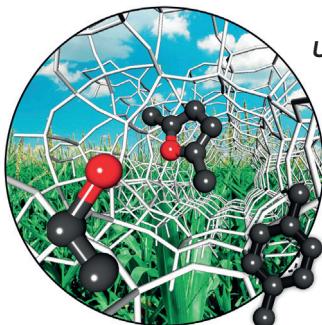


... schwebte 1871 die spontane Bildung biologischer Moleküle „in warmen Tümpeln mit allen möglichen Ammoniak- und Phosphatsalzen“ vor. In der Zuschrift auf S. 13443 ff. untersuchen C. Menor-Salván, N. V. Hud et al. die Möglichkeit dieses präbiotischen Szenarios. Wenn sie eine Lösung von Ammoniumformiat, Harnstoff und Epsomit (die gezeigten Magnesiumsulfatkristalle) erhitzten, bildete sich ein Eutektikum, das Phosphat aus unlöslichem Apatit freisetzte, was zur Phosphorylierung von Nucleosiden führte.

### Lithium-Schwefel-Batterien

Q. Zhang et al. berichten in ihrer Zuschrift auf S. 13184 ff. über eine verbesserte Reaktionskinetik für reversible Polysulfidumwandlungen und Li<sub>2</sub>S-Nukleierung/Fällung auf einer leitfähigen und polaren Titancarbid-Oberfläche.



### Umwandlung von Biomasse

In der Zuschrift auf S. 13225 ff. beschreiben G. Mpourmpakis, S. C. E. Tsang et al. eine schnelle Eintopfumwandlung von Furanen aus Biomasse in aromatische Verbindungen mit Ethanol als Di-enophilquelle für Diels-Alder-Cycloadditionen.



### Duale Katalyse

Eine dual katalysierte Kreuzkupplung mittels Ni-Katalyse und Ir-Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht zur C–N-Bindungsknüpfung wird von M. S. Oderinde, J. W. Johannes et al. in ihrer Zuschrift auf S. 13413 ff. vorgestellt.

### 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.



GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

# Laden Sie die Angewandte App

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



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

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



## Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der *Angewandten*

13138 – 13141

## Autoren-Profile



„Mein Lieblingsgetränk ist frischer chinesischer grüner Tee.  
Wenn ich für einen Tag jemand anders sein könnte, wäre  
ich Neil Armstrong auf dem Mond ...“  
Dies und mehr von und über Mei-Xiang Wang finden  
Sie auf Seite 13142.

Mei-Xiang Wang ————— 13142

## Nachrichten



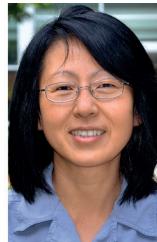
K. M. Baines



D. G. Hall



P.T. Gunning



Y. Xu



M.J. Serpe



J.-F. Paquin



M. Organ



M. O. Wolf



C.P. Berlinguette



T. Woo

Preise 2016 des Chemical Institute of Canada und der Canadian Society for Chemistry ————— 13143

## Bücher

Applications of Domino Transformations in Organic Synthesis

Scott A. Snyder

rezensiert von D. Menche\* ————— 13145

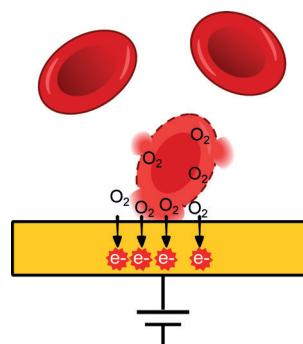
## Highlights

### Einzelobjektstudien

J. J. Gooding\* 13148–13150

Zellzählung mittels  
Einzelobjektelektrochemie

**Rote Blutkörperchen** wurden in einem elektrochemischen Aufprallexperiment gemessen, das von Compton und Mitarbeitern kürzlich vorgestellt wurde. Wenn eine Zelle auf die Elektrode prallt, wird sie lysiert und ein Stromsignal aus der Reduktion des Sauerstoffs aus dem Zellinneren wird gemessen.

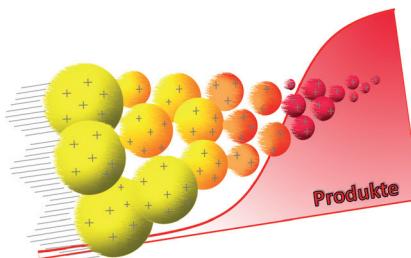


## Kurzaufsätze

### Reaktionskinetik

X. Yan, R. M. Bain,  
R. G. Cooks\* 13152–13166

Organische Reaktionen in  
Mikrotröpfchen: Analyse von  
Reaktionsbeschleunigungen durch  
Massenspektrometrie



**Superschnelle Reaktionen** können in Tröpfchen und dünnen Filmen ablaufen. Dieser Kurzaufsatz beschreibt Beschleunigungsphänomene und liefert eine Zusammenfassung moderner Methoden, die zur Untersuchung beschleunigter Reaktionen in begrenzten Volumina angewendet werden. Mögliche Mechanismen, nach denen eine Reaktionsbeschleunigung in Mikrotröpfchen abläuft, werden im Hinblick auf aktuelle und potenzielle zukünftige Anwendungen erörtert.

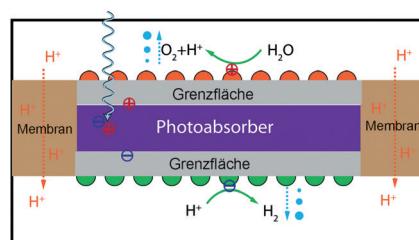
## Aufsätze

### Solargetriebene Wasserspaltung

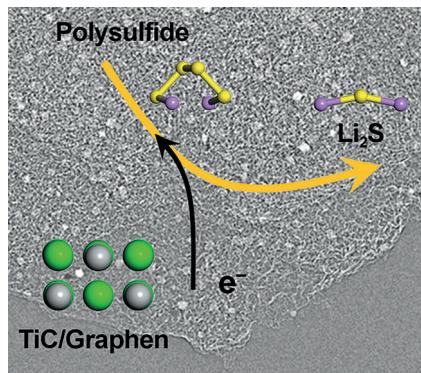
C. Xiang,\* A. Z. Weber,\* S. Ardo,  
A. Berger, Y. Chen, R. Coridan,  
K. T. Fountaine, S. Haussener, S. Hu,  
R. Liu, N. S. Lewis, M. A. Modestino,  
M. M. Shaner, M. R. Singh, J. C. Stevens,  
K. Sun, K. Walczak 13168–13183

Modellierung, Simulation und  
Implementierung von Zellen für die  
solargetriebene Wasserspaltung

Die durch Modellierung und Simulation geleitete Entwicklung integrierter solargetriebener Wasserspaltungszellen hat in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Mehrdimensionale Multiphysikmodelle haben Leitlinien für das Design von Halbleitern, Elektrokatalysatoren, flüssigen Elektrolyten und Membranelektrolyten geliefert. Dieser Aufsatz diskutiert die hieraus resultierenden Leitprinzipien und wesentlichen Erkenntnisse.



## Zuschriften



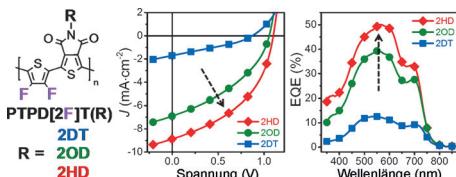
**Li-S-Batterien:** Die Kinetik elektro-chemischer Reaktionen – reversible Poly-sulfid-Umwandlung und  $\text{Li}_2\text{S}$ -Nukleierung/Ausfällung – ist auf einer leitfähigen und polaren Titancarbid-Oberfläche deutlich günstiger. Dieses Ergebnis kann bei der Entwicklung besserer Wirtmaterialien für energiereiche und stabile Li-S-Batterien helfen.

## Wirt-Gast-Systeme

H.-J. Peng, G. Zhang, X. Chen,  
Z.-W. Zhang, W.-T. Xu, J.-Q. Huang,  
Q. Zhang\* **13184 – 13189**

Enhanced Electrochemical Kinetics on Conductive Polar Mediators for Lithium-Sulfur Batteries

## Frontispiz



**Polymere für mehr Leistung:** Bulk-Heterokontakt(BHJ)-Solarzellen mit verzweigt alkylsubstituiertem Poly(thieno-[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion-*alt*-3,4-difluor-thiophen) (PTPD[2F]T) als polymerer Akzeptor erzielen mit die höchsten Photospansungen (ca. 1.1 V) und Wirkungs-

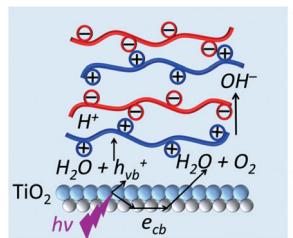
grade (bis 4.4 %), die bisher für BHJ-Systeme beschrieben wurden. Als Donor fungiert ein Polymer mit schmaler Bandlücke, das normalerweise mit Fullerenenakzeptoren eingesetzt wird. 2DT = 2-Decyl-tetradecyl, 2OD = 2-Octyldodecyl, 2HD = 2-Hexyldecyl.

## Solarzellen

S. Liu, Z. Kan, S. Thomas, F. Cruciani,  
J.-L. Brédas,  
P. M. Beaujuge\* **13190 – 13194**

Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione-3,4-difluorothiophene Polymer Acceptors for Efficient All-Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells

**Eine einfache lichtinduzierte pH-Änderung** löst eine Oszillation der Dicke und Steifigkeit eines Polymerfilms auf einer  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche aus. Die Bestrahlung der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche bewirkt eine Ladungstrennung und damit eine Wasserspaltung und pH-Änderung. Überraschenderweise ließ sich der pH-Wert auf pH 4 verringern. Die Änderung konnte durch Lichtfokusierung lokalisiert, über Stunden aufrechterhalten sowie wiederholt und reversibel ausgelöst werden.



## Responsive Materialien

S. A. Ulasevich, G. Brezesinski,  
H. Möhwald, P. Fratzl, F. H. Schacher,  
S. K. Poznyak, D. V. Andreeva,  
E. V. Skorb\* **13195 – 13198**

Light-Induced Water Splitting Causes High-Amplitude Oscillation of pH-Sensitive Layer-by-Layer Assemblies on  $\text{TiO}_2$

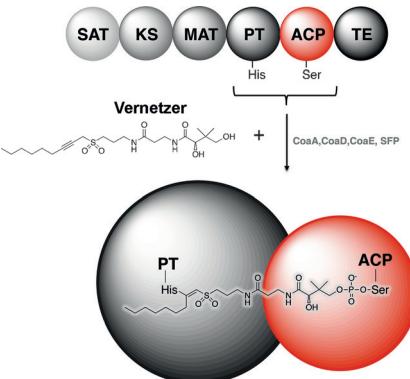
**Polyketidsynthasen**

J. F. Barajas, K. Finzel, T. R. Valentic,  
G. Shakya, N. Gamarrá, D. Martínez,  
J. L. Meier, A. L. Vagstad, A. G. Newman,  
C. A. Townsend, M. D. Burkart,\*  
S.-C. Tsai\* **13199–13203**



Structural and Biochemical Analysis of Protein–Protein Interactions Between the Acyl-Carrier Protein and Product Template Domain

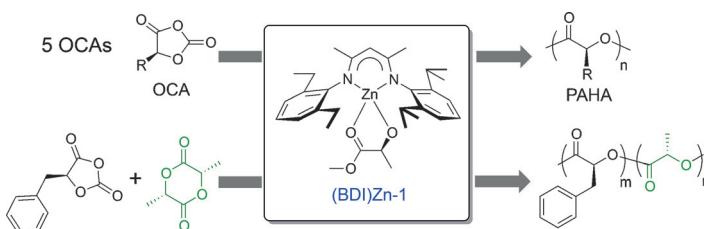
Mechanismusbasierte Vernetzer für nichtreduzierende Polyketidsynthasen (NR-PKSs) wurden entwickelt und genutzt, um an der ACP-PT-Erkennung beteiligte ACP-Reste zu identifizieren (ACP = Acylcarrierprotein; PT = Produkttemplat). Mithilfe dieser Informationen wurde das erste funktionsverstärkte ACP mit verbesserter Wechselwirkung mit seinen Partnerenzymen entworfen.

**Copolymerisation**

R. Wang, J. Zhang, Q. Yin, Y. Xu, J. Cheng,\*  
R. Tong\* **13204–13208**



Controlled Ring-Opening Polymerization of *O*-Carboxyanhydrides Using a  $\beta$ -Diiminate Zinc Catalyst



Ein  $\beta$ -Diiminat-Zink-Katalysator mit Methyllactat als Initiator wurde für die lebende Polymerisation von *O*-Carboxyanhydriden (OCAs) verwendet. Für

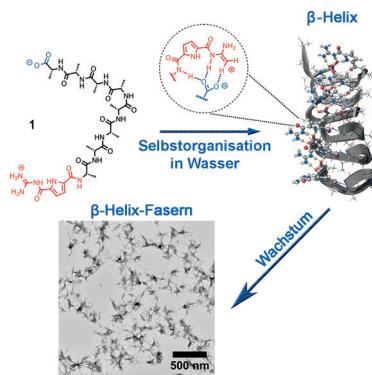
mehrere enantiomerenreine OCA-Monomere wurde ein höherer Grad an Stereo-retention erreicht.

**Supramolekulare Aggregation**

M. Li, M. Radić Stojković, M. Ehlers,  
E. Zellermann, I. Piantanida,  
C. Schmuck\* **13209–13212**



Use of an Octapeptide–Guaniidinocarbonylpyrrole Conjugate for the Formation of a Supramolecular  $\beta$ -Helix that Self-Assembles into pH-Responsive Fibers



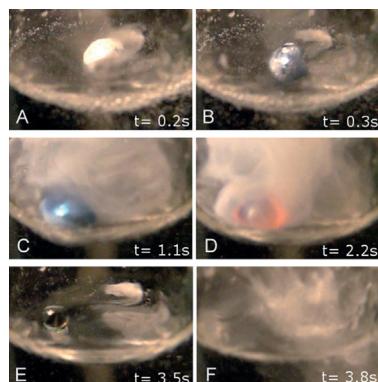
**Supramolekulare  $\beta$ -Helix:** Ohne stabilisierende Membranumgebung wurde eine Peptid- $\beta$ -Helix mithilfe von supramolekularen Wechselwirkungen in Wasser konstruiert. Die Bindung zwischen einem maßgeschneiderten N-terminalen Anionenrezeptor und C-terminalem Carboxylat war ausreichend für die Bildung einer stabilen  $\beta$ -Helix. Das Peptid aggregiert im Zuge eines Alterungsprozesses weiter zu pH-responsiven Fasern.

**Solvatisierte Elektronen**

P. E. Mason, T. Buttersack,  
S. Bauerecker,\*  
P. Jungwirth\* **13213–13216**

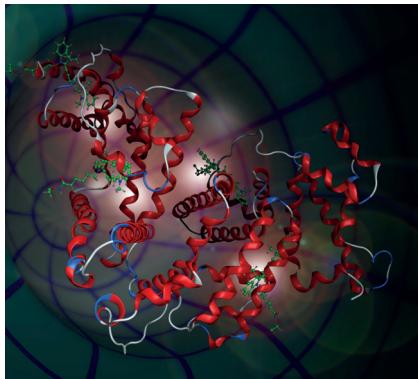


A Non-Exploding Alkali Metal Drop on Water: From Blue Solvated Electrons to Bursting Molten Hydroxide



Wird ein Tropfen aus Na/K-Legierung sorgsam auf einer Wasseroberfläche platziert, bilden sich zuerst solvatisierte Elektronen (blaue Farbe), bevor der Tropfen durch die Reaktion zu  $H_2$  und  $OH^-$  aufgeheizt und glühend rot wird, und das Metall teilweise verdampft. Ein transparenter Tropfen aus geschmolzenem Hydroxid wird kurzzeitig auf der Wasseroberfläche durch den Leidenfrost-Effekt stabilisiert, bevor er schließlich explodiert.

**Innentitelbild**

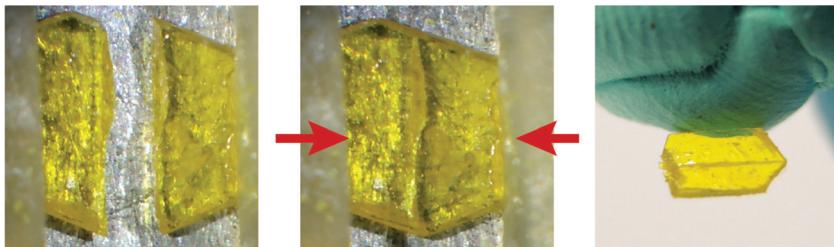


**Nach dem Vorbild** posttranslationaler Modifikationen in der Proteinbiosynthese wurden künstliche Polymerrezeptoren mit der Fähigkeit zur molekularen Erkennung entwickelt. Der Prozess umfasst die Herstellung reaktiver Zentren in Nanokavitäten, die eine programmierbare ortsgerichtete Multifunktionalisierung ermöglichen.

### Molekulare Erkennung

R. Horikawa, H. Sunayama, Y. Kitayama, E. Takano, T. Takeuchi\* — **13217–13221**

A Programmable Signaling Molecular Recognition Nanocavity Prepared by Molecular Imprinting and Post-Imprinting Modifications



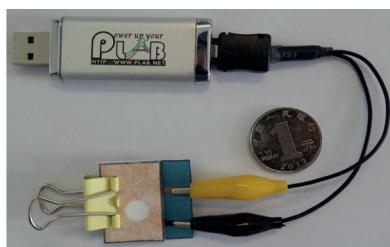
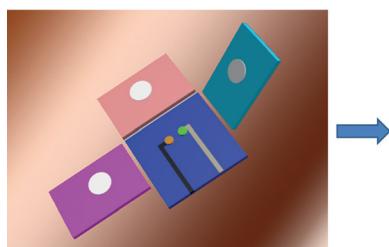
**Selbstheilende Kristalle:** Dipyrazolthiuramdisulfid-Einkristalle zeigen an Luft selbstheilende Eigenschaften, sobald ein geringer Druck ausgeübt wird. Dies

belegt, dass das von Polymeren bekannte Phänomen der Selbstheilung auf kristalline Materialien ausgedehnt werden kann.

### Kristall-Engineering

P. Commins, H. Hara, P. Naumov\* — **13222–13226**

Self-Healing Molecular Crystals



**Faltkunst mit Potential:** Eine dreidimensionale Funktionseinheit auf nach Origami-Art gefaltetem Papier dient als potentiometrischer Biosensor. In dem

System ist eine ionenselektive Festkontaktelektrode mit einer Feststoff-Bezugs elektrode kombiniert.

### Biosensoren

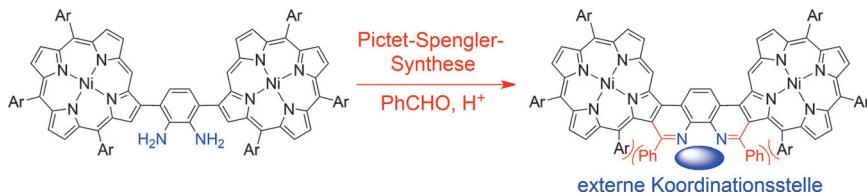
J. Ding, B. Li, L. Chen, W. Qin\* — **13227–13231**

A Three-Dimensional Origami Paper-Based Device for Potentiometric Biosensing



**Porphyrinoide**

K. Gao, N. Fukui, S. I. Jung, H. Yorimitsu,\*  
D. Kim,\* A. Osuka\* — **13232–13236**



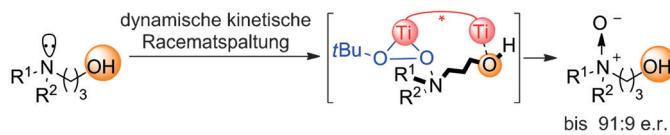
Pictet–Spengler Synthesis of Quinoline-Fused Porphyrins and Phenanthroline-Fused Diporphyrins

**Chinolin-kondensierte Porphyrine** wurden über eine Suzuki-Miyaura-Kupplung von  $\beta$ -borylierten Porphyrinen mit 2-Iodanilin und anschließende Pictet-Spengler-Cyclisierung synthetisiert. Analog waren Phenanthroline-kondensierte Porphyrindimere aus einem  $\beta$ -zu- $\beta$ -1,4-

(2,3-Diamino)phenyl-verbrückten Ni<sup>II</sup>-Porphyrin-Dimer zugänglich. Durch Koordination eines Ni<sup>II</sup>- oder Zn<sup>II</sup>-Kations an die Phenanthroline-Einheit des Dimers wurden die elektronischen und sterischen Eigenschaften beeinflusst.

**Asymmetrische Katalyse**

S. Bhadra,\*  
H. Yamamoto\* — **13237–13240**



Catalytic Asymmetric Synthesis of N-Chiral Amine Oxides

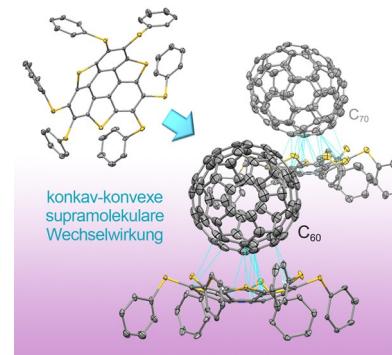
**Einseitige Angelegenheit:** In einer asymmetrischen Synthese von N-chiralen Aminoxiden über dynamische kinetische Racematspaltung unsymmetrischer teriärer  $\gamma$ -Hydroxyamine vermittelt ein zweikerniger Titankomplex die

gewünschte hydroxydirigierte N-Oxidation. Das Konzept wurde auch auf die kinetische Racematspaltung von  $\gamma$ -Aminoalkoholen mit vorhandenen Stereozentren angewendet.

**Supramolekulare Aggregation**

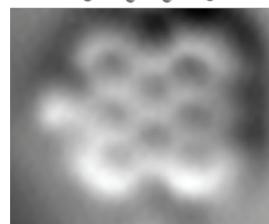
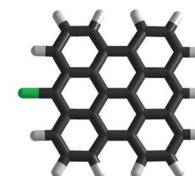
Y. M. Liu, D. Xia, B. W. Li, Q. Y. Zhang,  
T. Sakurai, Y. Z. Tan,\* S. Seki, S. Y. Xie,\*  
L. S. Zheng — **13241–13245**

**Anschmiegsam:** Mit elektronenschiebenden Thiolgruppen dekorierte Tri-thiasumanene bilden supramolekulare Komplexe mit Fullerenen in Lösung und im Festkörper. Die konkav-konvexe Passform der Komplexe wurde durch Röntgenbeugung charakterisiert (siehe Bild). Die Kristalle zeigen bemerkenswerte thermische Stabilität und hohe Photoleitfähigkeit.

**Nanographen**

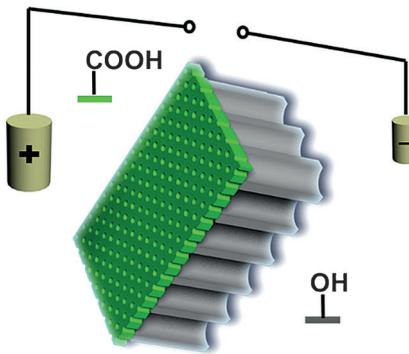
P. H. Jacobse, A. van den Hoogenband,  
M.-E. Moret,\* R. J. M. Klein Gebbink,  
I. Swart\* — **13246–13249**

Aryl Radical Geometry Determines Nanographene Formation on Au(111)



**Radikalische Geometrie:** Die geometrische Struktur des Arylradikals, das an der Oberflächensynthese von Graphen-Nanobändern beteiligt ist, bestimmt die geometrische Struktur des Bandes. Mit Hilfe von atomar aufgelöster kontaktfreier Rasterkraftmikroskopie wurden die Strukturen verschiedener Kupplungsprodukte und Zwischenstufen aufgeklärt.

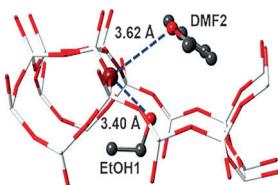
**pH-gesteuerte Nanofluidik-Dioden** mit Gleichrichtung über einen großen pH-Bereich wurden unter Verwendung von dualen amphoteren Nanokanälen entwickelt. Ein Kanal beruht auf Blockcopolymer-Vorstufen, der andere auf nanoporösen Membranen aus anodischem Aluminiumoxid. Die kostengünstige und robuste Strategie lässt auf Anwendungen in der Nanofluidik hoffen.



## Nanostrukturen

X. Sui, Z. Zhang, Z. Y. Zhang, Z. W. Wang, C. Li, H. Yuan, L. C. Gao,\* L. P. Wen,\* X. Fan,\* L. J. Yang, X. R. Zhang, L. Jiang \_\_\_\_\_ **13250 – 13254**

Biomimetic Nanofluidic Diode Composed of Dual Amphoteric Channels Maintains Rectification Direction over a Wide pH Range



**Ethanol statt Ethylen:** Ethylen, das *in situ* durch Dehydratisierung von Ethanol über Zeolith produziert wurde, lässt sich für die katalytische Umwandlung von aus Biomasse erhaltenen Furanen in Arene über Diels-Alder-Cycloaddition einsetzen. Die Eintopsynthese mit flüssigem Ethanol statt mit Ethylengas unter Druck ermöglicht eine viel schnellere Produktion von Arenen auf erneuerbare Weise.

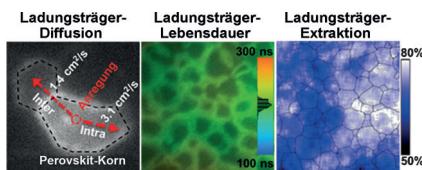
## Umwandlung von Biomasse

I. F. Teixeira, B. T. W. Lo, P. Kostetskyy, M. Stamatakis, L. Ye, C. C. Tang, G. Mpourmpakis,\* S. C. E. Tsang\* \_\_\_\_\_ **13255 – 13260**

From Biomass-Derived Furans to Aromatics with Ethanol over Zeolite



## Innen-Rücktitelbild



**Trotz stark heterogener Morphologie** ist die Ladungsträgerdiffusion im Inneren von Körnern in dünnen Perowskit-Hybridfilmen derjenigen in Einkristallen vergleichbar. Lokale Ladungsträger-Lebensdauern sind lang, für verschiedene Körner überraschend homogen sowie einheitlich für Korngrenzen und -inneres. Eine stark heterogene Effizienz der Ladungsträger-Extraktion an der Perowskit-Elektroden-Grenzfläche könnte der begrenzende Faktor bei der weiteren Verbesserung von Perowskit-Solarzellen sein.

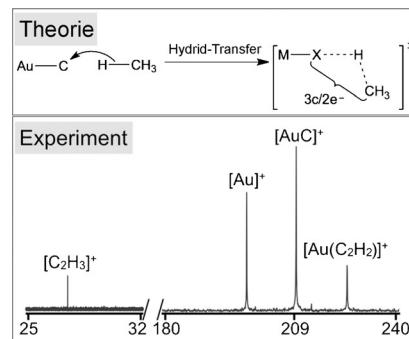
## Perowskit-Solarzellen

W. Tian, R. Cui, J. Leng, J. Liu, Y. Li, C. Zhao, J. Zhang, W. Deng, T. Lian,\* S. Jin\* \_\_\_\_\_ **13261 – 13265**

Limiting Perovskite Solar Cell Performance by Heterogeneous Carrier Extraction



**Die C-H-Bindungsaktivierung** von Methan durch das kationische Goldcarbid  $[\text{AuC}]^+$  wurde mit FT-ICR-MS untersucht. Als Schlüsselschritt wurde ein Hydrid-Transfer von Methan auf das Kohlenstoffatom von  $[\text{AuC}]^+$  identifiziert.



## Methan-Aktivierung

J. Li, S. Zhou, M. Schlangen, T. Weiske, H. Schwarz\* \_\_\_\_\_ **13266 – 13269**

Hidden Hydride Transfer as a Decisive Mechanistic Step in the Reactions of the Unligated Gold Carbide  $[\text{AuC}]^+$  with Methane under Ambient Conditions

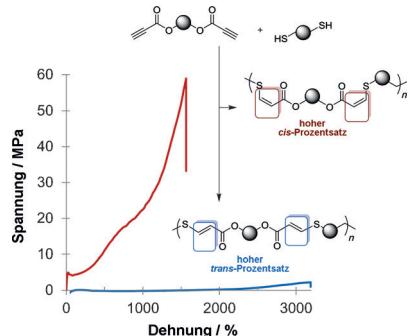


**Inhalt****Stufenweise Polymerisation**

C. A. Bell, J. Yu, I. A. Barker, V. X. Truong,  
Z. Cao, A. V. Dobrinyin, M. L. Becker,\*  
A. P. Dove\* — **13270–13274**



Independent Control of Elastomer Properties through Stereocontrolled Synthesis

**Stereochemisch kontrollierte Streckung:**

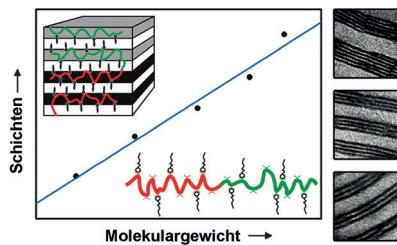
Die stufenweise Polymerisation über organokatalytische nukleophile Thiol-Addition liefert Elastomermaterialien, in welchen –unabhängig von den Monomeren – die stereochemische Konfiguration der Doppelbindung über die mechanischen Eigenschaften entscheidet.

**Blockcopolymerie**

A. H. Hofman, M. Reza, J. Ruokolainen,  
G. ten Brinke,\* K. Loos\* — **13275–13279**



Hierarchical Layer Engineering Using Supramolecular Double-Comb Diblock Copolymers

**Mehrschichtige parallele Lamellen-in-**

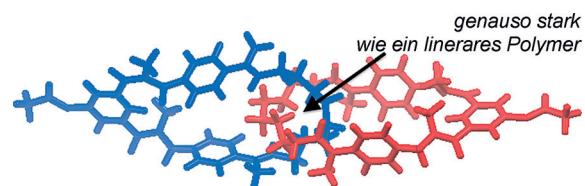
Lamellen-Strukturen wurden in symmetrischen supramolekularen Diblockcopolymern mit Doppelkammarchitektur aufgebaut. Bei konstanter Tensidkonzentration nahm die Zahl innerer Schichten mit steigendem Molekulargewicht  $M$  zu – bis auf 34 für das höchstmolekulare Blockcopolymer. Die Zahl innerer Strukturmerkmale  $n$  war proportional zu  $M^{0.67}$ ; mit diesen Informationen sind solche Morphologien gezielt zugänglich.

**Mechanochemie**

B. Lee, Z. Niu,  
S. L. Craig\* — **13280–13283**



The Mechanical Strength of a Mechanical Bond: Sonochemical Polymer  
Mechanochemistry of Poly(catenane)  
Copolymers

**Polymerkettenpaltung mit Ultraschall:**

Die relative mechanische Stärke von Multicatenan-Copolymern und von Copolymeren cyclischer und linearer Analoga wurde untersucht. Mittels sonochemischer Polymermechanochemie an

Poly([2]catenan)-Copolymern wurde gezeigt, dass die mechanische Stärke der mechanischen Bindung genauso groß oder größer ist als die von konventionellen linearen Polymerrückgraten.

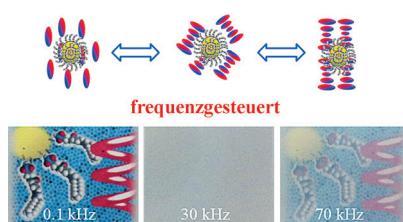
**Weiche Materialien**

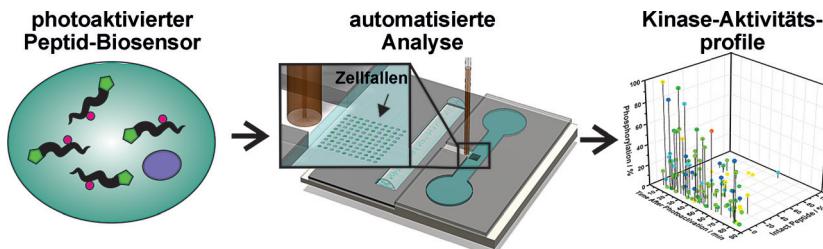
K. G. Gutierrez-Cuevas, L. Wang,  
Z.-g. Zheng, H. K. Bisoyi, G. Li, L.-S. Tan,  
R. A. Vaia, Q. Li\* — **13284–13288**



Frequency-Driven Self-Organized Helical Superstructures Loaded with Mesogen-Grafted Silica Nanoparticles

Frequenzgesteuerte helikale Überstrukturen wurden durch Einbau von Mesogen-modifizierten Silika-Nanopartikeln in einen cholesterischen Doppelfrequenzflüssigkristall erhalten. Das resultierende Nanokomposit kann in Abhängigkeit von der angelegten Frequenz mehrere stabile Zustände einnehmen, nämlich einen transparenten, einen opaken und einen teiltransparenten Zustand.





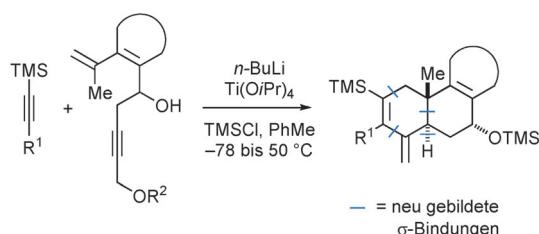
**Ist Akt aktiv?** Ein integriertes Analyse-System nutzt mit Licht programmierbare Reporter, die simultan in viele Zellen transportiert werden können. Als Reporter dient ein Substrat der onkogenen Kinase

Akt, deren Aktivität in statistisch signifikanten Gruppen humaner Primärzellen durch automatisierte Einzelzell-Kapillarelektrophorese bestimmt wurde.

## Biosensoren

E. R. Mainz, Q. Wang, D. S. Lawrence,  
N. L. Allbritton\* ————— 13289 – 13292

An Integrated Chemical Cytometry Method: Shining a Light on Akt Activity in Single Cells



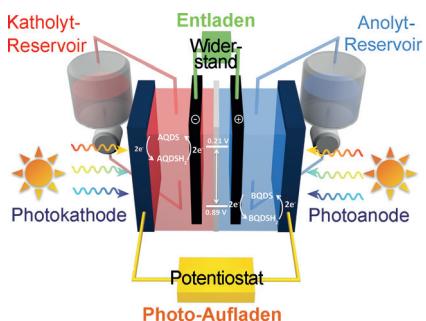
**Zwei Ringe mehr:** Drei C-C- $\sigma$ -Bindungen und zwei Stereozentren, eines davon quartär, entstehen in einer anellierenden

Kreuzkupplung, die gewinkelte polycyclische Carbocyclen mit *trans*-verknüpfter Decalin-Einheit liefert.

## Carbocyclen

H. Mizoguchi,  
G. C. Micalizio\* ————— 13293 – 13297

Synthesis of Angularly Substituted *trans*-Fused Decalins through a Metallacycle-Mediated Annulative Cross-Coupling Cascade

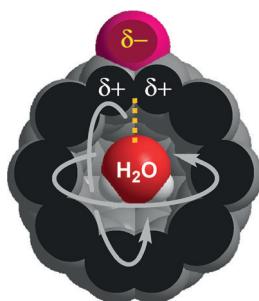


**Fließend gespeichert:** Ein integrierter Energiespeicher nutzt Siliciumsolarzellen und organische Redoxflussbatterien. Der Prototyp enthält eine  $p^+nn^+$ -Si/TiO<sub>2</sub>/Pt-Photokathode und eine  $n^+np^+$ -Si/TiO<sub>2</sub>/Pt-Photoanode. Durch seine Leistungsfähigkeit könnte er einen allgemeinen, effizienten und kostengünstigen Weg für die elektrochemische Zwischenspeicherung von Sonnenenergie öffnen.

## Solarbatterien

W. Li, H.-C. Fu, L. Li, M. Cabán-Acevedo,  
J.-H. He, S. Jin\* ————— 13298 – 13302

Integrated Photoelectrochemical Solar Energy Conversion and Organic Redox Flow Battery Devices



**Äußere Einwirkungen:** Die Bindungspolarisierung ist ein nützlicher Parameter, um Reaktionsmechanismen und Produktbildung zu erklären. C-X-Bindungen an C<sub>60</sub> verändern die elektrostatische Umgebung im Käfiginneren und somit die Dynamik eingeschlossener H<sub>2</sub>O-Moleküle, deren <sup>1</sup>H-NMR-Relaxationsdauer mit dem Ausmaß der Bindungspolarisierung korreliert.

## Bindungspolarisierung

Y. Hashikawa, M. Murata, A. Wakamiya,  
Y. Murata\* ————— 13303 – 13307

Water Entrapped inside Fullerene Cages: A Potential Probe for Evaluation of Bond Polarization



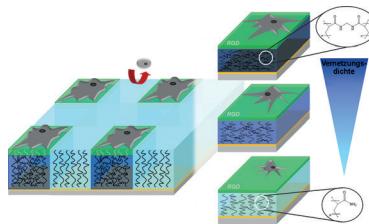
## Inhalt

## Polymerbürsten

I. Lilge, H. Schönherr\* — 13308–13311



Block Copolymer Brushes for Completely Decoupled Control of Determinants of Cell–Surface Interactions



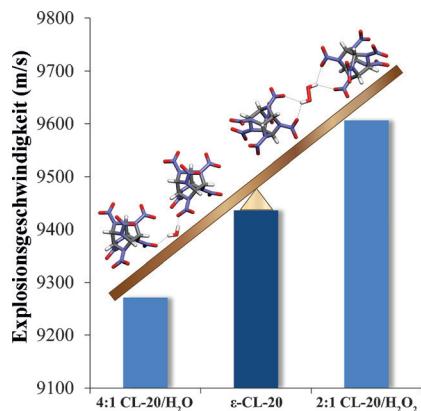
**Alle relevanten Faktoren** für Zell-Oberflächen-Wechselwirkungen lassen sich in maßgeschneiderten Blockcopolymerbürsten komplett entkoppeln. Die Wechselwirkung von NIH-3T3-Fibroblasten und PaTu-8988t-Zellen mit Bürsten variiert alleinig mit der Steifigkeit des versteckten PAA-Blocks, wenn alle übrigen Parameter konstant gehalten werden. Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede in Zelladhäsion und -morphologie.

## Explosivstoffe

J. C. Bennion, N. Chowdhury, J. W. Kampf, A. J. Matzger\* — 13312–13315



Hydrogen Peroxide Solvates of 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaaazaisowurtzitane



**Hoch beladene Solvate:** Zwei polymorphe Wasserstoffperoxid-solvate von 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaaazaisowurtzitan (CL-20) mit hoher kristallographischer Dichte wurden hergestellt. Beide Solvate sollten hohe Explosionsgeschwindigkeiten/drücke aufweisen (eines sollte sogar besser sein als ε-CL-20). Die Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Solvaten ist ein einfacher Weg zur Verbesserung der Sauerstoffbalance bestehender Materialien.

## Dynamische gerollte Blätter

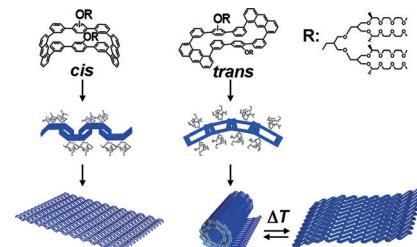
Y. Wang, Y. Kim, M. Lee\* — 13316–13320



Static and Dynamic Nanosheets from Selective Assembly of Geometric Macrocyclic Isomers

## Soll ich bleiben oder soll ich gehen?

Statische und dynamische Blätter entstehen bei der selektiven Selbstorganisation von geometrischen Makrocyclenisomeren mit Anthraceneinheiten. Das *cis*-Isomer liefert statische planare Blätter (links), das *trans*-Isomer dagegen dynamische gerollte Blätter (rechts), die durch Erwärmen reversibel entrollt werden können.



## Asymmetrische Organokatalyse

E. Cosimi, O. D. Engl, J. Saadi, M.-O. Ebert, H. Wennemers\* — 13321–13325

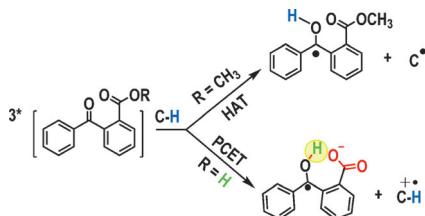


Stereoselective Organocatalyzed Synthesis of α-Fluorinated β-Amino Thioesters and Their Application in Peptide Synthesis

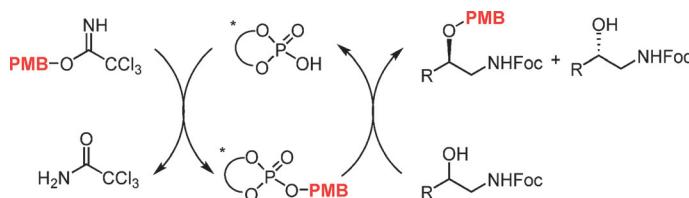


**Ohne Mittelsmann:** Eine breite Auswahl von  $\alpha$ -fluorierten  $\beta$ -Aminothioestern wurde mit hoher Diastereo- und Enantioselektivität in Gegenwart von 1 Mol-% eines Cinchona-Alkaloid-Squaramid-Katalysators gebildet (siehe Schema; PG =

Schutzgruppe). Die präaktivierten fluorierten  $\beta$ -Aminosäuren wurden in  $\alpha,\beta$ -Peptide eingebaut, ohne dass Kupplungsreagentien nötig wären, und wiesen eine definierte Konformation auf, die sie in den Peptiden beibehielten.

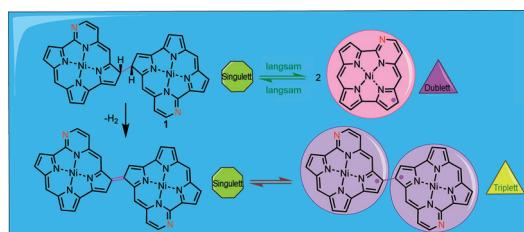


**Reaktivität und Reaktionspfade** angeregter Zustände werden durch protonengekoppelten Elektronentransfer (PECT) beeinflusst. Nach Anbringen einer Brønsted-Säure-Einheit an Benzophenon kann sein Triplet-Zustand – im Unterschied zu demjenigen von Benzophenon selbst – Benzol oxidieren. Durch die Säure lässt sich der Mechanismus vom Wasserstoffatomtransfer (HAT) zu einem konzertierten Elektron-Proton-Transfer umschalten.



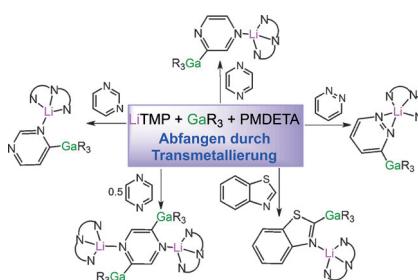
**Asymmetrische Substitutionen** gelingen mit einer katalytischen chiralen Abgangsgruppe. Dabei wird ein chirales Phosphat in situ aus einem Trichloracetimidat und einem chiralen Phosphorsäurederivat

erzeugt. Ein elektronisch und sterisch maßgeschneidertes Phosphorsäurederivat ermöglicht die kinetische Racematspaltung von Aminoalkoholen über *p*-Methoxybenzylierung.



**Porphyrinoide Metallkomplexe:** Die Aminierung eines Norcorrol-Nickel(II)-Komplexes unter milden Bedingungen führte zu C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)-verknüpftem Bis(pyrimidinonorcorrol) **1**, das in Lösung im Gleich-

gewicht mit einem monomeren Radikal steht (siehe Bild). Nach Dehydrierung zeigt **1** ein konformationsabhängiges Gleichgewicht zwischen einem Singulett- und einem Tripletzustand.



**Gallium verdrängt Lithium:** LiTMP eignet sich nicht zur Metallierung synthetisch nützlicher Heterocyclen unter Standardbedingungen, weil die lithiierten Zwischenstufen zu instabil sind. Die Zugabe eines Galliumalkylreagens resultiert aber in einem zweistufigen Ablauf durch Transmetallierung, durch den Dimetallspezies von fünf hoch empfindlichen Anionen kristallisiert werden können.

## Photochemie

H. Li, M.-T. Zhang\* — 13326–13330

Tuning Excited-State Reactivity by Proton-Coupled Electron Transfer



## Asymmetrische Katalyse

Y. Kuroda, S. Harada, A. Oonishi, H. Kiyama, Y. Yamaoka, K. Yamada,\* K. Takasu\* — 13331–13335

Use of a Catalytic Chiral Leaving Group for Asymmetric Substitutions at sp<sup>3</sup>-Hybridized Carbon Atoms: Kinetic Resolution of  $\beta$ -Amino Alcohols by *p*-Methoxybenzylation



## Porphyrinoide

B. Liu, T. Yoshida, X. Li,\* M. Stępień, H. Shinokubo, P. J. Chmielewski\* — 13336–13340

Reversible Carbon–Carbon Bond Breaking and Spin Equilibria in Bis(pyrimidinenorcorrole)



## Metallierungen

M. Uzelac, A. R. Kennedy, E. Hevia,\* R. E. Mulvey\* — 13341–13344

Transforming LiTMP Lithiation of Challenging Diazines through Gallium Alkyl Trans-Metal-Trapping

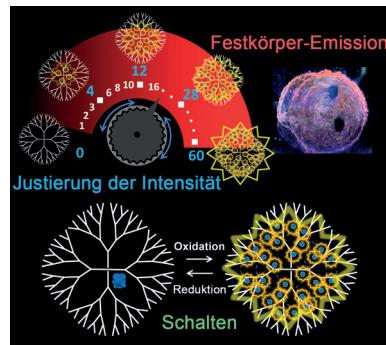


**Dendrimere**

T. Kambe, A. Watanabe, T. Imaoka,  
K. Yamamoto\* **13345 – 13348**



Bismuth Complexes in Phenylazomethine Dendrimers: Controllable Luminescence and Emission in the Solid State



**Leuchtendes Bismut:** Lumineszierende Bismut-Komplexe wurden in Phenylazomethin-Dendrimeren aufgebaut. Die Emissionsintensität der molekularen Dendrimere wurde durch die Anzahl der Bismut-Einheiten kontrolliert. Die Dendrimere lumineszieren auch im Festkörper, und ihre optischen Eigenschaften können mit chemischen und elektronischen Reizen geschaltet werden.

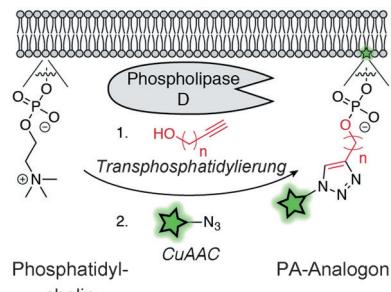
**Bildgebung von Lipiden**

T. W. Bumpus,  
J. M. Baskin\* **13349 – 13352**



A Chemoenzymatic Strategy for Imaging Cellular Phosphatidic Acid Synthesis

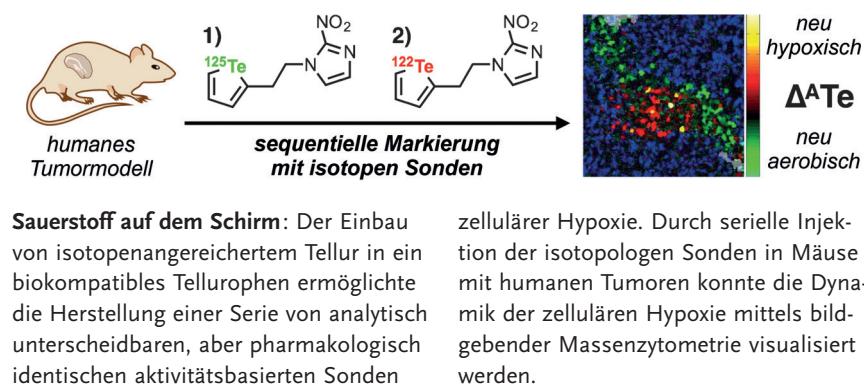
**Leuchtendes Fett:** Phosphatidsäure (PA) ist ein lipidischer sekundärer Botenstoff im zellulären Signalsystem. Um die Orte der PA-Biosynthese durch Phospholipase-D-Enzyme zu visualisieren, wurden Alkohole als chemische Reporter in einer Transphosphatidylierung eingesetzt. Über eine anschließende Cu-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition konnten Fluoreszenzsonden für die intrazelluläre Bildgebung angehängt werden.

**Aktivitätsbasierte Sonden**

L. J. Edgar, R. N. Vellanki, T. D. McKee,  
D. Hedley, B. G. Wouters,  
M. Nitz\* **13353 – 13357**



Isotopologous Organotellurium Probes Reveal Dynamic Hypoxia In Vivo with Cellular Resolution



**Sauerstoff auf dem Schirm:** Der Einbau von isotopenangereichertem Tellur in ein biokompatibles Tellurophen ermöglichte die Herstellung einer Serie von analytisch unterscheidbaren, aber pharmakologisch identischen aktivitätsbasierten Sonden

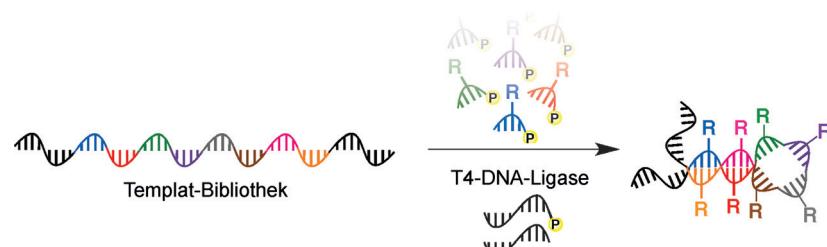
zellulärer Hypoxie. Durch serielle Injektion der isotopologen Sonden in Mäuse mit humanen Tumoren konnte die Dynamik der zellulären Hypoxie mittels bildgebender Massenzytometrie visualisiert werden.

**Modifizierte DNA**

D. Kong, Y. Lei, W. Yeung,  
R. Hili\* **13358 – 13362**

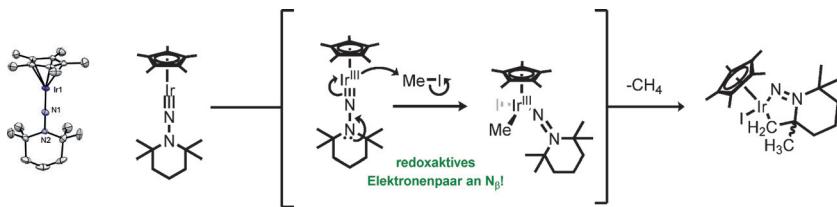


Enzymatic Synthesis of Sequence-Defined Synthetic Nucleic Acid Polymers with Diverse Functional Groups



**DNA-Diversität:** Bibliotheken aus divers funktionalsierten synthetischen Nukleinsäurepolymeren, die bezüglich der chemischen Komplexität an proteinogene Polymere heranreichen, wurden enzymatisch erzeugt. Der DNA-templatisierte

Prozess ermöglichte den sequenzbestimmten Einbau von 16 wählbaren funktionellen Gruppen in eine modulare Kodonbibliothek mit 93.8% Zuverlässigkeit und geringer Sequenzpräferenz.



**Flexibles Koordinationsverhalten:**  $\text{Cp}^*\text{IrN}(\text{TMP})$ , ein terminaler Hydrazido(2-)Komplex eines Metalls der Gruppe 9, wird vorgestellt. In dem Komplex liegt eine Ir-N-Dreifachbindung vor,

und das redoxaktive freie Elektronenpaar an  $\text{N}_\beta$  ermöglicht leichte Oxidationen am formalen  $\text{Ir}^{III}$ -Zentrum über eine Hydrazido(2-)Isodiazabenzen-Valenztautomerisierung.

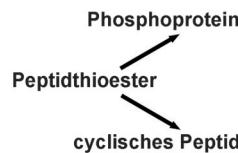
## Organometallchemie

A. J. Pearce, A. A. Cassabaum, G. E. Gast, R. R. Frontier, I. A. Tonks\* — 13363 – 13367

Redox Non-Innocent Behavior of a Terminal Iridium Hydrazido(2-) Triple Bond



**Boc-Synthese leicht gemacht:** Peptid-thioester können durch Boc-Chemie über eine Kombination von milder Säureentschützung (Trifluoressigsäure/Trimethylsilylbromid) und Merrifield-Harz direkt



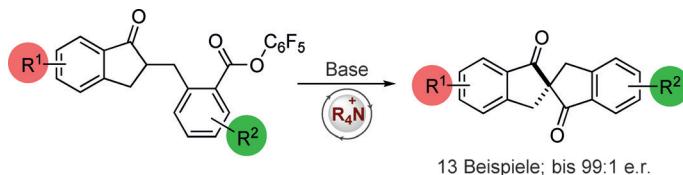
synthetisiert werden. Das Verfahren wurde auf die Synthese von cyclischen Peptiden und ein phosphoryliertes Protein angewendet.

## Peptidsynthese

R. Raz, F. Burlina, M. Ismail, J. Downward, J. Li, S. J. Smerdon, M. Quibell, P. D. White, J. Offer\* — 13368 – 13373



HF-Free Boc Synthesis of Peptide Thioesters for Ligation and Cyclization



**Spirocyclische Architekturen:** Eine katalytische enantioselektive Route zu  $C_1$ - und  $C_2$ -symmetrischen 2,2'-Spirobiindanonen wurde durch eine intramolekulare Enolat-C-Acylierung realisiert. Die Reaktion nutzt

ein chirales Gegenion, um die Acylierung eines in situ erzeugten Enolats zu lenken, und stellt das erste Beispiel einer enantioselektiven phasentransfervermittelten C-Acylierung dar.

## Gegenionengelenkte Katalyse

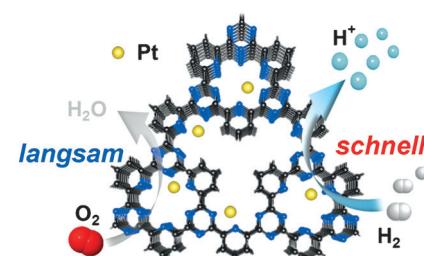
B. F. Rahemtulla, H. F. Clark, M. D. Smith\* — 13374 – 13377



Catalytic Enantioselective Synthesis of  $C_1$ - and  $C_2$ -Symmetric Spirobiindanones through Counterion-Directed Enolate C-Acylation



**Kovalente Triazin-Gerüste mit 2.8 Gew.-% an dispergierten Platinatomen oxidieren Wasserstoff ungefähr ebenso aktiv wie käufliches Pt/C mit 20 Gew.-% Pt. Die isolierten Platinzentren katalysieren selektiv die Wasserstoffoxidation, auch in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff. Diese Beobachtung ist wichtig, weil dadurch die Zersetzung des Kathodenkatalysators während des Anfahrens und Abschaltens von Brennstoffzellen vermieden wird.**



## Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

R. Kamai, K. Kamiya, K. Hashimoto,\* S. Nakanishi\* — 13378 – 13382



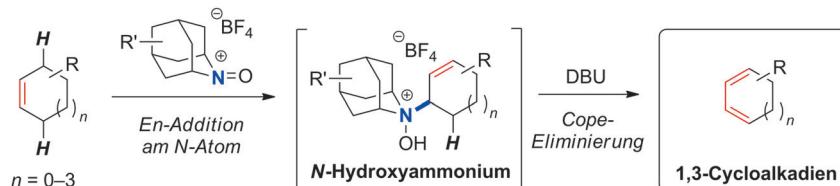
Oxygen-Tolerant Electrodes with Platinum-Loaded Covalent Triazine Frameworks for the Hydrogen Oxidation Reaction



## Inhalt

## Dehydrierung

S. Nagasawa, Y. Sasano,  
Y. Iwabuchi\* ————— 13383–13388



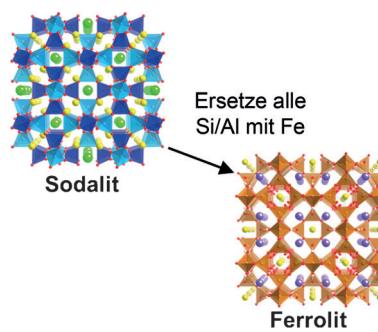
Synthesis of 1,3-Cycloalkadienes from Cycloalkenes: Unprecedented Reactivity of Oxoammonium Salts

**Bevorzugt N statt O:** Methoden für die direkte Umwandlung von Cycloalkenen in Cycloalkadiene mit hoher Chemo- und Regioselektivität sind selten. In einem bequemen Eintopfprozess liefert nun eine

beispiellose Addition von Cycloalkenen am Stickstoffatom von *N*-Oxoammonium-Salzen mit anschließender Cope-Eliminierung Cycloalkadiene bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck.

## Zeolithe

A. M. Latshaw, W. M. Chance,  
G. Morrison, K. D. zur Loye, B. O. Wilkins,  
M. D. Smith, P. S. Whitfield,  
M. J. Kirkham, S. A. Stoian,  
H.-C. zur Loye\* ————— 13389–13393

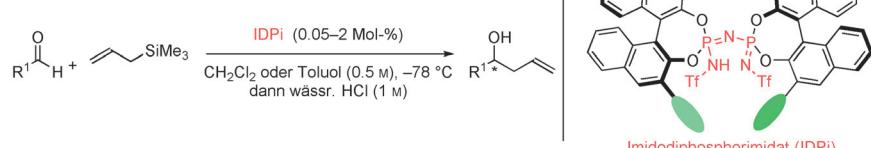


Synthesis of a Ferrolite: A Zeolitic All-Iron Framework

**Ein Ferrolith**, ein Sodalith-artiger Zeolith mit einem reinen Eisen-Gerüst,  $\text{Ba}_8(\text{Fe}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_y(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , wurde nach einer Hydroflux-Methode gezüchtet. Historisch gesehen geschah die Zeotyp-Forschung in Stufen, angetrieben durch die Entdeckung einer neuen Klasse an Zeotypen oder einer neuen Wachstumsmethode. Die Synthese des ersten Ferroliths könnte so die Erschließung eines neuen Feldes im Bereich der Zeotyp-Materialien ermöglichen.

## Organokatalyse

P. S. J. Kaib, L. Schreyer, S. Lee,  
R. Properzi, B. List\* ————— 13394–13397



Extremely Active Organocatalysts Enable a Highly Enantioselective Addition of Allyltrimethylsilane to Aldehydes

**Ein allgemeines und hoch enantioselektives** Verfahren für die katalytische Addition von billigem, ungiftigem, luft- und feuchtigkeitsbeständigem Allyltrimethylsilan an Aldehyde, die Hosomi-Sakurai-Reaktion, wird vorgestellt. Das stark

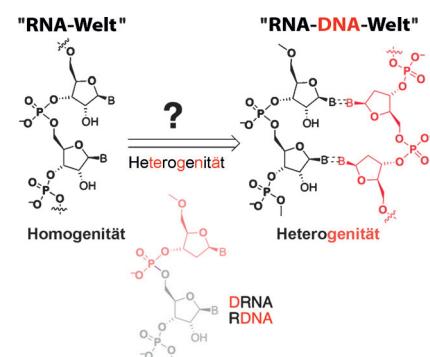
saure Imidodiphosphorimidat (IDPi)-Motiv ermöglicht diese Transformation bei Katalysatorbeladungen von nur 0.05–2.0 Mol-% in ausgezeichneten Ausbeuten und Enantioselektivitäten.

## Chemische Evolution

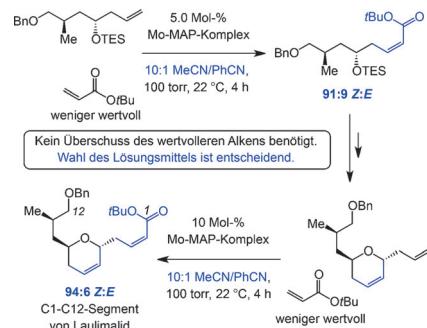
J. V. Gavette, M. Stoop, N. V. Hud,  
R. Krishnamurthy\* ————— 13398–13403

RNA–DNA Chimeras in the Context of an RNA World Transition to an RNA/DNA World

**Getrennt gemeinsam:** Heterogene RNA/DNA-Hybride stellen das Modell eines Übergangs von einer homogenen RNA-Welt in eine RNA/DNA/Protein-Welt in Frage. Ein alternatives Szenario der präbiologischen Anreicherung und gemeinsamen Evolution homogener RNA- und DNA-Systeme wird vorgeschlagen.



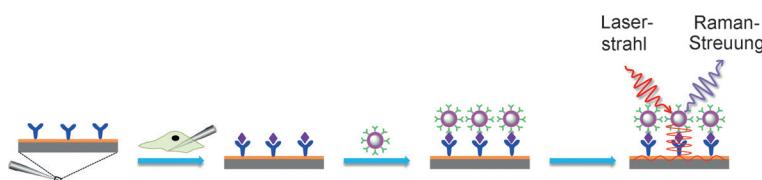
**Lewis-Base benötigt:** Die ersten Beispiele von Z-selectiven katalytischen Kreuzmetathesen unter Bildung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern werden vorgestellt. Die Gegenwart eines Organonitrils ist für hohe Effizienzen erforderlich. Studien zur Aufklärung der Rolle der Lewis-Base, Reaktionen zur Bildung von E,Z-Dienoaten und die Anwendung in der Synthese des C1-C12-Segments von Laulimalid werden beschrieben.



## Olefinkomplexe

E. C. Yu, B. M. Johnson, E. M. Townsend,  
R. R. Schrock,  
A. H. Hoveyda\* **13404 – 13408**

Synthesis of Linear (Z)- $\alpha,\beta$ -Unsaturated Esters by Catalytic Cross-Metathesis. The Influence of Acetonitrile



## Plasmonisches Immunsandwich-Assay

(PISA) wurde zur Analyse von Proteinen entwickelt, die in kleiner Zahl in einzelnen Zellen vorliegen. PISA kombiniert In-vivo-Immunaffinitätsextraktion mit plasmonverstärkter Raman-Streuung (PERS).

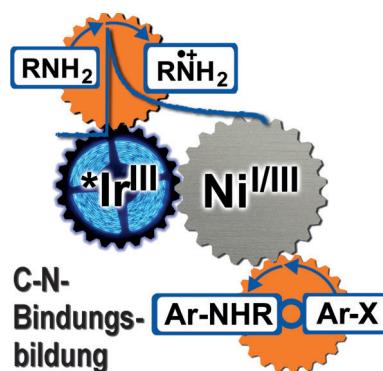
Die Extraktion der Zielproteine erfolgt mit Mikrosonden, die mit monoklonalen Antikörpern oder molekular geprägten Polymeren modifiziert sind. Anschließend werden die Proteine mit Raman-aktiven Nanomarkierungen versehen.

## Analyse einzelner Zellen

J. Liu, D. Yin, S. Wang, H.-Y. Chen,  
Z. Liu\* **13409 – 13412**

Probing Low-Copy-Number Proteins in a Single Living Cell

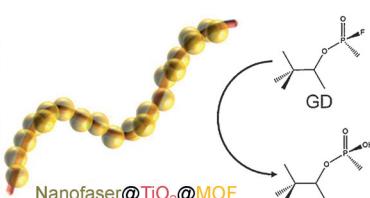
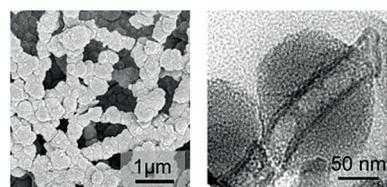
**Licht, Metall, Action:** Eine durch sichtbares Licht vermittelte dual-katalytische Kreuzkupplung wurde entwickelt, die Ir-Photoredoxkatalyse und Ni-Katalyse zur Bildung von C-N-Bindungen kombiniert. Diese milde und einfach anzuwendende Methode funktioniert bei Raumtemperatur ohne rigorosen Sauerstoffausschluss und wurde zur Kreuzkupplung von Arylaminen mit elektronisch und sterisch vielfältigen Aryliodiden und -bromiden genutzt.



## Duale Katalyse

M. S. Oderinde,\* N. H. Jones, A. Juneau,  
M. Frenette, B. Aquila, S. Tentarelli,  
D. W. Robbins,  
J. W. Johanns\* **13413 – 13417**

Highly Chemoselective Iridium Photoredox and Nickel Catalysis for the Cross-Coupling of Primary Aryl Amines with Aryl Halides



**Auf Nanofasern aufgereihte Metall-organische Gerüststrukturen (MOFs)** können chemische Kampfstoffe in Minuten-schnelle abbauen. Die MOF-Nanofaser-

Komposite sind hoch reaktiv gegen Modellsubstanzen und gegen das Nervengift Soman (GD).

## Metall-organische Gerüste

J. Zhao, D. T. Lee, R. W. Yaga, M. G. Hall,  
H. F. Barton, I. R. Woodward,  
C. J. Oldham, H. J. Walls, G. W. Peterson,\*  
G. N. Parsons\* **13418 – 13422**

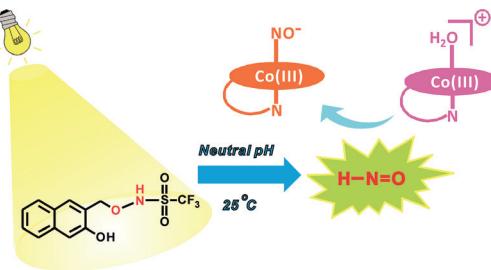
Ultra-Fast Degradation of Chemical Warfare Agents Using MOF–Nanofiber Kebabs

## Inhalt

## Photoaktivierung

Y. Zhou, R. B. Cink, R. S. Dassanayake,  
A. J. Seed, N. E. Brasch,\*  
P. Sampson\* **13423 – 13426**

 Rapid Photoactivated Generation of Nitroxyl (HNO) under Neutral pH Conditions



**Spot an!** Ein Vertreter einer neuen Klasse photoaktivierbarer Nitroxyl(HNO)-Donoren wird vorgestellt. Unter Anregung mit Xenon-Licht zersetzt sich der HNO-Donor binnen Sekunden bei pH-neutralen

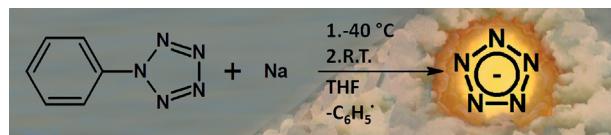
Bedingungen. Solche HNO-Donoren bieten sich für chemische und biochemische Studien zum Wirkmechanismus von HNO an.



## Stickstoffheterocyclen

B. Bazanov, U. Geiger, R. Carmieli,  
D. Grinstein, S. Welner,  
Y. Haas\* **13427 – 13429**

 Detection of Cyclo- $\text{N}_5^-$  in THF Solution



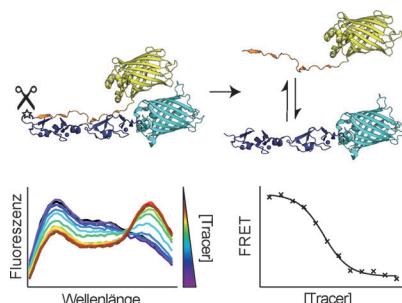
**Das Cyclopentazolat-Anion** (cyclo- $\text{N}_5^-$ ), das für die weitere Entwicklung der Poly-stickstoffchemie wichtig sein wird, wurde in THF synthetisiert und durch HPLC/MS nachgewiesen. Die Synthese erfolgte durch die Reduktion von Phenylpentazol

mit einem Alkalimetall in THF und anschließende Dissoziation. Die Verbindung ist unter  $-40^\circ\text{C}$  dauerhaft stabil und hat bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit von einigen Minuten.

## Protein-Protein-Wechselwirkungen

N. O. Robertson, M. Shah,  
J. M. Matthews\* **13430 – 13433**

 A Quantitative Fluorescence-Based Assay for Assessing LIM Domain–Peptide Interactions



**Durch Protein-Engineering** wurden LIM-Domänen von aggregationsanfälligen LIM-only-Proteinen mit ihren intrinsisch ungeordneten Bindungspartnern über einen spaltbaren Linker fusioniert und fluoreszenzmarkiert. Fluoreszenzmessungen nach Spaltung des Linkers ergaben, dass spezifische LIM-Partner-Komplexe überraschend verschiedene Gleichgewichte und kinetische Bindungseigenschaften aufweisen.

## Cycloadditionen

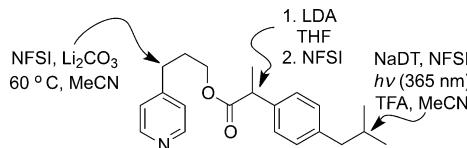
N. C. Gerstner, C. S. Adams, M. Tretbar,  
J. M. Schomaker\* **13434 – 13437**

 Stereocontrolled Syntheses of Seven-Membered Carbocycles by Tandem Allene Aziridination/[4+3] Reaction



**Sieben als magische Zahl:** Eine Tandemsequenz aus Aziridinierung, [4+3]-Cyclisierung und Reduktion überführt homoallenische Sulfamate in aminierte Cycloheptane. Dabei lässt sich die relative Stereochemie an fünf aufeinander-

folgenden Kohlenstoff-Stereozentren über die Wahl des Lösungsmittels vorgeben. Ausgehend von den Produkten dieser Sequenz wurden komplexe Molekülgerüste mit bis zu sieben benachbarten Stereozentren erhalten.



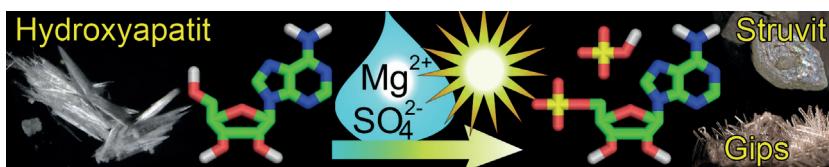
**Spät – und genau zur rechten Zeit:** Ein robustes metallfreies Verfahren zur direkten Fluorierung nichtaktivierter Pyridyl-C–H-Bindungen ist sehr gut mit funktionellen Gruppen verträglich und ergänzt in Bezug auf die Selektivität bestehende C–

H–Fluorierungsstrategien. Durch den Einsatz im späten Synthesestadium lassen sich Basizität, Lipophilie und Stoffwechselbeständigkeit von Alkylpyridin-Wirkstoffen gezielt verändern.

## Fluorierungen

M. Meanwell, M. B. Nodwell, R. E. Martin, R. Britton\* ————— 13438 – 13442

A Convenient Late-Stage Fluorination of Pyridyl C–H Bonds with *N*-Fluoro-benzenesulfonimide



**Phosphat im präbiotischen Tümpel:** In einem  $\text{MgSO}_4$ -haltigen Harnstoff/Ammoniumformiat/Wasser-Eutektikum verändert sich Hydroxyapatit unter evaporativer Paragenese besser löslicher Mineralien. Das Lösungsmittel eignet sich ausge-

zeichnet für die Phosphorylierung von Nukleotiden durch solubilisiertes Phosphat und könnte beim Verdampfen harnstoffreicher wässriger Tümpel auf der frühen Erde regelmäßig entstanden sein.

## Ursprung des Lebens

B. Burcar, M. Pasek, M. Gull, B. J. Cafferty, F. Velasco, N. V. Hud,\*  
C. Menor-Salván\* ————— 13443 – 13447

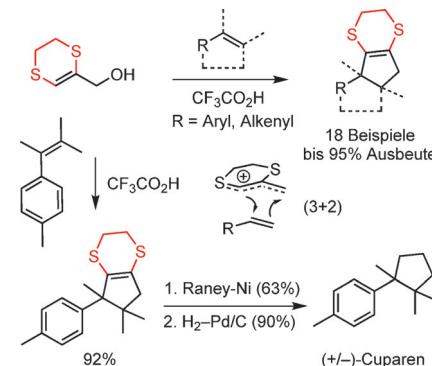
Darwin's Warm Little Pond: A One-Pot Reaction for Prebiotic Phosphorylation and the Mobilization of Phosphate from Minerals in a Urea-Based Solvent



## Titelbild



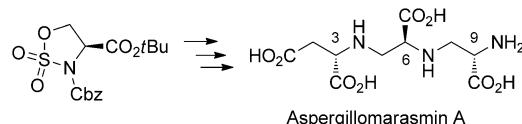
**Alles im Griff:** Ethandithiol wurde als temporäre Gruppierung eingeführt, um die Reaktivität des Allylkations zu steuern. Ein Thionium-stabilisiertes Carbokation wurde somit unter sauren Bedingungen aus Allylalkohol erzeugt und direkt in der (3+2)-Cycloaddition mit einer Reihe von Alkenen-substraten zur Bildung von Cyclopentanprodukten eingesetzt (siehe Schema). Eine kurze Totalsynthese des Naturstoffs Cuparen in racemischer Form wird ebenfalls beschrieben.



## Synthesemethoden

J. Hullaert, J. M. Winne\* ————— 13448 – 13452

(5,6-Dihydro-1,4-dithiin-2-yl)methanol as a Versatile Allyl-Cation Equivalent in (3+2) Cycloaddition Reactions



**Aspergillomarasmin A** und verwandte Naturstoffe wurden über eine Sulfamidat-Route synthetisiert und anschließend Struktur-Aktivitäts-Studien unterzogen. Während das natürliche *LLL*-Isomer von AMA die Aktivität des Enzyms NDM-

1 in vitro und in Zellen auch weiterhin am effektivsten hemmt, erwies sich die Struktur als hoch tolerant gegenüber stereochemischer Modifizierung in 3-, 6- und 9-Stellung. Cbz = Benzyloxycarbonyl.

## Inhibitoren

S. A. Albu, K. Koteva, A. M. King,  
S. Al-Karmi, G. D. Wright,\*  
A. Capretta\* ————— 13453 – 13456

Total Synthesis of Aspergillomarasmine A and Related Compounds: A Sulfamidate Approach Enables Exploration of Structure–Activity Relationships



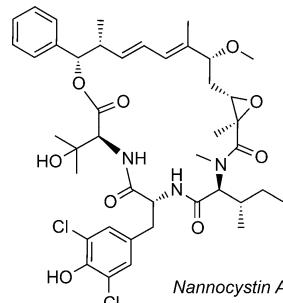
**Totalsynthese**

L. Liao, J. Zhou, Z. Xu,\*  
T. Ye\* **13457–13460**



Concise Total Synthesis of Nannocystin A

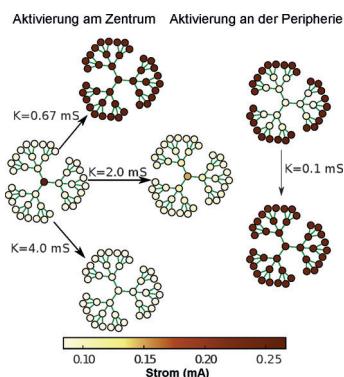
**Mal schnell überprüft:** Eine kurze Totalsynthese des antiproliferativen Naturstoffs Nannocystin A bestätigt dessen relative und absolute stereochemische Konfiguration. Die Synthese beruht auf vinyloger Mukaiyama-Aldolreaktion, Sharpless-Epoxidierung, Olefinmetathese, Mitsunobu-Reaktion und Suzuki-Makrocyclisierung als Schlüsselschritte.

**Selbstorganisationsphänomene**

N. E. Kouvaris,\* M. Sebek,  
A. S. Mikhailov, I. Z. Kiss **13461–13464**



Self-Organized Stationary Patterns in Networks of Bistable Chemical Reactions



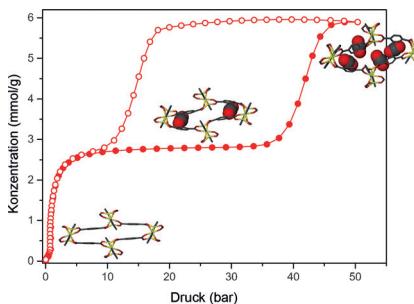
**Gesetz und Ordnung:** Ein klassisches Beispiel für Selbstorganisation in chemischen und biologischen Systemen ist die Turing-Instabilität. Nun wurde ein alternativer Mechanismus für die Entstehung stationärer Muster in komplexen Netzwerken durch eine Kombination von Experimenten und Theorie untersucht. Es wurde gefunden, dass solche Muster in Netzwerken bistabiler Elemente durch Pinning der Aktivierungsausbreitung an kritischen Netzwerknoten auftreten (siehe Bild).

**CO<sub>2</sub>-Sorption**

P. Lama, H. Aggarwal,  
C. X. Bezuidenhout,  
L. J. Barbour\* **13465–13469**



Giant Hysteretic Sorption of CO<sub>2</sub>: In Situ Crystallographic Visualization of Guest Binding within a Breathing Framework at 298 K



Ein dynamisches Zn<sup>II</sup>-MOF wird vorgestellt, das unter CO<sub>2</sub>-Druck ein extremes Atmungsverhalten zeigt. Das Zn<sup>II</sup>-MOF nutzt zwei Mechanismen zur Öffnung seiner Struktur, um die CO<sub>2</sub>-Aufnahme zu erhöhen: eine Scherenbewegung des Gitters und ein Verkippen der Terephthalat-Benzolringe und 1,2,3-Triazolat-Paddel.

**Kreuzkupplungsreaktionen**

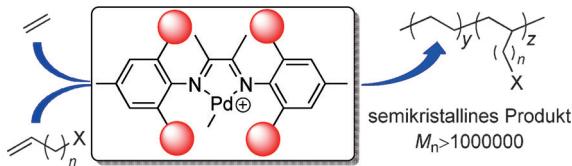
E. Gioria, J. del Pozo,  
J. M. Martínez-Ilarduya,  
P. Espinet\* **13470–13474**



Promoting Difficult Carbon–Carbon Couplings: Which Ligand Does Best?

**Ausgequetscht:** Der Komplex *cis*-[Pd-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] wurde als „Zähler“ genutzt, um den Effekt von Liganden auf die reduktive Eliminierung in einer C-C-Bindungsbildung direkt zu quantifizieren. Die Liganden konnten klassifiziert und mit anderen verglichen werden. Der Komplex ist ein guter Präkatalysator für die katalytische Palladium(0)-Spezies PdL<sub>n</sub>.





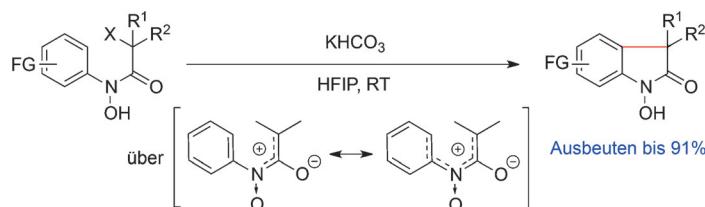
**Die Kettenwanderung** des von Brookhart entwickelten  $\alpha$ -Diimin-Palladium-Katalysators wurde durch Ligandenmodifikation deutlich reduziert. Ein neu entwickelter  $\alpha$ -Diimin-Palladium-Katalysator ermöglicht

so die Copolymerisation von Ethylen mit mehreren polaren Monomeren zu semi-kristallinen Copolymeren mit einem Molekulargewicht von fast oder gar über 1 000 000 Da.

## Copolymerisationen

S. Dai, C. Chen\* — 13475–13479

Direct Synthesis of Functionalized High-Molecular-Weight Polyethylene by Copolymerization of Ethylene with Polar Monomers



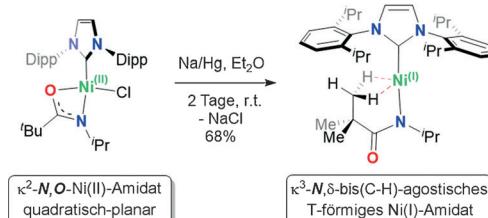
**Sanfte Vorgehensweise:** Die Titelreaktion läuft unter schwach basischen Bedingungen bei Raumtemperatur ab und ist mit einer Reihe funktioneller Gruppen verträglich. Sie bietet einen alternativen

Zugang zu Oxindolen und ihren biologisch aktiven Derivaten. FG = funktionelle Gruppe, HFIP = 1,1,1,3,3-Hexafluor-2-propanol.

## Heterocyclensynthese

W. Ji, Y. A. Liu, X. Liao\* — 13480–13483

Transition-Metal-Free Synthesis of *N*-Hydroxy Oxindoles by an Aza-Nazarov-Type Reaction Involving Azaoxyallyl Cations



**Agostisch, nicht agnostisch:** Zwei- und dreifach koordinierte Amidat-Ni<sup>I</sup>-Komplexe wurden durch Reduktion der entsprechenden Ni<sup>II</sup>-Vorstufen synthetisiert. Eine drastische Änderung des Bindungs-

modus wird bei der Reduktion von Ni<sup>II</sup> zu Ni<sup>I</sup> beobachtet. Die Ni<sup>I</sup>-Derivate schließen einen beispiellosen Ni<sup>I</sup>-Bis(C-H)-agostischen Komplex und einen zweifach koordinierten Ni<sup>I</sup>-Komplex ein.

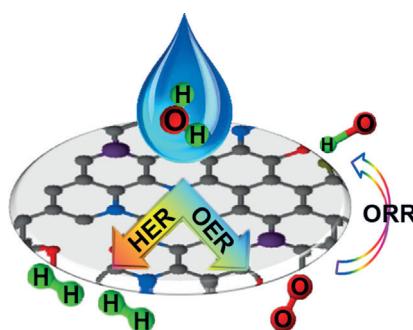
## Agostische Komplexe

D. D. Beattie, E. G. Bowes, M. W. Drover, J. A. Love,\* L. L. Schafer\* — 13484–13489

Oxidation State Dependent Coordination Modes: Accessing an Amide-Supported Nickel(I)  $\delta$ -bis(C-H) Agostic Complex



**Ein Hattrick:** Die Kombination einer energieautarken Einheit zur Wasserspaltung mit einer Zn-Luft-Batterie auf der Grundlage eines dreifach (N, P, F) dotierten metallfreien multifunktionellen Graphenelektrokatalysators liefert Wasserstoff- und Sauerstoffgas aus Wasser mit hoher Geschwindigkeit. ORR = Sauerstoffreduktionsreaktion, OER = Sauerstoffentwicklungsreaktion, HER = Wasserstoffentwicklungsreaktion.



## Elektrochemische Wasserspaltung

J. Zhang, L. Dai\* — 13490–13494

Nitrogen, Phosphorus, and Fluorine Tri-doped Graphene as a Multifunctional Catalyst for Self-Powered Electrochemical Water Splitting



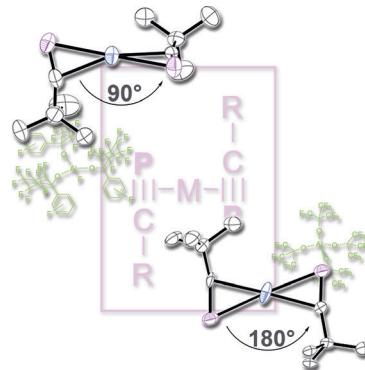
**Phosphaalkin-Komplexe**

E.-M. Rummel, P. Mastrolilli, S. Todisco, M. Latronico, G. Balázs, A. V. Virovets, M. Scheer\* **13495–13499**



Homoleptic Phosphaalkyne Complexes of Silver(I)

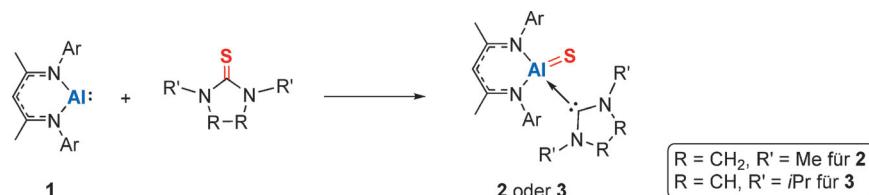
**Einfach und doch komplex:** Homoleptische Phosphaalkin-Komplexe wurden synthetisiert und charakterisiert. Quadratisch-planare und tetraedrische Koordinationsumgebungen wurden für  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$  an einem Silberkation beobachtet, wobei die zuletzt genannte Struktur gemäß Dichtefunktionalrechnungen thermodynamisch günstiger ist. Reaktionen mit Donormolekülen ergeben trigonal-planar koordinierte heteroleptische Komplexe.

**Aluminium-Komplexe**

T. Chu, S. F. Vyboishchikov, B. Gabidullin, G. I. Nikonov\* **13500–13505**



Oxidative Cleavage of C=S and P=S Bonds at an Al<sup>I</sup> Center: Preparation of Terminally Bound Aluminum Sulfides



**Doppelt gut:** Die Reaktion von cyclischen Thioharnstoffen mit der Aluminium(I)-Verbindung **1** ( $\text{Ar} = 2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) führte zur oxidativen Spaltung der C=S-Bindung und der Bildung monomerer Aluminium-Komplexe **2** und **3** mit einer NHC-stabilisierten Al=S-Doppelbindung (siehe Schema). **1** reagierte in ähnlicher Weise mit  $\text{Ph}_3\text{P=S}$  unter Spaltung der P=S-Bindung. Die Al=S-Doppelbindung in **2** ging eine Cycloaddition mit Phenylisothiocyanat ein.

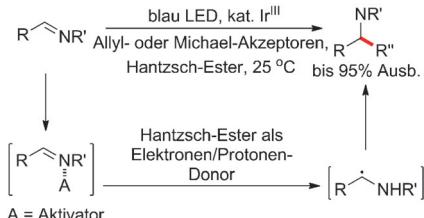
**Photochemie**

L. Qi, Y. Chen\* **13506–13509**



Polarity-Reversed Allylations of Aldehydes, Ketones, and Imines Enabled by Hantzsch Ester in Photoredox Catalysis

**Sichtbares Licht** induziert Allylierungen und intermolekulare Michael-Additionen von Aldehyden, Ketonen und Iminen unter Polaritätsumkehr. Der chemoselektive Prozess hat ein breites Substratspektrum, und Alkylimine wurden erstmals in einer Dreikomponentenreaktion eingesetzt. Mechanistische Studien deuten auf die Bildung von Ketyl- oder  $\alpha$ -Aminoalkyl-Radikalen durch eine Ein-Elektronen-Reduktion hin.

**Organokatalyse**

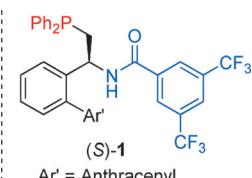
P. Chen, Z. Yue, J. Zhang, X. Lv, L. Wang, J. Zhang\* **13510–13514**



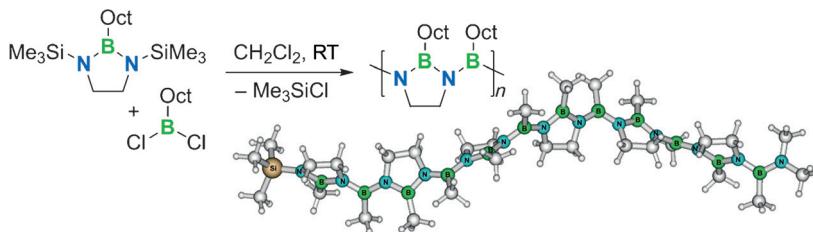
Phosphine-Catalyzed Asymmetric Umpolung Addition of Trifluoromethyl Ketimines to Morita–Baylis–Hillman Carbonates



**Unter milden Bedingungen** liefert die Titelreaktion optisch aktive Trifluormethylamine mit einem tertiären Stereozentrum. Das Verfahren zeichnet sich durch



einen breiten Substratbereich, hohe Enantioselektivitäten und einfache Skalierung aus. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.



**B-N-B-N-B-N ...** Poly(iminoborane) sind schwer fassbare Polymere mit anorganischem Rückgrat, die formal mit Polyacetylen isoelektronisch sind. Das erste Oligo(iminoboran) mit wohldefinierter Mikrostruktur wurde nun durch einen Ansatz, der die unerwünschte Bildung von

cyclischen Produkten unterbindet, zugänglich gemacht. Das im Wesentlichen lineare Oligomer nimmt eine helikale Konformation in Lösung an. UV-Anregung ist mit einem Ladungstransfer von N zu B verbunden.

## B-N-Polymeren

O. Ayhan, T. Eckert, F. A. Plamper,  
H. Helten\* **13515 – 13519**

Poly(iminoborane): Eine schwer fassbare Klasse von anorganischen Hauptgruppenpolymeren?



**Ein einfaches Boran**, Triphenylboran (BPh<sub>3</sub>), katalysiert die chemoselektive Reduktion tertärer Amide mit Hydrosilanen zu Aminen in Gegenwart von Halogen-, Ester-, Nitro-, Cyan-, Keto- und Iminogruppen. Ein konjugiertes Amid wird zum α-Silylamid reduziert.

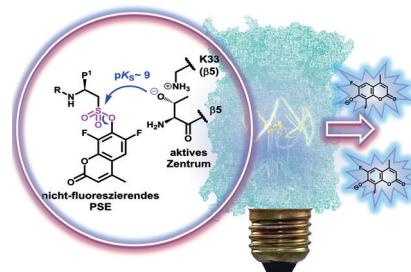
## Reduktionen

D. Mukherjee, S. Shirase, K. Mashima,  
J. Okuda\* **13520 – 13523**

Triphenylboran-katalysierte chemoselektive Reduktion von tertären Amiden zu Aminen



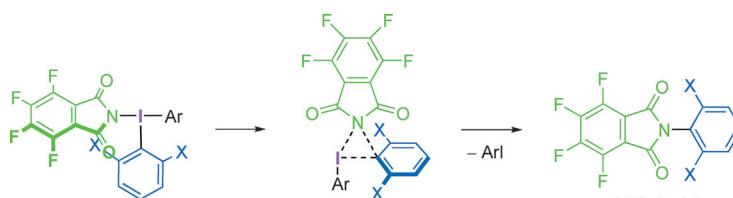
**Ein regelbares Licht:** Die Wirksamkeit von Sulfonsäureestern als Proteasominhibitoren kann über den pK<sub>s</sub>-Wert der Abgangsgruppe reguliert werden. Das Einbringen eines fluoreszierenden Farbstoffes als Abgangsgruppe ermöglicht die direkte Messung der Proteasomaktivität und kann zur Quantifizierung genutzt werden. Das hier gezeigte Konzept könnte zukünftige Arbeiten an anderen Hydrolasen inspirieren.



## Sondenentwicklung

C. Dubiella,\* H. Cui,  
M. Groll\* **13524 – 13528**

Regulierbare Sonden mit direktem Fluoreszenzsignal für das konstitutive und das Immunoproteasom



**Je gehinderter, desto besser:** Eine metallfreie Kupplung von Diaryliodonium-Salzen mit Kaliumtetrafluorophthalimid und verwandten Stickstoffquellen ermöglicht einen allgemeinen Zugang zu

N-arylierten Anilinen mit 2,6-Disubstitutionsmuster am Arenring. Auch 2,6-disubstituierte Aniline – wichtige Bausteine in pharmazeutisch relevanten Strukturen – werden auf diese Weise erhalten.

## Synthesemethoden

N. Lucchetti, M. Scalone, S. Fantasia,  
K. Muñiz\* **13529 – 13533**

Sterisch anspruchsvolle 2,6-disubstituierte Aniline durch direkte C-N-Bindungsknüpfung an Iod(III)-Zentren

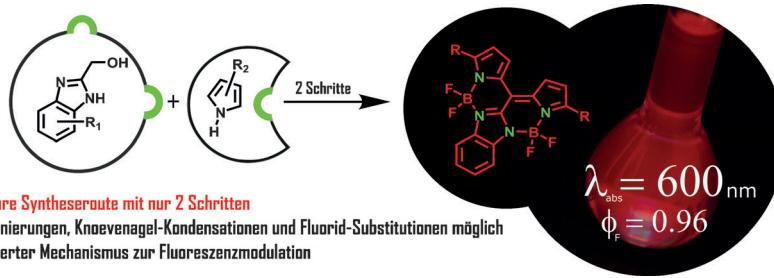


## Inhalt

## Fluorophore

L. J. Patalag, P. G. Jones,  
D. B. Werz\* **13534–13539**

BOIMPYs – ein schneller Zugang zu einer Familie rot emittierender Fluorophore und NIR-Farbstoffe



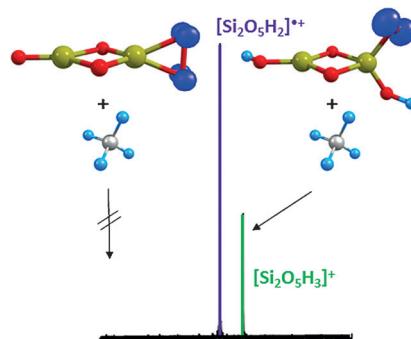
**Rotes Licht aus neuer Quelle:** Zwei Synthesestufen eröffnen den Zugang zu einer neuen Familie hochfluoreszierender Fluorophore. Zwei  $\text{BF}_2$ -Einheiten ermöglichen eine effiziente Nutzung der *meso*-Position

sowie Absorptionswellenlängen bei  $\lambda \approx 600$  nm. Die strukturelle Ähnlichkeit zu BODIPY-Fluorophoren erlaubt die Übertragung vieler Varianten der Postfunktionalisierung.

## Methanaktivierung

X. Sun, S. Zhou, M. Schlangen,  
H. Schwarz\* **13540–13543**

Thermische Methanaktivierung durch  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{+}$  und  $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^{+}$ : Reaktivitätssteigerung durch Hydrierung



**Zwei Wasserstoffatome machen den Unterschied:** Während das Radikalzwitterion  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{+}$  die H-Abspaltung aus Methan in der Gasphase nicht katalysiert, ist das hydrierte Analogon  $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^{+}$  dabei hoch aktiv. Als Gründe wurden eine Umverteilung der Spindichte und damit die Erzeugung eines aktiven Zentrums in Form einer terminalen Oxogruppe ermittelt. Letztere ermöglicht dann eine effiziente homolytische C-H-Spaltung.

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

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

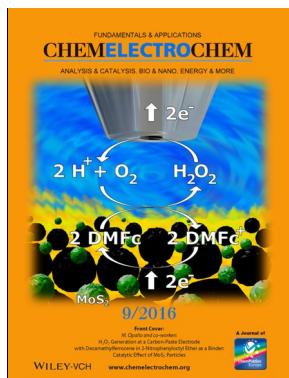
Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

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

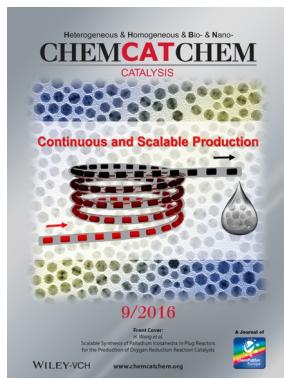
Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

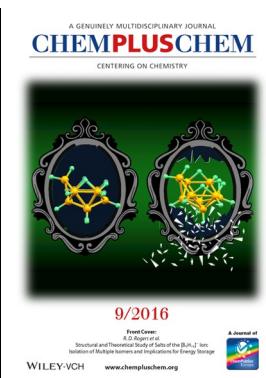
## Weitere Informationen zu:



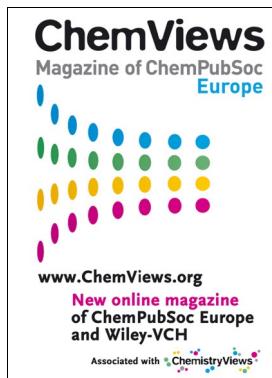
[www.chelelectrochem.org](http://www.chelelectrochem.org)



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



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



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

# Angewandte Berichtigung

Bei der Schätzung der Enthalpieänderung  $\Delta H$  für die Reaktion (1),



in der die Schwefelgerüste von  $\text{H}_3\text{S}$  (s) und  $(\text{SH}^-)(\text{H}_3\text{S}^+)$  (s) die bcc-Struktur aufweisen (Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  mit  $a = 3.089 \text{\AA}$ ),<sup>[1,2]</sup> ist den Autoren dieser Zuschrift ein Fehler unterlaufen; statt der gesamten Energie von  $\text{H}_2$  rechneten sie lediglich mit der halben Energie. Für die  $P4mm$ -,  $Cmmm$ -,  $Cmc21$ - und  $Ima2$ -Strukturen von  $(\text{SH}^-)(\text{H}_3\text{S}^+)$  (s) betragen die korrekten  $\Delta H$ -Werte  $-3.200$ ,  $-3.511$ ,  $-3.559$  bzw.  $-3.582$  eV. Für 200 K sind die korrekten  $\Delta G$ -Werte  $-3.219$ ,  $-3.529$ ,  $-3.578$  bzw.  $-3.601$  eV. Für diese Schätzungen wurde die berechnete Energie von  $\text{H}_2$  für seine Struktur bei Umgebungsdruck verwendet. Zur Schätzung von  $\Delta H$ -Werten bei Ultrahochdruck  $P$  muss der VP-Term betrachtet werden ( $V$  ist das Zellvolumen). In den Rechnungen haben die  $Im\bar{3}m$ -Struktur von  $\text{H}_3\text{S}$  (s) und die Struktur von  $(\text{SH}^-)(\text{H}_3\text{S}^+)$  (s) dasselbe Zellvolumen, sodass der VP-Term ihre relativen Energien nicht beeinflusst. Man muss aber den VP-Term für  $\text{H}_2$  bei Reaktion (1) beachten.

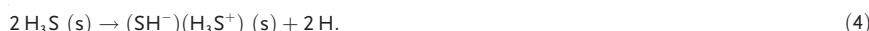
Bei Schätzungen für die Enthalpieänderung  $\Delta H$  dieser Reaktion wurde die Energie von  $\text{H}_2$  unter Umgebungsbedingungen verwendet, obwohl die Reaktion unter Ultrahochdruck stattfindet, weil  $\text{H}_2$  (g) unter Ultrahochdruck höchstwahrscheinlich als H-Atome vorliegen würde, die an die Oberfläche der Re-Metall-Dichtung binden und dort Re-H-Bindungen bilden. Es ist bekannt, dass  $\text{H}_2\text{S}$  (g) sich unter Umgebungsbedingungen auf Re-Metallocberflächen in  $\text{S}(\text{ads})$  und  $\text{H}_2(\text{g})$  zersetzt (Reaktion (2)):<sup>[3]</sup>



Studien zur  $\text{NH}_3$ -Bildung aus einem  $3 \text{H}_2 + \text{N}_2$ -Gemisch auf Übergangsmetallfilmen haben gezeigt,<sup>[4]</sup> dass  $\text{H}_2$  auf einer Re-Oberfläche in die Atome dissoziiert (z. B. unter 20 atm Druck bei 673 K; Reaktion (3)),



und dass diese Dissoziation nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Ferner ist bekannt, dass adsorbiertes  $\text{H}_2$  auf einer Re-Metallocberfläche in H-Atome dissoziert.<sup>[5]</sup> Da sich  $\text{H}_2$  unter mäßigem Druck auf einer Re-Metallocberfläche leicht in 2 H-Atome spaltet, ist es nicht sinnvoll, den VP-Term für  $\text{H}_2$  unter Ultrahochdruck zu betrachten. Stattdessen muss  $\Delta H$  der Reaktion (4) berücksichtigt werden.



Die deutlich negative  $\Delta H$ , die unter Verwendung von Gl. (1) mit der Energie von  $\text{H}_2$  unter Umgebungsbedingungen geschätzt wurde, ist höchstwahrscheinlich kleiner als die  $\Delta H$  für Gl. (4), den die Dissoziation von  $\text{H}_2$  (g) in 2 H auf einer Re-Metallocberfläche ist schon unter mäßigem Druck energetisch günstig.

Unter Ultrahochdruck wurde für  $\text{H}_2\text{S}$  (g) die Reaktion (5) postuliert.<sup>[1,6,7]</sup>



Falls diese Reaktion stattfindet, kann sie mithilfe von Gl. (2), (3), (4) und (6) erklärt werden.



Will man die Plausibilität von Reaktion (5) bewerten, sollte man die Reaktion (7),



Structure and Composition of the 200 K-Superconducting Phase of  $\text{H}_2\text{S}$  at Ultrahigh Pressure: The Perovskite  $(\text{SH}^-)(\text{H}_3\text{S}^+)$

E. E. Gordon, K. Xu, H. Xiang,  
A. Bussmann-Holder, R. K. Kremer,  
A. Simon,\* J. Köhler,\*  
M.-H. Whangbo\* **3746–3748**

*Angew. Chem.* **2016**, *128*

DOI: 10.1002/ange.201511347

betrachten, in der S (s) die  $\beta$ -Po-Struktur von elementarem Schwefel darstellt.<sup>[1]</sup> Rechnungen der Autoren zeigen, dass  $\Delta H$  für Gl. (7) unter Ultrahochdruck exotherm ist. Unter 160 GPa ergeben sich für die *P4mm*-, *Cmmm*-, *Cmc2<sub>1</sub>*- und *Ima2*-Strukturen von  $(\text{SH}^-)(\text{H}_3\text{S}^+)$   $\Delta H$ -Werte von  $-3.630$ ,  $-3.163$ ,  $-3.091$  bzw.  $-3.056$  eV. Auf der Grundlage von Gl. (1) und (7) ließe sich spekulieren, ob  $\text{H}_2\text{S}$  unter Ultrahochdruck vollständig in elementaren S umgewandelt wird. Dem ist aber nicht so, denn Reaktion (2) ist nur auf der Re-Metallocberfläche möglich, und Wasserstoff wandert nicht in das Re-Metall ein. Nach der vollständigen Belegung mit Re-H-Bindungen würde die Oberfläche ihre Aktivität verlieren.

Werden also die katalytischen Effekte der Oberfläche der Re-Metalldichtung auf  $\text{H}_2$  (g) und  $\text{H}_2$  (g) mit einbezogen, so ist es wahrscheinlich, dass  $\Delta H$  für Gl. (4) deutlich negativ ist. Für die H-Atome ist es energetisch günstiger, Re-H-Bindungen an der Re-Metallocberfläche zu bilden, als in das Gitter von  $(\text{SH}^-)(\text{H}_3\text{S}^+)$  (s) einzudringen und  $\text{H}_3\text{S}$  (s) zu bilden.

Die Autoren danken Dr. Igor Mazin und Dr. Noam Bernstein für den Hinweis, die Rechnungen zu überprüfen.

- 
- [1] M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa, K. Shimizu, M. I. Eremets, A. P. Drozdov, I. A. Troyan, N. Hirao, Y. Ohishi, arXiv:1509.03156v1.
  - [2] D. Duan, X. Huang, F. Tian, D. Li, H. Yu, X. Liu, Y. Ma, B. Liu, W. Tian, T. Cui, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 180502.
  - [3] A. G. Burden, J. Grant, J. Martos, R. B. Moyes, P. B. Wells, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1981**, *72*, 95.
  - [4] J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, *Surf. Sci. Rep.* **1991**, *14*, 1.
  - [5] M. Fadoni, L. Lucarelli, *Studies Surf. Sci. Catal.* **1999**, *120A*, 177.
  - [6] N. Bernstein, C. S. Hellberg, M. D. Johannes, I. I. Mazin, M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 060511.
  - [7] A. F. Goncharov, N. Goldman, L. E. Fried, J. C. Crowhurst, I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy, J. M. Zaug, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 125508.

## Angewandte Berichtigung

Programming A Molecular Relay for Ultrasensitive Biodetection through  $^{129}\text{Xe}$  NMR

Y. Wang, B. W. Roose,  
J. P. Philbin, J. L. Doman,  
I. J. Dmochowski\* **1765–1768**

*Angew. Chem.* **2016**, *128*

DOI: 10.1002/ange.201508990

Die Danksagung in dieser Zuschrift muss wie folgt lauten:

„This work was supported by NIH R01-GM097478 and CDMRP-LCRP Concept Award no. LC130824. The ITC was purchased via NIH S10-DO016260. We thank Drs. George Furst and Jun Gu for assistance with NMR spectroscopy. We thank Dr. David Christianson for the CAII plasmid and assistance with crystallography. This work is based upon research conducted at the Northeastern Collaborative Access Team beamlines, which are funded by the National Institute of General Medical Sciences from the National Institutes of Health (P41 GM103403). This research used resources of the Advanced Photon Source, a U.S. Department of Energy (DOE) Office of Science User Facility operated for the DOE Office of Science by Argonne National Laboratory under Contract No. DE-AC02-06CH11357. Use of the Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, SLAC National Accelerator Laboratory, is supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences under Contract No. DE-AC02-76SF00515. The SSRL Structural Molecular Biology Program is supported by the DOE Office of Biological and Environmental Research, and by the National Institutes of Health, National Institute of General Medical Sciences (including P41GM103393).“