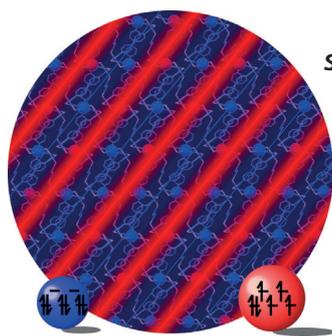
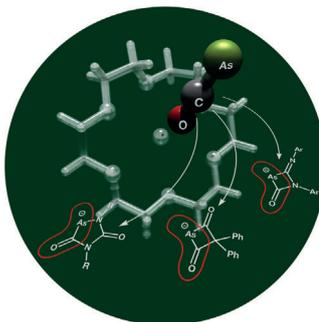


... (im Beispiel PdNPs) können in Gegenwart eines thiofreien Tripeptids in wässriger Lösung gebildet werden, wie H. Wennemers et al. in der Zuschrift auf S. 8684 ff. beschreiben. Das Titelbild illustriert, wie das Peptid durch Komplexbildung mit  $\text{Pd}^{2+}$ -Ionen und deren Reduktion zu  $\text{Pd}^0$  die Nanopartikelbildung über das Ausbilden eines kompakten Peptidfilms um den Metallkern steuert.

#### Anionen

In der Zuschrift auf S. 8678 ff. stellen J. M. Goicoechea und A. Hinz die Synthese des 2-Arsathinolat-Anions,  $\text{AsCO}^-$ , durch Carbonylierung von  $\text{NaAsH}_2$  vor. Das Anion reagiert mit ungesättigten Substraten unter Ringschluss zu neuartigen Heterocyclen.



#### Spin-Crossover-Materialien

In der Zuschrift auf S. 8817 ff. schildern J. A. Real, E. Collet et al. die Bildung periodischer und aperiodischer Spinzustandskonzentrationswellen während vielstufiger Spin-Crossover-Prozesse im 2D-Koordinationspolymer  $\{\text{Fe}[(\text{Hg}(\text{SCN})_3)_2-(4,4'\text{-bipy})_2]_n\}$ .

#### Nanokomposite

Gold-Nanostäbe (AuNRs) werden auf Thiol-terminierten Poly(3-hexylthiophen)-Nanofasern unter Bildung von Nanobändern angeordnet. Einen einfachen Weg zu solchen hierarchischen Nanokompositen öffnet die Zuschrift von J. Peng, Z. Lin et al. auf S. 8828 ff.



#### 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 Kontinentaleuropa. 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.

GDCh

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*

8618–8621



„Was ich an meinen Freunden am meisten schätze, ist, dass sie sich selbst nicht allzu ernst nehmen.  
Mein Motto ist: *Beklage Dich nicht über Dinge, die Du nicht ändern kannst ...*“  
Dies und mehr von und über Eric N. Jacobsen finden Sie auf Seite 8622.

## Autoren-Profil

Eric N. Jacobsen \_\_\_\_\_ 8622–8624

## Nachrichten



W. C. K. Pomerantz



M. J. Rose



T. J. Maimone



Y. Yu



H.-J. Freund

Cottrell Scholars 2016:  
W. C. K. Pomerantz, M. J. Rose,  
T. J. Maimone und Y. Yu \_\_\_\_\_ 8625

Ehrendoktorwürde:  
H. J. Freund \_\_\_\_\_ 8625

## Tagungsberichte

### Bürgenstock-Konferenz

I. Fleischer\* \_\_\_\_\_ 8626 – 8628

Strukturen, Reaktionen und Mechanismen: Stereochemie im weitesten Sinn auf der 51. Bürgenstock-Konferenz



**Tradition und Innovation:** Die 51. Ausgabe der berühmten Bürgenstock-Konferenz über Stereochemie bot wie immer beeindruckende Wissenschaft, hervorragende

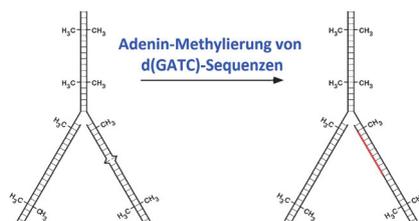
Diskussionen, eine wunderbare Atmosphäre und eine außergewöhnliche Organisation. Ivana Fleischer stellt in ihrem Tagungsbericht das Programm vor.

## Nobelaufsätze

### Fehlpaarungsreparatur

P. Modrich\* \_\_\_\_\_ 8630 – 8642

Mechanismen der Fehlpaarungsreparatur in *E. coli* und im Menschen (Nobel-Aufsatz)

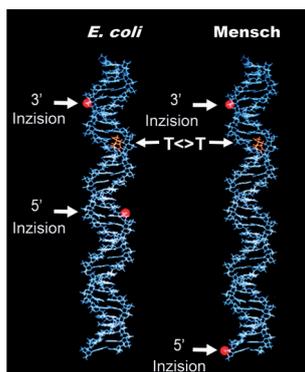


**DNA-Moleküle** sind nicht völlig stabil. Sie unterliegen chemischen oder photochemischen Schädigungen und Fehlern, die bei der DNA-Replikation eingeführt werden und in fehlgepaarten Basenpaaren resultieren. Mechanistische Studien in der Arbeitsgruppe von Paul Modrich haben gezeigt, wie Replikationsfehler durch stranggerichtete Fehlpaarungsreparatur in *E. coli* und im Menschen korrigiert werden.

### Nukleotidexzisionsreparatur

A. Sancar\* \_\_\_\_\_ 8643 – 8670

Mechanismen der DNA-Reparatur durch Photolyasen und Exzisionsnukleasen (Nobel-Aufsatz)



**Ultraviolettes Licht** schädigt DNA, indem es zwei benachbarte Thyminreste in ein Thymin-Dimer umwandelt, das für den Organismus potenziell mutagen, karzinogen oder letal ist. Der Schaden wird durch Photolyase und Nukleotidexzisionsreparatur in *E. coli* und durch Nukleotidexzisionsreparatur im Menschen repariert. Die Arbeiten, die zu diesen Ergebnissen geführt haben, werden von Aziz Sancar in seinem Nobel-Aufsatz vorgestellt.

### Fehlpaarungsreparatur

T. Lindahl\* \_\_\_\_\_ 8671 – 8677

Die intrinsische Fragilität der DNA (Nobel-Aufsatz)

**In unseren Zellen** kommen ganz gewöhnliche Moleküle wie Wasser oder Sauerstoff vor, welche die DNA schädigen. In seinen Studien zeigte Tomas Lindahl, wie spezifische Reparaturenzyme in einem lebenswichtigen Prozess beschädigte Teile der DNA entfernen und ersetzen.





**Ein Reagens, zwei Wege:** Das 2-Arsaethinolat-Anion,  $\text{AsCO}^-$ , wurde synthetisiert, isoliert und mit Heteroallenen umgesetzt. Die Reaktionen mit Ketenen und Carbodiimiden ergaben in formalen [2+2]-Cycloadditionen viergliedrige anionische Heterocyclen. Die Reaktion mit Isocyanat lieferte dagegen ein 1,4,2-Di-azaarsolidin-3,5-dionid-Anion und die ungewöhnlichen Clusteranionen  $\text{As}_{10}^{2-}$  und  $\text{As}_{12}^{4-}$ .

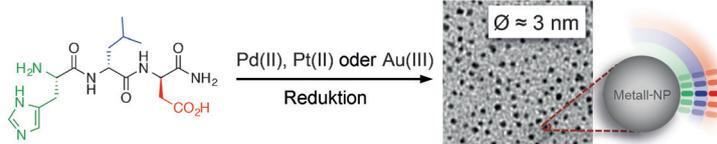
## Zuschriften

### Anionen

A. Hinz, J. M. Goicoechea\* **8678–8683**

The 2-Arsaethynolate Anion: Synthesis and Reactivity Towards Heteroallenes

Frontispiz



**Schutzmantel aus Peptiden:** Mono-disperse Pd-, Pt- und Au-Nanopartikel (NPs) entstehen in wässriger Lösung in Gegenwart eines thiofreien Tripeptids.

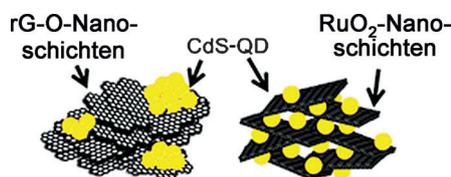
Die NPs sind monatelang stabil, weil sich eine kompakte Peptidmonoschicht um den Metallkern bildet, in der jede Aminosäure eine bestimmte Aufgabe erfüllt.

### Nanopartikel

S. Corra, U. Lewandowska, E. M. Benetti, H. Wennemers\* **8684–8687**

Size-Controlled Formation of Noble-Metal Nanoparticles in Aqueous Solution with a Thiol-Free Tripeptide

Titelbild



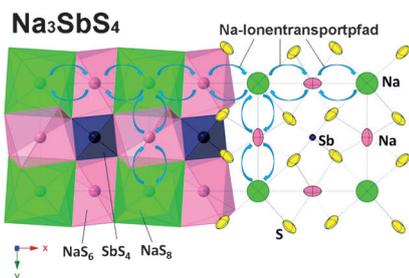
**Zur effizienten Verbesserung** der Leistung von Halbleitern als Photokatalysatoren verhelfen RuO<sub>2</sub>-Nanoschichten als leitfähige Hybridisierungsmatrices. Die resul-

tierenden schichtförmigen RuO<sub>2</sub>-basierten Nanohybride sind deutlich aktiver in der lichtinduzierten H<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Erzeugung als Graphen(rG)-basierte Analoga.

### Photokatalyse

J. M. Lee, E. K. Mok, S. Lee, N.-S. Lee, L. Debbichi, H. Kim,\* S.-J. Hwang\* **8688–8692**

A Conductive Hybridization Matrix of RuO<sub>2</sub> Two-Dimensional Nanosheets: A Hybrid-Type Photocatalyst



**Ein  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ -Superionenleiter** wurde auf Grundlage der Theorie der harten und weichen Säuren und Basen entworfen. Der sulfidische Festelektrolyt ist sehr luftbeständig, ein bemerkenswert guter Ionenleiter und elektrochemisch mit einer Natriummethall-Anode kompatibel.

### Superionenleiter

H. Wang, Y. Chen, Z. D. Hood, G. Sahu, A. S. Pandian, J. K. Keum, K. An, C. D. Liang\* **8693–8697**

An Air-Stable  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  Superionic Conductor Prepared by a Rapid and Economic Synthetic Procedure

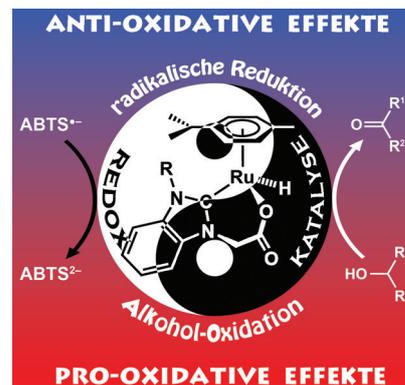
## Redoxkatalyse

Y. Htet, A. G. Tennyson\* — 8698–8702



Catalytic Radical Reduction in Aqueous Solution by a Ruthenium Hydride Intermediate

**Katalytische radikalische Reduktionen** in wässrigen Puffern mit Alkoholen als Reduktionsmittel gelangen mithilfe eines Ru-Komplexes. Primäre kinetische Isotopeneffekte wurden sowohl für C-H- als auch für O-H-Bindungen beobachtet. Hohe pH-Werte beschleunigten die Reaktion, in reinem H<sub>2</sub>O blieb sie aus. Mechanistische Studien sprechen für ein Ru-Hydrid, gebildet durch β-Hydrideliminierung aus einem Ru-Alkoxid, als katalytisch aktive Spezies.

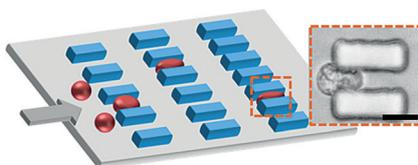


## Analytische Methoden

X. Han, Z. Liu, L. Zhao, F. Wang, Y. Yu, J. Yang, R. Chen, L. Qin\* — 8703–8707



Microfluidic Cell Deformability Assay for Rapid and Efficient Kinase Screening with the CRISPR-Cas9 System



Ein **mikrofluidisches Sortiersystem**, das mechanische Zelleigenschaften und die CRISPR-Cas9-Technik nutzt, vereinfacht die schnelle Identifizierung von Genen mit Bezug zu mechanischen Phänotypen sowie zu physiologischen und pathologischen Prozessen. Mit dieser Methode wurden Kinasen entdeckt, deren Verlust die Zellen leichter verformbar und invasiver machen.

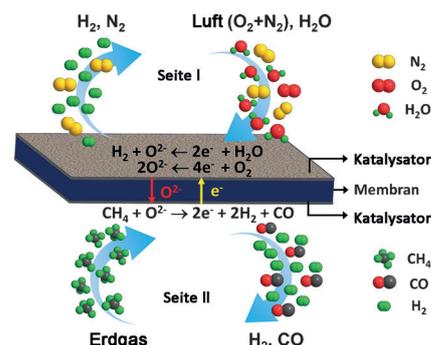
## Membranreaktoren

W. P. Li, X. F. Zhu,\* S. G. Chen, W. S. Yang\* — 8708–8712



Integration of Nine Steps into One Membrane Reactor To Produce Synthesis Gases for Ammonia and Liquid Fuel

**Gas nach Maß:** Ein Membranreaktor fasst die neun Schritte bei der Produktion von zweierlei Arten Synthesegas (H<sub>2</sub>/CO und H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) zu einem Schritt zusammen (siehe Schema). Wasser, Luft und Erdgas werden eingesetzt, und im Vergleich zu industriellen Prozessen wird eine Energieeinsparung um 63 % erzielt.

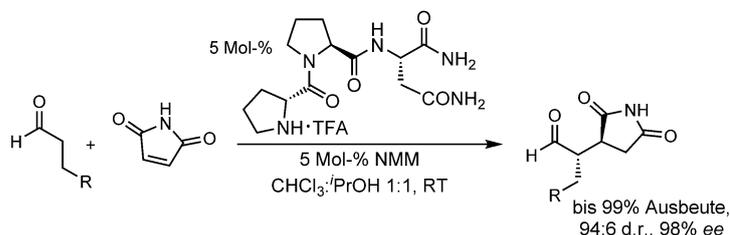


## Organokatalyse

C. E. Grünenfelder, J. K. Kisunzu, H. Wennemers\* — 8713–8716



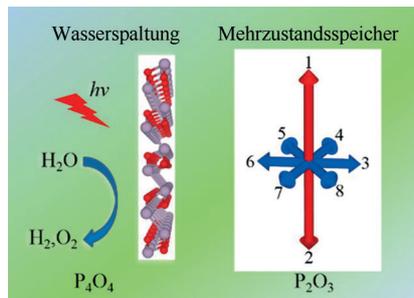
Peptide-Catalyzed Stereoselective Conjugate Addition Reactions of Aldehydes to Maleimide



**Ein Imid tanzt zu Amidklängen:** Ungeschütztes Maleimid reagiert in Gegenwart eines peptidischen Katalysators mit Aldehyden leicht und hoch diastereo- und enantioselectiv zu Succinimiden. Wasser-

stoffbrücken zwischen dem Peptid und Maleimid sind für die Katalyse und die chemoselektive Bildung der Additionsprodukte entscheidend. NMM = N-Methylmorpholin.

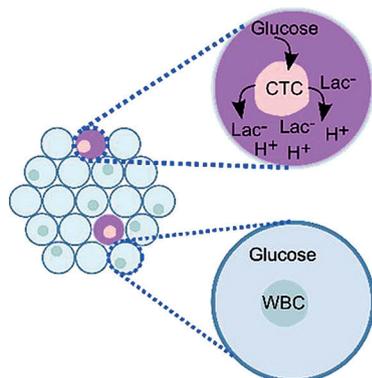
**Materialien, die im Gedächtnis bleiben:** In einer theoretischen Studie der Strukturen und Eigenschaften von 2D-Phosphoroxiden wurden  $P_4O_4$  und  $P_2O_3$  als vielversprechende funktionelle Materialien identifiziert.  $P_4O_4$  könnte ein gutes Material für die Wasserspaltung sein, da es über eine geeignete direkte Bandlücke verfügt. Für  $P_2O_3$  wurden zwei ferroelektrische 2D-Phasen gefunden, was für nanoskalige Speicherelemente genutzt werden könnte (siehe Bild).



### Funktionelle Materialien

W. Luo, H. J. Xiang\* — 8717–8722

Two-Dimensional Phosphorus Oxides as Energy and Information Materials



**Ein veränderter Stoffwechsel** ist ein Erkennungsmerkmal von Krebszellen. Die Unterschiede zu gesunden Zellen sind besonders gut in winzigen pL-Tröpfchen, die einzelne Zellen enthalten, erkennbar. Da Krebszellen den pH-Wert ihrer Mikroumgebung binnen Minuten verändern, können pH-Messungen für einzelne Tröpfchen zirkulierende Tumorzellen (CTCs) in Patientenproben nachweisen. WBC = weißes Blutkörperchen, Lac = Lactat.

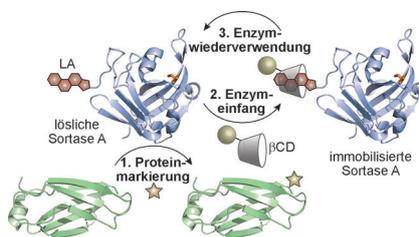
### Mikrofluidik

F. Del Ben,\* M. Turetta, G. Celetti, A. Piruska, M. Bulfoni, D. Cesselli, W. T. S. Huck,\* G. Scoles\* — 8723–8726

A Method for Detecting Circulating Tumor Cells Based on the Measurement of Single-Cell Metabolism in Droplet-Based Microfluidics



**Mehrmals verwendbar:** Die Wiederverwendung von Enzymen beruht auf einer niedermolekularen Affinitätsmarkierung. Eine Prolin-Variante einer evolvierten Sortase A wurde mit Lithocholsäure (LA) markiert. Dieses Biokonjugat konnte mithilfe eines  $\beta$ -Cyclodextrin ( $\beta$ CD)-modifizierten Sepharose-Harzes aus dem Reaktionsgemisch eingefangen und wiederverwendet werden.



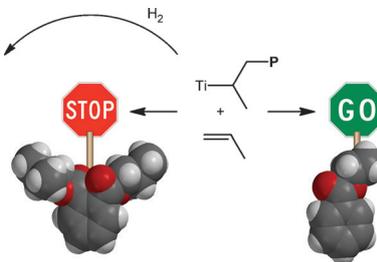
### Proteinmodifikation

C. B. Rosen, R. L. Kwant, J. I. MacDonald, M. Rao, M. B. Francis\* — 8727–8731

Capture and Recycling of Sortase A through Site-Specific Labeling with Lithocholic Acid



**Regiochemische Fehler** bei Ziegler-Natta-Polymerisationen von Propen wurden lange mit einem Wechsel von aktiven zu ruhenden Zentren in Zusammenhang gebracht. Eine Kombination kinetischer Studien mit  $^{13}C$ -NMR-Fingerabdrücken des entstehenden Polymers bestätigt dieses Verhalten, zeigt aber auch, dass es von der Systemformulierung abhängt. Die Daten belegen außerdem, dass  $H_2$  ein starkes Gegenmittel gegen die Selbstvergiftung des Katalysators ist.



### Polymerisation

Y. Yu, V. Busico, P. H. M. Budzelaar, A. Vittoria, R. Cipullo\* — 8732–8736

Of Poisons and Antidotes in Polypropylene Catalysis

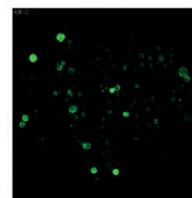
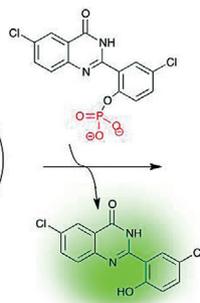
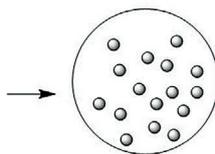
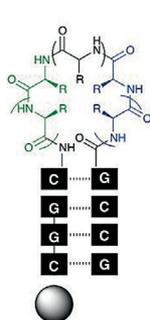


## Peptidkatalysatoren

T. Machida, S. Dutt,  
N. Winssinger\* — 8737–8740



Allosterically Regulated Phosphatase Activity from Peptide–PNA Conjugates Folded Through Hybridization



Eine Bibliothek von Peptiden, die durch flankierende Peptidnukleinsäuren bei Hybridisierung in eine Hairpin-Schleife gezwungen werden, wurde synthetisiert und durchgetestet. Ein Screening auf

Phosphatase-Aktivität lieferte einen Katalysator, der mehr als 25-mal schneller ist als das lineare Peptid. Die durch Hybridisierung erzwungene Faltung ist entscheidend für die Aktivität.

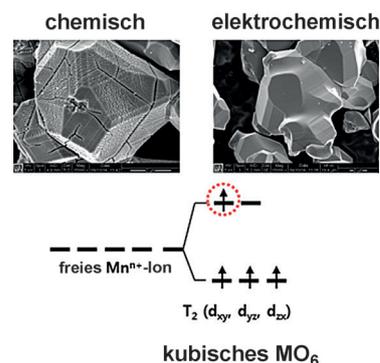
## Elektrokatalyse

S. Lee, G. Nam, J. Sun, J. Lee, H. Lee,  
W. Chen, J. Cho,\* Y. Cui\* — 8741–8746



Enhanced Intrinsic Catalytic Activity of  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> by Electrochemical Tuning and Oxygen Vacancy Generation

Hoch kristallines  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> wurde als effizienter Elektrokatalysator für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) hergestellt. Die ORR-Aktivität des Materials wurde durch Einführen von Sauerstoff-Fehlstellen weiter verbessert. Die Studie zeigt, dass Unterschiede im elektrochemischen Verhalten von  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> von der Herstellungsmethode abhängen, und liefert einen Mechanismus für das katalytische Verhalten von kubischem  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>.

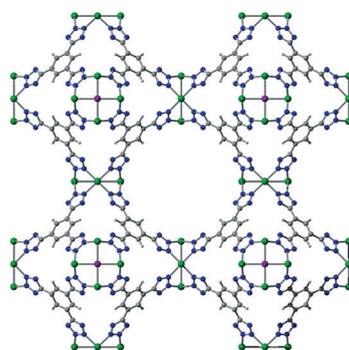


## Metall-organische Gerüstverbindungen

E. D. Bloch, W. L. Queen, M. R. Hudson,  
J. A. Mason, D. J. Xiao, L. J. Murray,  
R. Flacau, C. M. Brown,  
J. R. Long\* — 8747–8751



Hydrogen Storage and Selective, Reversible O<sub>2</sub> Adsorption in a Metal–Organic Framework with Open Chromium(II) Sites



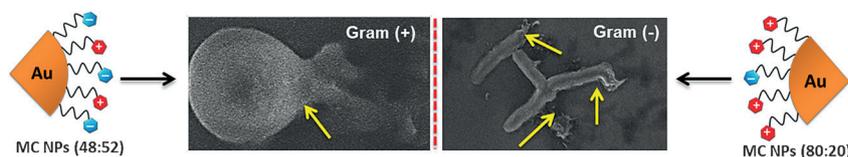
**Reversible O<sub>2</sub>-Bindung:** Die Chrom(II)-basierte Metall-organische Gerüstverbindung Cr<sub>3</sub>[(Cr<sub>4</sub>Cl)<sub>3</sub>(BTT)<sub>8</sub>]<sub>2</sub> (Cr-BTT; BTT<sup>3-</sup> = 1,3,5-Benzoltristetrazolat) bildet reversibel Chrom(III)-Superoxid-Einheiten. Diese Eigenschaft verleiht dem Material eine hohe Trennkapazität für die Abtrennung von O<sub>2</sub> aus Luft bei Raumtemperatur. Atomfarben: Cr grün, Cl violett, C grau, N blau.

## Antimikrobielle Aktivität

P. P. Pillai, B. Kowalczyk,  
K. Kandere-Grzybowska, M. Borkowska,  
B. A. Grzybowski\* — 8752–8756



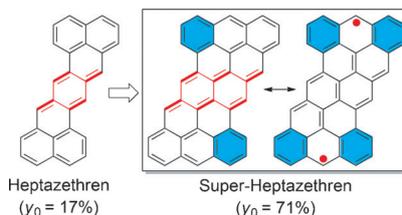
Engineering Gram Selectivity of Mixed-Charge Gold Nanoparticles by Tuning the Balance of Surface Charges



**Gram-spezifische antimikrobielle Aktivität:** Mit Mischungen aus negativ und positiv geladenen Liganden im optimalen Verhältnis belegte Nanopartikel zeigen eine antibiotische Wirkung, die spezifisch

gegen entweder Gram-positive oder Gram-negative Bakterien gerichtet werden kann. Gelbe Pfeile in den Bildern heben Stellen hervor, an denen die Partikel die Zellwand von Bakterien aufbrechen.

**Fettes Z:** Der große polycyclische Kohlenwasserstoff Super-Heptazethren wurde durch mehrere selektive intramolekulare Friedel-Crafts-Alkylierungen und eine anschließende oxidative Dehydrierung synthetisiert. Super-Heptazethren hat einen deutlich stärker ausgeprägten Diradikalcharakter ( $\gamma_0$ ) als Heptazethren.



### Polycyclische Kohlenwasserstoffe

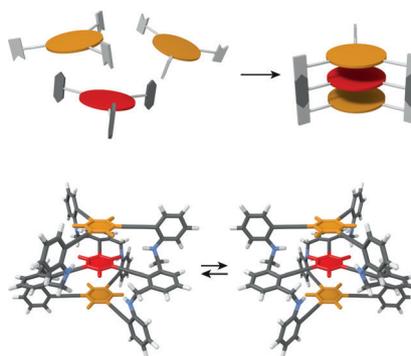


W. Zeng, Z. Sun, T. S. Herng,  
T. P. Gonçalves, T. Y. Gopalakrishna,  
K.-W. Huang, J. Ding,\*  
J. Wu\* \_\_\_\_\_ 8757–8761

Super-heptazethrene



**Zwei- oder dreilagige** kovalent gebundene Verbindungen sind über Iminkondensation zugänglich. Bei den Produkten handelt es sich formal um Käfigstrukturen aus einem zentralen Arenstapel und einer umlaufenden Tripelhelix. Ihre Racemisierungsgeschwindigkeit hängt stark von der Lagenzahl ab, da die stark verknüpften Strukturen eine konformative Kopplung aufweisen.



### Stapelanordnungen

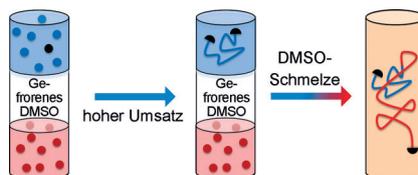


F. Ren, K. J. Day,  
C. S. Hartley\* \_\_\_\_\_ 8762–8765

Two- and Three-Tiered Stacked  
Architectures by Covalent Assembly



**Schicht für Schicht:** AB-Diblockcopolymer wurden erhalten, indem die Lösungspolymerisation von Monomer A in einer flüssigen Schicht über einer gefrorenen Lösung von Monomer B durchgeführt wurde. Beim Erwärmen des Reaktionsgefäßes über den Schmelzpunkt der unteren Phase wird Monomer B freigesetzt, und die gewünschten Blockcopolymer werden gebildet.



### Blockcopolymer

R. N. Carmean, C. A. Figg, T. E. Becker,  
B. S. Sumerlin\* \_\_\_\_\_ 8766–8771

Closed-System One-Pot Block  
Copolymerization by Temperature-  
Modulated Monomer Segregation



**In sich geschlossen:** Die Titelverbindung, ein ungeladenes Deltaeder mit fünf Funktionalitäten, wurde durch Insertion von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)$  in  $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{Si}]_3\text{EtGe}_9$  synthetisiert. Der zehnatomige  $\text{Ge}_9\text{Pd}$ -Kern, ein *closo*-Cluster mit der Form eines doppelt überdachten quadratischen Antiprismas, enthält erstmals ein nicht der Gruppe VI zugehöriges fünffach verknüpftes Übergangsmetall. Anders als die Pd-freie Stammverbindung ist das neue Produkt in Lösung statisch.

### Clusterverbindungen

F. Li, A. Muñoz-Castro,  
S. C. Sevov\* \_\_\_\_\_ 8772–8775

$[(\text{Me}_3\text{Si})\text{Si}]_3\text{EtGe}_9\text{Pd}(\text{PPh}_3)$ ,  
a Pentafunctionalized Deltahedral Zintl  
Cluster: Synthesis, Structure, and  
Solution Dynamics



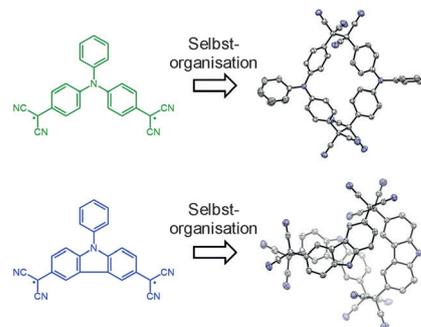
## Selbstorganisation

T. Kobashi, D. Sakamaki,\*  
S. Seki\* \_\_\_\_\_ 8776–8780



N-Substituted Dicyanomethylphenyl Radicals: Dynamic Covalent Properties and Formation of Stimuli-Responsive Cyclophanes by Self-Assembly

**Auf und zu:** Triphenylamin(TPA)- und Carbazol(Cy)-Derivate mit radikalischen Dicyanmethyl-Substituenten sind nützliche Bausteine für die dynamische kovalente Chemie, da die radikalischen Gruppen reversibel assoziieren und dissoziieren. Die Dissoziationsenergie der intermolekularen Bindung kann über Substitution eingestellt werden. TPA- und Cz-basierte diradikalische Analoga bilden cyclische Oligomere definierter Größe.

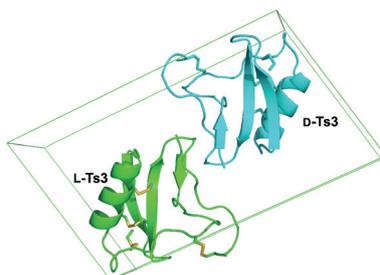


## Proteintoxine

B. Dang, T. Kubota, K. Mandal,  
A. M. Correa, F. Bezanilla,  
S. B. H. Kent\* \_\_\_\_\_ 8781–8784



Elucidation of the Covalent and Tertiary Structures of Biologically Active Ts3 Toxin



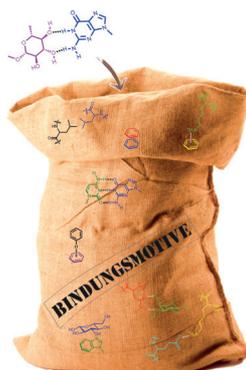
**Stachelschwanz:** Chemische Totalsynthese und Struktur-Aktivitäts-Studien klären die kovalente Struktur von biologisch aktivem Ts3, einem Proteintoxin aus dem Gift des Brasilianischen Skorpions *Tityus serrulatus*. Mithilfe racemischer Proteinkristallographie wurde anschließend die Struktur des gefalteten Proteins Ts3 bestimmt.

## Nichtkovalente Wechselwirkungen

E. Vengut-Climent, I. Gómez-Pinto,  
R. Lucas, P. Peñalver, A. Aviñó,  
C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt,  
R. Eritja, C. González,  
J. C. Morales\* \_\_\_\_\_ 8785–8789



Glucose–Nucleobase Pseudo Base Pairs: Biomolecular Interactions within DNA



**Neue Lego-Steine:** Ein Pseudo-Basenpaar aus Glucose und einer Nucleobase wird als neuartige biomolekulare Wechselwirkung postuliert, wobei ein solches Paar in einer DNA-Doppelhelix lediglich eine geringe Verzerrung und Destabilisierung verursacht. Glucose bindet dabei bevorzugt an Purin-Nucleobasen. Quantenchemische Rechnungen ergeben, dass Glucose-Purin-Paare ebenso stabil sind wie das natürliche T-A-Paar.

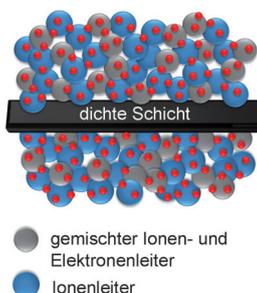


## Wasserstoffherzeugung

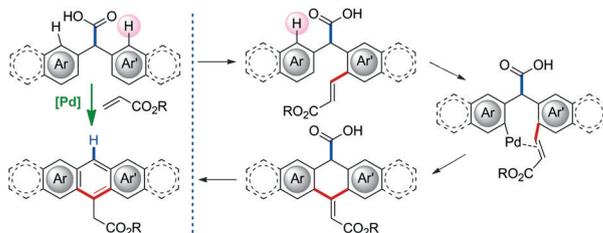
W. Fang,\* F. Steinbach, Z. W. Cao,  
X. F. Zhu,\* A. Feldhoff\* \_\_\_\_\_ 8790–8793



A Highly Efficient Sandwich-Like Symmetrical Dual-Phase Oxygen-Transporting Membrane Reactor for Hydrogen Production by Water Splitting



**Sandwich-Membranreaktor:** In einem symmetrischen Zwei-Phasen-Membranreaktor wurde  $H_2$  durch Wasserspaltung gekoppelt mit partieller Methanoxidation (POM) erzeugt. Eingelagerte Ni-Nanopartikel (kleine rote Kugeln) erhöhen die Zahl reaktiver Zentren und katalysieren die POM. Verkokter Katalysator kann direkt im Membranreaktor mithilfe von Dampf regeneriert werden.



**Nützliche Anthracenderivate** sind über eine Tandemstrategie mit Carboxygesteuerter C-H-Alkylierung/C-H-Aktivierung und anschließenden Sequenzen aus Umlagerung, intramolekularer C-C-

Verknüpfung und decarboxylierender Aromatisierung zugänglich. Die Methode eignet sich für viele Substrate und Acen-Produkte.

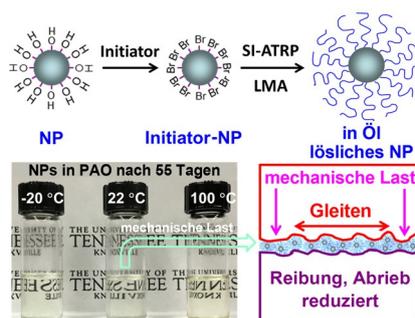
### Synthesemethoden

K. Kim, D. Vasu, H. Im,  
S. Hong\* \_\_\_\_\_ 8794–8797

Palladium(II)-Catalyzed Tandem  
Synthesis of Acenes Using Carboxylic  
Acids as Traceless Directing Groups



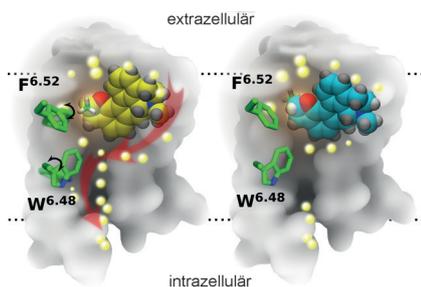
**Haarige Partikel:** In Öl lösliche, mit Polymerbürsten beschichtete Nanopartikel (NPs) wurden synthetisiert und als Schmiermittelzusatz untersucht. Die NPs waren in einem Schmieröl bei tiefen und hohen Temperaturen außergewöhnlich stabil. In Tests bei 100 °C reduzierte der Zusatz von 1 Gew.-% NPs die Reibung des Öls und das Abriebvolumen erheblich.



### Schmierstoffe

R. A. E. Wright, K. W. Wang, J. Qu,\*  
B. Zhao\* \_\_\_\_\_ 8798–8802

Oil-Soluble Polymer Brush Grafted  
Nanoparticles as Effective Lubricant  
Additives for Friction and Wear Reduction



**Wasser an und aus:** Ein Dihydrofuroaphorphin-Epimerenpaar wirkt als Agonist und Antagonist des G-Protein-gekoppelten Rezeptors (GPCR) 5-HT<sub>1A</sub>. MD-Simulationen zufolge löst die Bindung des agonistischen Isomers (gelb) einen molekularen Schaltprozess (kleine schwarze Pfeile) aus, der zur Bildung eines Wasserkanals (große rote Pfeile) führt. Das antagonistische Isomer (cyan) wird dagegen im orthosterischen Zentrum von 5-HT<sub>1A</sub> stabilisiert und blockiert den Wasserfluss.

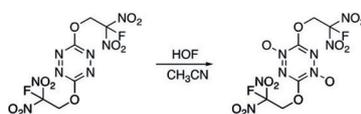
### G-Protein-gekoppelte Rezeptoren

S. Yuan,\* Q. Peng, K. Palczewski,  
H. Vogel, S. Filipek\* \_\_\_\_\_ 8803–8807

Mechanistic Studies on the  
Stereoselectivity of the Serotonin 5-HT<sub>1A</sub>  
Receptor



**Energiebündel:** Einige temperaturbeständige neue 1,2,4,5-Tetrazine mit guter Sauerstoffbalance und hoher Dichte wurden hergestellt, darunter auch ein 2,2,2-Trinitroethoxy-1,2,4,5-tetrazin und zwei Fluordinitroethoxy-1,2,4,5-tetrazine. Eine Verbindung wurde in das entsprechende Bis(N-oxid) umgewandelt (siehe Schema). Die Materialien zeigen insgesamt vielversprechende energetische Eigenschaften.



### Heterocyclen

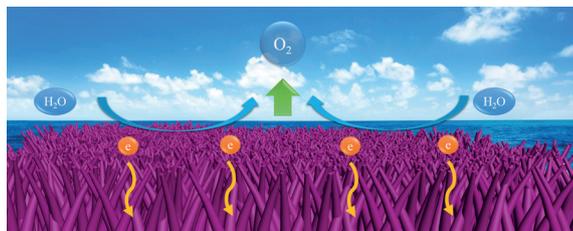
D. E. Chavez,\* D. A. Parrish,  
L. Mitchell \_\_\_\_\_ 8808–8811

Energetic Trinitro- and Fluordinitroethyl  
Ethers of 1,2,4,5-Tetrazines



### VIP **Electrokatalyse**

Y. Zhang, B. Ouyang, J. Xu, G. Jia, S. Chen, R. S. Rawat, H. J. Fan\* — 8812–8816

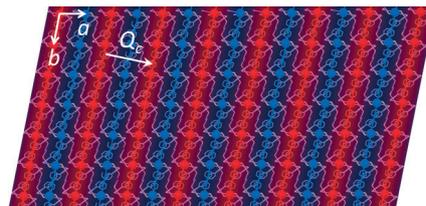


**Auf Draht:** CoN-Nanodrahtanordnungen wurden nach einem sicheren und umweltverträglichen  $N_2$ -Plasma-Verfahren schnell und effizient synthetisiert. Ihre

höhere Leitfähigkeit und größere Oberfläche befähigen die CoN-Nanodrähte auf Nickelschaum zu Höchstleistungen in der Sauerstoffentwicklung.

### Spin-Crossover-Materialien

E. Trzop, D. Zhang, L. Piñero-Lopez, F. J. Valverde-Muñoz, M. Carmen Muñoz, L. Palatinus, L. Guerin, H. Cailleau, J. A. Real,\* E. Collet\* — 8817–8821



**Der Teufel steckt im Detail:** Periodische und aperiodische Spinzustands-Konzentrationswellen bilden sich während eines der Cantorfunktion folgenden („Teufels-

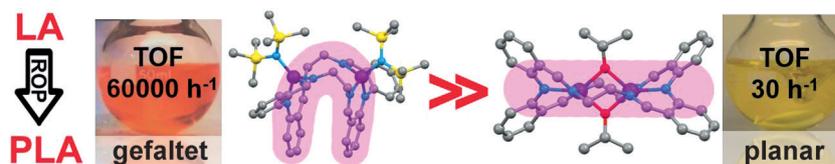
treppen“-artigen) Spin-Crossovers in dem 2D-Koordinationspolymer  $\{Fe[(Hg(SCN)_3)_2]-(4,4'-bipy)_2\}_n$ .

First Step Towards a Devil's Staircase in Spin-Crossover Materials

**Innen-Rücktitelbild**

### Homogene Katalyse

A. Thevenon, C. Romain, M. S. Bennington, A. J. P. White, H. J. Davidson, S. Brooker,\* C. K. Williams\* — 8822–8827



**Ringöffnungspolymerisation:** Zweikernige und analoge einkernige eingebettete Zink-Komplexe mit Bis(imino)diphenylamido-Liganden wurden synthetisiert und als Katalysatoren für die Ringöffnungspoly-

merisation von racemischem Lactid (LA) verwendet. Die Umsatzfrequenzen (TOF) sind für Katalysatoren mit „gefalteten“ Liganden bis zu 5500-mal höher als für solche mit „planaren“ Liganden.

Dizinc Lactide Polymerization Catalysts: Hyperactivity by Control of Ligand Conformation and Metallic Cooperativity

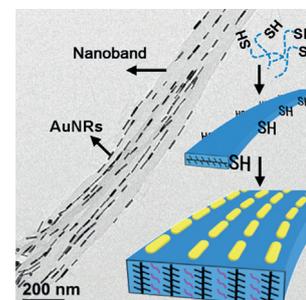
**Innentitelbild**

### Nanokomposite

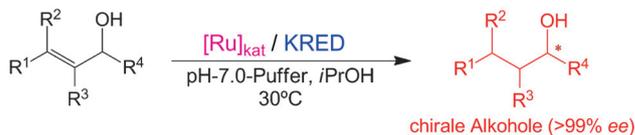
S. Pan, L. He, J. Peng,\* F. Qiu, Z. Lin\* — 8828–8832

Chemical-Bonding-Directed Hierarchical Assembly of Nanoribbon-Shaped Nanocomposites of Gold Nanorods and Poly(3-hexylthiophene)

**Von Fasern zu Bändern:** Nanoband-förmige Nanokomposite aus einem konjugierten Polymer, Poly(3-hexylthiophen) (P3HT), und plasmonischen Gold-Nanostäbchen (AuNRs) entstehen durch Coaggregation Thiol-terminierter P3HT-Nanofasern mit Dodecanthiol-beschichteten AuNRs. Wegen der Plasmonenkopplung zwischen benachbarten, ausgegerichteten AuNRs zeigen diese Nanokomposite verbreiterte und rotverschobene Absorptionsbanden.



**Rücktitelbild**

**Metalle und Enzyme im Zusammenspiel:**

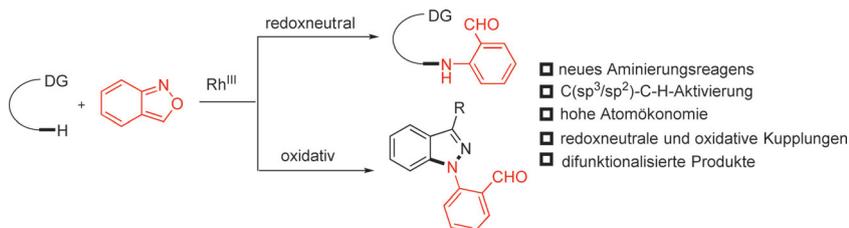
Ein Eintopfverfahren für die metall- und biokatalysierte enantioselektive Synthese von Alkoholen in Wasser schlägt eine

neue Brücke zwischen Metall- und Enzymkatalyse in der asymmetrischen organischen Synthese. KRED = Keto-reduktasen.

**Enzymkatalyse**

N. Ríos-Lombardía, C. Vidal, E. Liardo, F. Morís, J. García-Álvarez,\* J. González-Sabín\* — 8833–8837

From a Sequential to a Concurrent Reaction in Aqueous Medium: Ruthenium-Catalyzed Allylic Alcohol Isomerization and Asymmetric Bioreduction



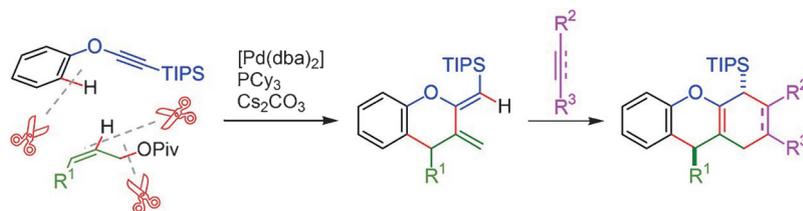
**Doppelagent:** Anthranil wurde als ein neuartiges difunktionelles Aminierungsreagens für C(sp<sup>2</sup>)-H- und C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen unter Rhodium(III)-Katalyse etabliert. Die Reaktion liefert Produkte mit

nukleophiler Anilin- und elektrophiler Carbonylgruppe. Ein dreizähliger Rhodium(III)-Komplex wurde als Ruhezustand des Katalysators isoliert, und DFT-Studien finden eine Nitren-Zwischenstufe.

**C-H-Aktivierung**

S. Yu, G. Tang, Y. Li, X. Zhou, Y. Lan,\* X. Li\* — 8838–8842

Anthranil: An Aminating Reagent Leading to Bifunctionality for Both C(sp<sup>3</sup>)-H and C(sp<sup>2</sup>)-H under Rhodium(III) Catalysis



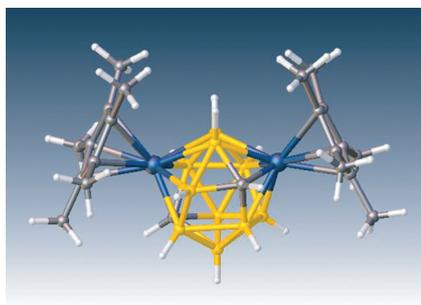
**Doppelt oder nichts:** Benzopyrane mit Bis(exomethylen)-Substitution wurden durch zwei C-H-Spaltungen erhalten: 1) intermolekulare Kupplung von Alkynylarylethern mit allylischen Pivalaten in *ortho*-Stellung und 2) intramolekulare

Hydrovinylierung der *ortho*-allylierten Alkynylarylether. Die Produkte ermöglichen die einfache Synthese von linear kondensierten multifunktionellen Oxa-cyclen (siehe Schema).

**Heterocyclensynthese**

Y. Minami,\* M. Sakai, T. Anami, T. Hiyama\* — 8843–8847

Annulation of Alkynyl Aryl Ethers with Allyl Pivalates To Give 2,3-Bismethylenechromanes through Double C–H Bond Cleavage



**Trapezkünstler:** Die ersten drei Beispiele von 14-eckigen Heteroboranen mit 14 Gerüstelektronenpaaren wurden hergestellt und spektroskopisch, kristallographisch und per DFT-Rechnungen charakterisiert. Die Isomere der Formel [(Cp\**Ru*)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>] zeigen eine einzigartige Clusterstruktur mit trapezoider Stirnfläche. Atomfarben: C grau, B gelb, Ru blau.

**Metallacarborane**

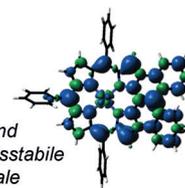
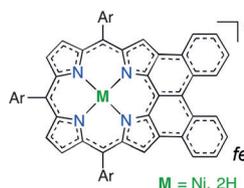
A. P. M. Robertson, N. A. Beattie, G. Scott, W. Y. Man, J. J. Jones, S. A. Macgregor,\* G. M. Rosair, A. J. Welch\* — 8848–8852

14-Vertex Heteroboranes with 14 Skeletal Electron Pairs: An Experimental and Computational Study



## Porphyrinoide

K. Kato, W. Cha, J. Oh, K. Furukawa,\*  
H. Yorimitsu,\* D. Kim,\*  
A. Osuka\* \_\_\_\_\_ 8853–8856



luft- und  
feuchtigkeitsstabile  
Radikale



Spontaneous Formation of an Air-Stable Radical upon the Direct Fusion of Diphenylmethane to a Triarylporphyrin

**Die direkte Fusion** von Diphenylmethan an ein Nickel(II)-5,10,15-Triarylporphyrin ergibt ein luft- und feuchtigkeitsstabiles neutrales Radikal mit ausgedehnter Spin-delokalisation (siehe Bild).

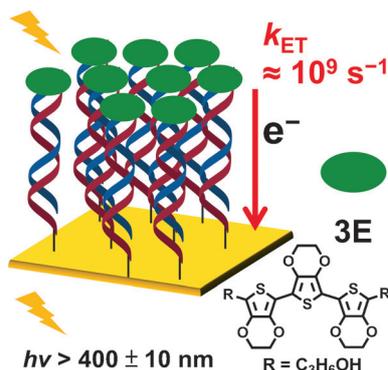
Die  $\text{Ni}^{\text{II}}$ - und entsprechenden freien Porphyrinradikale wurden durch Oxidation und Reduktion in Kationen und Anionen mit antiaromatischem bzw. aromatischem Elektronensystem überführt.

## DNA-Technologie

S.-H. Lin, M. Fujitsuka,\*  
T. Majima\* \_\_\_\_\_ 8857–8859



Sequence-Dependent Photocurrent Generation through Long-Distance Excess-Electron Transfer in DNA



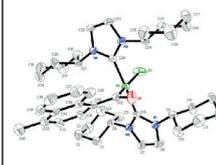
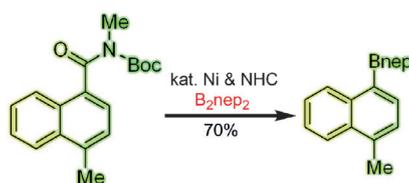
**Elektrisieren:** Mit Ethylendioxithiophen-Trimer (3E) modifizierte DNA-Oligomere auf einer Au-Elektrode erzeugen einen Photostrom. Photoelektrochemische Messungen wurden ausgeführt, um die Sequenzabhängigkeit des Überschuss-elektronentransfers in DNA zu bestimmen.

## Decarbonylierung

J. Hu, Y. Zhao, J. Liu, Y. Zhang,  
Z. Shi\* \_\_\_\_\_ 8860–8864



Nickel-Catalyzed Decarbonylative Borylation of Amides: Evidence for Acyl C–N Bond Activation



**Auf frischer Tat erpapt:** Die Titelreaktion wird durch Nickel und ein N-heterocyclisches Carben (NHC) katalysiert und verläuft unter C–N-Bindungsaktivierung. Eine quadratisch planar koordinierte

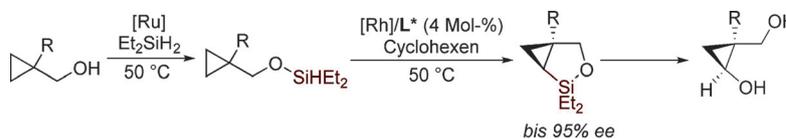
Acylnickel-Zwischenstufe mit zwei NHC-Liganden in *trans*-Stellung konnte kristallographisch charakterisiert werden. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, nep = Neopentylglycolato.

## Asymmetrische C–H-Aktivierung

T. Lee, J. F. Hartwig\* \_\_\_\_\_ 8865–8869

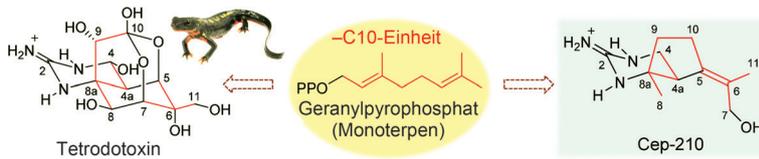


Rhodium-Catalyzed Enantioselective Silylation of Cyclopropyl C–H Bonds



**Enantiomerenangereicherte Cyclopropane:** Bei in situ durch dehydrierende Silylierung von Cyclopropylmethanolen erhaltenen Hydrosilylethern werden Cyclopropyl-C–H-Bindungen in Gegenwart eines Rhodiumkatalysators in hohen

Ausbeuten und mit hohem Enantiomerenüberschuss intramolekular silyliert. Die Silylierungsprodukte können durch Tamao-Fleming-Oxidation unter Erhaltung des *ee*-Werts aus der C–H-Silylierung in Cyclopropanole überführt werden.



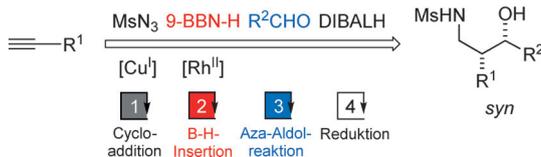
**Das Gift von Molchen:** Ausgehend von einem für die Tetrodotoxinbildung vorgeschlagenen Weg wurde ein Screening von Biosyntheseintermediaten durchgeführt. Fünf cyclische Guanidinverbindungen,

darunter Cep-210 (siehe Bild), wurden dabei in giftigen Molchen gefunden. Ihre Strukturen stützen die Hypothese, dass Tetrodotoxin aus einem Monoterpen entsteht.

### Biosynthese

Y. Kudo, T. Yasumoto, D. Mebs, Y. Cho, K. Konoki, M. Yotsu-Yamashita\* — 8870–8873

Cyclic Guanidine Compounds from Toxic Newts Support the Hypothesis that Tetrodotoxin is Derived from a Monoterpene



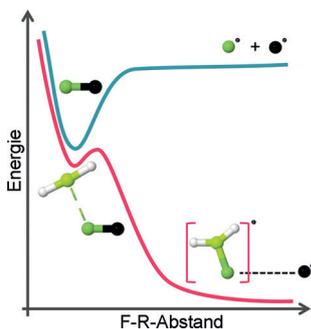
**Alle vier:** *N*-Sulfonyl-1,2,3-triazole reagieren mit 9-BBN-H in Gegenwart eines Rhodium(II)-Katalysators zu den *E*-Isomeren von Bor-Azaenolaten, die daraufhin mit Aldehyden die *syn*-Azaaldolprodukte

erzeugen. Umgesetzt wird diese Transformation als vierstufiges Eintopfprotokoll zur stereoselektiven Synthese von 1,3-Aminoalkoholen aus endständigen Alkinen.

### Aldolreaktionen

T. Miura,\* T. Nakamuro, S. Miyakawa, M. Murakami\* — 8874–8877

A *syn*-Selective Aza-Aldol Reaction of Boron Aza-Enolates Generated from *N*-Sulfonyl-1,2,3-Triazoles and 9-BBN-H

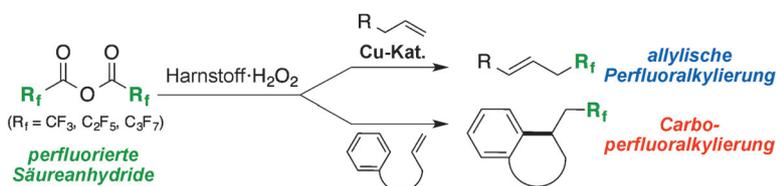


**Chemische Radikalisierung:** Die Bildung einer Beryllium-Bindung zwischen einem Berylliumderivat und einer Lewis-Base führt zur Reorganisation der Elektronendichte, die eine exergonische und spontane homolytische Dissoziation der Base nach sich zieht. Die Anlagerung von BeX<sub>2</sub> bewirkt zweierlei: Sie aktiviert die kovalente Bindung in der Base, und sie stabilisiert die entstehenden Radikale (siehe Bild: Be hellgrün, X weiß, F grün, R schwarz).

### Anorganische Radikale

O. Brea, I. Alkorta, O. Mó, M. Yáñez,\* J. Elguero, I. Corral — 8878–8881

Exergonic and Spontaneous Production of Radicals through Beryllium Bonds



**Ef-F-ektiv:** Die kupferkatalysierte Titelreaktion ermöglicht eine effiziente allylische Perfluoralkylierung über ein in situ erzeugtes Diacylperoxid. Außerdem rea-

gieren Alkene mit aromatischem Ring in geeigneter Position an einer Seitenkette unter metallfreien Bedingungen im Sinne einer Carboperofluoralkylierung.

### Organofluorchemie

S. Kawamura, M. Sodeoka\* — 8882–8885

Perfluoroalkylation of Unactivated Alkenes with Acid Anhydrides as the Perfluoroalkyl Source

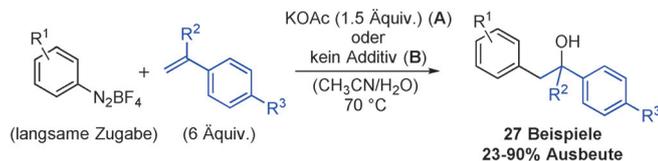
## Carbohydroxylierungen



S. Kindt, K. Wicht,  
M. R. Heinrich\* \_\_\_\_\_ 8886–8889



Thermisch induzierte  
Carbohydroxylierung von Styrolen mit  
Aryldiazoniumsalzen



**Vom Radikal zum Kation:** Eine radikalische Carbohydroxylierung von Styrolen mit Aryldiazoniumsalzen unter milden thermischen Bedingungen eignet sich für vielfältige Aryldiazoniumsalze. Das Reaktionsprinzip, das auf einem gemischt

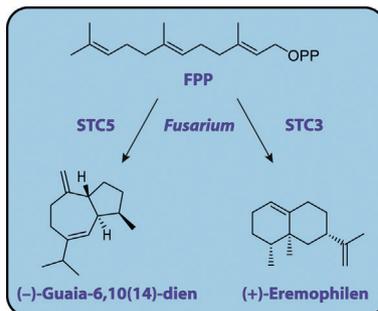
radikalisch-ionischen Mechanismus beruht, war anwendbar auf eine Carboveretherung und eine zweistufige, metallfreie, zu Stilbenen führende Variante der Meerwein-Arylierung.

## Naturstoffe

I. Burkhardt, T. Siemon, M. Henrot,  
L. Studt, S. Rösler, B. Tudzynski,  
M. Christmann,\*  
J. S. Dickschat\* \_\_\_\_\_ 8890–8893



Mechanistische Charakterisierung von  
zwei Sesquiterpen-Cyclasen aus dem  
phytopathogenen Pilz *Fusarium fujikuroi*



**Pilz-Chemie:** Die Produkte von zwei Sesquiterpen-Cyclasen aus *Fusarium fujikuroi* (STC5 und STC3) wurden NMR-spektroskopisch identifiziert. Die absolute Konfiguration von Guaia-6,10(14)-dien wurde durch enantioselektive Synthese und die von Eremophilen auf Basis der optischen Drehung etabliert. STC5 war nur nach Korrektur einer kritischen Punktmutation funktional. Die Enzymmechanismen wurden durch Isotopenmarkierungsexperimente studiert.

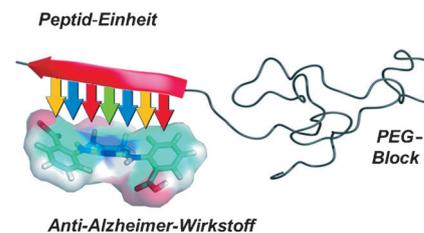
## Medizinische Chemie

C. Lawatscheck, M. Pickhardt,  
S. Wiczorek, A. Grafmüller,  
E. Mandelkow,\*  
H. G. Börner\* \_\_\_\_\_ 8894–8899



Erweiterung des Konzeptes spezifischer  
Wirkstoff-Formulierungsadditive auf  
nichtfluoreszierende Wirkstoffe: eine  
Studie zur Solubilisierung potenzieller  
Anti-Alzheimer-Wirkstoffe

**Spezifische Wirkstoff-Solubilisatoren** basierend auf Peptid-PEG-Konjugaten für nichtfluoreszierende Wirkstoffe können mittels Raman-Mikroskopie identifiziert werden. Geeignete Peptidsequenzen zur Bindung von Anti-Alzheimer-Wirkstoffen wurden gefunden, und entsprechende Peptid-Polymer-Konjugate solubilisieren die Wirkstoffe hoch effektiv und sequenzselektiv. Die Wirkstoff-Konjugat-Komplexe bewirken in ersten In-vitro-Modellstudien die Reversion der Tau-Protein-Aggregation.

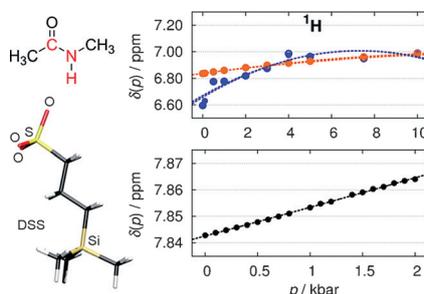


## Hochdruck-NMR-Spektroskopie

R. Frach, P. Kibies, S. Böttcher,  
T. Pongratz, S. Stroheldt, S. Kurrmann,  
J. Koehler, M. Hofmann, W. Kremer,  
H. R. Kalbitzer, O. Reiser, D. Horinek,  
S. M. Kast\* \_\_\_\_\_ 8900–8904

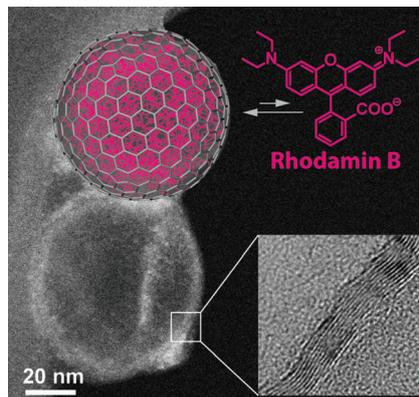


Die Basislinie der chemischen  
Verschiebung in Hochdruck-NMR-  
Spektren von Proteinen



**Solvensinduzierte elektronische Polarisierung** in der Hochdruck-NMR-Spektroskopie an Proteinen: Ein unter Druck stehendes polares Solvens beeinflusst die elektronische Struktur von Standardreferenz und Protein. Experiment und Theorie zeigen zusammen die Drucktransparenz des Standards 4,4-Dimethyl-4-silapentano-1-sulfonsäure (DSS; unten im Bild) und die intrinsische, polarisationsbedingte chemische Verschiebung eines Prototyps für das Proteinrückgrat, *N*-Methylacetamid (oben).

**Kohlenstoff-Nanobläschen:** In Wasser dispergierbare kohlenstoffbasierte Nanokapseln, synthetisiert mittels eines strukturgebenden Metallkerns, nehmen durch hydrophobe Wechselwirkungen spontan Substanzen auf und geben diese langsam wieder ab. Dieser Prozess folgt einem unerwarteten, nicht im Gleichgewicht befindlichen (hysteretischen) Verhalten.



### Nanokapseln

C. J. Hofer, R. N. Grass, M. Zeltner,  
C. A. Mora, F. Krumeich,  
W. J. Stark\* \_\_\_\_\_ 8905–8909

Kohlenstoff-Nanobläschen: Synthese, chemische Funktionalisierung und containerartiges Verhalten in Wasser



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.

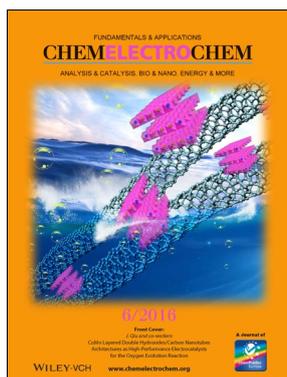


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

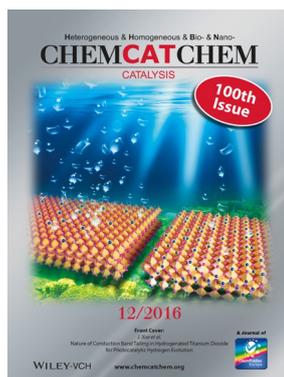


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

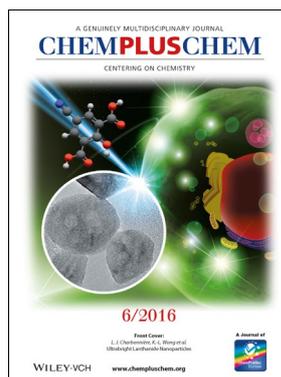
### Weitere Informationen zu:



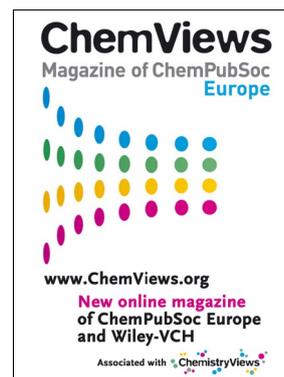
[www.chemelectrochem.org](http://www.chemelectrochem.org)



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



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



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