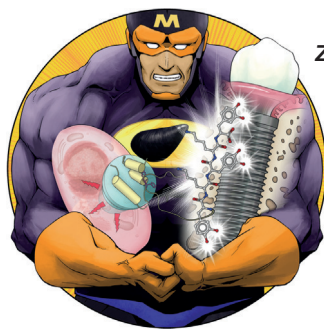
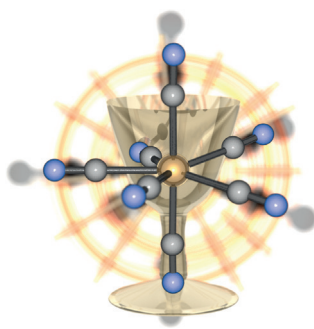




... von posttranslationalen Modifikationen (nPTMs) entstehen durch Reaktionen elektrophiler Metabolite (hier im Auge) mit nukleophilen Protein-Seitenketten (Arginin, in der Sanduhr). Über solche Modifikationen, die mit der Zeit akkumulieren, ist auf molekularer Ebene noch wenig bekannt. In ihrer Zuschrift auf S. 11569 ff. berichten C. F. W. Becker und Mitarbeiter über die Auswirkungen der nPTM Argpyrimidin auf Struktur und Aktivität eines humanen Chaperon-Proteins. (Bildgestaltung: iStock.com/Dmytro Kozlov)

## Magnetische Anisotropie

Das Heptacyanowolfram(IV)-Anion wurde synthetisiert und charakterisiert. Wie K. R. Dunbar und Mitarbeiter in ihrer Zuschrift auf S. 11540 ff. zeigen, verfügen seine Salze über außerordentlich große positive Nullfeldaufspaltungsparameter.



## Zellwachstum

Auf Titanoberflächen, die mit dem Insulin-artigen Wachstumsfaktor-1 modifiziert wurden, kommt es zu verstärktem Zellwachstum. Y. Ito et al. zeigen in der Zuschrift auf S. 11619 ff., dass dem Ansatz Potenzial für medizinische Implantate innewohnt.

## Energetische Materialien

In ihrer Zuschrift auf S. 11644 ff. berichten A. M. Churakov et al. über die Synthese des neuen energiereichen Stickstoffsystems 1,2,3,4-Tetrazino-[5,6-*e*]-1,2,3,4-tetrazin-1,3,6,8-tetraoxid.



## 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

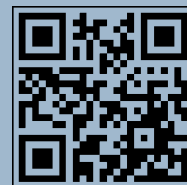
GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

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*

11498 – 11501

## Autoren-Profil



„Wenn ich für einen Tag jemand anders sein könnte, wäre es Bono.“

Die aktuell größte Herausforderung für Wissenschaftler ist, bei Politikern und Entscheidungsträgern Gehör zu finden. ...“

Dies und mehr von und über Olivier Baudoin finden Sie auf Seite 11502.

Olivier Baudoin \_\_\_\_\_ 11502

## Nachrichten



L. E. Overman



M. C. White



H. Yorimitsu



K. Kern



C. Wöll

Ryoji-Noyori-Preis: L. E. Overman 11503

Mukaiyama-Preis: M. C. White  
und H. Yorimitsu \_\_\_\_\_ 11503

Van't-Hoff-Preis: K. Kern  
und C. Wöll \_\_\_\_\_ 11503

In die Australian Academy of  
Science gewählt: J. J. Gooding \_\_\_\_ 11503

Liebig-Denkmünze: M. Antonietti 11503

Hermann-Staudinger-Preis:  
K. Müllen \_\_\_\_\_ 11504

Reimund-Stadler-Preis:  
M. Sommer und F. H. Wurm \_\_\_\_ 11504



J. J. Gooding



M. Antonietti



K. Müllen



M. Sommer



F. R. Wurm

## Nachrufe



Ahmed Hassan Zewail, Linus-Pauling-Professor für Chemie, Professor für Physik und Direktor des Physical Biology Center for Ultrafast Science and Technology am California Institute of Technology ist am 2. August 2016 gestorben. Zewail, der 1999 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt worden war, hat mit den Femtosekundenlasertechniken und der 4D-Elektronenmikroskopie die Chemie und verwandte Wissenschaften revolutioniert.

Ahmed Hassan Zewail (1946–2016)

S. J. M. Thomas\* — 11505 – 11506

## Bücher

Domino and Intramolecular  
Rearrangement Reactions as Advanced  
Synthetic Methods in Glycosciences

Z. J. Witczak, R. Bielski

rezensiert von S. J. Sucheck\*

11507 – 11508

## Highlights

### Kreuzkupplungen

M. O. Konev, E. R. Jarvo\* 11510 – 11512

Decarboxylierende Alkyl-Alkyl-  
Kreuzkupplungen



**Alkyl zu Alkyl:** Eine bedeutende Erweiterung von Alkyl-Alkyl-Kreuzkupplungsreaktionen, nämlich die Nickel-katalysierte decarboxylierende Negishi-Kupplung von *N*-Hydroxyphthalimidestern, wurde kürz-

lich von Baran und Mitarbeitern vorgestellt. Damit ist eine gut durchführbare neue Methode zur Synthese hochfunktionalisierter Verbindungen einschließlich Naturstoffderivaten gegeben.

## Kurzaufsätze

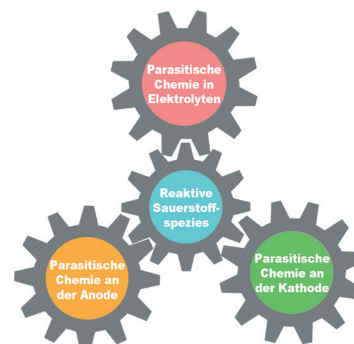
### Energiespeicherung



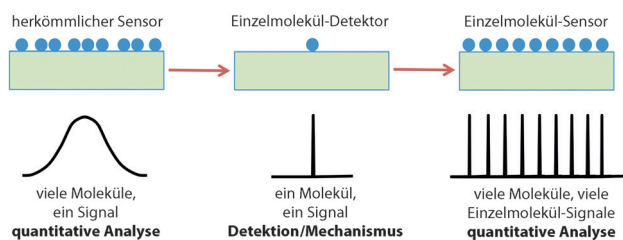
X. Yao, Q. Dong, Q. Cheng,  
D. Wang\* — 11514 – 11524

Warum Lithium-Sauerstoff-Batterien  
versagen: Parasitäre chemische  
Reaktionen und ihr synergistischer Effekt

**Ein Rad greift ins andere:** In Lithium-Sauerstoff-Batterien sind reaktive Sauerstoffspezies an fast allen parasitären chemischen Reaktionen an der Anode, der Kathode und im Elektrolyten beteiligt oder fördern diese. Das Verständnis ihres synergistischen Effekts wird eine rationalere Entwicklung zukünftiger Lithium-Sauerstoff-Batterien ermöglichen.







**Fortschritte in der Messtechnik** ermöglichen eine schrittweise Verringerung von Probengrößen, sodass heute Einzelmolekül-Messungen zu den gängigen Methoden gehören. Erwartet wird nun eine neue Generation von Sensoren, mithilfe derer

vielfältige Einzelmolekül-Ereignisse zur quantitativen Analyse genutzt werden können. Herausforderungen, Möglichkeiten und neuere Entwicklungen im Bereich quantitativer Einzelmolekül-Sensoren werden diskutiert.

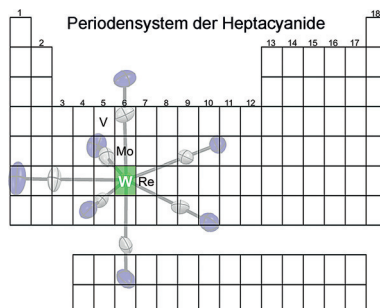
## Aufsätze

### Sensoren

J. J. Gooding,\* K. Gaus\* 11526–11539

Einzelmolekül-Sensoren: Herausforderungen und Möglichkeiten für die quantitative Analyse

**Wolfram schließt sich der Familie an:** Ein Salz des Heptacyanowolfram(IV)-Anions wurde synthetisiert und strukturell wie magnetisch charakterisiert. Das homoleptische Heptacyanid mit  $S = 1$  hat einen außerordentlich hohen positiven Wert für den Nullfeldaufspaltungsparameter  $D$ .



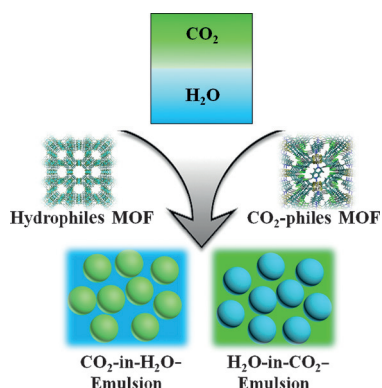
## Zuschriften

### Wolframcyanidkomplexe

F. J. Birk, D. Pinkowicz,  
K. R. Dunbar\* 11540–11543

The Heptacyanotungstate(IV) Anion:  
A New 5d Transition-Metal Member of  
the Rare Heptacyanomometallate Family of  
Anions

Frontispiz



**MOFs als Emulgatoren:** Metall-organische Gerüste (MOFs) wurden zum Emulgieren von CO<sub>2</sub> und Wasser eingesetzt. Die MOF-stabilisierte CO<sub>2</sub>-Wasser-Emulsion ist außergewöhnlich stabil und lässt sich durch Variieren des MOF und der Lösungseigenschaften von CO<sub>2</sub> gezielt einstellen. Die Freisetzung von CO<sub>2</sub> aus der Emulsion bietet eine einfache Möglichkeit zum Aufbau neuartiger MOF-Überstrukturen.

### Emulsionen

C. Liu, J. Zhang,\* L. Zheng, J. Zhang,  
X. Sang, X. Kang, B. Zhang, T. Luo, X. Tan,  
B. Han 11544–11548

Metal–Organic Framework for  
Emulsifying Carbon Dioxide and Water



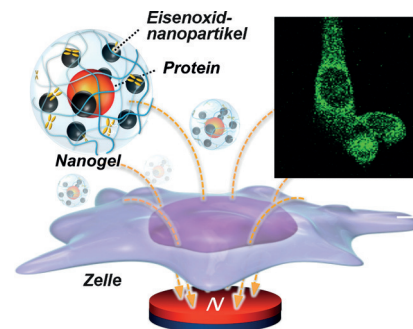
## Wirkstofftransport

R. Kawasaki, Y. Sasaki,\* K. Katagiri,  
S. Mukai, S. Sawada,  
K. Akiyoshi\* — 11549–11553



Magnetically Guided Protein Transduction  
by Hybrid Nanogel Chaperones with Iron  
Oxide Nanoparticles

**Proteine werden einfach transduziert** mit Hilfe von Hybridkonstrukten aus Polysaccharidnanogel und Eisenoxidnanopartikeln. Die Chaperon-artigen Funktionen des Nanogels und die magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel ermöglichen es, funktionale Proteine unter Wahrung ihrer ursprünglichen Aktivitäten gezielt in Zellen einzuschleusen.

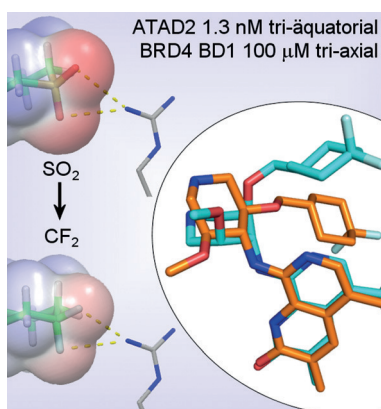


## Epigenetik

P. Bamborough,\* C. Chung,  
E. H. Demont,\* R. C. Furze,  
A. J. Bannister, K. H. Che, H. Diallo,  
C. Douault, P. Grandi, T. Kouzarides,  
A.-M. Michon, D. J. Mitchell, R. K. Prinjha,  
C. Rau, S. Robson, R. J. Sheppard,  
R. Upton, R. J. Watson — 11554–11558



A Chemical Probe for the ATAD2  
Bromodomain



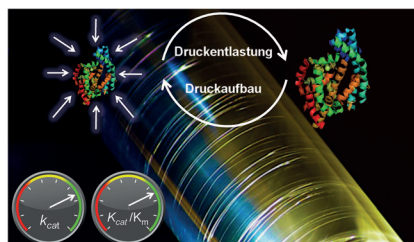
**ANCCA ist los:** ATAD2 oder ANCCA ist ein krebsassoziiertes Protein mit einer Bromodomäne. Ausgehend von einer potenten Leitstruktur wurde die Permeabilität und Selektivität gegenüber BET-Bromodomänen durch zwei Maßnahmen verbessert: 1) die Einführung der CF<sub>2</sub>-Gruppe als Sulfon-Bioisoster und 2) die Nutzung von 1,3-Wechselwirkungen zur Steuerung der Konformation eines Piperidinrings. GSK8814 ist die erste nanomolare, selektive und zellgängige chemische Sonde für ATAD2.

## Biokatalyse

J. Britton, L. M. Meneghini, C. L. Raston,\*  
G. A. Weiss\* — 11559–11563



Accelerating Enzymatic Catalysis Using  
Vortex Fluidics



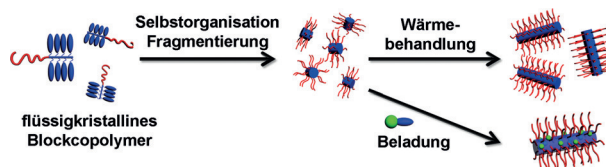
**Rhythmus der Enzyme:** Ein einfacher und allgemeiner Ansatz zur Beschleunigung von Enzymen durch Anwendung von Druckwellen in dünnen Filmen wurde entwickelt. Jedes Enzym reagiert am besten auf spezifische Schwingungen – ein bislang unbeachteter Aspekt der Biokatalyse.

## Mizellen

X. Y. Li,\* B. X. Jin, Y. Gao, D. W. Hayward,  
M. A. Winnik, Y. J. Luo,\*  
I. Manners\* — 11564–11568

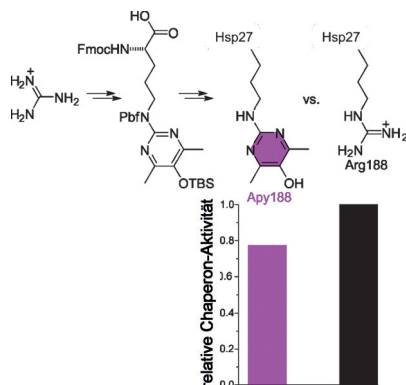


Monodisperse Cylindrical Micelles of  
Controlled Length with a Liquid-  
Crystalline Perfluorinated Core by 1D  
„Self-Seeding“



**„Flüssiger“ Kern:** Zylindrische Blockcopolymermizellen mit einem mesogenen perfluorierten Kernstück gehen bei Fragmentierung und anschließender Wärme-

behandlung eine Autokeimbildung ein. Die Produkte sind von einheitlicher Länge und eignen sich als Transporter, z. B. für einen Fluoreszenzfarbstoff.



**Arg verändert:** Die nichtenzymatische posttranslationale Modifikation (nPTM) Argpyrimidin (Apy) wurde durch Protein-Semisynthese in Hsp27 eingebaut, und die Auswirkungen des Einbaus wurden auf molekularer Ebene untersucht. Apy verringert die Hsp27-Chaperon-Aktivität und -Oligomerisierung, ohne dabei die Faltung zu beeinflussen, was dafür spricht, dass nPTMs die Proteinfunktion verändern können.

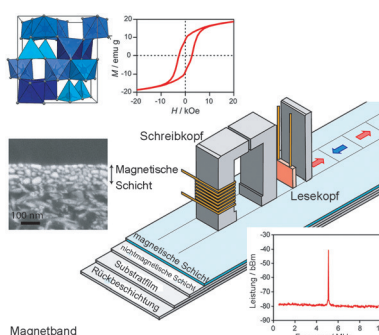
### Posttranslationale Modifikationen

M. Matveenko, E. Cichero, P. Fossa, C. F. W. Becker\* 11569–11574

Impaired Chaperone Activity of Human Heat Shock Protein Hsp27 Site-Specifically Modified with Argpyrimidine

**Titelbild**

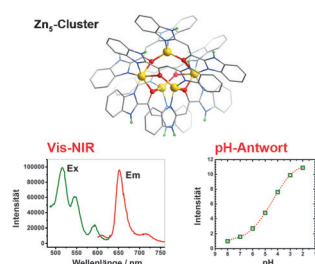
**Aufnahmeprüfung:** Durchschnittlich 18 nm große metallsubstituierte  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel der Zusammensetzung  $\epsilon$ - $\text{Ga}^{\text{III}}_{0.31}\text{Ti}^{\text{IV}}_{0.05}\text{Co}^{\text{II}}_{0.05}\text{Fe}^{\text{III}}_{1.59}\text{O}_3$  wurden synthetisiert. Die Ga-, Ti- und Co-Kationen modifizieren die magnetischen Eigenschaften von  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  für eine Anwendung in Magnetbändern. Ein solches Magnetband mit hohem Signal-Rausch-Verhältnis belegt das Potenzial für die Speicherung großer Datenmengen.



### Magnetische Materialien

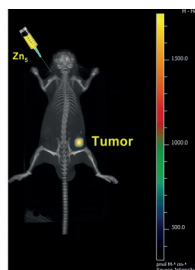
S. Ohkoshi,\* A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, K. Tamazaki, K. Matsuno, O. Inoue, T. Ide, K. Masada, M. Goto, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki 11575–11578

Multimetal-Substituted Epsilon-Iron Oxide  $\epsilon$ - $\text{Ga}_{0.31}\text{Ti}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{1.59}\text{O}_3$  for Next-Generation Magnetic Recording Tape in the Big-Data Era



**Zn scheint durch:** Ein  $\text{Zn}_5$ -Koordinationscluster, der unter Anregung mit sichtbarem Licht im sichtbaren bis nahinfraroten Bereich emittiert, erweist sich als stabil, pH-sensitiv und kaum zytotoxisch. Er

wurde als neuartige Fluoreszenzsonde für die nichtinvasive In-vivo-Bildgebung von Tumoren mit Größen bis hinab zu  $13.5 \text{ mm}^3$  eingesetzt.

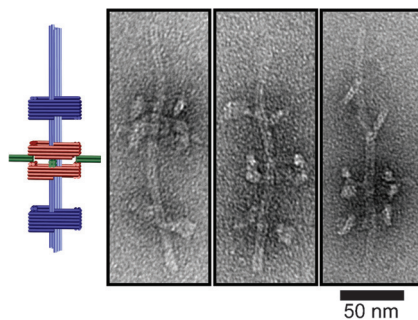


### Bildgebungstechniken

M.-H. Zeng,\* Z. Yin, Z.-H. Liu, H.-B. Xu, Y.-C. Feng, Y.-Q. Hu, L.-X. Chang, Y.-X. Zhang, J. Huang,\* M. Kurmoo 11579–11583

Assembly of a Highly Stable Luminescent  $\text{Zn}_5$  Cluster and Application to Bio-Imaging

**Rotaxane** mit einer Länge von bis zu 200 nm wurden aus DNA-Origamistrukturen synthetisiert. Die eingefädelt Makrocyclen können kontrolliert an einem der beiden Hantelstopper angedockt werden, und eine Rekonfiguration des Systems führt zu neuen, ansonsten nicht begünstigten Rotaxan-Topologien.



### DNA-Nanotechnologie

J. T. Powell, B. O. Akhuetie-Oni, Z. Zhang, C. Lin\* 11584–11588

DNA Origami Rotaxanes: Tailored Synthesis and Controlled Structure Switching

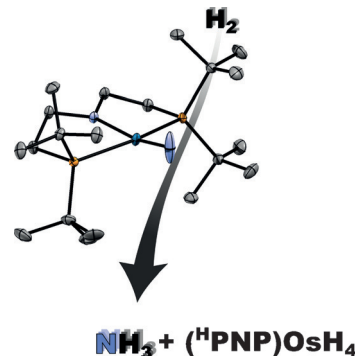
## Stickstofffixierung

F. S. Schendzielorz, M. Finger,  
C. Volkmann, C. Würtele,  
S. Schneider\* — 11589 – 11592



A Terminal Osmium(IV) Nitride:  
Ammonia Formation and Ambiphilic  
Reactivity

Die erste rationale Synthese eines isolierbaren Osmium(IV)-nitrids wird beschrieben. Die Titelverbindung  $[\text{Os}(\text{N})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2)_2\}]$  zeigt ambiphile Nitridreaktivität und setzt unter Hydrogenolyse mit  $\text{H}_2$  Ammoniak in hohen Ausbeuten frei. Die Ergebnisse unterstreichen die Rolle niedervalenter Osmiumnitride und der  $\text{H}_2$ -Heterolyse für Strategien der Stickstofffixierung.



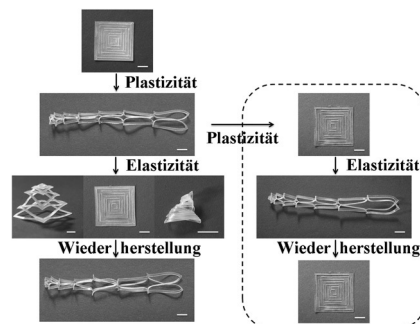
## Plastizität

N. Zheng, Z. Z. Fang, W. K. Zou,  
Q. Zhao,\* T. Xie\* — 11593 – 11597



Thermoset Shape-Memory Polyurethane with Intrinsic Plasticity Enabled by Transcarbamoylation

Duroplastische Polymere sind für ihre besonderen thermomechanischen Eigenschaften bekannt, chemische Vernetzung führt aber meist zu starren Strukturen. Nun wird gezeigt, dass auch duroplastisches Polyurethan mit Formgedächtnis durch eine topologische Netzwerk-Reorganisation, die durch Transcarbamoylierung ausgelöst wird, permanent umgeformt werden kann („Plastizität“).



## Innentitelbild

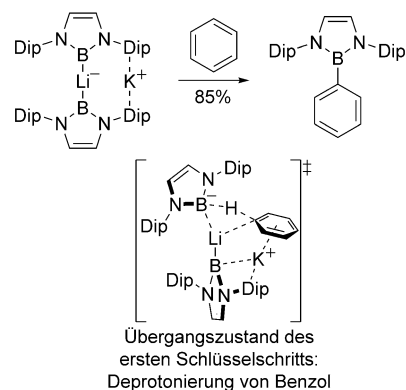
## Superbasen

T. Ohsato, Y. Okuno, S. Ishida, T. Iwamoto,  
K.-H. Lee, Z. Lin,\* M. Yamashita,\*  
K. Nozaki\* — 11598 – 11602



A Potassium Diboryllithate: Synthesis, Bonding Properties, and the Deprotonation of Benzene

Das Kaliumdiboryllithat  $\text{B}_2\text{LiK}$  wurde synthetisiert und strukturell charakterisiert, und seine Bindungssituation wurde mit NMR-, XRD-, NPA- und AIM-Analysen untersucht.  $\text{B}_2\text{LiK}$  deprotoniert Benzol unter Bildung eines Phenylborans als Hauptprodukt. Ein Reaktionsmechanismus auf der Grundlage von Dichtefunktionalrechnungen deutet an, dass die Deprotonierung durch Koordination von Benzol an  $\text{K}^+$  ausgelöst wird.

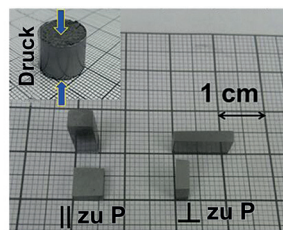
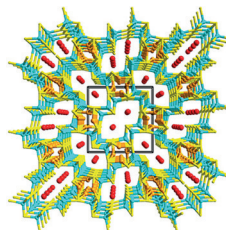


## Thermoelektrika

H. Lin, G. Tan, J. N. Shen, S. Q. Hao,  
L. M. Wu,\* N. Calta, C. Malliakas,  
S. Wang, C. Uher, C. Wolverton,  
M. G. Kanatzidis\* — 11603 – 11608



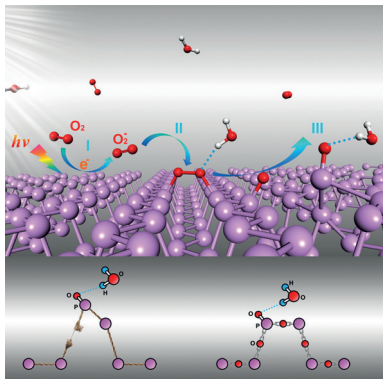
Concerted Rattling in  $\text{CsAg}_5\text{Te}_3$  Leading to Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Performance



Das p-Thermoelektrikum  $\text{CsAg}_5\text{Te}_3$  zeichnet sich durch eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit ( $\kappa_{\text{tot}} \approx 0.18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) und eine hohe Gütezahl ( $ZT \approx 1.5$  bei 727 K) aus. Die geringe Wärmeleitfähigkeit wird

mit einem zuvor nicht identifizierten Phononenrasseln erklärt, das ein Rasseln der Ag-Ionen einschließt und die Grüneisen-Parameter des Materials deutlich erhöht.





**Ein Drei-Stufen-Modell** für die Zersetzung von schwarzem Phosphor (BP) wird vorgestellt, und eine mögliche Schutzstrategie unter Verwendung einer vollständig oxidierten BP-Schicht wird entwickelt. Eine solche Schicht ist widerstandsfähig gegen Wasser und schützt den unter ihr liegenden BP bei hoher Lochbeweglichkeit.

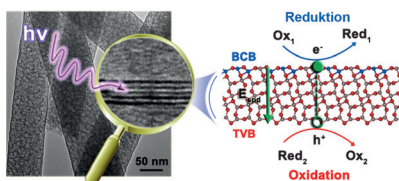
### Schwarzer Phosphor

Q. Zhou, Q. Chen,\* Y. Tong,  
J. Wang\* ————— **11609–11613**

Light-Induced Ambient Degradation of Few-Layer Black Phosphorus: Mechanism and Protection



**Ein poröser Nanophotokatalysator** aus einem Ga- und In-haltigen Dimetalloxid mit einer Atomschicht dünne Porenwänden wurde synthetisiert. Seine einzigartige elektronische Struktur verleiht dem Material nützliche Eigenschaften für die Photokatalyse, wie am Beispiel einer effizienten Wasserstoffentwicklung gezeigt wurde.



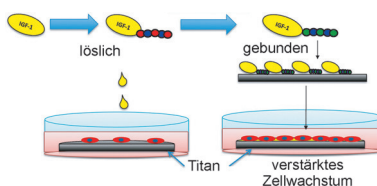
### Photokatalyse

H. Chen, G. Yu, G.-D. Li, T. Xie, Y. Sun,  
J. Liu, H. Li, X. Huang, D. Wang, T. Asefa,\*  
W. Chen,\* X. Zou\* ————— **11614–11618**

Unique Electronic Structure in a Porous Ga-In Bimetallic Oxide Nano-Photocatalyst with Atomically Thin Pore Walls



**Eine Titanoberfläche** mit Anwendungspotenzial für künstliche Zahn- oder Gelenkimplantate wurde mit einem Insulinartigen Wachstumsfaktor-1 modifiziert, der durch einen bioorthogonalen Ansatz aus Protein-Engineering und Enzymmodifikation hergestellt wurde. Die Methode führt zu einem verstärkten Zellwachstum auf der Metalloberfläche.



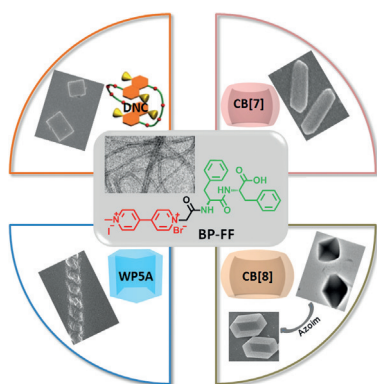
### Zellwachstum

C. Zhang, H. Miyatake, Y. Wang, T. Inaba,  
Y. Wang, P. Zhang, Y. Ito\* ————— **11619–11623**

A Bioorthogonal Approach for the Preparation of a Titanium-Binding Insulin-like Growth-Factor-1 Derivative by Using Tyrosinase



### Innen-Rücktitelbild



**Viele Wirte für einen Gast:** Durch die supramolekulare Modulation einer Bipyridinium-modifizierten Diphenylalanin-Gastspezies mit vier verschiedenen Wirt-Makrocyclen wurde eine Reihe morphologisch interessanter Aggregate konstruiert. Azoim = Azophenylimidazolium-Salz.

### Supramolekulare Aggregate

W. Zhang, Y.-M. Zhang, S.-H. Li, Y.-L. Cui,  
J. Yu, Y. Liu\* ————— **11624–11628**

Tunable Nanosupramolecular Aggregates Mediated by Host–Guest Complexation

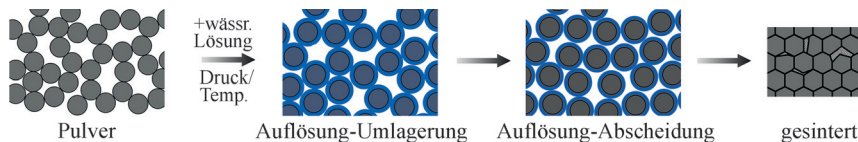


**Sinterung**

J. Guo, H. Guo, A. L. Baker, M. T. Lanagan,  
E. R. Kupp, G. L. Messing,  
C. A. Randall\* ————— 11629–11633



Cold Sintering: A Paradigm Shift for  
Processing and Integration of Ceramics

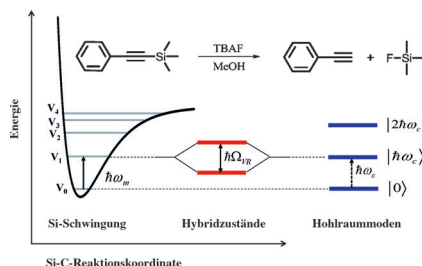


**Ein Durchbruch** in der Sinterung von  
Keramiken – bezeichnet als Kaltsinterung  
(CSP) – wird eingeführt. Eine breite  
Spanne von anorganischen Materialien  
und Kompositen kann bei viel niedrigeren  
Temperaturen gesintert werden (zwischen

Raumtemperatur und 200°C), als bisher  
für möglich gehalten. Die Methode ver-  
wendet Wasser als transiente Flüssig-  
phase, das die Verdichtung des Materials  
durch einen Lösungs-Abscheidungs-Pro-  
zess bewirkt.

**Reaktionskinetik**

A. Thomas, J. George, A. Shalabney,  
M. Dryzhakov, S. J. Varma, J. Moran,  
T. Chervy, X. Zhong, E. Devaux, C. Genet,  
J. A. Hutchison,  
T. W. Ebbesen\* ————— 11634–11638



**Die Entschützung** eines einfachen Alki-  
nylsilans im Grundzustand wurde bei  
starker Schwingungskopplung mit dem  
Vakuumfeld eines resonanten optischen  
Hohlraums untersucht. Sind die Si-C-  
Streckschwingungen stark gekoppelt, wird  
die Reaktion deutlich langsamer. Die  
relative Änderung der Reaktionsge-  
schwindigkeit bei starker Kopplung hängt  
von der Rabi-Aufspaltung ab.



Ground-State Chemical Reactivity under  
Vibrational Coupling to the Vacuum  
Electromagnetic Field

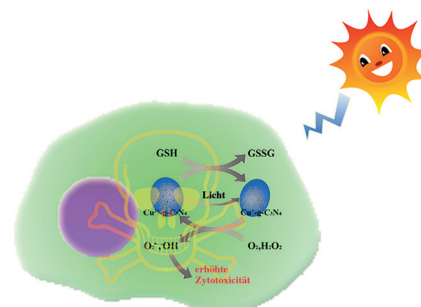
**Nanomedizin**

E. Ju, K. Dong, Z. Chen, Z. Liu, C. Liu,  
Y. Huang, Z. Wang, F. Pu, J. Ren,\*  
X. Qu\* ————— 11639–11643



Copper(II)–Graphitic Carbon Nitride  
Triggered Synergy: Improved ROS  
Generation and Reduced Glutathione  
Levels for Enhanced Photodynamic  
Therapy

**Die Einführung von Cu<sup>2+</sup>** in Nanoblätter  
aus graphitischem Kohlenstoffnitrid  
(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) erhöht deren Effizienz als Pho-  
tosensibilisatoren für die photody-  
namische Therapie. Die gesteigerte Zyto-  
toxizität beruht auf der besseren lichtin-  
duzierten Erzeugung reaktiver Sauerstoff-  
spezies in Kombination mit einer Senkung  
der intrazellulären Glutathion(GSH)-Kon-  
zentration (siehe Bild).

**Energetische Materialien**

M. S. Klenov, A. A. Guskov, O. V. Anikin,  
A. M. Churakov,\* Y. A. Strelenko,  
I. V. Fedyanin, K. A. Lyssenko,  
V. A. Tartakovsky ————— 11644–11647



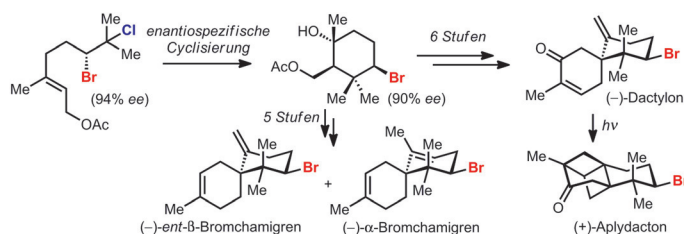
Synthesis of Tetrazino-tetrazine  
1,3,6,8-Tetraoxide (TTTO)



**Energereicher Schmetterling:** Eine zehn-  
stufige Synthese von TTTO (siehe Bild)  
basiert auf dem sequenziellen Aufbau von  
zwei 1,2,3,4-Tetrazin-1,3-dioxid-Ringen

durch Bildung von Oxidiazonium-Ionen  
und deren intramolekularer Kupplung mit  
*tert*-Butyl-*NNO*-azoxy-Gruppen. TTTO ist  
eine neue hochenergetische Verbindung.

**Rücktitelbild**



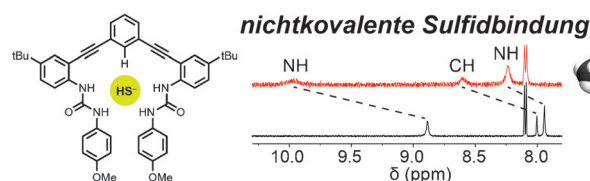
**Wegweisende Dihalogenide:** Eine stereospezifische Brompolyen-Cyclisierung eines enantiomerenangereicherten Bromchlorids öffnet einen allgemeinen Zugang zu den bromierten Chamigren-

Sesquiterpenen (siehe Schema). Die Totalsynthese von (+)-Aplydacton wurde durch eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition abgeschlossen.

### Asymmetrische Synthese

A. J. Burckle, V. H. Vasilev,  
N. Z. Burns\* 11648–11651

A Unified Approach for the Enantioselective Synthesis of the Brominated Chamigrene Sesquiterpenes



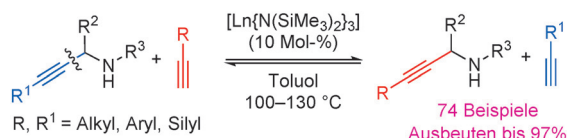
**Übelriechend und giftig** – das sind die beiden wichtigsten Attribute von Schwefelwasserstoff, dem jüngsten bisher entdeckten endogenen Gasotransmitter. Ein

synthetischer Rezeptor für die reversible supramolekulare Bindung von HS<sup>-</sup> wurde entwickelt und spektroskopisch in Lösung sowie kristallographisch charakterisiert.

### Wirt-Gast-Systeme

M. D. Hartle, R. J. Hansen, B. W. Tresca,  
S. S. Prake, L. N. Zakharov, M. M. Haley,\*  
M. D. Pluth,\*  
D. W. Johnson\* 11652–11656

A Synthetic Supramolecular Receptor for the Hydrosulfide Anion



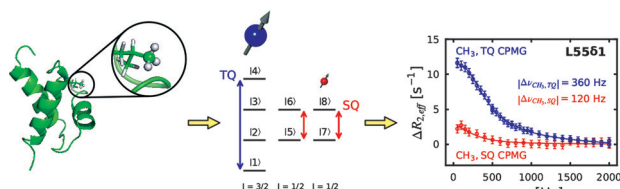
**Tauschgeschäft:** Ein Lanthanoid-katalysierter Alkynylaustausch über die Spaltung einer C-C-Einfachbindung überführt interne Propargylamine selektiv in andere substituierte Propargylamine. Gegenüber

Metatheseverfahren für die Alkinumwandlung hat diese Reaktion deutliche Vorteile bezüglich Anwendungsbreite und kontrollierbarer Selektivität.

### Synthesemethoden

Y. Shao, F. Zhang, J. Zhang,  
X. Zhou\* 11657–11661

Lanthanide-Catalyzed Reversible Alkynyl Exchange by Carbon–Carbon Single-Bond Cleavage Assisted by a Secondary Amino Group



**Aller guten Dinge sind drei:** Ein Dreifachquanten-<sup>1</sup>H-CPMG-Relaxationsdispersionsexperiment wurde entwickelt, das auf die <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>-markierten Methylgruppen in Proteinen fokussiert. Die Methode detek-

tiert die Proteindynamik im Millisekundenbereich mit viel höherer Empfindlichkeit als entsprechende Einzelquanten-Varianten, da die Dispersionsprofile bis zu neunmal größer sind.

### NMR-Spektroskopie

T. Yuwen, P. Vallurupalli,  
L. E. Kay\* 11662–11666

Enhancing the Sensitivity of CPMG Relaxation Dispersion to Conformational Exchange Processes by Multiple-Quantum Spectroscopy

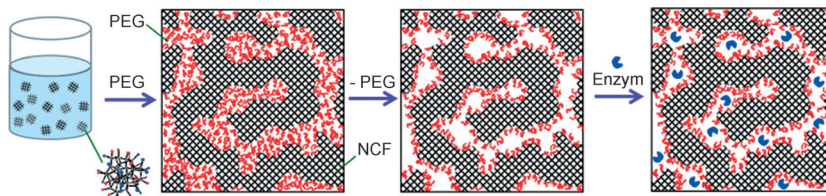


## Biokatalyse

J.-S. Bae, E. Jeon, S.-Y. Moon, W. Oh,  
S.-Y. Han, J.-H. Lee, S. Y. Yang,\*  
D.-M. Kim, J.-W. Park\* — 11667–11670



Bicontinuous Nanoporous Frameworks:  
Caged Longevity for Enzymes



**Behütete Umgebung:** Ein bikontinuierliches nanoporöses Gerüst wurde durch Phasentrennung, Gelierung und Anknüpfung der Solmischung eines wachsenden Gerüsts und Polymers syn-

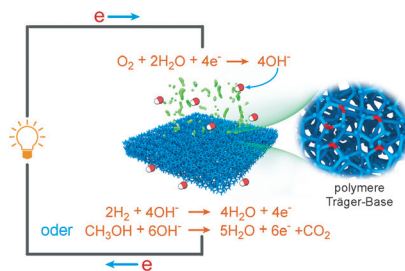
thetisiert. In den resultierenden bikontinuierlichen nanoporösen Film wurde ein Enzym eingelagert, das ohne Aktivitätsverlust über viele Katalysezyklen genutzt werden konnte.

## Anionenaustauschmembranen

Z. Yang, R. Guo, R. Malpass-Evans,  
M. Carta, N. B. McKeown,\* M. D. Guiver,\*  
L. Wu, T. Xu\* — 11671–11674



Highly Conductive Anion-Exchange  
Membranes from Microporous Träger's  
Base Polymers



**Polymere quaternisierte Träger-Basen** bilden hoch leitende und beständige Anionenaustauschmembranen mit Einsatzmöglichkeiten in der Energiekonversion. Die V-förmige Träger-Base-Einheit verhindert eine effiziente Packung der Polymerketten und führt zu intrinsischer Mikroporosität. Die daraus folgende schwammartige Morphologie erleichtert den schnellen Anionentransport.

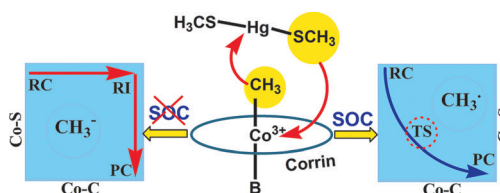


## Reaktionsmechanismen

T. B. Demissie, B. D. Garabato, K. Ruud,  
P. M. Kozlowski\* — 11675–11678



Mercury Methylation by Cobalt  
Corrinoids: Relativistic Effects Dictate the  
Reaction Mechanism



**Relativ entscheidend:** Die Methylierung von  $\text{Hg}^{\text{II}}(\text{SCH}_3)_2$  mit einem Corrinoid-basierten Methylndonor verläuft konzertiert über einen einzigen Übergangszustand durch Transfer eines Methylradikals. Der Reaktionsmechanismus resultiert aus

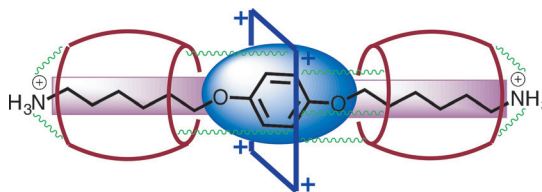
relativistischen Effekten; somit wurde erstmals gezeigt, dass Relativität für einen enzymatischen Reaktionsmechanismus entscheidend sein kann. SOC = Spin-Bahn-Kopplung.

## Supramolekulare Chemie

M. H. Tootoonchi, G. Sharma, J. Calles,  
R. Prabhakar,  
A. E. Kaifer\* — 11679–11683

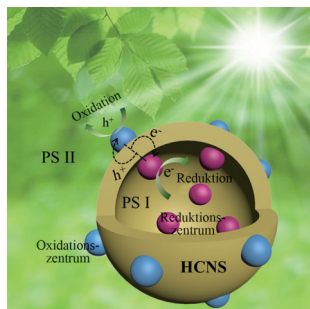


Cooperative Self-Assembly of a  
Quaternary Complex Formed by Two  
Cucurbit[7]uril Hosts, Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene), and a „Designer“ Guest



**Ein Gastmolekül,** das gezielt so entworfen wurde, dass es drei benachbarte Bindungsstellen trägt, dient als zentrale Komponente für die hoch kooperative Anordnung eines neuartigen quaternären

supramolekularen Komplexes. Laterale Wechselwirkungen zwischen den Wirtskomponenten tragen signifikant zur kooperativen Bindung bei.

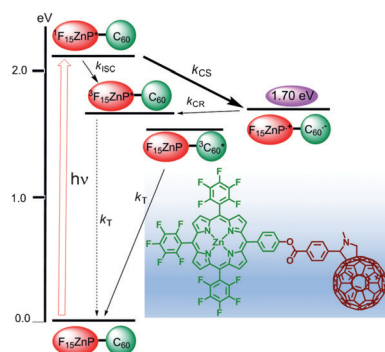


**Räumlich getrennt:** Kohlenstoffnitrid-Halbleiterhohlkugeln mit Pt-Nanopartikeln an der inneren Oberfläche und  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln an der äußeren Oberfläche wurden gezielt hergestellt. Die Janus-artige hohle Struktur ist in der photokatalytischen Wasserspaltung aktiv, wobei die Ladungstrennung gefördert und die unerwünschte Rückreaktion gehemmt wird.

### Wasserspaltung

D. D. Zheng, X. N. Cao,  
X. C. Wang\* 11684–11688

Precise Formation of a Hollow Carbon Nitride Structure with a Janus Surface To Promote Water Splitting by Photoredox Catalysis

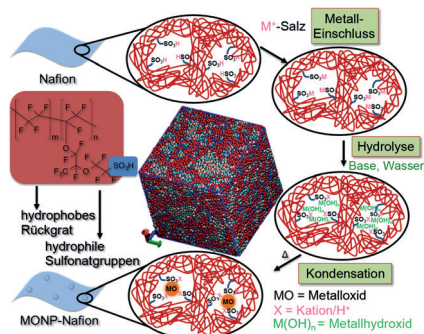


**Trennung auf Dauer:** Eine Donor-Akzeptor-Dyade, in der ein Zinkporphyrin mit hohem Oxidationspotential kovalent mit  $\text{C}_{60}$  verknüpft ist, wurde synthetisiert. Durch photoinduzierten Elektronentransfer wurde ein energiereicher ladungsgetrennter Zustand (1.70 eV) mit einer Lebensdauer von 50–60 ns erzeugt, der für viele photokatalytische Reaktionen mit hohem Energie(oder Potential)-Bedarf geeignet sein kann.

### Ladungstrennung

G. N. Lim, C. O. Obondi,  
F. D'Souza\* 11689–11693

A High-Energy Charge-Separated State of 1.70 eV from a High-Potential Donor–Acceptor Dyad: A Catalyst for Energy-Demanding Photochemical Reactions

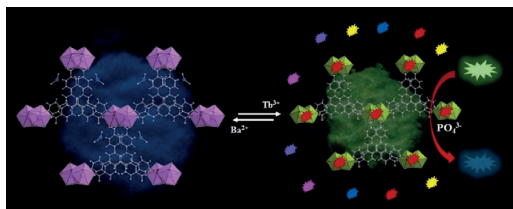


**Die Faktoren,** die das In-situ-Wachstum von Metalloxidnanopartikeln in einer selbstsegregierten Polyelektrolytmembran (Nafion) bestimmen, werden untersucht. Durch Variieren des binären Wasser/Alkohol-Lösungsmittelgemischs lassen sich die Größe, Form und exponierten Kristallflächen maßgeschneidert einstellen.

### Nanopartikelwachstum

J. Landers, J. Colon-Ortiz, K. Zong,  
A. Goswami, T. Asefa, A. Vishnyakov,  
A. V. Neimark\* 11694–11699

In Situ Growth and Characterization of Metal Oxide Nanoparticles within Polyelectrolyte Membranes



**Einmal durchgewechselt:** Eine vollständige Metathese von Erdalkali- ( $\text{Ba}^{2+}$ ) zu Seltenerdmetallionen ( $\text{Tb}^{3+}$ ) wurde in Einkristallen eines Metall-organischen

Gerüsts (MOF) erreicht. Das durch diesen Ionenaustausch erhaltene MOF wirkt als Sensor für Phosphat-Anionen.

### Metall-organische Gerüste

K. S. Asha, R. Bhattacharjee,  
S. Mandal\* 11700–11704

Complete Transmetalation in a Metal–Organic Framework by Metal Ion Metathesis in a Single Crystal for Selective Sensing of Phosphate Ions in Aqueous Media

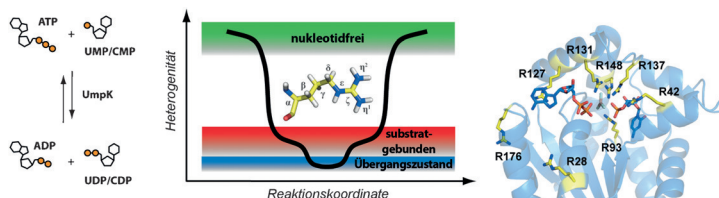
## Phosphoryltransfer



C. Zeymer, N. D. Werbeck,  
S. Zimmermann, J. Reinstein,\*  
D. F. Hansen\* — 11705 – 11709



Characterizing Active Site Conformational  
Heterogeneity along the Trajectory of an  
Enzymatic Phosphoryl Transfer Reaction



**Die konformative Heterogenität** von Arginin-Seitenketten wurde entlang der durch die Nukleosidmonophosphatkinase UmpK katalysierten Phosphoryltransferreaktion quantifiziert. Die katalytisch notwendigen Gruppen sind bemerkenswert starr in einem Übergangszustandsanalo-

gen Komplex, was darauf hinweist, dass das Enzym seine konformative Freiheit entlang seines Reaktionspfades einschränkt, um so Nebenreaktionen zu vermeiden und einen selektiven Phosphoryltransfer zu ermöglichen.

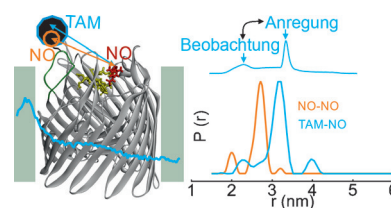
## EPR-Spektroskopie

B. Joseph,\* V. M. Tormyshev,  
O. Y. Rogozhnikova, D. Akhmetzhanov,  
E. G. Bagryanskaya,  
T. F. Prisner\* — 11710 – 11714



Selective High-Resolution Detection of  
Membrane Protein–Ligand Interaction in  
Native Membranes Using Trityl–Nitroxide  
PELDOR

**Mithilfe von PELDOR** lassen sich Abstände zwischen Spinmarkierungen in Biomolekülen genau bestimmen. Für die Untersuchung heterooligomerer Proteinkomplexe ist eine Kombination verschiedener Spinmarkierungen erforderlich. Die orthogonale Spinmarkierung mit der Triarylmethyl(TAM)- und einer Nitroxid-Gruppe wurde genutzt, um Protein-Ligand-Wechselwirkungen in nativen Lipiddoppelschichten aufzudecken.

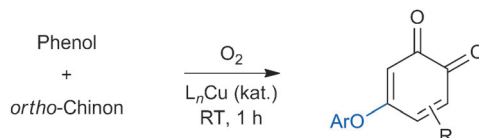


## Kupfer-Katalyse

Z. Huang, J.-P. Lumb\* — 11715 – 11719



A Catalyst-Controlled Aerobic Coupling of  
*ortho*-Quinones and Phenols Applied to  
the Synthesis of Aryl Ethers



**Die Reaktivität** von *ortho*-Chinonen kann mit Kupfer kontrolliert werden, und eine aerobe Kreuzkupplung mit Phenolen wurde entwickelt, die unter milden Bedingungen zu unterschiedlichsten

- mehr als 30 Beispiele
- toleriert funktionelle Gruppen
- einfache Reagentien
- Dekagramm-Maßstab
- leicht modifizierbare Produkte

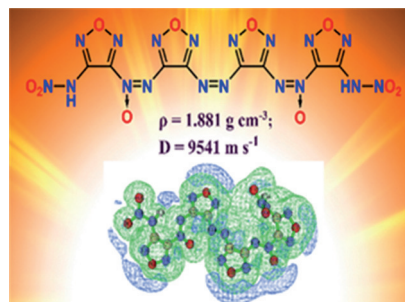
Arylethern führt. Erstmals wurden *ortho*-Chinone in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators kovalent modifiziert, wodurch neue Möglichkeiten für ihre Verwendung in der Synthese entstehen.

## Energetische Materialien

Y. Liu, J. Zhang,\* K. Wang, J. Li, Q. Zhang,\*  
J. M. Shreeve\* — 11720 – 11723

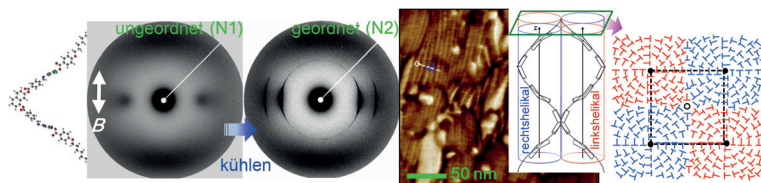


Bis(4-nitraminofurazanyl-3-azoxy)-  
azofurazan and Derivatives: 1,2,5-  
Oxadiazole Structures and High-  
Performance Energetic Materials



**Beste Zutaten:** Bis(4-nitraminofurazanyl-3-azoxy)azofurazan und zehn verwandte energetische Salze wurden synthetisiert. Die Verbindungen zeichnen sich durch sehr große Bildungswärmen und hervorragende Explosionseigenschaften aus.





**Alles Banane:** Für ein bananenförmiges Molekül mit 1,7-Naphthalin-Kern wurde ein mesomorpher Übergang zwischen nematischen Phasen beobachtet. Ein Modell für die anomale nematische Ord-

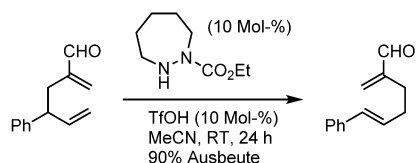
nung beruht auf einer Analogie des Wirbelgitters, in dem zweierlei Zylinder aus links- und rechtsgängigen Helices gebildet werden.

### Flüssigkristalle

VIP

S. Kang,\* E.-W. Lee, T. Li, X. Liang,  
M. Tokita, K. Nakajima,  
J. Watanabe 11724–11728

Two-Dimensional Skyrmion Lattice  
Formation in a Nematic Liquid Crystal  
Consisting of Highly Bent Banana  
Molecules



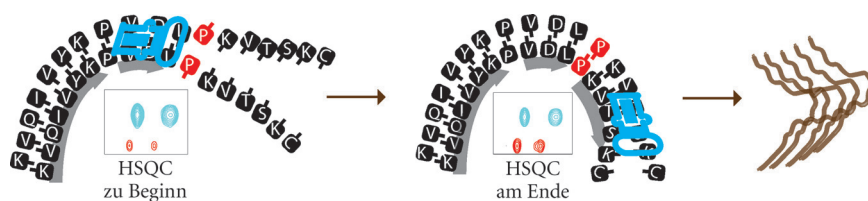
**Siebengliedrige Katalysatoren:** Diazepan-carboxylate katalysieren die Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadien-2-carboxaldehyden unter milden Reaktionsbedingungen. Diese Umsetzung ist das erste Beispiel einer organokatalytischen Cope-Umlagerung und ermöglicht die effiziente Bildung von  $\alpha$ -substituierten Iminium-ionen mit Diazepancarboxylaten.

### Organokatalyse

VIP

D. Kaldre, J. L. Gleason\* 11729–11733

An Organocatalytic Cope Rearrangement



**So kommt man zusammen:** Strukturstudien an von Tau-Peptiden abgeleiteten Verbindungen ergaben, dass die Turn-Konformation oberhalb des Hexapeptids entscheidend für die Ausbreitung von

Fibrillen durch reißverschlussartige Assoziation ist. Die Aggregation einer Tau-Peptid-Mutante verläuft über die bevorzugte Wahl einer *cis*-Peptidbindung vor der Aminosäure an Position 316.

### Proteinaggregation

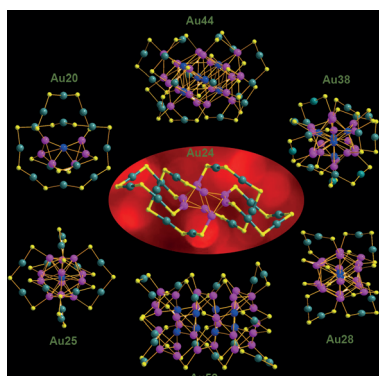


A. C. Jiji, A. Shine,  
V. Vijayan\* 11734–11738

Direct Observation of Aggregation-  
Induced Backbone Conformational  
Changes in Tau Peptides



**Drei Thiolat-geschützte Gold-Nanocluster** wurden synthetisiert, um ihre Struktur-Fluoreszenz-Beziehungen zu untersuchen. Die Cluster bestehen aus einem bitetraedrischen  $\text{Au}_8$ -Kern und vier tetrameren  $\text{Au}_4(\text{SR})_5$ -Einheiten. Die ungewöhnliche Fluoreszenz ist auf die Bildung zweier verzahnter  $\text{Au}_4(\text{SR})_5$ -Stapel und Wechselwirkungen zwischen dem Kern und den Thiolat-Einheiten zurückzuführen.



### Nanopartikel

Z. Gan, Y. Lin, L. Luo, G. Han, W. Liu,  
Z. Liu, C. Yao, L. Weng, L. Liao, J. Chen,  
X. Liu, Y. Luo, C. Wang, S. Wei,  
Z. Wu\* 11739–11743

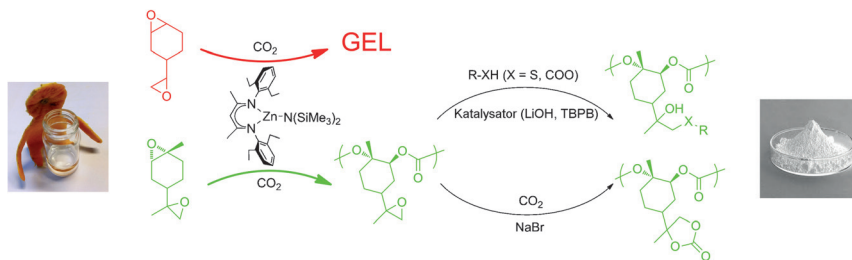
Fluorescent Gold Nanoclusters with  
Interlocked Staples and a Fully Thiolate-  
Bound Kernel



## Homogene Katalyse

C. Li, R. J. Sablong,\*  
C. E. Koning 11744–11748

Chemoselective Alternating Copolymerization of Limonene Dioxide and Carbon Dioxide: A New Highly Functional Aliphatic Epoxy Polycarbonate



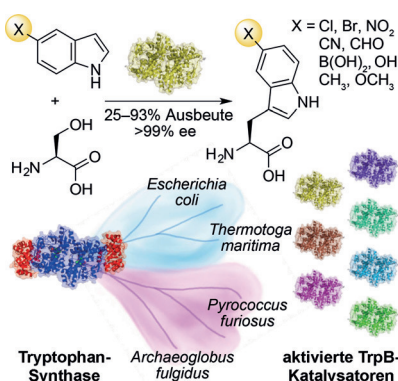
**Von biobasiertem Diepoxid zu linearen Epoxy-PCs:** Ein nachhaltiges Poly(limonen-8,9-oxidcarbonat) wurde durch chemoselektive Copolymerisation von Limonendioxid und CO<sub>2</sub> hergestellt. Die 2-

Methoxiranyl-Gruppen entlang der Polymerkette ermöglichen die leichte Postmodifikation und Insertion von CO<sub>2</sub> zur Bildung cyclischer Carbonate als funktionelle Seitengruppen.

## Biokatalyse

J. Murciano-Calles, D. K. Romney,  
S. Brinkmann-Chen, A. R. Buller,  
F. H. Arnold\* 11749–11753

A Panel of TrpB Biocatalysts Derived from Tryptophan Synthase through the Transfer of Mutations that Mimic Allosteric Activation

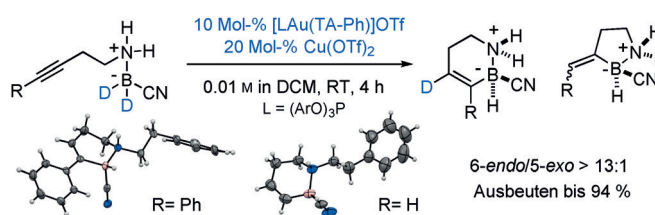


**Selbständig:** Der Tryptophan-Synthase-Enzymkomplex setzt eine Reihe von Indolanaloga um. Die  $\beta$ -Untereinheit (TrpB) vollführt diese nützliche Reaktion, ist aber für die vollständige Aktivität auf die  $\alpha$ -Untereinheit angewiesen. Mutationen einer reaktivierten TrpB-Variante aus *Pyrococcus furiosus* wurden in homologe TrpB-Enzyme transferiert, um selbständige TrpB-Katalysatoren zu erhalten. Einer liefert 5-substituierte Tryptophane – ein wichtiges biologisches Motiv.

## B,N-Heterocyclen

S. E. Motika, Q. Wang, N. G. Akhmedov,  
L. Wojtas, X. Shi\* 11754–11758

Regioselective Amine-Borane Cyclization: Towards the Synthesis of 1,2-BN-3-Cyclohexene by Copper-Assisted Triazole/Gold Catalysis



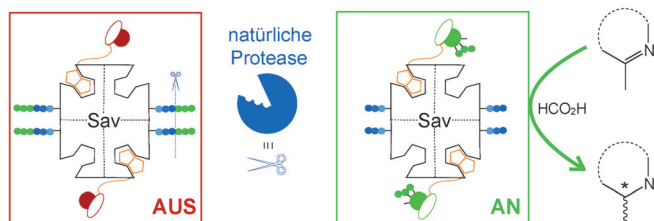
**Super Sechss:** Ein Triazol-Gold(TA-Au)-Komplex stellt in Kombination mit Kupfersalzen das optimale Katalysatorsystem für die intramolekulare Hydroborierung in der Synthese sechsgliedriger cyclischer Amin-Borane dar. Bei guter Verträglichkeit

mit funktionellen Gruppen wurden hervorragende Ausbeuten und Regioselektivitäten erzielt. Deuteriummarkierungsexperimente sprechen für eine Hydridaddition an das Gold-aktivierte Alkin mit nachfolgender C-B-Verknüpfung.

## Künstliche Metalloenzyme

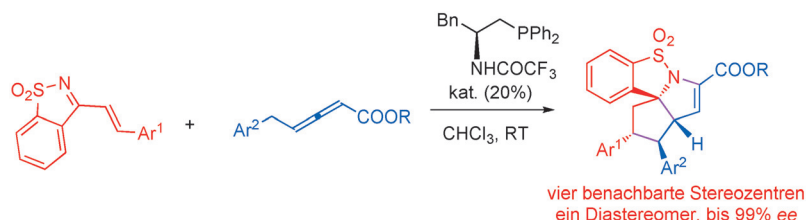
Z. Liu, V. Lebrun, T. Kitanosono, H. Mallin,  
V. Köhler, D. Häussinger, D. Hilvert,  
S. Kobayashi, T. R. Ward\* 11759–11762

Upregulation of an Artificial Zymogen by Proteolysis



**Aktivierung per Schnitt:** Ein künstliches Zymogen mit latenter asymmetrischer Transferhydrogenaseaktivität wurde entwickelt und genetisch optimiert. Die

Hochregulation des Zymogens mithilfe einer natürlichen Protease wird demonstriert (siehe Bild; Sav = Streptavidin)



Eine hoch stereoselektive Ringschluss-Sequenz baut ausgehend von  $\gamma$ -substituierten Allenen und Ketiminen mithilfe eines (*N*-Acylamino)phosphan-Katalysators in guten Ausbeuten Polyhetero-

cyclen auf. Die Produkte enthalten vier benachbarte Stereozentren (ein quartäres und drei tertiäre) und fallen stets als einzelne Isomere an.

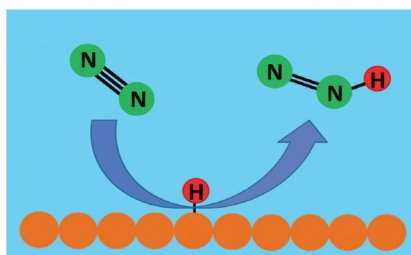
### Organokatalyse

E. Li, H. Jin, P. Jia, X. Dong, Y. Huang\* — 11763 – 11766

Bifunctional-Phosphine-Catalyzed Sequential Annulations of Allenes and Ketimines: Construction of Functionalized Poly-heterocycle Rings



**Direkter H-Transfer von der Oberfläche:** Stöße zweiatomiger Moleküle mit Metalloberflächen mit exponierten D- oder H-Adsorbaten können zur Bildung von partiell hydrierten dreiatomigen kurzlebigen Zuständen als erster Schritt einer Bindungsaktivierung und -spaltung führen. Die Bildung der schwer fassbaren  $N_2D$ - und  $O_2D$ -Zwischenstufen wird für Pt- und Pd-Oberflächen demonstriert.



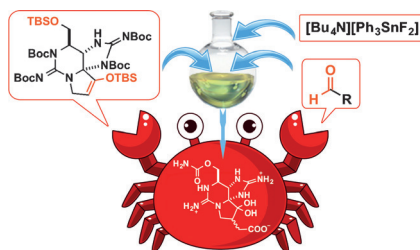
### Oberflächendynamik

Y. X. Yao, K. P. Giapis\* — 11767 – 11771

Direct Hydrogenation of Dinitrogen and Dioxygen via Eley–Rideal Reactions



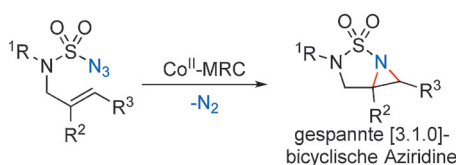
**Meeresfrüchte zum Fürchten:** 11-Saxitoxinethansäure (SEA) ist ein paralytisches Gift aus der Saxitoxin-Familie mit einer ungewöhnlichen C-C-Bindung an C11. Der direkte Aufbau dieser C-C-Bindung am Saxitoxin-Gerüst über eine Mukaiyama-Kondensation resultiert in einer effizienten Synthese von SEA.



### Naturstoffsynthese

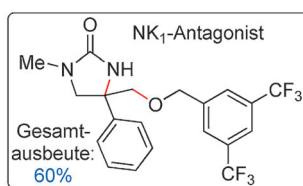
C. Wang, M. Oki, T. Nishikawa, D. Harada, M. Yotsu-Yamashita, K. Nagasawa\* — 11772 – 11775

Total Synthesis of 11-Saxitoxinethanoic Acid and Evaluation of its Inhibitory Activity on Voltage-Gated Sodium Channels



**Co ist der Schlüssel:** Cobalt(II)-basierte Metalloradikalkatalyse (MRC) liefert hoch gespannte 2-Sulfonyl-1,3-diazabicyclo-[3.1.0]hexane durch intramolekulare radikalische Aziridierung von Allylsulfamoylaziden. Die Aziridine sind vielseitige

Synthone für die Herstellung von 1,2- und 1,3-Diaminen. Die metalloradikalische Aziridinierung wurde als Schlüsselschritt für die effiziente Synthese eines Neurokinin-1-Antagonisten genutzt.



### Heterocyclen

H. Jiang, K. Lang, H. Lu, L. Wojtas, X. P. Zhang\* — 11776 – 11780

Intramolecular Radical Aziridination of Allylic Sulfamoyl Azides by Cobalt(II)-Based Metalloradical Catalysis: Effective Construction of Strained Heterobicyclic Structures

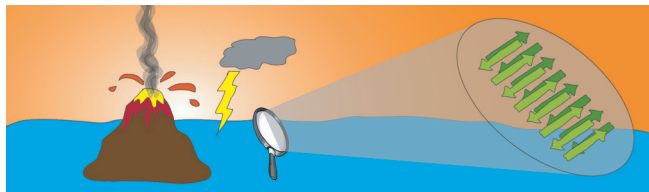


**Präbiotische Chemie**

J. Greenwald,\* M. P. Friedmann,  
R. Riek\* 11781–11785



Amyloid Aggregates Arise from Amino  
Acid Condensations under Prebiotic  
Conditions



**In einer Zeit vor unserer Zeit:** Geordnete Amyloid-Aggregate entstehen als Produkte von Peptidsynthesen in wässriger Umgebung unter Bedingungen mit Bezug zur präbiotischen Erde. Mischungen von vier Aminosäuren ergeben Tausende einzigartiger Peptide, die einen spontanen

Selektions- und Selbstorganisationsprozess durchlaufen. Die Befähigung einfacher Peptide zum Aufbau geordneter Quartärstrukturen könnte Auswirkungen auf die Entwicklung biologischer Makromoleküle gehabt haben.

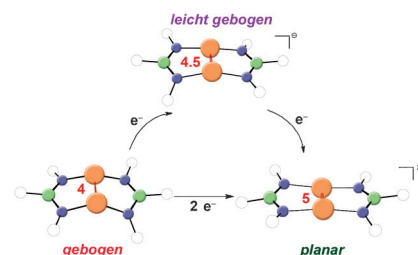
**Metall-Metall-Bindungen**

D.-Y. Lu, T.-S. Kuo,  
Y.-C. Tsai\* 11786–11790



A Family of Multiply Bonded  
Dimolybdenum Boraamidates with the  
Formal Mo–Mo Bond Orders of 3, 4, 4.5,  
and 5

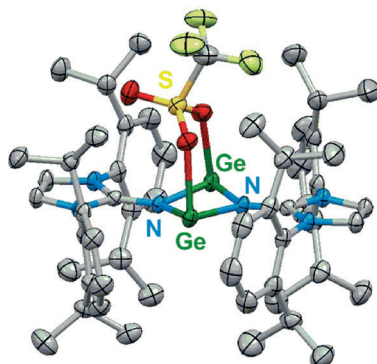
**Ein Dimolybdänboraamidinat** mit Vierfachbindung und gebogener Konformation wurde synthetisiert und charakterisiert. Durch Ein- und Zwei-Elektronen-Reduktion konnte die Mo–Mo-Bindungsordnung auf 4.5 bzw. 5 erhöht werden. Mit abnehmender Mo-Oxidationsstufe ebnet sich der Mo<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Kern zunehmend ein (siehe Schema; B grün, N blau, Mo orange).

**Strukturaufklärung**

T. Ochiai, T. Szilvási, D. Franz, E. Irran,  
S. Inoue\* 11791–11796



Isolation and Structure of Germylene-  
Germylumidenes Stabilized by  
N-Heterocyclic Imines



Germylentriflatgermyliumyliden

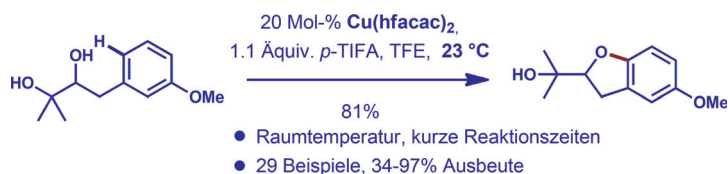
**Doppelte Ladung:** Ein monokationischer viergliedriger Germacyclus wurde durch Fluorierung eines Amino(imino)germylens und anschließende Fluoridabstraktion hergestellt. Theoretische Studien der Bindungssituation weisen auf ein Germylene-stabilisiertes Germylumylen hin. Dessen Reaktion mit Me<sub>3</sub>SiOTf liefert ein Triflat-substituiertes Germylengermyliumyliden mit ausgeprägtem dikationischem Bis(germyliumylen)-Charakter.

**Sauerstoffheterocyclen**

J. Alvarado, J. Fournier,  
A. Zakarian\* 11797–11800



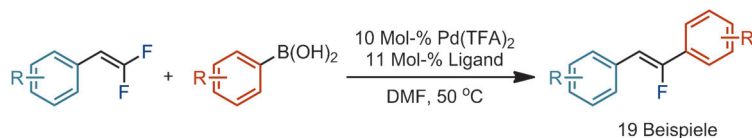
Synthesis of Functionalized  
Dihydrobenzofurans by Direct Aryl C–O  
Bond Formation under Mild Conditions



**Konkurrenzlos:** Eine Methode für die Synthese von Dihydrobenzofuranen wurde entwickelt, bei der die konkurrierende Alkoholoxidation zurückdrängt wird. Die milden Bedingungen erlauben

die Anwesenheit funktioneller Gruppen, die mit solchen Umwandlungen bisher nicht kompatibel waren. Die Reaktion verläuft unter In-situ-Bildung eines Iodoniumsalzes.





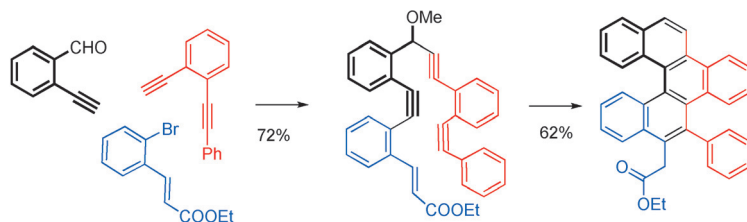
**Defluorierung:** Monofluorostilbene entstehen bei einer palladiumkatalysierten defluorierenden Kupplung von 1-Aryl-2,2-difluoroalkenen mit Boronsäuren. Als Mechanismus wird ein redoxneutraler Prozess über eine Palladium(II)-Spezies

vorgeschlagen, deren  $\beta$ -Fluorid-Eliminierung zu den Produkten führt. Durch die milden Bedingungen werden funktionelle Gruppen gut toleriert. TFA = Trifluoressigsäure.

### C-C-Kupplung

R. T. Thornbury,  
F. D. Toste\* 11801 – 11804

Palladium-Catalyzed Defluorinative Coupling of 1-Aryl-2,2-Difluoroalkenes and Boronic Acids: Stereoselective Synthesis of Monofluorostilbenes



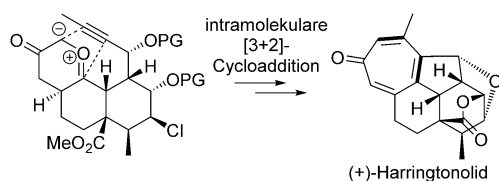
**Spurlos verschwunden:** Oligoalkine lassen sich in polycyclische Systeme aus sechs sechsgliedrigen aromatischen Ringen umwandeln. Effizienz und Selektivität dieser Kaskade beruhen auf einer  $\text{Bu}_3\text{Sn}$ -vermittelten Umsetzung nicht mit-

einander konjugierter Alkine mit einer dirigierenden Gruppe, die im Produkt nicht mehr vorhanden ist. Durch diese Strategie werden polyaromatische Bänder in kontrollierter Weise zugänglich.

### Polycyclen

K. Pati, G. dos Passos Gomes,  
I. V. Alabugin\* 11805 – 11809

Combining Traceless Directing Groups with Hybridization Control of Radical Reactivity: From Skipped Enynes to Defect-Free Hexagonal Frameworks



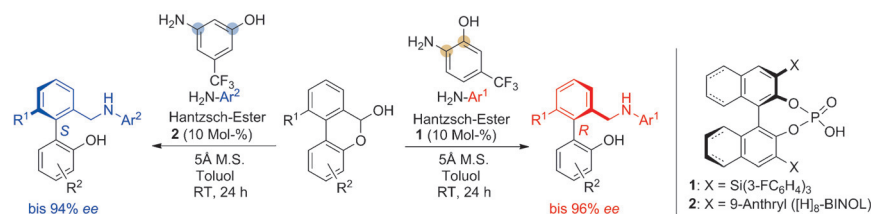
**Noch mehr Ringe:** Das Diterpenoid (+)-Harringtonolid ist nun über eine asymmetrische Totalsynthese zugänglich. Zu den Schlüsselschritten zählen eine asymmetrische Transferhydrierung, eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion, die

chemoselektive Funktionalisierung eines Olefins in Gegenwart einer Acetylenfunktion sowie eine rhodiumkatalysierte intramolekulare [3+2]-Cycloaddition und eine effiziente Troponbildung.

### Naturstoffsynthese

H.-J. Zhang, L. Hu, Z. Ma, R. Li, Z. Zhang,  
C. Tao, B. Cheng, Y. Li, H. Wang,  
H. Zhai\* 11810 – 11813

Total Synthesis of the Diterpenoid (+)-Harringtonolide



**Divergierend:** Bei der Titelreaktion führt die Behandlung von Biaryl-Lactolen mit aromatischen Aminen und einem Hantzsch-Ester in Gegenwart eines chiralen Phosphorsäurederivats zur dynami-

schon kinetischen Racematspaltung durch reduktive Aminierung. Je nach Wahl des Hydroxylanilinderivats sind sowohl die R- als auch die S-Isomere der chiralen Biaryle zugänglich. M.S. = Molekularsieb.

### Biaryle

K. Mori, T. Itakura,  
T. Akiyama\* 11814 – 11818

Enantiodivergent Atroposelective Synthesis of Chiral Biaryls by Asymmetric Transfer Hydrogenation: Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Dynamic Kinetic Resolution



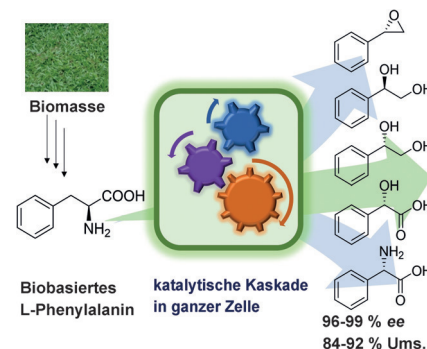
## Biotransformationen

Y. Zhou, S. Wu, Z. Li\* — 11819–11822



Cascade Biocatalysis for Sustainable Asymmetric Synthesis: From Biobased L-Phenylalanine to High-Value Chiral Chemicals

**Bio? Logisch!** Chirale Epoxide, Dirole, Hydroxy- und Aminosäuren wurden in hohen Ausbeuten und mit ausgezeichneten *ee*-Werten aus biobasiertem L-Phenylalanin in maßgeschneiderten Ganzzell-Biokatalysatoren synthetisiert, die nichtnatürliche Enzymkaskaden enthalten. Die Herstellung chiraler Substanzen durch Glucose-Fermentierung gelang durch Kombination der nichtnatürlichen Kaskaden mit dem Stoffwechsel des Wirtorganismus.

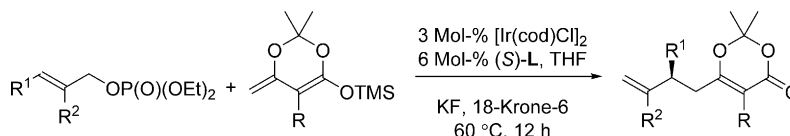


## Asymmetrische Synthese

M. Chen, J. F. Hartwig\* — 11823–11827



Iridium-Catalyzed Regio- and Enantioselective Allylic Substitution of Trisubstituted Allylic Electrophiles



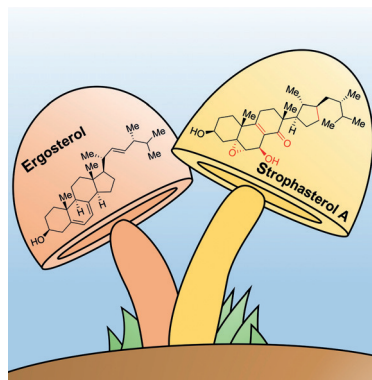
**Verzweigte Produkte bevorzugt:** Die erste Ir-katalysierte enantioselective allyliche Substitution von trisubstituierten allylischen Elektrophilen wurde entwickelt. Mit Allylphosphaten als Elektrophilen führt die

asymmetrische allyliche Substitution von Dioxinon-abgeleiteten Enolsilanen in guten Ausbeuten und mit hohen Enantioselectivitäten zu den Allylprodukten.

## Naturstoffsynthese

R. C. Heinze, D. Lentz,  
P. Heretsch\* — 11828–11831

Synthese von Strophasterol A – einer Biosynthesevermutung und inhärenter Reaktivität folgend



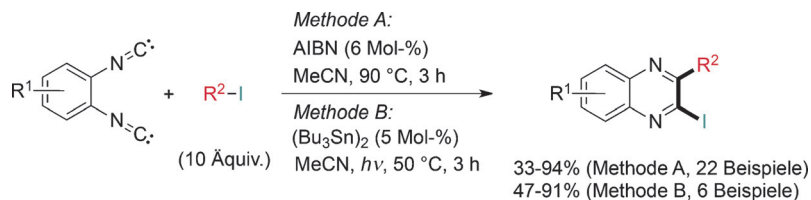
**Eine Geschichte aus zwei Pilzen:** Die erste Synthese des Pilzmetaboliten Strophasterol A, einem strukturell einzigartigen Moderator des endoplasmatischen Retikulum-Stresses, beginnt mit aus Pilzen reichlich verfügbarem Ergosterol. Neuartige Reaktivitäten auf dem Weg zu diesem Produkt geben Einblicke in die Biosynthese der Strophasterole und ermöglichen Analogadesign und biologische Untersuchungen zur Alzheimer-Krankheit.

## Radikalreaktionen

D. Leifert, A. Studer\* — 11832–11835



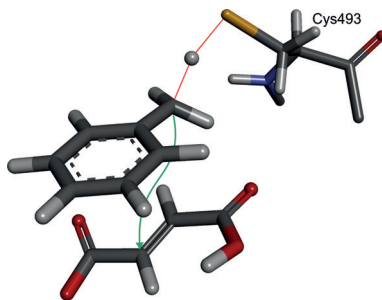
Iodierte (Perfluor)alkylchinoxaline über radikalische Atom-Transfer-Additionsreaktionen mit *ortho*-Diisocyanarenen als Radikalakzeptoren



**Radikalische Kettenreaktion:** Diisocyanarene reagieren als Akzeptoren mit verschiedenen Alkyljodiden in radikalischen Atom-Transfer-Additionsreaktionen (ATRA), wodurch alkylierte Iodchinoxaline

in guten bis exzellenten Ausbeuten resultieren. Diese Reaktionen können thermisch mit AIBN oder durch Belichtung mit sichtbarem Licht initiiert werden.

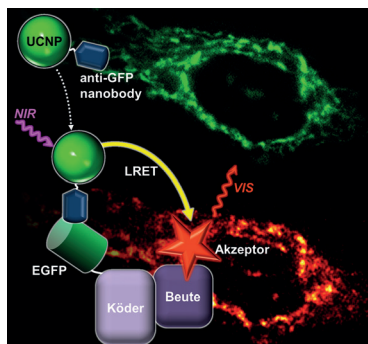
**Die Radikal-basierte Addition** von Fumarat an die Me-Gruppe von Toluol durch Benzylsuccinat-Synthese erfolgt unter Inversion der Konfiguration, wie mit beiden Enantiomeren von chiralem Toluol (mit allen drei H-Isotopen in seiner Me-Gruppe) gezeigt wurde (siehe Bild; C dunkelgrau, H hellgrau, N blau, O rot, S gelb). Dieses Verhalten ist in Einklang mit der Struktur eines modellierten Übergangskomplexes für die initiale H-Abstraktion von Toluol.



### Enzymkatalyse

D. Seyhan, P. Friedrich, M. Szaleniec, M. Hilberg, W. Buckel, B. T. Golding, J. Heider\* — 11836–11839

Stereochemischer Verlauf der enzymatischen Synthese von Benzylsuccinat mit chiral markiertem Toluol



**Sichtbare Nähe:** Aufwärtskonvertierungs-nanopartikel (UCNP) mit maßgeschneiderten photophysikalischen und biofunktionalen Eigenschaften für die Detektion von Protein-Protein-Wechselwirkungen durch resonanten Energietransfer mit Lanthanoiden (LRET) wurden entwickelt. Eine schnelle und spezifische Anbindung der UCNP an EGFP-Fusionsproteine in der äußeren Mitochondrienmembran wurde mithilfe eines Anti-GFP-Nanobodys erreicht.

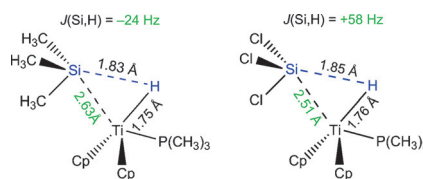
### Bioanalytik

C. Drees, A. N. Raj, R. Kurre, K. B. Busch, M. Haase,\* J. Piehler\* — 11840–11845

Maßgeschneiderte Aufwärtskonvertierungs-nanopartikel zur Detektion von Proteinwechselwirkungen in lebenden Zellen



**Das Vorzeichen und der Betrag der  $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstante** erweisen sich als hochsensible Kriterien zur Bestimmung des Fortschritts der Si-H-Bindungsaktivierung in nicht-klassischen Silan-Komplexen. Bisher war die Analyse dieser wichtigen Struktur-Eigenschafts-Beziehung durch fehlerhafte  $J(\text{Si},\text{H})$ -Vorzeichen in der Literatur erschwert. Die hier vorgestellten Erkenntnisse helfen dabei, ausgewählte Kontrollparameter der Si-H-Bindungsaktivierung auch in nicht-klassischen Silan-Komplexen zu identifizieren.



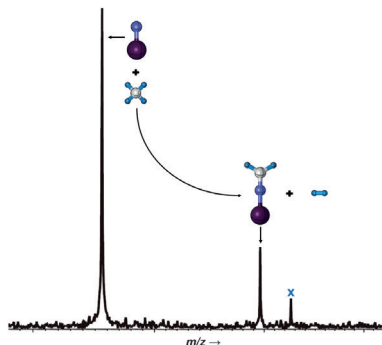
### Si-H-Bindungsaktivierung

W. Scherer,\* P. Meixner, K. Batke, J. E. Barquera-Lozada, K. Ruhland, A. Fischer, G. Eickerling, K. Eichele — 11846–11850

$J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstanten in nicht-klassischen Übergangsmetallsilan-Komplexen



**Die thermische Aktivierung von Methan** durch  $[\text{TaN}]^+$  unter C-N-Kupplung wurde mithilfe von Massenspektrometrie und quantenchemischen Rechnungen untersucht (siehe Ausschnitt des Massenspektrums; das mit „x“ markierte Signal ist auf Reaktionen mit Hintergrundgasen zurückzuführen).



### Gasphasenreaktionen

S. Zhou, J. Li, M. Schlangen, H. Schwarz\* — 11851–11855

Effiziente, thermische Aktivierung von Methan durch  $\text{TaN}^+$  unter C-N-Kupplung



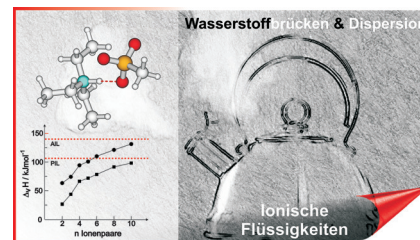
## Ionische Flüssigkeiten

D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko,  
P. Stange, C. Schick, S. P. Verevkin,\*  
R. Ludwig\* 11856–11860



Dispersion und Wasserstoffbrücken  
bestimmend – Warum die Verdampfungs-  
enthalpien von aprotischen größer als die  
von protischen ionischen Flüssigkeiten  
sind

Entgegen aller Erwartung sind die Ver-  
dampfungsenthalpien von protischen  
(PILs) kleiner als die von aprotischen  
ionischen Flüssigkeiten (AILs). Der  
Grund: Substantielle Wasserstoffbrücken  
und Dispersionskräfte innerhalb eines Io-  
nenpaares werden in die Gasphase getra-  
gen. Mithilfe von experimentellen und  
theoretischen Methoden konnten akkura-  
te Verdampfungsenthalpien bestimmt  
und so die Bedeutung von H-Brücken und  
Dispersionswechselwirkungen in ILs  
gezeigt werden.



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



Diesen Artikel begleitet eines der Titel-  
bilder dieses Hefts (Front- und Rück-  
seite, innen und außen).



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

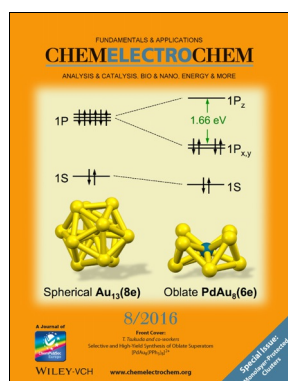


Die als Very Important Paper (VIP)  
gekennzeichneten Beiträge müssen  
von zwei Gutachtern unisono als  
„sehr wichtig“ eingestuft worden sein.

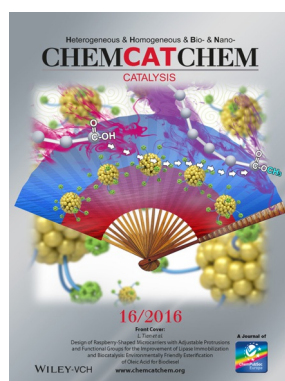


Hot Paper – von der Redaktion auf der  
Basis von Gutachten als von großer  
Bedeutung für ein besonders intensiv  
bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

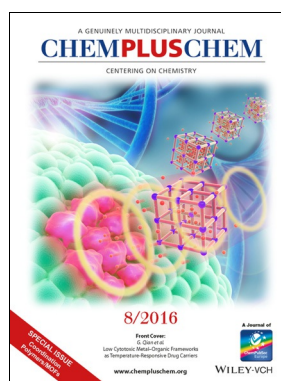
## Weitere Informationen zu:



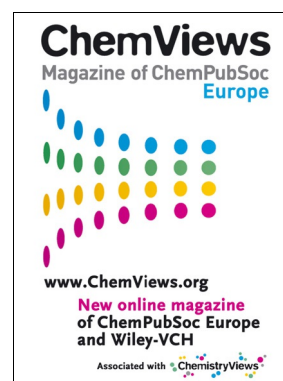
[www.chemelectrochem.org](http://www.chemelectrochem.org)



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



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



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