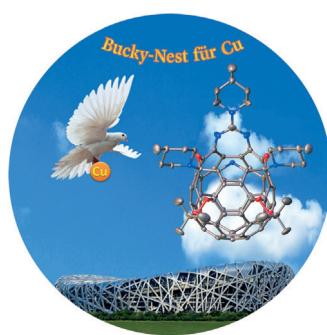


... , in denen ein Metall ein negativ geladenes Anion bildet, in diesem Fall Pt^{2-} -Ionen, wird durch das neuartige Caesiumplatinidhydrid $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ repräsentiert. In der Zuschrift auf S. 15059 ff. zeigen A.-V. Mudring und V. Smetana, wie die Existenz dieser Verbindung sowie ihre Eigenschaften, die durch eine Bandlücke im sichtbaren Bereich und optische Transparenz gekennzeichnet sind, den experimentellen Beleg für die relativistische Stabilisierung des $\text{Pt}-6s^2$ -Zustands liefern.

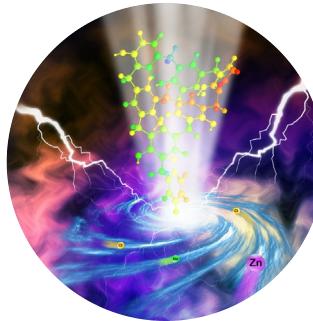
Organokatalyse

K. Moriyama et al. beschreiben in der Zuschrift auf S. 14766 ff., dass die oxidative Kupplung geschützter Amine mit silylierten Nucleophilen durch ein Nitroxylradikal katalysiert werden kann.



Fullerenbasierte Makrocyclen

In der Zuschrift auf S. 14810 ff. stellen L. B. Gan et al. einen N_2O -Heterocyclus mit C_{60} -Gerüst vor. Der fullerenbasierte Makrocyclus zeigt beispiellose Reaktivität gegen Fluoridionen und Kupfersalze.



Aerogele

In der Zuschrift auf S. 14843 ff. beschreiben N. Fechler, M. Antonietti, S. H. Yu et al. die Polymerisation von Phenol-Formaldehyd-Harzen unter hypersalinen Bedingungen zur Synthese von schaumartigen Kohlenstoffaerogelen.

So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: 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

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

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

Online Open:

Margitta Schmitt

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

Abonnements:

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

Telefax: (+49) 62 01-606-550

Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinental-europa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter www.gdch.de 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*

14712 – 14715

Autoren-Profile



„Mein Motto ist: ‚Es gibt keine goldene Regel.‘ Ich warte auf die Entdeckung von löslichem Kaffee, der wirklich richtig gut schmeckt ...“
Dies und mehr von und über Lawrence R. Sita finden Sie auf Seite 14716.

Lawrence R. Sita _____ 14716



A. C. Filippou



D. A. Winkler



C. Barner-Kowollik

Nachrichten

Wacker Silicone Award:

A. C. Filippou _____ 14717

Herman Skolnik Award:

D. A. Winkler _____ 14717

Erwin-Schrödinger-Preis:

C. Barner-Kowollik _____ 14717



Joseph F. Bunnett, ehemaliger Professor der University of California in Santa Cruz, ist am 22. Mai 2015 verstorben. Bunnett, Gründungschefredakteur von *Acc. Chem. Res.*, war ein international anerkannter Physiko-organiker, der zeigte, dass eine physikalisch-organische Betrachtung der Reaktivität entscheidend ist, um die Mechanismen organischer Reaktionen aufzuklären, und er publizierte eine Originalarbeit in Gedichtform.

Nachrufe

Joseph F. Bunnett (1921–2015)

F. Terrier* _____ 14718

Bücher

Supramolecular Chemistry at Surfaces

David B. Amabilino

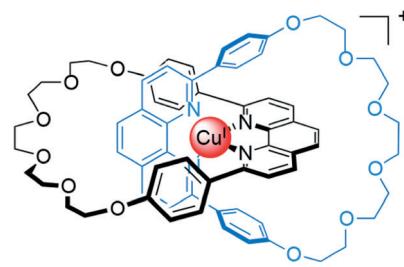
rezensiert von L. Grill 14719

Highlights**Molekulare Maschinen**

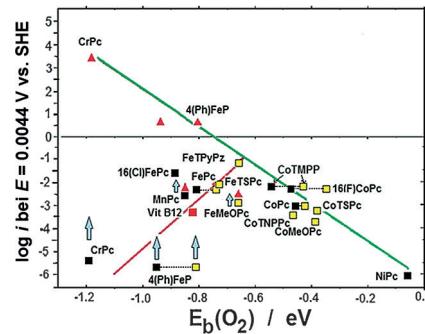
D. A. Leigh* 14722–14724

Die Genese der Nanomaschinen: der Chemie-Nobelpreis 2016

Am Anfang ...: Der Chemie-Nobelpreis 2016 geht an drei der Pioniere auf dem Gebiet synthetischer molekularer Maschinen, Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart und Ben L. Feringa. Ihre Forschung hat von der zuverlässigen Synthese von Rotaxanen und Catenanen (siehe Bild) zu molekularen Motoren, Shuttles, Muskeln und anderen Bauteilen geführt.

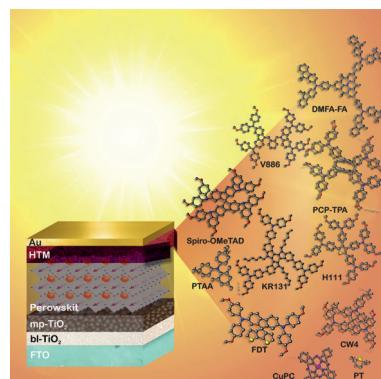
**Kurzaufsätze****Elektrokatalyse**J. H. Zagal,*
M. T. M. Koper* 14726–14738Reaktivitätsdeskriptoren für die Aktivität von molekularen MN₄-Katalysatoren zur Sauerstoffreduktion

Vieles hängt zusammen: Reaktivitätsdeskriptoren für molekulare MN₄-Katalysatoren der Sauerstoffreduktion werden vorgestellt, dazu gehören die Donor-Akzeptor-Härte, M-O₂-Bindungsenergien und das M⁺ⁿ/M⁽ⁿ⁻¹⁾-Formalpotential der Katalysatoren. Es wird gezeigt, dass die beiden letzteren Deskriptoren direkt miteinander korreliert sind. Die Mechanismen der Sauerstoffreduktion an MN₄ ähneln denen an Metallkatalysatoren bezüglich pH-Abhängigkeit und Produktbildung.

**Aufsätze****Perowskit-Solarzellen**L. Caliò, S. Kazim, M. Grätzel,
S. Ahmad* 14740–14764

Lochtransportmaterialien für Perowskit-Solarzellen

Auf der Suche nach dem richtigen Material: Halbleitende Lochtransportmaterialien (HTMs) sind eine unverzichtbare Komponente in Perowskit-Solarzellen. Die drei verfügbaren Klassen von Materialien – anorganische, polymere und molekulare HTMs – werden hier zusammengefasst, mit besonderem Schwerpunkt auf den optoelektrischen Eigenschaften molekulärer HTMs als dem wirksamsten und aussichtsreichsten Materialtyp.



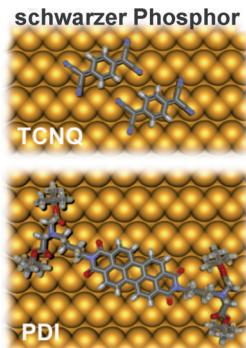
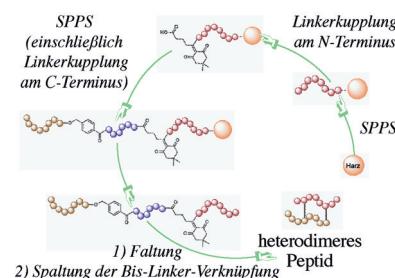
Zuschriften



C-C-Kupplung: Eine durch ein Nitroxylradikal katalysierte oxidative Kupplung zwischen Aminen mit elektronenziehender Schutzgruppe und silylierten Nucleophilen wird beschrieben. Der

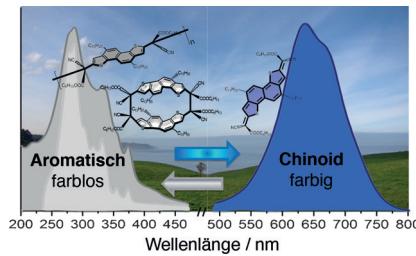
Nitroxyl-Katalysator aktiviert eine *in situ* erzeugte N-halogenierte Amid-Zwischenstufe zu einem Imin, das mit dem Nucleophil zum Endprodukt reagiert (siehe Schema).

Zusammengebunden: Mit einem auf Dimedon basierenden N-terminalen Linker wurde eine Bis-Linker-Verknüpfungsstrategie für die effiziente Synthese von heterodimeren Peptiden möglich. Die sequentielle Festphasensynthese zweier Peptidketten auf dem gleichen Träger, die durch die Verknüpfungseinheit getrennt sind, ihre anschließende Faltung und die chemische Spaltung der Bis-Linker-Verknüpfung ergaben das heterodimere Peptid.



Schwarzer Phosphor (BP) wurde erstmals mittels Flüssigexfoliation organisch funktionalisiert (siehe Bild). Während die Funktionalisierung von BP mit elektronenziehendem 7,7,8,8-Tetracyano-*p*-chinodimethan (TCNQ) zu einem Elektronentransfer vom BP zum organischen Dotiermittel führt, wird die nicht-kovalente Wechselwirkung von BP mit einem Perylenimid (PDI) hauptsächlich durch Van-der-Waals-Kräfte bestimmt, wobei die Stabilität der BP-Nanoschichten stark erhöht wird.

Lang und schwach sind die C-C-Bindungen, die ein chinonoides Diradikal eingehen, um entweder zweifach σ -gebundene Cyclophandimere oder σ -gebundene Polymere zu bilden. Da hoch gespannte C-C-Bindungen entstehen, sind diese Reaktionen reversibel. Die Umwandlung vom chinoiden in den aromatischen Zustand geht mit starken Veränderungen der optischen Eigenschaften einher.



Radikalkatalyse

K. Moriyama,* M. Kuramochi, K. Fujii, T. Morita, H. Togo — 14766–14771

Nitroxyl-Radical-Catalyzed Oxidative Coupling of Amides with Silylated Nucleophiles through N-Halogenation

Frontispiz

Peptidsynthese

N. A. Patil, J. Tailhades,* J. A. Karas, F. Separovic, J. D. Wade,* M. A. Hossain* — 14772–14776

A One-Pot Chemically Cleavable Bis-Linker Tether Strategy for the Synthesis of Heterodimeric Peptides

Innentitelbild

Zweidimensionale Materialien

G. Abellán, V. Lloret, U. Mundloch, M. Marcia, C. Neiss, A. Görling, M. Varela, F. Hauke, A. Hirsch* — 14777–14782

Noncovalent Functionalization of Black Phosphorus

Cyclophane

J. L. Zafra, L. Qiu, N. Yanai, T. Mori, M. Nakano, M. P. Alvarez, J. T. L. Navarrete, C. J. Gómez-García, M. Kertesz, K. Takimiya,* J. Casado* — 14783–14788

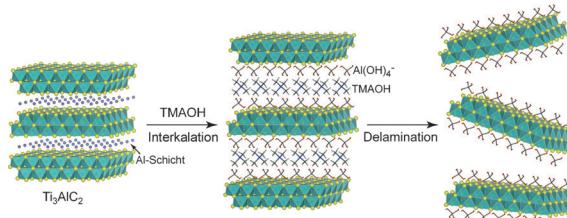
Reversible Dimerization and Polymerization of a Janus Diradical To Produce Labile C–C Bonds and Large Chromic Effects

Zweidimensionale Materialien

J. N. Xuan, Z. Q. Wang, Y. Y. Chen,
D. J. Liang, L. Cheng,* X. J. Yang, Z. Liu,
R. Z. Ma, T. Sasaki,
F. X. Geng* **14789–14794**



Organic-Base-Driven Intercalation and Delamination for the Production of Functionalized Titanium Carbide Nanosheets with Superior Photothermal Therapeutic Performance



Abgespeckte Schichten: Die Behandlung von Ti_3AlC_2 mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) führte zu $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -modifiziertem und TMA^+ -interkaliertem Titancarbid (TC), das zu extrem dünnen, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -terminierten TC-Schichten de-

laminiert werden konnte (siehe Bild). Die erhaltenen TC-Nanoschichten erwiesen sich als effiziente photothermische Agentien gegen Tumorzellen aufgrund ihrer ungewöhnlich starken NIR-Absorption.

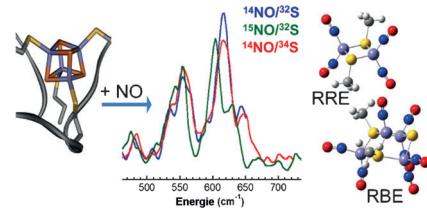
Metalloproteine

P. N. Serrano, H. Wang, J. C. Crack,
C. Prior, M. I. Hutchings, A. J. Thomson,
S. Kamali, Y. Yoda, J. Zhao, M. Y. Hu,
E. E. Alp, V. S. Oganesyan, N. E. Le Brun,*
S. P. Cramer* **14795–14799**



Nitrosylation of Nitric-Oxide-Sensing Regulatory Proteins Containing [4Fe-4S] Clusters Gives Rise to Multiple Iron-Nitrosyl Complexes

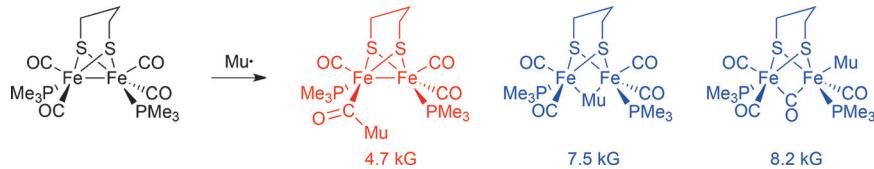
Kernresonanzschwingungsspektroskopie der NO-sensitiven Proteine WhiD und NsrR führte zur Identifizierung von Produkten der Reaktion des [4Fe-4S]-Cluster mit NO, die mit dem roten Roussinschen Ester (RRE) und dem schwarzen Roussinschen Salz (RBS) in Beziehung stehen. RBS selbst war kein Produkt, stattdessen verweisen die Ergebnisse auf eine neue Spezies mit einer Cys-Thiolat-Koordination anstelle von Sulfid (schwarzer Roussinscher Ester).

**Myon-Spektroskopie**

J. A. Wright,* J. N. T. Peck, S. P. Cottrell,
A. Jablonskyt  , V. S. Oganesyan,
C. J. Pickett,*
U. A. Jayasoorya* **14800–14803**



Muonium Chemistry at Diiron Subsite Analogues of [FeFe]-Hydrogenase



Leichtes Hydrid: Durch die Wechselwirkung von Myonium mit {2Fe2S}-Kernen entstehen gemischvalente Addukte. Der Nachweis dieser Spezies gibt neue Einblicke in die Reaktivität von Hydriden an redoxaktiven Metallzentren. Myon-Spin-

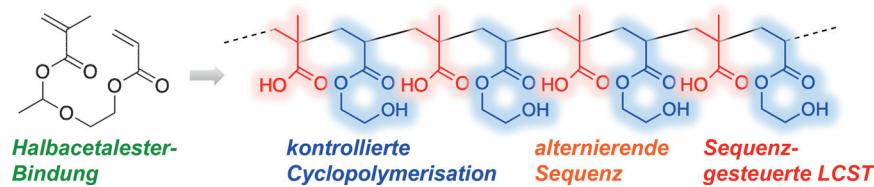
Spektroskopie könnte aufgrund ihrer bei spiellosen Selektivität und Zeitskala Informationen über die Reaktivität eines breiten Spektrums katalytischer Intermedi  e liefern.

Sequenzkontrolle

M. Ouchi,* M. Nakano, T. Nakanishi,
M. Sawamoto* **14804–14809**

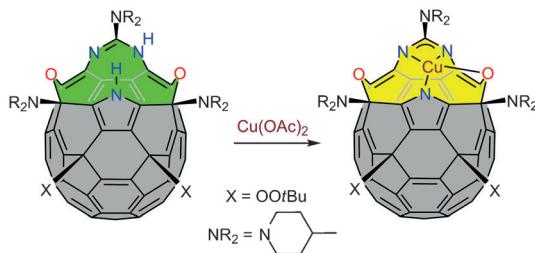


Alternating Sequence Control for Carboxylic Acid and Hydroxy Pendant Groups by Controlled Radical Cyclopolymerization of a Divinyl Monomer Carrying a Cleavable Spacer



Tempor  er Abstandhalter: Die kontrollierte Cyclopolymerisation eines   ber Halbacetalester(HAE)-Bindungen verkn  pten Divinylmonomers mit anschlie  ender HAE-Spaltung liefert Copolymerne

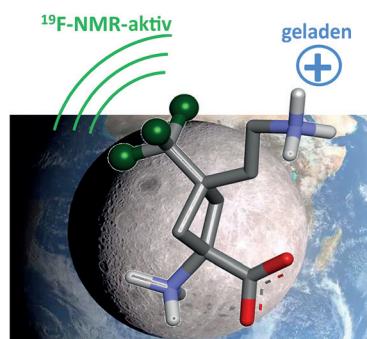
mit alternierenden Methacrylsäure- und 2-Hydroxyethylacrylat-Einheiten. Als Folge der alternierenden Sequenz zeigt das Copolymer eine untere kritische Lösungstemperatur (LCST) in DME.



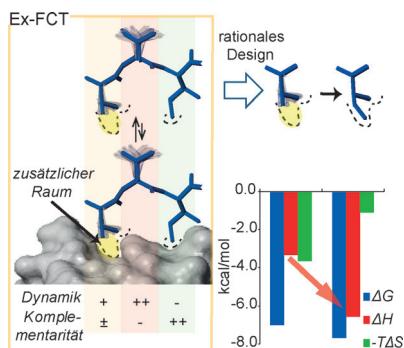
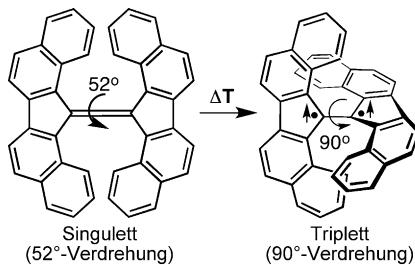
Ein N,O-Heterocclus wurde an einem C₆₀-Fullerenkäfig erzeugt. Der mehrstufige Prozess umfasst die wiederholte PCl₅-induzierte Hydroxylamin-N-O-Bindungsspaltung zur Insertion der N-Atome und

die Piperidin-induzierte Peroxo-O-O-Bindungsspaltung zur Insertion der O-Atome. Der Fulleren-basierte Makrocyclus zeigt eine einzigartige Reaktivität gegenüber Fluoridionen und Kupfersalzen.

Ein Blick auf die dunkle Seite: Eine Cyclobutan-basierte α -Aminosäure wurde als die erste ¹⁹F-NMR-Markierung mit einer geladenen Seitenkette entworfen. Zwei Diastereomere der Aminosäure wurden genutzt, um Festkörper-NMR-Daten der zuvor unzugänglichen kationischen Seite des Membranpeptids PGLa-(Nle) zu gewinnen. Die Markierung zeigt Ähnlichkeit zu Lysin, was ihre Verwendung in NMR-Studien Lysin-reicher Membranpeptide ermöglicht.



Singulett oder Triplet: Bis(dibenzo[*a,i*]fluorenylidene) (siehe Schema) ist im Grundzustand ein geschlossenschaliges Singulett, aber zwischen 300 und 500 K erhöht sich der Anteil des um 90° verdrehten, antiferromagnetischen Triplet-Diradikals. Die Austauschkopplung J_{ex/hc} beträgt 3551 cm⁻¹, was einer Singulett-Triplet-Energiedifferenz von 9.6 kcal mol⁻¹ entspricht.



Bessere Liganden dank Ex-FCT: Die lokale Dynamik und die Oberflächenpassform niedrigaffiner Liganden im rezeptorgebundenen Zustand wurden mit der neuartigen Ex-FCT-Methode („forbidden coherence transfer analysis in free-bound exchange systems“) experimentell ermittelt. Die Informationen aus der Ex-FCT-Analyse ermöglichen die rationale Optimierung von niedrigaffinen Liganden hin zu verbesserten Affinitäten und thermodynamischen Eigenschaften.

Fulleren-Heterocyclen

Y. B. Li, G. H. Zhang, D. Wang, B. D. Xu, D. Xu, N. Lou, L. B. Gan* **14810–14814**

Fullerene-Based Macro-Heterocycle Prepared through Selective Incorporation of Three N and Two O Atoms into C₆₀

Innen-Rücktitelbild



NMR-Spektroskopie

O. M. Michurin, S. Afonin,* M. Berditsch, C. G. Daniliuc, A. S. Ulrich, I. V. Komarov,* D. S. Radchenko* **14815–14819**

Delivering Structural Information on the Polar Face of Membrane-Active Peptides: ¹⁹F-NMR Labels with a Cationic Side Chain



Diradikale

C. Wentrup,* M. J. Regimbald-Krnel, D. Müller, P. Comba **14820–14825**

A Thermally Populated, Perpendicularly Twisted Alkene Triplet Diradical



Wirkstoff-Design

Y. Mizukoshi, K. Takeuchi, M. Arutaki, Y. Tokunaga, T. Takizawa, H. Hanzawa, I. Shimada* **14826–14829**

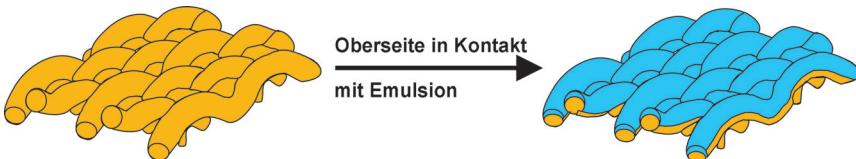
Improvement of Ligand Affinity and Thermodynamic Properties by NMR-Based Evaluation of Local Dynamics and Surface Complementarity in the Receptor-Bound State



Inhalt

Oberflächenchemie

Z. Wang, G. Liu,*
S. Huang **14830–14833**



- In Situ Generated Janus Fabrics for the Rapid and Efficient Separation of Oil from Oil-in-Water Emulsions

An Ort und Stelle erzeugt wird ein Janus-Geflecht aus einem Trennfilter für Öl-in-Wasser-Emulsionen. Die unsymmetrische Umgebung des Filters holt verschiedene Komponenten an die Oberfläche einer

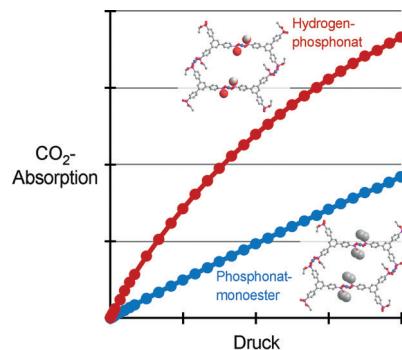
schaltbaren Beschichtung. Dadurch entsteht das Janus-Geflecht, dessen eine Seite Emulsionen destabilisiert, während die andere das koagulierte Öl vom Wasser trennt.

CO₂-Absorption

B. S. Gelfand, R. P. S. Huynh, R. K. Mah,
G. K. H. Shimizu* **14834–14837**

- Mediating Order and Modulating Porosity by Controlled Hydrolysis in a Phosphonate Monoester Metal–Organic Framework

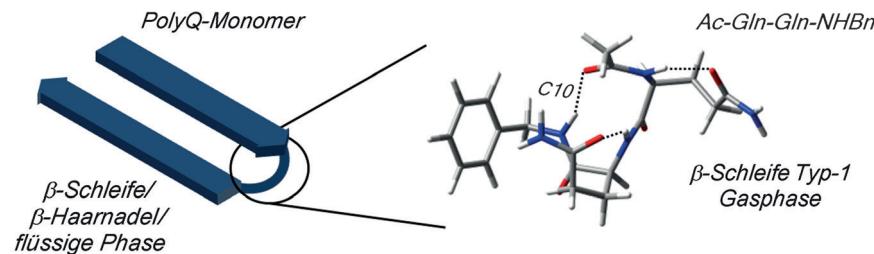
Feinabstimmung von Porosität: Die kontrollierte In-situ-Esterhydrolyse während der Gerüstbildung ermöglicht die Synthese von isostrukturellen Phosphonat-monoester- und Phosphonat-MOFs mit sehr unterschiedlichen Gasabsorptionseigenschaften. Durch Abstimmen der Synthesebedingungen können einige der Monoestergruppen im Porenkanal entfernt werden, um ein Hydrogenphosphonat mit erhöhter Affinität für CO₂ zu erhalten.



Konformationsanalyse

P. S. Walsh, K. N. Blodgett, C. McBurney,
S. H. Gellman,
T. S. Zwier* **14838–14842**

- Inherent Conformational Preferences of Ac-Gln-Gln-NHBn: Sidechain Hydrogen Bonding Supports a β-Turn in the Gas Phase



Gasphasenchemie: Laserspektroskopische Untersuchungen an einzelnen Konformationen des Glutamin-haltigen Moleküls Ac-Gln-Gln-NHBn zeigen die Bildung einer β-Schleife Typ-1 in der Gasphase. Die Glutamin-Seitenketten sind in

der Lage, die Rückgrat-Geometrie durch Wasserstoffbrücken zwischen den Seitenketten und dem Rückgrat zu stabilisieren. Das Strukturergebnis wird in den größeren Kontext neurodegenerativer Polyglutamin-Krankheiten gestellt.



Aeroele

Z. L. Yu, G. C. Li, N. Fechner,* N. Yang,
Z. Y. Ma, X. Wang, M. Antonietti,*
S. H. Yu* **14843–14847**

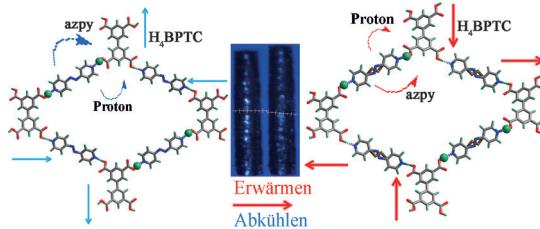
- Polymerization under Hypersaline Conditions: A Robust Route to Phenolic Polymer-Derived Carbon Aerogels



Das Salz in der Suppe: Kohlenstoff-Aeroele wurden durch die Polymerisation von Phenol-Formaldehyd-Harzen (PF) unter hypersalinen Bedingungen, beispielsweise in Gegenwart von ZnCl₂, erhalten. Da die Karbonisierung und der Schäumprozess gleichzeitig ablaufen, werden die PF-Monolithen in schaumartige Kohlenstoff-Aeroele überführt.

Rücktitelbild





Mechanik im Miniaturmaßstab: Ein Intracarboxyl-Protonenshuttle gekoppelt mit der kollektiven Bewegung der beteiligten Moleküle wurde in einem Einkristall-zu-Einkristall-Phasenübergang beobachtet. Der Shuttle-Prozess beim Erwärmen und Abkühlen

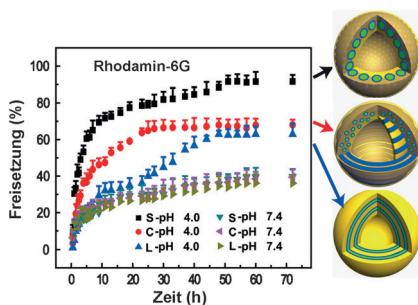
und Abkühlen führt zu einer reversiblen makroskopischen Kristallverformung (siehe Bild; azpy = 4,4'-Azopyridin, H₄BPTC = Biphenyl-3,3',5,5'-tetracarbon-säure).

Molekulare Maschinen

Y.-G. Huang, Y. Shiota, S.-Q. Su, S.-Q. Wu, Z.-S. Yao, G.-L. Li, S. Kanegawa, S. Kang, T. Kamachi, K. Yoshizawa, K. Ariga, O. Sato* ————— 14848–14852



Thermally Induced Intra-Carboxyl Proton Shuttle in a Molecular Rack-and-Pinion Cascade Achieving Macroscopic Crystal Deformation



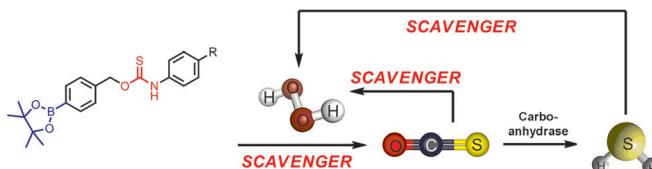
Blockcopolymerkapseln mit unterschiedlichen Schalenstrukturen wurden durch Verwendung eines Nichtlösungsmittels als Templat erhalten. Die Eigenschaften des Nichtlösungsmittels sind entscheidend für die Reihenfolge der Phasentrennung in den Tröpfchen und den Mechanismus der Kapselbildung, wodurch wiederum die Schalenstruktur der Kapseln und die Freisetzung von Frachten beeinflusst werden.

Kontrollierte Freisetzung

J. Xu, J. Li, Y. Yang, K. Wang, N. Xu, J. Li, R. Liang, L. Shen, X. Xie, J. Tao,* J. Zhu* ————— 14853–14857



Block Copolymer Capsules with Structure-Dependent Release Behavior



Schützender Schwefelwasserstoff: H₂S ist ein wichtiges Biomolekül, und H₂S-Donoren sind wertvolle pharmakologische Reagentien. Ein H₂S-Donor wurde hergestellt, der in wässriger Lösung stabil

ist und bei Kontakt mit reaktiven Sauerstoffspezies (ROS), z. B. Wasserstoffperoxid, H₂S freisetzt. Er schützt außerdem lebende Zellen gegen H₂O₂-induzierte oxidative Schäden.

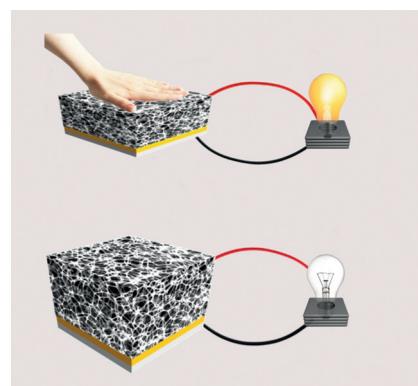
H₂S-Donoren

Y. Zhao, M. D. Pluth* ————— 14858–14862



Hydrogen Sulfide Donors Activated by Reactive Oxygen Species

Zum Einschalten drücken: Eine neuartige responsive Batterie reagiert auf Druckänderungen, was eine spontane und zeitlich präzise Steuerung der Ausgangsleistung ermöglicht (siehe Bild). Das Batteriedesign basiert auf einer Zn-Luft-Batterie, in der ein Graphen-beschichteter Schwamm als drucksensitive Luftkathode wirkt, die dem ganzen System die Fähigkeit zur kontrollierten Energieabgabe verleiht.



Responsive Batterien

X. P. Wang, J. Gao, Z. H. Cheng, N. Chen, L. T. Qu* ————— 14863–14867

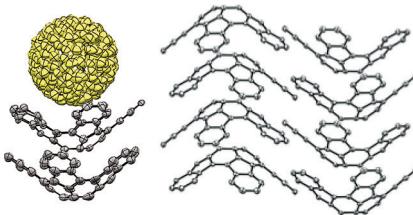


A Responsive Battery with Controlled Energy Release

Corannulene

S. Lampart, L. M. Roch, A. K. Dutta,
Y. Wang, R. Warshamanager, A. D. Finke,
A. Linden, K. K. Baldridge,*
J. S. Siegel* **14868–14872**

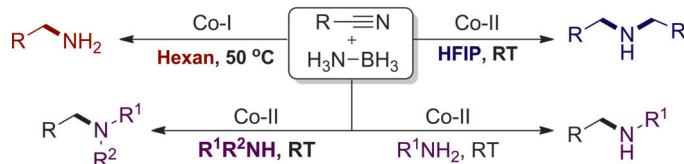
In Schale geworfen: Pentaindenocorannulene ($C_{50}H_{20}$, 1), ein schalenförmiger polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff, nimmt 4 Elektronen auf, kristallisiert in säulenförmigen Schale-in-Schale-Anordnungen und bildet einen $C_{60}@1_2$ -Komplex mit Fulleren C_{60} .



Pentaindenocorannulene: Properties, Assemblies, and C_{60} Complex

Aminierungen

Z. Shao, S. Fu, M. Wei, S. Zhou,*
Q. Liu* **14873–14877**



Mild and Selective Cobalt-Catalyzed Chemodivergent Transfer Hydrogenation of Nitriles

Selektivität unter Kontrolle: Eine Cobalt-katalysierte chemodivergente Transferhydrierung von Nitrilen für die milde, selektive Synthese von primären, sekundären und sogar tertiären Aminen mit

TONs > 2000 wurde entwickelt. Über 70 Amine wurden hergestellt, was die Effizienz und breite Anwendbarkeit dieses Cobaltkatalysesystems unterstreicht.

**Polyaromatische Verbindungen**

M. Żyła-Karwowska, H. Zhylitskaya,
J. Cybińska, T. Lis, P. J. Chmielewski,
M. Stępień* **14878–14882**

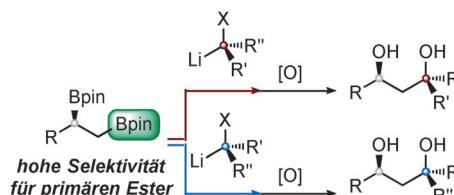


An Electron-Deficient Azacoronene Obtained by Radial π Extension

Aufgeladene Schneeflocken: 37 Ringe wurden in zwei Schritten verknüpft und bildeten eine heteroaromatische angegraute Schicht mit hexagonaler Symmetrie (siehe Bild). Das Nanographen-artige System ging zehn konsekutive Reduktionen ein, was seinen deutlich elektronenarmen Charakter demonstriert. Zusätzlich zu seiner Ladungsspeicherkapazität kennzeichnet das konjugierte Netzwerk die Stabilisierung eines komplexen Chlorbenzol-Clathraten im Festkörper.

Selektive Homologisierung

A. Fawcett, D. Nitsch, M. Ali,
J. M. Bateman, E. L. Myers,
V. K. Aggarwal* **14883–14887**

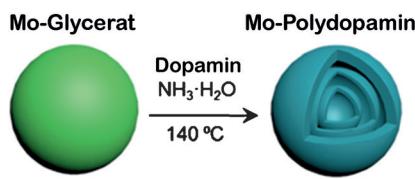


- Sekundäre-tertiäre Diolomotive
- Hohe Stereokontrolle: >95:5 d.r.
- 19 Beispiele, 43 - 95% Ausbeute
- Gramm-Ansätze
- Totalsynthese von Sch725674

Regio- and Stereoselective Homologation of 1,2-Bis(Boronic Esters): Stereocontrolled Synthesis of 1,3-Diols and Sch 725674

Alles unter Kontrolle: 1,2-Bis(boronsäureester), die durch enantioselektive Diborierung von terminalen Alkenen erhalten wurden, gehen bei Umsetzung mit enantiomerenangereicherten lithiierten primären/sekundären Carbamat/en/ Benzoaten eine selektive Homologisie-

zung des primären Borsäureesters unter Bildung von sekundären-sekundären und sekundären-tertiären 1,3-Diolen ein. Die Methode wurde in einer kurzen Totalsynthese des Makrolactons Sch 725674 verwendet.

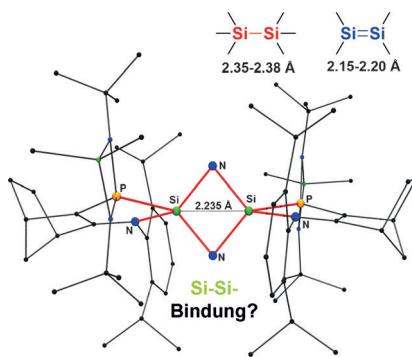


Höhlenforschung: Mo-Polydopamin-Hohlkugeln mit Dreifachschale werden über einen sequenziellen Selbsttemplatemechanismus aus festen Mo-Glycerat-Kugeln synthetisiert. Durch Wärmebehandlung werden daraus hohle MoO_2 /Kohlenstoff-Komposite mit ebenfalls Dreifachschalenstruktur erhalten, die verbesserte elektrochemische Eigenschaften als Anodenmaterial für Lithium-ionenbatterien aufweisen.

Hohlkugelstrukturen

Y. Wang, L. Yu, X. W. Lou* — **14888 – 14892**

Formation of Triple-Shelled Molybdenum-Polydopamine Hollow Spheres and Their Conversion into MoO_2 /Carbon Composite Hollow Spheres for Lithium-Ion Batteries

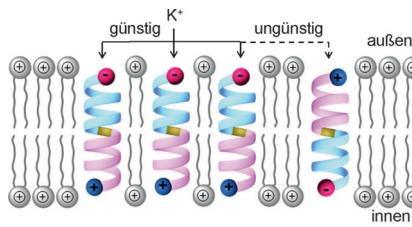


Nur 2.23 Å misst ein nichtbindender Si...Si-Abstand in einem donorstabilisierten 1,3-Disila-2,4-diazacyclobutadien, der somit im Bereich von Si-Si-Doppelbindungen liegt. Rechnungen zufolge resultiert die ungewöhnliche Geometrie aus der Verzerrung des viergliedrigen Rings durch Abstoßung zwischen den beiden N-Atomen. Dieses Phänomen kann als chemischer Druck bezeichnet werden; es bietet eine Alternative für die Verminderung des Van-der-Waals-Raums in hoch gespannten Strukturen.

Strukturaufklärung

D. Gau, R. Nougué, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, A. De Cázar, F. P. Cossío,* D. Hashizume, T. Kato* — **14893 – 14897**

Donor-Stabilized 1,3-Disila-2,4-diazacyclobutadiene with a Nonbonded Si...Si Distance Compressed to a Si=Si Double Bond Length

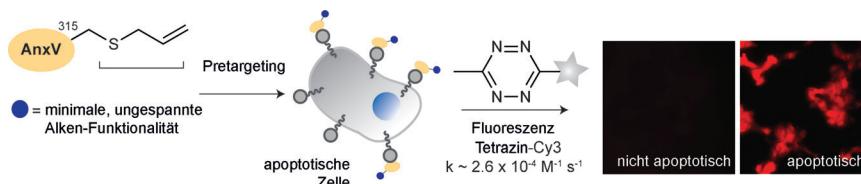


Kalium-Pumpe: Synthetische Peptide wurden als molekulare Kanäle in einer bestimmten Ausrichtung in eine Lipiddoppelschicht inseriert, um einen gerichteten Transmembran-Kaliumtransport zu erzielen. Bei identischer interner und externer KCl-Konzentration pumpte der Peptidkanal ohne angelegte Spannung Kalium durch die Doppelschicht von Vesikeln.

Supramolekulare Chemie

G. Su, M. Zhang, W. Si, Z.-T. Li, J.-L. Hou* — **14898 – 14902**

Directional Potassium Transport through a Unimolecular Peptide Channel



Minimale Funktionalität, maximales Ergebnis: Der ortsspezifische chemische Einbau einer kleinen ungespannten S-Allyl-Funktionalität in einen Apoptose-

Biomarker ermöglicht die effiziente Diels-Alder-basierte Markierung in lebenden Zellen mithilfe von fluorogenem Tetrazin.

Bioorthogonale Markierung

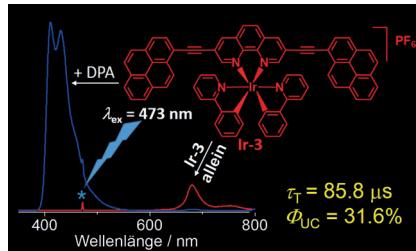
B. L. Oliveira, Z. Guo, O. Boutureira, A. Guerreiro, G. Jiménez-Osés, G. J. L. Bernardes* — **14903 – 14907**

A Minimal, Unstrained S-Allyl Handle for Pre-Targeting Diels–Alder Bioorthogonal Labeling in Live Cells



Triplet-Sensibilisatoren

Y. Lu, J. Wang, N. McGoldrick, X. Cui,
J. Zhao, C. Caverly, B. Twamley,
G. M. Ó Máille, B. Irwin,
R. Conway-Kenny,
S. M. Draper* **14908 – 14912**



- LCD** Iridium(III) Complexes Bearing Pyrene-Functionalized 1,10-Phenanthroline Ligands as Highly Efficient Sensitizers for Triplet–Triplet Annihilation Upconversion

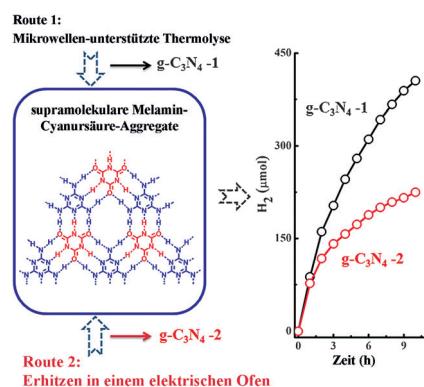
„Chemie-am-Komplex“-Synthesemethoden ermöglichen die selektive Einführung von 1-Ethynylpyrengruppen an den 3-, 5-, 3,8- und 5,6-Positionen von Ir^{III}-koordiniertem 1,10-Phenanthrolin durch Sonogashira-Kreuzkupplung. Die Absorptions- und Emissionseigenschaften der Komplexe wurden in Abhängigkeit von der Zahl und Position der Pyreneinheiten systematisch untersucht (siehe Bild, DPA=9,10-Diphenylanthracen).

**Kohlenstoff-Materialien**

Y. Guo, J. Li, Y. Yuan,* L. Li, M. Zhang,
C. Zhou, Z. Lin* **14913 – 14917**

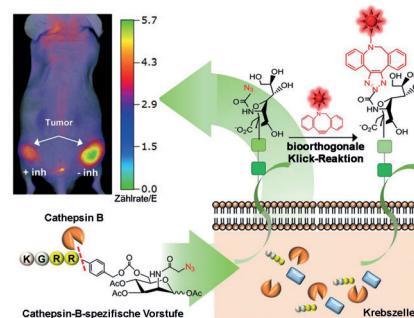
- LCD** A Rapid Microwave-Assisted Thermolysis Route to Highly Crystalline Carbon Nitrides for Efficient Hydrogen Generation

Die Mikrowellen-unterstützte Thermolyse von supramolekularen Melamin-Cyanursäure-Aggregaten ermöglicht die Synthese von hoch kristallinem graphitischem Kohlenstoffnitrid ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) in nur 16 Minuten. Mit diesem $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Material war die Wasserstoffentwicklung zweimal schneller als mit $\text{g-C}_3\text{N}_4$, das durch das Erhitzen der gleichen supramolekularen Aggregate in einem Ofen bei 540°C über zwei Stunden erhalten wurde.

**Bioorthogonale Reaktionen**

M. K. Shim, H. Y. Yoon, J. H. Ryu, H. Koo,
S. M. Lee, J. H. Park, J.-H. Kim, S. Lee,
M. G. Pomper, I. C. Kwon,
K. M. Kim* **14918 – 14923**

- LCD** Cathepsin B-Specific Metabolic Precursor for In Vivo Tumor-Specific Fluorescence Imaging



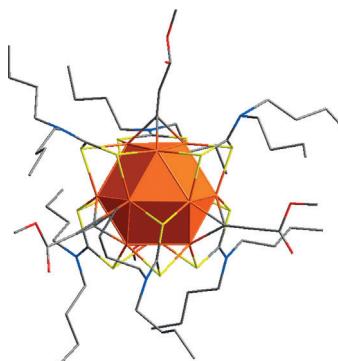
Eine Cathepsin-B-spezifische metabolische Vorstufe kann Azidmoleküle als chemische Rezeptoren auf der Tumorzelloberfläche einbauen. Die gebildeten Azidgruppen ermöglichen eine tumorspezifische Fluoreszenzbildgebung durch eine bioorthogonale Klickreaktion sowohl *in vitro* als auch *in vivo*.

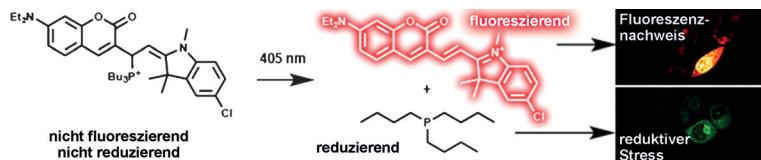
Nanocluster

K. K. Chakrabarti, J.-H. Liao, S. Kahlal,
Y.-C. Liu, M.-H. Chiang,* J.-Y. Saillard,*
C. W. Liu* **14924 – 14928**

- LCD** [Cu₁₃{S₂CN^tBu₂}₆(acetylide)₄]⁺: A Two-Electron Superatom

Wie im Metall: Cu₁₃-Cluster bestehend aus zentrierten Kuboktaedern, einem Modell der fcc-Struktur von Kupfermetall, wurden synthetisiert. Der [Cu₁₃]¹¹⁺-Kern kann als Zwei-Elektronen-Superatom beschrieben werden; während vier der acht dreieckigen Seiten von Acetylid überdacht werden, wird jede der sechs quadratischen Seiten von einem Dithiolat-Liganden überbrückt, wodurch ein perfektes Tetraeder entsteht.





Photoaktivierbare Phosphane: Eine photoaktivierbare Phosphansonde wurde entwickelt, die reduktiven Stress in lebenden Zellen auslöst. Die Sonde setzt das effiziente Reduktionsmittel Tributyl-

phosphan und einen fluoreszierenden Cyanin-Reporter frei. Der induzierte reduktive Stress führt letztlich zur Bildung von intrazellulären Proteinaggregaten.

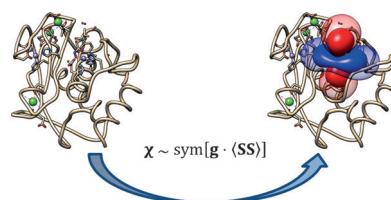
Fluoreszenzsonden

A. Tirla,
P. Rivera-Fuentes* **14929 – 14932**

Development of a Photoactivatable Phosphine Probe for Induction of Intracellular Reductive Stress with Single-Cell Precision



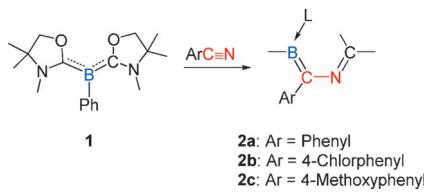
Paramagnetische NMR-Spektroskopie: Langreichweitige NMR-Pseudokontaktverschiebungen (PCSSs) eines paramagnetischen Metalloproteins wurden mit Ab-initio-Rechnungen erhalten. Basierend auf EPR-Parameter-Berechnungen mit Multireferenz-Methoden und einer Punktdipol-Näherung konnten die PCSSs einer gesamten katalytischen Metalloprotein-Domäne berechnet werden. Durch ihren Vergleich mit experimentellen Werten konnte die Qualität theoretischer und experimenteller Inputstrukturen evaluiert werden.



Metalloproteine

L. Benda, J. Mareš, E. Ravera, G. Parigi, C. Luchinat, M. Kaupp,*
J. Vaara* **14933 – 14937**

Pseudo-Contact NMR Shifts over the Paramagnetic Metalloprotein CoMMP-12 from First Principles



Metallfrei: Die regioselektive Titelreaktion mit L_2PhB : **1** ($\text{L}=\text{Oxazol-2-yliden}$) ergibt die acyclischen 2-Aza-4-borabutadiene **2a–c**, die durch thermische Isomerisierung in C-Borylimine überführt werden können. **2a** reagiert als nützlicher Synthesebaustein mit verschiedenen Partnern unter Bildung von drei- bis sechsgliedrigen B,N-Heterocyclen.

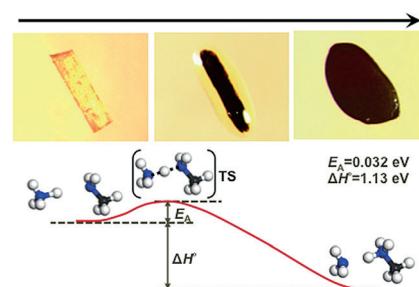
Mehrfachbindungen

L. Kong, W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo* **14938 – 14942**

Azaborabutadienes: Synthesis by Metal-Free Carboboration of Nitriles and Utility as Building Blocks for B,N-Heterocycles



Glatte Verwandlung: Ein photophysikalisch inaktives Dünnschichtmaterial (poröses, raues, polykristallines NH_4PbI_3) wird durch eine Methylamin-induzierte Transformation stufenweise in ein exzellentes Photovoltaikmaterial (dichter, glatter, texturierter MAPbI_3 -Perowskit) umgewandelt. Der chemische Ursprung dieser Transformation wird auf verschiedenen Längenskalen studiert.



Hybridperowskit

Y. Zong, Y. Zhou,* M. Ju, H. F. Garces, A. R. Krause, F. Ji, G. Cui, X. C. Zeng, N. P. Padture,* S. Pang* **14943 – 14947**

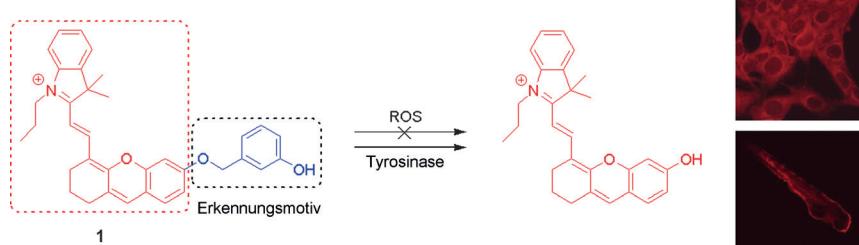
Thin-Film Transformation of NH_4PbI_3 to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite: A Methylamine-Induced Conversion–Healing Process



Fluoreszenzsonden

X. F. Wu, L. H. Li, W. Shi, Q. Y. Gong,
H. M. Ma* **14948 – 14952**

 Near-Infrared Fluorescent Probe with New Recognition Moiety for Specific Detection of Tyrosinase Activity: Design, Synthesis, and Application in Living Cells and Zebrafish



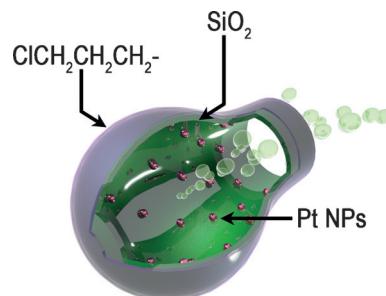
Störungsfrei: Eine hoch spezifische NIR-Fluoreszenzsonde (**1**) für den Tyrosinase-Nachweis *in vivo* wurde entwickelt, die keine Interferenz durch reaktive Sauerstoffspezies (ROS) erfährt. Die Sonde enthält ein neuartiges Tyrosinase-Erken-

nungsmotiv, 3-Hydroxybenzyloxy, in einem stabilen Hemicyaningerüst, und ihre hohe Spezifität ermöglicht den akkurate Nachweis der Tyrosinase-Aktivität in lebenden Zellen und im Zebrafisch.

Nanomotoren

D. L. Yi, Q. Zhang, Y. H. Liu, J. Y. Song,
Y. Tang, F. Caruso,
Y. J. Wang* **14953 – 14957**

 Synthesis of Chemically Asymmetric Silica Nanobottles and Their Application for Cargo Loading and as Nanoreactors and Nanomotors



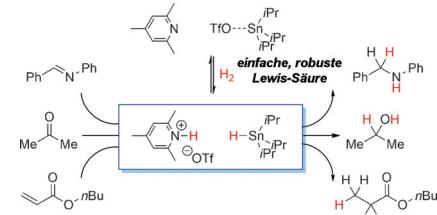
Nanotriebwerk: Chemisch asymmetrische Silica-Nanoflaschen (NBs) mit hydrophober Außen- und hydrophiler Innenseite wurden für die räumlich selektive Beladung mit Frachten und die Anwendung als Nanoreaktoren und Nanomotoren hergestellt. Durch Befüllen der NBs mit hydrophilen Pt-Nanopartikeln wurde ein selbst-angetriebener Nanomotor in H_2O_2 -Lösung konstruiert.

FLP-Hydrierungen

 D. J. Scott, N. A. Phillips, J. S. Sapsford,
A. C. Deacy, M. J. Fuchter,
A. E. Ashley* **14958 – 14962**

 Versatile Catalytic Hydrogenation Using A Simple Tin(IV) Lewis Acid

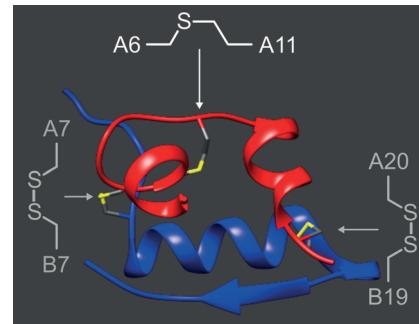
Weniger Frust mit neuer FLP: Die einfache Lewis-Säure $i\text{Pr}_3\text{SnOTf}$ kann in Verbindung mit gewöhnlichen N-zentrierten Lewis-Basen zur Aktivierung von H_2 genutzt werden. Die Reaktion, die überraschend stabil gegen Feuchtigkeit ist, beruht mechanistisch auf einem frustrierten Lewis-Paar und ermöglicht die katalytische Hydrierung vieler C=C-, C=N- und sogar C=O-Bindungen.

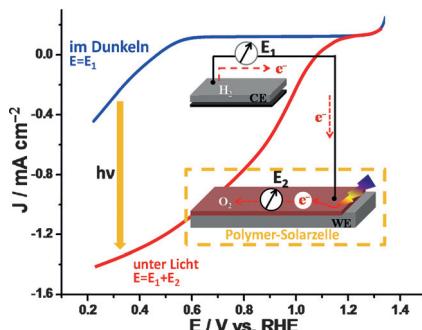
**Insulin-Derivate**

J. A. Karas, N. A. Patil, J. Tailhades,
M.-A. Sani, D. B. Scanlon, B. E. Forbes,
J. Gardiner, F. Separovic, J. D. Wade,*
M. A. Hossain* **14963 – 14967**

 Total Chemical Synthesis of an Intra-A-Chain Cystathionine Human Insulin Analogue with Enhanced Thermal Stability

Hitzefest: Aus einfachen Bausteinen gelang eine effiziente Synthese von humanem Insulin mit einer nicht reduzierbaren Cystathionin-Brücke. Insulin A[$\text{S}-\text{CH}_2$] zeigt native Bindungsaffinität für die Insulinrezeptor-Isoform B, nimmt eine ähnliche Sekundärstruktur ein und ist relativ stabil in humanem Serum *in vitro*. Die thermische Stabilität ist verbessert, was das therapeutische Potenzial erhöht.



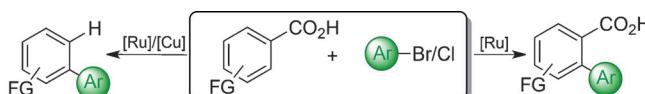


Licht und Strom: In einer kombinierten Elektro- und Photokatalyse wurde die Sauerstoffreduktion (ORR) mittels Photoelektroden auf der Basis halbleitender Polymere deutlich beschleunigt. Bei Bestrahlung einer solchen H₂-O₂-Brennstoffzelle stieg das Onset-Potential der ORR von 0.66 auf 1.34 V und der V_{oc} -Wert von 0.64 auf 1.18 V.

Brennstoffzellen

B. Q. Zhang, S. Y. Wang, W. J. Fan, W. G. Ma, Z. X. Liang, J. Y. Shi, S. J. Liao, C. Li* — **14968–14971**

Photoassisted Oxygen Reduction Reaction in H₂-O₂ Fuel Cells



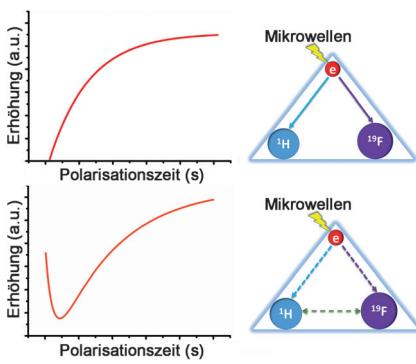
Ein Reaktionssystem bestehend aus [(*p*-cym) RuCl_2]₂/PEt₃, HBF₄ als Katalysator, K₂CO₃ als Base und NMP als Lösungsmittel ermöglicht die *ortho*-C-H-Arylierung

von Benzoesäuren mit Arylbromiden bei 100°C. Wird der Phosphin-Ligand durch DL-Pipecolinsäure ersetzt, gelingt die analoge Umsetzung mit Arylchloriden.

C-H-Aktivierung

A. Biafora, T. Krause, D. Hackenberger, F. Belitz, L. J. Gooßen* — **14972–14975**

ortho-C–H Arylation of Benzoic Acids with Aryl Bromides and Chlorides Catalyzed by Ruthenium



Ein System von drei Spins (ein Elektronen- und zwei Kernspins) mit starken Elektron-Kern-Wechselwirkungen zeigt bei Mikrowellenbestrahlung des Elektronenspins eine monotone exponentielle Erhöhung der dynamischen Kernpolarisation (Overhauser-DNP) beider Kernspins. Bei schwächeren Elektron-Kern-Wechselwirkungen und dem Vorliegen von Kern-Kern-Wechselwirkungen geht die Erhöhungscurve durch ein Extremum und bildet die Kern-Kern-Kreuzrelaxation ab.

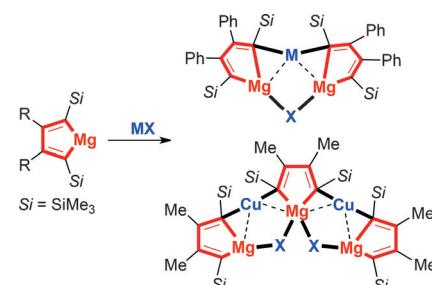
Spektroskopische Methoden

A. Banerjee, A. Dey, N. Chandrakumar* — **14976–14981**

Slow Molecular Motions in Ionic Liquids Probed by Cross-Relaxation of Nuclear Spins During Overhauser Dynamic Nuclear Polarization



Mg entweist M und X: Synthesen und Strukturuntersuchungen einer Reihe von Alkenylmagnesiumorganocupraten und -organoargentaten offenbaren einzigartige Charakteristika und Bindungsverhältnisse. Der Liganden austausch gelang über synergistische Aktivierung von M-X-Bindungen durch reaktive Magnesiacyclopentadiene.



Organometallverbindungen

L. Liu, J. Wei, Y. Chi, W.-X. Zhang,* Z. Xi* — **14982–14985**

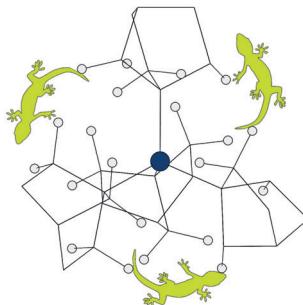
Structure and Reaction Chemistry of Magnesium Organocuprates Derived from Magnesiacyclopentadienes and Copper(I) Salts



Inhalt

Übergangsmetallkomplexe

D. J. Liptrot, J. Guo, S. Nagase,*
P. P. Power* **14986–14989**



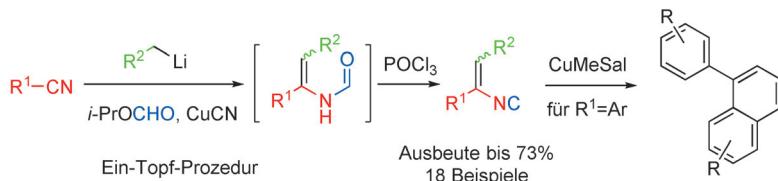
Dispersion Forces, Disproportionation, and Stable High-Valent Late Transition Metal Alkyls

Gecko-Komplexe: Eine dispersionskorrigierte DFT-Analyse von Übergangsmetall(IV)-Komplexen des Norbornyl-Liganden, $M(nor)_4$ ($M = Co, Fe, Ni$) und $Ni(nor)_3Br$, belegt, dass anziehende Dispersionskräfte zwischen den starren Liganden entscheidend für die Stabilisierung der ungewöhnlich hohen Oxidationsstufen sind.

Synthesemethoden

Y. Li, F. F. Fleming* **14990–14993**

Direct Conversion of Nitriles into Alkene „Isonitriles“

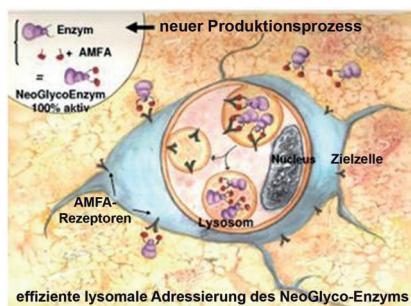


Eine orchestrierte Sequenz: Die effiziente Synthese von Alkenisocyaniden gelingt durch Addition von RLi an Nitrile, Formylierung und Dehydratation. Ein Schlüsselschritt in dieser Ein-Topf-Sequenz ist die

CuCN-katalysierte Äquilibrierung eines Formylimins in ein *N*-Formylenamin. Die Nützlichkeit der Reaktion wird durch eine neue [4+2]-Cycloaddition/1,3-H-Verschiebung/Decyanierung veranschaulicht.

Medizinische Chemie

K. El Cheikh, I. Basile, A. Da Silva,
C. Bernon, P. Cérutti, F. Salgues, M. Perez,
M. Maynadier, M. Gary-Bobo, C. Caillaud,
M. Cérutti,* M. Garcia,*
A. Morère* **14994–14997**



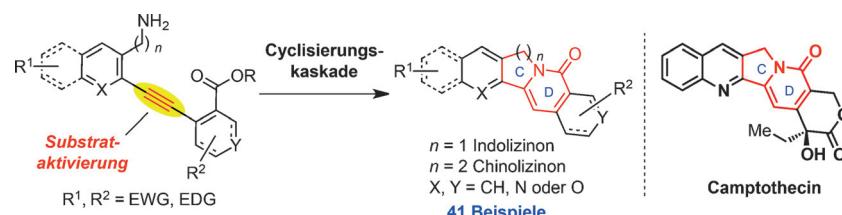
Design of Potent Mannose 6-Phosphate Analogues for the Functionalization of Lysosomal Enzymes To Improve the Treatment of Pompe Disease

Zielführende Konjugation: Derivate von Mannose-6-phosphat (M6P), die in anomerer Stellung funktionalisiert sind (AMFAs), wurden gezielt entwickelt, um rekombinante Enzyme zu Lysosomen zu dirigieren. Die Konjugation eines solchen AMFA an humane saure α -Glukosidase führte zu einem bemerkenswerten Anstieg der therapeutischen Wirkung des modifizierten Enzyms gegen Morbus Pompe in adulten Mäusen im Vergleich zum autorisierten Medikament mit natürlichem M6P.

Reaktionskaskaden

K. Li, J. Ou, S. Gao* **14998–15003**

Total Synthesis of Camptothecin and Related Natural Products by a Flexible Strategy



41 Beispiele

Naturstoffe mit einem Indolizinon- oder Chinolizinon-Gerüst und analoge Verbindungen wurden durch eine *exo*-Hydro-aminierungskaskade und spontane Lactamisierung erhalten. Mit dieser Methode

gelingt die Totalsynthese von Camptothecin in neun Stufen sowie die effiziente Synthese von fünf biogenetisch oder strukturverwandten natürlichen Alkaloiden.



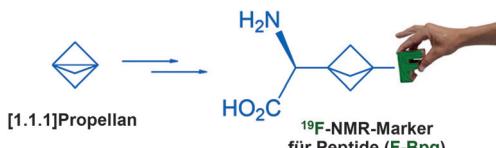
Ein Fluorstannylenoid wurde aus einem Dialkylstannylen und CsF bei Raumtemperatur in THF hergestellt. Es ist stabil in THF und DME; beim Entfernen des Solvens wird das Dialkylstannylen

zurückgebildet. Zugabe von Dibenzo-21-Krone-7 zur THF-Lösung des Stannylenoids ergibt einen kristallinen Stannylenoid-Kronenetherkomplex, der eine Ionenpaarstruktur mit Fluorbrücke aufweist.

Hauptgruppenverbindungen

C. Yan, Z. Li,* X.-Q. Xiao, N. Wei, Q. Lu,
M. Kira* **15004–15007**

Reversible Stannylenoid Formation from the Corresponding Stannylene and Cesium Fluoride



Eine konformativ eingeschränkte monofluorierte α -Aminosäure wurde synthetisiert und als ^{19}F -Marker für aliphatische Aminosäuren in Peptiden verwendet. Der Einbau dieser Aminosäure in das mem-

branaktive antimikrobielle Peptid PGla demonstriert ihre Anwendbarkeit für die Analyse von Peptidstrukturen und Abstandsmessungen durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie.

Aminosäuren

S. O. Kokhan, A. V. Tymtsunik, S. L. Grage,
S. Afonin, O. Babii, M. Berditsch,
A. V. Strizhak, D. Bandak, M. O. Platonov,
I. V. Komarov, A. S. Ulrich,*
P. K. Mykhailiuk* **15008 – 15012**

Design, Synthesis, and Application of an Optimized Monofluorinated Aliphatic Label for Peptide Studies by Solid-State ^{19}F NMR Spectroscopy



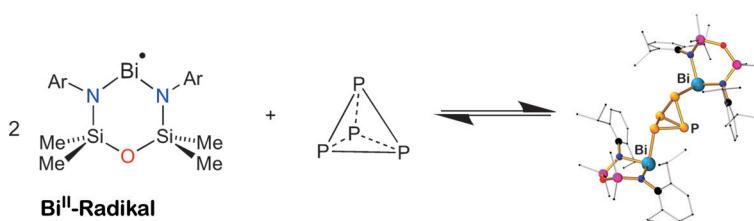
Fernsteuerung: In Gegenwart eines Phosphanliganden, der die Pd-Migration begünstigt, reagieren sekundäre Alkylbromide in einer regiokonvergenten Barbier-Negishi-Kupplung mit Aryl triflaten hoch

selektiv zu linearen Produkten (siehe Schema). Dieser Prozedur wurden auch Mischungen von sekundären Alkylbromiden unterzogen, die durch einfache Bromierung linearer Alkane hergestellt wurden.

C-C-Kupplung

S. Dupuy, K.-F. Zhang, A.-S. Goutierre,
O. Baudoin* **15013 – 15017**

Terminal-Selective Functionalization of Alkyl Chains by Regioconvergent Cross-Coupling



Die Stabilität terminaler Bi-P-Bindungen in Diamidobismut(III)-phosphaniden gegenüber Einelektronenzersetzung hängt von den P-Liganden ab. Diphenylphosphanide liefern spontan Bi^{II} -Spezies,

die für die Synthese eines Diamidotibis-mutans und zur reversiblen Aktivierung von P₄ (siehe Schema) genutzt wurden, während Dicyclohexylphosphanide isoliert werden können.

P_t-Aktivierung

R. J. Schwamm, M. Lein, M. P. Coles,*
C. M. Fitchett 15018-15021

Bi-P Bond Homolysis as a Route to Reduced Bismuth Compounds and Reversible Activation of P₄

Polyine

M. Krempe, R. Lippert, F. Hampel,
I. Ivanović-Burmazović, N. Jux,
R. R. Tykwiński* **15022–15026**

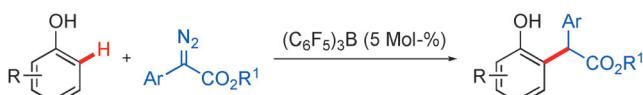


Pyridyl-Endcapped Polyynes: Stabilized Wire-like Molecules

Durch Phenylgruppen geschützt: Eine Syntheseroute für die längsten bisher bekannten pyridyterminierten Polyine wurde entwickelt. Die drahtförmigen Moleküle werden durch Substituenten an den Pyridyrringen sterisch abgeschirmt. Bei axialer Koordination an Zn- oder Ru-Porphyrine wirken die Polyine als molekulare Drähte.

**C-H-Funktionalisierung**

Z. Yu, Y. Li, J. Shi, B. Ma, L. Liu,
J. Zhang* **15027–15031**



52 Beispiele, bis zu 90% Ausbeute



$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ Catalyzed Chemoselective and *ortho*-Selective Substitution of Phenols with α -Aryl α -Diazoesters

Herausforderung gemeistert: Kommerziell erhältliches $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ als Katalysator ermöglicht die chemo- und *ortho*-selektive Substitution von Phenolen mit α -Aryl- α -diazoacetaten. Die Reaktion läuft unter

milden Bedingungen mit hoher Effizienz ab, zeichnet sich durch eine große Substratbreite aus und kann leicht skaliert werden.

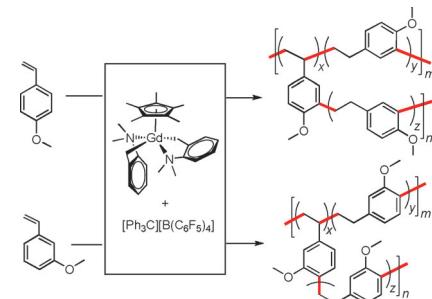
Polymere

X. Shi, M. Nishiura,
Z. Hou* **15032–15037**

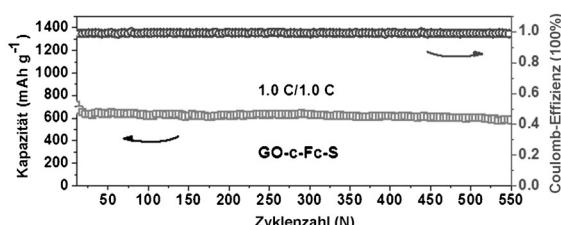


Simultaneous Chain-Growth and Step-Growth Polymerization of Methoxystyrenes by Rare-Earth Catalysts

Wachstumsschub: Kontinuierliche C=C-Bindungsinsertion wie auch C-H-Addition von Anisol-Einheiten an Vinylgruppen treten bei der Polymerisation von *para*- und *meta*-Methoxystyrolen mit einem Halbsandwich-Seltenerdmetallkatalysator auf. So entstehen Makromoleküle mit mehreren alternierenden Anisol-Ethylen-Seitenketten. Die Polymerisation von *ortho*-Methoxystyrol läuft dagegen ausschließlich über kontinuierliche C=C-Insertion ohne C-H-Aktivierung ab.

**Lithium-Schwefel-Batterien**

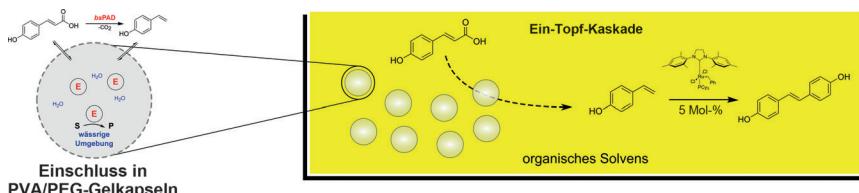
Y. Mi, W. Liu, K. R. Yang, J. Jiang, Q. Fan,
Z. Weng, Y. Zhong, Z. Wu, G. W. Brudvig,
V. S. Batista,* H. Zhou,*
H. Wang* **15038–15042**



Ferrocene-Promoted Long-Cycle Lithium-Sulfur Batteries

Eine LiS-Batteriekathode mit exzellenter Zyklabilität wurde durch Verankerung von Polysulfid-bindendem Ferrocen auf Graphenoxid erhalten. Die Polysulfid-Bin-

dung folgt aus der bevorzugten Kation- π -Wechselwirkung zwischen dem Li^+ von Lithiumpolysulfiden und den negativ geladenen Ferrocen-Cp-Liganden.



Gegenseitige Unverträglichkeit von Katalysatoren und ihren Reaktionsbedingungen ist eine häufige Herausforderung für chemoenzymatische Ein-Topf-Reaktionen. Durch Einschluss einer Decarboxylase in PVA/PEG-Gelkapseln ist die Kombination

mit einem Ruthenium-Metathesekatalysator in organischen Lösungsmitteln zur Herstellung von Antioxidationsmitteln aus billigen biobasierten Hydroxyzimtsäuren mit Ausbeuten bis 90% möglich.

Katalytische Kaskaden

A. Gómez Baraibar, D. Reichert,
C. Mügge, S. Seger, H. Gröger,
R. Kourist* **15043 – 15047**

Ein-Topf-Reaktionskaskaden durch Kombination einer eingekapselten Decarboxylase mit Metathese zur Synthese biobasierter Antioxidantien



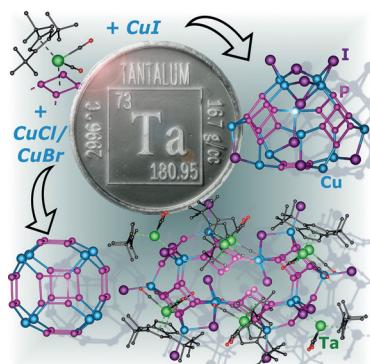
Letztlich durchweg negativ! Durch Alkalimetallphosphanide und -arsenide können die Stammverbindungen der Phosphanyl- und Arsanylborane leicht in lineare anionische Kettenmoleküle umge-

wandelt werden. Sie sind einzigartige Vertreter der Klasse der anionischen Pnictogenylborane und konnten strukturell charakterisiert werden.

Hauptgruppenchemie

C. Marquardt, T. Kahoun, A. Stauber,
G. Balázs, M. Bodensteiner,
A. Y. Timoshkin,
M. Scheer* **15048 – 15052**

Anionische Ketten der Stammverbindungen der Pnictogenylborane

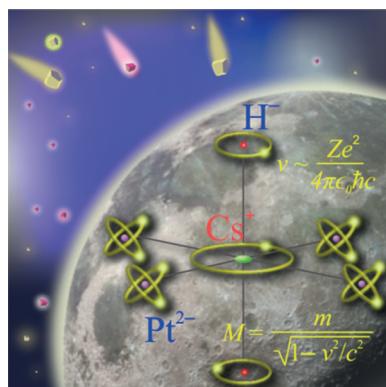


Die Selbstorganisation der *cyclo-P₄*-Komplexe $[\text{Cp}''\text{Ta}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)]$ ($\text{Cp}''=\text{Cp}'', \text{Cp}'''=\text{Cp}'''$) mit CuX ergibt sphärische Supramoleküle mit nichtklassischer Fullerentypischer Topologie ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) und zwei Supramoleküle mit „Erdnuss“- und „Birnen“-förmigen Gerüsten ($X=\text{I}$). Die Außendurchmesser dieser Makromoleküle erreichen 2.5 nm. Die Löslichkeit der Cp'''-Derivate ermöglichte ihre NMR-Charakterisierung in Lösung.

Supramolekulare Chemie

F. Dielmann, E. V. Peresypkina, B. Krämer,
F. Hastreiter, B. P. Johnson, M. Zabel,
C. Heindl, M. Scheer* **15053 – 15058**

Cyclo-P₄-Bausteine – Verwirklichung nichtklassischer Fullerene-Analogie und weiterer Topologien



Anionisches Platin: Das erste Caesiumplatinidhydrid wurde aus Caesium, Platin und Caesiumhydrid hergestellt und charakterisiert. Die Existenz von $\text{Cs}_2\text{Pt}_4\text{H}$ verdeutlicht die Fähigkeit von Cs_2Pt_4 , sich mit Salzen zu komplexeren Verbindungen zu vereinen. Transparenz, eine Bandlücke im sichtbaren Bereich und der ionische Bindungscharakter bestätigen die relativistische Stabilisierung des Pt-6s²-Zustands.

Caesiumplatinidhydrid

V. Smetana,
A.-V. Mudring* **15059 – 15062**

Caesiumplatinidhydrid, $4\text{Cs}_2\text{Pt}\cdot\text{CsH}$: ein intermetallisches Doppelsalz mit Metall-Anionen

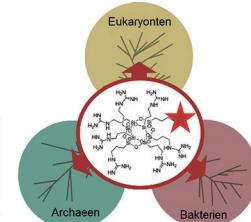
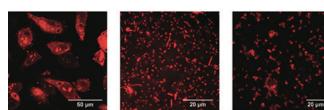
Titelbild

Wirkstofftransport

S. Hörner, S. Knauer, C. Uth, M. Jöst,
V. Schmidts, H. Frauendorf, C. M. Thiele,
O. Avrutina, H. Kolmar* **15063 – 15068**



Nanoskalige, biologisch abbaubare organisch-anorganische Hybride für effiziente Zellaufnahme und Wirkstofftransport

COSS-Nanoträger
für Wirkstofftransport

Molekulare Transporter einer neuen Generation basieren auf zellpenetrierenden kubisch-oktameren Silsesquioxanen (COSS). Diese kleinen hybridischen Träger-

moleküle sind biologisch abbaubar und wenig toxisch, und sie werden von lebenden Zellen aus den drei Domänen des Lebens effizient aufgenommen.

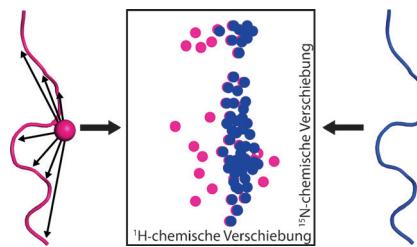
Protein-NMR-Spektroskopie

C. Göbl, M. Resch, M. Strickland,
C. Hartlmüller, M. Viertler, N. Tjandra,*
T. Madl* **15069 – 15073**



Verbesserung der Dispersion der chemischen Verschiebungen von unstrukturierten Proteinen durch einen kovalent gebundenen Lanthanoidkomplex

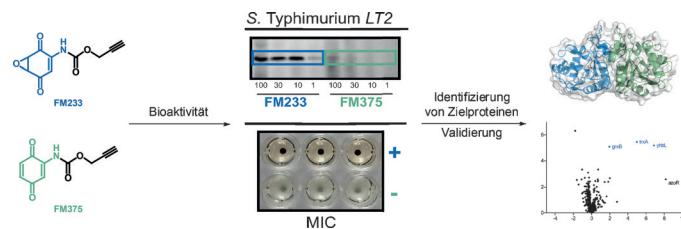
Mehr Struktur in Spektren bringen: Eine Methode zur Verbesserung der Signal-dispersion in der Protein-NMR-Spektroskopie wird vorgestellt, die auf der kovalenten Bindung eines DOTA-Lanthanoid-komplexes an das Zielprotein basiert (DOTA = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure). Die Bindung des Komplexes an ein Cystein führt zu pseudochemischen Verschiebungen, die noch in mehr als 20 Aminosäureresten entfernten Regionen detektierbar sind.

**Wirkstoffentwicklung**

F. A. Mandl, V. C. Kirsch, I. Ugur,
E. Kunold, J. Vomacka, C. Fetzer,
S. Schneider, K. Richter, T. M. Fuchs,
I. Antes,* S. A. Sieber* **15074 – 15079**



Naturstoffbasierte Aminoepoxybenzochinone inhibieren das Wachstum verschiedener Serovare des Gram-negativen Krankheitserregers *Salmonella* durch Abschwächen der bakteriellen Stressabwehr



Im niedrigen μM-Bereich inhibieren synthetische Aminoepoxybenzochinone das Wachstum Gram-negativer *Salmonella*. In einer Analyse der Angriffsziele dieser An-

tibiotika wurde ein Zusammenhang zur bakteriellen Stressabwehr festgestellt, der zudem durch verschiedene Assays validiert werden konnte.

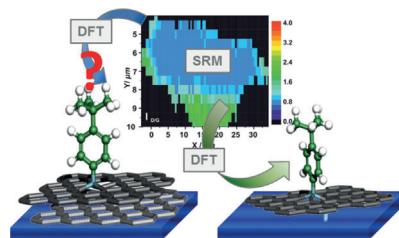
Graphen-Chemie

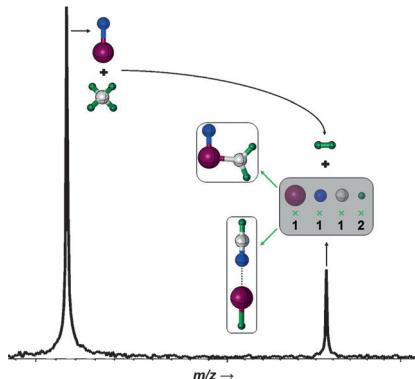
R. A. Schäfer, K. Weber, M. Kolešnik-Gray,
F. Hauke, V. Krstić, B. Meyer,
A. Hirsch* **15080 – 15084**



Substratmodulierte reduktive Graphenfunktionalisierung

Die Rückseite des Graphens: Mechanisch exfoliertes Graphen wurde reduktiv aktiviert und durch Reaktion mit λ -Iodanen funktionalisiert. Das funktionalisierte Graphen wurde mittels Raman-Mikroskopie untersucht, und die experimentellen Ergebnisse ließen sich anhand von Dichtefunktionalrechnungen bestätigen.





Nimm mir meinen Wasserstoff: Die thermische Aktivierung von Methan durch $[ReN]^+$ und mechanistische Details der kompetitiven Bildung der Produkt-Ionen $[NRe(CH_2)]^+$ (Methylenligand) und $[HRe(NCH)]^+$ (Cyanwasserstoffligand) werden diskutiert. Außerdem wird eine Erklärung dafür angeboten, warum die Reaktivität von $[ReN]^+$ gegenüber Methan hoch ist, das leichtere $[MnN]^+$ dagegen in dieser Reaktion inert ist.

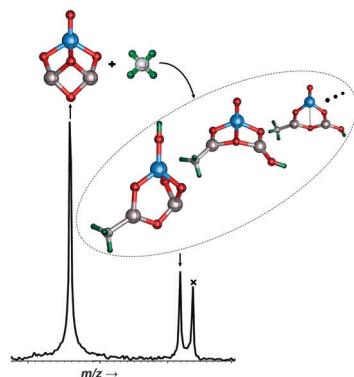
Methanaktivierung

S. Zhou, J. Li, M. Schlangen,
H. Schwarz* 15085 – 15089

Thermische Dehydrierung von Methan durch $[ReN]^+$



Die thermische Gasphasenreaktion des geschlossenschaligen Metalloxidclusters $[Al_2TaO_5]^+$ mit Methan unter C-H-Bindungsaktivierung wurde FT-ICR-massenspektrometrisch und mithilfe quanten-chemischer Rechnungen untersucht. Das Bild zeigt die thermische Aktivierung von Methan durch $[Al_2TaO_5]^+$ (das mit „x“ markierte Signal ist auf Reaktionen mit Hintergrundwasser zurückzuführen).



Methanaktivierung

S. Zhou, J. Li, M. Schlangen,
H. Schwarz* 15090 – 15094

Zum Ursprung der effizienten thermischen Chemisorption von Methan durch den heteronuklearen Metalloxidcluster $[Al_2TaO_5]^+$



Hintergrundinformationen sind unter 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 oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



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

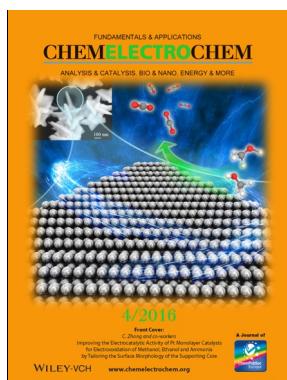


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

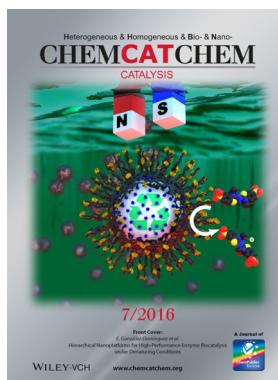


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

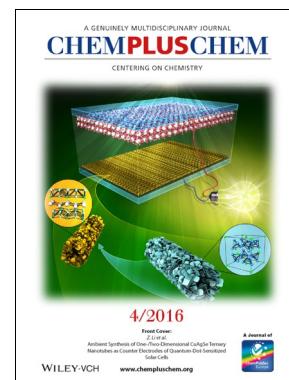
Weitere Informationen zu:



www.chelectrochem.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org

Angewandte Berichtigung

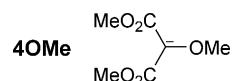
The Nucleophilicity of Persistent α -Monofluoromethide Anions

Z. Zhang, Á. Puente, F. Wang, M. Rahm,
Y. Mei, H. Mayr,*
G. K. S. Prakash* — 13037–13041

Angew. Chem. 2016, 128

DOI: 10.1002/ange.201605616

In Abbildung 3 dieser Zuschrift muss die Struktur **4OMe** dem Dimethyl-2-methoxy-malonat-Anion entsprechen, wie an anderer Stelle im Manuskript und in den Hintergrundinformationen erwähnt.



Die Nucleophilien der Anionen wurden im Inhaltsverzeichnisbild ungenau wiedergegeben. Eine revidierte Fassung ist daher hier gezeigt. Die Autoren danken Dr. Chuanfa Ni vom Shanghai Institute of Organic Chemistry für den Hinweis.

