohse-Höinghaus 8019

## Bücher

Cyclopropanes in Organic Synthesis

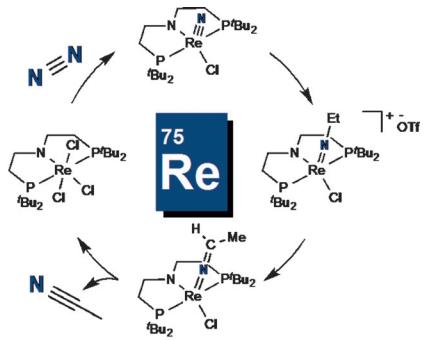
Oleg G. Kulinkovich

rezensiert von D. B. Werz\* 8020

## Highlights

### Stickstoff-Fixierung

M. J. Bezdek, P. J. Chirik\* — 8022–8026

Grenzen erweitern: Spaltung und Funktionalisierung von N<sub>2</sub> jenseits von frühen Übergangsmetallen

### N<sub>2</sub>-Spaltung und -Funktionalisierung

**Frühe Übergangsmetalle** katalysieren bekanntermaßen die Spaltung und Funktionalisierung von N<sub>2</sub>. In diesem Highlight werden aktuelle Arbeiten vorgestellt, die zeigen, dass auch ein Rheniumkatalysator in der Lage ist, eine derart anspruchsvolle Aufgabe auszuführen. Des Weiteren wird ein Synthesezyklus für den stöchiometrischen Einbau von atmosphärischem N<sub>2</sub> in Acetonitril präsentiert.

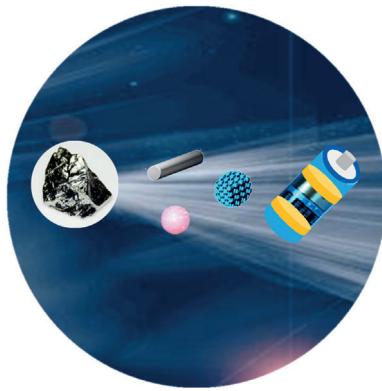
## Aufsätze

### Ge-basierte Batterien

S. Wu,\* C. Han, J. Iocozzia, M. Lu, R. Ge, R. Xu, Z. Lin\* — 8028–8054

Germaniumbasierte Nanomaterialien für wiederaufladbare Batterien

**Ge-ladene Batterien:** In letzter Zeit rückt Germanium als wichtiges Material für Energiespeichersysteme in den Vordergrund. Die aufwendigen Strukturen sowie der einzigartige Charakter der Ge-basierten Materialien führen zu ausgezeichneten elektrochemischen Leistungen. Dieser Aufsatz fasst den aktuellen Stand bei Ge-basierten Materialien für wiederaufladbare Energiespeichersysteme zusammen und gibt einen Ausblick auf zukünftige Forschungsschwerpunkte.



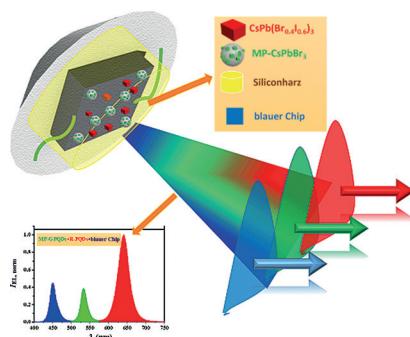
## Zuschriften

### Perowskit-Quantenpunkt-LEDs

H. C. Wang, S. Y. Lin, A. C. Tang, B. P. Singh, H. C. Tong, C. Y. Chen, Y. C. Lee, T. L. Tsai, R. S. Liu\* — 8056–8061



Mesoporous Silica Particles Integrated with All-Inorganic CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Quantum-Dot Nanocomposites (MP-PQDs) with High Stability and Wide Color Gamut Used for Backlight Display

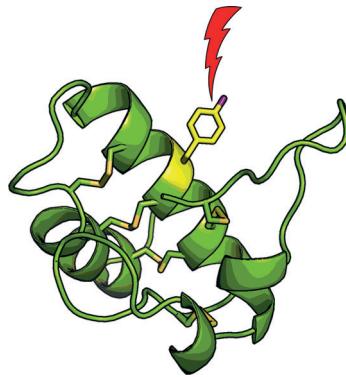


**Punktstrahler:** In mesoporöses Silicium-oxid (MP) eingebettete grüne Perowskit-Quantenpunkte (PQDs) aus CsPbBr<sub>3</sub> wurden mit roten CsPb(Br<sub>0.4</sub>I<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub>-Quantenpunkten in einem Siliconharz gemischt und auf einen blauen InGaN-Chip aufgebracht. Die grünen und roten QDs wurden mit blauem 450-nm-Licht angeregt. Die resultierende Weißlicht-emittierende PQD-Leuchtdiode zeigt wegen ihrer engen Emissionswellenlänge einen breiten Farbbereich.

## Frontispiz



**Ruppige Behandlung für quasiracemische Kristalle:** Die Struktur des antimikrobiellen Proteins Snakin-1 (63 Einheiten) wurde als erste der GASAsnakin-Überfamilie durch chemische Totalsynthese, racemische Proteinkristallographie und strahlungsschädeninduzierte Phasierung analysiert. Das Protein faltet sich unter Bildung von sechs Disulfidbrücken und präsentiert eine markante elektrostatische Oberfläche.



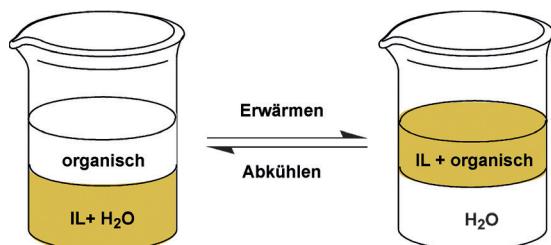
## Proteinstrukturen



H. Yeung, C. J. Squire,\* Y. Yosaatmadja,  
S. Panjikar, G. López, A. Molina,  
E. N. Baker, P. W. R. Harris,  
M. A. Brimble\* **8062–8065**

Radiation Damage and Racemic Protein Crystallography Reveal the Unique Structure of the GASAsnakin Protein Superfamily

## Titelbild



**„Intelligente“ Flüssigkeiten:** Funktionalisierte ionische Flüssigkeiten (ILs) zeigen einen reversiblen Phasentransfer zwischen Wasser und einer organischen Phase beim Erwärmen und Abkühlen infolge einer temperaturabhängigen Kon-

formationsänderung der PEG-Kette der IL. Eine hoch effiziente und kontrollierbare CuI-katalysierte Cycloaddition nutzte die ILs, um den Katalysator zu transportieren und zu aktivieren.



**Die Redoxreaktion von Glutathion (GSH)** ist von entscheidender Bedeutung für die zelluläre Abwehr reaktiver Sauerstoffspezies. Nach endogener GSH-Synthese aus isotopenmarkiertem Cystein kann die GSH-Redoxreaktion in lebenden Zellen NMR-spektroskopisch in Echtzeit verfolgt

werden. Auf der Grundlage von Studien an Zellen, die gegen das Glioblastom-Therapeutikum Temozolomid (TMZ) resistent sind, kann ein möglicher neuer Resistenzmechanismus vorgeschlagen werden.

## Ionische Flüssigkeiten



W. Yao, H. Wang, G. Cui, Z. Li, A. Zhu,  
S. Zhang, J. Wang\* **8066–8070**

Tuning the Hydrophilicity and Hydrophobicity of the Respective Cation and Anion: Reversible Phase Transfer of Ionic Liquids

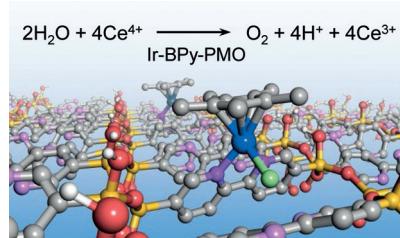
## Redox-Homöostase



X. Jin, S. Kang, S. Tanaka,  
S. Park\* **8071–8074**

Monitoring the Glutathione Redox Reaction in Living Human Cells by Combining Metabolic Labeling with Heteronuclear NMR

**Sauber eingepasst:** Ein periodisches mesoporöses Organosilikat mit Bipyridinmotiv (BPy-PMO) eignet sich als fester Chelatligand für einen effizienten Iridium-Heterogenkatalysator (Ir-BPy-PMO) der Wasseroxidation. Der Katalysator ist ähnlich aktiv wie der analoge Iridium-Homogenkatalysator und um eine Größenordnung aktiver als zuvor beschriebene Iridium-Heterogenkatalysatoren.



## Heterogene Katalyse



X. Liu, Y. Maegawa, Y. Goto, K. Hara,  
S. Inagaki\* **8075–8079**

Heterogeneous Catalysis for Water Oxidation by an Iridium Complex Immobilized on Bipyridine-Periodic Mesoporous Organosilica

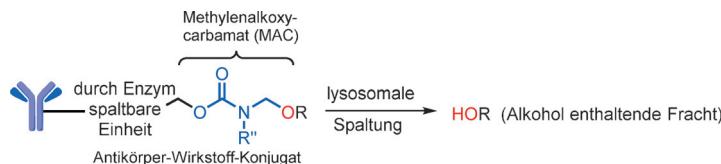
## Inhalt

## Wirkstofftransport

R. V. Kolakowski,\* K. T. Haelsig,  
K. K. Emmerton, C. I. Leiske,  
J. B. Miyamoto, J. H. Cochran, R. P. Lyon,  
P. D. Senter, S. C. Jeffrey\* — **8080–8083**



The Methylene Alkoxy Carbamate Self-Immobilative Unit: Utilization for the Targeted Delivery of Alcohol-Containing Payloads with Antibody–Drug Conjugates

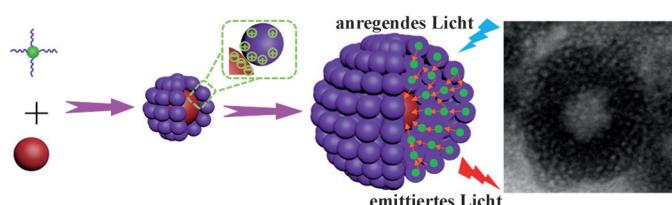


**Temporäre Zweckgemeinschaft:** Alkoholische Frachten können über eine selbstzerstörende Methylenalkoxycarbamat-(MAC)-Einheit an Antikörper konjugiert werden. Eine Reihe von MAC- $\beta$ -Glucuronid-Modellkonstrukten wurde hergestellt;

die Substanzen waren bei physiologischen pH-Werten hoch stabil, und sie setzten das alkoholische Wirkstoffsurrogat unter Einwirkung von  $\beta$ -Glucuronidase effizient frei.

## Photochemie

Y. N. Liu, J. Y. Jin, H. P. Deng, K. Li,  
Y. L. Zheng, C. Y. Yu,  
Y. F. Zhou\* — **8084–8089**



**Nano-Granatapfel:** Ein mizellares lichtsammelndes Nanosystem wurde hergestellt, das aus einem Phycocyaninprotein-Akzeptor im Kern und vielen Phophyrin-

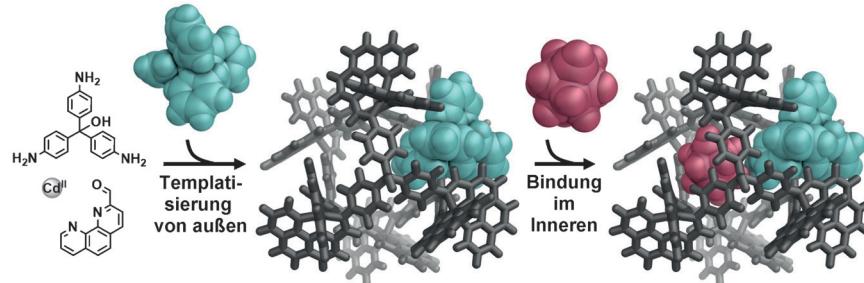
Donoren besteht. In dem System ist die Selbstlöschung wirksam verhindert, und in Wasser wird die Anregungsenergie effektiv transferiert.

## Wirt-Gast-Chemie

F. J. Rizzuto, W.-Y. Wu, T. K. Ronson,  
J. R. Nitschke\* — **8090–8094**



Peripheral Templation Generates an  $M^{II}_6L_4$  Guest-Binding Capsule



## Innentitelbild

**Einer drinnen, einer draußen:** Eine Reihe pseudooktaedrischer  $M^{II}_6L_4$ -Komplexe kann gleichzeitig außen und im Inneren Gastspezies binden. Allerdings finden sich die Komponenten nur in Gegenwart

des außen bindenden Tetraphenylborat-Anions unter Bildung der gewünschten Architektur zusammen. Die resultierende Struktur kann dann ein Carborat-Anion in ihrem Hohlraum einschließen.

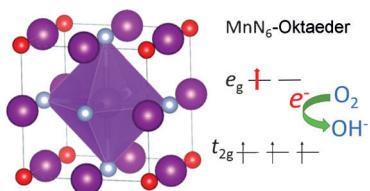


## Sauerstoffreduktion

A. Miura,\* C. Rosero-Navarro,  
Y. Masubuchi, M. Higuchi, S. Kikkawa,  
K. Tadanaga — **8095–8099**

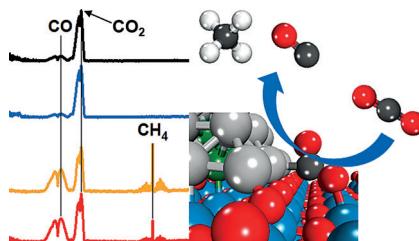


Nitrogen-Rich Manganese Oxynitrides with Enhanced Catalytic Activity in the Oxygen Reduction Reaction



**Mehr O, mehr Aktivität:** Die katalytische Aktivität von Manganoxnitriden mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten in der Sauerstoffreduktion (ORR) wurde in alkalischer Lösung untersucht. Eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts erhöht den Oxidationszustand des Mangans und führt zu einem Anstieg der katalytischen Aktivität.

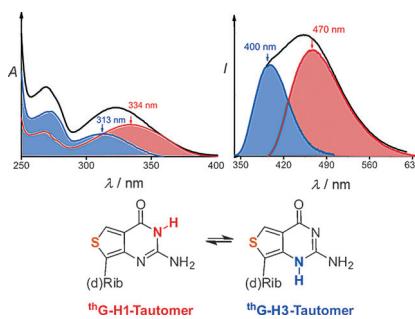
**Die Selektivität** von Metall-Oxid-Katalysatoren kann durch den Austausch des Oxidträgers leicht verändert werden. Für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung mit PtCo-Katalysatoren auf verschiedenen reduzierbaren Oxidträgern stärkt der Austausch eines TiO<sub>2</sub>-Trägers durch CeO<sub>2</sub> oder ZrO<sub>2</sub> die Bindung von C,O- und O-gebundenen Intermediaten an der PtCo-Oxid-Grenzfläche, wodurch die Produktselektivität verändert wird.



## Trägerkatalysatoren

S. Kattel, W. Yu, X. Yang, B. Yan, Y. Huang, W. Wan, P. Liu,\* J. G. Chen\* 8100–8105

CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Oxide-Supported PtCo Catalysts: The Role of the Oxide Support in Determining the Product Selectivity

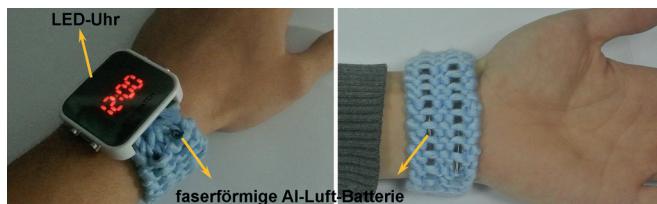


**Das isomorphe Guanosin-Analogon** <sup>th</sup>G liegt in Form zweier Tautomere vor. Beide treten in Einzelstrang-Oligonukleotiden auf und sind empfindlich gegenüber Proteinbindung, aber nur das <sup>th</sup>G-H1-Tautomer ist für Doppelstränge günstig. Die Tautomere und ihre photophysikalischen Eigenschaften sind von großtem Nutzen für die Analyse von G-Resten in Oligonukleotiden und ihren Komplexen. (d)Rib = 2'-Desoxy-d-ribose.

## Nukleinsäuren

M. Sholokh, R. Improta, M. Mori, R. Sharma, C. Kenfack, D. Shin, K. Voltz, R. H. Stote, O. A. Zaporozhets, M. Botta, Y. Tor,\* Y. Mély\* 8106–8110

Tautomers of a Fluorescent G Surrogate and Their Distinct Photophysics Provide Additional Information Channels



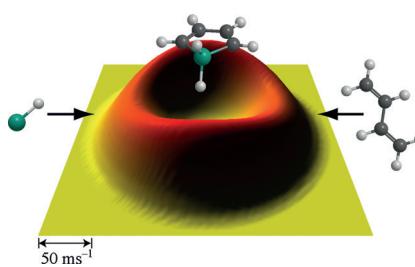
**Anziehend:** Leistungsfähige faserförmige Aluminium-Luft-Batterien enthalten kreuzweise gestapelte Kohlenstoff-Nanoröhren und Ag-Schichten als Luftkathode, um Gasdiffusion, katalytische Sauerstoffreduktion und Ladungstransport zu ver-

bessern. Die Batterien sind biegsam und dehnbar, und sie können zu Textilien verwoben werden (siehe Bild; die LED-Uhr wird durch zwei in Reihe geschaltete faserförmige Al-Luft-Batterien angetrieben).

## Biegsame Batterien

Y. Xu, Y. Zhao, J. Ren, Y. Zhang, H. Peng\* 8111–8114

An All-Solid-State Fiber-Shaped Aluminum–Air Battery with Flexibility, Stretchability, and High Electrochemical Performance



**Silol** (1-Silacyclopenta-2,4-dien) wurde durch die bimolekulare Reaktion zwischen dem einfachsten siliciumhaltigen Radikal, Silylidin (SiH), mit 1,3-Butadien (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) in der Gasphase unter Einzelstoßbedingungen synthetisiert. Die Abbildung zeigt das Höhenliniendiagramm dieser Reaktion, die durch den Verlust von atomarem Wasserstoff zu Silol führt.

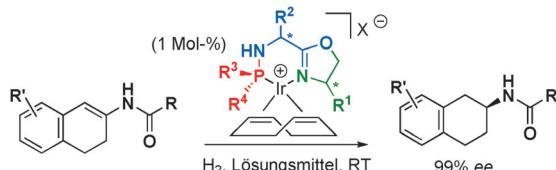
## Gasphasenreaktionen

T. Yang, B. B. Dangi, A. M. Thomas, B. J. Sun, T. J. Chou, A. H. H. Chang,\* R. I. Kaiser\* 8115–8119

Gas-Phase Synthesis of 1-Silacyclopenta-2,4-diene

**Asymmetrische Hydrierungen**

E. Salomó, S. Orgué, A. Riera,\*  
X. Verdaguer\* **8120–8124**



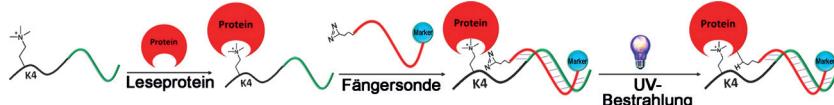
Highly Enantioselective Iridium-Catalyzed Hydrogenation of Cyclic Enamides

**Vielseitigkeit ist Trumpf:** Drei chirale Komponenten (eine Aminosäure, ein Aminoalkohol und ein P-stereogenes Phosphan) bilden das neuartige MaxPHOX-Ligandengerüst, mit dem strukturell vielseitige Katalysatoren zugänglich

sind. Aus einer kleinen Bibliothek von MaxPHOX-Ir-Komplexen wurden zwei Katalysatoren für die hoch enantioselektive Hydrierung von Enamiden mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetralonmotiv identifiziert (siehe Schema).

**Epigenetik**

X. Bai, C. Lu, J. Jin, S. Tian, Z. Guo,  
P. Chen, G. Zhai, S. Zheng, X. He, E. Fan,  
Y. Zhang, K. Zhang\* **8125–8129**

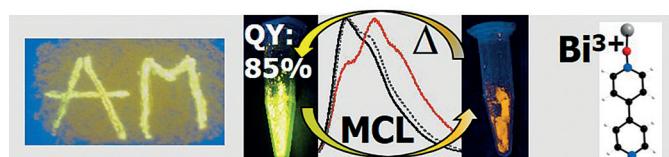


**Leseprobe:** Eine an ein DNA-Templat gebundene Peptidsonde ist in der Lage, die Leseproteine posttranskriptionaler Histonmodifikationen zu identifizieren. Die Methode beruht auf DNA-Templat-

chemie und Techniken zur Photovernetzung. Mit ihr ist es möglich, das Leseprotein von H3K4me3 (Histon-H3-Lysin-4-Trimethylierung) in einem Ganzzell-Lysat zu markieren und anzureichern.

**Mechanochrome Materialien**

O. Toma, M. Allain, F. Meinardi, A. Forni,\*  
C. Botta,\* N. Mercier\* **8130–8134**

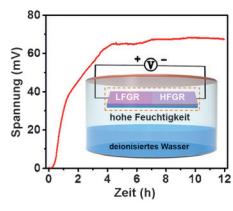


**Koordinationspolymere**, die aus *N*-Oxid-4,4'-bipyridin und Bismuth(III) gewonnen wurden, phosphoreszieren im Festkörper mit Quantenausbeuten von bis zu 85 %,

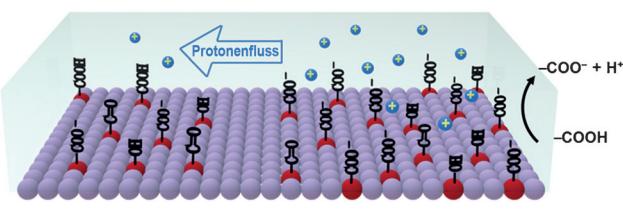
mutmaßlich infolge aggregationsinduzierter Emission. Die Materialien zeigen außerdem reversible mechanochrome Lumineszenz (MCL).

**Elektrochemie**

K. Liu, P. Yang, S. Li, J. Li, T. Ding, G. Xue,  
Q. Chen, G. Feng, J. Zhou\* **8135–8139**

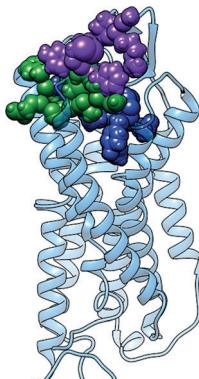


**Ein nachhaltiges elektrisches Potential** lässt sich durch Wasserdampfadsorption auf porösem Kohlenstoff induzieren, der zwei Hälften mit unterschiedlichen Mengen an funktionellen Gruppen aufweist (LFGR und HFGR). Das induzierte



Potential resultiert aus dem Transfer freier Protonen, der von der Differenz in der Protonenkonzentration infolge eines Ungleichgewichts im Anteil O-haltiger Gruppen angetrieben wird.

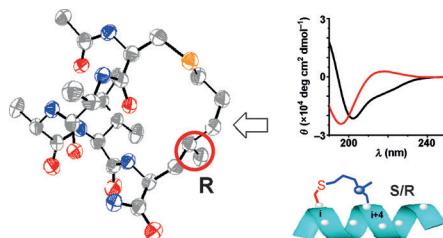
**Drei Bindestellen zeigen sich in Molekül-dynamiksimulationen für Arginin-Vasopressin (AVP) im Innern seines V<sub>2</sub>-Rezeptors (V<sub>2</sub>R). Zwei dieser Stellen, die vestibulare (magenta) und die intermediaire (grün), blockieren den Rezeptor (antagonistisch), die dritte (blau) bewirkt eine orthostatische Aktivierung (agonistisch). Ein darauf basierender Drei-Stellen-Mechanismus unterscheidet Agonisten und Antagonisten und erklärt die Subtyp-Selektivität.**



## Moleküldynamik

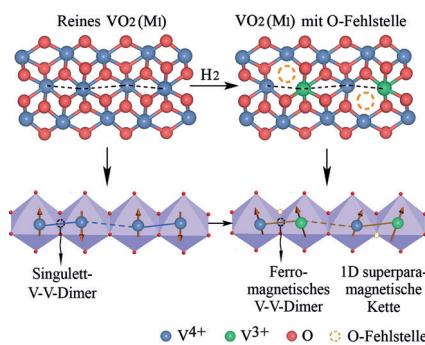
N. Saleh, G. Saladino, F. L. Gervasio, E. Haensele, L. Banting, D. C. Whitley, J. Sopkova-de Oliveira Santos, R. Bureau, T. Clark\* ————— 8140–8144

A Three-Site Mechanism for Agonist/Antagonist Selective Binding to Vasopressin Receptors



**Chiralität induziert Helizität:** Ein Kohlenstoff-Chiralitätszentrum an der richtigen Stelle moduliert die Helizität, Zellgängigkeit und Bindungsaffinität eines verklammerten Peptids. Mit dieser Methode

kann die Beziehung zwischen Konformation und biochemischen/biophysikalischen Eigenschaften von Peptiden untersucht werden.

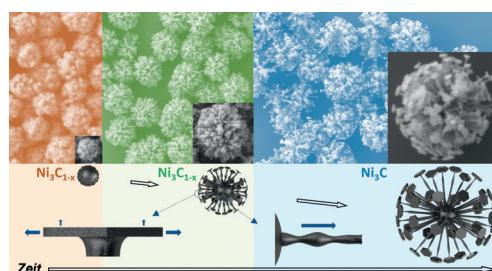


**Die Spinstruktur** der eindimensionalen V-V-Ketten in monoklinen VO<sub>2</sub>-Nanodrähten wurde durch Wasserstoff-behandlung modifiziert, wodurch V<sup>3+</sup>-Ionen und ferromagnetisch gekoppelte V<sup>3+</sup>-V<sup>4+</sup>-Dimere in den Ketten erzeugt wurden. Die neue Struktur besteht aus superparamagnetischen Ketten und zeichnet sich durch einen großen negativen Magnetwiderstand bei Raumtemperatur aus.

## Peptidmodulatoren

K. Hu, H. Geng, Q. Zhang, Q. Liu, M. Xie, C. Sun, W. Li, H. Lin, F. Jiang, T. Wang,\* Y.-D. Wu,\* Z.-G. Li\* ————— 8145–8149

An In-tether Chiral Center Modulates the Helicity, Cell Permeability, and Target Binding Affinity of a Peptide



**Blumenarrangement:** Hoch hierarchische, aber unporöse Nanostrukturen von Nickelcarbid (Ni<sub>3</sub>C) mit einzigartiger „Löwenzahn“-Morphologie wurden hergestellt. Aus ihrer zeitlichen Entwicklung lässt sich ein Bildungsmechanismus

ableiten. Diese Art von hierarchischen Nanokristallen, mit großer zugänglicher Oberfläche, kann nützlich für zahlreiche katalytische und elektrokatalytische Anwendungen sein.

## Magnetwiderstand

Z. J. Li, Y. Q. Guo, Z. P. Hu, J. H. Su, J. Y. Zhao, J. C. Wu, J. J. Wu, Y. C. Zhao, C. Z. Wu,\* Y. Xie ————— 8150–8154

Hydrogen Treatment for Superparamagnetic VO<sub>2</sub> Nanowires with Large Room-Temperature Magnetoresistance



## Nanostrukturen

L. Qiao, W. Zhao, Y. Qin, M. T. Swihart\* ————— 8155–8158

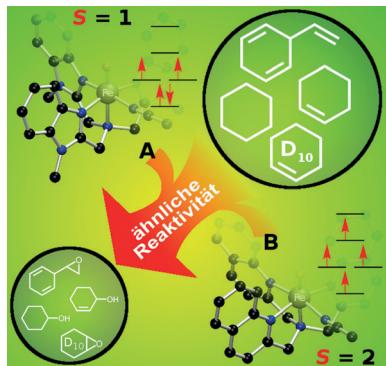
Controlled Growth of a Hierarchical Nickel Carbide „Dandelion“ Nanostructure



**Bioanorganische Chemie**

S. H. Bae, M. S. Seo, Y.-M. Lee, K.-B. Cho,  
W.-S. Kim, W. Nam\* **8159–8163**

Mononuclear Nonheme High-Spin ( $S=2$ ) versus Intermediate-Spin ( $S=1$ ) Iron(IV)-Oxo Complexes in Oxidation Reactions



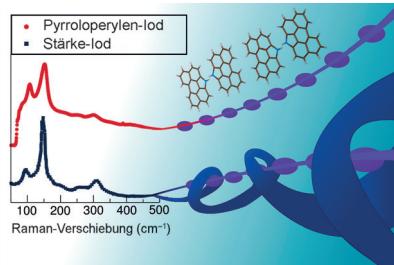
**Wie im wirklichen Leben:** Reaktionen synthetischer Eisen(IV)-Oxo-Nicht-Häm-Einkernkomplexe im High-Spin- ( $S=2$ ) und Intermediate-Spin-Zustand ( $S=1$ ) wurden untersucht. Für eine Alkan-C-H-Aktivierung, die Cyclohexen-Oxidation und die Styrol-Epoxidierung findet man ähnliche Reaktionsmechanismen und Reaktivitätsmuster.

**Strukturaufklärung**

S. Madhu, H. A. Evans,  
V. V. T. Doan-Nguyen, J. G. Labram,  
G. Wu, M. L. Chabiny, R. Seshadri,\*  
F. Wudl\* **8164–8167**

Infinite Polyiodide Chains in the Pyrroloperylene-Iodine Complex: Insights into the Starch-Iodine and Perylene-Iodine Complexes

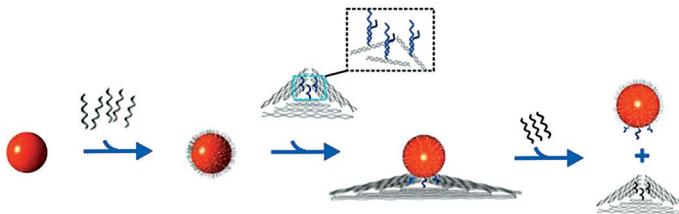
**Die Kristallstrukturanalyse** des Pyrroloperylene-Iod-Komplexes mit der Formel Pyrroloperylene- $I_{2.2}$  offenbart das Vorliegen endloser Polyiodid-Ketten. Das Raman-Spektrum ähnelt dem des historischen Stärke-Iod-Komplexes, über dessen Struktur lange spekuliert wurde (siehe Bild). Der Komplex weist nahezu metallische Leitfähigkeit auf und zeigt Anzeichen einer Peierls-Verzerrung der Ketten bei 150°C.

**Innen-Rücktitelbild****DNA-Nanoprägung**

Y. Zhang, J. Chao, H. Liu,\* F. Wang, S. Su,  
B. Liu, L. Zhang, J. Shi, L. Wang,  
W. Huang, L. Wang,\*  
C. Fan\* **8168–8172**

Transfer of Two-Dimensional Oligonucleotide Patterns onto Stereocontrolled Plasmonic Nanostructures through DNA-Origami-Based Nanoimprinting Lithography

**Wissenstransfer:** DNA-Origami fungiert als Kopiermaschinen-ähnliche Plattform zur präzisen Dekorierung der Oberfläche von Gold-Nanopartikeln (AuNPs) mit



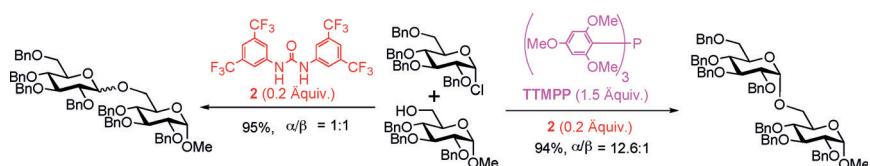
DNA-Ankersträngen. Diese Stränge werden nachfolgend verwendet, um diskrete AuNP-Cluster mit gezielt eingestellter Chiralität zu konstruieren.

**Glykosylierungen**

L. Sun, X. Wu, D.-C. Xiong,  
X.-S. Ye\* **8173–8176**

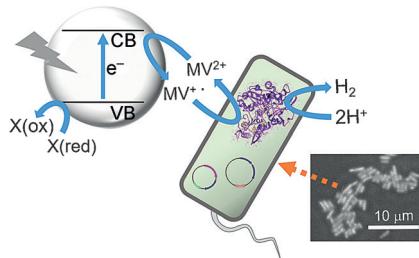
Stereoselective Koenigs–Knorr Glycosylation Catalyzed by Urea

**Harnstoff-katalysierte** stereoselektive Koenigs-Knorr-Glycosylierungen beruhen auf einer Wasserstoffbrücken-Aktivierung und anschließender Reaktion mit Glykosylchloriden oder -bromiden. Meist



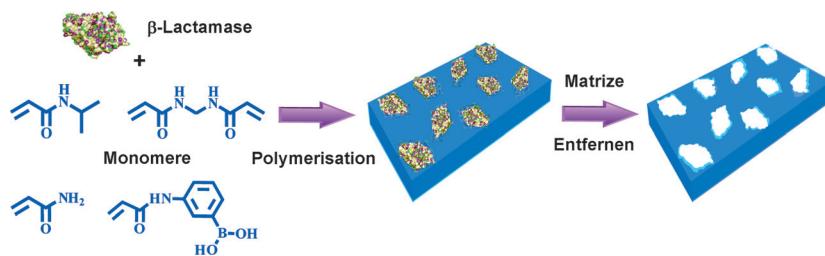
werden ausgezeichnete Ausbeuten und hohe Anomerselektivitäten erzielt, und die  $\alpha$ -Stereoselektivität beim Einsatz perbenzylierter Glucosyldonoren lässt sich durch TTMP-Zusatz deutlich steigern.

**Ein bio-anorganisches Hybrid für die photokatalytische H<sub>2</sub>-Erzeugung kombiniert rekombinante *E.-coli*-Zellen (Rechteck), die [FeFe]-Hydrogenase und entsprechende Maturasen kodierende Gene exprimieren, mit TiO<sub>2</sub> (Kreis). Die Komponenten sind über die Methylviologen-Redoxreaktion MV<sup>2+</sup>/MV<sup>+</sup> gekoppelt.**

**Biotkatalyse**

Y. Honda,\* H. Hagiwara, S. Ida,  
T. Ishihara \_\_\_\_\_ 8177–8180

Application to Photocatalytic H<sub>2</sub>  
Production of a Whole-Cell Reaction by  
Recombinant *Escherichia coli* Cells  
Expressing [FeFe]-Hydrogenase and  
Maturases Genes

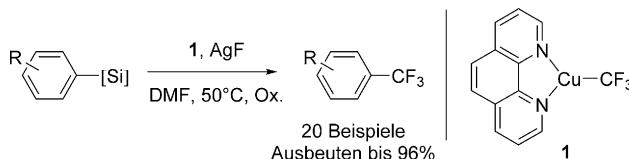
**Molekulares Prägen**

W. Li, K. Dong, J. Ren,  
X. Qu\* \_\_\_\_\_ 8181–8185

A β-Lactamase-Imprinted Responsive Hydrogel for the Treatment of Antibiotic-Resistant Bacteria

**Neue Hoffnung für alte Wirkstoffe:** β-Lactamase wurde als Matrize für die Herstellung eines stimuliresponsiven Hydrogels verwendet (siehe Bild). Das Hydrogel fängt die von werkstoffresistenten Bakterien ausgeschiedene β-Lac-

tamase ab, was die Bakterien für konventionelle Antibiotika sensibilisiert. Die thermoresponsiven Bindestellen des Hydrogels werden anschließend aufgegeben, um β-Lactamase für den Abbau von Antibiotikaresten freizusetzen.



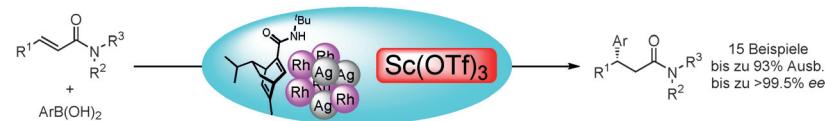
**Die Quelle entscheidet:** Die Trifluormethylierung von Arylsilanen verläuft unter milden oxidativen Bedingungen mit [(phen)CuCF<sub>3</sub>] als CF<sub>3</sub>-Quelle und AgF als Aktivator; beide haben sich als entscheidend für diese Transformation erwiesen.

Durch die gute Verträglichkeit der Methode mit funktionellen Gruppen ist ihre Anwendung im späten Synthesestadium pharmazeutischer Wirkstoffe möglich. DMF = *N,N*-Dimethylformamid, phen = 9,10-Phenanthrolin.

**Kreuzkupplungen**

J. Morstein, H. Hou, C. Cheng,  
J. F. Hartwig\* \_\_\_\_\_ 8186–8189

Trifluoromethylation of Arylsilanes with [(phen)CuCF<sub>3</sub>]



**Gemeinsam stark:** Kooperative Katalysatoren aus heterogenen chiralen Rh/Ag-Nanopartikeln und einer Lewis-Säure, Sc(OTf)<sub>3</sub>, zeigen hohe katalytische Aktivitäten und hervorragende Enantioselektivitäten.

vitäten für asymmetrische 1,4-Additionen von Arylboronsäuren an α,β-ungesättigte Amide. Diese Reaktion gilt wegen der geringen Reaktivität der Amidsubstrate als anspruchsvoll.

**Asymmetrische Katalyse**

T. Yasukawa, Y. Saito, H. Miyamura,  
S. Kobayashi\* \_\_\_\_\_ 8190–8193

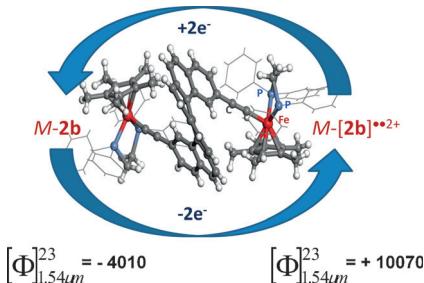
Chiral Nanoparticles/Lewis Acids as Cooperative Catalysts for Asymmetric 1,4-Addition of Arylboronic Acids to α,β-Unsaturated Amides

**Metallorganische Helicene**

C. Shen, G. Loas, M. Srebro-Hooper,  
N. Vanthuyne, L. Toupet, O. Cador,  
F. Paul, J. T. López Navarrete,  
F. J. Ramírez, B. Nieto-Ortega, J. Casado,  
J. Autschbach,\* M. Vallet,  
J. Crassous\* **8194–8198**

Iron Alkynyl Helicenes: Redox-Triggered Chiroptical Tuning in the IR and Near-IR Spectral Regions and Suitable for Telecommunications Applications

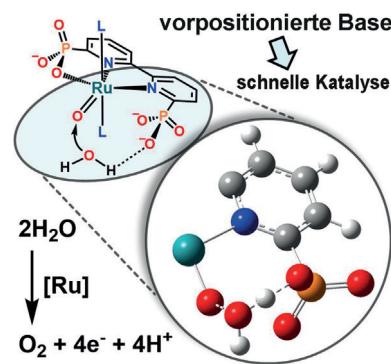
**Chiroptische Schalter:** Alkinyl[6]helicen-Eisen-Komplexe wurden synthetisiert, und mit Schwingungscirculardichroismus und Raman-optischer Aktivität wurde der Einfluss der Oxidation zu Radikalkationen auf deren Schwingungsmoden untersucht. Der optische Drehwert dieser chiralen Spezies ( $[\Phi]_{1.54\mu\text{m}}^{23}$ ; in  $\text{cm}^2\text{dmol}^{-1}$ ) ändert sein Vorzeichen in einem Wellenlängenbereich, der üblicherweise für Telekommunikation genutzt wird ( $1.54\mu\text{m}$ ).

**Wasseroxidation**

Y. Xie, D. W. Shaffer,  
A. Lewandowska-Andralojc, D. J. Szalda,  
J. J. Concepcion\* **8199–8203**

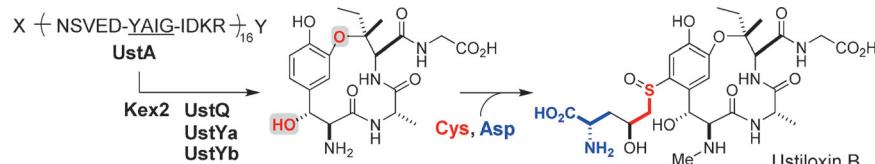
Water Oxidation by Ruthenium Complexes Incorporating Multifunctional Bipyridyl Diphosphonate Ligands

**Barrieren niederreißen:** Bipyridydiphosphonat-Liganden ermöglichen die Steuerung von Redoxpotentialen durch Ladungskompensation und  $\sigma$ -Donorwirkung und machen bei Ruthenium-basierten Wasseroxidationskatalysatoren hohe Oxidationszustände zugänglich (siehe Struktur; L = Picolin oder Isochinolin). Sie transportieren außerdem Protonen hin zum und weg vom katalytischen Zentrum und senken so die Aktivierungsbarrieren für den protonengekoppelten Elektronentransfer.

**Biosynthese**

Y. Ye, A. Minami, Y. Igarashi,  
M. Izumikawa, M. Umemura, N. Nagano,  
M. Machida, T. Kawahara, K. Shin-ya,  
K. Gomi, H. Oikawa\* **8204–8207**

Unveiling the Biosynthetic Pathway of the Ribosomally Synthesized and Post-translationally Modified Peptide Ustiloxin B in Filamentous Fungi

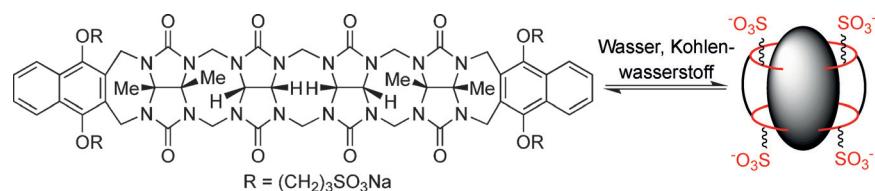


**Die Biosynthesemaschinerie** zur Bildung des pilzlichen ribosomalen Peptids Ustiloxin wurde mithilfe von Gen-Desaktivierung, heterologer Expression und In-vitro-Studien analysiert. Oxidasen mit einem DUF3328-Motiv bilden ein cyclisches Peptid, und beispiellose Modifizierungsreaktionen setzen die Seitenkette an den aromatischen Ring an. Diese Beobachtungen bilden die Grundlage für weitere Biosynthesestudien zu pilzlichen ribosomalen Peptiden.

**Wirt-Gast-Systeme**

X. Lu, L. Isaacs\* **8208–8212**

Uptake of Hydrocarbons in Aqueous Solution by Encapsulation in Acyclic Cucurbit[n]uril-Type Molecular Containers



**Zu Gast bei CB:** Acyclische Cucurbit[n]urile CB[n] sind effizienter als makrocyclische CB[7] und CB[8] bezüglich der Aufnahme schlecht löslicher Kohlenwasserstoffe aus wässriger Lösung. Die

Triebkraft der hydrophoben Komplexiereitung von aliphatischen, alicyclischen und polycyclischen Kohlenwasserstoffen ist für die acyclischen CB[n] vergleichbar wie für CB[7] und CB[8].



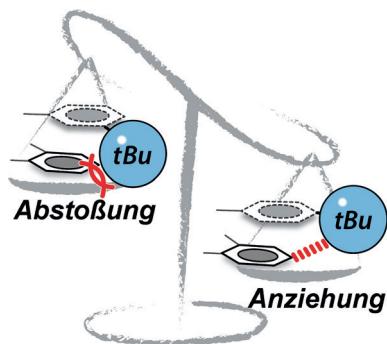
**Sicher abgeschirmt:** Eine durch ein Thiylradikal katalysierte Cyclisierung von *N*-Tosylvinylaziridinen und Alkenen wurde für die Synthese substituierter Pyrrolidine entwickelt (siehe Schema). Entscheidend

für den breiten Anwendungsbereich dieses Prozesses ist das sterisch anspruchsvolle Thiylradikal, das den unerwünschten Abbau des Katalysators verhindert.

## Radikalreaktionen

T. Hashimoto, K. Takino, K. Hato,  
K. Maruoka\* **8213–8217**

A Bulky Thiyl-Radical Catalyst for the [3+2] Cyclization of *N*-Tosyl Vinylaziridines and Alkenes

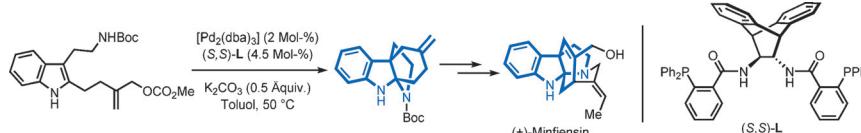


**Sperrige Alkylgruppen** können, abhängig von ihrem relativen Abstand von der molekularen Wechselwirkungsfläche, stabilisierende oder destabilisierende Wechselwirkungen bedingen. Die Ergebnisse legen nahe, dass die klassische Sicht auf sterische Effekte als schlichte Folge der Molekülgöße überdacht werden muss.

## Supramolekulare Chemie

J. Hwang, P. Li, M. D. Smith,  
K. D. Shimizu\* **8218–8221**

Distance-Dependent Attractive and Repulsive Interactions of Bulky Alkyl Groups



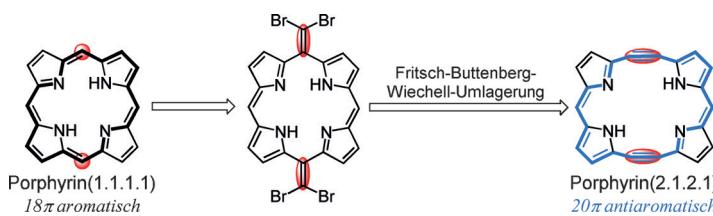
**Alles auf einmal:** Eine Palladium-katalysierte Cyclisierungskaskade ermöglichte den Aufbau der tetracyclischen Grundstruktur des Indolalkaloids (+)-Minfiensin

in nur einem Schritt. Eine Palladium-katalysierte Heck-Cyclisierung schloss die Totalsynthese effizient ab.

## Naturstoffe

Z.-X. Zhang, S.-C. Chen,  
L. Jiao\* **8222–8226**

Total Synthesis of (+)-Minfiensine: Construction of the Tetracyclic Core Structure by an Asymmetric Cascade Cyclization



**Verlängerte Verbindungsstücke:** Eine Reaktionsfolge aus  $\text{PbO}_2$ -Oxidation, Corey-Fuchs-Reaktion und Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung führt unter doppelter Ringerweiterung von einem Porphyrin zu einem Tetrahydro-

[20]porphyrin(2.1.2.1) (siehe Schema), das zu einem Didehydro[20]porphyrin-(2.1.2.1) und einem [20]Porphyrin(2.1.2.1) reduziert wurde. Diese planaren 20π-Porphyrine erwiesen sich als antiaromatisch.

## Expandierte Porphyrine

M. Umetani, T. Tanaka,\* T. Kim, D. Kim,\*  
A. Osuka\* **8227–8231**

Double Ring Expansion from an Aromatic [18]Porphyrin(1.1.1.1) to an Anti-aromatic [20]Porphyrin(2.1.2.1)



**Organokatalyse**

X. Liu, Y. Wang, D. Yang, J. Zhang, D. Liu,\*  
W. Su\* **8232–8235**

Catalytic Asymmetric Inverse-Electron-Demand 1,3-Dipolar Cycloaddition of C,N-Cyclic Azomethine Imines with Azlactones: Access to Chiral Tricyclic Tetrahydroisoquinolines



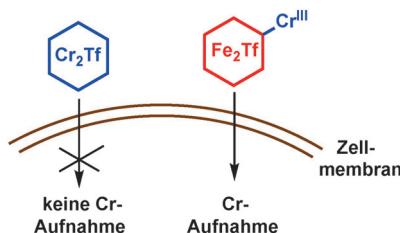
**Ein difunktioneller Organokatalysator**  
vermittelt die Titelreaktion, die eine Reihe C1-substituierter Tetrahydroisochinoline liefert. Die Produkte mit Pyrazolidinon-

Gerüst werden hoch stereoselektiv und in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten.  
Ts = 4-Toluolsulfonyl.

**Spurenelemente**

A. Levina, T. H. N. Pham,  
P. A. Lay\* **8236–8239**

Binding of Chromium(III) to Transferrin Could Be Involved in Detoxification of Dietary Chromium(III) Rather than Transport of an Essential Trace Element



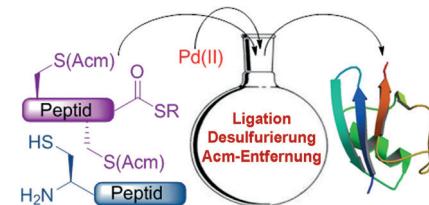
**Kein Eingang:** Cr<sup>III</sup> wurde als essentielles Spurenelement vorgeschlagen, das über Bindung an das Fe-Transportprotein Transferrin (Tf) aufgenommen werden soll. Die Bindung von Cr<sup>III</sup> an freie Fe<sup>III</sup>-Bindestellen von Transferrin hemmt jedoch eher die Zellakkumulation von Cr<sup>III</sup> als sie zu fördern. Bei diesem Prozess könnte es sich in Wirklichkeit sogar um einen Schutzmechanismus gegen Cr<sup>III</sup>-Toxizität handeln.

**Proteinsynthese**

S. K. Maity, M. Jbara, S. Laps,  
A. Brik\* **8240–8244**

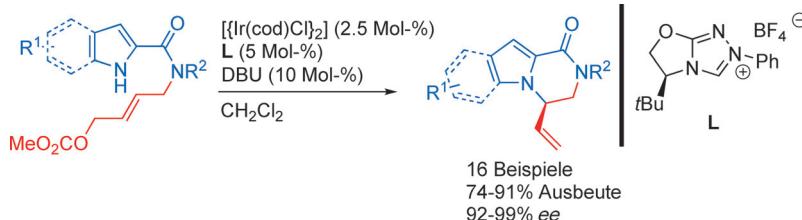
Efficient Palladium-Assisted One-Pot Deprotection of (Acetamidomethyl)-Cysteine Following Native Chemical Ligation and/or Desulfurization To Expedite Chemical Protein Synthesis

**Drei auf einen Streich:** Ein effiziente Methode für die Entschützung von (Acetamidomethyl)cystein mit Pd-Komplexen in wässriger Lösung wurde entwickelt und zur Eintopfsynthese von drei Peptiden verwendet. UBL-5 wurde so in einem Eintopfverfahren durch native chemische Ligation, Desulfurierung und Entfernung der Acetamidomethyl-Gruppe (Acm) unter Beibehaltung seiner zwei nativen Cys-Reste synthetisiert.

**Asymmetrische Katalyse**

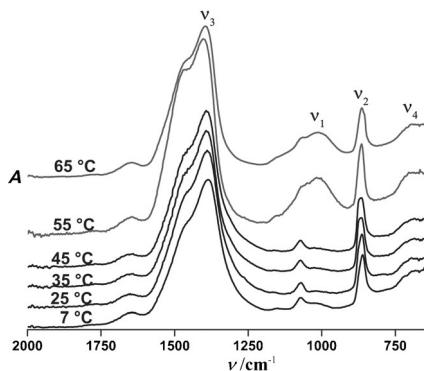
K.-Y. Ye, Q. Cheng, C.-X. Zhuo, L.-X. Dai,  
S.-L. You\* **8245–8248**

An Iridium(I) N-Heterocyclic Carbene Complex Catalyzes Asymmetric Intramolecular Allylic Amination Reactions



**Ein chiraler Iridium(I)-NHC-Komplex** katalysiert enantioselektive intramolekulare allylische Aminierungen. Die Reaktion liefert biologisch wichtige enantiomerenreiche Indolopiperazinone und

Piperazinone in guten Ausbeuten. Mechanistische Studien zeigen, dass die C-H-Aktivierung in *ortho*-Stellung zur N-Arylgruppe des Liganden stattfindet.



**Die Bindung von Wassermolekülen** induziert oberhalb von 45 °C bei pH 9.8 ein Dipolmoment innerhalb der Carbonat-Ionen in amorphem Proto-Aragonit-CaCO<sub>3</sub> – vergleichbar mit dem wasserfreien Polymorph Aragonit, in dem dieses durch die Symmetrie der Kristallstruktur hervorgerufen wird. Die Schlüsselrolle des Wassers lässt sich sowohl aus IR- (siehe Spektren) als auch aus NMR-Spektroskopie und EXAFS ableiten.

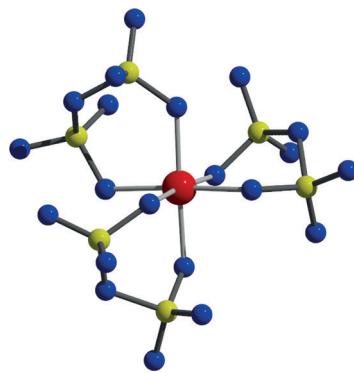
### Amorphes Calciumcarbonat

M. Farhadi-Khouzani, D. M. Chevrier,  
P. Zhang, N. Hedin,  
D. Gebauer\* 8249–8252

Wasser als Schlüssel zu amorphem Proto-Aragonit-CaCO<sub>3</sub>



**XeF<sub>2</sub> ist der Schlüssel!** Die erste Verbindung mit Pd<sup>4+</sup> in einer ausschließlich oxoanionischen Umgebung konnte durch die Reaktion von K<sub>2</sub>[PdCl<sub>6</sub>], SO<sub>3</sub> und XeF<sub>2</sub> unter extremen Bedingungen erhalten werden. In der Kristallstruktur von K<sub>2</sub>[Pd(S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>] wird die Stabilisierung des Pd<sup>4+</sup>-Ions durch die Koordination dreier chelatisierender Disulfatanionen erreicht. Die Struktur des Komplexes konnte durch Dichtefunktionalrechnungen gut reproduziert werden.



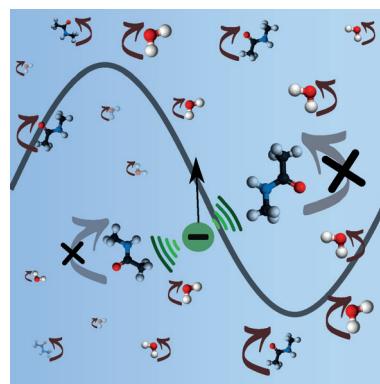
### Pd<sup>4+</sup>-Komplexe

J. Bruns,\* D. van Gerven, T. Klüner,  
M. S. Wickleder\* 8253–8256

Pd<sup>4+</sup> in oxoanionischer Umgebung:  
Die XeF<sub>2</sub>-unterstützte Synthese von  
[Pd(S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>



**Negative Schwingungen:** Anionen wechselwirken direkt mit Amidgruppen. Die Stärke dieser Wechselwirkung folgt einer direkten Hofmeister-Reihe. Die Bindung von Anionen an die Amidgruppe ist allerdings schwächer als diejenige vergleichbarer einwertiger Kationen.



### Ionen-Amid-Bindungen

V. Balos, H. Kim, M. Bonn,  
J. Hunger\* 8257–8261

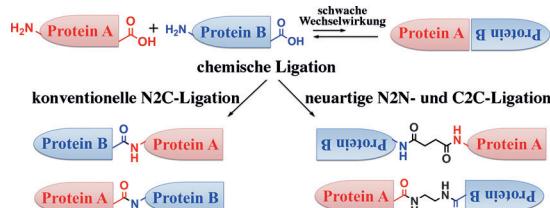
Hofmeister-Effekte unter der Lupe:  
Die direkte Anion-Amid-Bindung ist schwächer als die Kation-Amid-Bindung



**Protein-Protein-Wechselwirkungen**

L. Zhao, C. Ehrt, O. Koch,  
Y.-W. Wu\* **8262–8266**

 Eintopf-N2C/C2C/N2N-Proteinligationsstrategien zur Analyse schwacher Protein-Protein-Wechselwirkungen

**Rücktitelbild**

**Gleches zu Gleichen:** Schwache transiente Protein-Protein-Wechselwirkungen haben entscheidenden Einfluss auf die zelluläre Dynamik. Zwei neuartige C2C- und N2N-Ligationsstrategien werden vorgestellt, die eine allgemein anwendbare

und einfach durchführbare kovalente Verknüpfung schwacher Protein-Protein-Komplexe ermöglichen. Aufgrund ihrer Nachbarschaftsinduzierten Natur sind diese Reaktionen hochspezifisch.

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

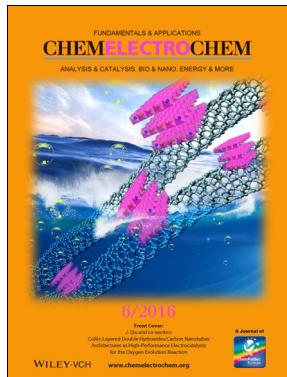
 Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).

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

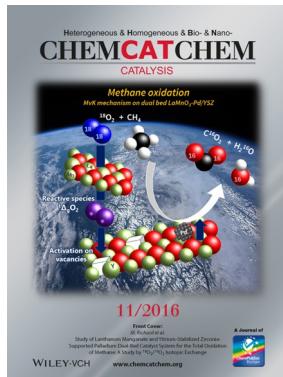
 VIP Die als Very Important Paper (VIP) gekennzeichneten Beiträge müssen von zwei Gutachtern unisono als „sehr wichtig“ eingestuft worden sein.

 Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

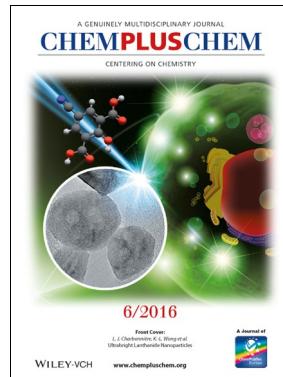
 Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

**Weitere Informationen zu:**

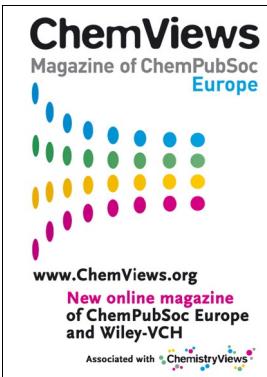
[www.chelectrochem.org](http://www.chelectrochem.org)



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



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



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