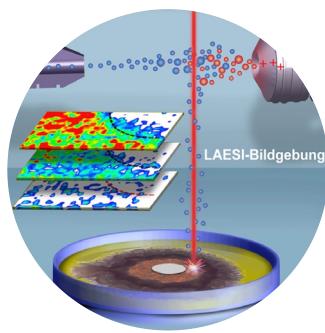


... versucht man, den Transport von Flüssigkeiten ohne Anwendung äußerer Kräfte zu steuern. In ihrer Zuschrift auf S. 15212 ff. nehmen sich Z. Dong, H. Chen et al. die Oberflächenmorphologie des Peristoms von *Nepenthes alata* zum Vorbild. Ein stereolithographisch erzeugtes Imitat ermöglicht den gerichteten Transport ohne Energiezugabe auch für vollständig benetzende Flüssigkeiten. Ein Mechanismus, bei dem der Flüssigkeitstransport durch Überlaufen kontrolliert wird, wurde röntgenmikroskopisch bestätigt.

### Quantenpunkte

Photochemische Ansätze zur Metallsulfidsynthese bei niedrigen Temperaturen sind das Thema der Zuschrift von T. Zhang et al. auf S. 15176 ff. Ausgehend von Ag-Nanopartikeln werden sehr feine  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Quantenpunkte erhalten.



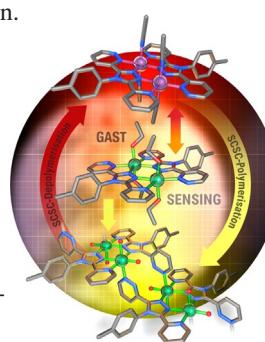
### Molekulare Bildgebung

In ihrer Zuschrift auf S. 15259 ff. beschreiben A. Vertes et al. die Anwendung von Laserablation mit Elektrosprayionisation in Kombination mit Massenspektrometrie, um molekulare Einblicke in die Wechselwirkungen zwischen Mikroben und Antibiotika zu gewinnen.



### Chemische Sensoren

In der Zuschrift auf S. 15291 ff. stellen S. Brooker et al. einen Fe-Komplex vor, der als Sensor für Gastmoleküle wirkt und dabei zwischen dunkelroten, orangefarbenen und gelben Formen wechselt. Die Gastaustauschprozesse gehen mit reversiblen Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlungen einher.



### So erreichen Sie uns:

#### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01–606-331

Telefon: (+49) 62 01–606-315

#### Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: [chem-reprints@wiley-vch.de](mailto:chem-reprints@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01–606-331

Telefon: (+49) 62 01–606-327

#### Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: [rights-and-licences@wiley-vch.de](mailto:rights-and-licences@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01–606-332

Telefon: (+49) 62 01–606-280

#### Online Open:

Margitta Schmitt

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01–606-331

Telefon: (+49) 62 01–606-315

#### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://www.wileycustomerhelp.com)

Telefax: (+49) 62 01–606-184

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

#### Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: [mschulz@wiley-vch.de](mailto:mschulz@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01–606-550

Telefon: (+49) 62 01–606-565

#### Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

#### Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinental-europa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter [www.gdch.de](http://www.gdch.de) oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.



GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

# Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



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

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



„... Damit eine Disziplin lebendig und attraktiv für den Nachwuchs bleibt, benötigt sie auch Fragen aus sich selbst heraus, große intellektuelle Herausforderungen mit dem Potenzial, Generationen von Wissenschaftlern zu stimulieren und neue Entdeckungen in manchmal ganz unerwarteten Gebieten hervorzubringen. ‘Wie entstand das Leben?’ ist eine solche Frage aus dem Kernbereich der Chemie. Wir sollten sie nutzen, um die Faszination, die von unserer Wissenschaft ausgeht, zu illustrieren ...“  
Lesen Sie mehr im Editorial von Ferdi Schüth.

## Editorial

F. Schüth\* **15100 – 15101**

Eine dynamische Wissenschaft lebt von innen

## Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

**15120 – 15123**



„Mein Lieblingsgericht ist Lammbraten.  
Wenn ich kein Wissenschaftler wäre, wäre ich  
Photograph ...“  
Dies und mehr von und über Jincai Zhao finden Sie auf  
Seite 15124.

## Autoren-Profile

Jincai Zhao **15124**



M. Escudero-Escribano



R. D. Costa



D. Leonori



R. Tonner

## Nachrichten

European Young Chemist Award:  
M. Escudero-Escribano, R. D. Costa  
und D. Leonori **15125**

Hans-G.-A.-Hellmann-Preis:  
R. Tonner **15125**

**Bücher**

Sustainable Catalysis

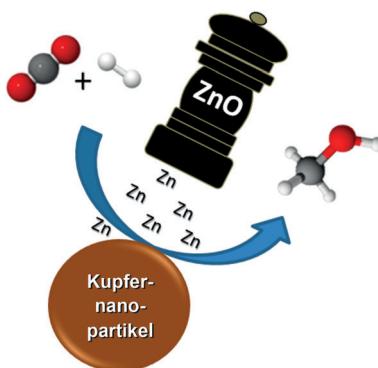
Michael North

rezensiert von V. P. Ananikov 15126

**Highlights****Heterogene Katalyse**

M. Behrens\* 15128–15130

Promotierungseffekte in der Methanolsynthese: Verständnis eines industriellen Katalysators für die Umsetzung von CO<sub>2</sub>

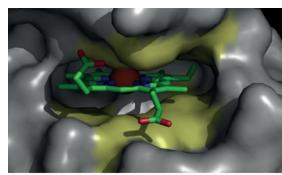


Die Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Methanol ist ein potentieller Prozess für die nachhaltige Produktion von synthetischen Flüssigkraftstoffen. Der Cu/ZnO-Katalysator dieser Reaktion wurde über viele Jahre erforscht, und kürzliche Studien haben nun das Potential aufgezeigt, diesen Katalysator zu einem Prototyp für komplexe promotierende Interaktionen in der heterogenen Katalyse zu machen.

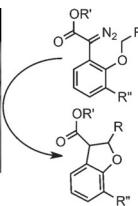
**Biokatalyse**

T. R. Ward\* 15131–15133

Gerichtete Evolution von Iridium-substituiertem Myoglobin: vielseitige künstliche Metalloenzyme für enantioselektive C-C-Kupplungen



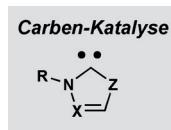
Ir-substituiertes Myoglobin + gerichtete Evolution



**Aufwertung von Myoglobin mit Iridium:** Eine Metallsubstitutionsstrategie wurde verwendet, um umfunktioniertes Myoglobin für anspruchsvolle Cyclopropanierungen und intramolekulare C-H-Aktivierungen zu gewinnen. Die Leistungsfähigkeit des Iridium-substituierten Myoglobins wurde durch gerichtete Evolution von acht Aminosäuren des aktiven Zentrums gesteigert.

**Kurzaufsätze****Kooperative Katalyse**M. H. Wang,  
K. A. Scheidt\* 15134–15145

Kooperative Katalyse mit N-heterocyclischen Carbenen



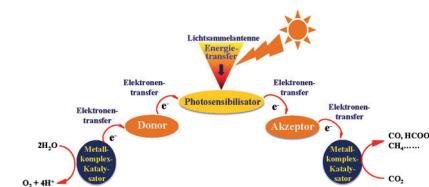
**neue Aktivierungsmodi**  
Lewis-Säuren/Basen  
Brønsted-Säuren/Basen  
Übergangsmetalle  
H-Brücken-Donoren

→ verbesserte Reaktivität  
erhöhte Ausbeuten  
größere Stereoselektivität  
**neue Transformationen**

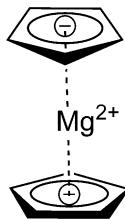
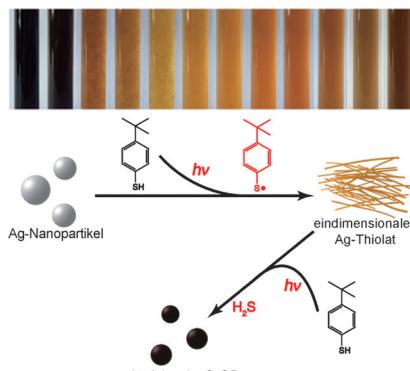
**NHC-Katalyse** ist eine vielseitige und leistungsfähige Strategie zum Aufbau komplexer Moleküle. Mit dem Ziel, die Reaktivität von NHCs zu verbessern, wurden durch Einbeziehung ergänzender Aktivierungsformen (Lewis/Brønsted-Azi-

dität, Übergangsmetallprozesse, Photodioxverfahren) Methoden der kooperativen Katalyse entwickelt. In diesem Kurzaufsat werden die neueren Beiträge zu diesem Thema zusammengefasst.

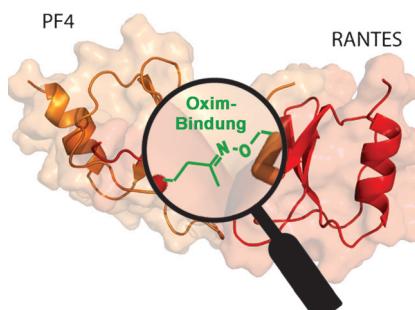
**Grüne Nano-Landschaften:** Dieser Aufsatz beschreibt jüngste Entwicklungen bei der Heterogenisierung von Metallkomplex-Photokatalysatoren für die beiden Halbreaktionen der künstlichen Photosynthese: Wasseroxidation und CO<sub>2</sub>-Photoreduktion.



**Nicht nur Metalle:** Photoinduzierte Tief-temperatursynthesen ermöglichen eine verbesserte Steuerung der Reaktionskinetik und machen Metallnanopartikel mit ungewöhnlichen Morphologien zugänglich. Die photoinduzierte Synthese von ultrafeinen Ag<sub>2</sub>S-Quantenpunkten wird nun erstmals vorgestellt. Außerdem wird der Zusammenhang zwischen den intrinsischen Strukturen von Silberthiolat-Zwischenstufen und Ag<sub>2</sub>S etabliert.



**Magnesiumbatterien:** In einem Magnesocen-basierten Elektrolyt konnte Magnesium reversibel elektrochemisch abgeschieden und aufgelöst werden. Der Elektrolyt zeigte minimale Überspannungen, eine hohe Coulomb-Effizienz und eine hervorragende elektrochemische Zyklusstabilität. Er ist ein erster Vertreter einer neuen Klasse von Komplex-elektrolyten.



**Heteromere Chemokin-Wechselwirkungen** werden im Zusammenhang verschiedener Entzündungskrankheiten diskutiert. Da unklar ist, ob pathologische Wirkungen von der Heterodimerisierung oder von additiven Effekten separater Chemo-kinine ausgehen, wurde ein Chemokin-Heterodimer mit kovalenter Oxim-Bin-dung synthetisiert. Die Oximligation wird durch Wechselwirkungen zwischen den Chemokinen beschleunigt, und das Heterodimer war wirksamer als Chemokin-Mischungen.

## Aufsätze

### Künstliche Photosynthese

X. Liu, S. Inagaki,  
J. Gong\* **15146–15174**

Heterogene molekulare Systeme für eine photokatalytische CO<sub>2</sub>-Reduktion mit Wasseroxidation

## Zuschriften

### Quantenpunkte

Y. Cao, W. Geng, R. Shi, L. Shang,  
G. I. N. Waterhouse, L. Liu, L.-Z. Wu,  
C.-H. Tung, Y. Yin,  
T. Zhang\* **15176–15181**

Thiolate-Mediated Photoinduced  
Synthesis of Ultrafine Ag<sub>2</sub>S Quantum Dots  
from Silver Nanoparticles

### Frontispiz

### Elektrochemie

R. Schwarz, M. Pejic, P. Fischer,  
M. Marinaro, L. Jörissen,  
M. Wachtler\* **15182–15186**

Magnesocene-Based Electrolytes: A New Class of Electrolytes for Magnesium Batteries

### Protein-Protein-Wechselwirkung

S. M. Agten, R. R. Koenen, H. Ippel,  
V. Eckardt, P. von Hundelshausen,  
K. H. Mayo, C. Weber,  
T. M. Hackeng\* **15187–15190**

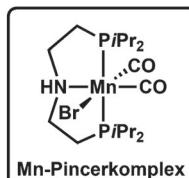
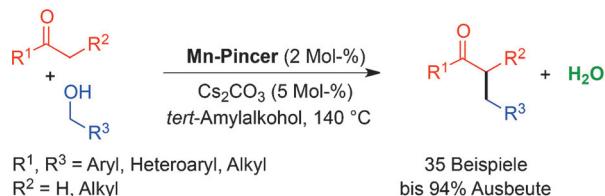
Probing Functional Heteromeric Chemokine Protein–Protein Interactions through Conformation-Assisted Oxime Ligation

**Wasserstoff-Autotransfer**

M. Peña-López, P. Piehl, S. Elangovan,  
H. Neumann, M. Beller\* **15191–15195**



Manganese-Catalyzed Hydrogen-Autotransfer C–C Bond Formation:  
 $\alpha$ -Alkylation of Ketones with Primary Alcohols



Ein Wasserstoff-Autotransfer, der durch einen Mangan(I)-PNP-Pincerkomplex katalysiert wird, wurde für die  $\alpha$ -Alkylierung von Ketonen mit Alkoholen entwickelt (siehe Schema). Strukturell diverse

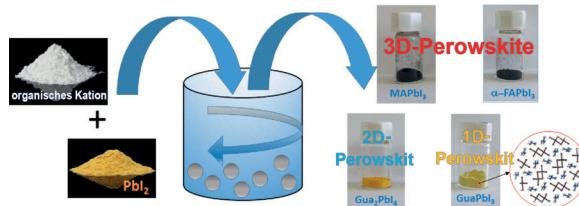
primäre Alkohole wurden in dieser einfachen Reaktion eingesetzt, um eine breite Reihe von Ketonen zu funktionalisieren, darunter 2-Oxindol, Östron-3-methylether und Testosteron.

**Perowskite**

A. D. Jodłowski, A. Yépez, R. Luque,\*  
L. Camacho,  
G. de Miguel\* **15196–15201**



Benign-by-Design Solventless Mechanochemical Synthesis of Three-, Two-, and One-Dimensional Hybrid Perovskites



Wer zuerst mahlt... Eine lösungsmittelfreie mechanochemische Methode ermöglichte die Herstellung von vier Arten von Hybridperowskiten in Form hochreiner polykristalliner Pulver mit exzellenten optoelektronischen Eigenschaften. Zwei typische 3D-Perowskite

(MAPbI<sub>3</sub> und FAPbI<sub>3</sub>), ein 2D-Perowskit (GuapbI<sub>4</sub>) und ein „Doppelketten“-1D-Perowskit (GuapbI<sub>3</sub>) wurden synthetisiert (siehe Bild; MA = Methylammonium, FA = Formamidinium, Guap = Guanidinium).

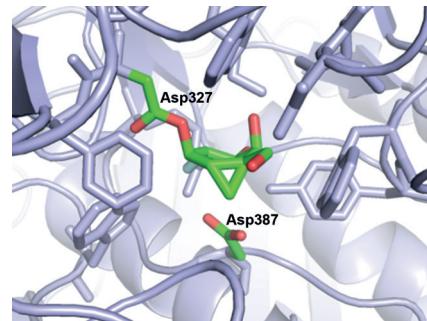
**Inhibitoren**

C. W. Adamson, R. J. Pengelly,  
S. Shamsi Kazem Abadi, S. Chakladar,  
J. Draper, R. Britton,\* T. M. Gloster,\*  
A. J. Bennet\* **15202–15206**



Structural Snapshots for Mechanism-Based Inactivation of a Glycoside Hydrolase by Cyclopropyl Carbasugars

Cyclopropyl-Carbocyclen inhibieren eine Glycosid-Hydrolase, indem sie das nukleophile Carboxylat kovalent modifizieren, ohne den gespannten Cyclopropylring einzubüßen. Eine kombinierte kinetische, Synthese- und Strukturstudie zeigt die Konformationsänderungen dieser carbocyclischen Inaktivatoren mithilfe des Einbaus eines Fluoratoms an.

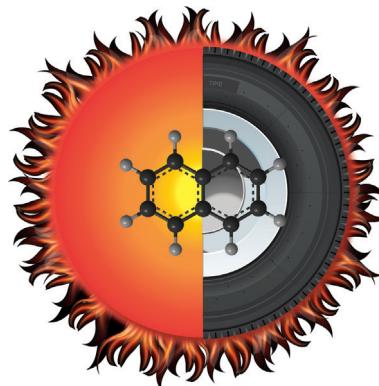
**Gasphasenchemie**

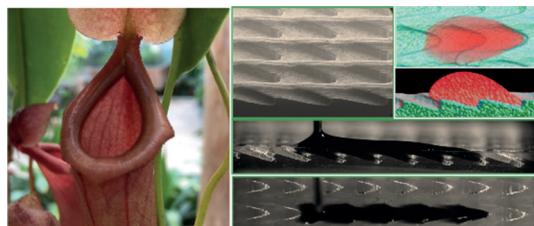
T. Yang, T. P. Troy, B. Xu, O. Kostko,  
M. Ahmed,\* A. M. Mebel,\*  
R. I. Kaiser\* **15207–15211**



Hydrogen-Abstraction/Acetylene-Addition Exposed

Aus dem Feuer geboren: Die Bildungsmechanismen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im interstellaren Raum sind bislang nicht eindeutig geklärt. Untersuchungen der Reaktivität der Styrenyl- und *ortho*-Vinylphenyl-Radikale mit Acetylen liefern die ersten soliden experimentellen Beweise für die Bildung von Naphthalin in einer simulierten Verbrennungsumgebung und validieren den postulierten Wasserstoffabstraktions/Acetylenadditions-Mechanismus.

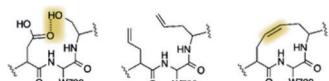
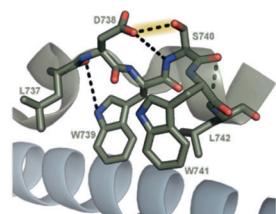
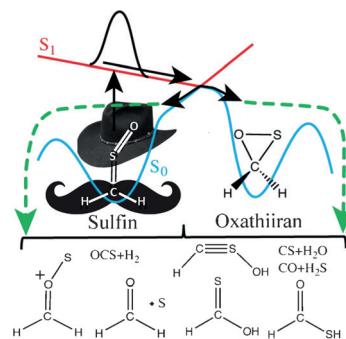




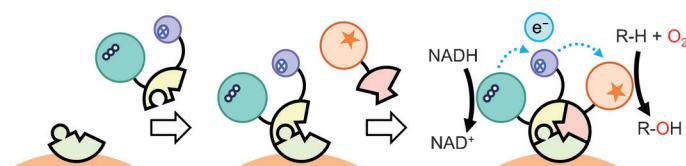
**Richtungsweisend:** Peristom-imitierende Oberflächen mit gerichtetem Transport steuern die Bewegung auch vollständig benetzender Flüssigkeiten. Die Spreitung

erfolgt spontan ohne Energiebedarf. Das gerichtete Transportsystem könnte für Fluidikmaschinen auf der Grundlage üblicher Materialien von Nutzen sein.

**Ein gesetzesloses Moleköl:** Theoretische Studien zeigen, dass Sulfin unerhört vielfältige Reaktionen bei Bestrahlung mit Licht eingeht. Ihre stark nichtstatistische Reaktivität fordert die klassischen Konzepte photochemischer Reaktionen heraus.



**Ein Peptid-basierter Inhibitor** für die kanonische NF- $\kappa$ B-Signalsierung, in dem eine Wasserstoffbrücke im NBD-Peptid synthetisch durch eine nichtlabile Bindung ersetzt wurde, wirkt 10-mal stärker als der Originalinhibitor. Der Erfolg des Peptidschleifenaustauschs legt nahe, dass die Strategie nützlich sein könnte, um Modulatoren für viele durch solche Strukturen vermittelte Protein-Protein-Wechselwirkungen zu finden.



**Immobilisierung mehrerer Enzyme:** Bakterielle Cytochrom-P450-Enzyme sind auf Elektronen angewiesen, die über Elektronentransferproteine von NAD(P)H-abhängigen Reduktasen zur Verfügung gestellt werden. Die proteinvermittelte

Bildung eines Heterotrimers aus P450, Elektronentransferprotein und Reduktase auf einem festen Träger bringt die drei Proteine in direkte Nähe zueinander und ermöglicht den Elektronentransfer zwischen P450 und der Reduktase.

## Flüssigkeitsspreitung

C. Li, N. Li, X. Zhang, Z. Dong,\* H. Chen,\* L. Jiang \_\_\_\_\_ 15212–15216

Uni-Directional Transportation on Peristome-Mimetic Surfaces for Completely Wetting Liquids

## Titelbild



## Photochemie

B. Mignolet, B. F. E. Curchod,\* T. J. Martínez\* \_\_\_\_\_ 15217–15220

Rich Athermal Ground-State Chemistry Triggered by Dynamics through a Conical Intersection



## Medizinische Chemie

P. A. Bruno, A. Morriss-Andrews, A. R. Henderson, C. L. Brooks, III, A. K. Mapp\* \_\_\_\_\_ 15221–15225

A Synthetic Loop Replacement Peptide That Blocks Canonical NF- $\kappa$ B Signaling



## Biokatalyse

C. Y. Tan, H. Hirakawa,\* R. Suzuki, T. Haga, F. Iwata, T. Nagamune \_\_\_\_\_ 15226–15230

Immobilization of a Bacterial Cytochrome P450 Monooxygenase System on a Solid Support



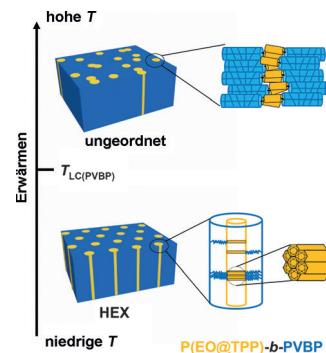
**Blockcopolymerne**

F. Zhou, K.-H. Gu, Z.-Y. Zhang,  
M.-Y. Zhang, S. Zhou, Z. Shen,\*  
X.-H. Fan — **15231–15235**



Exploiting Host–Guest Interactions for the Synthesis of a Rod–Rod Block Copolymer with Crystalline and Liquid-Crystalline Blocks

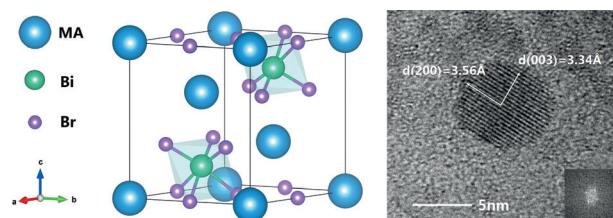
**Eins von beiden:** Wirt-Gast-Wechselwirkungen ermöglichen die Synthese des supramolekularen Stab-Stab-Blockcopolymers P(EO@TPP)-*b*-PVBP. Richten sich die PVBP-Segmente als nematische Phasen aus, wird die kristalline Struktur des Einschluskomplexes P(EO@TPP) zerstört. Die Nanostruktur wird daher von den Wechselwirkungen zwischen den zwei Blöcken beeinflusst.

**Perowskite**

M. Y. Leng, Z. W. Chen, Y. Yang, Z. Li,  
K. Zeng, K. H. Li, G. D. Niu,\* Y. S. He,  
Q. C. Zhou, J. Tang\* — **15236–15240**



Lead-Free, Blue Emitting Bismuth Halide Perovskite Quantum Dots



**Besser als Sn und Pb:** Die Synthese und optische Charakterisierung von Bismut-basierten  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ -Perowskit-Quantenpunkten mit einer Photolumineszenzquantenausbeute von 12% wird

beschrieben. Die Photolumineszenzmaxima von  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ -Quantenpunkten konnten über die Anionenzusammensetzung ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) zwischen 360 und 540 nm abgestimmt werden.

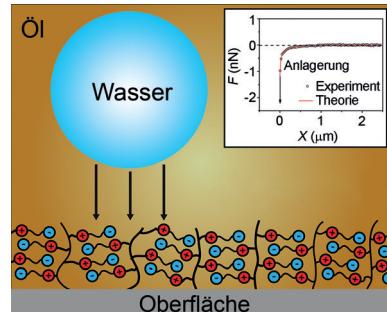
**Oberflächenchemie**

C. Shi, B. Yan, L. Xie, L. Zhang, J. Wang,  
A. Takahara, H. Zeng\* — **15241–15245**



Long-Range Hydrophilic Attraction between Water and Polyelectrolyte Surfaces in Oil

**Benetzungsphänomene:** Eine weitreichende hydrophile Anziehungskraft in einem Ölmedium wurde zwischen Wasser und zwitterionischen, kationischen und anionischen Polyelektrolyt-Molekülen anhand einer Rasterkraftmikroskopie-Technik entdeckt. Die unerwartet starke Anziehungskraft kann einer starken Dipolwechselwirkung zugeschrieben werden, da die Polyelektrolytmoleküle über ein großes Dipolmoment verfügen.

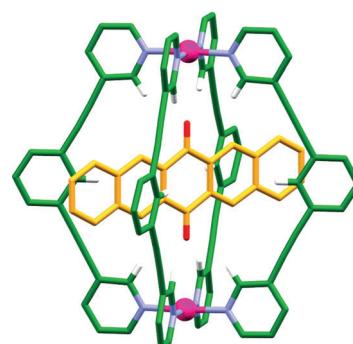
**Wirt–Gast-Systeme**

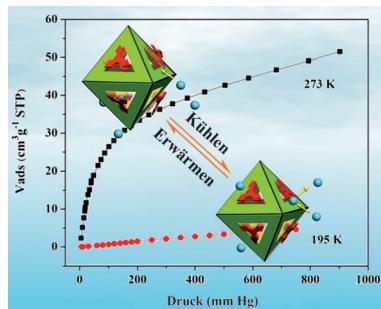
D. P. August, G. S. Nichol,  
P. J. Lusby\* — **15246–15250**



Maximizing Coordination Capsule–Guest Polar Interactions in Apolar Solvents Reveals Significant Binding

**Koordinationskapseln:** Eine Kombination von apolaren Lösungsmitteln und schwach koordinierenden Anionen wurde verwendet, um die nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen einem einfachen  $\text{Pd}_2\text{L}_4$ -Wirt und verschiedenen ladungsneutralen Gastmolekülen zu maximieren und Assoziationskonstanten zu erhalten, die mit der größten für eine Koordinationskapsel bisher erzielten Konstante vergleichbar sind.



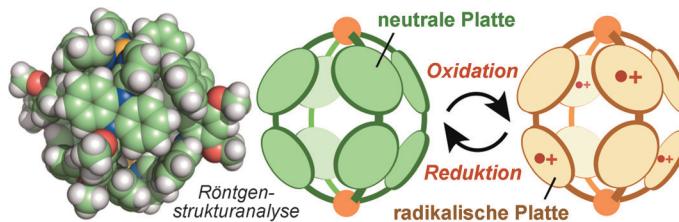


**Warm geöffnet, kalt geschlossen:** Gegenionen blockieren die Porenöffnungen eines stark verschachtelten Metall-organischen Gerüsts (MOF). Das Adsorptionsverhalten des MOF wird durch thermoresponsives Anlagern/Entfernen der Gegenionen bestimmt, und nicht durch Flexibilität wie bei anderen responsiven MOFs. Durch Erwärmen verlassen die Gegenionen die Öffnungen, beim Abkühlen besetzen sie diese wieder.

## Metall-organische Gerüstverbindungen

Q. Gao, J. Xu, D. Cao, Z. Chang,  
X.-H. Bu\* **15251 – 15254**

A Rigid Nested Metal–Organic Framework Featuring a Thermoresponsive Gating Effect Dominated by Counterions



## Molekulare Kapseln

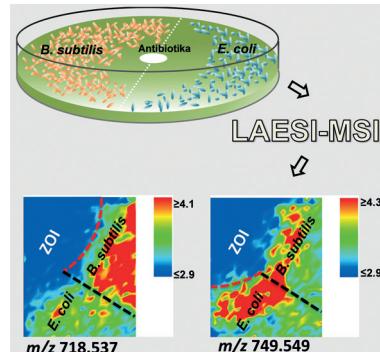
K. Yazaki, S. Noda, Y. Tanaka, Y. Sei,  
M. Akita, M. Yoshizawa\* **15255 – 15258**

An  $M_2L_4$  Molecular Capsule with a Redox Switchable Polyradical Shell

**Polyradikalische Kapsel:** Eine molekulare  $M_2L_4$ -Kapsel entsteht quantitativ durch Mischen von Metallionen und Dihydrophenazin-basierten Liganden. Im Kapselinneren befindet sich ein kugelförmiger Hohlraum, der von acht redoxaktiven

Dihydrophenazin-Platten umschlossen ist. Elektrochemische und chemische Oxidation führen reversibel zu einer stabilen Tetra(radikalkation)-Form der Kapsel.

**Visualisierung der Interaktionszone:** Laserablation mit Elektrosprayionisation (LAESI) in Kombination mit Massenspektrometrie (MS) wurde verwendet, um molekulare Einblicke in die Wechselwirkungen zwischen Mikroben und Antibiotika zu gewinnen. LAESI-MS-Bildgebung ermöglicht eine verbesserte Quantifizierung von Antibiotikaempfindlichkeitstests und reduziert die notwendige Inkubationszeit erheblich.



## Molekulare Bildgebung

H. Li, P. Balan, A. Vertes\* **15259 – 15263**

Molecular Imaging of Growth, Metabolism, and Antibiotic Inhibition in Bacterial Colonies by Laser Ablation Electrospray Ionization Mass Spectrometry

## Innen-Rücktitelbild



## Metallorganische Polymere

Y. Matsumura, M. Ishidohiro, Y. Irie,  
H. Imoto, K. Naka, K. Tanaka, S. Inagi,  
I. Tomita\* **15264 – 15267**

Arsole-Containing  $\pi$ -Conjugated Polymer by the Post-Element-Transformation Technique

**Farbenfrohes Polymer:** Ein Arsol-haltiges  $\pi$ -konjugiertes Polymer wurde durch Umsetzung der Titanacyclopentadienegruppe eines metallorganischen Polymers mit einem Arsenbaustein hergestellt. Das

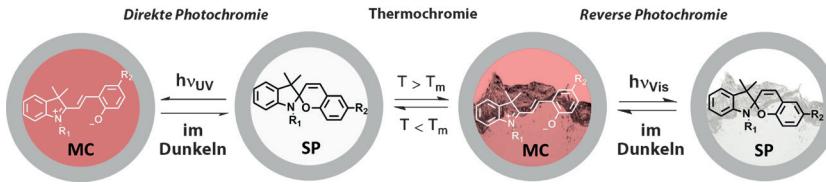
erhaltene Polymer zeichnet sich durch ein niedriges LUMO-Energieniveau, quasi-reversibles Redoxverhalten und eine exzellente Fähigkeit zur Koordination von Gold(I)-chlorid aus.

**Photochromie**

A. Julià-López, J. Hernando,  
D. Ruiz-Molina, P. González-Monje,  
J. Sedó, C. Roscini\* — **15268 – 15272**



Temperature-Controlled Switchable Photochromism in Solid Materials



**Positiv oder negativ:** Feste Komposite mit schaltbarer positiver oder negativer Photochromie wurden durch den Einschluss von Kern-Schale-Mikrokapseln bestehend aus photochromen Lösungen aus Spiropyran-Farbstoffen und aziden Phasen-

wechselmaterialien in Polymermatrizen hergestellt. Die Photochromie dieser Materialien konnte durch eine Temperaturänderung zum Schmelzen/Erstarren des verkapselten Mediums geschaltet werden.

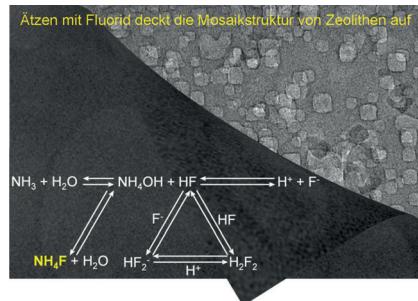
**Zeolith-Engineering**

Z. Qin, G. Melinte, J.-P. Gilson, M. Jaber,  
K. Bozhilov, P. Boullay, S. Mintova,  
O. Ersen, V. Valtchev\* — **15273 – 15276**



The Mosaic Structure of Zeolite Crystals

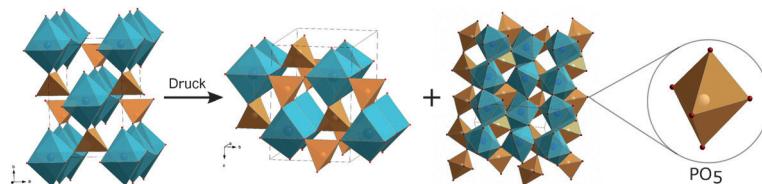
**Ein Fluoridmedium** wurde genutzt, um die lokale Struktur von Zeolithkristallen nach und nach offenzulegen. Unerwartet hohe Anteile an nanometergroßen kristallinen Domänen, die mosaikförmig angeordnet sind, wurden entdeckt.

**Phasenumwandlungen**

M. Bykov,\* E. Bykova, M. Hanfland,  
H.-P. Liermann, R. K. Kremer, R. Glaum,  
L. Dubrovinsky,  
S. van Smaalen — **15277 – 15281**



High-Pressure Phase Transformations in  $\text{TiPO}_4$ : A Route to Pentacoordinated Phosphorus



**Unter Druck:** Erstmals wurde ein Phosphoratom, das von fünf Sauerstoffatomen koordiniert wird, in einer anorganischen Netzwerkstruktur gefunden, und zwar in

Titan(III)-orthophosphat,  $\text{TiPO}_4$ , bei 48 GPa. Diese Phase wurde durch Synchrotron-Röntgenbeugung am Einkristall in Diamantstempelzellen charakterisiert.

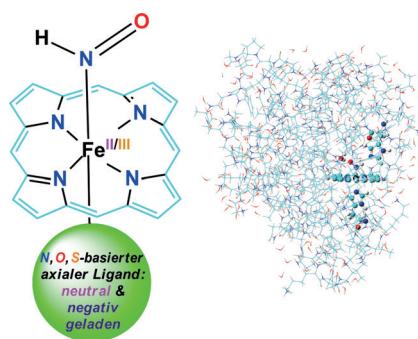
**Häm-Proteine**

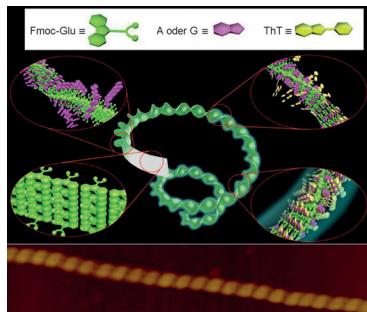
R. L. Khade, Y. Yang, Y. Shi,  
Y. Zhang\* — **15282 – 15285**



HNO-Binding in Heme Proteins: Effects of Iron Oxidation State, Axial Ligand, and Protein Environment

**Die Koordination von Nitroxyl** ist ein wichtiger Schritt für dessen biologische Funktion. Es wird gezeigt, dass HNO aufgrund einer stärkeren Metall-zu-Ligand-Rückbindung bevorzugt an Eisen(II)-gegenüber Eisen(III)-porphyrinen koordiniert, der axiale Ligand die HNO-Koordination durch *trans*- und Ladungs-donoreffekte beeinflusst und die Häm-Proteinumgebung erhebliche Auswirkungen auf die HNO-Wasserstoffbrücken hat.



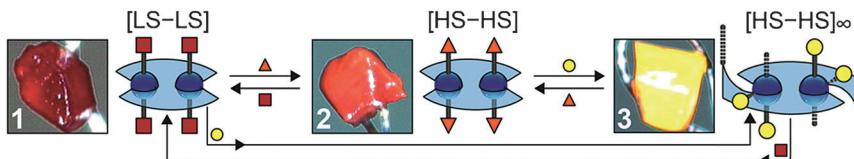


**Wege zu neuer Chiralität:** Achirale Purin-Nukleobasen (A und G) lösen die Aggregation von Fmoc-Glutaminsäure (Fmoc-Glu) zu helikalen Nanostrukturen aus und vermitteln den Chiralitätstransfer von Glutaminsäure auf Thioflavin T (ThT), eine weitere achirale Komponente.

### Chirale Nanostrukturen

M. Deng, L. Zhang,\* Y. Jiang,  
M. Liu\* **15286 – 15290**

Role of Achiral Nucleobases in  
Multicomponent Chiral Self-Assembly:  
Purine-Triggered Helix and Chirality  
Transfer



**Drei Gäste, drei Farben:** Ein Dieisen(II)-Komplex (blau) fungiert als Dreiersensor für Gastmoleküle und wechselt dabei zwischen dem dunkelroten Low-Spin-**1** (rote Quadrate MeCN), dem orangenen High-Spin-**2** (orange Dreiecke EtOH) und

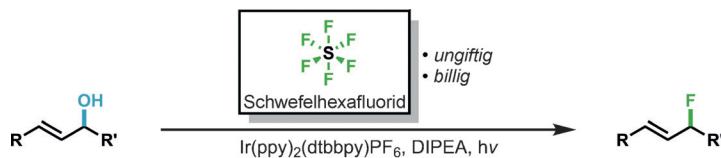
dem gelben **3** (gelbe Kreise H<sub>2</sub>O). Die Gastaustauschprozesse gehen mit reversiblen Einkristall-zu-Einkristall(SCSC)-Umwandlungen einher, und die SCSC-Umwandlung **1**↔**3** schließt eine Polymerisation=Depolymerisation ein.

### Chemische Sensoren

S. Rodríguez-Jiménez, H. L. C. Feltham,  
S. Brooker\* **15291 – 15295**

Non-Porous Iron(II)-Based Sensor:  
Crystallographic Insights into a Cycle of  
Colorful Guest-Induced Topotactic  
Transformations

### Rücktitelbild



**SF<sub>6</sub> zeigt Potenzial:** Unter Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht verwandelt sich das eigentlich inerte Gas SF<sub>6</sub> in ein aktives Fluorierungsmittel. In diskontinuierlichen Prozessen und unter Fließ-

bedingungen gelang die hoch chemoselektive Desoxyfluorierung von Allylalkoholen in Gegenwart zahlreicher funktioneller Gruppen.

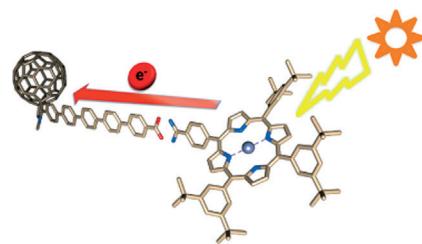
### Fluorierung

T. A. McTeague,  
T. F. Jamison\* **15296 – 15299**

Photoredox Activation of SF<sub>6</sub> for  
Fluorination



**Elektronen auf Draht:** Eine Serie von Donor-Akzeptor-Hybridnen aus einem Zinkporphyrin und C<sub>60</sub>, die durch molekulare Drähte basierend auf kovalenten und nichtkovalenten Wechselwirkungen verbunden sind, zeigt effiziente Ladungstransporteigenschaften. Wasserstoffbrücken und p-Phenylenoligomere unterschiedlicher Längen bewirken den Elektronentransfer durch diese molekularen Drähte.



### Molekulare Elektronik

S. Vela, S. Bauroth, C. Atienza,  
A. Molina-Ontoria, D. M. Guldi,\*  
N. Martín\* **15300 – 15304**

Determining the Attenuation Factor in  
Molecular Wires Featuring Covalent and  
Noncovalent Tectons

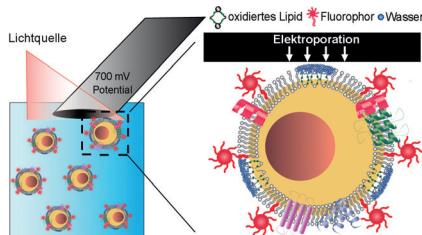


**Analysemethoden**

N. Najafinobar, J. Lovrić, S. Majdi,  
J. Dunevall, A.-S. Cans,  
A. G. Ewing\* ————— 15305–15309



Excited Fluorophores Enhance the  
Opening of Vesicles at Electrode Surfaces  
in Vesicle Electrochemical Cytometry

**Elektrochemische Vesikelzytometrie**

wurde als eine neuartige Technik zur Messung des Inhalts einzelner Vesikel entwickelt. Bringt man einen angeregten Fluorophor in engen Kontakt zur Membran, werden Membranlipide (und vielleicht Proteine) oxidiert, was zum Aufbrechen der Vesikelmembran und einer besseren Adsorption an die Elektrodenoberfläche sowie der Bildung einer Fusionspore führt.

**Methan-Dehydroaromatisierung**

N. Kosinov,\* F. J. A. G. Coumans,  
E. Uslamin, F. Kapteijn,  
E. J. M. Hensen\* ————— 15310–15314



Selective Coke Combustion by Oxygen  
Pulsing During Mo/ZSM-5-Catalyzed  
Methane Dehydroaromatization



**Stoßlüften:** Während der Methan-Dehydroaromatisierung bewirken kurze Sauerstoffpulse auf ein Molybdän/ZSM-5-Katalysatorbett die selektive Koksverbrennung.

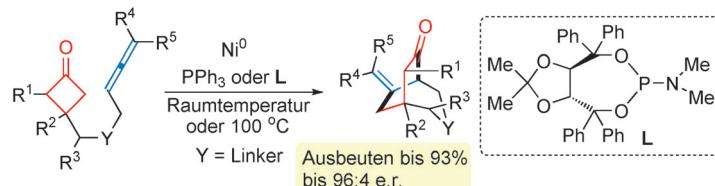
Somit wird die Katalysatordesaktivierung ohne Verringerung des Molybdängehalts und der Kristallinität des Zeoliths behoben und die Benzolproduktion gesteigert.

**Cycloadditionen**

X. Zhou, G. Dong\* ————— 15315–15319



Nickel-Catalyzed Chemo- and  
Enantioselective Coupling between  
Cyclobutanones and Allenes: Rapid  
Synthesis of [3.2.2] Bicycles



**Ein intramolekularer (4+2)-Prozess** unter C-C-Bindungsspaltung ebnet den Weg zu [3.2.2]-Bicyclen. Chemoselektivität und

hohe Enantioselektivität zeichnen die effiziente, pH- und redoxneutrale Titelreaktion aus.

**Metallylene**

Y. P. Zhou, M. Karni, S. Yao, Y. Apeloig,\*  
M. Driess\* ————— 15320–15323

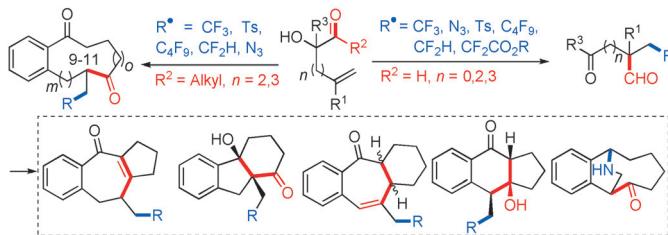


A Bis(silylenyl)pyridine Zero-Valent  
Germanium Complex and Its Remarkable  
Reactivity



**Germanium-angereichert:** Die Synthese und die ungewöhnlichen chemischen und elektronischen Eigenschaften des ersten nullwertigen Germanium-Eisen-Komple-

xes  $[\text{SiNSi}]\text{GeFe}(\text{CO})_4$  werden beschrieben (siehe Schema). Dieser Komplex wurde darüber hinaus in einen gemischtvalenten  $\text{Ge}^0 \rightarrow \text{GeCl}_2$ -Push-Pull-Komplex überführt.



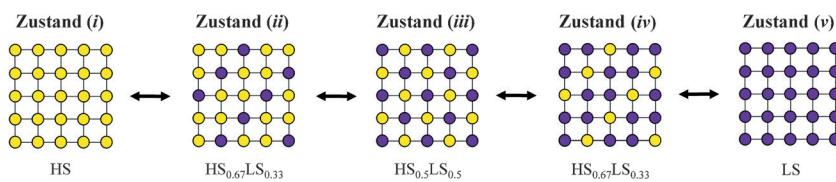
**1, 2 ... Ring frei:** Eine 1,2-Formyl-Funktionalisierung nichtaktivierter Alkene über Formylverschiebung und Radikaladdition an das Alken führt zu nützlichen  $\beta$ -funktionalisierten Aldehyden. Die analoge

Keto-Carbonyl-Verschiebung liefert anders schwer zugängliche Diketone mit mittelgroßen Ringen, die zudem in komplexe kondensierte Systeme umgewandelt werden können.

## Heterocyclensynthese

Z.-L. Li, X.-H. Li, N. Wang, N.-Y. Yang,  
X.-Y. Liu\* **15324–15328**

Radical-Mediated 1,2-Formyl/Carbonyl Functionalization of Alkenes and Application to the Construction of Medium-Sized Rings



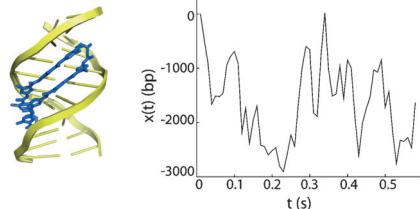
**Vierfacher SCO:** Ein Spin-Crossover-(SCO)-Gerüstmaterial, das einen vierstufigen Übergang mit langreichweitig geordneten Fe<sup>II</sup>-Zentren zeigt, wird beschrieben. Ausgehend von einem ein-

zelnen spezifischen High-Spin-Zentrum werden beim Abkühlen zur reinen Low-Spin-Phase drei intermediäre Phasen mit individuellen High-Spin/Low-Spin-Mustern durchlaufen.

## Spin-Crossover

J. E. Clements, J. R. Price, S. M. Neville,  
C. J. Kepert\* **15329–15333**

Hysteretic Four-Step Spin Crossover within a Three-Dimensional Porous Hofmann-like Material

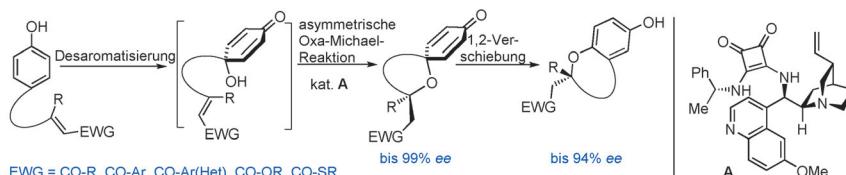


**Synthetische kleine Moleküle** mit einer Vielzahl chemischer Funktionalitäten können auf einem DNA-Strang entlang gleiten. Dabei lassen sich spezifische Modifikationen nutzen, um wesentliche Eigenschaften wie DNA-Affinität und Gleitgeschwindigkeit zu justieren. Das Bild zeigt ein DNA-gebundenes Polyamid und die Trajektorie eines am DNA-Strang gleitenden Polyamidmoleküls.

## Molekulare Schlitten

K. Xiong, G. S. Erwin, A. Z. Ansari,  
P. C. Blainey\* **15334–15338**

Sliding on DNA: From Peptides to Small Molecules



**Eine asymmetrische Oxa-Michael-Reaktion** von  $\alpha$ -tertiären Alkoholen mit chiralen Squaramid-Katalysatoren ergibt eine Reihe sterisch gehinderter spirocyclischer Tetrahydron- und Tetrahydropyran-

Cyclohexadienone in guten Ausbeuten. Die Sauerstoffheterocyclen wurden ohne Verlust an Enantioselektivität in Chromane überführt. EWG = elektronenziehende Gruppe.

## Enantioselektive Synthese

R. R. Reddy, S. S. Gudup,  
P. Ghosh\* **15339–15343**

Organocatalytic, Enantioselective Synthesis of Cyclohexadienone Containing Hindered Spirocyclic Ethers through an Oxidative Dearomatization/Oxa-Michael Addition Sequence



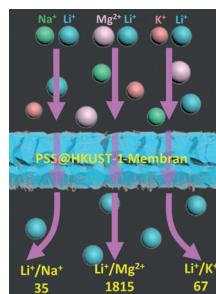
**Lithiumionenabtrennung**

Y. Guo, Y. Ying, Y. Mao, X. Peng,\*  
B. Chen\* **15344–15348**



Polystyrene Sulfonate Threaded through a Metal–Organic Framework Membrane for Fast and Selective Lithium-Ion Separation

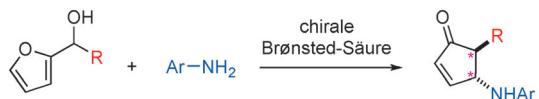
**Li hängt alle ab:** Mit Polystyrolsulfonat (PSS) durchzogene kontinuierliche HKUST-1-Membranen enthalten ein dreidimensionales Netz von Sulfonatgruppen. Die unterschiedlichen Sulfonat-Bindefinitäten und Größensieeffekte in solchen Membranen ermöglichen einen sehr schnellen und selektiven Lithiumionentransport und somit eine Abtrennung von anderen Metallionen.

**Organokatalyse**

H. Li, R. Tong, J. Sun\* **15349–15352**



Catalytic Enantioselective Aza-Piancatelli Rearrangement



**Piancatelli rapido:** Eine effiziente organokatalytische enantioselektive Aza-Piancatelli-Umlagerung führt schnell zu wertvollen chiralen 4-Amino-2-cyclopentenon-Bausteinen. Die Reaktion geht von leicht

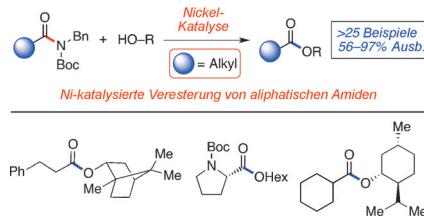
erhältlichen 2-Furfurylcarbinolen aus und verläuft hoch chemo-, enantio- und diastereoselektiv und unter milden Bedingungen.

**Synthesemethoden**

L. Hie, E. L. Baker, S. M. Anthony,  
J.-N. Desrosiers, C. Senanayake,  
N. K. Garg\* **15353–15356**



Nickel-Catalyzed Esterification of Aliphatic Amides



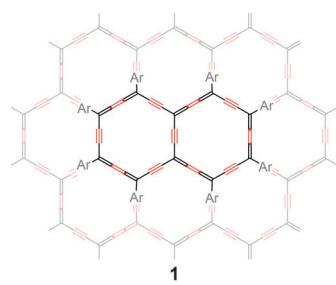
**Es geht auch aliphatisch:** In jüngsten Studien wurde die Nickel-katalysierte Aktivierung von aromatischen Amiden unter Spaltung der Amid-C-N-Bindung und Bildung von C-C- oder C-Heteroatom-Bindungen entwickelt. Die Reaktion gelingt jetzt auch mit Amiden, die von aliphatischen Carbonsäuren abgeleitet sind, womit die Haupteinschränkung dieser Reaktionsklasse überwunden wird.

**Makrocyclen**

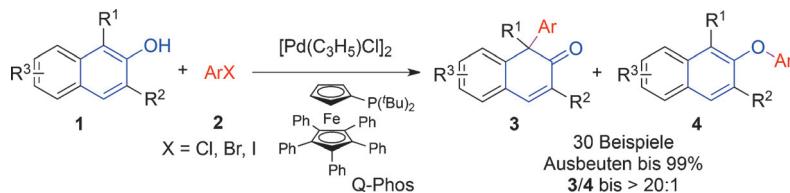
K. Cocq, N. Saffon-Merceron, Y. Coppel,  
C. Poidevin, V. Maraval,\*  
R. Chauvin\* **15357–15360**



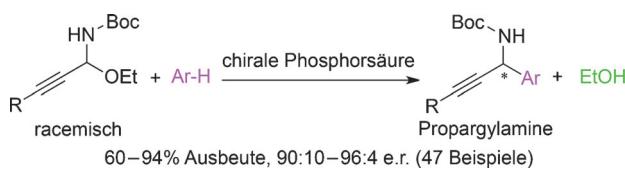
*carbo*-Naphthalene: A Polycyclic *carbo*-Benzoid Fragment of  $\alpha$ -Graphyne



**Naphthalin-Carbomer 1** ( $\text{Ar} = p$ -*n*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_5$ ), ein stabiler blauer Chromophor, wurde über 19 Stufen erhalten. Zusätzlich werden die *carbo*-Benzole  $\text{C}_{18}\text{Ar}_6$  und  $\text{o-C}_{18}\text{Ar}_4(\text{C}\equiv\text{CSi}i\text{Pr}_3)_2$  beschrieben. **1** ist unter strukturellen und magnetischen Kriterien lokal aromatisch. Aufgrund der Beständigkeit und Aromatizität dieses kleinsten kondensierten Fragments von  $\alpha$ -Graphin können dieselben Eigenschaften auch für das Kohlenstoffallotrop vermutet werden.



**Selektiv zu 2-Naphthalenonen:** Eine  $Pd^0$ -katalysierte intermolekulare arylierende Desaromatisierung von  $\beta$ -Naphtholen mit Arylhalogeniden wird vorgestellt. Der Ligand Q-Phos drängt bei dieser Umsetzung die O-Arylierung zurück, sodass 2-Naphthalenone hoch chemoselektiv und in ausgezeichneten Ausbeuten zugänglich werden.



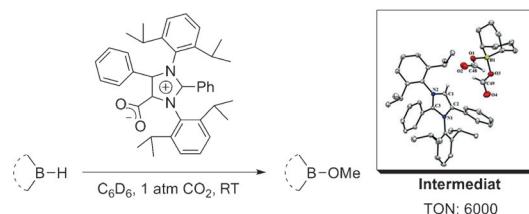
**Enantiomerenangereichte Propargylamine** wurden in asymmetrischen Friedel-Crafts-artigen Reaktionen von *in situ* erzeugten N-Boc-geschützten C-Alkinyl-

iminen mit Phenolen, Indolen, Pyrrol und 2-Methoxfurran erhalten. Somit gelang eine asymmetrische Friedel-Crafts-Reaktion mit elektronenarmen Phenolen.

## Kreuzkupplungen

R.-Q. Xu, P. Yang, H.-F. Tu, S.-G. Wang,  
S.-L. You\* **15361–15365**

Palladium(0)-Catalyzed Intermolecular Arylative Dearomatization of  $\beta$ -Naphthols



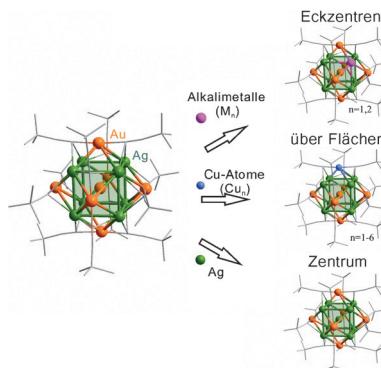
**Metall – wozu?** Ein anomales N-heterocyclisches Carben wirkt als effizienter metallfreier Katalysator in der Reduktion von Kohlendioxid zu Methoxyboran mit einer Reihe von Hydroboranen unter

Umgebungsbedingungen. Ein katalytisch aktives Intermediat wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert, und der Mechanismus wurde im Detail betrachtet.

## Arylierungen

Y. Wang, L. Jiang, L. Li, J. Dai, D. Xiong,  
Z. Shao\* **15366–15370**

An Arylation Strategy to Propargylamines:  
Catalytic Asymmetric Friedel–Crafts-type  
Arylation Reactions of C-Alkynyl Imines



**Alkali- und Münzmetalle:** Alkalimetallionen und Kupferatome wurden in den sechsfach-überdachten kubisch-raumzentrierten Cluster  $[AuAg_8Au_6(C\equiv C'Bu)_{12}]^+$  eingebaut. Während die Kupferatome bevorzugt auf den Flächen sitzen, ersetzen die Alkalimetallionen Ag-Atome an den Eckzentren. Durch den Austausch eines Ag-Atoms durch ein  $Na^+$ -Ion geht die Photolumineszenz der Ausgangsverbindung verloren.

## $CO_2$ -Reduktion

S. C. Sau, R. Bhattacharjee,  
P. K. Vardhanapu, G. Vijaykumar,  
A. Datta,\* S. K. Mandal\* **15371–15375**

Metal-Free Reduction of  $CO_2$  to  
Methoxyborane under Ambient  
Conditions through Borondiformate  
Formation



## Nanocluster

Y. Wang, H. F. Su, L. T. Ren, S. Malola,  
S. C. Lin, B. K. Teo,\* H. Häkkinen,\*  
N. F. Zheng\* **15376–15380**

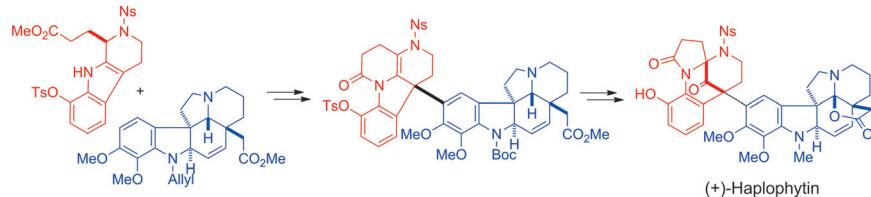
Site Preference in Multimetallic  
Nanoclusters: Incorporation of Alkali  
Metal Ions or Copper Atoms into the  
Alkynyl-Protected Body-Centered Cubic  
Cluster  $[Au_7Ag_8(C\equiv C'Bu)_{12}]^+$



## Inhalt

## Naturstoffsynthese

H. Satoh, K. Ojima, H. Ueda,  
H. Tokuyama\* **15381–15385**



Bioinspired Total Synthesis of the Dimeric Indole Alkaloid (+)-Haplophytin by Direct Coupling and Late-Stage Oxidative Rearrangement

**Erst direkt, dann exakt:** Bei einer konvergenten Totalsynthese des dimeren Indolalkaloids (+)-Haplophytin nach biologischem Vorbild werden die beiden Segmente direkt durch eine  $\text{AgNTf}_2$ -vermittelte Friedel-Crafts-Reaktion gekuppelt.

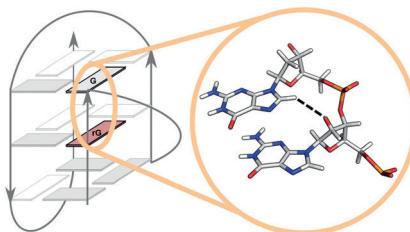
Ein weiterer Schlüsselschritt ist der Aufbau des Diazabicyclo[3.3.1]nonan-Gerüsts durch eine späte, hoch chemoselektive Kaskade aus aerober Oxidation und Gerüstumlagerung (siehe Schema).

## G-Quadruplexe

J. Dickerhoff, B. Appel, S. Müller,  
K. Weisz\* **15386–15390**

Zuckersseitige Wechselwirkungen in einem DNA-RNA-G-Quadruplex: Hinweise auf sequentielle C–H···O-Wasserstoffbrücken als Beitrag zur RNA-Quadruplex-Faltung

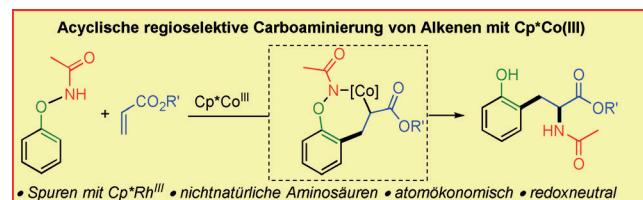
Beim Austausch eines einzelnen 2'-Desoxyriboguanosins durch ein Riboguanosin in geeigneten Positionen eines DNA-Quadruplex bleibt dessen Gesamtfaltung erhalten. NMR-Untersuchungen weisen auf CHO-Wasserstoffbrücken zwischen dem O2' des rG-Zuckers und C8-H im 3'-benachbarten Guanin dieser Hybride hin. Basierend auf einer Überprüfung verfügbarer Quadruplex-Strukturen könnten entsprechende CHO-Wechselwirkungen für die RNA-Quadruplex-Faltung von Bedeutung sein.



## Alken-Difunktionalisierung

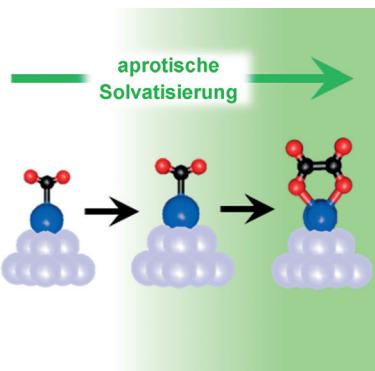
A. Lerchen, T. Knecht, C. G. Daniliuc,  
F. Glorius\* **15391–15395**

Synthese nichtnatürlicher Aminosäuren durch die regioselektive Cobalt(III)-katalysierte intermolekulare Carboaminierung von Alkenen



**Das ist Cobaltastisch!** Eine regioselektive und vollständig atomökonomische Cobalt(III)-katalysierte Reaktion für die acyclische intermolekulare Carboaminierung von Alkenen wurde entwickelt. Die Methode ermöglicht die direkte Synthese von

nichtnatürlichen Aminosäurederivaten unter redoxneutralen Reaktionsbedingungen. Des Weiteren konnte eine mechanistische Komplementarität zwischen  $\text{Cp}^*\text{Co}^{III}$  und  $\text{Cp}^*\text{Rh}^{III}$  gezeigt werden.

 $\text{CO}_2$ -Reduktionskatalyse

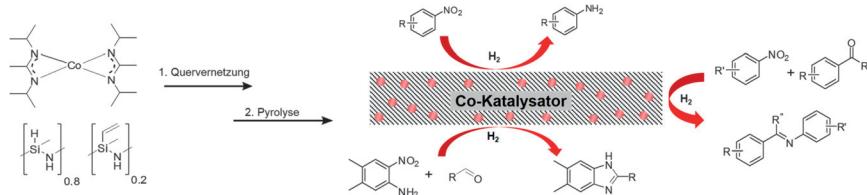
M. C. Thompson, J. Ramsay,  
J. M. Weber\* **15396–15399**

Solvens-induzierte reduktive Aktivierung von  $\text{CO}_2$  durch Bismut und Änderung des Reaktionsprodukts von Metalloformiat nach Oxalat

## Solvatisierung macht den Unterschied:

Zunehmende Clustergröße in  $[\text{Bi}(\text{CO}_3)_n]^-$ -Clusteranionen bewirkt eine Strukturänderung des molekularen ionischen Kerns (siehe Bild; schwarz C, rot O, blau Metall). Dieses Verhalten liefert wichtige Rückschlüsse zum Verständnis der molekularen Mechanismen bei der heterogenen elektrochemischen  $\text{CO}_2$ -Reduktionskatalyse unter aprotischen Bedingungen.

## Innentitelbild



**Ressourcenschonende Katalyse:** Ein neuer wiederverwendbarer Cobaltkatalysator wird beschrieben, der leicht hergestellt und an der Luft gehandhabt werden kann. Neben der selektiven Hydrierung

von Nitroarenen vermittelt er die direkte Synthese von Iminen und Benzimidazolen aus Nitroarenen und Aldehyden. Hydrieranfällige funktionelle Gruppen werden in allen drei Reaktionen toleriert.

## Katalytische Hydrierung

T. Schwob, R. Kempe\* — 15400–15404

Ein wiederverwendbarer Cobaltkatalysator für die selektive Hydrierung von funktionalisierten Nitroarenen und die direkte Synthese von Iminen und Benzimidazolen aus Nitroarenen und Aldehyden



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



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



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



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



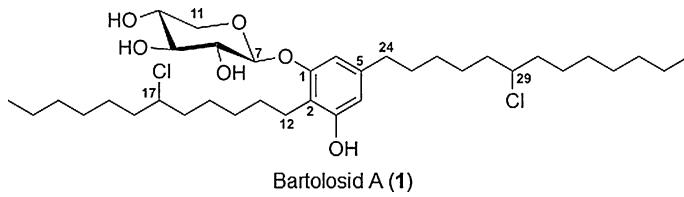
Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



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

## Angewandte Berichtigung

Die Originalfassung dieser Zuschrift zeigt in Abbildung 1 eine fehlerhafte Strukturformel für Bartolosid A (**1**) mit einer  $\alpha$ -D-Xylosyl-Einheit. Die korrekte Struktur, mit einer  $\beta$ -D-Xylosyl-Einheit, ist hier abgebildet.



Derselbe Fehler wurde in Abbildung S2 der Hintergrundinformationen gemacht, ist aber in der aktualisierten Version behoben, die auch eine Analyse der Kopplungskonstanten für die Xylosyl-Einheit in **1** zeigt.

Die Autoren bitten, diesen Fehler zu entschuldigen, der keine Auswirkungen auf die Gültigkeit der Ergebnisse und Schlussfolgerungen ihrer Studie hat.



Biosynthesis-Assisted Structural Elucidation of the Bartolosides, Chlorinated Aromatic Glycolipids from Cyanobacteria

P. N. Leão, H. Nakamura, M. Costa, A. R. Pereira, R. Martins, V. Vasconcelos,\* W. H. Gerwick,\* E. P. Balskus\* — 11215–11219

*Angew. Chem.* **2015**, *127*

DOI: 10.1002/ange.201503186